

CO₂/离子液体体系热力学性质的分子动力学模拟

王伟彬¹ 银建中^{1,*} 孙丽华² 冯恩民²

(¹大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012; ²大连理工大学数学科学学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 超临界 CO₂ 和离子液体(ILs)是两种绿色溶剂. 离子液体可以溶解超临界 CO₂, 而超临界 CO₂ 不能溶解离子液体. 由此设计构成的 CO₂/IL 二元系统, 同时具备了超临界 CO₂ 和离子液体的许多优点: 既可以降低离子液体的粘度, 还便于相分离, 是新型的耦合绿色溶剂. 其物理化学性质对于设计反应、分离等过程非常重要. 因此, 本文以 CO₂/IL 二元系统为研究对象, 通过选择合适的分子力场和系综, 运用分子动力学(MD)模拟方法研究了 CO₂/[bmim][PF₆]₂、CO₂/[bmim][NO₃]₂ 等体系的热力学性质. 结果表明, CO₂ 对 ILs 膨胀度的影响非常小, 当 CO₂ 摩尔分数为 0.5 时, ILs 膨胀仅为 15%. CO₂/ILs 的扩散系数远小于 CO₂ 膨胀甲醇、乙醇溶液的扩散系数. 随着 CO₂ 含量的增加, ILs 的扩散系数提高, 粘度显著下降, 表明 CO₂ 能有效地改善 ILs 扩散性, 减小其粘度. 因此 CO₂ 可用以改善离子液体溶剂体系的传递特性, 增强反应分离过程在其中的进行.

关键词: 离子液体; 超临界二氧化碳; 热力学平衡; 输运性质; 分子模拟

中图分类号: O641

Molecular Dynamics Simulation of Thermodynamic Properties for CO₂/Ionic Liquid Systems

WANG Wei-Bin¹ YIN Jian-Zhong^{1,*} SUN Li-Hua² FENG En-Min²

(¹School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning Province, P. R. China;

²School of Mathematical Sciences, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: Supercritical carbon dioxide and ionic liquids(ILs) are two kinds of green solvents. Supercritical carbon dioxide can be dissolved in ionic liquids, but ionic liquids cannot be dissolved in supercritical carbon dioxide. CO₂/IL binary systems, therefore, have many advantages for supercritical carbon dioxide and ILs such as decreasing the viscosity of ILs and easy phase separations. It is a new kind of coupled green solvent. Its physical chemical properties are very important for the design of reaction and separation processes. The CO₂/IL binary systems (CO₂/[bmim][PF₆]₂ and CO₂/[bmim][NO₃]₂) were selected as model compounds and the thermodynamic properties of these systems were simulated by molecular dynamics simulation method with available molecular force field parameters and ensembles. Results show that the ILs expanded only 15% at a CO₂ molar fraction of 0.5. The diffusion coefficients of CO₂/ILs are much smaller than those of CO₂/methanol and CO₂/ethanol systems. With the content of CO₂ increasing, the diffusion coefficients of the ILs increased while their viscosities decreased significantly. These results indicate that CO₂ can effectively overcome the shortcomings of ILs that have poor diffusion coefficients and high viscosities. We conclude that CO₂ can improve the transport properties of ionic liquid solvent systems and enhanced the reaction and separation processes in these systems.

Key Words: Ionic liquid; Supercritical carbon dioxide; Thermodynamic equilibrium; Transport property; Molecular simulation

Received: April 17, 2009; Revised: July 1, 2009; Published on Web: August 18, 2009.

*Corresponding author. Email: jzyin@dlut.edu.cn; Tel: +86-411-39893695.

