

研究简报

高压乙醇中的无限稀释扩散系数： 实验测定与模型评价

张宝泉 楚彩云 刘秀凤 李永丹
(天津大学化工学院, 天津 300072)

关键词 高压乙醇 扩散系数 Taylor分散技术 苯 甲苯 萘 吡啶 对硝基苯胺
中图分类号 TQ 223.12 文献标识码 A 文章编号 0438-1157 (2004) 07-1196-05

INFINITE DIFFUSION COEFFICIENTS IN HIGH-PRESSURE ETHANOL: EXPERIMENTAL MEASUREMENT AND MODEL EVALUATION

ZHANG Baoquan, CHU Caiyun, LIU Xiufeng and LI Yongdan

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract The infinite diffusion coefficients of benzene, toluene, naphthalene, pyridine and *p*-nitroaniline in ethanol were measured by Taylor dispersion technique under 313—473 K and 0—16 MPa. The measurement accuracy of the established apparatus was first checked. The measured diffusion coefficient of the five organic solutes in ethanol did not change with pressure at low temperature, but it was significantly reduced with pressure increase when the temperature is higher than 373 K. Of the correlations available for polar solvents, the modified Wilke-Chang equation, the Yang-Zhang equation as well as the He-Yu equation were used to calculate the infinite diffusion coefficient. At low temperature, the three equations all agreed well with experimental results for both polar and non-polar solutes. However, the prediction accuracy was decreased sharply when the temperature was higher than 373 K, where the association factor of the solvent was varied with temperature as well as pressure.

Keywords high-pressure ethanol, diffusion coefficient, Taylor dispersion technique, benzene, toluene, naphthalene, pyridine, *p*-nitroaniline

引 言

到目前为止, 液体、高压液体和超临界流体的扩散系数实验数据仍相当匮乏^[1~5]. 在理论预测方面, 由于液体和超临界流体分子间相互作用的复杂性, 现有的计算模型呈现多种表达形式, 差异颇大. 对于极性溶剂, 已有的预测方程更不理想. 经

典的 Wilke-Chang 关联式及后续的各种修正方程最为常见^[6, 7], 随后的几年中, 杨晓宁等根据统计力学分布函数和 Eyring 绝对速率理论提出了 Yang-Zhang 方程^[8]、何潮洪等根据自由体积理论提出了 He-Yu 方程^[9]. 近年来, 很多研究者还试图利用分子动力学模拟或通过溶液微观结构预测扩散系数^[10~12].

2004-02-18 收到初稿, 2004-04-09 收到修改稿.

联系人及第一作者: 张宝泉, 男, 42岁, 教授, 博士.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 20076033).

Received date: 2004-02-18.

Corresponding author: Prof. ZHANG Baoquan. E-mail: bqzhang@tju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20076033).

乙醇作为一种很有希望的高效绿色溶剂, 在食品、医药和化工等领域中的应用潜力巨大^[13,14]. 本文将通过实验测定非极性溶质和极性溶质在高压乙醇中的无限稀释扩散系数, 考察温度和压力等因素对扩散系数的影响, 并对 Wilke-Chang、Yang-Zhang 和 He-Yu 3 种计算模型进行评价.

1 理论关联

1.1 Wilke-Chang 方程

Wilke-Chang 方程首先以半经验的形式出现^[5]

$$D_{21} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi M_2)^{0.5} T}{\mu_1 V_{2b}^{0.6}} \quad (1)$$

式中 ϕ 为缔合因子, 取决于溶剂本身的特性. 如果乙醇作为溶剂, 其值取为 1.5.

对于非缔合体系, Wilke-Chang 方程的计算误差在 10% 以内^[5]. 对于乙醇体系的缔合因子, 无论使用 Wilke 和 Chang 推荐的 1.5 还是使用 Lulis 和 Ratcliff^[15] 建议的 3.3, 计算误差颇大. 范益群等^[6] 建议使用 Sun 和 Chen^[16] 通过自由体积理论推导出来的缔合因子与温度关系式

$$\phi(T) = 3.97 - 3.92 \times 10^{-3} T \quad (2)$$

1.2 Yang-Zhang 方程

根据统计力学分布函数和 Eyring 绝对速率理论, 杨晓宁等建立了计算极性溶剂中无限稀释扩散系数的模型方程^[8]

$$D_{21} = \frac{a + b \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^x + c \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^y}{\mu_1 V_1^{1/3}} T \left(\frac{\phi M_1}{M_2}\right)^z \times 10^{-5} \quad (3)$$

模型参数的取值可通过文献获得^[8]. 对于极性溶剂 (甲醇除外), 缔合因子 ϕ 取为 3.52.

