

氧化锶催化酯交换生产生物柴油的分子动力学研究



沈洋^{1,2,*}, 曾奥¹, 江普庆¹, 刘思彤², 牛胜利²

¹ 华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北武汉 430074

² 山东大学能源与动力工程学院, 山东济南 250061

摘要: 生物柴油是一种典型的可再生能源, 其生产过程离不开酯交换反应催化剂。固体碱催化剂具有选择性高、不腐蚀设备、反应产物易分离回收等优点而得到广泛应用。深入研究固体碱催化剂的反应机理, 理解催化反应的过程, 对于指导生物柴油生产具有重要的意义。本研究基于密度泛函理论, 采用分子动力学模拟的方法对甲醇、乙酸和甲酸乙酯等酯交换反应物在固体碱催化剂氧化锶表面上的吸附构型进行了研究, 计算了不同端吸附体系的吸附能, 确定了甲醇、乙酸和甲酸乙酯在氧化锶表面上的具有最低吸附能的位点; 从扩散系数和径向分布函数等角度对酯交换反应的理想反应温度进行了探究。本研究在 300-500 K 的温度范围内确定了一个最优的反应温度可以获得甲醇与甲酸乙酯或乙酸与甲酸乙酯更高的反应速率, 以及一个最优的温度可以让甲醇、乙酸和甲酸乙酯快速地吸附在氧化锶表面上, 为后续甲醇、乙酸和甲酸乙酯在氧化锶上发生酯交换反应提供了理想的反应温度。

关键词: 生物柴油; 酯交换; 催化剂; 分子模拟

DOI: [10.57237/j.jest.2023.04.003](https://doi.org/10.57237/j.jest.2023.04.003)

Molecular Dynamic Studies of the Transesterification Process Using Strontium Oxide as an Effective Catalyst for Biodiesel Production

Shen Yang^{1,2,*}, Zeng Ao¹, Jiang Puqing¹, Liu Sitong², Niu Shengli²

¹ School of Power and Energy Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

² School of Power and Energy Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China

Abstract: Biodiesel as a typical renewable energy relies on catalysts for transesterification reaction in the mass production process. Solid base catalysts are widely used for their advantages of high selectivity, no corrosion of equipment, and easy separation and recovery of reaction products. Studying the reaction scheme of solid base catalysts and understanding the reaction processes are fundamentally important for guiding the mass production of biodiesel. This work employed a molecular dynamic simulation method based on the density functional theory to systematically study the adsorption configurations of transesterification reactants including methanol, acetic acid, and ethyl formate on the surface of solid base catalyst strontium oxide. The adsorption energies of different end adsorption systems were calculated, and the sites with the lowest adsorption energies of methanol, acetic acid and ethyl formate on the surface of

*通信作者: 沈洋, sdundsy@163.com

strontium oxide were determined. The ideal reaction temperature of transesterification reaction was investigated from the diffusion coefficient and radial distribution function. An optimized reaction temperature in the range of 300-500 K was determined that can yield the highest reaction rate between methanol and ethyl formate or acetic acid and ethyl formate. Meanwhile, an optimized reaction temperature was also determined for methanol, acetic acid and ethyl formate to adsorb on the surface of strontium oxide, which is favorable for the subsequent transesterification of methanol, acetic acid and ethyl formate on strontium oxide.

Keywords: Biodiesel; Transesterification; Catalyst; Molecular Simulation

1 引言

能源是人类文明发展进步的基石。人类社会经济的发展和人民生活水平的提高离不开能源的开发利用。中国是一个富煤、贫油、少气的国家，地下能源禀赋决定了中国能源消费结构以煤为主。邹才能等[1]的统计数据 displays, 2021 年，煤炭在中国一次能源消费中的占比达 56%，石油消费占比 18.5%，天然气消费占比 8.9%，新能源消费占比 16.6%。传统石化能源占中国一次能源消费比重高达 83.4%。

日益增长的能源需求一方面导致传统石化能源储量严重不足，另一方面加剧了对人类社会和地球生态影响深远的气候变化[2]。为了摆脱当前的能源利用困境，开发利用清洁能源成为当下热门研究课题。生物柴油作为一种能够替代石化柴油的可再生清洁能源受到人们广泛关注。生物柴油是由甘油三酯、游离脂肪酸和短链醇经过酯交换或者酯化反应生成的脂肪酸烷基酯的混合物。生物柴油的理化性质与 0#柴油类似，可与其他燃料混合或者单独使用。生物柴油的优势包括通用性强、安全性高、燃烧性能好等[3]。发展生物柴油能够缓解能源危机，在减少利用传统石化能源的同时减少碳排放量，还能带动农业生产，促进区域经济发展。

