

Fonti di dati termofisici: banche dati e metodi predittivi

2.7.1 Introduzione

Gli ingegneri chimici e di processo sono continuamente chiamati a migliorare le prestazioni di processi esistenti e a progettare di nuovi sempre più efficienti ed efficaci. L'intensificazione di processo (Stankiewicz e Moulijn, 2002), attraverso la progettazione di processi basati su apparecchiature più efficienti, può portare fino alla riduzione del 30% delle materie prime e dei costi energetici rispetto ai processi tradizionali, con un'immediata ricaduta sull'ambiente in termini di ridotte emissioni. L'intensificazione di un processo ha bisogno però d'informazioni sempre più dettagliate e precise sul processo stesso; in altre parole, oltre alla conoscenza del processo e dell'effetto delle variabili operative sulle rese, è assolutamente necessario disporre delle proprietà termofisiche di composti puri e di miscele in tutte le condizioni alle quali essi si trovano nel processo stesso. Va da sé che la precisione di tali dati deve essere il più possibile elevata.

Nell'industria competitiva di oggi, la maggior parte dei processi, e in particolare quelli tipici della petrolchimica e della chimica di base che coinvolgono gli idrocarburi, viene modellizzata e ottimizzata utilizzando soluzioni software basate su complessi programmi di simulazione (Felder e Rousseau, 2000). AspenTech, con la recente acquisizione di Hyprotech, e Invensys possono essere considerati i leader mondiali nel settore dei prodotti software per la progettazione assistita dal calcolatore di processi chimici. Tutti questi programmi di calcolo sono basati su due componenti ritenute, non a torto, fondamentali dagli ingegneri di processo: le banche dati e i moduli di calcolo termodinamici per la previsione di proprietà termofisiche. Uno dei motivi del successo nell'applicazione di questi strumenti software risiede infatti proprio nella loro capacità di fornire dati affidabili ai moduli di calcolo che contengono le equazioni che descrivono il comportamento delle apparecchiature. Ciò viene ottenuto chiedendo pochissime informazioni all'utente ed estraendo dati sperimentali e parametri di modelli semiempirici da estese librerie di valori memorizzati all'interno di banche dati. La precisione è tale che si ottengono simulazioni estremamente affidabili le quali forniscono dati realistici, soprattutto in fase di analisi di processo in cui si vuole ottimizzare un dato processo esistente trovandone le condizioni ottimali al variare di alcuni suoi parametri operativi.

Oltre all'analisi di processo, negli ultimi anni si è utilizzato lo strumento software nella sintesi di processo (Turton *et al.*, 2002; Seider *et al.*, 2004), allo scopo di sviluppare quest'ultimo da alcune indicazioni di massima. Generalmente si parte da pochi dati di reazione e da alcuni dati termofisici su miscele semplificate. Il lavoro basato su banche dati e modelli termodinamici è in questo caso più arduo, in quanto, non essendovi a disposizione dati di impianto con cui comparare i risultati del calcolo, è necessaria una previsione pura. Anche in questo caso viene richiesta al sistema un'alta precisione nel calcolo delle proprietà termofisiche (Larsen, 1986). Risulta quindi importante per l'ingegnere di processo avere a disposizione dati sperimentali sicuri e affidabili, e in loro mancanza essere fornito di metodi predittivi il cui livello di confidenza e i cui campi di applicabilità siano noti con la massima precisione possibile.

Nel seguito, saranno affrontati separatamente i due argomenti fondamentali di questo lavoro: le banche dati disponibili sul mercato e gli strumenti di previsione per le proprietà termofisiche. Sarà dato particolare risalto alle banche dati e ai metodi predittivi per gli idrocarburi, pur nella consapevolezza che spesso banche e metodi sono sviluppati per sistemi più generali. Nella parte riguardante le banche dati, dopo una breve introduzione e classificazione delle stesse, vengono descritte quelle di maggior interesse suddivise in categorie. La parte relativa ai metodi di previsione di dati termofisici viene suddivisa in due parti: metodi predittivi basati su equazioni semiempiriche e contributi di gruppo e metodi basati sulla modellistica molecolare. Nel primo gruppo si segue una classificazione per tipologia di miscela e per proprietà, nel secondo una distinzione basata sul metodo di calcolo.

2.7.2 Banche dati

Il termine banca dati, del tutto generale, indica una collezione di dati (testi o numeri) che hanno valore per l'ente che li conserva, senza specificare se gli stessi si trovano su supporto cartaceo oppure elettronico. In realtà, molte delle banche dati di interesse per l'industria degli idrocarburi sono nate su supporto cartaceo prima degli anni Ottanta e in quel formato sono state sviluppate. Al momento attuale, le banche dati non elettroniche rappresentano solo una minima parte e la loro rilevanza in termini di dati originali è molto bassa; di conseguenza, in

questa rassegna saranno prese in considerazione principalmente le banche dati elettroniche. Il potenziale beneficio di memorizzare dati numerici di interesse scientifico in forma computerizzata è stato infatti riconosciuto sin dagli albori dell'informatica. I dati geografici furono i primi dati scientifici a essere memorizzati, a causa dell'enorme quantità d'informazioni provenienti dagli strumenti e dai satelliti. Seguirono altre discipline: per esempio nel campo della fisica, l'International Atomic Energy Agency iniziò lo scambio di nastri di sezioni d'urto di neutroni fin dagli anni Sessanta; basi di dati cristallografici e spettroscopici furono realizzate negli anni Settanta; ma forse uno dei più importanti eventi per il settore risale agli anni Sessanta e riguarda la nascita del Chemical Abstracts Service, con l'obiettivo dichiarato di dividere in categorie e memorizzare record relativi ai milioni di strutture chimiche presenti in letteratura. L'obiettivo finale era chiaro: sviluppare una banca dati da interrogare per estrarre informazioni su strutture con particolari proprietà chimiche e biologiche.

