

研究论文

结合图论和基团贡献法的非均相 共沸精馏挟带剂设计

杨振生, 赵先兴, 李春利, 方 静

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 非均相共沸精馏挟带剂的计算机辅助分子设计 (CAMD) 由分子合成、分子筛选及分子确认 3 个环节递进构成。在分子合成环节, 预选基团, 限定合成分子的基团总数及类型, 基于图论原理实现由基团到分子的自动合成。在分子筛选环节, 依据基础性筛选指标形成基础分子库, 输入待分离物系, 采用非均相共沸物形成判据筛选出若干候选分子。在分子确认环节, 由非均相共沸温度及组成、挟带剂的汽化热等参数组成模糊综合评判函数, 实现分子排序, 从而输出一组较优挟带剂。以乙酸-水物系、乙腈-乙酸乙酯物系为例, 得到了相应设计结果, 与文献结果进行了对比。研究表明该方法及所编程序具备可靠实用性, 可为近沸程及共沸混合物分离过程的开发与提供先导性支持。

关键词: 非均相共沸精馏; 挟带剂; 计算机辅助分子设计; 图论原理; 基团贡献法

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2012.10.022

中图分类号: TQ 028.3

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2012) 10-3158-07

Computer aided design for entrainer in heteroazeotropic distillation by combining group contribution method with graph principle

YANG Zhensheng, ZHAO Xianxing, LI Chunli, FANG Jing

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Heterogeneous azeotropic distillation is an effective technology to separate close boiling point or homogeneous azeotropic mixture. The first step is to select appropriate entrainers. A computer aided molecular design (CAMD) methodology for the entrainer in heterogeneous azeotropic distillation is presented in this study. The CAMD methodology is comprised of three step-by-step stages, which are molecular synthesis, molecular screening and molecular recognition. In the stages of molecular synthesis, groups are pre-selected, the total number and types of the groups for the synthesized molecule are limited, and the automatic combination of groups is completed by using a graph algorithm. In the stages of molecular screening, the basic molecular library is formed by using several limited rules of basic physical properties, such as molecular weight and boiling point. The molecules in the basic molecular library are screened when they form the heterogeneous azeotropic with input components to be separated. As a result, a series of entrainer candidates are listed. In the stages of molecular recognition, the fuzzy comprehensive assessment function, which is composed of several important factors, such as temperature and composition of heterogeneous azeotropic point, and heat of vaporization of entrainer, is used to rank entrainer candidates. Consequently, a group of appropriate entrainers are obtained. For acetic acid-water

2012-01-13 收到初稿, 2012-04-06 收到修改稿。

联系人及第一作者: 杨振生 (1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2012-01-13.

Corresponding author: Prof. YANG Zhensheng, zsyangford@

163.com

system and acetonitrile-ethyl acetate system, several better entrainers are obtained. It indicates that the CAMD methodology and the computer procedure is practical and reliable, and the resulting entrainers is the basis for research or conceptual design of heterogeneous azeotropic distillation processes.

Key words: heterogeneous azeotropic distillation; entrainer; computer aided molecular design; graph principle; group contribution method