目前，生物柴油的生产方法包括微乳液法、直接混合法、高温裂解法和酯交换法。但由微乳液法生产的生物柴油存在稳定性差、保存时间短以及微乳液生产成本高昂等问题，由直接混合法生产的生物柴油会导致发动机积碳问题严重，减少发动机运行时间[4]，由高温裂解法生产的产品高价值成分比例低，且生产工艺复杂。而酯交换法因其生物柴油产品各方面指标均较为优良，且工艺简单，成为了目前生物柴油的主要生产方法。固体碱催化剂具有选择性高、不腐蚀设备、可重复利用等优点，是酯交换反应有广阔前景的催化剂。

近年来，主要研究内容包括分子、原子、原子核以及凝聚态物质等的结构、性质基础理论的量子力学，作

为反应微观粒子运动规律的物理学的重要分支，在很多领域中备受关注。密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）是研究多电子体系电子结构的量子力学方法，主要用于寻找体系的性质（尤其是动能和交换关联能）作为电子密度分布的泛函、以此提供相关的计算方法以应用到物理化学等领域。基于密度泛函理论的量子力学计算能在埃纳米尺度层面上描述催化剂反应过程的本质[5]，开辟了揭示催化剂催化生物柴油生产过程反应机理的新途径。

2 吸附构型优化计算

2.1 反应模型

2.1.1 SrO(110)表面模型

本研究的晶体结构参数为 $a = b = 10.882 \text{ \AA}$ 和 $c = 27.695 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。本研究建立了如图 1 所示 $3 \times 3 \times 1$ 的氧化锶表面模型用于模拟。由于吸附模型中的真空层能将三维结构的 bulk 模型分割为互不影响的二维模型。因此，本研究在氧化锶表面上方建立了厚度为 $15 \text{ \AA}$ 的真空层，下方建立了厚度为 $5 \text{ \AA}$ 的真空层，以避免吸附模型的表面与底层之间发生相互作用[6]。利用 Materials Studio 的 CASTEP 模块将氧化锶模型进行几何优化并计算优化后的能量，求得 E_{sur} 为 -47460.58 eV 。

2.1.2 反应物分子模型

本研究建立了常见的甲醇、乙酸和甲酸乙酯结构模型，分别置于边长为 $4 \text{ \AA}$ 、 $5 \text{ \AA}$ 和 $6.5 \text{ \AA}$ 的晶格中进行优化，优化后的结果如图 1 所示。表 1 中与参考文献结果[7]相接近的键长数据证明了本研究计算模型的可行性。同时，求得优化后的反应物能量 $E_{\text{sur, 甲醇}}$ 为 -660.57 eV ，