Negli anni Ottanta, con l'avvento dei personal computer e delle comunicazioni a banda larga, la fruibilità di banche dati computerizzate, anche on-line, inizia a svilupparsi e oggi è una realtà alla quale non è più possibile sottrarsi. I principali benefici possono essere riassunti in: *a*) accesso ai dati più efficiente, anche attraverso sistemi esperti per la selezione dei componenti e delle proprietà; *b*) disponibilità di data base correlati per operare ricerche multiple su più basi di dati simultaneamente; *c*) ricerche multidimensionali su prefissate combinazioni di proprietà e materiali; *d*) trasferimento diretto dei dati estratti verso i programmi di calcolo dell'utente e disponibilità di interfacce per i programmi di simulazione di processo; *e*) semplicità di aggiornamento delle informazioni semplicemente scaricando da web i dati di interesse.

L'accesso alle banche dati può essere fatto secondo modalità diverse: quello più ovvio avviene tramite una connessione on-line; a volte le banche sono distribuite sotto forma di CD o DVD ROM o di vari supporti magnetici e spesso le banche dati sono contenute in programmi applicativi, come simulatori di processo e software di trattamento dati di laboratorio.

Nell'industria informatica, il termine banca dati più specificamente indica un sistema hardware e software che permette la gestione di dati d'interesse per una determinata comunità. Nello specifico, una banca dati è composta di due elementi fondamentali: la base di dati (DB, Data Base) e il sistema di gestione della base di dati (DBMS, Data Base Management System). La base di dati è costituita dall'insieme dei dati d'interesse, in altre parole da una collezione di valori, numerici o testuali, che risiedono su strutture hardware e che sono manipolati dal sistema di gestione DBMS. Semplificando, il DBMS è in grado di estrarre dalla base di dati le informazioni d'interesse ed è a sua volta interfacciato ad applicazioni software che ne mascherano la complessità e rendono le manipolazioni sui dati semplici e intuitive. Al DBMS è anche demandato il compito fondamentale di garantire l'integrità e la consistenza dei dati memorizzati nel DB. Una stessa banca dati può essere resa disponibile agli utenti sotto forma d'interfacce diverse per tipologia di utilizzazione: applicazione web, applicazione client tradizionale, programma di simulazione di processo, motore di ricerca, applicazione wireless per utenti mobili e altre, sempre salvaguardando l'integrità dei dati. Per questo la memorizzazione di dati all'interno di DB viene fatta con strutture e modelli che seguono delle regole ben definite (Atzeni *et al.*, 2002). Il modello più moderno e generalmente più utilizzato per DB di proprietà termofisiche è il modello relazionale.

Più importante dal punto di vista applicativo è la classificazione delle banche dati secondo le informazioni che vi sono contenute. Nel caso specifico di interesse una possibile classificazione è la seguente:

- banche dati di riferimenti bibliografici, che contengono solamente tali riferimenti e collegamenti a versioni elettroniche di lavori pubblicati su riviste scientifiche;
- banche dati, di preponderante interesse per l'industria di processo, che contengono dati numerici, organizzate in sezioni a seconda delle proprietà che vi si trovano memorizzate; accanto al valore numerico della proprietà vengono memorizzati l'unità di misura e l'errore sperimentale misurato o stimato, sia per composti puri sia per miscele;
- banche dati di parametri di equazioni di correlazione per il calcolo delle proprietà di interesse, che oltre al valore di tali parametri contengono la stima dell'errore che si commette nella loro utilizzazione e il campo di validità del metodo, valutati da un comitato di esperti;
- banche dati, di interesse secondario per l'industria di processo, che contengono dati numerici spettroscopici, cristallografici, cataloghi di composti chimici, dati di struttura chimica anche per macromolecole, ecc.;
- banche dati di brevetti, che contengono le informazioni relative a brevetti depositati a livello mondiale (non trattate in questa rassegna);
- banche dati di progetti di ricerca, che contengono informazioni sui progetti di ricerca finanziati a livello nazionale e transnazionale (non trattate in questa rassegna);
- Internet, che non è rigorosamente una banca dati in quanto le informazioni al suo interno non sono strutturate, ma che, se opportunamente interrogata attraverso i motori di ricerca, può fornire informazioni preziose e poco costose.

Nel seguito, non saranno riportati riferimenti bibliografici tradizionali per le singole banche dati disponibili on-line, in quanto poco rilevanti a causa della loro continua evoluzione: poiché sono tutte disponibili in rete, per i riferimenti si rimanda alla **tab. 1** che contiene l'elenco dei siti di riferimento e i relativi indirizzi Internet. Una tabella riassuntiva con le principali fonti di banche dati di dati termofisiche, comprendente anche indicazione di contenuti, dimensioni, disponibilità e indirizzo web, è stata di recente compilata da Engel (Engel, 2003).