The project was supported by the Program for Talents and "Math+X" Subject Construction Fund of Dalian University of Technology, China. 大连理工大学人才基金和“数学+X”学科建设基金资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

随着人类对环境保护意识的提高, 现代化工单元操作要求对环境无污染以及操作过程的集成. 目前公认的绿色溶剂主要有: 超临界流体 (supercritical fluids, SCFs)、室温离子液体 (room-temperature ionic liquids, RTILs)、水和二氧化碳膨胀液体 (CO₂-expanded liquids, CXLs)^[1,2]. 超临界二氧化碳 (SCCO₂) 和离子液体 (ILs) 这两种绿色溶剂已在反应和分离应用方面取得了一定进展. 用 SCCO₂ 从 ILs 中萃取有机物, 使 CO₂ 和 ILs 结合应用于绿色化学成为可能^[3], 这种含有 CO₂/ILs 的反应分离耦合过程符合未来清洁生产的发展方向^[4,5]. Brennecke^[6] 和 Han^[7] 等做了大量 CO₂/ILs 相行为实验, 丰富了化学热力学的基础数据. 与此同时, ILs 以及 CO₂/IL 系统的分子模拟方法研究也逐步展开. Maginn 等^[8] 建立了 1-丁基-3-甲基咪唑六氟化硼 ([bmim][PF₆]) 的原子力场, 用蒙特卡罗 (MC) 方法研究在 298–343 K 范围内, [bmim][PF₆] 的密度、等温压缩以及体积膨胀率, 模拟结果与实验值比较接近. 还模拟了 ILs 吸收 CO₂ 的亨利常数和无限稀释焓、熵值. 通过径向分布函数分析了 ILs 的局部结构信息. Maurer 等^[9] 用 NPT-Gibbs 系综蒙特卡罗 (NpT-GEMC) 方法模拟了在 293–393 K 范围内, 压力最高达到 9 MPa 时, CO₂、CO 和 H₂ 在 [bmim][PF₆] 中的溶解度. 汪文川等^[10] 采用 Widom 粒子插入法预测了 CO₂ 等五种气体在多种咪唑类离子液体中的溶解度.

由于文献[8,9]中对两种咪唑阳离子的离子液体 ([bmim][PF₆] 和 [bmim][NO₃]) 的研究比较多, 所以本文选择这两种咪唑阳离子与 CO₂ 形成的二元体系为考察对象, 用 MD 方法考察上述体系的平衡性质. 此外, 溶解 CO₂ 的 ILs 粘度和扩散性是研究者普遍关心的问题. ILs 的粘度容易测量, 但是扩散性不易测定, 虽然 CO₂ 在 ILs 的扩散系数可以用 Hou 和 Baltus^[11] 提出的瞬时薄液膜方法测定, 但该方法局限在低压情况下 (0.1–0.2 MPa), 此时 ILs 中的 CO₂ 被认为是无限稀释状态. 本文利用分子模拟优势, 考察 ILs 随 CO₂ 含量增加的情况下输运性质的变化.

1 模拟条件

1.1 IL 力场参数

本文的咪唑阳离子 bmim⁺ 力场参数取自 Wang 等^[12] 开发的力场 (LHW), 该力场是在 AMBER 力场^[13] 的基础上优化的, 属于全原子力场 (all-atom force field, AA). 其结构和原子符号如图 1 所示. 目前, 已有许

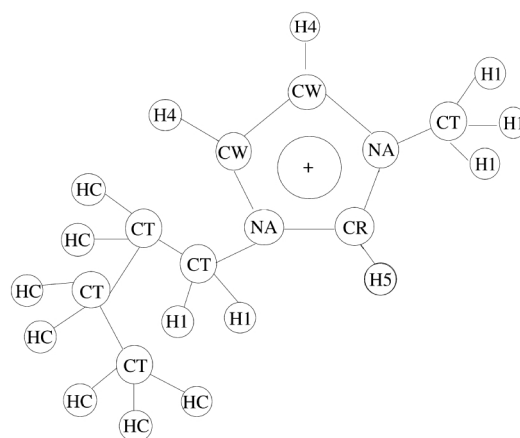


图 1 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子的结构和符号示意图^[12]
Fig.1 Schematic structure and atom type notations for 1-butyl-3-methylimidazolium cation (bmim)^[12]

多学者开发了全原子的 IL 力场参数^[12,14–20], 见表 1.