1.3 He-Yu 方程

根据自由体积理论, He-Yu 推出了计算在近临界和超临界条件无限稀释扩散系数的预测方程^[9]

$$D_{21} = A \times 10^{-9} \sqrt{\frac{T}{M_2}} \exp\left(-\frac{\gamma V^*}{V_1 - 0.23V_{c1}}\right) \quad (4)$$

其中

$$\gamma V^* = 0.3887V_{c1}$$

$$A = 14.882 + 5.908k + 2.0821k^2$$

$$k = \frac{T_{c1} V_{c1}}{1000 M_1}$$

与前面两个方程不同, He-Yu 方程并没有引入缔合因子. 溶剂在高压下的体积通过修正的 Chang-Zhao 方程求得^[17].

2 实验部分

2.1 实验原理

到目前为止, 测定稠密流体扩散系数的实验方法有 Taylor 分散法、隔膜池法、光散射法和核磁共振法等^[2]. 其中 Taylor 分散法测定速度快、操作方便, 由于便于实现高压和超临界条件, 已被广泛用于测定高压液相和超临界流体的扩散系数.

当溶质以脉冲形式注入层流流动的溶剂中, 由于分子扩散作用, 溶质在溶剂中不断分散. 如果在系统下游检测溶质浓度随时间的变化, 通过 Taylor-Aris 分散理论可以获得溶质的扩散系数^[18]

$$D_{21} = \frac{U}{4} \left[H - \left(H^2 - \frac{r^2}{3} \right)^{1/2} \right] \quad (5)$$

其中色谱理论板高为 $H = \frac{LW_{1/2}^2}{5.545t_r^2}$

因此, 可以根据实际测量出的半峰宽 $W_{1/2}$ 和保留时间 t_r 获得相应的扩散系数.

2.2 实验装置和试剂

实验装置包括高压液相泵、稳压与调压系统、扩散单元和色谱检测等 4 个部分. 文献 [18] 已对实验流程和各部分功用进行了详细描述. 系统的额定压力为 27 MPa. 此外, 为了消除二次流对扩散系数测定的影响, 扩散管弯曲成直径为 32 cm 的圆环, 圆环直径与管内径之比大于 400, 远大于消除二次流需要的比值^[19]. 系统出口的溶质浓度曲线由变波长紫外可见检测器 (Agilent 1100) 测定, 并由色谱工作站采集, 得到半峰宽和保留时间. 实验过程中, 无水乙醇的流量保持在 $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 以使流体流动控制在层流区. 此外, 同一操作条件, 重复测定 3 次以上. 实验用化学试剂、纯度以及来源如表 1 所示.

Table 1 Reagents and physical properties

Reagent	Composition/ %	Pure grade	Sources
ethanol	≥99.7	analytical	Tianjin Chemical Reagent Company, Ltd
benzene	≥99.5	analytical	Chemical Reagent Factory, Nankai University
toluene	≥99.5	analytical	Second Chemical Reagent Factory, Tianjin
naphthalene	≥99.5	analytical	Second Chemical Reagent Factory, Tianjin
pyridine	≥99.0	chemical	Second Chemical Reagent Factory, Tianjin
p-nitroaniline	≥99.5	analytical	Shanghai Sansi Reagent Company, Ltd

Table 2 Comparison between measured diffusion coefficients and literature data

Solute	Temperature/°C	Pressure/MPa	Density/kg · cm ⁻³	$D_{21} \times 10^9 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		Deviation/%
benzene	60	0	767	3.11 ^[7]	3.22	-3.5
toluene	60	0	767	2.94 ^[7]	3.17	-7.8
naphthalene	100	0.33	716	4.44 ^[16]	4.33	2.5
naphthalene	150	6.18	649	8.17 ^[16]	7.76	5.0
naphthalene	243	16.0	567	18.2 ^[16]	17.8	2.2