引 言

非均相共沸精馏是分离近沸程及共沸混合物的重要方法，其中，挟带剂选择是过程开发与设计的首要环节。常规的挟带剂选择方法是经验法和实验法，费时费力，挟带剂的选择范围较窄。Gani 等^[1-2]率先开展了液-液萃取溶剂的计算机辅助分子设计 (CAMD) 方面的研究，其核心思想是：基于 UNIFAC 由预先选定的一组基团组合为化学可行性分子，由指定的物性约束条件逐一进行筛选，输出结果是一组满足要求的分子群。Predel 等^[3]、Constantinou 等^[4]、Harper 等^[5]、Cismondi 等^[6]先后发展了上述思想。CAMD 研究的着眼点集中于 3 方面：物性预测方法的补充与更新；分子合成策略的改进；分子设计领域的拓宽；已经开展了制冷剂、分离过程溶剂、聚合物溶剂等方面的研究。但上述文献中的分子合成部分，制定了繁多的基团组合规则，应用烦琐的试探法策略，局限性较大。相比之下，在药物设计等方面的分子设计研究中，图论被用来表达分子的平面拓扑结构，邻接表法和图的遍历是表达和搜索分子的有效方法^[7]，且成功应用于 CAMD 中^[8-9]，能够很好地表达分子的构型。但考虑到 UNIFAC 基团贡献法所适用的分子都是简单分子，是用线性方式表达的，无需表达分子的立体构型。结合上述特点，之前的工作^[10]中提出了结合图论和基团贡献法的分子设计方法，对分子结构相对简单的溶剂设计尤为适合，解决了如何由基团自动组合为化学可行性分子和“组合爆炸”的难题。

本文首先运用图论方法实现基团自动组合为分子的操作，应用基团贡献法计算相关的单分子物性、待分离物系与合成分子间的无限稀释活度系数；然后由挟带剂筛选判据筛选出若干候选挟带剂分子；最后通过模糊综合评判方法确定出较优的挟带剂。有关非均相共沸精馏挟带剂的计算机辅助分子设计，未发现相关文献报道。

1 分子设计构思框架

非均相共沸精馏挟带剂分子设计构思框架如图 1 所示，根据分子结构完整性准则和化学稳定性准则，对分子进行合成，按链式烃、环烷烃和芳香烃依次进行；结合基础物性指标和非均相共沸物形成的条件判据，对分子进行筛选；由非均相共沸温度及组成、挟带剂的汽化热等因素组成模糊综合评判函数，进行分子确认。利用基础物性指标筛选合成

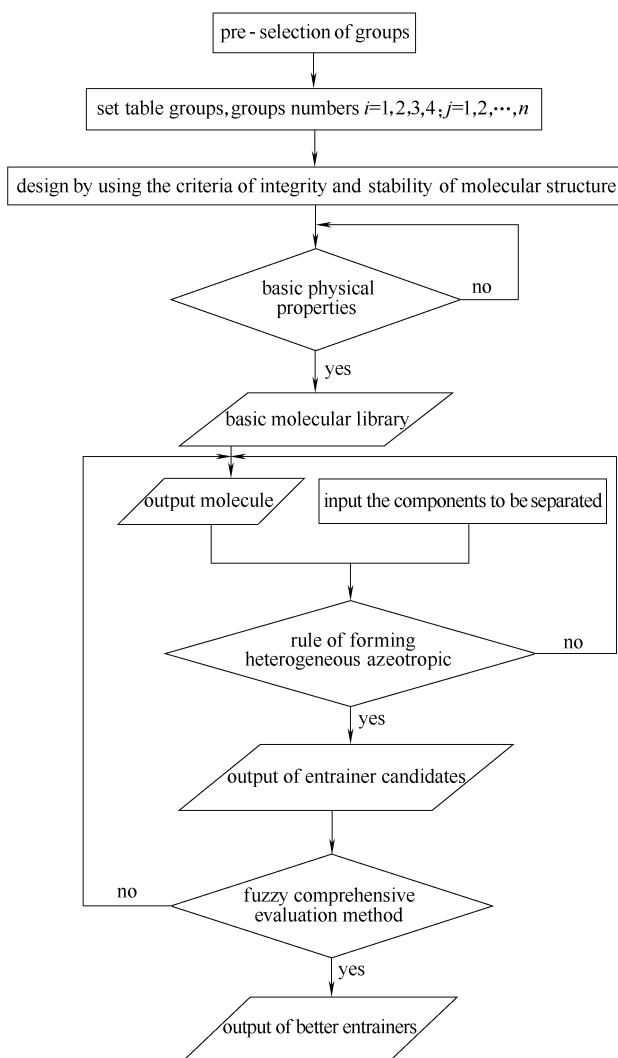


图 1 分子设计程序的构思框架

Fig. 1 Framework of molecular design process

分子并进行存储,形成基础分子库,在进一步的挟带剂筛选中,直接调用基础分子库中的分子,避免了更换待分离物系重复进行分子合成,该思路可望缩短程序运行时间,提高筛选效率。

