

烷烃油滴在超临界二氧化碳中溶解的分子动力学模拟

张 军¹, 房体明¹, 王业飞², 王 磊¹, 沈 跃¹, 刘 冰¹

(1. 中国石油大学理学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580)

摘要:采用分子动力学模拟方法研究 5 种正构烷烃油滴在超临界 CO₂(scCO₂) 中的溶解过程及其微观作用机制。结果表明:烷烃在 scCO₂ 中的溶解能力随其链长的增加而逐渐降低。链长小于 18 时,烷烃易溶于 scCO₂;链长大于 18 时,scCO₂ 对烷烃的溶解能力较弱。色散作用在 scCO₂ 溶解烷烃的过程中起主要作用。色散作用随烷烃链长的增加而减弱,其强弱导致了不同链长的烷烃在 scCO₂ 中的溶解能力不同。短链烷烃分子与 CO₂ 接触的概率较大,同时烷烃分子在 scCO₂ 中的伸展程度随其链长的增加而减弱,导致烷烃与 CO₂ 间色散作用强弱不同。

关键词:超临界二氧化碳; 烷烃; 溶解; 色散作用; 分子动力学模拟

中图分类号:O 645.12 **文献标志码:**A

引用格式:张军,房体明,王业飞,等. 烷烃油滴在超临界二氧化碳中溶解的分子动力学模拟[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2015,39(2):124-129.

ZHANG Jun, FANG Timing, WANG Yefei, et al. Molecular dynamics simulation of dissolution of *n*-alkanes droplets in supercritical carbon dioxide [J]. Journal of China University of Petroleum (Editon of Natural Science), 2015,39(2):124-129.

Molecular dynamics simulation of dissolution of *n*-alkanes droplets in supercritical carbon dioxide

ZHANG Jun¹, FANG Timing¹, WANG Yefei², WANG Lei¹, SHEN Yue¹, LIU Bing¹

(1. College of Science in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Molecular dynamics simulations were performed to study the dissolution process and the microscopic mechanism of five *n*-alkanes droplets in supercritical CO₂(scCO₂). The simulation results show that the dissolution capability of *n*-alkanes droplets in scCO₂ decreases with the increase of chain length. When the alkane chain length is less than 18, the alkane could dissolved easily in scCO₂. However, when the alkane chain length is longer than 18, the dissolution of alkane in scCO₂ is difficult. The researches indicate that the dispersion interaction plays crucial role during the dissolving of alkanes in scCO₂, and it decreases with the increase of the alkane chain length. The distinction of the dispersion interaction leads to the different dissolution capability of alkanes in scCO₂. Moreover, these alkanes with short chain are found possessing high possibility to contact with CO₂ than those alkane with long chain. And the stretch degree of the alkane molecule declines with the increase of the chain length of alkanes. These two factors are considered as the essence determining the changing of the dispersion interaction with chain length.

Keywords: supercritical carbon dioxide; alkane; dissolution; dispersion interaction; molecular dynamics simulation

