

DETERMINATION OF NEW ASOG PARAMETERS

KATSUMI TOCHIGI*, DETLEF TIEGS**, JÜRGEN GMEHLING**
AND KAZUO KOJIMA*

*Department of Industrial Chemistry, Nihon University, Tokyo 101

**Lehrstuhl für Technische Chemie B, Universität Dortmund, Dortmund D-4600, FRG

Key Words: Phase Equilibrium, Physical Property, Group Contribution Method, ASOG, UNIFAC, Distillation

To extend the applicable systems and improve the accuracy of ASOG (Analytical Solution of Groups), which is a predictive method for activity coefficients, the group interaction parameters have been newly determined and some of those reported are revised. The group interaction parameters are increased to 341 group pairs consisting of 43 groups against the previous 31 groups and 138 group pairs. Twelve groups are newly added: pyridine, furfural, ACRY, Cl (C=C), DMSO, NMP, C≡C, SH, DMF, ethanediol, DEG, and sulfolane. The parameters for the previous 31 groups are revised for 10 of those groups: C=C, ArOH, GOH, O, CHO, CON, CN, ArNH₂, Cl, and ArCl. The parameters are then extended by providing missing values for others among the 31 previous groups. The temperature range of experimental data used for parameter determination is 293K to 423K.

Knowledge of phase equilibria is essential for the development and design of separation processes. The group contribution methods (ASOG^{2,9}) and UNIFAC⁴) can be used to predict these properties. For ASOG the authors⁹) determined the group interaction parameters related to 31 groups. Its predictive accuracy for vapor-liquid equilibria has been discussed in detail by Gupta and Daubert⁶) and Vera and Vidal.¹¹)

To extend the applicability of group contribution methods, it is important to increase the number of new groups and to revise the parameter values in order to improve the prediction accuracy.

This paper deals with extension and revision of ASOG group interaction parameters. The group interaction parameters are increased to 341 group pairs consisting of 43 groups against the previous 31 groups and 138 group pairs. Twelve groups are newly added: pyridine, furfural, ACRY,* Cl(C=C), DMSO,* NMP,* C≡C, SH, DMF,* ethanediol, DEG,* and sulfolane. The parameters for the previous 31 groups are revised for 10 groups: C=C, ArOH, GOH,* O, CHO, CON, CN, ArNH₂,* Cl, and ArCl.* The parameters are then extended by providing missing values for others among the previous 31 groups. The temperature range in which the group interaction parameters can be used is 293 to 423 K (less than about 500 kPa). The basic data used for

determining the parameters are the vapor-liquid equilibria (VLE) and infinite-dilution activity coefficients (γ^∞) stored in Dortmund Data Bank.⁵)

1. ASOG

ASOG is a group contribution method^{2,8}) that uses Wilson equation to represent the group activity coefficient (Γ_k). The activity coefficient of component i is given by Eqs. (1) to (6):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{FH} + \ln \gamma_i^G \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i^{FH} = 1 + \ln \left(\frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^n x_j v_j^{FH}} \right) - v_i^{FH} / \sum_{j=1}^n x_j v_j^{FH} \quad (2)$$

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{k,i} v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (3)$$

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_l X_l a_{k/l} \right) - \sum_l \left\{ X_l a_{1/k} / \left(\sum_m X_m a_{l/m} \right) \right\} \quad (4)$$

$$X_k = \sum_{i=1}^n x_i v_{k,i} / \left(\sum_l \sum_{j=1}^n x_j v_{l,j} \right) \quad (5)$$

$$a_{k/l} = \exp(m_{k/l} + n_{k/l}/T) \quad (a_{k,i} \neq a_{i,k}) \quad (6)$$

where group Wilson parameter $a_{k/l}$ depends on temperature. On the other hand, $m_{k/l}$ and $n_{k/l}$ are group interaction parameters dependent only on the kind of group pair and not on temperature. Here v_i^{FH} is the number of atoms (other than hydrogen atoms) in molecule i , and $v_{k,i}$ is the total number of atoms (other than hydrogen atoms) in group k of molecule i . For water, saturated methyne and quaternary carbon, the following values of $v_{k,i}$ are applied:

$$v_{H_2O,i} = 1.6, \quad v_{CH,i} = 0.8, \quad v_{C,i} = 0.5$$

* Received November 2, 1989. Correspondence concerning this article should be addressed to K. Kojima. J. Gmehling is now at Technische Chemie, Universität Oldenburg.

* ACRY = Acrylonitrile, DMSO = Dimethylsulfoxide, NMP = N-methylpyrrolidone, DMF = Dimethylformamide, DEG = Diethyleneglycol, GOH = Glycols, ArNH₂ = Aromatic amines, ArCl = Aromatic chlorides

2. Determination of ASOG Group Interaction Parameters Using VLE and γ^∞ Data

The 43 groups discussed in this study are shown in Table 1. Columns 1 to 31 list the names of the 31 groups treated earlier.⁹⁾ The twelve groups newly added appear in columns 32 to 43.

The following is the sequence of three steps for determining the group interaction parameters:

1) determination of group interaction parameters for the following 12 new groups:

Pyridine, furfural, ACRY, Cl(C=C), DMSO, NMP, C \equiv C, SH, DMF, ethanediol, DEG, sulfolane;

2) revising group interaction parameters related to the 31 previous groups; and

3) extending the number of group interaction

parameters to fill in the missing values for 31 previous groups.