3 实验结果与讨论

3.1 测定方法检验

对于二元乙醇溶液，只有 Sun-Chen^[16] 和范益群等^[7]公开发表的扩散系数实验数据。对于文献已有的苯、甲苯和萘的无限稀释扩散系数，测定值与文献数据的对比结果如表 2 所示，两者的平均偏差为 4.2%。

3.2 实验结果与讨论

在 40~200°C 和 0~16 MPa 范围内，实验测定了苯、甲苯、萘、吡啶和对硝基苯胺等 5 种有机物在乙醇中的无限稀释扩散系数，实验结果如表 3 所示。此外，为了评价 Wilke-Chang、Yang-Zhang

和 He-Yu 方程对乙醇溶液的适用性，使用上述关联方程对 5 种有机物在乙醇中的扩散系数进行了计算，计算值与实验测定值的相对误差也列于表 3 中。

无论非极性溶质还是极性溶质，低温下其扩散系数随压力变化非常小。当温度高于 100°C 时，扩散系数随压力的变化趋于显著。此外，扩散系数随温度变化显著，随着压力的增加，温度对扩散系数的影响逐渐减弱。在本实验的温度和压力条件下，苯在乙醇中的扩散系数最大，对硝基苯胺的最小。在目前公开发表的文献中，还没有发现吡啶和对硝基苯胺在乙醇中无限稀释扩散系数的实验数据。

Table 3 Infinite diffusion coefficients in ethanol at various temperatures and pressures

