

Monte Carlo 模拟预测汽油组分与聚酰亚胺相容性*

卢福伟^{1,2} 吕宏凌¹ 孔 瑛^{1**} 马 诚¹ 张宏玉¹ 杨金荣¹

(¹中国石油大学(华东),重质油国家重点实验室 青岛 266555)

(²中国石油集团,渤海钻探工程有限公司 天津 300457)

摘 要 利用 Monte Carlo 模拟研究了不同结构的聚酰亚胺与典型汽油组分的相容性. 结果表明, 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐-2,4,6-三甲基对苯二胺(BTDA-3MPDA)与典型汽油组分的相容性较高, 且对噻吩的选择性高于其他结构的聚酰亚胺. 在 300~500 K 温度范围内, BTDA-3MPDA 与五种典型汽油组分混合能均随着温度的升高而降低, 但对噻吩的选择性下降. 在 350 K 时, BTDA-3MPDA 与噻吩的混合自由能低于其他烃类, 因而可以选择性吸附汽油中噻吩, 用于汽油脱硫过程.

关键词 聚酰亚胺, 汽油脱硫, Monte Carlo 模拟, 溶解性

聚酰亚胺(PI)是由二酐和二胺缩聚反应制成的一类聚合物^[1]. 由于可针对聚合物的具体用途采用不同基团性质的单体结构调节 PI 的性能, 该类材料在膜法汽油脱硫领域得到了广泛关注^[2]. 然而, 以往的研究主要以经验或半经验的方法选择单体结构, 其中溶度参数法是较为常用的方法^[3]. 本课题组采用该方法筛选出与汽油中噻吩类硫化物具有相近溶解度参数的膜材料具有较强的脱硫性能^[4,5]. 聚合物的溶解度参数主要通过实验或基团贡献法加和得到. 在缺乏实验数据或基团参数的情况下, 该方法往往无法实现完全预测. 而 Monte Carlo 模拟在 Flory-Huggins 模型基础上考虑温度的影响, 使高分子与溶剂间相互作用结果更为可靠, 可以对聚合物与溶剂间相互作用参数做出准确预测^[6]. 目前, 该方法在汽油脱硫用膜材料设计方面的应用尚鲜见报道. 本文拟采用 Monte Carlo 法计算汽油中典型烃类和含硫化物与不同结构单元 PI 之间的相互作用, 考察不同基团结构的 PI 与汽油组分的相容性, 以期汽油脱硫用 PI 膜材料的设计提供依据.

1 计算方法

本文尝试利用 Monte Carlo 模拟计算具有不同官能团结构的 PI 与汽油组分间的相互作用, 考察

不同结构的 PI 对汽油中硫化物的选择性. 以 3 种二酐、3 种二胺为单体, 考察 5 种不同结构的 PI 与汽油组分间相互作用, PI 的分子结构如图 1 所示.

以正庚烷、环己烷、甲苯和环己烯代表汽油中各烃组分, 噻吩代表汽油中硫化物, 考察不同汽油组分与 PI 结构的相互作用关系. Monte Carlo 模拟中 BTDA-3MPDA 与噻吩之间相互作用模型如图 2 所示.

用 Dreiding 力场优化 PI 和不同典型汽油组分的分子模型体系的能量, 采用密度泛函(DFT)理论对选择的 PI 结构单元与汽油组分进行结构优化, 其中 PI 结构单元采用头尾原子不相互碰撞模式. 优化方法采用 GGA-PBE 泛函和 DNP 基组, 对原子核的处理采用全电子方法, 采用 DIIS 和 smearing 方法加速自洽场的收敛. 模拟中采用三维立方格子上的无规自避行走(SAW)链, 模型由 PI 结构单元与溶剂组分组成. 当两组分间相距为一个格点时, 认为它们形成一对紧邻接触, 记一对相互作用能. 模拟采集 1×10^6 个分子相互作用构象, 计算每一对构象的相互作用能 E_{ij} , 返回其中 100 个能量最低构象进行分析. 两组份间的混合能 E_{mix} 可由式(1)得到.