$E_{\text{Sur, 乙酸}}$ 为-1256.14 eV, $E_{\text{Sur, 甲酸乙酯}}$ 为-1445.25 eV。

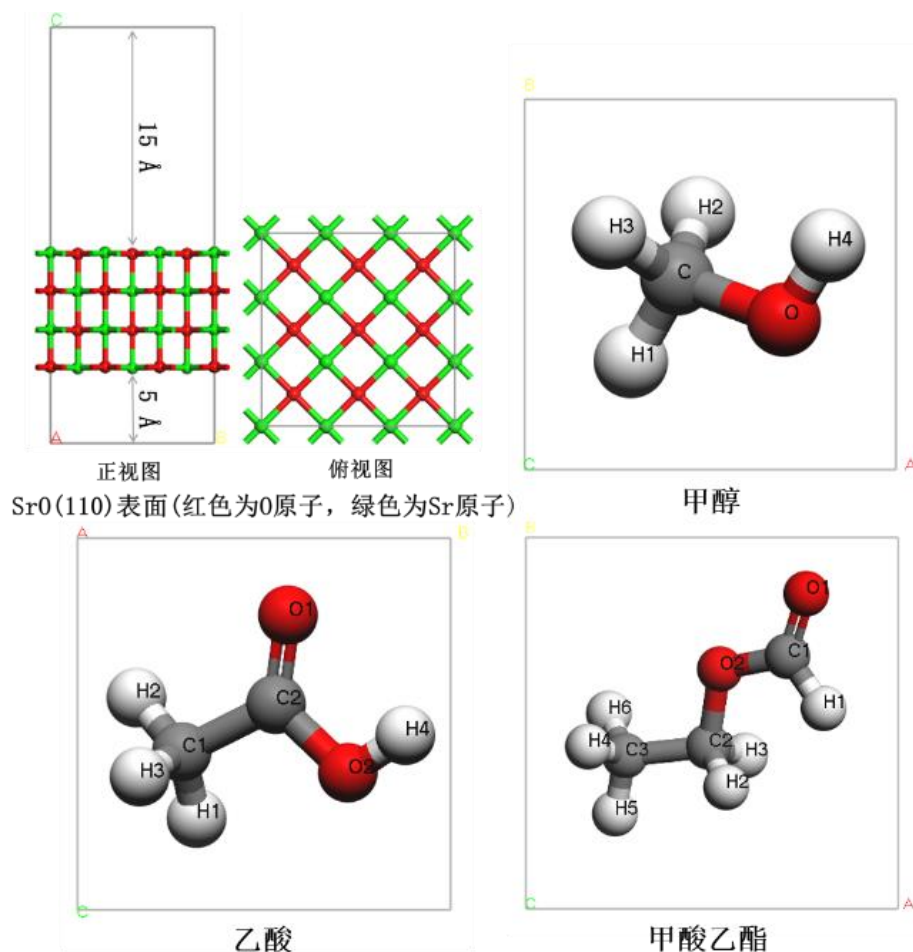


图1 几何优化后的催化剂和反应物分子模型

表1 酯交换反应物甲醇、乙酸和甲酸乙酯的键长

分子	键	本文键长/Å	文献键长[7]/Å
甲醇	O-H ₄	0.986	0.970
	C-O	1.415	1.427
	C-H _{1/2/3}	1.104/1.113/1.137	1.100/1.100/1.100
	C ₂ =O ₁	1.225	1.215
乙酸	O ₂ -H ₄	0.993	0.978
	C ₂ -O ₂	1.360	1.369
	C ₁ -C ₂	1.495	1.500
	C ₁ -H _{1/2/3}	1.095/1.099/1.103	1.096/1.096/1.096
甲酸	C ₁ -H ₁	1.115	1.100
	C ₁ =O ₁	1.215	1.216
	C _{1/2} -O ₂	1.344/1.455	1.365/1.444
	C ₂ -H _{2/3}	1.104/1.104	1.096/1.096
乙酯	C ₂ -C ₃	1.505	1.504
	C ₃ -H _{4/5/6}	1.100/1.101/1.104	1.096/1.100/1.100

2.2 计算方法

本研究所有吸附计算均基于以 Hohenberg-Kohn 定

理(H-K 定理)为核心理论基础的密度泛函理论(DFT), 其核心思想是利用基态电子密度分布代替多体波函数来表示基态信息。其中, H-K 定理由以下两个非简并基

态电子定理组成:

(1)对于孤立的多电子体系, 处于基电子态的分子的所有性质都由基态电子密度函数 $\rho(r)$ 决定, 因此, 所有基态特性都是基态电子密度的唯一泛函, 即 $\rho(r)$ 唯一确定了外部电势。

(2)能获得的最低能量的电子密度就是真实的基态电子密度 $\rho(r)$ 。即任何试验电子密度函数都会大于或等于真实的基态能量。

相应的体系基态能量泛函由式(1)所示:

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (1)$$

其中, $F[\rho(r)]$ 为参量普适密度函数, 表示为:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + U[\rho(r)] \quad (2)$$

式中, $T[\rho(r)]$ 为体系的电子动能泛函, $U[\rho(r)]$ 为电子间的相互作用能。通过最小化总能量泛函, 可以获得系统的基态能量 $E_0[\rho(r)]$ [8]。

然而, 仅凭 H-K 定理并不足以表达真实的电子运动状态, 于是由电子密度构造能量的 Kohn-Sham 方程 (式(3)) 应运而生。

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n} \right] \psi_i(r) = \lambda_i \psi_i(r) \quad (3)$$

式中, 等号左边从左到右的各项分别为无相互作用的电子动能项、外场项、库伦作用项和交换关联式项。对于电子关联不太强的体系, 可以利用 K-S 方程求解的结果作为能量泛函。

