

การประมาณค่าความดันไอสำหรับสารบริสุทธิ์

วิญญู นวลสุวรรณ¹, สาธก ไชยกุลชื่นสกุล¹

¹ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

บทคัดย่อ

ความดันไอเป็นสมบัติที่สำคัญทางเทอร์โมไดนามิกส์ ในทางวิศวกรรมเคมี แต่การที่จะทราบค่านี้ต้องการผลการทดลองเพื่อใช้ในการคำนวณ ซึ่งมีค่าใช้จ่ายและมีผลกระทบต่อสุขภาพของผู้ทดลอง นอกจากวิธีการนี้แล้วยังมีวิธีการที่สามารถประมาณค่าความดันไอได้ คือวิธีการ Group contribution โดยที่การคำนวณใช้เพียงโครงสร้างของโมเลกุลของสาร หรือวิธีการ COSMO-SAC ที่ใช้ค่าซิกมาโปรไฟล์ และปริมาตรจำเพาะของสารซึ่งเป็นผลการทดลองที่สามารถสืบค้นได้โดยทั่วไป ดังนั้นในการวิจัยจึงทำการทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิภาพ ของทั้งสองวิธีนี้โดยเปรียบเทียบค่าความดันไอที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน และจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ กับค่าที่คำนวณจากผลการทดลองของสาร 6 กลุ่มสาร คือ n-alkanes, 1-alkenes, alkyne, alcohol, aldehyde และ ketone ด้วยการวิเคราะห์ความแม่นยำ จาก Coefficient of determination (R^2) และ Average absolute deviation relation (AADR) พบว่า วิธีการ Group contribution มีความแม่นยำในการประมาณค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ (T_b) คือ $R^2 = 0.9949$, AADR = 0.0152 และการคำนวณค่าความดันไอที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ($P_{@298.15K}$) $R^2 = 0.9890$, AADR = 0.3770 และวิธีการ COSMO-SAC มีความแม่นยำในการประมาณค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ (T_b) คือ $R^2 = 0.9887$, AADR = 0.0249 และการคำนวณค่าความดันไอที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ($P_{@298.15K}$) $R^2 = 0.9906$, AADR = 0.5493 ของสารทั้ง 6 กลุ่ม โดยการประมาณค่าของทั้งสองวิธีนี้มีวิธีที่แตกต่างกันแต่ให้ค่าที่มีความแม่นยำใกล้เคียงกัน ดังนั้นทั้งสองวิธีสามารถนำมาใช้เพื่อเพิ่มความมั่นใจในการประมาณค่าทั้งสองในกรณีที่ไม่มีผลการทดลอง แต่ในส่วนกลุ่มสารอื่น ๆ ที่ COSMO-SAC ยังคิดได้ไม่แม่นยำเท่าที่ควร จึงต้องมีการปรับปรุงพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคิดเพิ่มเติมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการคำนวณ

คำสำคัญ : วิธี Group contribution, แบบจำลอง COSMO-SAC, ความดันไอ

The estimation of the vapor pressure for pure substances

Winyu Nuansuwan¹, Satok Chaikunchuensakun¹

¹Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering Thammasat University

Abstract

Vapor pressure and normal boiling point are importance properties to design unit equipment. Normally, these properties are taken from an experimental data but experimental measurements are often expensive and some substances are a health hazardous substance. Group contribution method and COSMO-SAC model are alternative methods to determine the normal boiling point temperature and the vapor pressure. The group contribution method uses only knowledge of molecule structure to determine vapor pressure. Similarly, COSMO-SAC model using two parameters for input in model which are sigma profile and molar volume of each substance. Therefore, the purpose of this research was to investigate an accuracy and to determine the optimal estimation method for n-alkanes , 1-alkenes , alkyne , alcohol , aldehyde and ketone. This research compared the estimated values (the normal boiling point , T_b and the vapor pressure at 298.15 Kelvin, $P_{@298.15K}$) with the experimental data by calculating coefficient of determination (R^2) and average absolute deviation relation (AADR). The result showed that the group contribution method was accurate to estimate T_b ($R^2 = 0.9949$, AADR= 0.0152) and $P_{@298.15K}$ ($R^2 = 0.9890$, AADR= 0.3770) for six groups. The COSMO-SAC model is accurate to estimate T_b (0.9887, AADR = 0.0249) and $P_{@298.15K}$ ($R^2 = 0.9906$, AADR= 0.5493) for six groups. Due to the accuracy of estimation, the group contribution and the COSMO-SAC model in which using the different estimated techniques could calculate the vapor pressure to ensure the estimated vapor pressure without doing the experiment. To accurately estimate these properties in other groups, the parameter of COSMO-SAC model should be modified.