$$E_{\text{mix}} = \frac{1}{2} Z (E_{ij} + E_{ji} - E_{ii} - E_{jj}) \quad (1)$$

其中, Z 为不同构象的配分函数, E_{ij} 为组分 i 和 j

* 2011-06-15 收稿, 2011-08-18 修稿; 国家自然科学基金(51173203)、教育部新世纪优秀人才培养计划(项目号 NCET-06-0605)、教育部创新团队“重质油高效转化的绿色化学与工程”、教育部高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20090133120008)、山东省自然科学基金(基金号 ZR2009BQ011)和中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地开放基金(基金号 201042)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: yingkong1967@yahoo.com.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11193

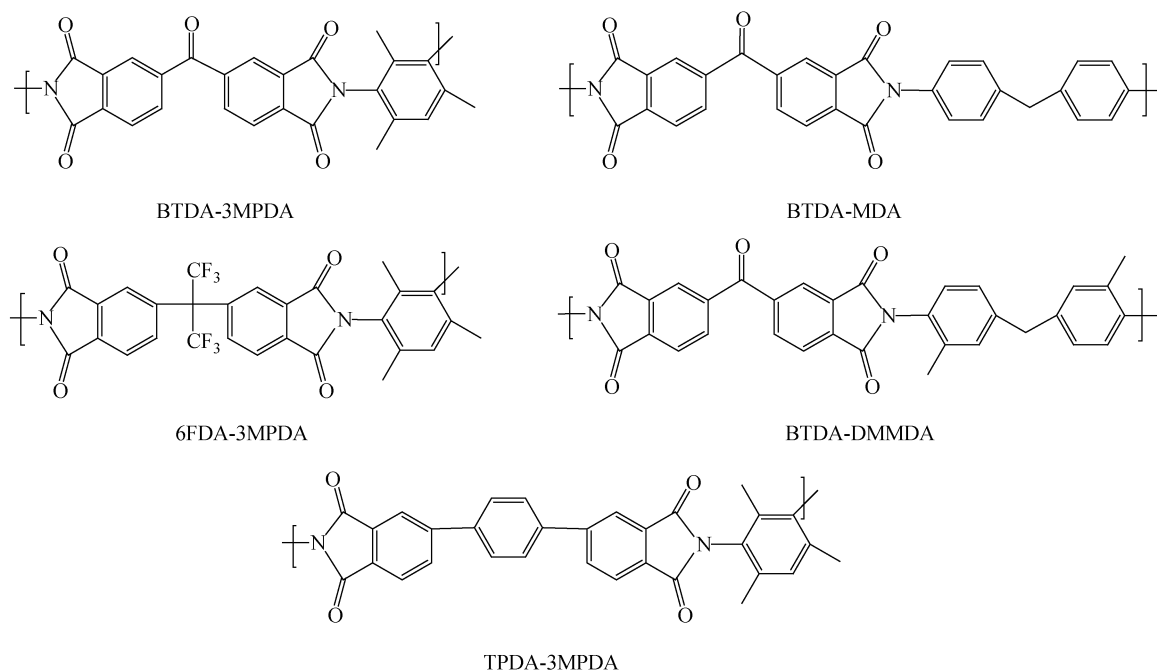


Fig. 1 Molecular structure of PI with different molecular groups

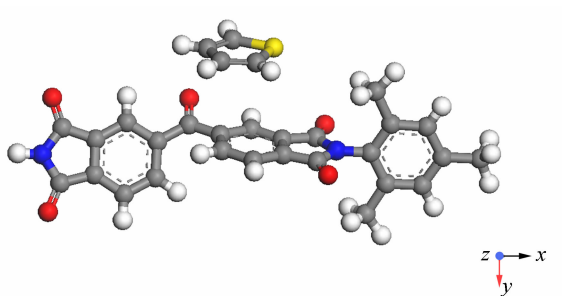


Fig. 2 Ball and stick models of BTDA-3MPDA and thiophene for Monte Carlo simulation

之间的相互作用能. 组分间相互作用能由所有可能出现的每一对分子构象平均得到.