二氧化碳(CO₂)用作驱油剂,不仅能提高油气采收率,而且可以实现其封存,以降低温室气体排放。研究^[1-3]表明,使原油体积膨胀、溶解抽提原油

中的轻烃组分、降低原油界面张力和黏度等作用是 CO₂ 提高原油采收率的主要机制。CO₂ 驱油过程中原油性质的变化主要源于 CO₂ 与原油组分间的相

互作用。因此,研究 CO_2 与烷烃之间的相互作用能够更好地理解 CO_2 /烷烃的溶解膨胀现象。分子模拟方法广泛应用于流体物性、流体-流体及流体-固体间相互作用的研究^[4-7]。De Lara 等^[5]采用分子动力学(MD)模拟方法研究了超临界 CO_2 (scCO_2)、 H_2O 、 N_2 、 CH_4 与烃类油相间的界面形态特征,表明 CO_2 具有较强的扩散能力且与油相间存在极低的界面张力;Headen 等^[6]采用 MD 模拟方法研究柠檬烯对沥青质在 scCO_2 中溶解形态的影响,发现加入 50% 柠檬烯可使沥青质在 scCO_2 中的聚集程度明显降低;Lu 等^[7]采用 MD 模拟方法研究了 scCO_2 /氟化聚醚(PFPE)/水中 PFPE 自聚集成反胶束的过程,发现 scCO_2 中形成 PFPE 包裹水分子的反胶束。笔者以 scCO_2 /烷烃体系为研究对象,采用 MD 模拟方法研究 scCO_2 溶解烷烃油滴的微观过程,分析烷烃链长对 scCO_2 溶解烷烃能力的影响,揭示链长变化对烷烃与 scCO_2 相互作用影响的微观机制,以深入认识 CO_2 驱提高油气采收率的微观机制。

1 计算方法

采用 Materials Studio 软件中的 Discover 模块进行模拟计算。 CO_2 和正构烷烃(碳链长度为 7、12、18、22 和 25,分别记作 C_7 、 C_{12} 、 C_{18} 、 C_{22} 、 C_{25})的力场参数均采用 Sun 等^[8-9]开发的 COMPASS 力场分配,该力场适用于有机分子^[10-11]及无机共价键分子^[12-13]体系,其势能函数形式表示为

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{cross}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{coulombic}} \quad (1)$$

式中,前四项为键合能,后两项为非键合能。非键合能中,范德华(vdW)作用为

$$E_{\text{vdw}} = \sum \varepsilon_{ij} [2(r_{ij}^0/r_{ij})^9 - 3(r_{ij}^0/r_{ij})^6], \quad (2)$$

库仑作用为

$$E_{\text{coulombic}} = \sum q_i q_j / r_{ij} \quad (3)$$

式中, i 与 j 代表不同原子; q 为粒子所带电荷; r 为两粒子间的距离; r^0 和 ε 为 L-J 参数。

首先建立 5 种烷烃及 CO_2 的分子模型并利用 Smart Minimizer 优化方法进行能量优化;其次构建尺寸为 $61.52 \text{ \AA} \times 61.52 \text{ \AA} \times 61.52 \text{ \AA}$ 的 CO_2 盒子,密度为 0.784 g/cm^3 ;然后分别构建半径为 $20 \text{ \AA}$ 的烷烃油滴,并取代盒子中心球型区域内的 CO_2 分子,体系剩余 CO_2 分子数为 2 101 个,构型如图 1 所示。模拟体系均采用三维周期性边界条件以维持体系性

质恒定^[14]。

模拟计算采用正则系综(NVT),温度设为 323 K,利用 Andersen 热浴法^[15]控制温度。各分子的初始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机生成,运用 Velocity Verlet 算法^[16]求解牛顿运动方程以得到不同时刻分子的速度与位置。范德华作用采用 Atom Based^[17]求和方法,库仑作用采用 Group Based^[18]求和方法,截断半径均为 $11.0 \text{ \AA}$ 。首先固定 CO_2 /烷烃油滴体系中的 CO_2 ,对烷烃油滴进行 200 ps 结构优化;优化结束后对 CO_2 解除固定并进行能量最小化,之后进行 5 ns 的 MD 模拟,时间步长为 1 fs,每 1 000 fs 输出一帧作为体系轨迹文件,模拟过程的后 2 ns 用于体系动力学和结构分析。