2 分子合成与筛选

2.1 预选基团

采用 Gmehling 等^[11-14]提出的修正 UNIFAC 基团贡献法,其具有较好的预测精度和较为齐全的基团交互作用参数。从基团交互作用参数是否具备及溶剂的要求(适宜的沸点、熔点、化学和热稳定性好、毒性和腐蚀性小、环境友好等)考虑剔除一些基团和分子,这样做消除了生成背离分子设计目标及化学稳定性约束的“垃圾”分子的可能性,并减小了合成问题的尺寸。筛选后的基团(主基团 17 种,子基团 35 种,分子 8 种)按本文的构思进行重排,如表 1 所示。基团表中被保留的 8 种分子(H_2O 、 CH_3OH 、 CH_3CN 、 CH_2Cl_2 、 CCl_4 、 CH_3NO_2 、 HCOOH 、 CS_2)也作为分子筛选的候选分子。

2.2 分子结构完整性准则

之前的工作中,结合基团贡献法适用的分子结构特点和图论理论进行归纳推演,形成了下面的分子结构完整性准则^[10]。

基团贡献法(以 UNIFAC 为代表)中的分子是一个完全连通图,即化合价总和为零,且是无向图。分子中的基团就是图的结点。链状分子是树,环状分子是所有结点均无自环的有回路的图。为了方便由基团自动组合为分子的过程,提出如下的定义和定理。

定义 1:基团 I 的触角数 $A(I)$:可以结合其他基团的数目。如 CH_3 、 CH_2 、 CH 、 C 分别是 1、2、3、4。

定义 2:基团 I 的特征因数 $R(I)$: $R(I)=A(I)-1$ 。

定义 3:分子的特征因数 r : $r=\sum[NT(I) \cdot R$

$(I)]$, $NT(I)$ 是基团 I 在分子中的数目。

分子结构完整定理: $r=\sum NT(I)+2(\sigma-1)$, σ 为分子所具有的独立回路数。如正己烷、苯、萘的 σ 分别是 0、1、2。

2.3 化学稳定性准则

基团组合成的分子不仅需要结构完整,而且需具备化学稳定性。为此,规定了下列准则:

(1)对于链式化合物分子,规定分子中包含的基团总数最少为 2 个,最大不超过 10 个。且根据实际有机化合物的化学结构,规定烃类基团外的其他基团总数不超过 3 个,每种不超过 2 个;

(2)对于环状化合物分子,为了保证其稳定性,只考虑单环的五元、六元环状化合物,同时规定分子中包含的基团总数不超过 10 个,环上的取代位置不超过 3 个,且烃类基团外的其他基团总数不超过 2 个;

(3)对于芳香化合物分子,只考虑单环的情况,同时规定分子中包含的基团总数不超过 10 个,环上的取代位置不超过 3 个,且烃类基团外的其他基团总数不超过 2 个。

2.4 基础分子库的形成

考虑到过程设计的经济性和环境因素,对挟带剂分子摩尔质量(M_w)、沸点(T_b)、熔点(T_f)和毒性(LC_{50})4 种基础物性进行限制,规定 M_w 不超过 $150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,限定 $T_b < 423.15 \text{ K}$ 、 $T_f > 293.15 \text{ K}$,毒性以黑头呆鱼的半致死浓度为指标,规定 $-\lg LC_{50} < 4$ 。利用 Joback 等^[15]提出的基团贡献法计算纯物质的 M_w 、 T_b 、 T_f ,利用 Martin 等^[16]提出的有机化合物毒性的基团贡献法计算纯物质的 $-\lg LC_{50}$ 。筛选出符合规定的分子数目为 3699 个,运行时间为 35 min (Intel Core (TM) 2 Quad 2.33 GHz)。