本研究采用自选非限制广义梯度 (Generalized Gradient Approximation) 耦合 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函方法 (GGA-PBE), 利用 CASTEP 模块完成。广义梯度近似是一种改进的密度泛函方法, 它在局域密度近似的基础上加入了电子密度梯度的信息, 使得广义梯度近似在描述分子和固体中的结构和能量方面具有更高计算精度。为了描述价电子和离子核之间的相互作用 [9], 电子波函数以平面波基组展开, 截止能量为 400 eV, 布里渊区采样使用 $3 \times 3 \times 1$ Monkhorst-Pack 网格。自洽场 (self consistent field, SCF) 的收敛标准值、能量、最大位移、最大力和最大自洽循环次数分别为 2.0×10^{-6} eV/atom、 5.0×10^{-5} eV/atom、0.005 Å、0.1 eV/Å 和 2000。

吸附能 (式(4)) 用于评价反应物分子在催化剂 SrO(110) 表面的吸附稳定性。

$$E_{ad} = E_{sys} - (E_{ads} + E_{sur}) \quad (4)$$

其中: E_{ad} 表示吸附能, eV; E_{sys} 表示吸附体系的能量, eV; E_{ads} 表示吸附物质的能量, eV; E_{sur} 表示底物的能量, eV。 E_{ad} 值为负表示放热吸附过程, E_{ad} 值为正表示吸热吸附过程, E_{ad} 绝对值越大表示反应吸附越强、吸附体系越稳定 [10]。

2.3 吸附模型

常见的吸附位点包括顶位 (Top 位)、桥位 (Bridge 位) 和空位 (Hollow 位)。本研究选取 SrO(110) 表面的 O-Top、Sr-Top、O 原子与 Sr 原子间的 Bridge 位和相邻四个原子间的 Hollow 位作为吸附位点, 分别构建了如图 2(a) 所示的三种反应物各自六种吸附模型。

2.4 优化计算结果

几何优化 (Geometry Optimization) 是一种从构建的分子结构出发, 系统地改变核坐标, 通过使分子内部运动的势能下降, 使得核骨架进一步逼近稳定的分子结构的方法。CASTEP 模块中将三种反应物各吸附模型进行几何优化, 所得结果如图 2(b) 所示, 各吸附体系的能量以及吸附能计算结果记录在表 2 中。

表 2 已优化的三种反应物各吸附模型吸附能计算结果

模型代号	E_{sys}/eV	E_{ad}/eV
1A	-48149.48	-0.67
1B	-48148.57	0.25
1C	-48148.34	0.47
1D	-48148.54	0.27
1E	-48149.33	-0.52
1F	-48148.46	0.35
2A	-48746.74	-2.36
2B	-48744.69	-0.32
2C	-48744.75	-0.38
2D	-48744.90	-0.52
2E	-48746.87	-2.49
2F	-48744.75	-0.37
3A	-48934.31	-0.83
3B	-48934.08	-0.60
3C	-48933.78	-0.30
3D	-48933.95	-0.46
3E	-48934.13	-0.64
3F	-48934.24	-0.75

甲醇各吸附模型中, 只有模型 1A 和 1E 为放热吸附过程模型, 其余均为吸热吸附过程模型; 而乙酸和甲酸乙酯各模型均为放热吸附过程模型。甲醇吸附体系的稳定性由高到低排序为 1A>1E>1C>1F>1D>1B; 乙酸吸附体系的稳定性由高到低排序为 2E>2A>2D>2C>2F>2B; 甲酸乙酯吸附体系的稳定性由

高到低排序为 $3A > 3F > 3E > 3B > 3D > 3C$ 。其中, 1A、2E 和 3A 分别为本研究构建的甲醇、乙酸和甲酸乙酯吸附模型中最稳定的模型。说明在以固体碱氧化铈为催化剂