AMBER 力场键作用包括键伸缩能 E_r , 键角弯曲能 E_θ , 键扭转能 E_ϕ , 总表达式如下:

$$E_{\text{bond}} = \sum_r K_r (r - r_0)^2 + \sum_\theta K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\phi \frac{K_\phi}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \quad (1)$$

式中 K_r , K_θ 和 K_ϕ 为校正参数, r 为原子半径, θ 为键角参数, r_0 和 θ_0 为初始值, ϕ 为扭转角参数, γ 为二面角, n 为整数.

非键作用包括范德华能 E_{ij} 和库仑能 E_{elec} , 其中范德华相互作用采用 Lennard-Jones 12-6 函数:

$$E_{\text{nonbond}} = \sum_{i < j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\delta_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\delta_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

式中 ϵ_{ij} 和 δ_{ij} 为 Lennard-Jones 参数, 由 Lorentz-Berthelot 混合规则得到. q_i 和 q_j 为不同原子的电荷, r_{ij} 为这两个原子之间的距离. 文中选用的 IL 力场参数列于表 2.

表 1 已开发的离子液体力场模型^[12,14–20]

Table 1 Available and proposed force field models^[12,14–20] for ionic liquids

Model	Cation	Anion
MM ^[14]	bmim ⁺	PF ₆ ⁻
HPLB ^[15]	mmim ⁺ , emim ⁺	Cl ⁻ , PF ₆ ⁻
ABS ^[16,17]	emim ⁺ , bmim ⁺	AlCl ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻
MSB ^[18]	bmim ⁺	PF ₆ ⁻
CLDP ^[19]	amim ⁺	PF ₆ ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻
LHW ^[12]	dmim ⁺ , emim ⁺ , bmim ⁺	PF ₆ ⁻ , BF ₄ ⁻
MBM ^[20]	bmim ⁺	PF ₆ ⁻ , NO ₃ ⁻

bmim⁺: 1-butyl-3-methylimidazolium; mmim⁺: 1-methyl-3-methylimidazolium; emim⁺: 1-ethyl-3-methylimidazolium; amim⁺: 1-allyl-3-methylimidazolium; dmim⁺: 1-decyl-3-methylimidazolium

1.2 CO₂的力场参数

对于 CO₂ 这类小分子的力场参数发展得较为完善,常用的模型或力场包括 EPM(elementary physical model)^[21], EPM2^[21], EPM2M^[22], COMPASS^[23], 以及 TraPPE-EH^[24]力场等. 本文的 CO₂ 用 Houndonougbo 等^[25]对 EPM 改进的力场参数,其非键力场参数见表2.

1.3 模拟方法

由于 IL 分子量较大,纯 IL 的模拟由 100 个阳离子和 100 个阴离子构成,CO₂/IL 混合溶液的模拟则根据 CO₂ 在 IL 中的溶解度,在阴、阳离子分别为 100 个的模型中增加 CO₂ 分子数,如 100 个阴、阳离子对和 10 个 CO₂ 分子代表溶解 10%(摩尔分数,下同)CO₂ 的 IL 溶液. 原子之间的范德华力截断半径为 155 nm,库仑力采用 Ewald 加和. 模拟过程分为两部分,NPT 系综用来平衡所考察的系统,平衡结束后用 NVE 系综对体系进行统计. 在 NPT 系