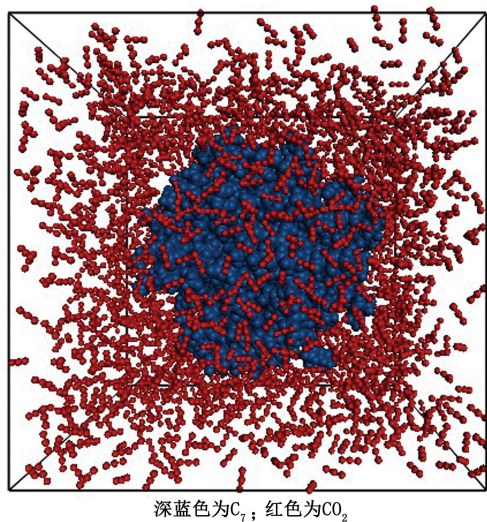


图 1 scCO_2 /油滴体系构型图

Fig. 1 Configuration of scCO_2 /oil droplet system taking C_7 as example

2 结果分析

2.1 scCO_2 溶解烷烃油滴的微观过程

图 2 为 5 烷烃油滴在 scCO_2 中的溶解过程构型图。从图 2 看出,随着模拟时间的推进,短链烷烃 C_7 和 C_{12} 能很快溶入 scCO_2 中,体系达到平衡时 C_7 和 C_{12} 在 scCO_2 中的分散程度高,表现出较强的溶解能力;长链烷烃 C_{18} 、 C_{22} 和 C_{25} 只有少量分子溶入 scCO_2 中,其大部分分子仍聚集在一起,表现出较差的溶解能力。在相同的模拟时间时,随着烷烃链长的增加,烷烃油滴的体积膨胀降低,烷烃分子在 scCO_2 中的数目减少、分散程度降低,这表明烷烃在 scCO_2 中的溶解能力随着链长的增加而降低,溶解规律与实验结果一致^[2-3]。

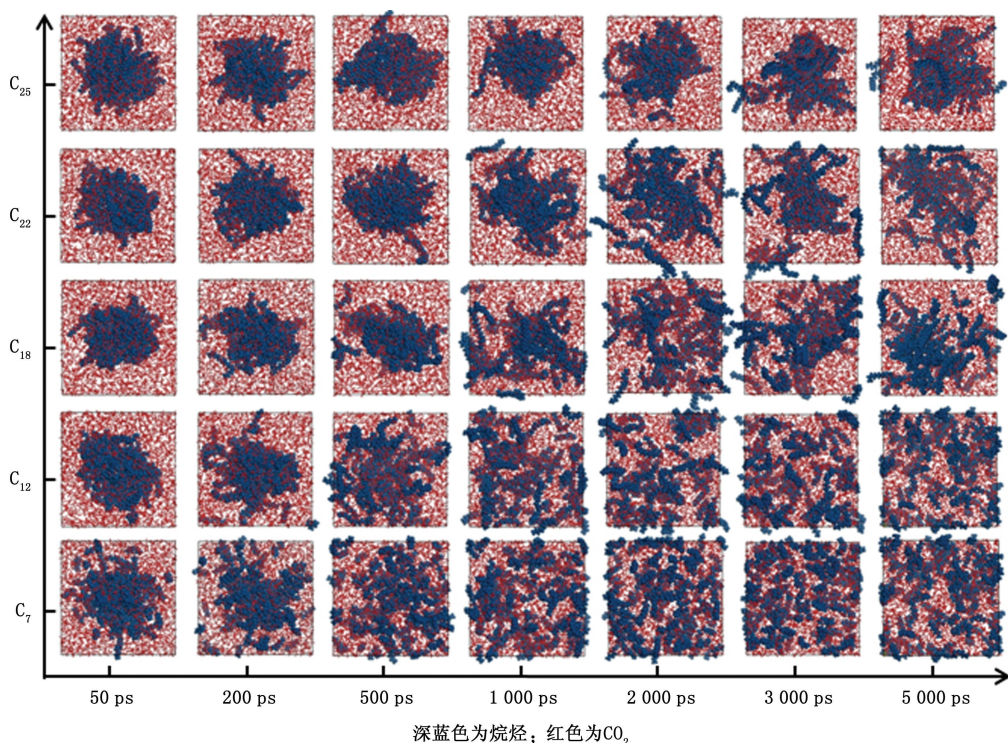


图 2 5 种烷烃油滴在 scCO₂ 中溶解过程构型图

Fig. 2 Snapshots of solution process for alkane droplets of different chain length in scCO₂