Banche dati di riferimenti bibliografici

Nelle banche dati di riferimenti bibliografici, i campi memorizzati sono essenzialmente informazioni testuali quali titoli, riviste, riferimenti, abstract, ecc. Si dividono in banche dati bibliografiche, che contengono solo riferimenti a lavori pubblicati su riviste internazionali, e banche dati *full text*, che oltre alle informazioni di sommario contengono anche il testo completo. Queste ultime possono anche contenere materiale aggiuntivo rispetto al formato cartaceo del lavoro. Il Chemical Abstract File del Chemical Abstracts Service (CAS) è la banca dati principale per quanto attiene al mondo della chimica, dell'ingegneria chimica e della biochimica. Contiene oltre 23 milioni (settembre 2004) di citazioni bibliografiche con una frequenza di circa 14.000 nuove citazioni alla settimana. La banca dati è fruibile on-line attraverso provider internazionali tra cui STN (Scientific and Technical Information Network) International, con sede in Germania, oppure SCIFinder (Science Citation Index Finder) negli Stati Uniti.

SCISearch, prodotta da Thomson ISI (Institute for Scientific Information), è una banca dati simile alla precedente

tab. 1. Indirizzi web delle principali banche dati di proprietà termofisiche e dei provider di servizi bibliografici

BANCA DATI	ABBREVIAZIONE	LINK
American Chemical Society	ACS	http://pubs.acs.org/
American Petroleum Institute	API	http://api-ec.api.org/frontpage.cfm
Cambridge Crystallographic Data Centre	CCDC	http://www.ccdc.cam.ac.uk/
Chemical Abstracts Service	CAS	http://www.cas.org/
Design Institute of Physical Property Data	DIPPR	http://www.aiche.org/dippr
Dortmund Data Bank	DDB	http://www.ddbst.de/new/Default.htm
Elsevier (Science Direct)		http://www.sciencedirect.com/
FIZ Chemie	FIZ	http://www.fiz-chemie.de/
International Council for Science: Committee on Data for Science and Technology	CODATA	http://www.codata.org/
Kluwer		http://www.kluweronline.com/
Korean Thermophysical Properties Data Bank – Cheric	KDB	http://www.cheric.org/research/kdb/
Nature		http://www.nature.com/nature/
NIST Crystal Data	NIST Crystal	http://www.nist.gov/srd/nist3.htm
NIST Kinetic Data Bank	NIST Kinetics	http://kinetics.nist.gov/index.php
NIST Webbook/JANAF	NIST Webbook	http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html
NIST/EPA/NIH	NIST	http://www.nist.gov/srd/nist1a.htm
Polish Academy of Science – NIST Floppy Books	FloppyBook	http://www.nist.gov/srd/nist93.htm
Science		http://www.sciencemag.org/
SCIFinder	SCIFinder	http://www.cas.org/SCIFINDER/scicover2.html
SCISearch	SCISearch	http://library.dialog.com/bluesheets/html/bl0034.html
SpecInfo: NMR spectra and substance identification information	SpecInfo	http://www.stn-international.de/stndatabases/databases/specinfo.html
STN International	STN	http://www.fiz-karlsruhe.de/
Thermodynamic Research Center	TRC	http://trc.nist.gov/
Wiley Interscience		http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/home
Wiley Register of Mass Spectral Data, 7 th Edition		http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471440973.html

che raccoglie tutti i riferimenti bibliografici contenuti nello Science Citation Index, oltre che informazioni (estratte da oltre 6.100 riviste internazionali) provenienti da altri svariati campi: ingegneria e tecnologia, scienze fisiche, agricoltura, biologia, scienze ambientali, clinica medica e scienze della vita.

In questa categoria si possono annoverare anche le raccolte di riferimenti bibliografici relative a dati di equilibrio di fase di miscele fluide, disponibili in formato cartaceo (Wichterle *et al.*, 1973, 1976, 1979, 1982, 1985; Wisniak e Tamir, 1978; Wisniak e Tamir, 1980; Wisniak, 1981) o sotto forma di CD con aggiornamenti periodici (Wichterle *et al.*, 1993): sono un'utile

fonte di informazioni per il reperimento di dati sperimentali di equilibrio di fase in modo veloce e diretto.

Le banche dati *full text* sono gestite dai grandi editori di riviste scientifiche internazionali, quali Elsevier (Science Direct), American Chemical Society (ACS), Wiley Interscience, Kluwer, Nature e Science, e sono a pagamento: si rimanda ai loro siti web per una descrizione dei contenuti.

Banche dati di valori numerici e di parametri di equazioni di correlazione

Una valutazione dettagliata delle proprietà termofisiche di composti puri iniziò nel 1942 a cura dell'American Petroleum

Institute (API) con il Progetto 44, che raccolse il gran numero di dati sperimentali sugli idrocarburi disponibili all'epoca nei vari progetti API. Questa raccolta di dati, la prima, conteneva solo dati valutati, memorizzati insieme alle rispettive incertezze. Il progetto originale è adesso curato e aggiornato dal Thermodynamic Research Center (TRC) sotto forma di TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons. Due volte all'anno sono pubblicati supplementi contenenti nuove tabelle o modifiche a tabelle esistenti.

Un altro notevole programma di valutazione e raccolta di dati sperimentali su proprietà termofisiche, le tabelle MCA, fu iniziato alcuni anni più tardi, nel 1952, dalla Manufacturing Chemists Association, principalmente per non idrocarburi. Alcuni anni più tardi il progetto è confluito all'interno delle TRC Thermodynamic Tables-Non Hydrocarbons, aggiungendosi alla già citata raccolta relativa agli idrocarburi. Fino al 1980 queste tabelle, in formato cartaceo, sono state la principale fonte di dati termofisici valutati: allo stato attuale contengono valori numerici di proprietà termofisiche, con l'eccezione della tensione di vapore che viene memorizzata sotto forma di costanti di equazioni di correlazione (con l'indicazione dei campi di applicazione e dell'incertezza del *fitting*), per circa 7.500 composti, anche se per alcuni non tutto il set di proprietà è coperto.

