

分子模拟技术在乳化沥青研究中的应用

范维玉, 赵品晖, 康剑翘, 南国枝, 尚娜

(中国石油大学重质油加工国家重点实验室, 山东青岛 266580)

摘要:利用分子模拟技术对乳化沥青的乳化和稳定机制进行研究。选用结构不同的基质沥青,基于改进的B-L法,构建三维无定型平均结构;利用分子模拟软件构建水/乳化剂/沥青体系进行分子动力学模拟;通过界面形成能、界面层厚度、扩散系数等参数研究沥青与乳化剂相互作用对油水界面性质的影响。结果表明:分子模拟技术能够有效表征乳化沥青乳化和稳定机制;随着乳化剂用量的增加,界面形成能增大、界面层厚度增加、分子扩散系数变小,乳化剂单层膜的稳定性增加,降低油水界面张力的能力增强;对于不同的沥青体系,具有高芳碳率、高环烷碳率、高芳香环缩合度、低烷基碳率的沥青与乳化剂的相互作用越强,界面形成能绝对值越大、界面层厚度越大、扩散系数越小,乳化剂降低沥青/水界面能量的能力越强。

关键词:分子模拟; 沥青; 乳化剂; 界面性质; 动力学

中图分类号:TE 626 **文献标志码:**A

引用格式:范维玉,赵品晖,康剑翘,等. 分子模拟技术在乳化沥青研究中的应用[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2014,38(6):179-185.

FAN Weiyu, ZHAO Pinhui, KANG Jianqiao, et al. Application of molecular simulation technology to emulsified asphalt study[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2014, 38(6): 179-185.

Application of molecular simulation technology to emulsified asphalt study

FAN Weiyu, ZHAO Pinhui, KANG Jianqiao, NAN Guozhi, SHANG Na

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The emulsion and stabilization mechanism of emulsified asphalt were studied using the molecular simulation technique. Four types of typical base asphalts with different structures were defined for 3D amorphous cell construction on the basis of the improved B-L method. Molecular dynamics (MD) computations were carried out on the water/emulsifier/asphalt system constructed via materials studio (MS). The effect of interactions between asphalt and emulsifier on oil-water interfacial property was characterized through interfacial formation energy, interfacial thickness and diffusion coefficient. The results show that molecular simulation is an effective method to studying the emulsion and stabilization mechanism. With the dosage of emulsifiers increasing, the interfacial formation energy and the interfacial thickness increase, meanwhile the molecular diffusion coefficient decreases. Hence, the stability of emulsifier monolayer increases, which improves the ability to reduce the interfacial tension. Also, it is found that asphalt, which has more aromaticity carbon, naphthenic carbon, as well as stronger condensation index of the aromatic ring and less alkyl carbon, has stronger interaction with emulsifier. This result in the higher interfacial formation energy, thicker interfacial thickness and smaller diffusion coefficient. And the oil-water interfacial tension is more reduced as well.

Key words: molecular simulation; asphalt; emulsifier; interfacial property; dynamics