Keywords : Vapor pressure , Group contribution method , COSMO-SAC model

บทนำ

ความดันไอเป็นคุณสมบัติของของเหลวชนิดต่าง ๆ โดยเมื่อค่าความดันไอเมื่อเท่ากับความดันหนึ่งบรรยากาศเรียกจุดนี้ว่าจุดเดือดและอุณหภูมิที่จุดนี้ว่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ซึ่งจุดเดือดนี้มีความสำคัญในการนำมาใช้ออกแบบอุปกรณ์ทางวิศวกรรมเคมี อาทิเช่น ถังเก็บสาร หอกลิ้น ถังแฟลช เป็นต้น ยิ่งไปกว่านั้นอุณหภูมิจุดวาบไฟของสารแต่ละชนิดคำนวณได้จากการทราบจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ และความดันไอของสารชนิดนั้น ซึ่งจุดวาบไฟสามารถประยุกต์ในการคำนวณทางด้านความปลอดภัยและการขนส่งสาร โดยปกติแล้ว ค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ และค่าความดันไอสามารถหาได้ผลการคำนวณผลจากการทดลองด้วยวิธีการ เช่น Antoine's equation เป็นต้น แต่การใช้ข้อมูลจากการทดลองย่อมมีค่าใช้จ่ายข้อมูลที่มีราคาสูง และการทำการทดลองด้วยตนเองในบางชนิดสารส่งผลกระทบต่อสุขภาพของผู้ทดลอง

นอกจากวิธีการที่กล่าวมาข้างต้นแล้ว การคำนวณ ค่าความดันไอและจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ที่ไม่อ้างอิงจากการทดลอง วิธีการนี้ คือ Group Contribution โดย Cordes et al (2002) วิธีการนี้ได้ถูกพัฒนาเพื่อคำนวณค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ของสารโดยอ้างอิงจากกลุ่มฟังก์ชันของอะตอมในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งในงานวิจัยได้ทำการทดลองกับสาร 1863 ชนิด คำนวณค่าเปรียบเทียบกับวิธีการอื่น ๆ พบว่า การคำนวณจากวิธีการนี้สามารถลดค่าเบี่ยงเบนจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ จากผลการทดลองน้อยกว่าวิธีการประมาณค่าแบบอื่น ๆ (Joback, 1987; Stein, 1994; Constantinou, 1994) หลังจากนั้น Nannoolal et al (2006) ได้ปรับปรุงและขยายการคำนวณของวิธีการ Group contribution โดยค่าเบี่ยงเบน

ของค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ จากการคำนวณด้วยวิธีการใหม่นี้กับผลการทดลองค่าลดลงเหลือ 3% (จากเดิม 6%) หลังจากนั้นวิธีการ Group Contribution ได้ถูกพัฒนาเพื่อให้สามารถคำนวณค่าความดันไอของสาร (Nannoolal, 2008) โดยใช้ความรู้ทางด้านโครงสร้างโมเลกุลและจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ นอกจากวิธีการนี้แล้ว Wang et al (2006) ใช้วิธีการ COSMO-SAC คำนวณจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ของสาร 369 สารซึ่งวิธีนี้ใช้ค่า Sigma profile และปริมาตรจำเพาะ (ลูกบาศก์เมตรต่อโมล) ซึ่งมีค่าเฉลี่ยการเบี่ยงเบนระหว่างค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ที่คำนวณด้วยวิธีการ COSMO-SAC กับผลการทดลองเท่ากับ 12.9 เคลวิน หรือร้อยละค่าเฉลี่ยการเบี่ยงเบนระหว่างค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ กับผลการทดลองเท่ากับ 3.2 อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ยังไม่สามารถใช้กับกลุ่มสาร แอลกอฮอล์และไนไตรด์ได้

ในงานวิจัยนี้ทดสอบทั้งสองวิธีการเพื่อวิเคราะห์ความแม่นยำของการคำนวณจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ และค่าความดันไอที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ของสารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อทดสอบความแม่นยำของการคำนวณค่าความดันไอที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน (อุณหภูมิห้อง) ด้วยวิธีการ Group contribution และแบบจำลอง COSMO-SAC เปรียบเทียบกับวิธีการคำนวณจากผลการทดลอง