2.2 scCO₂ 溶解烷烃油滴的作用机制

2.2.1 相互作用能

为明确 scCO₂ 与烷烃分子间的相互作用,计算 scCO₂ 与烷烃间的相互作用能(E_{Inter})。相互作用能可以反映烷烃与 scCO₂ 间的结合强度,其绝对值越大,表示两种物质的相互作用就越强。其表达式为

$$E_{\text{Inter}} = E_{\text{CO}_2 + \text{Oil}} - (E_{\text{CO}_2} + E_{\text{Oil}}). \quad (4)$$

式中, E_{Inter} 为 scCO₂ 与油滴间的相互作用能; $E_{\text{CO}_2 + \text{Oil}}$ 为体系总能量; E_{CO_2} 为 scCO₂ 的能量; E_{Oil} 为油滴的能量。相互作用能 E_{Inter} 的计算过程为:在某一帧下,首先计算 CO₂ 与油滴体系的总能量 $E_{\text{CO}_2 + \text{Oil}}$,然后分别计算该构型下删除烷烃分子后 CO₂ 的总能量 E_{CO_2} 、删除 CO₂ 分子后烷烃的总能量 E_{Oil} ;最后通过公式(4)得到体系中 CO₂ 与油滴间的相互作用能 E_{Inter} 。

scCO₂ 与油滴间的相互作用能随时间的变化见图 3。从图 3 看出,初始时刻,5 种烷烃油滴与 scCO₂ 的相互作用能差异较小,因为初始时刻 CO₂ 只与烷烃油滴表面的分子接触,而烷烃油滴的大小相同,导致了 scCO₂ 与油滴表面烷烃分子间的相互作用能的差异较小。在 700 ps 前,烷烃-CO₂ 间的相互作用能均迅速降低,降低的幅度随烷烃链长的增加而明显减小;700 ps 后,C₇-CO₂、C₁₂-CO₂ 间的相

互作用能基本趋于稳定,而 C₁₈、C₂₂ 和 C₂₅ 与 CO₂ 之间的相互作用能缓慢减小,最后趋于稳定。体系达到平衡时,烷烃与 CO₂ 之间的相互作用能随烷烃链长的增加而减小。这表明 C₇-CO₂、C₁₂-CO₂ 间的相

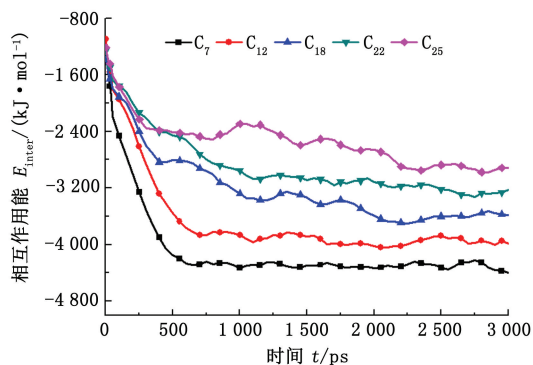


图 3 模拟过程中 scCO₂ 与烷烃的相互作用能随时间变化曲线

Fig. 3 Interaction energy profile between scCO₂ and paraffins with simulation time-varying

互作用较强,有利于克服 C₇-C₇、C₁₂-C₁₂ 间的相互作用,使得 C₇ 和 C₁₂ 向 scCO₂ 中快速扩散溶解。C₁₈、C₂₂ 和 C₂₅ 油滴内部分子间的相互作用较强,CO₂ 与 C₁₈、C₂₂ 和 C₂₅ 之间的相互作用不足以克服长链烷烃自身分子间的相互作用,导致 C₁₈、C₂₂ 和 C₂₅ 向 scCO₂ 扩散时受到较强的束缚,使得它们在 scCO₂ 中的溶