2.5 形成非均相共沸物的判据

在形成基础分子库的基础上,应用 Wahnschafft 等^[17]提出的形成非均相共沸物的条件,即 $K_{is} > 10$ 且 $K_{si} > 10$ 。下角标 i 代表待分离混

表 1 分子合成预选基团

Table 1 Pre-selected groups for molecular synthesis

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
CH_3	OH	CH_3CO	CH_3COO	HCOO	CH_3O	COOH		CH_2NH_2	CH_3NH		CH_2CN	CH_2NO_2				
CH_2		CH_2CO	CH_2COO		CH_2O		COO	CHNH_2	CH_2NH	CH_3N		CHNO_2	Cy-CH_2	$\text{Cy-CH}_2\text{OCH}_2$	ACH	ACH_3
CH					CHO			CNH_2	CHNH	CH_2N			Cy-CH		AC	ACH_2
C													Cy-C			ACH

合物的组分, s 代表挟带剂。其计算公式如下

$$K_{is} = \frac{\gamma_{i,s}^\infty p_i^0}{p} \tag{1}$$

$$K_{si} = \frac{\gamma_{s,i}^\infty p_s^0}{p} \tag{2}$$

其中, $\gamma_{i,s}^\infty$ 和 $\gamma_{s,i}^\infty$ 由修正 UNIFAC 模型计算, p_i^0 和 p_s^0 由新对应状态基团贡献法—CSGC-PC 方程^[18] 计算。

3 分子确认

对初步筛选出的一组候选挟带剂, 利用模拟软件的 NRTL 热力学模型, 对与待分离物系中各组分形成的非均相共沸体系进行 x - y 、 t - x - y 平衡曲线分析, 计算新共沸物系的共沸温度及组成、富挟带剂相中和贫挟带剂相中的挟带剂摩尔浓度, 并结合文献 [19-20] 查取挟带剂的单组分物性数据。除了相平衡数据之外, 还需考虑其他多方面的指标, 如挟带剂的分子量、汽化热、毒性等, 所以这是一个多目标评价问题。由于对事物的评价常常具有模糊的特点, 所以, 这里应用模糊综合评判的方法^[21]。

3.1 因素集的确定

评价挟带剂的指标很多。综合考虑, 可归纳如下:

$U = \{\text{共沸组成, 温差, 富挟带剂相中的挟带剂摩尔浓度, 贫挟带剂相中的挟带剂摩尔浓度, 汽化热, 分子质量, 毒性, 价格}\} = \{y_i^{\text{Az}}, \Delta T, x_s^{\text{I}}, x_s^{\text{II}}, r, M_w, -\lg LC_{50}, P\} = \{u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7, u_8\}$

3.2 隶属函数确定

本文根据经验分析绘制影响非均相共沸精馏挟带剂性能的各因素的隶属函数图, 并确定其隶属函数关系式。

3.2.1 共沸组成的隶属函数 R_1 y_i^{Az} 表达挟带剂的挟带能力, 其值越大, 挟带剂的循环量越少, 共

沸精馏塔的操作费用越低。依据经验, $y_i^{\text{Az}} > 0.8$ 时视为很好, 而 $y_i^{\text{Az}} < 0.3$ 时视为不好, 可以得到 y_i^{Az} 的隶属函数关系如式(3) 和图 2 所示。

$$R_1 = \begin{cases} 1 & u_1 \geq 0.8 \\ 0.667u_1 + 0.467 & 0.5 \leq u_1 < 0.8 \\ 4u_1 - 1.2 & 0.3 \leq u_1 < 0.5 \\ 0 & 0 \leq u_1 < 0.3 \end{cases} \tag{3}$$