的酯交换反应中, 甲醇分子和甲酸乙酯分子倾向于以 H 端吸附于催化剂的 O-Top 位, 而乙酸分子更倾向于以 H 端吸附于催化剂的 Bridge 位。

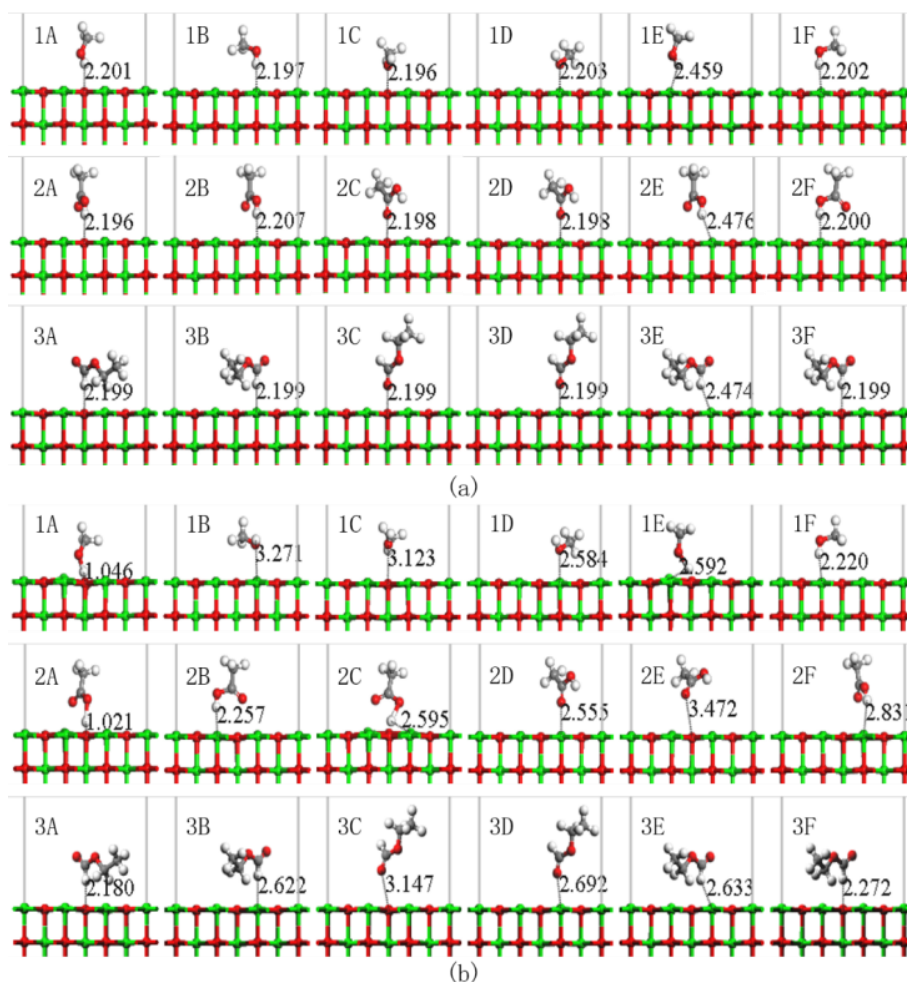


图2 优化前后的反应物分子吸附模型

3 分子动力学计算

3.1 计算模型

本研究中的分子动力学计算工作均基于已优化的吸附能绝对值最大的模型展开, 即选用 1A、2E 和 3A 模型。

3.2 计算方法

本研究所有分子动力学计算均采用 MS 中的 FORCITE 模块实现。其计算参数为: 常压、温度分别为 300、325、350、375、400、425、450、475 和 500 K、微正则系综 (NVE)、COMPASS 力场; 静电交互作用

和范德华交互作用均采用 Atom Based 算法, 截断距离为 12.5 Å。步长为 0.1 fs, 持续时间 20 ps。

3.3 计算结果与讨论

3.3.1 扩散系数

材料的力学性能和热稳定性与材料的链式运动密切相关。材料的链式运动越强, 机械性能和热稳定性就越差, 均方位移 (Mean Square Displacement, MSD) 用于描述链条的整体运动[11]。体系的扩散系数(D)通过均方位移来间接求出, 式(5)和式(6)反映了体系的扩散系数与均方位移间的关系, 即体系的扩散系数等于均方位移曲线斜率的六分之一[12, 13]。

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \{[r_i(t) - r_i(0)]^2\} \quad (5)$$

$$MSD = [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (6)$$

式中, $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别表示第 i 个分子或原子在 t 时刻和初始时刻的位置矢量与系综均值。

利用 FORCITE 模块对不同温度下的模型进行均方位移分析并计算相应温度下的扩散系数, 所得结果如图 3 所示。

甲醇、乙酸和甲酸乙酯的均方位移值分别在温度为 350 K、425 K 和 325 K 时取得最大值, 甲醇、乙酸和甲酸乙酯在各自的吸附体系中的运动均得到促进, 说明在该温度下甲醇、乙酸和甲酸乙酯的机械性能和热稳定性均较差。当反应温度为 350 K 时, 甲醇吸附体系的扩散系数取得最大值, 为 $4.94 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, 说明 350 K 时, 酯交换反应中的甲醇在催化剂氧化锆表面上的扩散能力