表 2 ILs^[12]和 CO₂^[25]体系的非键力场参数

Table 2 Nonbond force field parameters for ILs^[12] and CO₂^[25]system

	Atom	δ/nm	$\varepsilon/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	q/e
bmim ⁺	CR	0.3400	0.3598	-0.0055
	NA(m)	0.3250	0.7113	0.0596
	NA(a)	0.3250	0.7113	0.0682
	CW	0.3400	0.3598	-0.1426
	CW(a)	0.3400	0.3598	-0.2183
	H4	0.2511	0.0628	0.2340
	H4(a)	0.2511	0.0628	0.2633
	H5	0.1782	0.0628	0.2258
	CT(m)	0.3400	0.4577	-0.0846
	H1	0.2471	0.0657	0.1085
	CT(a1)	0.3400	0.4577	-0.0153
	H1	0.2471	0.0657	0.0796
	CT(a2)	0.3400	0.4577	0.0107
	HC	0.2650	0.0657	0.0204
	CT(a3)	0.3400	0.4577	0.0309
	HC	0.2650	0.0657	0.0157
CT(a4)	0.3400	0.4577	-0.0713	
HC	0.2650	0.0657	0.0294	
PF ₆ ⁻	P	0.3742	0.8368	0.7562
	F	0.3118	0.2552	-0.2927
NO ₃ ⁻	N	0.3060	0.3380	0.9500
	O	0.2770	0.6100	-0.6500
CO ₂	C	0.2757	0.2338	0.6510
	O	0.3033	0.6691	-0.3255

The letter in parentheses indicates that the atom is located close to the methyl (m) or alkyl (a) side. ε and δ represent Lennard-Jones parameters, which are obtained using the Lorentz-Berthelot combining rules; and ε is the traditional well-depth, δ is the distance between two atoms when the energies of these two atoms are zero.

综模拟时,温度采用 Andresen 控制(本文中为 313.15 K),压力采用 Berendsen 控制. 模拟时间步长 2 fs,模拟步数 500 ps,其中前 200 ps 用来使体系平衡,后 300 ps 用来统计体系的热力学性质.

2 模拟结果与讨论

2.1 热力学平衡性质

模拟考察 CO₂/[bmim][PF₆]和 CO₂/[bmim][NO₃]在气液相平衡(VLE)时的热力学性质,需要知道 CO₂ 在 ILs 相平衡的溶解度. 本文使用的 CO₂/[bmim][PF₆]溶解度数据采用 Han 等^[7]测定的实验值,CO₂/[bmim][NO₃]采用 Brennecke 等^[6]测定的实验值.

由于 ILs 的分子量远大于 CO₂ 的分子量,因此用摩尔体积表达溶液的密度,模拟值与实验值^[6,7]比较如图 2 所示. 从图中知,随着 ILs 溶解 CO₂ 的量的增加,体系的摩尔体积下降,模拟值与实验值非常接近,说明 CO₂ 和 ILs 的力场参数比较合适.

一般当高压釜中的溶剂在大气压 p^0 和温度 T 时的体积用 $V(p^0, T)$ 表示;在相同的温度时,气体反溶剂溶入液相,达到平衡时的状态为 p 和 T ,此时的体积将因溶解气体而膨胀,用 $V(p, T)$ 表示. 相对体积膨胀度由下式定义

$$\Delta V = \frac{V(p, T) - V(p^0, T)}{V(p^0, T)} \times 100\% \quad (3)$$

用式(3)考察 CO₂/IL 体系体积膨胀度,图 3 是 ILs 溶解 CO₂ 后的体积膨胀变化,与一般的有机溶液显著不同的是,ILs 溶解 CO₂ 后体积变化不明显,如溶解 50% CO₂ 的 ILs,体积仅膨胀 15%,而溶解 50% CO₂ 的甲醇和乙醇溶液,体积膨胀约 100%^[26].