The revision of group interaction parameters was carried out mainly for the following 10 groups, for which predictive accuracy needs to be improved.⁸⁾

C=C, ArOH, GOH, O, CHO, CON, CN, ArNH₂, Cl, ArCl

Table 1 shows the ASOG group interaction parameters determined for the 43 groups. Hereafter these will be referred to as the new ASOG group interaction parameters. Figure 1 gives the matrix showing the number of group pairs for available interaction parameters, the total number being 341 (including 138 previous group pairs). Table 2 provides examples showing how to count the v_i^{FH} and v_{ki}

Table 1. New ASOG group interaction parameters (298.15 K ~ 423.15 K)*

<i>l</i>	1. CH ₂		2. C=C		3. ArCH		4. CyCH		5. H ₂ O	
<i>k</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
1 CH ₂	0.0	0.0	0.7767	-94.4	-0.7457	146.0	0.1530	2.1	-0.2727	-277.3
2 C=C	-0.4816	-58.9	0.0	0.0	-0.0622	-140.0	-1.0732	263.4	0.8390	-331.0
3 ArCH	0.7297	-176.8	0.0744	88.8	0.0	0.0	-0.3288	156.3	n.a.	n.a.
4 CyCH	-0.1842	0.3	1.2487	-347.0	0.5301	-251.0	0.0	0.0	n.a.	n.a.
5 H ₂ O	0.5045	-2382.3	-9.5958	498.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0
6 OH	4.7125	-3060	-0.4867	-751.8	-0.5859	-939.1	5.6308	-3221.4	-5.8341	1582.5
7 ArOH	-3.8090	0.5	-6.4189	1634.6	-2.6414	0.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
8 GOH	-17.925	102.0	n.a.	n.a.	-0.9602	5.6	n.a.	n.a.	2.2157	-450.2
9 CO	-1.7588	169.6	2.8184	-1212.8	-0.4021	-216.8	0.0319	-350.3	0.3198	-91.2
10 O	0.7666	-444.0	-0.8602	476.9	-2.4476	562.6	0.1546	0.2	-3.2419	1037.9
11 CHO	-1.1266	0.2	-4.9564	1355.3	-0.5546	-0.1	-1.2628	0.1	-5.0228	1562.0
12 COO	-0.3699	162.6	-0.1323	114.2	-0.1541	97.5	-0.0991	2.4	-2.5548	659.9
13 COOH	-10.9719	4022.0	n.a.	n.a.	-0.2256	-213.7	n.a.	n.a.	-2.1113	779.7
14 HCOOH	-0.0721	-264.8	n.a.	n.a.	-0.3000	-232.2	n.a.	n.a.	1.5229	-921.5
15 CON	-1.3137	-103.2	-1.4194	116.2	0.5928	-252.7	-0.1198	-397.7	-1.2225	159.3
16 CN	1.2569	-990.6	-1.4116	-48.1	-0.1163	-379.9	-4.5090	478.7	-0.2016	-85.6
17 NH ₂	-1.1005	-346.7	-1.3899	4.6	-0.6231	-183.8	n.a.	n.a.	4.4468	-1847.2
18 NH	0.2778	-274.9	-0.5681	12.0	-0.5387	34.7	-0.7841	0.3	-2.6892	919.5
19 N	0.1993	2.8	0.1398	72.4	2.324	-733.0	-0.4799	0.2	1.9691	-304.6
20 ArNH ₂	-12.764	1.8	-9.8620	55.7	0.3858	-832.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
21 NO ₂	-1.4089	228.5	-1.0057	141.4	-0.1225	-161.6	-0.8600	0.1	0.7062	-341.5
22 ArNO ₂	4.4726	-1571.0	0.031	-4.4	-4.857	1152.7	-4.4362	1354.8	n.a.	n.a.
23 Cl	-1.2497	0.3	2.2753	-690.8	-0.7402	-0.2	-0.7970	0.0	n.a.	n.a.
24 CCl ₂	0.2849	-151.1	-1.0081	379.0	-0.5189	0.0	-0.0744	0.1	0.0430	-335.3
25 CCl ₃	-0.1134	41.1	0.4263	-1.2	0.2511	1.0	-0.2819	3.9	-3.2238	670.1
26 CCl ₄	0.6926	-358.5	-3.5607	1161.7	0.8304	-374.5	0.0193	-78.1	3.7046	-1414.1
27 ArCl	3.1729	-520.4	-7.268	53.7	2.4031	-195.3	0.8643	243.5	n.a.	n.a.
28 ArF	-0.5051	-0.1	n.a.	n.a.	-0.7661	-111.1	-0.3937	0.0	n.a.	n.a.
29 Br	-7.0135	1842.7	0.5317	-419.0	-3.7012	1050.8	-0.6985	0.2	n.a.	n.a.
30 I	-2.0131	2.8	n.a.	n.a.	-1.8259	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
31 CS ₂	-0.0033	6.0	-0.1252	2.3	-1.3705	279.3	0.3599	-178.5	-2.2182	15.4
32 Pyridine	0.0106	-39.0	-0.1709	2.2	-0.2436	-12.3	-0.4535	83.6	-0.5628	3.0
33 Furfural	0.6961	-241.2	n.a.	n.a.	0.5358	-91.7	n.a.	n.a.	-0.1105	-80.2
34 ACRY	-1.4541	9.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.8244	7.7
35 Cl(C=C)	-1.9268	227.5	-2.4412	31.8	-0.2341	-250.5	-1.9390	327.9	n.a.	n.a.
36 DMSO	-0.8839	-93.8	n.a.	n.a.	-0.4264	-41.9	-2.3215	-37.7	-0.3146	321.6
37 NMP	1.0464	-64.5	n.a.	n.a.	0.3164	-6.6	2.4176	-893.7	-1.4178	421.2
38 C≡C	1.2210	-563.2	-0.0150	1.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
39 SH	-1.0967	-203.0	n.a.	n.a.	-0.9086	-2.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
40 DMF	1.5415	-794.2	2.2580	-862.2	-2.8986	724.5	2.8862	-1057.6	-1.4479	455.7
41 EDOH	-4.3182	121.3	n.a.	n.a.	-10.598	208.8	n.a.	n.a.	-0.3272	51.8
42 DEG	-7.5046	63.1	-0.6872	13.0	0.0648	8.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
43 Sulfolane	-1.4478	247.4	n.a.	n.a.	-0.4483	-30.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Table 1. (Continued)