2. เพื่อทดสอบความแม่นยำของการคำนวณค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ด้วยวิธีการ Group contribution และแบบจำลอง COSMO-SAC เปรียบเทียบกับวิธีการคำนวณจากผลการทดลอง

ระเบียบวิธีวิจัย

1. การรวบรวมข้อมูล

Group Contribution Method

วิธีการ Group Contribution เป็นเทคนิคทางเคมีในการหาค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ และคุณสมบัติอื่นๆจากโครงสร้างโมเลกุล โดยการคำนวณอยู่บนพื้นฐานความแตกต่างของหมู่ฟังก์ชันภายในโมเลกุลซึ่งค่าจุดเดือดมาตรฐานสามารถหาได้จากสมการ 1

$$T_b(K) = \frac{\sum N_i C_i}{n^{0.6713} + 1.422} + 59.344 \quad (1)$$

โดยที่ เมื่อ T_b คือค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ค่า N_i จำนวนชนิดของกลุ่มฟังก์ชันภายในโมเลกุล C_i คือค่าการกระจายของกลุ่มฟังก์ชัน i มีหน่วยเป็นเคลวิน และ n คือ จำนวนอะตอมภายในโมเลกุลยกเว้นอะตอมไฮโดรเจนและความดันไอสามารถหาได้จากสมการ 2

$$\log\left(\frac{p^s}{1\text{atm}}\right) = (4.1012 + dB)\left(\frac{T/T_b - 1}{T/T_b - 1/8}\right) \quad (2)$$

เมื่อ p^s คือ ค่าความดันไอที่อุณหภูมิ T ใด ๆ โดยที่ค่า dB สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ 3

$$dB = \left(\sum N_i C_i + GI\right) - 0.17655 \quad (3)$$

เมื่อ N_i จำนวนชนิดของกลุ่มฟังก์ชันภายในโมเลกุล C_i คือ ค่าการกระจายของกลุ่มฟังก์ชัน i มีหน่วยเป็นเคลวิน และ ค่า GI คือ ค่าพลังงานอันตรกิริยาระหว่างกลุ่มฟังก์ชัน

โดยวิธีที่ Group contribution ใช้ DORTMUND DATA BANK SOFTWARE & SEPARATION TECHNOLOGY (DDBST) ในการหาค่าความดันไอ โดยต้องการไฟล์โครงสร้างโมเลกุล (Chemical Book Inc., c 2016) และอุณหภูมิที่ต้องการทราบความดันไอ

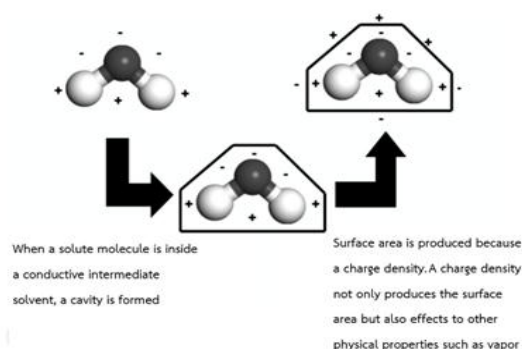
The COSMO-SAC model

แบบจำลอง COSMO-SAC เป็นแบบจำลองที่ใช้ในการหาค่าความดันไอของเหลว โดยการอาศัยหลักกลศาสตร์ควอนตัม ในการจำลองโครงสร้างโมเลกุลในสารละลายสมมุติฐานของแบบจำลอง COSMO-SAC อยู่บนพื้นฐานของหลักการ Solvent accessible surface ของ Solute โมเลกุล การย้ายโมเลกุล Solute ไปในสารละลาย สารละลายจะอยู่ภายในสภาวะ conductive intermediate solvent และมีการสร้าง Cavity ซึ่งเป็นผลมาจากความหนาแน่นประจุของโมเลกุล solute เพื่อให้โมเลกุลสามารถเข้าไปในสารละลายได้ (รูปที่ 1) แต่ความหนาแน่นประจุไม่เพียงส่งผลต่อการสร้างพื้นที่ผิว Cavity ภายในโมเลกุลแต่ยังส่งผลต่อคุณสมบัติทางฟิสิกส์ อาทิเช่น ความดันไอ เป็นต้น