最强; 而乙酸吸附体系的扩散系数随反应温度的增加表现出先增大后减小的趋势, 其最大值为 $1.91 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, 此时反应温度为 425 K, 说明反应中的乙酸在氧化锆表面上的扩散能力随反应温度的增大先增大后减小, 当温度为 425 K 时, 乙酸的扩散能力最强; 当反应温度为 325 K 时, 甲酸乙酯吸附体系的扩散系数取得最大值, 为 $6.13 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, 说明在该温度下, 反应中的甲酸乙酯在氧化锆表面上的扩散能力最强。

由扩散系数曲线可知, 若要保证酯交换反应中两种反应物同时具有较高扩散系数, 则当反应物为甲酸乙酯和甲醇时, 可取反应温度为 338 K; 以甲酸乙酯和乙酸为反应物时, 可取反应温度为 460 K。Mostafa 等以 $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 固体碱为催化剂, 醇油比为 15: 1, 在 338 K 的温度下反应 3 小时, 获得了 97% 的高产率 [14]。

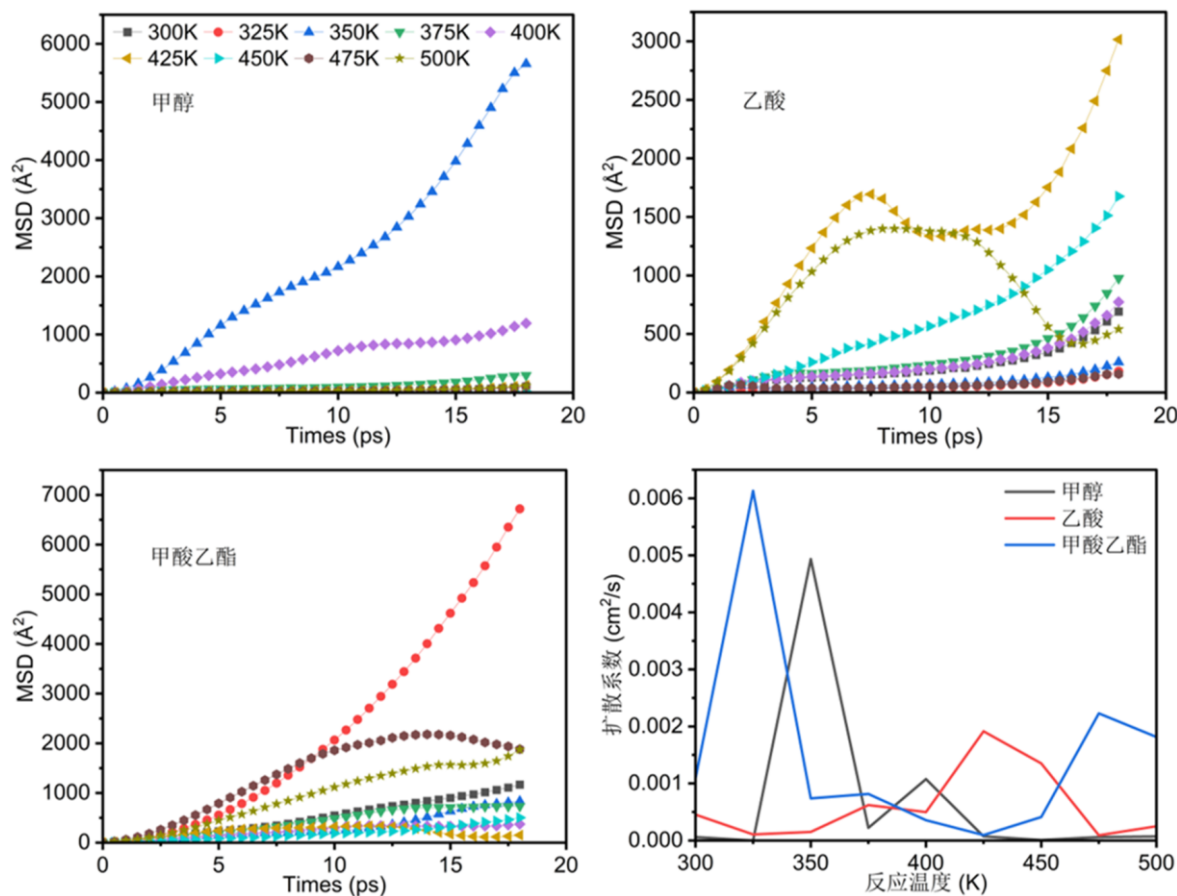


图 3 甲醇、乙酸和甲酸乙酯在不同反应温度下的均方位移曲线与扩散系数曲线

3.3.2 径向分布函数

径向分布函数 $g(r)$ 定义为以某个原子为中心, 在半

径为 r 处、厚度为 dr 的球层壳层内的平均原子数[15]。图 4 是 1A 中甲醇的 H 原子与氧化锆表面的 O 原子之间、2E 中乙酸的 H 原子与氧化锆表面的 Sr 原子之间和