Dal 1994 questa banca dati è disponibile in formato elettronico ed è stata inclusa nei simulatori di processo. Nell'aprile del 2000 lo statunitense National Institute of Standards and Technology (NIST) ha distribuito le TRC WinTable all'interno del progetto Standard Reference Data. Si tratta di un'applicazione con interfaccia grafica che estrae e visualizza le proprietà termofisiche memorizzate nella versione elettronica delle TRC. Allo stato attuale, WinTable comprende circa 475.000 dati termofisici e oltre 2.700 set di coefficienti per equazioni di correlazione di proprietà funzione della temperatura per circa 7.500 componenti e 33 proprietà. WinTable è disponibile direttamente dal NIST oppure è consultabile on-line attraverso STN. Il problema fondamentale di questa banca dati è che i parametri per le proprietà dei liquidi che dipendono dalla temperatura hanno un campo di validità piuttosto ristretto, che non copre l'intero arco di temperature dal punto triplo al punto critico, dati questi molto importanti nel dimensionamento di processi di separazione.

Per ovviare a questa mancanza, il Design Institute of Physical Property Data dell'American Institute of Chemical Engineers decise di dare avvio al progetto denominato DIPPR 801 Project (Daubert e Danner, 1985) con l'obiettivo di fornire sia dati valutati che valori previsti per tutte le proprietà termofisiche d'interesse per l'industria chimica di processo per un numero elevato di composti. Le proprietà dipendenti dalla temperatura sono contenute nella banca sotto forma di equazioni semiempiriche, che sono raccomandate dal comitato di controllo del progetto. Questa banca dati è oggi disponibile in formato elettronico ed è contenuta nei principali simulatori di processo disponibili sul mercato oppure direttamente sul sito del progetto. Attualmente è contenuto l'intero set di proprietà per quasi 1.800 composti tra idrocarburi e non idrocarburi.

Un'altra importante fonte di dati numerici per composti puri è stata sviluppata nel Regno Unito dall'Institute of Chemical Engineers: la banca dati denominata Physical Property Data System (PPDS). Il National Engineering Laboratory, sempre nel Regno Unito, è il responsabile dell'aggiornamento della banca che contiene dati valutati per circa 1.000 composti.

In Germania sono state sviluppate due importanti e storiche banche dati, rese disponibili in tempi recenti anche in formato elettronico: il Beilstein Database che copre un vasto campo di proprietà di composti organici, compresi gli idrocarburi (circa 8,3 milioni di record per sostanze organiche), e il Gmelin Database che copre il campo dei composti inorganici con oltre 800 proprietà termofisiche per circa 1,4 milioni di composti. Entrambe sono accessibili on-line su STN International oppure attraverso altri provider. Un'altra banca dati tedesca, il HODOC Database, fruibile on-line attraverso STN, raccoglie in formato elettronico i nove volumi della seconda edizione del CRC Handbook Of Data on Organic Compounds (HODOC II). La banca contiene dati termofisici e spettroscopici per 25.580 composti organici.

Il NIST, oltre alla già citata TRC WinTable, distribuisce altre due banche dati d'interesse: il NIST Chemical Thermodynamics Database, che contiene proprietà termodinamiche allo stato standard per circa 15.000 sostanze inorganiche, e la versione elettronica delle JANAF (Joint Army-Navy-Air Force) Thermochemical Tables, che copre dati termofisici ad alte temperature per circa 1.800 sostanze. Entrambe sono distribuite in formato elettronico dal NIST e sono disponibili su STN. La banca dati JANAF è in particolare disponibile on-line gratuitamente sul sito del NIST attraverso un'applicazione web (NIST Webbook) che permette la consultazione della banca e la visualizzazione, anche grafica, dei dati. Altre banche dati disponibili presso il NIST contengono proprietà di fluidi puri, miscele di idrocarburi, refrigeranti e loro miscele, acqua e vapor d'acqua, sali fusi e metodi di stima di proprietà termofisiche.

Se per i composti puri la quantità disponibile nelle banche dati di proprietà scalari e dipendenti dalla temperatura d'interesse per l'ingegnere di processo è alquanto elevata, per quanto riguarda le miscele tale numero si riduce di molto, anche per il notevole numero di dati che sarebbe necessario raccogliere per coprire tutte le miscele di interesse. In realtà, informazioni sperimentali sulle miscele sono assolutamente vitali per la corretta progettazione e ottimizzazione dei processi. In particolare, i dati d'equilibrio di fase per miscele binarie e multicomponenti d'interesse sono: *a*) dati di equilibrio liquido-vapore; *b*) dati di equilibrio liquido-liquido; *c*) dati di equilibrio solido-liquido; *d*) dati di equilibrio gas-liquido; *e*) dati di entalpie di eccesso; *f*) dati di coefficienti di attività a diluizione infinita. Prima dell'utilizzazione di modelli di previsione delle proprietà basati sui contributi di gruppo (v. oltre, Equilibri di fase fluida per miscele multicomponenti a bassa pressione) oppure su tecniche di modellistica molecolare (v. oltre, Metodi predittivi basati sulla modellistica molecolare), l'unica strada per il calcolo degli equilibri di fase era necessariamente l'assunzione d'idealità oppure la regressione di dati sperimentali nel campo d'interesse tramite semplici equazioni empiriche o semiempiriche.