E_{mix} 为单一汽油组分围绕聚酰亚胺旋转产生的能量变化得到的统计结果. 而汽油组分与 PI 组成的混合体系相容与否取决于混合过程中自由能

的变化. 两组份的混合自由能 ΔG 如式(2)所示.

$$\Delta G = RT \left(\frac{\phi_i}{n_i} \ln \phi_i + \frac{\phi_j}{n_j} \ln \phi_j + \chi \phi_i \phi_j \right) \quad (2)$$

其中, ΔG 为两组份体系的混合自由能, ϕ 为组分 i 和 j 的摩尔分数, n 为 PI 的聚合度, R 为理想气体常数, T 为绝对温度, χ 为两组份的相互作用参数. χ 可由式(3)计算得到.

$$\chi = \frac{E_{\text{mix}}}{RT} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 PI 分子结构对硫化物选择性的影响

采用 Monte Carlo 法对上述 5 种具有不同分子结构的 PI 与典型汽油组分间混合能模拟结果如表 1 所示.

Table 1 The total mixed energy between PI and gasoline components at 298 K

E_{mix} (kJ/mol)	Thiophene	Heptane	Cyclohexane	Cyclohexene	Toluene
BTDA-DMMDA	68.21	84.41	91.34	88.38	72.27
BTDA-MDA	46.03	64.79	76.31	71.16	42.35
BTDA-3MPDA	15.46	34.59	41.59	37.40	18.95
6FDA-3MPDA	30.72	56.04	61.16	59.79	50.49
TPDA-3MPDA	67.17	80.64	88.87	84.95	62.16

由 BTDA-DMMDA、BTDA-MDA 和 BTDA-3MPDA 3 种 PI 与 5 种典型汽油组分的混合能对比可以看出, BTDA-3MPDA 与各汽油组分的混合

能明显小于其他 2 种 PI, 因而 3MPDA 型 PI 与汽油组分具有较好的相容性. 这可能是由于 3MPDA 中引入了较多的甲基侧链, 降低聚酰亚胺的链间

作用力,使聚合物链有序性降低,改善了聚酰亚胺的溶解性.另外,与 DMMDA 和 MDA 相比,3MPDA 的苯环数量少,主链的链长较短,而甲基侧链多于其他两种 PI.因而在侧链的影响下,其聚合物链有序性远低于其他两种结构的 PI,从而导致其与溶剂相容性高于 BTDA-DMMDA、BTDA-MDA.以 3MPDA 为基础,还进一步考察了含有羰基、三氟甲基和苯环结构的二酐对 PI 与汽油组分

相容性的影响.由表可知,含有羰基结构的 BTDA-3MPDA 与五种汽油组分的混合能均小于 6FDA-3MPDA 和 TPDA-3MPDA,说明 PI 中含有羰基结构的二酐对汽油组分相容性的提高更为明显.为了进一步说明 5 种 PI 结构对噻吩的选择性,不同 PI 与 4 种烃类混合能和噻吩混合能对比如表 2 所示.

Table 2 The influence of PI structures on the selection of thiophene in gasoline components

	$E_{\text{Heptane}}/E_{\text{Thiophene}}$	$E_{\text{Cyclohexane}}/E_{\text{Thiophene}}$	$E_{\text{Cyclohexene}}/E_{\text{Thiophene}}$	$E_{\text{Toluene}}/E_{\text{Thiophene}}$
BTDA-DMMDA	1.24	1.34	1.30	1.06
BTDA-MDA	1.41	1.66	1.54	0.92
BTDA-3MPDA	2.24	2.69	2.42	1.23
6FDA-3MPDA	1.82	1.99	1.94	1.64
TPDA-3MPDA	1.20	1.32	1.26	0.93

由 BTDA-DMMDA、BTDA-MDA 和 BTDA-3MPDA 3 种 PI 与正庚烷和噻吩混合能对比可见,BTDA-3MPDA 对噻吩的选择性为 2.24,高于其他两种结构的 PI.因而 3MPDA 中甲基侧链不但能增加 PI 与汽油组分的相容性,还能提高对噻吩的选择性.由 BTDA-3MPDA、6FDA-3MPDA 和 TPDA-3MPDA 与正庚烷和噻吩混合能对比可得,含有羰基结构的 PI 对噻吩的选择性高于含有三氟甲基和苯环二酐结构的 PI.环己烷、环己烯与噻吩混合能之比也得到相似的结论.此外,BTDA-3MPDA 与甲苯和噻吩的混合能之比为 1.23,材料对甲苯也具有一定的选择性.由以上结果可以看出,BTDA-3MPDA 不但对汽油组分具有较好的相容性,还对汽油中的噻吩具有良好的选择性.