分子动力学模拟(MD)已成为研究分子界面性质的重要方法,该方法可以跟踪复杂体系随时间的动态

演化过程,揭示微小时间尺度内分子在界面的吸附性质及作用机制。MD在石油化工方面得到了一些应

用,如木质纤维素^[1]、煤^[2]、石油渣油^[3]、沥青^[4]以及 Athabasca 油砂沥青质的丙酮抽提物^[5]等。乳化沥青是将沥青加热熔融,经过机械的剪切研磨作用,使沥青以细小的微滴状态分散于含有乳化剂的水溶液中,形成的水包油状沥青乳液。其中,乳液稳定性是乳化沥青最重要的性能指标,其对于乳化沥青的长期贮存、远距离运输、破乳速度和固化时间等具有重要的影响。在乳化沥青的稳定因素中,表面活性剂降低油水界面张力机制是人们解释乳状液稳定性的基础^[6]。因为乳状液的形成必然引起界面面积增加和界面能增大,增加了其不稳定因素。减少其界面张力,使总的界面能下降可提高稳定性。Dominguez^[7]利用 MD 方法研究了不同浓度的十二烷基硫酸钠在石墨表面的聚集形态;Jang 等^[8]通过计算不同分子结构的十六烷基苯磺酸钠在癸烷/水界面的吸附特征,取得了与实验规律完全一致的结果,并从分子水平揭示了表面活性剂降低油水界面张力的机制;Chanda 等^[9]通过观察 C₁₂E₂ 分子在水气界面的吸附构型和动力学特征,证实了表面活性剂在水气界面的迁移具有亚线性非正常扩散的特征;Zhao 等^[10]模拟了无机盐离子(Ca²⁺、Mg²⁺)存在条件下表面活性剂单层膜在水气界面的吸附规律;石静等^[11]模拟了阴离子表面活性剂十六烷基苯磺酸盐在正十六烷-水界面上的聚集结构,研究了苯环在碳氢链上的取代位置对油水界面性质的影响;Jennings 等^[12]对 6 种常用的沥青建立了单分子模型;Pauli^[13]等认为可用一个脂环单链分子模型代表沥青分子,所建立的沥青分子模型能够有效地模拟真实沥青材料的物理性能。笔者利用 MD 方法建立沥青单分子模型,构建水/乳化剂/沥青体系,根据界面形成能、界面层厚度和扩散系数等参数,从分子水平上研究沥青与乳化剂相互作用对界面性质的影响。

1 实验

1.1 化学试剂和材料

实验选用 4 种石油沥青,分别为 A1、A2、A3、A4;选用十八烷基三甲基氯化铵作为乳化剂;甲苯、正庚烷、石油醚、无水乙醇、盐酸均为分析纯。

1.2 仪器

使用德国 Elementar Analy Sensysteme GmbH Vario Elc III 型元素分析仪,利用燃烧色谱法对沥青的 C、H、N、S 等元素的含量做定量分析;采用美国 NEXUS 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行红外分析,样品处理方式为涂膜法;采用 AV-500 型超导核磁共振波谱仪上进行¹H-NMR 测定,溶剂为 CDCl₃,

四甲基硅烷(TMS)为内标,扫描宽度为 10000 Hz;采用德国 KNAUER K-7000 蒸汽压渗透仪,以苯为溶剂,在 45 °C 下测量平均相对分子质量。

2 模型和方法

2.1 沥青构型的建立

一般认为,沥青的基本结构是以多个芳香环组成的稠合芳香环系为核心,周围连接有若干的环烷环,芳香环和环烷环上均带有若干个长度不一的正构烷基侧链,其中还含有各种含硫、氮、氧的基团。这种以一个稠合的芳香环系为核心的结构是组成沥青的基本单元。研究表明,沥青由若干个这类单元结构组成,以缔合状态存在。

根据元素组成、平均相对分子质量、¹H-NMR 和¹³C-NMR 等信息(见表 1、2)利用改进的 B-L 法^[14],并参照文献[15]的计算方法,计算出沥青的平均结构参数,包括一个平均分子中芳碳和烷碳原子数、芳环和环烷环数、烷基取代数和平均侧链长度,如表 3 所示。

表 1 沥青元素分析

Table 1 Elemental properties of asphalt

沥青	元素分析/%						
	H	C	N	S	O	杂原子	氢碳原子比(H/C)
A1	11.62	86.48	0.77	0.22	0.91	1.9	1.602
A2	10.85	86.71	0.97	0.58	0.89	2.44	1.492
A3	10.29	84.64	0.71	4.05	0.31	5.07	1.449
A4	10.17	84.13	0.79	4.15	0.76	5.7	1.441

注:O 原子数由减法得到;杂原子数指 N、S、O 原子数总和。

表 2 沥青核磁基础数据

Table 2 Basic data of magnetic

沥青	平均相对分子质量 M	$w_C/\%$	n_H/n_C	H_A	H_α	H_β	H_γ
A1	1143.1	86.48	1.602	0.042	0.081	0.622	0.255
A2	837.3	86.71	1.492	0.070	0.133	0.600	0.197
A3	744.1	84.64	1.449	0.070	0.164	0.567	0.200
A4	853.3	84.13	1.441	0.070	0.169	0.556	0.210

注: H_A 、 H_α 、 H_β 、 H_γ 分别代表芳环氢与芳环相连的 α 、 β 、 γ 位取代氢。

表 3 沥青平均结构单元参数

Table 3 Average structural unit parameter of asphalt

沥青	f_A	f_N	f_P	BI	HAU/CA	σ
A1	0.228	0.165	0.607	0.242	0.440	0.491
A2	0.302	0.191	0.507	0.179	0.748	0.487
A3	0.322	0.231	0.447	0.182	0.902	0.538
A4	0.326	0.222	0.452	0.189	0.794	0.545