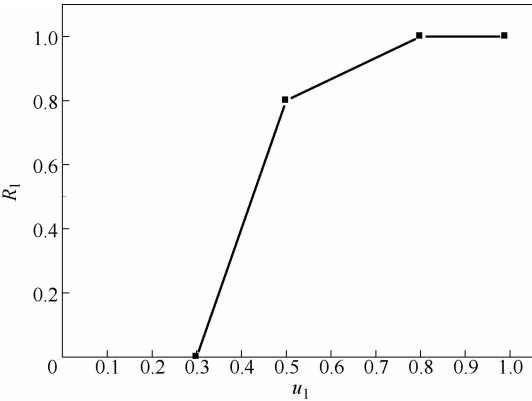


图 2 共沸组成隶属函数

Fig. 2 Membership function of azeotropic composition

3.2.2 其他的隶属函数 R 原组分的沸点、挟带剂沸点及原共沸温度中有一最低值, ΔT 是此温度与新共沸点温度的差值, 此差值越高, 表明分离越容易, 其大小主要影响共沸精馏塔的设备费。塔顶馏出物经冷凝分相得到富挟带剂相和贫挟带剂相, 富挟带剂相的组成 x_s^{I} 降低, 意味着富挟带剂相的循环量增加, 即共沸精馏塔的操作费用增加; 贫挟带剂相的组成 x_s^{II} 升高, 意味着后续分离的操作难度加大。 r 直接影响全塔热负荷, 即影响共沸精馏塔的操作费用。相平衡指标随挟带剂的摩尔分数的变化而变化。当摩尔分数一定时, 挟带剂 M_w 越大, 它所占的质量分数越大, 表明过程经济性越差。 $-\lg LC_{50}$ 代表挟带剂毒性的高低。 P 代表挟带剂价格, 是过程经济性的重要指标。

对上述因素进行类似于共沸组成确定隶属函数的方法处理, $R_2 \sim R_8$ 列于表 2 中, 得到单因素综合

表 2 隶属函数

Table 2 Membership function

R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
$\begin{cases} 1 \\ 0.05u_2 + 0.4 \\ 0.267u_2 - 1.33 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 7.5u_4 - 6.35 \\ 10u_4 - 8.6 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ -10.2u_3 + 1.01 \\ -12.5u_3 + 1.125 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ -0.1u_5 + 3.8 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.0067u_6 + 1 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ -1.25u_7 + 4.25 \\ -u_7 + 3.5 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ -1 \times 10^{-5}u_8 + 1.5 \\ 0 \end{cases}$
$\begin{cases} u_2 \geq 12 \\ 8 \leq u_2 < 12 \\ 5 \leq u_2 < 8 \\ 0 \leq u_2 < 5 \end{cases}$	$\begin{cases} u_4 \geq 0.98 \\ 0.90 \leq u_4 < 0.98 \\ 0.86 \leq u_4 < 0.90 \\ u_4 < 0.86 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \leq u_3 < 0.001 \\ 0.001 \leq u_3 < 0.05 \\ 0.05 \leq u_3 < 0.09 \\ u_3 \geq 0.09 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \leq u_5 < 28 \\ 28 \leq u_5 < 38 \\ u_5 \geq 38 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \leq u_6 < 150 \\ u_6 \geq 150 \end{cases}$	$\begin{cases} u_7 < 2.6 \\ 2.6 \leq u_7 < 3.0 \\ 3.0 \leq u_7 < 3.5 \\ u_7 \geq 3.5 \end{cases}$	$\begin{cases} u_8 < 5000 \\ 5000 \leq u_8 < 15000 \\ u_8 \geq 15000 \end{cases}$

