

# $t$ -mPR 状态方程计算高压 CO<sub>2</sub>/丙酮、CO<sub>2</sub>/乙醇、CO<sub>2</sub>/乙醇/水的气液平衡和体积膨胀

蒋茂星<sup>1</sup>, 胡晓慧<sup>2</sup>, 王金献<sup>2</sup>, 郑声焯<sup>2</sup>, 李 军<sup>2</sup>

(1. 厦门大学嘉庚学院, 福建厦门 361005; 2. 厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建厦门 361005)

**摘 要:** 采用 $t$ -mPR 状态方程(EoS)对CO<sub>2</sub>/丙酮、CO<sub>2</sub>/乙醇二元体系和CO<sub>2</sub>/乙醇/水三元体系的高压汽液平衡(VLE)、液相体积膨胀率进行计算, 并与文献报道的实验数据, 以及采用PR EoS得到的结果进行比较。结果表明, 与PR EoS相比较,  $t$ -mPR EoS可以对上述二元体系的VLE取得较好的关联效果, 对三元体系取得较好的预测效果。基于VLE的计算, 进一步对上述体系的液相体积膨胀率进行预测。与PR EoS 相比较,  $t$ -mPR EoS对二元体系的预测结果的精度有所提高, 对三元体系在 7.8 MPa左右有最大体积膨胀率, 模型预测较好。

**关键词:** 化学工程; 超临界; 体积膨胀; 二元体系; 三元体系

**中图分类号:** TQ013.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-7180(2011)12-0933-5

## Vapor-liquid-equilibrium and volume expansion calculations of CO<sub>2</sub>/acetone, CO<sub>2</sub>/ethanol and CO<sub>2</sub>/ethanol/water at high pressure by using $t$ -mPR equation of state

Jiang Maoxing<sup>1</sup>, Hu Xiaohui<sup>2</sup>, Wang Jinxian<sup>2</sup>, Zheng Shengxuan<sup>2</sup>, Li Jun<sup>2</sup>

(1. Tan Kah Kee College, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China; 2. Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

**Abstract:** The vapor-liquid equilibrium (VLE) and volume expansion of the liquid phases for the CO<sub>2</sub>/acetone and CO<sub>2</sub>/ethanol binary systems and the CO<sub>2</sub>/ethanol/water ternary system have been investigated using the  $t$ -mPR equation of state ( $t$ -mPR EoS). Calculated results have been compared with published experimental data and those obtained from the PR equation of state (PR EoS). The correlations for the published VLE data of the above binary systems and the prediction for the ternary system showed that both the  $t$ -mPR EoS and the PR EoS can provide fairly good VLE calculations, but  $t$ -mPR EoS gives slightly better results. The volume expansion prediction for the above systems and the comparison with the published data showed that the  $t$ -mPR EoS gives better results to PR-EoS for the binary systems and provides more reasonable results around 7.8 MPa (there exists a maximum volume expansion) for the ternary system.

**Key words:** chemical engineering; supercritical; volume expansion; binary system; ternary system

收稿日期: 2011-11-09

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20100121110009)

作者简介: 蒋茂星(1983-), 女, 助教, 主要研究方向: 超临界流体技术

通信联系人: 李军, 教授, 主要研究方向: 超临界流体技术, [junnyxm@xmu.edu.cn](mailto:junnyxm@xmu.edu.cn)

在从低压至约 10 MPa 的压力范围内, 超临界流体 CO<sub>2</sub> 易溶于许多有机溶剂, 可使溶剂体积膨胀, 内聚能密度极大降低, 从而降低其溶剂化能力, 因此 CO<sub>2</sub> 是理想的抗溶剂。对于超临界流体抗溶剂结晶过程 (supercritical antisolvent, SAS) 而言, 溶液体积膨胀率是至关重要的因素, 杂质、产物等的析出都和压力效应有关, 若体积不再膨胀, 则就不会有抗溶剂结晶过程<sup>[1]</sup>。体积膨胀的计算是基于相平衡的计算, 故笔者从相平衡出发, 预测所涉及体系的体积膨胀率, 从而指导实验操作条件的选择。