La prima raccolta di dati sperimentali per miscele fluide è stata la International Data Series (IDS), il cui primo volume, Selected Data on Mixtures Series A, fu pubblicato dal Thermodynamics Research Center (TRC) a cominciare dal 1973. Questa serie si arricchisce ogni anno di quattro nuove pubblicazioni e raccoglie dati sperimentali di proprietà termofisiche di miscela, valutati da una commissione di esperti.

Nel 1976, il primo di una serie di volumi di dati sull'equilibrio liquido-vapore verificati e valutati è stato pubblicato e reso disponibile anche in formato elettronico a cura dell'Accademia Polacca delle Scienze. Qualche anno più tardi, nel 1978, la tedesca DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für

CHEMisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie) iniziò la pubblicazione di dati d'equilibrio liquido-vapore con il primo volume della Chemistry Data Series, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection (Gmehling *et al.*, 1978). Entrambe queste raccolte di dati all'inizio però riportavano quasi esclusivamente valori numerici dei dati d'equilibrio, con scarse e insufficienti valutazioni (solo un'indicazione di massima della consistenza termodinamica è riportata nei volumi stampati). Dopo il primo volume, la DECHEMA, in collaborazione con il FIZ Chemie (FachInformationsZentrum für die Chemie) e la Dortmund Data Bank (DDB), ha continuato la raccolta di dati sperimentali, aggiungendo informazioni sulla consistenza termodinamica dei dati per l'equilibrio liquido-vapore (Gmehling e Onken, 1988). In seguito altri tipi di dati sperimentali sull'equilibrio (liquido-liquido, gas-liquido, solido-liquido) sono stati considerati nella raccolta, insieme anche a dati di entalpie di eccesso e di coefficienti di attività a diluizione infinita. La banca dati contiene anche dati termofisici di composti puri, per quanto riguarda sia le tensioni di vapore sia altre proprietà non dipendenti dalla temperatura. La banca dati è disponibile in formato elettronico ed è dotata di una semplice interfaccia grafica per la consultazione e per la visualizzazione, anche grafica, dei dati contenuti; inoltre è stata interfacciata con il simulatore di processo ApenPlus (Aspentech). Al momento si può affermare che la DDB è la più completa

banca dati mondiale di proprietà termofisiche di composti puri e di miscele (Gmehling, 2003) di interesse per l'industria di processo. In **tab. 2** è riportato lo stato della DDB in termini di diverse proprietà memorizzate. La banca contiene (settembre 2004) più di 15.000 composti e approssimativamente 41.800 riferimenti bibliografici a circa 1.800 riviste.

L'Accademia Polacca delle Scienze (Mączyński, 1997) ha continuato la raccolta di dati valutati e ha sviluppato una serie di banche dati elettroniche, denominate Floppy Books, contenenti dati di equilibrio liquido-vapore, liquido-liquido, liquido-solido, gas-liquido e calori di miscela, preparate in collaborazione con il TRC e interfacciate con i simulatori di processo. La copertura di dati sperimentali della serie della DECHEMA e quella dell'Accademia Polacca delle Scienze-TRC sono abbastanza simili, anche se la banca dati DECHEMA ha una maggiore copertura di dati sull'equilibrio liquido-liquido e sui calori di miscela. Dal 1995 anche i dati dell'IDS sono disponibili dalla TRC in formato elettronico, ma la copertura di dati sperimentali per miscele risulta inferiore rispetto alle altre due banche dati citate.

In Corea del Sud è in atto una raccolta di dati sperimentali valutati organizzata in una banca dati digitale, la Korean Data Bank (KDB). Contiene dati termofisici di composti puri per circa 2.000 idrocarburi, 200 polimeri e 2.000 elettroliti. La banca è consultabile, almeno per la parte riguardante gli

tab. 2. Contenuto della banca dati DECHEMA-DDB: numero di data set e di data point (nel caso di ACT e AZD) per tipo di proprietà (<http://www.ddbst.de/new/Default.htm>)

TIPO DI DATI	ABBREVIAZIONE	NUMERO DI DATA SET ISOTERMI O ISOBARI
Equilibri liquido-vapore:		
a) punto di ebollizione normale > 0 °C	VLE	22.900
b) punto di ebollizione normale < 0 °C	HPV	19.300
c) sistemi elettrolitici	ELE	2.910
Coefficienti di attività a diluizione infinita:		
a) solventi puri	ACT	40.750
b) solventi misti	ACM	885
Dati azeotropici	AZD	45.750
Equilibrio liquido-liquido	LLE	12.950
Equilibrio solido-liquido	SLE	10.770
Solubilità di sali	ESLE	3.520
Solubilità di gas	GLE	13.875
Solubilità di gas-sistemi elettrolitici	EGLE	310
Dati critici di miscela	CRI	700
Calori di mescolamento	HE	16.420
Capacità termiche di eccesso	CPE	1.485
Volume di eccesso	VE	15.900
Equilibrio di adsorbimento	ADS	3.100
Proprietà di composti puri (PCP)	PURE	130.200

idrocarburi, liberamente sul sito web del progetto. La banca memorizza circa 5.000 set di dati sull'equilibrio di fase (equilibrio liquido-vapore, solubilità di polimeri e solubilità di elettroliti). Caratteristica di questa banca è che viene alimentata anche da dati sperimentali misurati da laboratori coreani che fanno parte del consorzio, e quindi contiene dati difficilmente disponibili in altre banche.