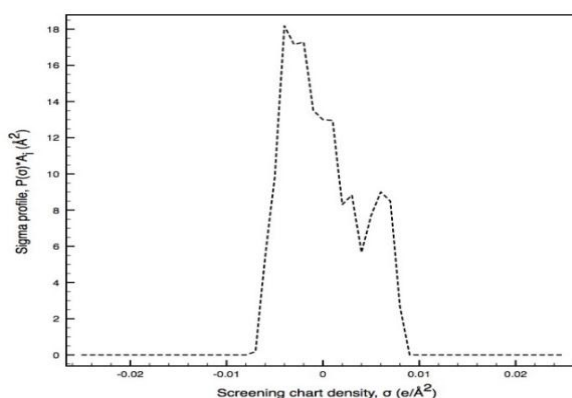
ความดันไอสามารถหาได้จากสมการ 4

$$\ln P_i^{\text{vap}} = \frac{\Delta G_{i/i}^{\text{sol}}}{RT} + \ln \frac{RT}{V_{i/L}} \quad (4)$$

เมื่อ $\Delta G_{i/i}^{\text{sol}}$ คือ ค่า Gibbs free energy of solvation สามารถหาได้จากสถานะพลังงานต่ำที่สุดในสภาวะ COSMO และ Restoring energies ที่เป็นค่าการเปลี่ยนสภาวะจาก Perfect conductor เป็นสภาวะของเหลวจริง ซึ่งค่าทั้งสองเกี่ยวข้องกับค่าซิกมาโปรไฟล์ (ภาพที่ 2) ซึ่งค่าซิกมาโปรไฟล์ คือ ค่าการกระจายความน่าจะเป็นที่จะเจอความหนาแน่นของประจุค่าค่าหนึ่งในบนพื้นผิวพื้นผิวหนึ่งของโมเลกุล และ $V_{i/L}$ คือค่าปริมาตรจำเพาะของโมเลกุล Solute i สามารถหาได้จากผลการทดลอง



ภาพที่ 1 The ideal solvation process ของแบบจำลอง COSMO (Lin, 2006)



ภาพที่ 2 ซิกม่าโปรไฟล์ของ Ethylbenzene

โดยการทดลองแบบจำลอง COSMO-SAC เขียนโค้ดโปรแกรมเพื่อใช้ในการประมวลผลหาค่าความดันไอ โดยที่ข้อมูลที่ต้องการคือ 1) ความหนาแน่นและมวลโมเลกุลของสารที่สนใจ จากข้อมูลการทดลอง (Lide, 2005) 2) ค่าพลังงานที่ได้จากการหาค่าพลังงานต่ำที่สุดจากโครงสร้างโมเลกุลของสารที่สนใจ (Mullins, 2006) โดยในงานวิจัยได้เปลี่ยนแปลง CHB ของ Segment activity coefficient (Wang, 2007) ในสมการ 5, 6 ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการคำนวณ Restoring energies โดยเปลี่ยนแปลงเดิม 35.772 เป็น 40 เพื่อให้ได้ค่าการคำนวณค่าความดันไอและจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ที่แม่นยำขึ้น

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = -\ln \rho_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m \sigma_n)}{kT} \right] \quad (5)$$

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{\alpha'}{2} (\sigma_m + \sigma_n)^2 + \frac{c_{hb}}{2} (\sigma_m^t, \sigma_n^s) (\sigma_{acc} - \sigma_{hb}) (\sigma_{don} + \sigma_{hb}) \quad (6)$$

2. การวิเคราะห์ข้อมูล

การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของการคำนวณค่าความดันไอและจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ทั้ง วิธีการ Group contribution และแบบจำลอง COSMO-SAC ใช้ค่า Coefficient of determination (R^2) และ Average absolute deviation relation

(AADR)

- Coefficient of determination (R^2)
- Average absolute deviation relation (AADR)

$$AADR (P_{@297.15}) = \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{|P_{@298.15 K, cal} - P_{@298.15 K, exp}|}{P_{@297.15 K, exp}} \quad (8)$$

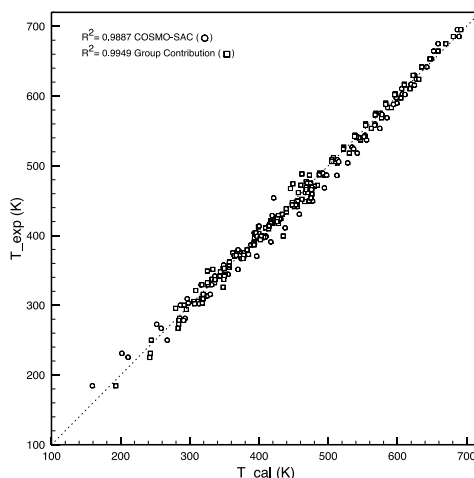
$$AADR (T_b) = \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{|T_{b, cal} - T_{b, exp}|}{T_{b, exp}} \quad (9)$$