在很多 SAS 过程或类似的技术 (如 SAS-A 技术<sup>[2-3]</sup>) 中, 喷嘴前存在 CO<sub>2</sub>/丙酮/溶质、CO<sub>2</sub>/乙醇/溶质、CO<sub>2</sub>/乙醇/水/溶质等不同的混合体系。而这些技术中溶质 (如聚乙二醇、蛋白质、无机材料等) 的加入量不大, 或者说溶质在 CO<sub>2</sub> 中的溶解度可以忽略, 因此, 溶质对系统相行为的影响可以忽略, 可只考虑 CO<sub>2</sub>/溶剂的相平衡。目前, 针对含 SCF 的二元体系体积膨胀的计算已经有大量报道。如 Kordikowski 等<sup>[4]</sup> 系统研究了 CO<sub>2</sub>/有机溶剂二元体系的相平衡及体积膨胀性质, 发现溶剂不同, 体积膨胀率也不同; 低压下体系体积随压力增加缓慢增加, 当压力增加到一定值时, 体系急剧膨胀; 温度对体积性质的影响也较为显著, 随着温度的升高, 体积膨胀曲线向高压区推移。而针对含 SCF 的三元体系的体积膨胀计算则鲜有报道, 李军等<sup>[5]</sup> 采用 PR EoS 和 PRSV EoS 根据实验数据关联得到二元相互作用参数, 将二元相互作用参数应用于 CO<sub>2</sub>/乙醇/水三元体系进行液相体积膨胀的计算, 并与实验测定值进行对比, 显示出较好的计算精度, 同时给出了体积膨胀与压力的关系, 对于含水系统还给出了水的移除效率, 计算结果具有实际指导意义。

基于在液相体积计算精度方面的优势, 笔者采用 *t*-mPR 状态方程计算 CO<sub>2</sub>/丙酮、CO<sub>2</sub>/乙醇和 CO<sub>2</sub>/乙醇/水三种体系的气液相平衡和体积膨胀率, 并和文献报道数据进行比较。

## 1 计算方法

### 1.1 *t*-mPR 状态方程

1982 年 Péneloux 等<sup>[6]</sup> 提出了比体积偏移 (specific volume shift) 的概念, 并修正了 SRK-EoS。1990 年 Magoulas 等<sup>[7]</sup> 据此对最常用的立方型状态方程 PR-EoS 进

行修正, 提出了 *t*-mPR EoS, 以改善 PR-EoS 的计算精度和应用性能。

*t*-mPR EoS 的基本形式如下:

$$p = \frac{RT}{v+t-b} - \frac{a}{(v+t)^2 + 2b(v+t) - b^2}, \quad (1)$$

式中:  $T$  为温度,  $p$  为压力,  $v$  为摩尔体积,  $a$ 、 $b$  为方程的参数。

与 PR-EoS 不同的是, 该方程引入了一个参数  $t$  来修正液相体积, 以更好地计算物质的临界压缩因子。其算法如下:

$$t = t_0 + (t_c - t_0) \exp(\beta |1 - T_r|), \quad (2)$$

$$t_c = RT_c / p_c (0.3074 - Z_c), \quad (3)$$

$$t_0 = \frac{RT_c}{p_c} (-0.014471 + 0.067498\omega - 0.084852\omega^2 + 0.067298\omega^3 - 0.017366\omega^4), \quad (4)$$

$$\beta = -10.244700 - 28.631200\omega, \quad (5)$$

$$Z_c = 0.289 - 0.0701\omega - 0.0207\omega^2. \quad (6)$$

式(2)~(6)中:  $T_r = T/T_c$  为对比温度;  $\omega$  为偏心因子;  $Z_c$  为临界压缩因子;  $T_c$ 、 $p_c$  分别为临界温度和临界压力。

二元和三元体系中的  $t$  采用如下混合规则计算:

$$t = e \sum t_i. \quad (7)$$

式(7)中参数  $e$  是一个经验系数, 本文中对各体系的气液平衡关联表明, 对二元体系  $e$  取 0.1, 对三元体系  $e$  取 0.05, 可以获得较好的关联结果 ( $e$  取大于这些数值会明显使结果变差, 取小于这些数值时结果和 PR-EoS 的计算结果接近)。在体积膨胀计算时用这些  $e$  值进行预测。

式(1)中的  $a$ 、 $b$  采用 Panagiotopoulos-Reid<sup>[8]</sup> 混合规则计算:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i], \quad (8)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right), \quad (9)$$