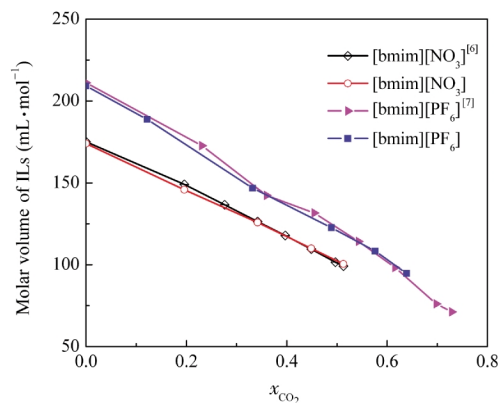


图 2 313.15 K 时 ILs 的摩尔体积随 CO₂ 摩尔分数(x)的变化

Fig.2 Molar volume of ILs as a function of CO₂ molar fraction (x) at 313.15 K

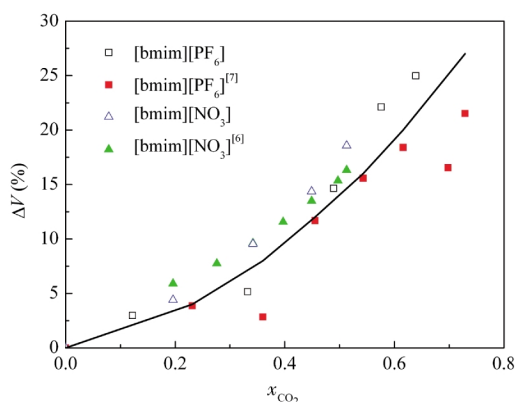


图3 313.15 K 时 ILs 相对体积膨胀度(ΔV)随 CO_2 摩尔分数的变化

Fig.3 Relative volume expansion (ΔV) of ILs as a function of CO_2 molar fraction at 313.15 K

2.2 输运性质

自扩散是宏观平衡条件下分子的移动过程,与布朗运动类似.平衡分子动力学模拟法计算输运性质有两种方法,即 Einstein 法和 Green-Kunbo 法^[27].其中 Einstein 法计算自扩散系数,根据三维爱因斯坦方程有

$$D_s = \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (4)$$

其中 $|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2$ 为分子质心的均方位移(MSD):

$$\begin{aligned} \text{MSD} &= |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \\ &= \frac{1}{NN_t} \sum_{m=1}^N \sum_{t_0}^{N_t} |\mathbf{r}_m(t+t_0) - \mathbf{r}_m(t_0)|^2 \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $\mathbf{r}_m(t)$ 为粒子 m 在时间 t 时的位置, N 为系统中分子总数.

图4是温度为313.15 K时,ILs和 CO_2 的扩散系数随 CO_2 摩尔分数的变化,因为 CO_2 /ILs的组成是在平衡条件下(VLE),因此图中的压力范围从0.1 MPa到10 MPa.IL由阴、阳离子构成,因此ILs的扩散系数取阴离子和阳离子扩散系数的平均值.从图中单位的数量级看,ILs的扩散系数数量级为 $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,而 CO_2 的扩散系数数量级为 $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,两者远小于在一般膨胀液体中的扩散系数数量级($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).模拟 CO_2 的扩散系数数量级与Hou和Baltus^[11]测定的实验值数量级一致.在CXLs中, CO_2 扩散系数是甲醇和乙醇扩散系数的2倍左右,而在 CO_2 /ILs系统中, CO_2 扩散系数是ILs的10倍左右(图4中, CO_2 摩尔分数为0时的实心点数据为纯离子液体[bmim][PF₆]和[bmim][NO₃]的扩散系数,分别为 1.9×10^{-9} 和 $2.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).虽然ILs的扩散系