เมื่อ AADR ($P_{@298.15K}$) และ AADR (T_b) คือค่า Average absolute deviation relation ของ ความดันไอที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน และ จุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ $P_{@298.15 K, exp}$ และ $T_{b, exp}$ คือ ความดันไอที่อุณหภูมิ 298.15 K และจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ที่คำนวณ

จากผลการทดลอง $P_{@298.15 K, cal}$ และ $T_{b, cal}$ คือ ความดันไอที่อุณหภูมิ 298.15 K และ ณ ความดัน 1 บรรยากาศ จากการคำนวณวิธีการอื่นๆ ที่ต้องการเปรียบเทียบ

สรุปและอภิปรายผล

ในงานวิจัยได้ทำการคำนวณค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ และค่าความดันไอของ สาร โดยค่าที่คำนวณจากผลการทดลอง คำนวณจากสมการความดันไอจากหนังสือ The Properties of Gases and liquids, 5th (Poling, 2004) เมื่อนำค่าความดันไอและจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ ที่ได้จากการคำนวณทั้งสองวิธี เปรียบเทียบกับผลการทดลองดังภาพที่ 3 และ 4



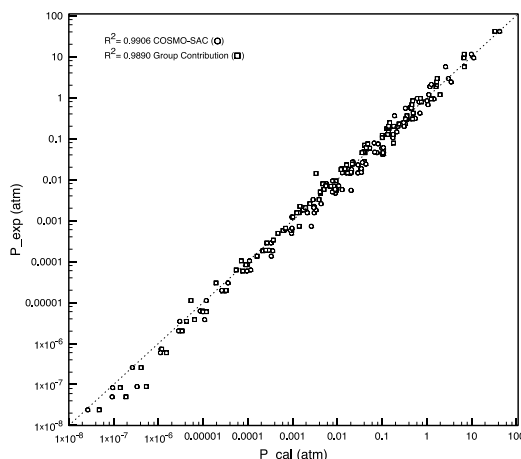
ภาพที่ 3 จุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ (T_b) ของแต่ละสารด้วยวิธีการ Group contribution ($\square$) และแบบจำลอง COSMO-SAC ($\circ$) เปรียบเทียบกับผลการทดลอง

จากภาพที่ 3 เป็นกราฟเปรียบเทียบระหว่าง ค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ (T_b) ของที่ คำนวณจากผลการทดลองกับวิธีการ Group Contribution และ COSMO-SAC ของสาร n-alkanes (C_2-C_{27}) 26 สาร, 1-alkenes (C_3-

C_{20}) 18 สาร, alkynes (C_2-C_{10}) 17 สาร, alcohols (C_2-C_{18}) 17 สาร, aldehydes (C_2-C_{13}) 24 สาร และ ketone (C_3-C_9) 26 สาร ด้วยวิธีการ Group Contribution ($\square$) และวิธีการ COSMO-SAC ($\circ$) โดยที่อุณหภูมิจุดเดือด ณ

ความดัน 1 บรรยากาศที่ใช้ในการเปรียบเทียบอยู่ระหว่าง 180-700 เคลวิน ผลปรากฏมีค่าใกล้เคียงกับการคำนวณจากสมการความดันไอที่ใช้ผลการทดลอง มีค่า $R^2 = 0.9949$, AADR =

0.0152 สำหรับวิธีการ Group Contribution และ $R^2 = 0.9887$, AADR = 0.0249 สำหรับวิธีการ COSMO-SAC



ภาพที่ 4 ความดันไอ ณ อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ($P_{@298.15K}$) ของแต่ละสารด้วยวิธีการ Group Contribution (□) และ แบบจำลอง COSMO-SAC (O) เปรียบเทียบกับผลการทดลอง