式(8)~(9)中:  $i$ 、 $j$  代表不同组分;  $x_i$  和  $y_i$  分别是气液两相各组分的摩尔分率;  $a_i$  和  $b_i$  分别是纯物质的范德华常数;  $k_{ij}$  为组分  $i$ 、 $j$  的二元交互作用参数, 可通过实验数据拟合得到。  $a_i$  和  $b_i$  的值由式(10)~(11)计算:

$$a_i = 0.457235 \frac{(RT_{ci})^2}{p_{ci}} \left[ 1 + (0.37646 + 1.54226\omega_i - 0.26996\omega_i^2) \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2, \quad (10)$$

$$b_i = 0.077796 \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \quad (11)$$

式中：常数  $R=8.3145 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ； $T_{ci}$ 、 $p_{ci}$  分别为纯物质的临界参数。表 1<sup>[9-10]</sup>列出了计算过程中用到的纯组分的物性常数。另外，计算结果表明采用式(6)表达临界压缩因子，计算精度可以满足要求，故不再给出文献的临界压缩因子。

表 1 纯组分的物性常数

组分 <i>i</i>	$T_{ci}/\text{K}$	$p_{ci}/\text{MPa}$	$\omega_i$
CO <sub>2</sub> (1)	304.21	7.382	0.225
丙酮(2)	508.10	4.701	0.309
乙醇(2)	513.92	6.148	0.644
水(3)	647.29	22.09	0.344

考虑到温度对相互作用参数的影响， $k_{ij}$  采用如下表达：

$$k_{ij} = c_{ij} + d_{ij}T \quad (12)$$

$$k_{ji} = c_{ji} + d_{ji}T \quad (13)$$

### 1.2 相平衡计算方法

SAS 相关技术中流体只在喷嘴前进行短暂的混合，但是预混合室的体积很小，可以认为混合流体在预混合室内至少达到局部平衡，因此可以对喷嘴前流体进行相平衡计算<sup>[5]</sup>。相平衡计算框图和详细的计算方法见文献[11]。

### 1.3 体积膨胀计算方法

以上面的计算为基础，采用自行设计的计算方法和程序，用 *t*-mPR EoS 来预测 CO<sub>2</sub>/乙醇、CO<sub>2</sub>/丙酮和 CO<sub>2</sub>/乙醇/水体系的体积膨胀率。溶液体积膨胀率定义为

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V(T, p, x_1) - V_0(T, p = 0.1\text{MPa}, x_1 = 0)}{V_0(T, p = 0.1\text{MPa}, x_1 = 0)} \quad \text{或} \quad \frac{V}{V_0} = \frac{V(T, p, x_1)}{V_0(T, p = 0.1\text{MPa}, x_1 = 0)} \quad (14)$$

式(14)中， $V_0$  为操作温度和大气压下，CO<sub>2</sub> 未加入时，液体（乙醇、丙酮、乙醇/水）的初始体积，通过状态方程或液体密度可容易求出； $V$  为 CO<sub>2</sub> 加入后，在操作温度和压力时，液体混合物的总体积， $x_1$  为此时 CO<sub>2</sub> 在液相的摩尔分率。液相体积的计算方法如下：

$$V = V^L = n^L V_m^L \quad (15)$$

式中， $n^L$  为液相摩尔数； $V_m^L$  为液相摩尔体积，可由状态方程求出。

对于一个典型的 SAS 相关过程和体系， $T$ 、 $p$  和液相的进料量均已知，达到一定温度和压力所需 CO<sub>2</sub> 的加入量  $n_1$  未知。引入气液两相各组分的摩尔数( $n_i^L$ 、 $n_i^V$ )，

得到以下方程：

$$n^V = \sum_{i=1}^N n_i \cdot \psi \quad (16)$$

$$y_i = \frac{n_i^V}{n^V} \quad (17)$$

$$x_i = \frac{n_i^L}{n^L} \quad (18)$$

$$n_1 = n_1^V + n_1^L \quad (19)$$

式(16)中， $\psi$  为气相分率。

开始时估算加入的 CO<sub>2</sub> 的量  $n_1$ ，计算第一次的进料组成，估算  $x_i$ 、 $y_i$ ；接着采用闪蒸法来计算  $x_i$  和  $y_i$ ，利用新的气相分率  $\psi$ 、 $x_i$  和  $y_i$  以及式(16)~(18)求各组分在气液相中的物质的量，然后用式(19)计算新的  $n_1$ ，并与开始估算的  $n_1$  比较；若计算精度达到要求，则停止循环；若计算精度不够，则代入程序开始新一轮的计算，以求  $n_1$  变化达到精度。最后利用计算过程中得到的  $n^L$  和  $V_m^L$  计算体积膨胀率。