T /°C	P /MPa	$D_{21} \times 10^9 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$																			
		Benzene				Toluene				Naphthalene				Pyridine				<i>p</i> -Nitroaniline			
		Exp.	W-C ^①	Y-Z ^①	H-Y ^①	Exp.	W-C	Y-Z	H-Y	Exp.	W-C	Y-Z	H-Y	Exp.	W-C	Y-Z	H-Y	Exp.	W-C	Y-Z	H-Y
40	0.52	2.363	-6.5	5.5	-11.6	2.314	-18.3	-6.8	-20.2	2.031	-14.6	0.59	-16.1	1.962	6.3	13.2	0.64	1.700	17.2	29.1	8.4
	1.52	2.368	-3.9	8.6	-9.1	2.288	-18.7	-7.2	-20.7	2.093	-14.9	0.22	-16.5	1.923	5.1	12.1	-0.45	1.659	19.9	<u>32.1</u>	10.9
	2.53	2.291	-3.9	8.6	-9.1	2.286	-16.1	-4.2	-18.1	2.094	-13.5	2.0	-15.0	1.872	10.1	17.4	4.2	1.669	17.7	29.8	8.9
	3.53	2.282	-3.6	8.9	-8.8	2.236	-12.4	0.04	-14.5	2.020	-12.2	3.5	-13.8	1.897	14.5	22.2	8.4	1.587	18.7	<u>30.9</u>	9.8
	4.54	2.264	-2.6	10.1	-7.9	2.195	-13.9	-1.7	-16.0	1.925	-11.1	4.9	-12.7	1.873	13.2	20.8	7.2	1.518	19.7	<u>32.1</u>	10.7
	5.54	2.231	-1.2	11.7	-6.5	2.157	-12.9	-0.44	-14.9	1.950	-10.9	5.1	-12.5	1.848	9.6	17.0	3.8	1.529	20.3	<u>32.7</u>	11.2
	6.56	2.190	-1.4	11.5	-6.7	2.142	-13.5	-1.1	-15.5	1.918	-9.8	6.3	-11.5	1.832	13.0	20.6	7.0	1.572	22.0	<u>34.5</u>	12.8
	7.56	2.183	0.51	13.6	-4.9	2.109	-11.1	1.6	-13.2	1.922	-9.4	6.9	-11.0	1.799	18.0	25.9	11.7	1.519	24.4	<u>37.2</u>	15.0
	8.57	2.134	1.2	14.4	-4.3	2.089	-10.6	2.1	-12.7	1.863	-8.0	8.4	-9.7	1.757	20.0	28.0	13.6	1.448	25.0	<u>37.9</u>	15.7
	9.57	2.111	2.0	15.3	-3.5	2.050	-9.7	3.1	-11.9	1.846	-7.8	8.7	-9.5	1.740	14.6	22.2	8.5	1.418	26.7	<u>39.7</u>	17.2
	10.58	2.086	2.1	15.3	-3.4	2.037	-9.6	3.2	-11.8	1.820	-7.4	9.2	-9.0	1.710	11.9	19.3	5.9	1.480	25.4	<u>38.2</u>	16.0
	11.59	2.077	-1.1	11.6	-6.5	2.019	-8.9	3.9	-11.1	1.812	-7.1	9.4	-8.8	1.712	16.2	23.9	10.1	1.509	25.4	<u>38.2</u>	16.0
	12.59	2.136	-6.5	5.5	-11.6	2.005	-18.3	-6.8	-20.2	1.791	-14.6	0.59	-16.1	1.714	6.3	13.2	0.64	1.447	17.2	29.1	8.4
60	0.61	3.191	-1.3	7.8	-5.3	3.135	-16.6	-8.0	-17.4	2.853	-11.9	0.34	-12.2	2.714	9.1	12.4	4.8	2.313	16.2	23.8	9.1
	1.55	3.182	-1.8	7.4	-5.7	3.146	-15.7	-6.9	-16.5	2.909	-12.1	0.19	-12.5	2.753	15.6	19.3	11.1	2.294	16.3	24.0	9.1
	2.54	3.179	0.77	10.3	-3.3	3.137	-14.3	-5.3	-15.1	2.863	-9.7	3.1	-10.0	2.736	9.2	12.7	4.9	2.152	17.1	25.0	9.9
	3.55	3.082	-1.0	8.4	-5.0	3.036	-14.6	-5.5	-15.5	2.801	-9.8	3.0	-10.2	2.701	8.1	11.7	3.8	2.267	17.3	25.4	10.1
	4.56	3.122	2.76	12.6	-1.4	3.025	-13.5	-4.1	-14.3	2.797	-8.2	4.9	-8.6	2.683	11.8	15.7	7.4	2.278	20.2	28.5	12.8
	5.56	2.992	2.6	12.5	-1.5	2.958	-10.9	-1.2	-11.7	2.745	-6.8	6.7	-7.1	2.605	16.5	20.6	11.9	2.191	23.1	<u>31.7</u>	15.5
	6.57	2.982	5.5	15.8	1.3	2.897	-8.8	1.1	-9.7	2.651	-5.8	7.8	-6.2	2.532	17.5	21.7	12.8	2.093	23.0	<u>31.6</u>	15.4
	7.59	2.885	5.4	15.7	1.2	2.853	-9.7	0.19	-10.5	2.580	-6.0	7.7	-6.3	2.522	12.0	16.1	7.6	2.065	24.1	<u>33.0</u>	16.5
	8.61	2.875	8.1	18.7	3.7	2.844	-6.3	4.0	-7.2	2.592	-5.3	8.4	-5.7	2.487	22.4	26.9	17.6	2.155	26.8	<u>35.8</u>	19.0
	9.61	2.791	8.6	19.3	4.3	2.813	-2.8	7.9	-3.7	2.486	-3.7	10.4	-4.0	2.424	29.9	<u>34.6</u>	24.8	1.963	<u>31.2</u>	<u>40.6</u>	23.1
	10.61	2.765	9.9	20.7	5.5	2.752	-4.1	6.5	-5.0	2.386	-0.51	14.0	-0.89	2.332	17.8	22.1	13.1	1.843	29.2	<u>38.4</u>	21.2
	11.62	2.721	11.4	22.4	6.9	2.653	-1.6	9.3	-2.5	2.409	-0.93	13.5	-1.3	2.358	24.8	29.4	19.9	2.023	<u>30.2</u>	<u>39.5</u>	22.2
	12.62	2.673	-1.3	7.8	-5.3	2.653	-16.6	-8.0	-17.4	2.337	-11.9	0.34	-12.2	2.330	9.1	12.4	4.8	1.901	16.2	23.8	9.1