จากภาพที่ 4 เป็นกราฟเปรียบเทียบระหว่างเป็นการหาค่าความดันไอ ณ อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ($P_{@298.15K}$) คำนวณจากผลการทดลองกับวิธีการ Group Contribution และ COSMO-SAC ของสาร n-alkanes (C_2-C_{27}) 19, สาร 1-alkenes (C_3-C_{20}) 17, สาร alkynes (C_2-C_{10}) 17 สาร, alcohols (C_2-C_{18}) 9 สาร, aldehydes (C_2-C_{13}) 17 สาร และ ketone (C_3-C_9) 19 สาร ด้วยจากวิธีการ Group Contribution (□) และวิธีการ COSMO-SAC (O) โดยที่ความดันที่ใช้ในการเปรียบเทียบอยู่ระหว่าง 10^{-8} – 100 บรรยากาศ ผลการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง มีค่า $R^2 = 0.9890$, AADR= 0.3770 สำหรับวิธีการ Group Contribution และและ $R^2 = 0.9906$, AADR= 0.5493 สำหรับวิธีการ COSMO-SAC

จากผลการทดลองทั้งสองวิธีการจะเห็นได้ว่าวิธีการ Group contribution มีการคำนวณที่แม่นยำกว่าวิธีการ COSMO-SAC เมื่อเปรียบเทียบการคำนวณ ค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ และ ค่าความดันไอที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน แต่เมื่อพิจารณาความแม่นยำของทั้งสองวิธีการยังพบว่ามีความใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากการทดลอง โดยที่ทั้งสองวิธีการมีวิธีการคิดที่แตกต่างกันดังนั้นวิธีการ COSMO-SAC เป็นทางเลือกที่สามารถนำมาใช้ในการยืนยันความถูกต้องของผลการคำนวณทั้งสองค่าของวิธีการ Group contribution ได้

ข้อเสนอแนะ

แบบจำลอง COSMO-SAC ต้องมีการปรับปรุงค่าพารามิเตอร์ภายในแบบจำลองเพื่อเพิ่มความแม่นยำในการคำนวณค่าการประมาณค่าจุดเดือด ณ ความดัน 1 บรรยากาศ (T_b) และ

ความดันไอที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ($P_{@298.15K}$) ในกลุ่มสาร acid เนื่องจากสารในกลุ่มนี้มีค่าพลังงานที่เกิดจากอะตอมกลุ่ม OH ในโมเลกุลมีค่าที่ขึ้นกับกลุ่ม อะตอม OH และจำนวนของ Carbon ภายในโมเลกุลในรูปแบบไม่แน่นอน ดังนั้นวิธีการคำนวณค่า Sigma profile จึงจำเป็นต้องมีการปรับเปลี่ยนโดยการแยกคิดค่านี้ในสถานะที่ไม่มีพันธะ Hydrogen ร่วมกับเมื่อมีพันธะ Hydrogen

References

- Bruce E. Poling, J. M. Prausnitz, John Paul O'Connell (2004). **The Properties of Gases and liquids**. (5th ed.). McGraw-Hill.
- ChemicalBook Inc. (2016). **Molecular Structure**. ค้นเมื่อ 20 กันยายน 2559 จ ำ ก http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx.
- Constantinou, L., Gani, R. (1994). New Group-Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. **AIChE J.**, 40, 1697.
- Cordes, W., Rarey, J. (2002). A New Method for the Estimation of the Normal Boiling Point of Non - Electrolyte Organic Compounds. **Fluid Phase Equilib**, (201), 409-433.
- Joback, K. G., Reid, R. C. (1987). Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. **Chem. Eng. Commun.**, (57), 233-243.
- Lide, D. R., et al. (2005). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. New York: CRC Press.
- Lin, S. T. (2006). Thermodynamic equation of state from molecular solvent. **Fluid Phase Equilib**, 245, 185-192.
- Mullins, E., et al. (2006). Sigma-Profile Database for Using COSMO-based Thermodynamic Methods. **Ind. Eng. Chem Research**, 45, 4389-4415.
- Nannoolal, Y., et al. (2006). Estimation of pure component properties Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. **Fluid Phase Equilibria**, 226, 45–63.
- Nannoolal, Y., et al. (2008). Estimation of pure component properties Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. **Fluid Phase Equilibria**, 269, 117–133.
- Stein, S. E., Brown, R. L. (1994). Estimation of Normal Boiling Points from Group Contributions. **J. Chem. Inf. Comput. Sci.**, 34, 581-587.
- Wang, S., et al. (2006). Application of the COSMO-SAC-BP Solvation Model to Predictions of Normal Boiling Temperatures for Environmentally Significant Substances. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, 5426-5434.
- Wang, S., et al. (2007). Refinement of COSMO-SAC and the applications. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 46, 7275-7288.