注: f_A 为芳香碳率; f_N 为环烷碳率; f_P 为烷基碳率;BI 为烷链支化度;HAU/CA 为芳香环系缩合度参数; σ 为芳香环系周边氢取代率。

根据表 3 中的数据和对比沥青结构的认识推测出 4 种沥青的平均结构模型,如图 1 所示。

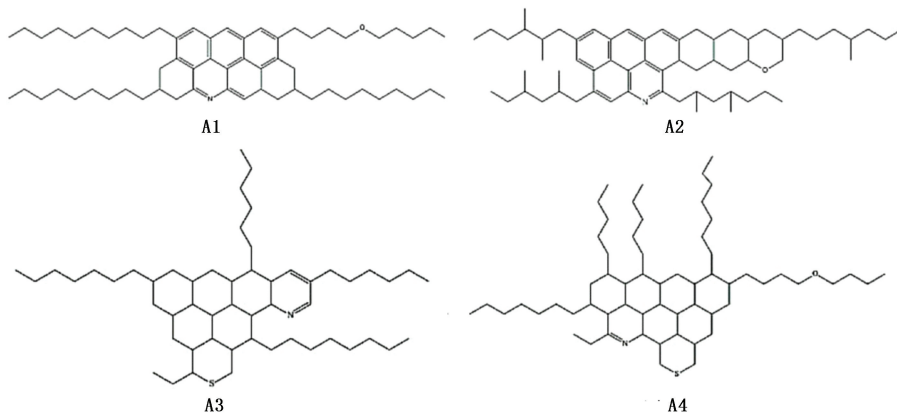


图 1 沥青平均结构模型

Fig.1 Average structural models of asphalt

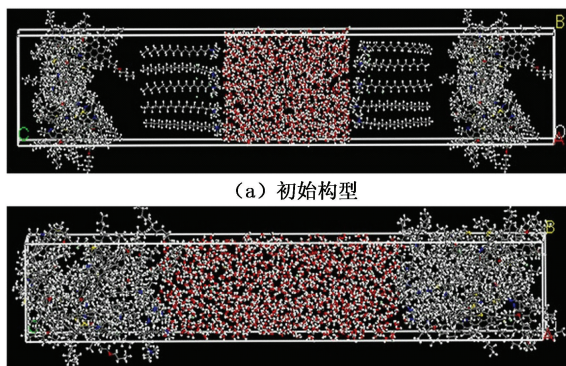
2.2 模拟方法

采用 Accelrys 公司的 Materials Studio (MS) 软件包进行计算。首先利用 Visualizer 模块分别构建水、乳化剂和沥青分子模型,并采用 Forcite 模块中的 Geometry Optimization 工具对分子进行 5000 步的构型优化;其次,利用 Amorphous cell 模块分别构建水相、油相以及乳化剂单层膜;最后,通过 Visualizer 模块下的“build layer”命令构建油/水/乳化剂体系,体系模型结构如图 2 所示。水盒子在体系的中心,两

个乳化剂单层膜分别位于水盒子的两侧,极性基靠近水表面,烷烃链向油相方向伸展。所有模型均采用三维周期性结构,以消除边界效应的影响。

模拟中采用 COMPASS 力场,通过 Smart Minimizer 方法对体系进行优化,然后采用 Forcite 模块进行 200 ps 的等温等压系综 (NPT) 分子动力学模拟。模拟温度为 358 K,采用 Andersen 恒温器进行温度控制;采用 Berendsen 恒压器控制压强。采用 Elawald 加和方法处理静电相互作用和范德瓦尔斯相互作用,截断半径取 1.55 nm。

以温度和能量的演化曲线作为体系平衡的判据,如图 3 所示,温度波动在 (358 ± 5) K,能量偏差约 3%,表明体系已充分平衡。分析其他体系的能量和温度演化曲线,都得到相同的规律。同时,模拟完成后,4 个体系的水分子均分布在模拟盒子的中间,模拟得到的水相密度约为 0.966 g/cm^3 ;沥青分布在体系的两侧,沥青相平均密度约为 0.998 g/cm^3 ,与水 and 沥青的体相真实密度非常接近,说明模拟体系的尺度能够反映真实油水界面的性质^[16-17]。