评判矩阵为 $\mathbf{R}=(R_1, R_2, \cdots, R_8)^T$ 。

3.3 权重系数矩阵的确定

选择挟带剂时，对各因素的侧重点不同，所以对每一个因素要有一个相应的权重系数。本文权重系数的确定应用专家打分法，分别咨询 3 组专家，给出 3 组权重分配集，取平均权重集。

$A=(0.24,0.16,0.10,0.10,0.10,0.08,0.12,0.10)$

3.4 综合评判函数

综合评判函数

$$B=AR \tag{4}$$

B 值越大，表明挟带剂的综合性能越好。对于分子筛选步骤得到的若干挟带剂候选分子，计算相应的 B 值并从小到大排序，即设计出了一组综合性能较优的挟带剂分子。

4 设计实例

4.1 醋酸-水物系

由于醋酸的缔合效应，使得醋酸和水的相对挥发度接近 1，普通精馏法难以分离，非均相共沸精馏是分离该物系的潜在方法。设计出与水形成非均相共沸物的挟带剂分子 138 个，运行时间为 10 s，结合模糊综合评判方法，其排在前 6 位结果输出，并且列出物性数据，如表 3 所示。

李希等^[22]进行了非均相共沸精馏法分离该物系的研究，研究发现乙酸丁酯是一种有效的挟带剂。进一步检索文献发现，报道中大都以酯类作为

挟带剂，本文设计出酮类、芳香烃类、环烷烃类也有望作为分离该物系的有效挟带剂。

4.2 乙腈-乙酸乙酯物系

乙腈和乙酸乙酯能形成最低共沸物，共沸物温度为 74.3℃，共沸组成为 0.391（乙腈的摩尔分数），普通精馏无法分离，非均相共沸精馏是一种潜在的有效方法。设计出了与乙腈形成非均相共沸物的挟带剂分子 10 个，运行时间为 7 s，其排在前 5 位结果输出如表 4 所示。

分离乙腈/乙酸乙酯物系筛选出的环己烷、正己烷及正庚烷等为较优挟带剂。迪建东^[23]进行了非均相共沸精馏法分离乙腈/乙酸乙酯物系的研究，发现正己烷是一种有效的挟带剂。

通过这两个实例看出，工业应用的挟带剂在设计出的分子群中，但在本文评价体系中，并不是最好的挟带剂，说明了本文应用的分子设计方法——结合图论和基团贡献法设计出了比实际应用中种类更加丰富的分子，为进一步的实验研究及过程设计提供了更大选择空间，为取得优化的过程设计结果提供了可靠支持。

5 结 论

(1) 应用分子设计策略——结合图论和基团贡献法的分子设计法，利用分子结构的完整性和化学稳定性准则合成分子，依据基础物性筛选指标筛选分子并进行存储，形成基础分子库，在后续步骤

表 3 合成分子与水形成非均相的共沸物结果输出

Table 3 Output of molecular design for possible heterogeneous entrainers

Molecular structure	Name	y_i^{Az}	ΔT	x_s^I	x_s^{II}	r	M_w	$-\lg LC_{50}$	P	B	Sequencing
2CH ₃ ,1CH ₂ ,1CH,1CH ₃ CO	4-methyl-2-pentanone	0.621	25.40	0.9140	0.0035	35.72	100	2.45	8200	0.7566	1
5ACH,1ACCH ₃	toluene	0.557	20.85	0.9948	0.0003	33.49	92	3.47	5500	0.7356	2
1CH ₃ ,2CH ₂ ,1CH ₃ COO	propyl acetate	0.517	18.81	0.8590	0.0026	34.33	102	3.07	4500	0.6668	3
1CH ₃ ,3CH ₂ ,1CH ₃ COO	butyl acetate	0.713	25.62	0.8741	0.0009	35.93	116	3.52	5300	0.6358	4
2CH ₃ ,1CH ₂ ,1CH,1CH ₃ COO	isobutyl acetate	0.642	24.75	0.8761	0.0009	35.87	116	3.40	6000	0.6321	5
6Cy-CH ₂	cyclohexane	0.298	10.75	0.9986	0.0002	29.98	84	2.68	7900	0.6242	6