<i>l</i>	6. OH		7. ArOH		8. GOH		9. CO		10. O	
	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
1 CH ₂	-41.2503	7686.4	-9.5152	0.7	-7.1548	64.0	2.6172	-865.1	-1.3836	606.4
2 C=C	-4.1886	566.7	11.708	-4898.9	n.a.	n.a.	-1.0930	367.8	-0.0489	-407.5
3 ArCH	2.2682	-1111.5	-5.8576	1.0	-7.6896	-7.5	0.9273	-185.8	-0.4061	370.9
4 CyCH	-11.9939	-2231.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.8476	-281.0	-0.4055	0.1
5 H ₂ O	1.4318	-280.2	n.a.	n.a.	-7.9975	2397.4	0.0585	-278.8	-0.3108	369.2
6 OH	0.0	0.0	-0.2115	-0.2	n.a.	n.a.	-0.7262	2.9	0.4251	-474.9
7 ArOH	0.9971	0.1	0.0	0.0	n.a.	n.a.	-4.3851	2209.5	n.a.	n.a.
8 GOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0	n.a.	n.a.	-5.3133	1673.0
9 CO	0.3283	1.3	-12.348	363	n.a.	n.a.	0.0	0.0	-0.266	-0.1
10 O	-1.2619	380.7	n.a.	n.a.	-4.2085	2478.6	0.2650	0.2	0.0	0.0
11 CHO	0.9824	-0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.3871	72.9	0.4562	0.1
12 COO	-0.0296	2.6	0.8646	0.0	n.a.	n.a.	-0.1212	180.0	1.0050	0.7
13 COOH	1.7000	-664.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.8864	-543.0	-4.8241	1433.0
14 HCOOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
15 CON	0.3059	-58.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.7286	388.4	n.a.	n.a.
16 CN	0.6616	-230.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.2673	0.0	n.a.	n.a.
17 NH ₂	0.3741	-0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18 NH	5.9417	-1834.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19 N	2.6807	-115.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.8531	0.6	n.a.	n.a.
20 ArNH ₂	-0.2167	0.1	0.4097	0.0	n.a.	n.a.	0.0578	1.6	n.a.	n.a.
21 NO ₂	2.8755	-916.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0617	1.9	0.5306	0.1
22 ArNO ₂	0.4607	0.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23 Cl	-0.6453	0.2	-24.647	188.4	n.a.	n.a.	-0.7939	0.0	0.5451	0.3
24 CCl ₂	-0.6986	0.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.1845	0.1	0.2922	-0.1
25 CCl ₃	-2.2978	605.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.3823	3.1	0.7693	-0.1
26 CCl ₄	-9.7985	2539.0	-36.680	1301.4	n.a.	n.a.	0.8583	-252.5	0.4234	-9.0
27 ArCl	1.4497	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.5244	0.0	-11.339	137.0
28 ArF	-0.9964	0.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-4.3765	-0.2
29 Br	0.7523	-589.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.1539	-280.2	n.a.	n.a.
30 I	-0.8586	-421.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.8678	-0.1	0.2383	0.0
31 CS ₂	0.9985	-4056.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.1141	-88.2	0.0461	0.1
32 Pyridine	1.2271	-704.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.4533	-43.4	n.a.	n.a.
33 Furfural	2.5170	-817.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2.6700	-794.0	n.a.	n.a.
34 ACRY	-0.5398	6.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35 Cl(C=C)	-1.7019	35.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.4612	-73.3	n.a.	n.a.
36 DMSO	0.1689	275.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.5942	31.2	n.a.	n.a.
37 NMP	0.1221	281.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
38 C≡C	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0865	2.0	n.a.	n.a.
39 SH	-1.5491	11.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.5705	1.9	0.0055	1.8
40 DMF	-0.6461	-251.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0236	17.4	n.a.	n.a.
41 EDOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
42 DEG	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
43 Sulfolane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Table 1. Continued

<i>l</i>	11. CHO		12. COO		13. COOH		14. HCOOH		15. CON	
	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
1 CH ₂	0.1147	0.1	-15.2623	515.0	9.7236	-3797.5	0.2365	-95.3	1.0067	-378
2 C=C	3.3580	-1057.2	-2.4963	-31.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.9654	-323.4
3 ArCH	0.1448	0.1	-0.5812	-249.3	1.4405	-492.9	0.1022	12.0	-1.1344	162.6
4 CyCH	0.1354	0.1	-2.0465	10.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.5728	-236.6
5 H ₂ O	7.9800	-2720.9	-2.4686	565.7	-0.4492	7.4	-0.6400	423.3	-0.8550	513.7
6 OH	-1.7642	0.1	0.0583	-455.3	3.8786	-1712.0	n.a.	n.a.	0.1081	-23.7
7 ArOH	n.a.	n.a.	-0.0404	0.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
8 GOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9 CO	-1.4943	176.3	-2.5152	489.5	1.0434	-626.0	n.a.	n.a.	-0.6028	-133.4
10 O	-0.4918	0.0	-7.8816	-0.3	3.9356	41.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11 CHO	0.0	0.0	-1.1887	0.0	-5.329	579.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
12 COO	0.5393	0.1	0.0	0.0	6.4321	-2243.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Table 1. Continued