Table 3 (continued)

T /°C	P /MPa	$D_{21} \times 10^9 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$																			
		Benzene				Toluene				Naphthalene				Pyridine				p -Nitroaniline			
		Exp.	W-C ^①	Y-Z ^①	H-Y ^①	Exp.	W-C	Y-Z	H-Y	Exp.	W-C	Y-Z	H-Y	Exp.	W-C	Y-Z	H-Y	Exp.	W-C	Y-Z	H-Y
100	0.33	4.850	18.1	25.2	16.8	4.798	2.3	9.6	4.4	4.327	5.4	16.6	8.2	3.988	<u>56.2</u>	<u>45.6</u>	<u>44.1</u>	3.137	<u>46.3</u>	<u>51.3</u>	<u>42.7</u>
	6.15	4.827	13.7	22.6	12.5	4.709	2.6	11.8	4.8	4.133	2.9	18.8	5.7	3.878	<u>47.9</u>	<u>40.2</u>	<u>36.4</u>	3.175	<u>44.1</u>	<u>51.6</u>	<u>40.6</u>
	10.26	4.646	15.2	25.1	14.0	4.528	4.0	14.2	6.2	3.973	4.3	23.5	7.1	3.752	<u>55.8</u>	<u>48.8</u>	<u>43.7</u>	2.937	<u>45.3</u>	<u>53.9</u>	<u>41.7</u>
	14.20	4.720	10.8	21.0	9.7	4.249	2.1	12.7	4.3	3.957	8.7	<u>31.6</u>	11.6	3.525	<u>58.5</u>	<u>52.1</u>	<u>46.2</u>	2.824	<u>51.2</u>	<u>61.0</u>	<u>47.5</u>
	16.22	4.298	20.4	<u>31.8</u>	19.2	4.089	16.9	29.2	19.3	3.421	11.7	<u>36.8</u>	14.7	2.859	<u>82.7</u>	<u>75.7</u>	<u>68.5</u>	2.424	<u>84.4</u>	<u>96.8</u>	<u>79.9</u>
150	0.33	9.616	6.7	17.6	10.0	9.162	-4.9	5.9	1.1	8.338	-1.1	13.6	5.8	7.831	<u>36.9</u>	<u>32.5</u>	<u>31.5</u>	6.416	<u>33.5</u>	<u>43.5</u>	<u>35.6</u>
	6.15	8.475	14.0	29.8	17.5	8.061	-3.8	10.6	2.3	7.763	5.8	25.7	13.2	8.549	23.3	23.4	18.4	6.705	15.1	27.9	17.0
	10.26	8.674	7.0	24.2	10.3	8.211	-2.8	14.0	3.4	7.379	-0.21	20.8	6.7	7.523	29.5	<u>32.1</u>	24.4	6.134	25.7	<u>42.3</u>	27.7
	14.20	7.980	11.9	<u>34.1</u>	15.3	7.441	-2.8	17.7	3.4	7.098	5.9	<u>32.4</u>	13.3	6.597	<u>62.6</u>	<u>71.2</u>	<u>56.2</u>	4.700	<u>37.9</u>	<u>61.1</u>	<u>40.1</u>
	16.22	6.912	27.0	<u>51.0</u>	<u>30.9</u>	6.616	17.1	<u>40.6</u>	24.5	5.794	17.1	<u>45.2</u>	25.3	5.292	<u>70.3</u>	<u>77.8</u>	<u>63.5</u>	4.413	<u>69.0</u>	<u>96.0</u>	<u>71.7</u>
200	3.51	15.45	<u>68.6</u>	<u>31.3</u>	<u>81.6</u>	15.87	39.0	9.4	<u>54.5</u>	14.48	44.9	15.4	<u>62.0</u>	13.23	<u>77.7</u>	24.3	78.4	12.54	<u>100.6</u>	<u>52.4</u>	<u>113.0</u>
	6.35	14.86	<u>64.5</u>	<u>32.9</u>	<u>77.2</u>	13.78	20.0	-1.9	<u>33.4</u>	15.73	56.6	29.3	<u>75.0</u>	14.71	<u>146.0</u>	<u>74.7</u>	<u>146.9</u>	8.503	<u>69.2</u>	<u>33.4</u>	<u>79.7</u>
	10.23	11.93	<u>90.8</u>	<u>60.0</u>	<u>105.5</u>	11.75	<u>51.1</u>	28.1	<u>68.0</u>	11.64	<u>71.0</u>	<u>46.4</u>	<u>92.2</u>	11.66	<u>208.4</u>	<u>127.4</u>	<u>209.7</u>	6.313	<u>98.8</u>	<u>62.7</u>	<u>111.1</u>
	14.26	10.10	<u>111.4</u>	<u>82.9</u>	<u>127.8</u>	9.018	<u>85.7</u>	<u>62.4</u>	<u>106.5</u>	8.879	<u>108.9</u>	<u>84.3</u>	<u>133.6</u>	7.442	<u>225.9</u>	<u>147.8</u>	<u>227.2</u>	5.605	<u>192.2</u>	<u>146.6</u>	<u>210.3</u>
	16.19	9.669	<u>114.7</u>	<u>88.1</u>	<u>131.3</u>	8.679	<u>103.5</u>	<u>80.2</u>	<u>126.2</u>	7.880	<u>111.1</u>	<u>88.5</u>	<u>136.0</u>	6.979	<u>299.6</u>	<u>207.8</u>	<u>303.5</u>	4.444	<u>202.9</u>	<u>159.0</u>	<u>221.7</u>