表 4 合成分子与乙腈形成非均相的共沸物结果输出

Table 4 Output of molecular design for possible heterogeneous entrainers

Molecular structure	Name	y_i^{Az}	ΔT	x_s^I	x_s^{II}	r	M_w	$-\lg LC_{50}$	P	B	Sequencing
6Cy-CH ₂	cyclohexane	0.478	12.45	0.9583	0.0913	29.98	84	2.68	7900	0.6888	1
2CH ₃ ,4CH ₂	<i>n</i> -hexane	0.423	11.63	0.9577	0.0576	28.91	86	3.02	10000	0.6358	2
3CH ₃ ,2CH ₂ ,1CH	3-methylpentane	0.365	10.8	0.9597	0.0568	28.11	86	2.90	8700	0.6099	3
1CH ₃ ,4Cy-CH ₂ ,1Cy-CH	methyl cyclopentane	0.418	9.35	0.9609	0.0895	28.95	84	2.56	16000	0.5832	4
2CH ₃ ,5CH ₂	<i>n</i> -heptane	0.622	9.95	0.9458	0.0419	31.84	100	3.47	14700	0.5824	5

中, 直接调用基础分子库, 避免了更换待分离物系重复进行分子合成。

(2) 分子设计过程是层层递进的, 采用非均相共沸物形成判据筛选出若干候选分子, 结合模糊综合评判方法, 实现分子排序, 从而输出一组较优挟带剂。该思路缩短了程序运行时间, 提高了筛选效率, 使程序更有实用性。

(3) 利用醋酸-水和乙腈-乙酸乙酯物系进行的验证, 其结果包含实验研究或工业实践所采用的挟带剂, 并且能够设计出比实际应用中种类更加丰富的分子, 为取得优化的过程设计结果提供了可靠支持。