解能力降低。

为进一步分析烷烃–scCO₂ 体系相互作用能产生差异的原因,对烷烃–scCO₂ 相互作用能的组成进行计算,结果见图 4。烷烃–scCO₂ 体系的相互作用能中,静电作用能仅为–12 ~ –8 kJ/mol,说明烷烃油滴与 scCO₂ 间的库仑相互作用较小,可忽略不计;烷烃油滴与 scCO₂ 间的 vdW 作用能随烷烃链长的增加而减小,变化范围为–4 000 ~ –2 200 kJ/mol,远大于静电作用能,这说明烷烃油滴与 scCO₂ 间的 vdW 作用在烷烃的溶解过程中起主要作用。根据式(2)可知,vdW 作用由分子间的排斥作用(Repulsion)和色散作用(Dispersion)组成,相应的作用能的计算结果如图 4 所示。可以看出,烷烃油滴与 scCO₂ 间的排斥能和色散能均随链长的增加而减小,但色散能变化幅度均大于排斥能,这说明烷烃与 scCO₂ 之间的色散作用是导致烷烃溶于 scCO₂ 中的根本原因,而色散作用的差异导致了不同烷烃在 scCO₂ 中溶解能力的强弱。

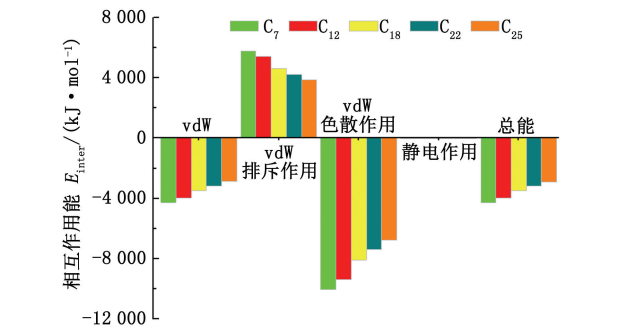


图 4 scCO₂ 与烷烃体系相互作用能各组成项分布直方图

Fig. 4 Histogram of interaction energy component in scCO₂ and alkanes system

2.2.2 溶度参数

为进一步分析烷烃在 scCO₂ 中溶解能力差异的原因,计算烷烃与 scCO₂ 的内聚能密度和溶度参数,结果见表 1。内聚能够表征物质聚集时分子间相互作用的强度,是评价分子间作用力大小的物理量;溶度参数可以反映不同物质间的溶解性特征。溶度参数与内聚能之间的关系^[19]可由下式表示:

$$\delta = (E/V)^{1/2} = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \tag{5}$$

其中, δ 、 δ_d 、 δ_p 、 δ_h 分别为溶度参数及溶度参数中的色散力、极性力、氢键黏合力参数; E 为内聚能; V 为该物质的摩尔体积; E/V 称为内聚能密度(CED)。

从表 1 看出,烷烃的溶度参数随其链长的增加而增大,与 scCO₂ 的溶度参数(11.70 MPa^{1/2}) 的差

值分别为 2.82、3.45、4.40、4.53 和 4.57 MPa^{1/2}。根据相似相容原理可知,烷烃在 scCO₂ 中的溶解能力随其链长的增加而减弱。当烷烃链长大于 18 时,烷烃溶度参数随链长的增加而缓慢增大,表明长链烷烃间的溶解性差异较小。C₇ 和 C₁₂ 与 scCO₂ 的溶度参数差小于 4 MPa^{1/2},表明短链烷烃在 scCO₂ 中具有较强的溶解性;而 C₁₈、C₂₂ 和 C₂₅ 与 scCO₂ 的溶度参数相差均高于 4 MPa^{1/2},表明长链烷烃在 scCO₂ 中的溶解较弱,该结果与 Marcus^[20] 对超临界流体溶解性的结果相一致。由于烷烃和 CO₂ 均为非极性分子且无氢键作用,其溶度参数中的极性力和氢键黏合力参数均为 0,因此导致烷烃与 scCO₂ 间溶解性质差异的原因主要是色散作用。