## 2 计算结果

### 2.1 相平衡计算结果

采用 *t*-mPR EoS 计算二元体系气液相平衡数据，并与 PR-EoS 的计算结果对比，给出了计算的统计误差。 $\bar{\delta}_a$  为平均绝对偏差(AAD，也适合体积膨胀计算)，计算如下：

$$\bar{\delta}_a(z) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n |z_j^{\text{cal}} - z_j^{\text{exp}}| \quad (20)$$

( $z = x_j; y_j; T; V/V_0; \Delta V/V_0$ )。

对于 CO<sub>2</sub>/丙酮体系，分别用 PR EoS 和 *t*-mPR EoS 进行气液相平衡计算时优化得到对应式(8)中的  $k_{ij}$ 、 $k_{ji}$ ，如表 2 所示。对于 CO<sub>2</sub>/乙醇/水体系涉及的二元物系，用 *t*-mPR EoS 优化得到的  $k_{ij}$ 、 $k_{ji}$  值见表 3。用 PR-EoS 计算时用到的  $k_{ij}$  见文献[11]。将二元体系相互作用参数应用于三元体系，可对三元体系气液平衡进行预测。

采用 PR-EoS 和 *t*-mPR EoS 对 4 个二元体系的气液平衡进行关联计算，并对 1 个三元体系的气液平衡进行预测，列于表 4 中。从该表可以看出，2 个状态方程都能取得很好的关联或预测效果，计算值与实验值能很好地吻合，2 种方程的计算结果相差较小。

表2 CO<sub>2</sub>/丙酮体系的相互作用参数Table 2 Optimized binary interaction parameters for the CO<sub>2</sub>/acetone system

CO <sub>2</sub> (1)/丙酮(2)	$k_{ij}$		$k_{ji}$	
	$c_{ij} \times 10^3$	$d_{ij} \times 10^5$	$c_{ji} \times 10^3$	$d_{ji} \times 10^5$
PR EoS	3.013 5	-5.15	4.508 7	-2.45
<i>t</i> -mPR EoS	2.068 2	-6.54	10.858 8	-7.14

表3 3个二元体系的相互作用参数(*t*-mPR EoS)Table 3 Optimized interaction parameters for three binary systems (*t*-mPR EoS)

体系	$k_{ij}$		$k_{ji}$	
	$c_{ij}$	$d_{ij} \times 10^4$	$c_{ji}$	$d_{ji} \times 10^4$
CO <sub>2</sub> (1)/乙醇(2)	0.006 925 7	3.312	-0.027 279 6	2.999
CO <sub>2</sub> (1)/水(3)	-0.651 637 8	16.450	0.123 889 9	1.643
乙醇(2)/水(3)	-0.168 403 9	1.178	-0.290 544 6	5.897

表4 汽液平衡的计算误差

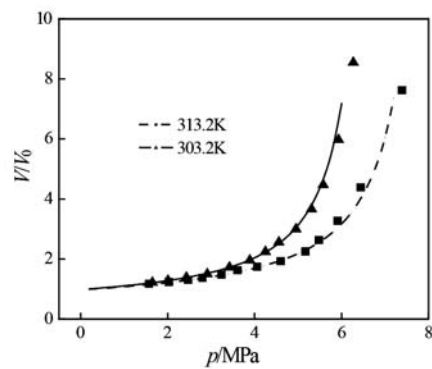
Table 4 AAD for the VLE calculations by PR-EoS and *t*-mPR EoS