2.2 温度对选择性的影响

由上述结果可知,BTDA-3MPDA 对汽油中噻吩的选择性高于其他 4 种结构的 PI.在此基础上,采用 Monte Carlo 模拟进一步考察了温度对 BTDA-3MPDA 与 5 种典型汽油组分混合能的影响,结果如图 3 所示.

由图 3 可见,在 300 ~ 500 K 温度范围内,BTDA-3MPDA 与 5 种典型汽油组分混合能均随着温度的升高而降低.随温度升高,混合能越小,相容性越好.这是由于随着温度的升高,分子链运动加剧,从而导致小分子与聚合物之间相容性增加.但随着温度的升高,噻吩与其他烃类组分混合能的差值降低.因而,在应用该材料进行汽油脱硫时,较高的操作温度能够提高材料与汽油组分的相容性,但对汽油中噻吩的选择性下降.操作温度

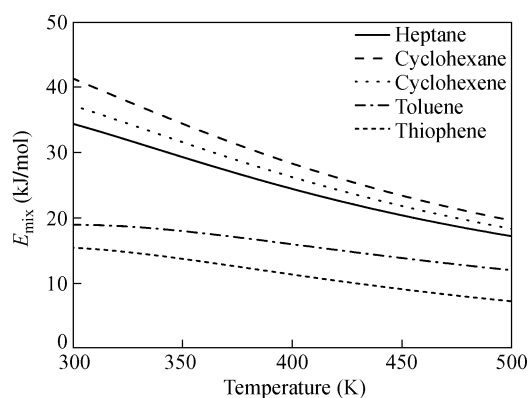


Fig. 3 The total mixed energy between BTDA-3MPDA and gasoline component versus temperature

的选择需要同时考虑到材料对汽油组分的相容性和对噻吩的选择性.

图 4 为不同温度下 BTDA-3MPDA 与噻吩的混合自由能随噻吩摩尔分数的变化趋势.在组分

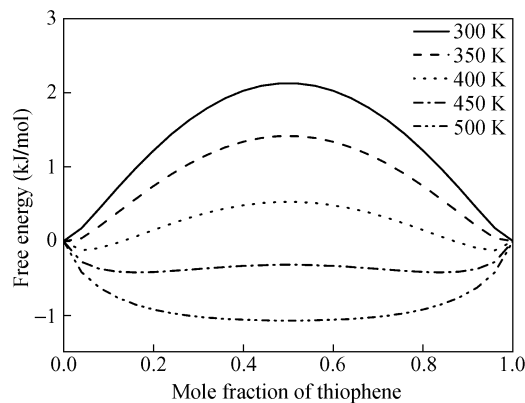


Fig. 4 Molar free energies between BTDA-3MPDA and thiophene versus molar fractions at different temperatures

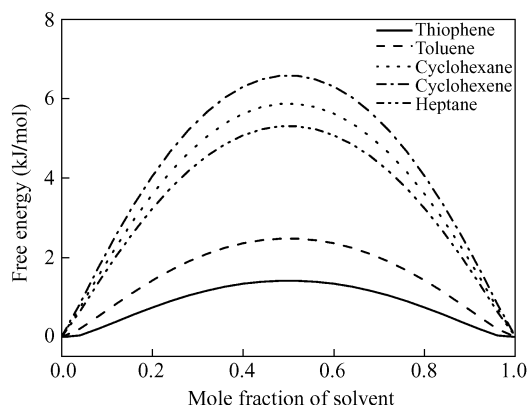


Fig. 5 Molar free energies between BTDA-3MPDA and gasoline components versus molar fraction at 350 K