符 号 说 明

K_{is} ——组分 i 在挟带剂 s 中无限稀释下的相平衡参数

K_{si} ——挟带剂 s 在组分 i 中无限稀释下的相平衡参数

$-\lg LC_{50}$ ——毒性指标

M_w ——摩尔质量, $g \cdot mol^{-1}$

P ——挟带剂的价格, $RMB \cdot t^{-1}$

p ——塔顶总压, 即大气压, MPa

p_i^0 ——挟带剂 s 沸点温度下组分 i 的饱和蒸气压, MPa

p_s^0 ——组分 i 沸点温度下挟带剂 s 的饱和蒸气压, MPa

ΔT ——温差, $^{\circ}C$

x_s^I ——富挟带剂相中的挟带剂摩尔浓度

x_s^{II} ——贫挟带剂相中的挟带剂摩尔浓度

r ——沸点下的汽化热, $kJ \cdot mol^{-1}$

y_i^{Az} ——新共沸物的摩尔组成

$\gamma_{i,s}^{\infty}$ ——组分 i 在挟带剂 s 中的无限稀活度系数

$\gamma_{s,i}^{\infty}$ ——挟带剂 s 在组分 i 中的无限稀活度系数

References

- [1] Gani R, Brignole E A. Molecular design of solvents for liquid extraction based on UNIFAC [J]. *Fluid Phase Equilibrium*, 1983, **13**: 331-340
- [2] Gani R, Nielsen B, Fredenslaud A. A group contribution approach to computer-aided molecular design [J]. *AIChE J.*, 1991, **37** (9): 1318-1332
- [3] Predel E J, Lopez P A, Bottini S B, Brignole E A. Computer-aided molecular design of solvents for separation processes [J]. *AIChE J.*, 1994, **40** (8): 1349-1360
- [4] Constantinou L, Bagherpour K, Gani R, Klein J A, WU D T. Computer aided product design: problem formulations, methodology and applications [J]. *Comput. Chem. Eng.*, 1996, **20** (6/7): 685-702
- [5] Harper P M, Gani R, Kolar P, Ishikawa T. Computer-aided molecular design with combined molecular modeling and group contribution [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, **158-160**: 337-347
- [6] Cismondi M, Brignole E A. Molecular design of solvents: an efficient search algorithm for branched molecules [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43** (3): 784-790
- [7] Wang Ting (王亭), Zhou Jiaju (周家驹). Directed 2D structure searching algorithm [J]. *Computers and Applied Chemistry* (计算机与应用化学), 1999, **14** (1): 23-26
- [8] Korichi M, Gerbaud V, Floquet P, Meniai A H, Nacef S, Joulia X. Computer aided aroma design (I): Molecular knowledge framework [J]. *Chem. Eng. Proc.*, 2008, **47**: 1902-1911
- [9] Friedler F, Fan L T, Kalotai L, Dallos A. A combinatorial approach for generating candidate molecules with desired properties based on group contribution [J]. *Comput. Chem. Eng.*, 1998, **22** (6): 809-817
- [10] Yang Zhensheng (杨振生), Li Chunli (李春利), Wu Jinyuan (吴锦元). A novel molecular design strategy combining group contribution methods with graphics [J]. *Computers and Applied Chemistry* (计算机与应用化学), 2001, **18** (6): 553-557
- [11] Weidlich U, Gmehling J. A modified UNIFAC model (1): Prediction of VLE, h^E and γ^{∞} [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, **26** (7): 1372-1381
- [12] Gmehling J, Li J, Schiller M. A modified UNIFAC model (2): Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, **32** (1): 178-193
- [13] Gmehling J, Lohmann J, Jakob A, Li J, Joh R. A modified UNIFAC (Dortmund) model (3): Revision and extension [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37** (12): 4876-4882
- [14] Gmehling J, Wittig R, Lohmann J, Joh R. A modified UNIFAC (Dortmund) model (4): Revision and extension [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41** (6): 1678-1688
- [15] Joback K G, Reid R C. Estimation of pure-component properties from group-contributions [J]. *Chem. Eng. Comm.*, 1987, **57** (1): 233-243
- [16] Martin T M, Young D M. Prediction of the acute toxicity (96-h LC_{50}) of organic compounds to the fathead minnow (pimephales promelas) using a group contribution method [J]. *Chem. Res. Toxicol.*, 2001, **14** (10): 1378-1385
- [17] Wahnschafft O M, Lerudulier J P, Blania P, Westerberg A W. Split (II): Automated synthesis of hybrid liquid separation systems [J]. *Comput. Chem. Eng.*, 1992, **16** (suppl.): s305-s312
- [18] Liang Yinghua (梁英华), Tan Yi (谭翊), Ma Peisheng

- (马沛生). Estimation of vapor pressures of pure compounds by corresponding-group contribution method [J]. *Chemical Engineering* (化学工程), 2001, **29** (3): 55-58
- [19] Cheng Nenglin (程能林). Solvents Handbook (溶剂手册) [M]. 4th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 115-704
- [20] Lu Huanzhang (卢焕章). Petrochemical Data Handbook (石油化工基础数据手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 156-734
- [21] Song Haihua (宋海华), Zhang Xuegang (张学岗), Feng Guohong (冯国红). Selection of solvents for extractive distillation (Ⅱ): Comprehensive fuzzy evaluation model [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2007, **58** (8): 2016-2020
- [22] Wang Lijun (王丽军), Li Xi (李希), Zhang Hongjian (张宏建). Thermodynamic analysis and azeotropic distillation simulation for acetic acid-water-butyl acetate system [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2005, **56** (7): 1260-1266
- [23] Di Jiandong (迪建东). Study on separation of acetonitrile and ethy acetate mixture by batch azeotropic distillation [D]. Tianjin: Tianjin University, 2006