<i>l</i>	11. CHO		12. COO		13. COOH		14. HCOOH		15. CON	
<i>k</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
13 COOH	3.32	−775.3	−2.1320	228.5	0.0	0.0	0.0	0.0	n.a.	n.a.
14 HCOOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0	0.0	0.0	n.a.	n.a.
15 CON	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0
16 CN	n.a.	n.a.	−0.5146	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
17 NH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18 NH	n.a.	n.a.	−1.2709	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19 N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
20 ArNH ₂	n.a.	n.a.	−0.4415	1.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
21 NO ₂	n.a.	n.a.	0.0238	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
22 ArNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23 Cl	−0.2703	1.1	−2.3239	0.1	n.a.	n.a.	0.0373	−274.0	n.a.	n.a.
24 CCl ₂	n.a.	n.a.	−0.9944	0.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
25 CCl ₃	n.a.	n.a.	−16.8658	−3637.1	−0.3039	3.7	−0.1506	3.3	n.a.	n.a.
26 CCl ₄	n.a.	n.a.	−2.8851	−27.1	5.2636	−2014.2	n.a.	n.a.	0.2965	4.9
27 ArCl	n.a.	n.a.	1.9759	2.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28 ArF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
29 Br	n.a.	n.a.	0.6142	−280.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30 I	n.a.	n.a.	−1.6441	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
31 CS ₂	n.a.	n.a.	−1.5267	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
32 Pyridine	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33 Furfural	n.a.	n.a.	0.0487	−6.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34 ACRY	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35 Cl(C=C)	n.a.	n.a.	−2.5822	4.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
36 DMSO	n.a.	n.a.	−0.6784	3.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
37 NMP	−5.4464	1447.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
38 C≡C	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0
39 SH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
40 DMF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
41 EDOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
42 DEG	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
43 Sulfolane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Table 1. (Continued)

<i>l</i>	16. CN		17. NH ₂		18. NH		19. N		20. ArNH ₂	
<i>k</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
1 CH ₂	−0.0786	10.4	0.6435	−159.8	−12.3803	−785.1	−14.6389	5.9	−9.2417	1.2
2 C=C	0.7720	−186.5	−0.0924	5.0	−1.8432	7.2	−4.9244	−14.9	−4.3664	10.5
3 ArCH	−0.2142	176.4	0.9525	−268.4	−2.3433	454.7	−3.2954	728.4	−2.3077	−1799.9
4 CyCH	1.4239	−278.4	n.a.	n.a.	−2.4289	0.3	−1.3776	0.1	n.a.	n.a.
5 H ₂ O	−0.3984	−107.2	4.2174	−1082.2	−0.5958	489.1	−3.8611	1497.3	n.a.	n.a.
6 OH	−1.9168	166.7	0.7008	0.0	−3.5886	1484.0	−2.1231	231.6	−0.9734	0.1
7 ArOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.1214	0.0
8 GOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9 CO	0.3168	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	−3.4855	−0.6	−5.0439	−0.7
10 O	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11 CHO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
12 COO	0.0960	0.0	n.a.	n.a.	0.6579	0.0	n.a.	n.a.	−5.1419	0.8
13 COOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
14 HCOOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
15 CON	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16 CN	0.0	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	−4.3706	1400.0	0.5119	0.0
17 NH ₂	n.a.	n.a.	0.0	0.0	−0.8988	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18 NH	n.a.	n.a.	0.6143	0.1	0.0	0.0	2.6204	−769	n.a.	n.a.
19 N	−0.3426	−301.5	n.a.	n.a.	−12.4922	231.6	0.0	0.0	n.a.	n.a.
20 ArNH ₂	−2.1018	0.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0
21 NO ₂	0.5731	0.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
22 ArNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0849	−0.4
23 Cl	−0.7719	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.4946	−471.8	−9.3156	1.1
24 CCl ₂	−1.6043	0.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	−1.1286	0.8	n.a.	n.a.

Table 1. (Continued)

<i>l</i>	16. CN		17. NH ₂		18. NH		19. N		20. ArNH ₂	
<i>k</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
25 CCl ₃	0.0081	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0056	-0.2	n.a.	n.a.
26 CCl ₄	n.a.	n.a.	1.4075	-305.3	-6.9598	1261.6	-3.0713	503.1	-16.841	129.9
27 ArCl	1.0743	0.1	0.0936	4.7	-34.169	13.5	1.6708	-0.2	n.a.	n.a.
28 ArF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.5503	11.6	n.a.	n.a.
29 Br	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30 I	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
31 CS ₂	-0.5953	0.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
32 Pyridine	0.0608	4.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33 Furfural	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34 ACRY	-0.1420	1.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35 Cl(C=C)	-11.477	156.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
36 DMSO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.3215	-1.5	n.a.	n.a.
37 NMP	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
38 C≡C	-0.3102	-109.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
39 SH	-0.7913	3.0	0.1122	2.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
40 DMF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
41 EDOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
42 DEG	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
43 Sulfolane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Table 1. (Continued)