(a) 初始构型

(b) 平衡构型

图 2 模拟体系构型图

Fig.2 Configuration of simulation system

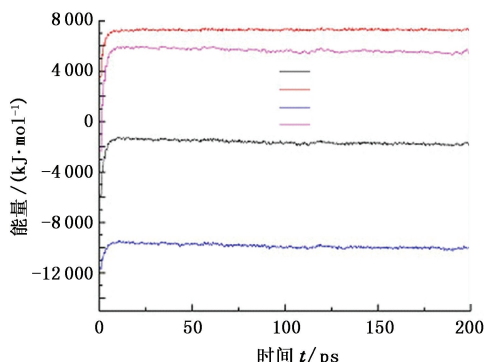
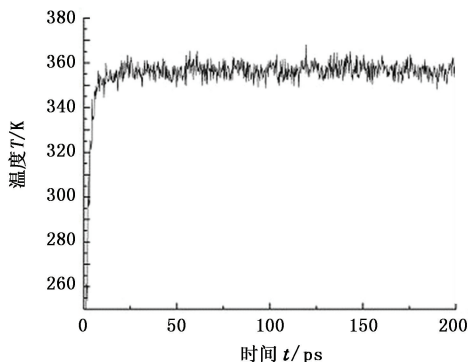


图 3 体系能量和温度随时间的波动曲线

Fig.3 Total energy and temperature fluctuation curves of system

3 结果分析

利用 MD 方法,根据界面形成能、界面层厚度和扩散系数等参数,从分子水平上研究沥青与乳化剂相互作用对界面性质的影响。

3.1 界面形成能

乳化剂能够降低油水界面张力,为定量描述乳化剂分子之间以及乳化剂分子与沥青分子之间相互作用对油水界面张力的影响,计算界面形成能(E_{IF} /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)):

$$E_{IF} = \frac{E_{\text{total}} - (nE_{\text{single}} - E_{\text{oil-water}})}{n} \quad (1)$$

式中, E_{total} 为体系的总能量; E_{single} 为乳化剂单分子能量,通过提取在真空条件下单分子动力学平衡时的能量获得; n 为乳化剂的分子数; $E_{\text{oil-water}}$ 为沥青/水体系的能量,通过提取相同数目的沥青/水体系动力学平衡时的能量获得。此函数的物理意义表示每个乳化剂分子在油水吸附时的平均作用,能量的绝对值越大,乳化剂降低沥青/水界面能量的能力越强。

3.1.1 乳化剂用量对界面形成能的影响

沥青分散到水中要克服较大的界面张力,加之沥青分散成小的颗粒时其表面积增加较大,这样就使得产生的沥青乳液具有较高的能量状态,所产生的乳液也不会稳定,因此在生产乳化沥青时必须加入乳化剂来降低油水界面张力。选用 A2 沥青分子(以下考察乳化剂用量时均选用 A2 沥青分子),考察乳化剂用量对界面形能的影响,结果见图 4。

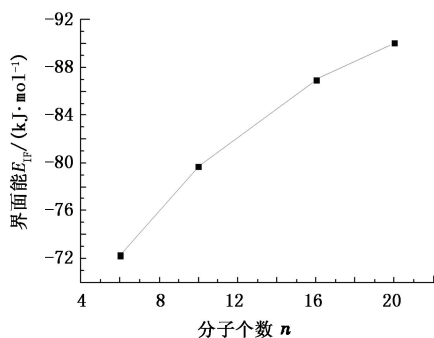


图 4 不同乳化剂分子个数下界面形成能

Fig. 4 Interface information energy for different numbers of emulsifier

由图 4 可知,在所考察的乳化剂用量范围内,随着乳化剂用量的增加,其界面形成能的绝对值增加;这说明单个乳化剂分子受到的平均作用力越来越强,因此乳化剂在油水界面的迁移能力减弱,稳定性逐渐变强,降低油水界面能量的能力越强。其他 3 种沥青与乳化剂相互作用呈现出相同的规律性。

3.1.2 沥青对界面形成能的影响

使用不同的基质沥青制备的乳化沥青的稳定性具有较大的差异,这主要是由于乳化剂与不同的沥青相互作用降低油水界面张力的能力差别较大。为此,在乳化剂分子个数为 10 时(以下考察不同沥青的影响时,乳化剂的个数均为 10),考察不同的沥青对界面形成能的影响,结果见图 5。