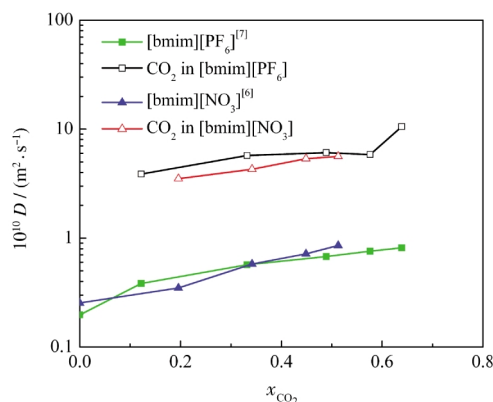


图4 313.15 K 时 ILs 和 CO_2 在 CO_2 /ILs 体系中的自扩散系数(D)随 CO_2 摩尔分数的变化

Fig.4 Self-diffusion coefficients (D) of ILs and CO_2 in CO_2 /IL systems as a function of x_{CO_2} at 313.15 K

数远小于一般有机溶液,但随着 CO_2 的含量增加,ILs的扩散性得到了明显改善(如 CO_2 摩尔分数为0.5时,[bmim][PF₆]和[bmim][NO₃]的扩散系数分别增大到 6.9×10^{-9} 和 8.3×10^{-9}). CO_2 摩尔分数超过0.5时,[bmim][PF₆]和[bmim][NO₃]的扩散系数与纯ILs相比提高2和3倍.

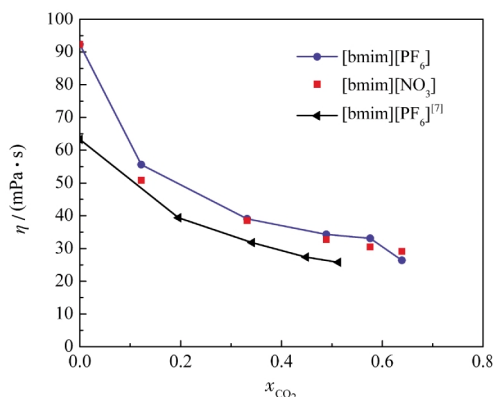
目前的实验和理论研究普遍证实,温度对ILs的粘度影响显著,如[bmim][PF₆]在温度为293 K时,粘度为 $2.8583 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,而在温度为343 K时,粘度降为 $2.853 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ^[28].在分子模拟中,粘度可以通过Stokes-Einstein关系^[29]计算.Shiflett等^[30]对Stokes-Einstein关系式进行了改进,改进的扩散系数和粘度关系为下式

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta_0 (\eta/\eta_0)^b} \quad (6)$$

式中 k_B 为波尔兹曼常数, r 为原子半径, b 为可调参数, η_0 为归一化的粘度.因此粘度可以用下面的公式关联

$$\eta_i^b D = \eta_j^b D_j \quad (7)$$

最初的粘度以纯IL粘度为比较值,温度为313 K,压力为0.1 MPa时,[bmim][PF₆]的粘度为 $9.23 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ^[7],[bmim][NO₃]的粘度为 $6.33 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ^[20](模拟值).对于混合物的扩散系数,仍然按式(7)计算.图5是温度为313.15 K两个 CO_2 /IL体系的粘度变化,其中 CO_2 /[bmim][PF₆]体系的可调参数 b 通过与Han等^[7]测定的粘度数据比较为2.85.从图上可以看出,对于此体系,模拟结果较接近于实验结果.而另一个体系—— CO_2 /[bmim][NO₃]的粘度实验值没有报导,公式中的参数 b 仍用2.85估计,且未能

图5 313.15 K时 CO₂/ILs的粘度(η)Fig.5 Shear viscosity (η) of CO₂/ILs at 313.15 K

与实验值对比. 扩充这方面的实验资料是一个亟待解决的问题.