<i>l</i>	21. NO ₂		22. ArNO ₂		23. Cl		24. CCl ₂		25. CCl ₃	
<i>k</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
1 CH ₂	-0.3228	-70.8	-3.0243	854.1	0.2909	0.3	0.2805	-96.9	0.2352	-119.8
2 C=C	0.7995	-355.5	-0.7495	7.2	-1.7799	218.2	2.2117	-769.4	-0.5531	8.2
3 ArCH	-0.4070	131.4	3.7681	-985.1	0.3910	0.2	0.4390	0.0	-0.2599	1.9
4 CyCH	-0.4029	0.2	-70.4174	619.0	0.0409	0.1	-0.0065	-0.1	0.1390	1.9
5 H ₂ O	-2.1995	162.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-4.0265	577.5	-3.4302	-811.2
6 OH	0.4399	-821.2	-7.9764	0.2	-1.7798	0.1	-2.4298	0.2	2.8040	-1898.7
7 ArOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-46.055	201.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
8 GOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9 CO	0.0734	0.8	n.a.	n.a.	0.5934	-0.1	-0.1850	-0.1	-1.118	-101.3
10 O	-0.3103	0.0	n.a.	n.a.	-0.9684	0.3	0.6880	0.1	0.2244	0.1
11 CHO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.1527	36.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
12 COO	-0.1814	0.0	n.a.	n.a.	0.8513	0.0	0.3375	0.1	-0.4238	380.9
13 COOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.6070	168.3
14 HCOOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-4.0112	915.5	n.a.	n.a.	-0.5650	2.1
15 CON	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16 CN	-0.7931	-0.6	n.a.	n.a.	0.7529	0.0	0.4827	-1.3	-0.4294	0.0
17 NH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18 NH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19 N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-2.357	368.5	1.2659	-0.4	1.6569	-0.2
20 ArNH ₂	n.a.	n.a.	-1.5563	2.1	-2.6502	0.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
21 NO ₂	0.0	0.0	0.5023	0.0	2.3999	-659.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
22 ArNO ₂	-1.3655	0.3	0.0	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23 Cl	-0.9281	111.5	n.a.	n.a.	0.0	0.0	-0.7878	-0.3	-0.7114	0.1
24 CCl ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.5065	0.2	0.0	0.0	0.1852	57.6
25 CCl ₃	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.4207	0.0	-0.5350	24.2	0.0	0.0
26 CCl ₄	-1.0435	229.9	0.0442	5.0	0.0817	0.1	0.0730	2.1	0.0195	24.1
27 ArCl	2.5829	-236.2	n.a.	n.a.	1.9183	0.2	3.8955	-854.7	n.a.	n.a.
28 ArF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
29 Br	0.1008	2.3	n.a.	n.a.	0.7114	0.0	n.a.	n.a.	-0.9142	10.0
30 I	-1.4827	-0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.2628	0.0	-2.7033	694.7
31 CS ₂	-2.0453	344.4	n.a.	n.a.	0.3352	0.0	n.a.	n.a.	-1.3831	269.1
32 Pyridine	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0393	3.2	0.5132	4.8
33 Furfural	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34 ACRY	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35 Cl(C=C)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-81.178	611.7	n.a.	n.a.	-1.0044	-4.8

Table 1. (Continued)

<i>l</i>	21. NO ₂		22. ArNO ₂		23. Cl		24. CCl ₂		25. CCl ₃	
	<i>k</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	
36 DMSO		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	−0.5936	5.8	−1.2394	119.5
37 NMP		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
38 C≡C		−0.4273	−3.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
39 SH		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
40 DMF		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	−2.6549	−46.4	n.a.	n.a.	n.a.
41 EDOH		−1.0633	3.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
42 DEG		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
43 Sulfolane		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Table 1. (Continued)