3A 中甲酸乙酯的 H 原子与氧化铟表面的 O 原子之间的径向分布函数图。

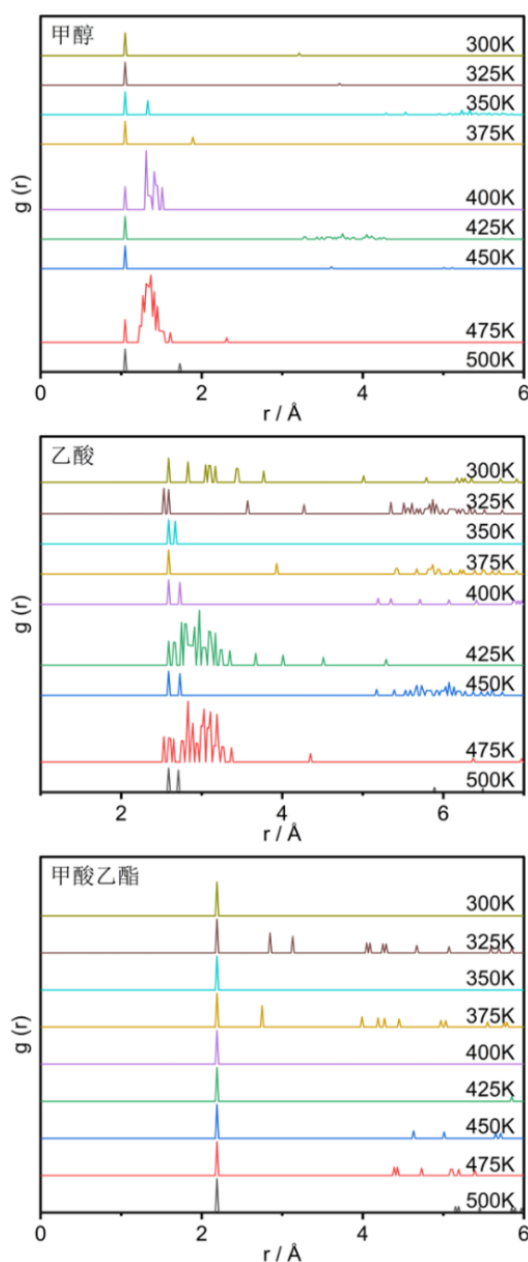


图 4 反应物吸附模型在不同温度下的径向分布函数图

在 300-500 K 的反应温度下, 1A 模型径向分布函数的第一个峰值均出现在 1 Å 附近, 说明在不同温度下, 甲醇上的 H 原子均与氧化铟上的 O 原子之间有化学键形成, 从而实现了甲醇在氧化铟表面上的吸附; 2E 模型和 3A 模型在 300 -500 K 的反应温度下, 径向分布函数的第一个峰值分别位于 2.6 Å 和 2.2 Å 附近, 分别说明在不同温度下, 乙酸上的 H 原子均与氧化铟上的 Sr

原子之间形成了化学键和甲酸乙酯上的 H 原子均与氧化铟上的 O 原子之间形成了化学键, 从而分别实现了乙酸和甲酸乙酯在氧化铟表面上的吸附。

对于甲醇吸附体系, 当温度为 325 K 时, 催化剂氧化铟表面附近 H 原子数量较多, 分子链移动速度较快, 反应物甲醇能够在短时间内通过范德华作用力吸附到氧化铟表面; 同理, 乙酸在 325 K 或 375 K 的温度下能够更快地吸附在氧化铟表面上, 甲酸乙酯在温度为 475K 时可以更快吸附在氧化铟表面上。

4 结论

本研究基于密度泛函理论, 采用分子模拟的方法对甲醇、乙酸和甲酸乙酯等酯交换反应物在固体碱催化剂氧化铟表面上的吸附构型与机理进行了探究, 所得结论如下:

- (1) 在以固体碱氧化铟为催化剂的酯交换反应中, 甲醇分子和甲酸乙酯分子倾向于以 H 端吸附于氧化铟的 O-Top 位, 而乙酸分子则倾向于以 H 端吸附于 Bridge 位。
- (2) 本研究计算了三种酯交换反应物在 300-500 K 的反应温度下的扩散能力, 发现 350 K 时, 甲醇在氧化铟表面上的扩散能力最强; 425 K 时, 乙酸在氧化铟表面上的扩散能力最强; 325 K 时, 甲酸乙酯在氧化铟表面上的扩散能力最强。若要保证酯交换反应的两个反应物同时具有较强的扩散能力, 则在 300-500 K 的温度范围内, 甲醇与甲酸乙酯的最佳反应温度为 338 K; 乙酸与甲酸乙酯的反应温度为 460 K。
- (3) 优化后的 1A、2E 和 3A 模型在 300-500 K 的温度范围内均与催化剂氧化铟表面的原子之间形成了化学键。甲醇、乙酸和甲酸乙酯分别在 325 K、325 K 或 375 K 和 475 K 时能以一个较快的速率吸附在氧化铟表面上。

本文借助分子动力学研究的方法, 通过分析扩散系数和径向分布函数, 在 300-500 K 的温度范围内得出了一个较好的温度可以获得甲醇与甲酸乙酯或乙酸与甲酸乙酯更高的反应速率, 确定了一个较好的温度可以让甲醇、乙酸和甲酸乙酯快速地吸附在氧化铟表面上, 为后续甲醇、乙酸和甲酸乙酯在氧化铟上发生酯交换反应时的温度提供了理论依据。因此, 本研究对于中国生物柴油企业生产发展具有一定指导意义。

参考文献

- [1] 邹才能, 陈艳鹏, 熊波, et al. 碳中和目标下中国新能源使命 [J]. 中国科学院院刊, 2023, 38 (01): 48-58.
- [2] CHUAH L F, KLEMEŠ J J, YUSUP S, et al. A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 146: 181-93.
- [3] 韩宗江, 江国和, 吴刚. 生物柴油生产加工技术的研究进展 [J]. *应用化工*: 1-8.
- [4] ABBASZADEH A, GHOBADIAN B, OMIDKHAH M R, et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review [J]. *Energy Conversion and Management*, 2012, 63: 138-48.
- [5] 陈晓淇, 朱晓, 齐建荟, et al. 焦炭-NO 异相还原的密度泛函理论研究进展 [J]. *燃料化学学报*, 2022, 50 (03): 257-67.
- [6] SONG J, NIU X, LING L, et al. A density functional theory study on the interaction mechanism between H₂S and the α -Fe₂O₃(0001) surface [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 115: 26-33.
- [7] 宁一麟. 固体催化剂的优化制备及催化餐厨废油合成生物柴油的性能研究 [D]; 山东大学, 2021.
- [8] 李颖. 钙钛矿型催化剂的调控制备及催化高酸值油合成生物柴油的性能研究 [D]; 山东大学, 2022.
- [9] DELLEY B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials [J]. *Physical Review B*, 2002, 66 (15): 155125.
- [10] 刘思彤, 牛胜利, 韩奎华, et al. α -Fe₂O₃(001)及其掺杂表面吸附 As₂O₃ 机制的密度泛函理论 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2022, 54 (07): 20-8.
- [11] LIU S, NIU S. An investigation on microscopic and mechanical properties of polyethylene/boron nitride graphene nanocomposites by DFT calculations [J]. *Computational Materials Science*, 2023, 228: 112324.
- [12] MAN I-C, SORIGA S G, PARVULESCU V. Effect of Ca and Sr in MgO(100) on the activation of methanol and methyl acetate [J]. *Catalysis Today*, 2018, 306: 207-14.
- [13] WANG L-Z, DUAN L-L. Isothermal crystallization of a single polyethylene chain induced by graphene: A molecular dynamics simulation [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 1002: 59-63.
- [14] FEYZI M, NOROUZI L. Preparation and kinetic study of magnetic Ca/Fe₃O₄@SiO₂ nanocatalysts for biodiesel production [J]. *Renewable Energy*, 2016, 94: 579-86.
- [15] 庞彪, 李家云. 分子动力学模拟研究 Cu₆₀Zr₄₀ 非晶中的二十面体结构 [J]. *哈尔滨师范大学自然科学学报*, 2012, 28 (05): 35-7.