体系	变量	AAD		实验数据点
		PR-EoS	<i>t</i> -mPR EoS	
CO <sub>2</sub> (1)/丙酮(2)	$x_1 \times 10^2$	0.90	0.82	48 <sup>[12]</sup>
	$y_1 \times 10^2$	0.26	0.32	
CO <sub>2</sub> (1)/乙醇(2)	$x_1 \times 10^2$	1.43	0.42	21 <sup>[5]</sup>
	$y_1 \times 10^2$	0.19	0.13	
CO <sub>2</sub> (1)/水(3)	$x_1 \times 10^2$	0.01	0.06	39 <sup>[5]</sup>
	$y_1 \times 10^2$	0.02	0.01	
乙醇(2)/水(3)	$T/K$	1.66	1.60	49 <sup>[5]</sup>
	$y_2 \times 10^2$	2.70	2.74	
CO <sub>2</sub> (1)/乙醇(2)	$x_1 \times 10^2$	4.78	4.32	201 <sup>[5]</sup>
	$y_1 \times 10^2$	1.95	1.39	
	$y_2 \times 10^2$	1.13	1.22	
	$y_3 \times 10^2$	0.91	0.80	

## 2.2 体积膨胀计算

图1和图2是PR-EoS和*t*-mPR EoS对CO<sub>2</sub>/丙酮和CO<sub>2</sub>/乙醇二元体系的体积膨胀的预测结果与实验数据

的比较图,其中实验数据采用文献[13-14]数据。由图1和图2可知:采用PR-EoS和*t*-mPR EoS均能获得较为满意的预测结果。从表5对二元体系平均绝对偏差的比较可以看出,*t*-mPR EoS的计算精度相对PR-EoS有所提高,因此前者方程中引入的修正参数*t*起到了作用。



(a) PR-EoS

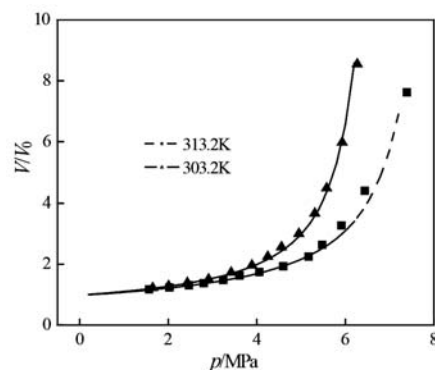
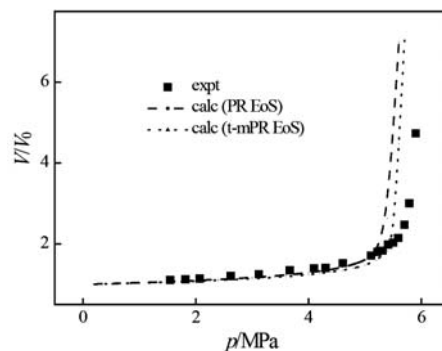
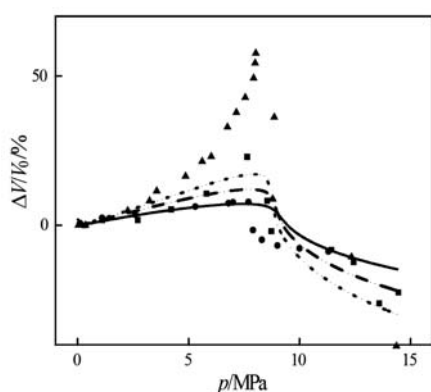
(b) *t*-mPR EoS图1 CO<sub>2</sub>/丙酮体系的体积膨胀计算和实验值对比Fig. 1 Volume expansions calculated by different EoS for the CO<sub>2</sub>/acetone system at different temperatures experiment图2 298.15 K下CO<sub>2</sub>/乙醇体系的体积膨胀计算和实验值对比Fig. 2 Volume expansions calculated by different EoS for the CO<sub>2</sub>/ethanol system at 298.15 K

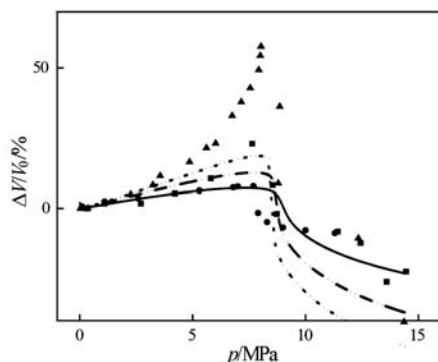
表 5 体积膨胀的计算误差

Table 5 AAD for the volume expansions calculated from PR-EoS and *t*-mPR EoS

体 系	AAD( <i>V</i> / <i>V</i> <sub>0</sub> )		实验 数据点
	PR-EoS	<i>t</i> -mPR EoS	
CO <sub>2</sub> (1)+丙醇(2)	0.197	0.169	26 <sup>[14]</sup>
CO <sub>2</sub> (1)+乙醇(2)	2.04	1.09	18 <sup>[13]</sup>
CO <sub>2</sub> (1)+乙醇(2)+水(3)	8.97	11.3	37 <sup>[5]</sup>