<i>l</i>	26. CCl ₄		27. ArCl		28. ArF		29. Br		30. I	
<i>k</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
1 CH ₂	-0.3917	227.9	-0.0904	-414.4	0.3653	0.1	-10.7665	-1628.9	0.3598	-1.1
2 C=C	4.1529	-1370.5	-0.0676	-86.3	n.a.	n.a.	-5.4517	453.5	n.a.	n.a.
3 ArCH	-0.5769	270.4	0.1546	-469.3	0.3856	98.6	-9.6405	502.6	0.5627	0.1
4 CyCH	0.0103	55.07	4.1582	-1746.2	0.1225	0.1	-2.4054	0.3	n.a.	n.a.
5 H ₂ O	-11.816	215.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
6 OH	5.9993	-3241.0	-3.5499	0.1	-7.3618	0.5	1.6700	-1217.7	0.5339	-836.5
7 ArOH	-0.9416	-1006.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
8 GOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9 CO	0.6643	-536.3	-1.1822	0.6	n.a.	n.a.	-4.9986	1582.6	-0.0874	0.1
10 O	-2.2383	631.0	0.7735	-121.3	0.5774	-0.6	n.a.	n.a.	-1.3801	0.0
11 CHO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
12 COO	-0.5166	253.3	-4.8012	-0.4	n.a.	n.a.	-5.4226	1582.6	-0.0622	0.0
13 COOH	-5.0606	1679.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
14 HCOOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
15 CON	-1.9351	5.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16 CN	n.a.	n.a.	-1.8328	0.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
17 NH ₂	-1.6955	-34.3	-0.8748	3.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18 NH	1.5993	-511.7	-1.6453	548.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19 N	-0.7196	346.8	1.3450	-0.1	-2.1126	10.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
20 ArNH ₂	-37.843	220.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
21 NO ₂	-0.436	-79.1	-4.7073	15.9	n.a.	n.a.	-0.7920	2.1	0.3076	0.2
22 ArNO ₂	-0.7072	1.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23 Cl	-0.6544	0.1	-5.5731	0.4	n.a.	n.a.	-6.0004	1.1	n.a.	n.a.
24 CCl ₂	-0.4902	92.2	-62.946	723.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.0730	0.1
25 CCl ₃	-0.0063	-43.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.2827	4.2	-0.4744	130.2
26 CCl ₄	0.0	0.0	-1.4077	225.8	0.119	0.1	-2.5136	0.2	0.3080	0.1
27 ArCl	2.7659	-478.0	0.0	0.0	n.a.	n.a.	1.2242	0.8	n.a.	n.a.
28 ArF	-0.2123	0.0	n.a.	n.a.	0.0	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
29 Br	-0.3827	0.2	0.1938	-0.5	n.a.	n.a.	0.0	0.0	0.3107	74.6
30 I	-1.2747	0.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.9094	-441.6	0.0	0.0
31 CS ₂	-0.7212	218.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
32 Pyridine	-0.4234	-15.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33 Furfural	-0.6327	0.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34 ACRY	-0.7635	-11.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35 Cl(C=C)	-0.8124	48.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
36 DMSO	-0.8684	-16.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
37 NMP	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
38 C≡C	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
39 SH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
40 DMF	-1.9153	163.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
41 EDOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
42 DEG	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
43 Sulfolane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Table 1. (Continued)

<i>l</i>	31. CS ₂		32. Pyridine		33. Furfural		34. ACRY		35. Cl(C=C)	
	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
1 CH ₂	-0.3104	11.8	0.3012	-137.6	-0.7638	114.8	0.5607	-4.6	1.1392	-171.2
2 C=C	-0.0706	1.1	-0.0156	2.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.9875	-20.9
3 ArCH	-0.2253	128.7	0.2311	-5.9	-0.6636	78.0	n.a.	n.a.	0.1170	182.9
4 CyCH	-0.2922	114.0	0.6196	-210.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.9884	-129.7
5 H ₂ O	-1.8482	12.8	-0.6486	5.4	-0.6920	-262.3	-0.8319	1.8	n.a.	n.a.
6 OH	5.3401	-2977.0	-3.5249	862.8	-2.8028	241.5	-2.1018	9.8	-9.3298	56.5
7 ArOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
8 GOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9 CO	-0.0999	-247.9	-0.6859	8.7	-0.9171	144.5	n.a.	n.a.	0.7515	-140.8
10 O	-0.3254	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11 CHO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
12 COO	-0.2434	0.1	n.a.	n.a.	-0.4431	6.5	n.a.	n.a.	0.473	1.4
13 COOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
14 HCOOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
15 CON	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16 CN	-1.2178	0.1	-0.5626	1.5	n.a.	n.a.	-0.2184	3.4	1.0854	-130.9
17 NH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18 NH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19 N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
20 ArNH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
21 NO ₂	-1.5109	244.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
22 ArNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23 Cl	-0.9223	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.9831	611.2
24 CCl ₂	n.a.	n.a.	0.0115	1.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
25 CCl ₃	-0.2393	138.5	-0.4599	3.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.5687	5.1
26 CCl ₄	0.7329	-255.8	0.2985	-0.6	0.207	4.4	0.2042	34.9	-0.0045	166.4
27 ArCl	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28 ArF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
29 Br	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30 I	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
31 CS ₂	0.0	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.2582	2.4
32 Pyridine	n.a.	n.a.	0.0	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33 Furfural	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34 ACRY	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0	n.a.	n.a.
35 Cl(C=C)	-0.5219	2.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0
36 DMSO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
37 NMP	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
38 C≡C	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
39 SH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
40 DMF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
41 EDOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
42 DEG	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
43 Sulfolane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Table 1. (Continued)

<i>l</i>	36. DMSO		37. NMP		38. C≡C		39. SH		40. DMF	
	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
1 CH ₂	1.1476	-340.7	-1.8315	49.3	-1.3791	478.8	0.6493	-90.7	-0.1442	112.0
2 C=C	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-0.1650	3.8	n.a.	n.a.	-1.2730	452.7
3 ArCH	0.4226	-59.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.2005	7.4	1.629	-394.0
4 CyCH	1.1713	-253.5	-1.5936	504.8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-1.6170	511.4
5 H ₂ O	-0.0058	-181.9	-0.4469	9.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.2704	-235.2
6 OH	-1.2893	-185.6	-1.7009	-308.8	n.a.	n.a.	-2.3877	12.3	-0.9392	254.1
7 ArOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
8 GOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9 CO	0.3948	-17.2	n.a.	n.a.	-0.2678	1.9	0.0602	3.6	-0.2038	1.0
10 O	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0751	1.1	n.a.	n.a.
11 CHO	n.a.	n.a.	1.5366	-1094.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
12 COO	0.1131	3.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Table 1. (Continued)