Dati termodinamici su equilibri di fasi fluide e su calori di miscela sono anche stati pubblicati in diversi libri nel passato, ma da parecchi anni questi testi sono superati dalle raccolte computerizzate on-line (Poling *et al.*, 2000).

Il NIST rende fruibile liberamente sul suo sito Web anche una banca che contiene dati di cinetica chimica (NIST Kinetic Data Bank), molto importanti per varie applicazioni, inclusa la modellistica ambientale. Questa banca dati contiene informazioni cinetiche per oltre 5.000 reazioni in fase gassosa, dispone di una interfaccia grafica via Web che permette la visualizzazione in formato tabellare e/o grafico delle cinetiche di reazione e contiene anche gli strumenti per la regressione dei dati sperimentali con i principali modelli cinetici.

Banche dati di proprietà spettroscopiche, cristallografiche e strutturali

La maggior parte delle banche dati spettroscopiche contiene un grande numero di dati che servono per identificare composti chimici non noti. La banca dati NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database (National Institute of Standards and Technology/Environmental Protection Agency/National Institutes of Health) contiene più di 60.000 composti. Il Wiley Register of Mass Spectral Data è simile alla precedente e ne contiene oltre 150.000. Esistono diverse banche per la memorizzazione di dati NMR (Nuclear Magnetic Resonance). La più grande, che contiene oltre 70.000 voci, è gestita dal FIZ a Karlsruhe, in Germania, ed è disponibile on-line attraverso STN. Banche dati di spettri infrarossi sono pure disponibili on-line e, come le altre banche dati spettroscopiche, sono distribuite insieme al software di gestione delle apparecchiature di laboratorio. In questo campo, la novità forse più importante sono le banche dati contenenti diversi tipi di spettri che possono essere ricercati simultaneamente. In Giappone, il National Chemical Laboratory for Industry ha sviluppato una banca dati di questo tipo mentre in Germania la Chemical Concepts Organization sta lavorando su un sistema simile denominato SpecInfo, che contiene 152.505 composti, circa 85.000 spettri NMR, 17.073 spettri IR e 65.902 spettri di massa (settembre 2004).

Analogamente alla spettroscopia, la cristallografia è caratterizzata da un'enorme mole di dati; non sorprende quindi di trovare in questa categoria forse le più grandi banche dati esistenti. Il Cambridge Crystallographic Data Centre, nel Regno Unito, mantiene una banca dati di strutture di cristalli di composti organici di oltre 80.000 sostanze. Un'altra importante banca dati cristallografica è la NIST Crystal Data, che contiene dati su oltre 150.000 cristalli organici e inorganici.

Fonti di dati sul web

I dati termofisici sono una risorsa di valore e la loro determinazione, raccolta, interpretazione e valutazione ha dei costi non indifferenti. Questa circostanza comporta che il web, pur ricco d'informazioni di diverso tipo, sia particolarmente povero di fonti affidabili di dati termofisici. Tra le banche di dati termofisici disponibili liberamente sul web, vi sono quelle riguardanti i dati di composti puri, anche di proprietà che sono

funzione della temperatura come densità e tensione di vapore; è invece molto più difficile reperire dati sull'equilibrio di fase ed è praticamente impossibile reperire dati valutati. In **tab. 3** viene riportata una serie di riferimenti sotto forma di link che rimandano a pagine web gestite da enti, associazioni e università che si occupano di raccogliere riferimenti a siti che mostrano dati e/o informazioni relativi a dati termofisici. Tali riferimenti possono essere considerati, insieme ai motori di ricerca, ottimi punti di partenza per una ricerca di dati termofisici sul web.

Dall'analisi fin qui riportata, sembra quindi che il numero di banche dati disponibili sul mercato sia abbastanza vasto da coprire molte delle esigenze degli ingegneri di processo e dei chimici industriali. Purtroppo però spesso i dati numerici memorizzati in banche diverse sono discordanti tra loro oppure per alcuni sistemi sono semplicemente mancanti. Le discrepanze si spiegano facilmente e sono dovute a: *a)* criteri diversi applicati dai valutatori; *b)* diversi set di dati sperimentali usati nella valutazione; *c)* diversi modelli predittivi usati nel calcolo; *d)* forme diverse dei modelli di correlazione usati nella regressione dei dati sperimentali. Pertanto, accanto alla disponibilità di dati sperimentali valutati, stanno giocando un ruolo sempre più importante in questo scenario i metodi predittivi per le proprietà termofisiche.

2.7.3 Metodi predittivi

Nonostante la grande varietà e completezza delle banche dati computerizzate che forniscono dati sperimentali o dati interpolati di alta affidabilità, non è possibile basare solo su di essi tutte le attività di progetto e di ottimizzazione di processi che coinvolgono trasformazioni di tipo fisico e di tipo chimico, nell'industria chimica in generale e in quella degli idrocarburi in particolare. Il numero di dati sperimentali di composti puri e di miscele necessario per lo studio dei processi d'interesse industriale è infatti molto maggiore dei dati sperimentali disponibili e raccolti; tale differenza non verrà presumibilmente colmata nei prossimi anni, ma è anzi destinata ad aumentare nel tempo. È quindi ovvio che gran parte degli sforzi che la ricerca applicata ha svolto in questi ultimi decenni sia stata rivolta alla previsione di proprietà termofisiche tramite metodi che non hanno bisogno di dati sperimentali direttamente misurati (Mathias *et al.*, 1996).