(a) PR-EoS



(b) *t*-mPR EoS

起始乙醇质量分数: ◆0.5; ■0.72; ▲0.81

图 3 313.2 K 下乙醇/水/CO<sub>2</sub> 体系的体积膨胀率计算和实验值比较<sup>[5]</sup>

Fig. 3 Volume expansions of ethanol/water/CO<sub>2</sub> at 313.2 K

图 3 给出了 313.2 K 下, 由 PR EoS 和 *t*-mPR EoS 计算得到的 CO<sub>2</sub>/乙醇/水三元体系体积膨胀对压力的关系曲线, 并与实验数据作比较。可以看出, 在低压区, 体积膨胀率随压力的升高而增大, 但是体积膨胀率的增长有一个限制, 当压力达到一定值 (大约为 7.8 MPa, 接近 CO<sub>2</sub>+乙醇二元体系的临界压力) 之后, 随压力增大, 体积膨胀率反而开始减小。从表 5 中对三元体系平

均绝对偏差的比较可以看出, 与采用 PR-EoS 的计算结果 (图 3(a)) 相比, *t*-mPR EoS 对预测的提高主要表现在 7.8 MPa 附近, 其较好地反映了此时体积膨胀率的突然下降, 与实验现象较为吻合, 但是从表 6 对平均绝对偏差的计算可以看出, *t*-mPR EoS 对 CO<sub>2</sub>/乙醇/水三元体系体积膨胀的整体预测精度稍逊于 PR-EoS。

### 3 结 论

采用 *t*-mPR EoS 来描述 CO<sub>2</sub>/丙酮、CO<sub>2</sub>/乙醇二元体系和 CO<sub>2</sub>/乙醇/水三元体系的相行为, 将其计算结果与 PR-EoS 的计算结果以及实验结果进行对比得到以下结论。

1) 两种状态方程对上述二元和三元体系气液相平衡的计算均取得较好结果, 其中, 对二元体系, 采用状态方程对气液相平衡进行关联计算, 而对三元体系, 则通过状态方程先对涉及的二元物系进行关联计算得到二元相互作用参数, 再将二元相互作用参数应用于三元体系进行气液相平衡的预测; 由于对 *t* 参数的混合规则引进了参数 *e*, *t*-mPR EoS 比 PR-EoS 的计算结果较好。

2) *t*-mPR EoS 对 CO<sub>2</sub>/丙酮、CO<sub>2</sub>/乙醇二元体系的体积膨胀率的预测精度相对 PR-EoS 的预测结果有所提高, 引入的修正参数 *t* 发挥了作用。

3) 采用 *t*-mPR EoS 对 CO<sub>2</sub>/乙醇/水三元体系体积膨胀的整体预测精度不如 PR EoS, 但较好地反映 7.8 MPa 附近的体积膨胀情况 (该体系体积膨胀在 7.8 MPa 左右有一个最大值)。相对二元体系, 三元体系体积膨胀预测结果较差, 其主要原因估计在于三元体系的气液相平衡计算是预测结果, 同二元体系关联结果相比, 特别是三元体系的液相组成的预测值与实验值偏差较大。

### [参考文献](References)

- [1] 朱自强. 超临界流体技术: 原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.  
Zhu Ziqiang. Supercritical Technology: Theory and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000. (in Chinese)
- [2] Li J, Rodrigues M, Paiva A, et al. Vapor-liquid equilibrium and volume expansion of the tetrahydrofuran/CO<sub>2</sub> system: applications to a SAS-atomization process [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 41: 343-351.
- [3] Zhao L, Li J, Rodrigues M, et al. Using N<sub>2</sub>- or CO<sub>2</sub>-assisted atomization process to produce polyethylene glycol microparticles [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2007, 85(7): 987-995.
- [4] Kordikowsk A, Schenk A P, van Nielen R M, et al. Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents [J]. Journal of Supercritical Fluids, 1995, 8: 205-216.