表 1 CO₂ 及烷烃的内聚能密度及溶度参数

Table 1 Cohesive energy density and solubility parameters for CO₂ and alkanes

体系	CED/ 10 ⁸ Pa	δ_{MD} / MPa ^{1/2}	δ_{exp} / MPa ^{1/2}	δ_{ExMD} / MPa ^{1/2}
CO ₂	1.37	11.70	—	—
C ₇	2.11	14.52	15.10 ^a	15.09
C ₁₂	2.30	15.15	15.90 ^b	15.89
C ₁₈	2.59	16.10	16.51 ^c	16.16
C ₂₂	2.64	16.23	16.68 ^c	16.40
C ₂₅	2.65	16.27	16.77 ^c	16.64

注: CED 及 δ_{MD} 分别为 $T=323$ K, $p=20$ MPa 条件下所测的模拟结果; δ_{exp} 及 δ_{ExMD} 分别为常温常压 ($T=298$ K, $p=0.1$ MPa) 情况下实验结果与模拟结果; a、b、c 数据分别来源于参考文献[21–23]。

从表 1 看出,常温常压情况下模拟结果与实验结果相一致,进一步证明了模拟方法的可靠性。目前对于 scCO₂ 溶解烷烃的实验数据较少,通过计算超临界状态下烷烃的溶度参数可以看出,烷烃溶度参数与室温下的计算结果变化规律一致。

2.2.3 结构分析

色散作用属于一种弱的分子间吸引相互作用,产生于分子间的瞬时偶极作用。分子间的色散作用能^[24] 为

$$\phi_L \approx -\frac{3}{2} h \left(\frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \right) \frac{\alpha_{0,1} \alpha_{0,2}}{(4\pi\epsilon_0)^2} x^{-6} \tag{6}$$

式中, v_1 、 v_2 为分子振动频率; $\alpha_{0,1}$ 、 $\alpha_{0,2}$ 为分子极化率; h 、 ϵ_0 为普朗克常量和真空介电常数; x 为分子间距离。由式(2)和式(6)可知,分子间距离的增大将使分子间的色散作用能迅速增加,分子间的色散作用增强。另外,分子间的接触面积也会影响色散作用的强弱,二者的接触面积越大则色散作用越强。为此,计算径向分布函数(RDF)和烷烃分子的弯曲度,用以分析结构对烷烃–scCO₂ 体系色散作用的影响。

响。

RDF 是对某基团周围其他基团在壳层局部分布的描述,指在距离中心粒子为 r 处出现另一种粒子的概率密度相对于平均分布概率密度的比值,能够反映原子间结合强度随距离的变化。图 5 为平衡后烷烃与 scCO_2 间 C-C 的 RDF 曲线。可以看出,随烷烃链长的增加,RDF 第一峰、谷的位置不变,分别位于 $r=4.8 \text{ \AA}$ 和 $r=6.6 \text{ \AA}$,但其峰、谷值均降低,这表明随烷烃链长的增加,烷烃分子与 CO_2 作用的距离未发生明显变化,但烷烃油滴内部分子接触 CO_2 的概率和烷烃分子周围 CO_2 的配位数均减小,导致烷烃与 scCO_2 间的色散作用随链长的增加而减弱,不利于长链烷烃在 scCO_2 间中的溶解。

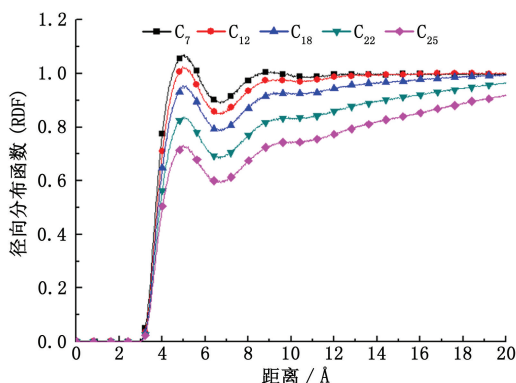


图 5 C—C 径向分布函数

Fig. 5 Radical distribution function of C—C

为考察分子的弯曲变形情况,提取烷烃链的末端距并定义弯曲度以表征烷烃的弯曲程度:

$$\chi = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (7)$$

其中, χ 表示烷烃链的弯曲度; l 为烷烃链末端距; l_0 为烷烃自由伸展时的末端距。

图 6 为烷烃分子在 scCO_2 中溶解平衡后的弯曲度概率分布。可以看出,烷烃分子的弯曲度峰位随烷烃链长的增大而减小,说明在 CO_2 的作用下短链烷烃分子易于伸展,而长链烷烃分子的伸展则比较困难。短链烷烃分子在 scCO_2 中的弯曲幅度较小,烷烃分子间的缠结程度低,同时短链烷烃分子量较低,烷烃与烷烃之间的色散作用较弱,则短链烷烃易于向 scCO_2 中溶解;长链烷烃分子在 scCO_2 中的弯曲幅度较大,烷烃分子间的缠结程度较高,如图 7 所示,位阻效应使得长链烷烃与 CO_2 的接触面积小而导致二者之间的色散作用较弱,烷烃与烷烃之间的色散作用较强,则长链烷烃难于向 scCO_2 中溶解。

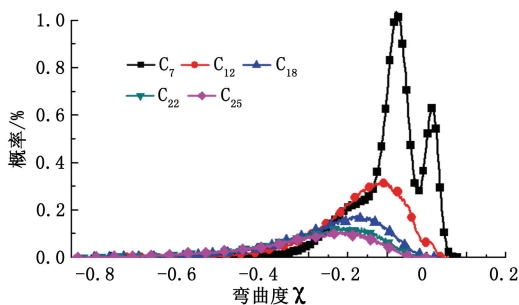


图 6 平衡构型中烷烃分子弯曲度的概率分布

Fig. 6 Probability distribution of tortuosity for alkane molecules in equilibrium structure configuration

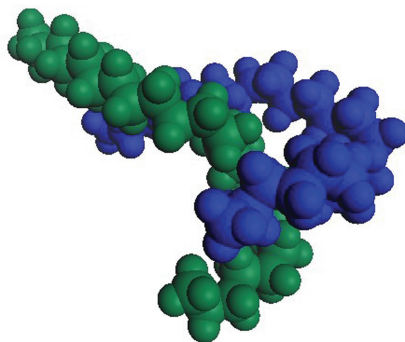


图 7 C_{25} 分子间弯曲缠结构型图

Fig. 7 Snapshot of configuration for binding of two C_{25} molecules

3 结 论

(1) 烷烃在 scCO_2 中的溶解能力随其链长的增加而逐渐降低。链长小于 18 时,烷烃易溶于 scCO_2 ;链长大于 18 时, scCO_2 对烷烃的溶解能力较弱。

(2) 色散作用在烷烃溶于 scCO_2 的过程中起决定作用,烷烃与 CO_2 之间的色散作用随烷烃链长的增加而减弱,色散作用的强弱导致了不同链长的烷烃在 scCO_2 中的溶解能力不同。

(3) CO_2 与短链烷烃分子接触的概率较大,而长链烷烃由于分子间的位阻效应,易产生分子弯曲变形导致溶解能力降低,导致了烷烃与 CO_2 之间色散作用强弱的不同。

参考文献:

- [1] SIAGIAN U W, GRIGG R B. The extraction of hydrocarbons from crude oil by high pressure CO_2 [R]. SPE 39684, 1998.
- [2] YANG Zihao, LI Mingyuan, PENG Bo, et al. Dispersion property of CO_2 in oil(ii): volume expansion of CO_2 + organic liquid at near-critical and supercritical conditions of