In termini del tutto astratti e teorici, il problema della determinazione di proprietà termofisiche da principi primi è risolto dai metodi quantistici per la determinazione della struttura e dell'energia delle molecole (Leach, 2001). L'equazione di Schrödinger, se risolta tramite metodi esatti, fornisce la risposta definitiva al problema. Purtroppo però tale equazione è risolvibile in modo esatto solo in pochissimi casi, per cui è necessario impiegare metodi di soluzione approssimata. Nella rassegna di metodi di calcolo che segue non saranno presi in considerazione metodi di correlazione, basati cioè su equazioni empiriche con parametri aggiustabili che vengono stimati da dati sperimentali. La rassegna concentrerà piuttosto l'attenzione su metodi predittivi veri e propri, anche basati su equazioni semiempiriche, i cui parametri sono ottenuti da set di dati sperimentali, applicate in modo del tutto generale. I metodi predittivi presentati di seguito sono raggruppati in due categorie: metodi basati su equazioni semiempiriche ed equazioni costitutive e metodi basati sulle teorie e i concetti di modellistica molecolare.

tab. 3. Link a portali e raccolte di risorse web per dati termofisici

SITO WEB	LINK
Chemfinder: portal of scientific databases	http://chemfinder.cambridgesoftware.com/
ChemInfo University of Indiana	http://www.indiana.edu/~cheminfo/ca_ppi.html
Data and property calculation web site	http://tigger.uic.edu/~mansoori/Thermodynamic.Data.and.Property_html
Database index for chemists	http://www.chemie-datenbanken.de
Global institutional chemistry, Imperial College, London	http://www.ch.ac.uk/GIC
Google directory chemistry and database	http://directory.google.com/Top/Science/Chemistry/Chemical_Databases/
HKUST library: libreria di dati termofisici	http://library.ust.hk/guides/phychemdata.html
Infochem's guide to chemistry software sources on the web	http://www.chemistry-software.com
Links for chemists, University of Liverpool	http://www.liv.ac.uk/Chemistry/links/links.html
Physical properties data sources list	http://www.library.njit.edu/In/ChemD.html
Property data in the Penn State University	http://www.libraries.psu.edu/physicalsciences/chemistry/chemproperties.htm
RSC's chemistry society electronic network	http://www.chemsoc.org
The Sheffield Chemdex: directory of chemistry on the web since 1993	http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemdex
University of Kent: database for the physical sciences: chemistry	http://library.kent.ac.uk/library/info/subjectg/sps/chemdatabases.shtml

Metodi predittivi basati su equazioni semiempiriche

Per tutti i dettagli sui metodi di seguito citati, per le tabelle di valori numerici relativi ai metodi, per gli esempi di applicazione e soprattutto per una valutazione obiettiva dei metodi predittivi ottenuta da confronti con dati sperimentali, si rimanda al testo di riferimento più importante per i metodi di stima di proprietà termofisiche per gas e liquidi (Poling *et al.*, 2000). Pertanto, se il riferimento bibliografico di un metodo non è esplicitamente riportato, s'intende che questo è descritto nel testo citato. Di seguito vengono analizzati i metodi predittivi classificandoli in funzione delle proprietà da stimare: *a*) proprietà scalari di composti puri; *b*) proprietà volumetriche di fluidi; *c*) proprietà termodinamiche di gas ideali; *d*) proprietà termodinamiche di fluidi reali; *e*) tensione di vapore ed entalpia di vaporizzazione; *f*) equilibri di fase fluida per miscele multicomponenti a bassa pressione; *g*) equilibri di fase fluida per miscele multicomponenti ad alta pressione; *h*) proprietà di trasporto.

Proprietà scalari di composti puri

Anche se nella grande maggioranza dei casi l'ingegnere di processo e il chimico industriale hanno a che fare con miscele di fluidi, le proprietà di composti puri sono fondamentali, in quanto gran parte dei modelli predittivi per le miscele è basata sulle proprietà di composti puri. Tra di esse un ruolo importante è ricoperto dalle costanti critiche (temperatura, pressione e densità) e dal fattore acentrico, che compaiono tra l'altro nella definizione delle costanti *a* e *b* delle equazioni di stato cubiche. Per la stima delle proprietà critiche sono utilizzati i metodi dei contributi di gruppo, in cui la proprietà di

interesse, per esempio la temperatura critica, viene stimata a partire da un dato di temperatura di ebollizione, a cui si aggiungono dei contributi adimensionali che dipendono dalla struttura molecolare dei composti in esame. I metodi principali sono quelli di Ambrose, di Fedors (che non utilizza il dato di temperatura di ebollizione) e la modifica di Joback del metodo di Lydersen. Se si dispone del valore della temperatura di ebollizione, i metodi di Joback e di Ambrose risultano più affidabili, garantendo un errore circa dell'1% nella temperatura critica, del 5% nella pressione critica e del 2,5% nel volume critico. Purtroppo non esistono metodi affidabili per la stima della temperatura d'ebollizione normale e della temperatura di congelamento: tutti i metodi disponibili riescono a fornirne solo una stima qualitativa.