(下转第 951 页)

- [13] Beljonne D, Shuai Z, Bredas J L. Theoretical study of thiophene oligomers: electronic excitations, relaxation energies and nonlinear optical properties [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 8819-8828.
- [14] Zhao M T, Singh B P, Prasad P N. A systematic study of polarizability and microscopic third-order optical nonlinearity in thiophene oligomers [J]. *J Chem Phys*, 1988, 89: 5535-5541.
- [15] de Machado A. E., Petrov D V, Falcao E H L, et al. Semiempirical calculations of aniline oligomers hyperpolarisabilities [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 356: 451-456.
- [16] Sales T R M, de Melo C P, dos Santos M C. Semi-empirical calculations of hyperpolarizabilities of aniline oligomers [J]. *Synth Met*, 1991, 43: 3751-3754.
- [17] Li F F, Wu D S, Lan Y Z, et al. SOS//TDDFT study on the dynamic third-order nonlinear optical properties of aniline oligomers based on the optimized configurations [J]. *Polymer*, 2006, 47: 1749-1754.
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN 98 [CP]. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc, 1998.
- [19] Becke A D. Density-functional thermochemistry (III): The role of exact exchange [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648.
- [20] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785-789.
- [21] Miehlich B, Savin A, Stoll H, et al. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr [J]. *Chem Phys Lett*, 1989, 157: 200-206.
- [22] Kang E T, Neoh K G, Tan K L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states [J]. *Prog Polym Sci*, 1998, 23: 277-324.
- [23] Masters J G, Sun Y, MacDiarmid A G, et al. Polyaniline: Allowed oxidation states [J]. *Synth Met*, 1991, 41: 715-718.
- [24] McCall R P, Ginder J M, Leng L M, et al. Spectroscopy and defect states in polyaniline [J]. *Phys Rev B*, 1990, 41: 5202-5213.
- [25] Philips S D, Yu G, Cao Y, et al. Spectroscopy and transient photoconductivity of partially crystalline polyaniline [J]. *Phys Rev B*, 1989, 39: 10702-10707.

(上接 937 页)

- [5] Li J, Rodrigues M, Matos H, et al. VLE of carbon dioxide/ethanol/water: application for evaluation the system volume expansion and water removal efficiency [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(17): 6751-6759.
- [6] Pénéloux A, Rauzy E A. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1982, 8: 7-23.
- [7] Magoulas K, Tassios D. Thermophysical properties of n-alkanes from C1 to C20 and their prediction for higher ones [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1990, 56: 119-140.
- [8] Panagiotopoulos A Z, Reid R C. High-pressure phase equilibria in ternary fluid mixtures with a supercritical component [C] // In *Supercritical Fluids Chemical and Engineering Principles and Applications*, Squires TG, Paulaitis ME, Eds, ACS Symposium Series 329, Washington, D C, 1985: 115-129.
- [9] 陈新志, 蔡振云, 胡望明. 化工热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 88-89, 128-146.  
Cheng Xinzhi, Cai Zhenyun, Hu Wangming. *Chemical Engineering Thermodynamics* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 88-89, 128-146. (in Chinese)
- [10] Stryjek R, Vera J H. PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1986, 64: 323-333.
- [11] 赵磊. 超临界流体抗溶剂: 雾化技术制备 PEG 和 BSA 颗粒[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.  
Zhao Lei. *Micronization of PEG and BSA Using Supercritical Antisolvent-Atomization (SAS-A)* [D]. Xiamen: Xiamen University, 2007. (in Chinese)
- [12] Han F, Xue Y, Tian Y L, et al. Vapor-liquid equilibria of the carbon dioxide + acetone system at pressures from (2.36 to 11.77) MPa and temperatures from (333.15 to 393.15) K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2005, 50: 36-39.
- [13] Kordikowski A, Schenk A P, van Nielen R M, et al. Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1995, 8: 205-216.
- [13] Li Z Y, Xia Y J, Liu X W, et al. Study of the liquid phase volume expansion for CO<sub>2</sub>/organic solvent systems [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2005, 13 (4): 504-509.