<i>l</i>	36. DMSO		37. NMP		38. C≡C		39. SH		40. DMF	
<i>k</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
13 COOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
14 HCOOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
15 CON	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	5.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16 CN	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	−0.783	280.9	0.0864	−0.3	n.a.	n.a.
17 NH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	−0.3014	1.6	n.a.	n.a.
18 NH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19 N	0.7100	1.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
20 ArNH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
21 NO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.1228	0.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
22 ArNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23 Cl	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
24 CCl ₂	0.4910	24.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
25 CCl ₃	0.3529	154.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
26 CCl ₄	0.2529	21.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	−0.2233	114.9
27 ArCl	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28 ArF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
29 Br	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.7273	−332.3
30 I	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
31 CS ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
32 Pyridine	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33 Furfural	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34 ACRY	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35 Cl(C=C)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
36 DMSO	0.0	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
37 NMP	n.a.	n.a.	0.0	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
38 C≡C	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0	n.a.	n.a.	0.1352	1.2
39 SH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0	0.3152	−219.6
40 DMF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0021	3.7	2.8472	−805.0	0.0	0.0
41 EDOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.0321	2.1
42 DEG	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
43 Sulfolane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Table 1. (Continued)

<i>l</i>	41. EDOH		42. DEG		43. Sulfolane	
<i>k</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
1 CH ₂	0.4982	-132.8	0.9532	-186.0	0.9906	-326.9
2 C=C	n.a.	n.a.	-0.0696	-3.0	n.a.	n.a.
3 ArCH	0.7659	-100.1	-0.3610	-5.7	0.3259	-11.4
4 CyCH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
5 H ₂ O	-0.5995	141.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
6 OH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
7 ArOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
8 GOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9 CO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
10 O	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11 CHO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
12 COO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
13 COOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
14 HCOOH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
15 CON	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16 CN	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
17 NH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
18 NH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
19 N	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
20 ArNH ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
21 NO ₂	0.0240	3.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
22 ArNO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23 Cl	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
24 CCl ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Table 1. (Continued)

<i>l</i>	41. EDOH		42. DEG		43. Sulfolane	
	<i>k</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>n</i>
25	CCl ₃	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
26	CCl ₄	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
27	ArCl	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
28	ArF	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
29	Br	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
30	I	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
31	CS ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
32	Pyridine	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33	Furfural	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
34	ACRY	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
35	Cl(C=C)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
36	DMSO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
37	NMP	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
38	C≡C	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
39	SH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
40	DMF	-0.0851	1.8	n.a.	n.a.	n.a.
41	EDOH	0.0	0.0	n.a.	n.a.	n.a.
42	DEG	n.a.	n.a.	0.0	0.0	n.a.
43	Sulfolane	n.a.	n.a.	n.a.	0.0	0.0

* n.a. = not available

Table 2. v_{ki} and v_i^{FH} for 12 groups added newly*

Group	Compound			v_{ki}	v_i^{FH}
	General Name	Name	Formula		
32 Pyridine	Pyridines	Pyridine	C ₅ H ₅ N	Pyridine: 6	6
		3-Methyl pyridine	C ₆ H ₇ N	CH ₂ : 1, Pyridine: 6	7
33 Furfural		Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	Fufural: 7	7
34 ACRY		Acrylonitrile	CH ₂ =CHCN	ACRY: 4	4
35 Cl(C=C)	Chlorides (C=C)	Trichloroethylene	Cl ₂ C=CHCl	C=C: 2, Cl(C=C): 3	5
36 DMSO		Dimethylsulfoxide	(CH ₃) ₂ SO	DMSO: 4	4
37 NMP		<i>N</i> -methylpyrrolidone	C ₅ H ₉ NO	NMP: 7	7
38 C≡C	Alkynes	1-Hexyne	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH	CH ₂ : 4, C≡C: 2	6
		2-Hexyne	CH ₃ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃	CH ₂ : 4, C≡C: 2	6
39 SH	Thiols	Methane thiol	CH ₃ SH	CH ₂ : 1, SH: 1	2
		Ethane thiol	CH ₃ CH ₂ SH	CH ₂ : 2, SH: 1	3
40 DMF		Dimethylformamide	(CH ₃) ₂ NCHO	DMF: 5	5
		Diethylformamide	(CH ₃ CH ₂) ₂ NCHO	CH ₂ : 2, DMF: 5	7
41 EDOH		1,2-Ethanediol	(CH ₂ OH) ₂	EDOH: 4	4
42 DEG		Diethyleneglycol	HOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	DEG: 7	7
43 Sulfolane		Sulfolane	C ₄ H ₈ O ₂ S	Sulfolane: 7	7

* For previous 31 groups, v_{ki} and v_i^{FH} are given in references.^{1,9)}

necessary for the prediction using ASOG for the 12 newly added 12 groups. For the previous 31 groups, these are given in two references.^{1,9)}

The basic data used in determining the group interaction parameters are the binary VLE and γ^∞ data filed in Dortmund Data Bank. Of these, the VLE data were used after confirming their consistency.