① W-C, Y-Z and H-Y represent the average deviation of correlations of Wilke-Chang, Yang-Zhang and He-Yu, respectively.

表 3 的测定结果显示, 在实验温度和压力范围内, 苯和甲苯在乙醇中的无限稀释扩散系数几乎相同. 对于非极性溶质, 计算结果表明 Wilke-Chang 方程、Yang-Zhang 方程和 He-Yu 方程的计算精度差别不大, 在低温下均能很好地预测实验结果. 当温度高于 373 K 时, 3 个预测方程的准确性明显下降. 对于极性溶质, 无论是 Yang-Zhang 方程、He-Yu 方程, 还是 Wilke-Chang 方程, 预测精度均不理想. 正如表 3 所示, 与非极性溶质比较, 预测误差大于 30% 的实验点数 (由下划线标出) 明显增多.

采用 Wilke-Chang 方程计算时, 缔合因子随温度变化. 实际上, 在所研究的温度和压力范围内, 根据扩散系数的实验结果由 Wilke-Chang 反算出的缔合因子在 2.34 和 3.27 之变化, 均小于 Lusi 和 Ratcliff 推荐的 3.3. 在低温条件下, 缔合因子随压力的变化非常小. 而随着温度的提高, 缔合因子随压力有非常明显的变化, 这可能是 Wilke-Chang 方程、Yang-Zhang 方程和 He-Yu 方程在高温下无法使用的主要原因.

4 结 论

在 40~200 °C 和 0~16 MPa 条件下, 实验测定了苯、甲苯、萘、吡啶和对硝基苯胺等 5 种有机物在乙醇中的无限稀释扩散系数. 实验结果表明, 低温条件下扩散系数几乎不随压力变化; 而在高温条件下, 扩散系数随压力变化明显. 无论是非极性

溶质还是极性溶质, 在低温条件下修正的 Wilke-Chang 方程、Yang-Zhang 方程和 He-Yu 方程均能准确预测各溶质在乙醇中的无限稀释扩散系数; 但在高温条件下, 计算精度均有不同程度的下降. 除了温度因素之外, 压力对缔合因子也有很大影响, 这也是导致各模型方程在高压条件下预测精度大幅度降低的主要原因.