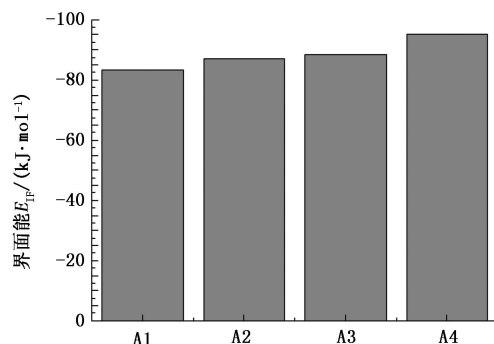


图 5 不同沥青体系下的界面形成能

Fig. 5 E_{IF} of emulsifier at different asphalts

由图 5 可知,不同类型的沥青界面形成能有所不同,即乳化剂与不同类型沥青相互作用降低油水界面张力的能力不同,4 种沥青界面形成能绝对值从小到大的顺序为 A1、A2、A3、A4。这主要是由沥青的组成结构的差异所致。

从沥青的平均分子结构(表 3)来看,沥青的芳香碳率和环烷碳率高,芳香环的缩合程度高,烷基碳率低,表明沥青的不饱和程度高,具有较多的芳香结构和环烷结构,分子极性较强。具有高芳碳率、高环烷碳率、高芳香环缩合度、低烷基碳率的沥青在乳化沥青中的界面活性较高。沥青表现出来的界面活性的差别是这几种因素相互作用的结果。

3.2 单层膜界面形态

乳化剂沿 Z 方向的密度分布定性描述了界面浓度对其在油水界面吸附形态的影响。乳化剂的单层膜厚度则可以更详细地反映不同界面浓度,在油水界面研究中常用“10%~90% 厚度原则”^[16,18]来定义水相、乳化剂、油相及总体的界面层厚度。界面层厚度越宽,水相和油相的过渡区域越大,油水之间的界面排斥作用就会减弱,油水界面张力会降低。

3.2.1 乳化剂用量对界面形态的影响

图 6 给出体系达到平衡后不同组分沿 Z 轴方向的密度分布。从密度分布曲线上可以明显地看到,纯油水参考体系在加入乳化剂后,经过分子动力学模拟,油水的密度剖面相互交叉,乳化剂分子几乎全部分布在油水界面附近,说明油相和水相在乳化

剂分子的作用下发生相互渗透。由于乳化剂分子具有双亲性,乳化剂分子与沥青和水分子之间的相互作用使油相和水相形成波浪形式的界面,这种波浪形式促使不相溶的两相在乳化剂的作用下更容易相

互渗透,有利于增加油水界面的强度。由表 4 可知,随着乳化剂用量的增加,其单层膜厚度增加,界面稳定性增加,油水界面张力降低。

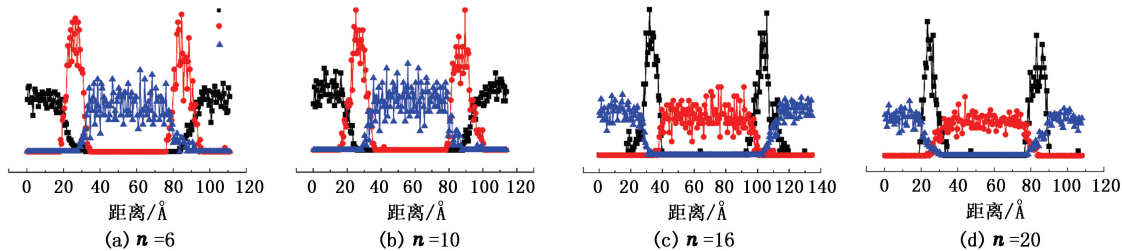


图 6 不同乳化剂个数下密度分布图

Fig. 6 Z-axes density distribution of different numbers of emulsifier

表 4 不同乳化剂个数下界面层厚度

Table 4 Interface thickness of different numbers of emulsifier

乳化剂个数 n	界面层厚度/nm		
	t_o	t_w	t_{total}
6	15.2	23.24	35.87
10	16.54	23.34	36.77
16	22.16	27.75	42.36
20	37	50	66

3.2.2 沥青对界面形态的影响

从界面层厚度(表 5)来看,在 4 种不同的油相体系中,水的界面层厚度基本不变,油相的界面层厚度有较大的差异。而由图 7 可知,4 种不同沥青体系的界面形态基本一致。这是因为在 4 种体系