- CO₂[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, 57(3):882-889.
- [3] 李孟涛,单文文,刘先贵,等. 超临界二氧化碳混相驱油机制实验研究[J]. 石油学报,2006,27(3):80-83.
LI Mengtao, SHAN Wenwen, LIU Xiangui, et al. Laboratory study on miscible oil displacement mechanism of supercritical carbon dioxide[J]. Acta Petrolei Sinica, 2006,27(3):80-83.
- [4] KUCHTA B, FIRLEJ L, MARZEC M, et al. Modeling of adsorption in pores with strongly heterogeneous walls: parametric lattice-site wall model[J]. Adsorption, 2008, 14(2/3):201-205.
- [5] DE LARA L S, MICHELON M F, MIRANDA C R. Molecular dynamics studies of fluid/oil interfaces for improved oil recovery processes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012,116(50):14667-14676.
- [6] HEADEN T F, BOEK E S. Molecular dynamics simulations of asphaltene aggregation in super-critical carbon dioxide with and without limonene[J]. Energy Fuels, 2011,25(2):503-508.
- [7] LU L, BERKOWITZ M L. Molecular dynamics simulation of a reverse micelle self assembly in supercritical CO₂[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004,126(33):10254-10255.
- [8] SUN H, REN P, FRIED J R. The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes[J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 1998,8(1/2):229-246.
- [9] YANG Jie, REN Yi, TIAN Anmin, et al. COMPASS force field for 14 inorganic molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, NO, CO, CO₂, NO₂, CS₂, and SO₂, in liquid phases[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000,104(20):4951-4957.
- [10] MARTIN M G. Comparison of the AMBER, CHARMM, COMPASS, GROMOS, OPLS, TraPPE and UFF force fields for prediction of vapor-liquid coexistence curves and liquid densities[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 241(1):50-55.
- [11] ZHONG Jie, WANG Xiao, DU Jianping, et al. Combined molecular dynamics and quantum mechanics study of oil droplet adsorption on different self-assembly monolayers in aqueous solution[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013,117(24):12510-12519.
- [12] BIZET S, GALY J, GERARD J. Molecular dynamics simulation of organic-inorganic copolymers based on methacryl-POSS and methyl methacrylate[J]. Polymer, 2006,47(24):8219-8227.
- [13] WANG Xiaoyan, INT V P J, LU Ying, et al. A molecular simulation study of cavity size distributions and diffusion in para and meta isomers[J]. Polymer, 2005,46(21):9155-9161.
- [14] 陈正隆,徐为人,汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2007:67-88.
- [15] ANDERSEN H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. The Journal of Chemical Physics, 1980,72(4):2384-2393.
- [16] VERLET L. Computer "experiments" on classical fluids (i): thermodynamical properties of lennard-jones molecules[J]. Physical Review, 1967,159(1):98-103.
- [17] NORBERG J, NILSSON L. On the truncation of long-range electrostatic interactions in DNA[J]. Biophysical Journal, 2000,79(3):1537-1553.
- [18] LEACH A R. Molecular modeling principles and applications[M]. London: Pearson Education, 2001:327-330.
- [19] HANSEN C M. The universality of the solubility parameter[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1969,8(1):2-11.
- [20] MARCUS Y. Are solubility parameters relevant to supercritical fluids[J]. The Journal of Super-critical Fluids, 2006,38(1):7-12.
- [21] BARTON A F M. Solubility parameters[J]. Chemical Reviews, 1975,75(6):731-753.
- [22] HANSEN C M. Hansen solubility parameters: a user's handbook[M]. Boca Raton: CRC Press, 2007:55-56.
- [23] 吕涯,闫凯,孙磊. 应用三维溶解度参数球形模型研究柴油中正构烷烃的分离[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2010,36(6):755-759.
LÜ Ya, YAN Kai, SUN Lei. *N*-alkanes deposition from diesels by three-dimensional solubility parameters sphere model[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Sciences), 2010,36(6):755-759.
- [24] HIEMENZ P, RAJAGOPALAN R. Principles of colloid and surface chemistry[M]. New York: CRC Press, 1997:474.

(编辑 刘为清)