符 号 说 明

D_{21} ——溶质 2 在溶剂 1 中的无限稀释扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

H ——理论板高, m

L ——扩散管长度, m

M ——相对分子质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

p ——压力, MPa

RD ——相对误差

r ——扩散管的内半径, m

T ——温度, K

t_r ——保留时间, s

U ——扩散管内平均流速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

V ——摩尔体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

V_{2b} ——常压泡点下溶质的摩尔体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$W_{1/2}$ ——半峰宽, s

γV^* ——摩尔体积参数, $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$

μ ——黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$

ϕ ——缔合因子

下角标

c——临界点

1——溶剂

2——溶质

References

- 1 Bird R B. Five Decades of Transport Phenomena. *AICHE J*, 2004, **50** (2): 273—287
- 2 Cussler E L. Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997
- 3 Zhu Ziqiang (朱自强). Supercritical Fluid Technology——Principles and Applications (超临界流体技术——原理和应用). Beijing: Chemical Industry Press, 2000
- 4 Bueno J L, Suarez J J, Medina I. Experimental Binary Diffusion Coefficients of Benzene and Derivatives in Supercritical Carbon Dioxide and Their Comparison with the Values from the Classic Correlations. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**: 4309—4319
- 5 Fei W Y, Hans J B. Prediction of Diffusivities in Liquids. *Chemical Engineering and Technology*, 1998, **21** (8): 659—665
- 6 Wilke C R, Chang P C. Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions. *AICHE J*, 1955, **1** (2): 264—271
- 7 Fan Yiqun (范益群). Qian Renyuan (钱仁渊), Cheng Mingxiao (程明霄), Shi Meiren (史美仁), Shi Jun (时钧). Measurement of Liquid Diffusion Coefficients for Aromatic Hydrocarbons in Ethanol by Chromatographic Broadening Technique. *J. Chem. Eng. of Chinese Univ.* (高校化学工程学报), 1995, **9** (1): 58—61
- 8 Yang Xiaoning (杨晓宁). Measurement and Analysis of High-pressure Liquid Diffusivity: [dissertation] (学位论文). Tianjin: Tianjin University, 1992
- 9 He C H, Yu Y S. New Equation for Infinite-dilution Diffusion Coefficients in Supercritical and High-temperature Liquid Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37** (9): 3793—3798
- 10 Li Jun (李军), Liu Honglai (刘洪来), Hu Ying (胡英). Mutual Diffusion Coefficient Model Based on Local Composition Concept. *J. Chem. Eng. of Chinese Univ.* (高校化学工程学报), 1998, **12** (4): 313—318
- 11 Xiao Ji (肖吉), Lu Jiufang (陆九芳), Chen Jian (陈健), Li Yigui (李以圭). Molecular Dynamics Simulation for Diffusion Coefficients of Gases in Supercritical Water. *J. Chem. Eng. of Chinese Univ.* (高校化学工程学报), 2001, **15** (1): 6—10
- 12 Yu Y X, Gao G H. Study on Self-diffusion in Water, Alcohols and Hydrogen Fluoride by the Statistical Associating Fluid Theory. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, **179**: 165—179
- 13 Lu J, Boughner E C, Liotta C L, Eckert C A. Near-critical and Supercritical Ethanol as a Benign Solvent: Polarity and Hydrogen-bonding. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, **198**: 37—49
- 14 Zhang Baoquan (张宝泉), Liu Lili (刘丽丽), Lin Yuesheng (林跃生). Advances in Membrane Processes Coupled with Supercritical Fluid Technology. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2003, **23** (5): 9—12
- 15 Lusi M A, Ratcliff G A. Diffusion in Simple-complex Forming Liquid Mixture. *AICHE J*, 1971, **10**: 474—477
- 16 Sun C K J, Chen S H. Tracer Diffusion in Dense Ethanol: A Generalized Correlation for Nonpolar and Hydrogen Bonded Solvents. *AICHE J*, 1986, **32** (8): 1367—1371
- 17 Aalto M M, Keskinen K K. Liquid Densities at High Pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, **166**: 183—205
- 18 Chu Caiyun (楚彩云), Zhang Baoquan (张宝泉), Liu Xiufeng (刘秀凤), Lin Yuesheng (林跃生). Effects of Solvent Polarity on Infinite Diffusion Coefficients in Supercritical Ethanol. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (6): 1021—1023
- 19 Suarez J J, Bueno J L, Medina I. Determination of Binary Diffusion Coefficients of Benzene and Derivatives in Supercritical Carbon Dioxide. *Chem. Eng. Sci.*, 1993, **48** (13): 2419—2427