中乳化剂的极性基相同,与水的作用也基本相同,因此水的界面层厚度基本一样,但 4 个体系油相的性质有较大的不同,因此与乳化剂疏水链与油相的作用存在一定差别,使得油相的界面层厚度有所差别。4 个体系总的界面层厚度与前面的分析结果一致。

表 5 不同沥青体系下的界面层厚度

Table 5 Interface thickness of different asphalt systems

沥青体系	界面层厚度/nm		
	t_o	t_w	t_{total}
A1	16.54	23.57	35.66
A2	18.66	24.35	36.78
A3	20.71	23.34	38.87
A4	23.5	23	41.5

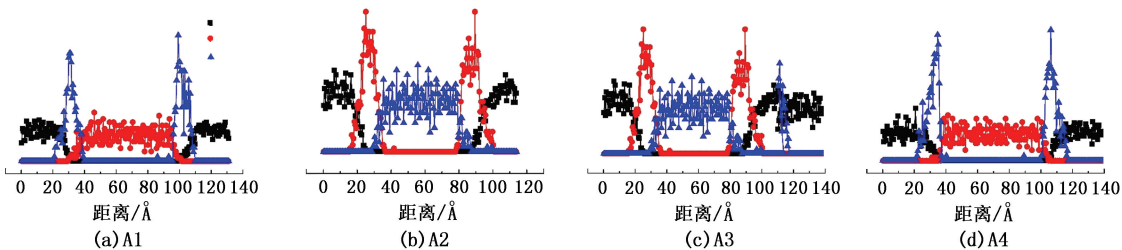


图 7 不同沥青体系下的密度分布

Fig. 7 Z-axes density distribution of different asphalt systems

3.3 扩散系数

研究乳化剂在油水界面的动力学性质,可以深入了解乳化剂单层膜在界面吸附稳定性。扩散系数可以反映分子在界面的运动轨迹,分子的扩散系数可以爱因斯坦关系表示为

$$D = MSD / (6n) \quad (2)$$

式中, D 为分子扩散系数, $m^2 \cdot s^{-1}$; MSD 为均方根位移。分子扩散系数越大,表明分子迁移能力越强,乳

化剂单层膜稳定性越强,降低油水界面张力的能力也越强。

3.3.1 乳化剂用量对扩散系数的影响

实验表明,乳化剂分子个数分别为 6、10、16、20 时,扩散系数 D 分别为 0.388×10^{-10} 、 0.268×10^{-10} 、 0.215×10^{-10} 、 $0.146 \times 10^{-10} m^2/s$ 。这表明随着乳化剂界面浓度的增加,乳化剂在油水界面的迁移能力越来越弱。单层膜的稳定性变好。乳化剂在油水界面

吸附时,随着界面浓度的增加,乳化剂极性基之间以及极性基与水分子之间的静电和氢键相互作用逐渐增强,并且烷烃链之间的范德瓦尔斯作用也越来越大,因此乳化剂在油水界面的迁移能力逐渐减弱;当乳化剂达到饱和吸附时,分子之间的相互作用强烈抑制了乳化剂在油水界面的迁移能力,因此形成了稳定的单层膜。

3.3.2 沥青对扩散系数的影响

实验表明,沥青体系 A1、A2、A3、A4 的扩散系数分别为 0.317×10^{-10} 、 0.268×10^{-10} 、 0.2546×10^{-10} 、 $0.2324 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。这表明乳化剂分子在不同的沥青/水体系界面的扩散系数从大到小的顺序依次为: A1、A2、A3、A4,即单层膜的稳定性依次增强;沥青与乳化剂相互作用降低油水界面的能力逐渐增强,与前面的分析结果完全相符。

4 结 论

(1)随着乳化剂用量增加,界面形成能绝对值越大,乳化剂降低沥青/水界面能量的能力越强;对于不同的沥青体系,界面形成能绝对值从小到大的顺序为:A1、A2、A3、A4,且具有高芳碳率、高环烷碳率、高芳香环缩合度、低烷基碳率的沥青与乳化剂的相互作用越强,界面形成能绝对值越大,乳化剂降低沥青/水界面能量的能力越强。

(2)加入乳化剂后,油水界面相互交叉,乳化剂分布在油水界面处。乳化剂分子个数越多,界面层厚度越大,界面稳定性越强;不同沥青体系,界面层厚度从小到大的顺序为 A1、A2、A3、A4。

(3)对于乳化剂单层膜的动力学性质,随着乳化剂分子个数的增加,扩散系数减小,迁移能力减弱,稳定性增强;不同的沥青体系,扩散系数从大到小的顺序是 A1、A2、A3、A4。

参考文献:

[1] FAULON J L, HATCHER P G, CARLSON G A, et al. A computer-aided molecular model for high volatile bituminous coal[J]. Fuel Processing Technology, 1993,34: 277-279.