The objective function used for determining the parameters was as follows:

$$F_{obj} = W_1 \sum_{i=1}^2 (\ln \gamma_{i,exp} - \ln \gamma_{i,cal})^2 + W_2 \sum_{i=1}^n (\ln \gamma_{i,exp}^\infty - \ln \gamma_{i,cal}^\infty)^2 \quad (7)$$

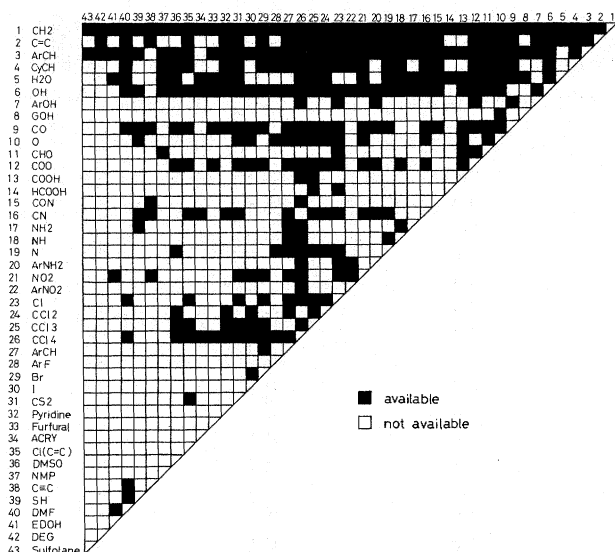


Fig. 1. New ASOG group interaction parameters (298.15–423.15 K).

The simplex method of Nelder and Mead¹⁰⁾ was used to obtain the minimum value of F_{obj} . In Eq. (7) W_1 and W_2 are, respectively, the weighting factors that depend on the numbers of data points of VLE and γ^∞ . As a rule, we adopted 5 for W_1 and 1 for W_2 .

3. Predicted Results of Binary VLE and γ^∞

Using the new ASOG group interaction parameters given in Table 1, the 1948 binary VLE data sets and 442 γ^∞ values were predicted containing paraffins, olefins, aromatic hydrocarbons, cycloparaffins, alcohols, water, phenols, multi-alcohols, ketones, aldehydes, esters, ethers, amines, aromatic amines, nitriles, carboxylic acids, chlorides, aromatic chlorides, nitro compounds, aromatic nitro compounds, fluorides, iodides, carbon disulfide, pyridine, furfural, acrylonitrile, dimethyl sulfoxide, *N*-methyl pyrrolidone, alkynes, thiols, dimethyl formamide, diethyleneglycol, and sulfolane.

Figure 2 shows the predicted VLE for pentane + propionaldehyde system (313.15 K). The system contains group CHO. The predicted results with, respectively, the previous and the new ASOG parameters, shown in the figure, indicate considerable improvement. Figure 3 shows the predicted VLE for toluene + pyridine system (101.3 kPa) constituted by a group newly added in the present study.

Conclusions

The extension and revision of ASOG group interaction parameters were made on the basis of data from Dortmund Data Bank. The group interaction parameters for 43 groups and 341 group pairs were determined by using VLE and γ^∞ data. In addition, binary VLE and γ^∞ were predicted by using the new ASOG parameters. The new ASOG parameters are

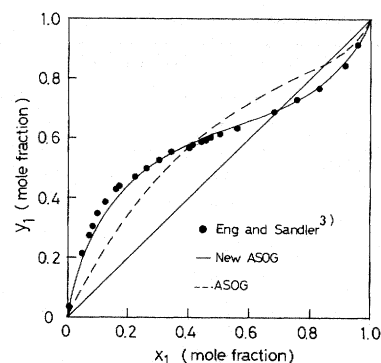


Fig. 2. Vapor-Liquid equilibria for pentane (1)~propionaldehyde (2) system (313.15 K).

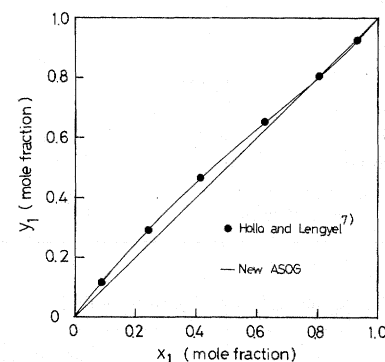


Fig. 3. Vapor-Liquid equilibria for toluene (1)~pyridine (2) system (101.3 kPa).

useful for predicting VLE in particular.

Nomenclature

$a_{k/l}$	= group Wilson parameter	[—]
$m_{k/l}, n_{k/l}$	= group interaction parameters	[—]
X	= group mole fraction	[—]
x	= mole fraction in liquid phase	[—]
Γ	= group activity coefficient	[—]
γ	= activity coefficient	[—]
ν	= number of groups	[—]

<Subscripts>

1, 2, i, j	= molecule 1, 2, i , and j
k, l, m	= group k, l , and m
ki	= group k in molecule i

<Superscripts>

FH	= size contribution
G	= group contribution
(i)	= standard state (pure component i)
∞	= infinite dilution

Literature Cited

- 1) Danner, R. P. and T. E. Daubert: "DIPPR-Data Prediction Manual," chapter 6, AIChE (1984).
- 2) Derr, E. L. and C. H. Deal: *I. Chem. E. Symposium Series*, No. 32, 3:40 (1969).
- 3) Eng, R. and S. I. Sandler: *J. Chem. Eng. Data*, 29, 156 (1984).

- 4) Fredenslund, Aa., R. L. Jones and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **21**, 1086 (1975).
- 5) Gmehling, J.: "CODATA Bulletin 58," p56, Pergamon Press (1985).
- 6) Gupta, P. A. and T. E. Daubert: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 483 (1986).
- 7) Hollo, J. and T. Lengyel: *Periodica Polytech.*, **2**, 173 (1958).
- 8) Knipp, U.: Master Thesis, University of Dortmund (1988).
- 9) Kojima, K. and K. Tochigi: "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by ASOG Method," Kodansha-Elsevier (1979).
- 10) Nelder, J. A. and R. Mead: *Computer J.*, **1**, 496. (1965).
- 11) Vera, J. H. and J. Vidal: *Chem. Eng. Sci.*, **39** 651 (1984).