处于相同摩尔分数时,混合自由能随着温度的升高而减小,即两组份的相容性增加,这与两组份的混合能随温度的变化规律一致. 在 300 K 和 350 K 时, BTDA-3MPDA 与噻吩的混合自由能均为正值,即噻吩与 PI 结构在该温度下处于两相分离状态. 在 400 K 时,单一汽油组分或 PI 的摩尔分数在 0 ~ 0.1 范围内时两组份混合自由能为负值,两组份相容. 温度在 450 K 以上时, BTDA-3MPDA 与噻吩的混合自由能在不同组成下均为负值,两组份完全相容. 由于膜法脱硫的操作温度一般在

350 K 左右,因而以 350 K 为基础,利用混合自由能进一步考察了不同汽油组分与 BTDA-3MPDA 之间的相容性,如图 5 所示. 由图可以看出,在 350 K 时,噻吩与 PI 的混合自由能在不同组成时均低于烃类组分. 因而,在 350 K 下, BTDA-3MPDA 与噻吩的相容性优于烃类组分,可以用于选择性吸附汽油中的硫化物,模型的准确性还有待于进一步实验验证.

3 结论

本文采用 Monte Carlo 模拟考察了 5 种不同结构的 PI 对汽油组分中噻吩的选择性. 通过不同结构 PI 与汽油组分的混合能对比表明,在 BTDA-3MPDA 中羰基结构和甲基侧链共同作用下,该材料与典型汽油组分的相容性较高,且对噻吩的选择性高于其他结构的聚酰亚胺. 因而, BTDA-3MPDA 可以选择性吸附汽油中的硫化物噻吩. 不同温度对 PI 与典型汽油组分相容性的影响结果表明,随着温度的增加, BTDA-3MPDA 与汽油组分的相容性增加,但对汽油中噻吩的选择性下降. 在 350 K 时, BTDA-3MPDA 与噻吩的混合自由能低于其他烃类组分,可以用于汽油脱硫过程.

REFERENCES

- 1 Lan Y, Wang Y, Chung T, Qiao X, Lai J. Prog Polym Sci, 2009, 34: 1135 ~ 1160
- 2 Wang Lihua (王丽华), Zhao Zhiping (赵之平), Li Jiding (李继定), Chen Cuixian (陈翠仙). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006 (3): 496 ~ 499
- 3 Lin L, Zhang Y and Kong Y. Fuel, 2009, 88: 1799 ~ 1809
- 4 Lin L, Kong Y, Wang G, Qu H, Yang J, Shi D. J Membr Sci, 2006, 285: 144 ~ 151
- 5 Qu H, Kong Y, Lv H, Zhang Y, Yang J, Shi D. Chem Eng J, 2010, 157: 60 ~ 66
- 6 Xu J, Liu H, Li W, Zou H, Xu W. Macromol Theory Simul, 2008, 17: 470 ~ 477

PREDICTION OF MISCIBILITY OF POLYIMIDES AND GASOLINE COMPONENTS BY MONTE CARLO SIMULATION

Fu-wei Lu^{1,2}, Hong-ling Lü¹, Ying Kong¹, Cheng Ma¹, Hong-yu Zhang¹, Jin-rong Yang¹

(¹ State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555)

(² Drilling Center of Bohai Sea Drilling Engineering Technology Research Institute, China National Petroleum Corporation, Tianjin 300457)

Abstract The miscibility behavior of polyimides (PI) of different structures and five gasoline components was studied by using Monte Carlo simulation method. The results indicated that the miscibility of 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride-2,4,6-trimethyl-*p*-phenylenediamine (BTDA-3MPDA) and gasoline components was prior, and its selectivity of thiophene was better than that of the other PIs. In the temperature of range 300 ~ 500 K, the mixed energy between BTDA-3MPDA and gasoline components decreased with increase of temperature. However, the selectivity of thiophene decreased with the increasing temperature. The temperature of 350 K was selected for the further study of the miscibility of BTDA-3MPDA and gasoline components, while the mole free energy between BTDA-3MPDA and thiophene was much smaller than that for the other gasoline components. Thus, BTDA-3MPDA could be played as a selective material for gasoline desulfurization.

Keywords Polyimide, Gasoline desulfurization, Monte Carlo simulation, Solubility