[2] TAKANOHASHI T, IINO M, NAKAMURA K. Evaluation of association of solvent-soluble molecules of bituminous coal by computer simulation[J]. Energy & Fuel, 1994,8(2):395-398.

[3] DONG T, MURATA S, MIURA M, et al. Computer-aided molecular design study of coal model molecules(3):

density simulation for model structures of bituminous Akabira coal[J]. Energy & Fuel, 1993,7(6):1123-1127.

- [4] ZHANG L Q, GREENFIELD M L. Analyzing properties of model asphalts using molecular simulation[J]. Energy & Fuel, 2007,21(3):1712-1716.
- [5] MURGICH J, ABANERO J A, STRAUZ O P. Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the Athabasca Oil Sand[J]. Energy & Fuel, 1999,13(2):278-286.
- [6] 张荣明,仇念海,贾辉,等. 胶质、沥青质对模拟原油乳状液破乳影响的探索性研究[J]. 大庆石油学院学报, 1995,19(1):55-57.
- ZHANG Rongming, QIU Nianhai, JIA Hui, et al. Exploratory research of the effect of gum and asphaltene on the demulsion of simulation crude oil[J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 1995,19(1):55-57.
- [7] DOMINGUEZ H. Self-aggregation of the SDS surfactant at a solid-liquid interface[J]. J Phys Chem B, 2007,111(6):4054-4059.
- [8] JANG S S, LIN S T, MAITI P K, et al. Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane-water interface: effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate[J]. J Phys Chem B, 2004,108(32):12130-12140.
- [9] CHANDA J, BANDYOPADHYAY S. Molecular dynamics study of a surfactant monolayer adsorbed at the air/water interface[J]. J Chem Theory Comput, 2005,1(5):963-971.
- [10] ZHAO T T, XU G Y, YUAN S L, et al. Molecular dynamics study of alkyl benzene sulfonate at air/water interface: effect of inorganic salts[J]. J Phys Chem B, 2010,114(15):5025-5033.
- [11] 石静,吕凯,苑世领. 支链烷基苯磺酸盐在油水界面的分子动力学模拟[J]. 山东大学学报:工学版,2012(2):77-82.
- SHI Jing, LÜ Kai, YUAN Shiling. Molecular dynamics simulation of alkyl benzene sulfonate at the oil-water interface[J]. Journal of Shandong University(Engineering Science), 2012(2):77-82.
- [12] JENNINGS P, PRIBANIC W. Binder characterization and evaluation by nuclear magnetic resonance spectroscopy[R]. SHRP-A-355, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, DC, 1993:78-79.
- [13] PAULI A, GRIMES T. Surface energy studies of asphalts by AFM[J]. Fuel Chem, 2003(1):14-18.
- [14] 梁文杰. 重质油化学[M]. 东营:石油大学出版社,

- 2001:69-78.
- [15] CHRISTOPHER J, SARPAL A S, KAPUR G S, et al. Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry[J]. Fuel, 1996,75(8):999-1008.
- [16] RIVERA J L, MCCABE C, CUMMINGS P T. Molecular simulation of liquid-liquid interfacial properties: water-n-alkane and water-methanol-n-alkane systems[J]. Phys Rev E, 2003,67:011603(1)-011603(10).
- [17] WU R, DENG M, KONG B, et al. Coarse-grained molecular dynamics simulation of ammonium surfactant self-assemblies: micelles and vesicles[J]. J Phys Chem B, 113:15010-15016.
- [18] ALEJANDRE J, TILDESLEY D J, CHAPELA G. A. Molecular dynamic simulation of the orthobaric densities and surface tension of water[J]. J Chem Phys, 1995, 102(11):4574-4583.

(编辑 刘为清)