3 结论

用基于 AMBER 力场开发的 IL 力场参数以及基于 EPM 的 CO₂ 力场参数, 考察了 CO₂/[bmim][PF₆]、CO₂/[bmim][NO₃]体系的热力学平衡和输运性质. CO₂ 对 ILs 的膨胀影响非常小, 当 ILs 中 CO₂ 的摩尔分数为 0.5 时, ILs 仅膨胀 15%, 而同条件下的 CXLs, 膨胀度在 100%左右. 考察 CO₂/IL 体系的扩散系数发现, CO₂ 的扩散系数数量级在 10⁻¹⁰ m²·s⁻¹, ILs 的扩散系数数量级在 10⁻¹² m²·s⁻¹, 两者远小于 CXLs 的扩散系数(10⁻⁹ m²·s⁻¹). 但随着 CO₂ 含量的增加, ILs 的扩散系数能提高 2、3 倍, 同时随着 CO₂ 含量的增加, ILs 的粘度下降明显. 因此 CO₂ 能有效地改善 ILs 的扩散性, 降低其粘度.

References

- Yin, J. Z.; Ma, X. R.; Zhang, X. Z.; Wang, A. Q. *Progress in Chemistry*, **2008**, *20*(9): 1251 [银建中, 马晓荣, 张宪阵, 王爱琴. 化学进展, **2008**, *20*(9): 1251]
- Yin, J. Z.; Tan, C. S. *Fluid Phase Equilib.*, **2006**, *242*(2): 111
- Blanchard, L. A.; Hancu, D.; Beckman, E. J.; Brennecke, J. F. *Nature*, **1999**, *399*(6): 28
- Wang, W. B.; Yin, J. Z. *Progress in Chemistry*, **2008**, *20*(4): 441 [王伟彬, 银建中. 化学进展, **2008**, *20*(4): 441]
- Wang, W. B. Master Thesis. Dalian: Dalian University of Technology, 2008 [王伟彬. 硕士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2008]
- Blanchard, L. A.; Gu, Z.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*(12): 2437
- Liu, Z. M.; Wu, W. Z.; Han, B. X. *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*(16): 3897
- Shah, J. K.; Maginn, E. J. *Fluid Phase Equilib.*, **2004**, *222*–*223*: 195
- Urukova, I.; Vorholz, J.; Maurer, G. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*(24): 12154
- Wu, X. P.; Liu, Z. P.; Wang, W. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, *21*(10): 1138 [吴晓萍, 刘志平, 汪文川. 物理化学学报, **2005**, *21*(10): 1138]
- Hou, Y.; Baltus, R. E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*(24): 8166
- Liu, Z. P.; Huang, S. P.; Wang, W. C. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*(34): 12978
- Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz Jr., K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*(19): 5179
- Morrow, T. I.; Maginn, E. J. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*(49): 12807
- Hanke, C. G.; Price, S. L.; Lynden-Bell, R. M. *Mol. Phys.*, **2001**, *99*(10): 801
- de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*(14): 3546
- de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*(51): 13344
- Margulis, C. J.; Stern, H. A.; Berne, B. J. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*(46): 12017
- Canongia Lopes, J. N.; Deschamps, J.; Pádua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*(6): 2038
- Micaelo, N. M.; Baptista, A. M.; Soares, C. M. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*(29): 14444
- Harris, J. G.; Yung, K. H. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*(31): 12021
- Zhang, Y.; Yang, J. C.; Yu, Y. X. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*(27): 13375
- Yang, J.; Ren, Y.; Tian, A.; Sun, H. A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*(20): 4951
- Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. *AIChE J.*, **2001**, *47*(7): 1676
- Houndonougbo, Y.; Jin, H.; Rajagopalan, B.; Wong, K.; Kuczera, K.; Subramaniam, B.; Laird, B. J. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*(26): 13195
- Kordikowski, A.; Schenk, A. P.; van Nielen, R. M.; Peters, C. J. *J. Supercrit. Fluids*, **1995**, *8*: 205
- Haile, J. M. *Molecular dynamics simulation*. New York: Wiley, 1992
- Baker, S. N.; Baker, G. A.; Kane, M. A.; Bright, F. V. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*(39): 9663
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The properties of gases and liquids*. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 1987
- Shiflett, M. B.; Harmer, M. A.; Junk, C. P.; Yokozeki, A. *Fluid Phase Equilib.*, **2006**, *242*(2): 220