Proprietà volumetriche di fluidi

La relazione pressione-volume-temperatura (PVT) per gas e liquidi, sia puri che in miscela, viene descritta da una equazione di stato. Gran parte delle equazioni di stato contiene parametri aggiustabili, soprattutto per le miscele, e quindi non sono considerate in questa rassegna. Per i composti puri è possibile prevedere la relazione PVT tramite equazioni di stato, i cui parametri sono stimati dalle costanti critiche. Per una descrizione dettagliata dei modelli per composti puri e delle regole di mescolamento che li rendono applicabili a miscele, v. cap. 2.6.

Per la stima del volume molare di liquidi saturi, i metodi più affidabili sono quello di Hankinson o quello di Rackett, che utilizzano entrambi il dato costituito dal fattore acentrico.

Proprietà termodinamiche dei gas ideali

Risulta importante, per le implicazioni nelle proprietà termodinamiche dei fluidi reali, la determinazione di proprietà termodinamiche dei gas in condizioni di gas ideale; in particolare è essenziale il calcolo dell'energia libera di Gibbs di formazione e della capacità termica. L'entalpia e l'energia libera di Gibbs di formazione in condizione di gas ideale vengono calcolate tramite i metodi dei contributi di gruppo, a partire dalla conoscenza della struttura molecolare del composto in esame. I metodi più semplici sono quelli che assegnano un valore numerico per una determinata proprietà a ciascun atomo e poi si avvalgono di formule additive per valutare il valore della stessa proprietà per la molecola. Questi metodi però, pur semplici da applicare, risultano poco precisi e si preferisce ricorrere a metodi in cui i contributi di gruppo sono assegnati ai gruppi funzionali anziché agli atomi. Tipico in questa categoria è il metodo di Joback che vanta una buona precisione (1,5%) per la previsione della capacità termica, mentre deviazioni più rilevanti sono state riscontrate per l'entalpia e per l'energia libera di formazione. Metodi più complicati, che tengono conto degli effetti di prossimità dei gruppi funzionali, permettono stime più accurate: i metodi più utilizzati in questa categoria sono quelli di Yoneda e di Benson, sempre basati sui contributi di gruppo. Il metodo di Yoneda consiste nel considerare una struttura molecolare base e poi nell'operare tante sostituzioni elementari fino a ottenere la struttura voluta, assegnando a ogni modifica un contributo di gruppo. Al termine si sommano tutti i contributi e si ottiene il valore finale della proprietà. Il metodo è particolarmente adatto per gli idrocarburi, in quanto le loro strutture di base sono tutte ben definite e affidabili. Il metodo di Benson si basa invece sulla struttura molecolare e sulla connettività degli atomi, considerando anche il tipo di legame chimico. Il metodo è più complicato, ma fornisce risultati più precisi, in quanto riesce a tenere conto anche degli effetti di simmetria e di isomeria. I migliori metodi previsionali per l'entalpia di formazione e per le capacità termiche a pressione costante di gas ideali risultano essere i metodi di Benson e di Yoneda. Per quanto riguarda l'energia libera di formazione, sempre per gas ideali, il metodo più accurato è quello di Joback.

Proprietà termodinamiche di fluidi reali

Proprietà termodinamiche di miscela sono stimate dall'energia libera di Helmholtz e di Gibbs della miscela, attraverso equazioni di stato. Una volta nota la forma funzionale dell'energia libera di Helmholtz, per semplice differenziazione sono calcolabili tutte le proprietà termodinamiche di interesse, comprese l'entropia, l'entalpia e la fugacità di composti puri e miscele (Michelsen e Mollerup, 2003). Un discorso a parte viene fatto per le capacità termiche a pressione costante di gas e liquidi. Per i gas il punto di partenza è la capacità termica a pressione costante del gas puro in condizioni di gas ideale, i cui metodi di previsione sono stati citati in precedenza. Al valore del gas ideale si aggiunge una correzione che tiene conto della deviazione dall'idealità, valutata da una delle equazioni di stato disponibili.

La capacità termica dei liquidi ha una dipendenza dalla temperatura meno marcata rispetto ai gas e inoltre il valore non varia molto da liquido a liquido (vicino al punto di ebollizione normale i valori oscillano tra 1,2 e 2 J/g·K). Questa proprietà può essere stimata attraverso i metodi dei contributi di gruppo, quali il metodo di Chueh-Swanson oppure quello di Missenard, che sono del tutto analoghi ai metodi già descritti per le proprietà critiche. In alternativa, si possono usare metodi basati sulla teoria degli stati corrispondenti, come per

esempio il metodo di Rowlinson-Bondi, particolarmente adatto per gli idrocarburi. Quest'ultimo metodo risulta più affidabile per la stima di capacità termiche di liquidi sia per la sua precisione sia per l'ampiezza del suo campo di applicazione in termini di temperatura.

Tensione di vapore ed entalpia di vaporizzazione

Tra le proprietà dei composti puri in fase fluida, un ruolo fondamentale è ricoperto dalla tensione di vapore e dall'entalpia di vaporizzazione di fluidi puri in funzione della temperatura. La soluzione più ovvia per la stima di tali proprietà è quella di basarsi sulla loro definizione e quindi di utilizzare l'equazione di Clausius-Clapeyron oppure espressioni empiriche da essa derivate, per esempio l'equazione di Antoine. Si tratta in questo caso di metodi correlativi e non predittivi. Nella parte relativa alle banche dati (v. sopra) sono state riportate alcune fonti di coefficienti per equazioni che forniscono la tensione di vapore in funzione della temperatura, quali la DIPPR, la DECHEMA e la KDB. Costanti di Antoine e relativi dati di tensione di vapore sono anche disponibili in un certo numero di libri, tra cui Ohe (1976), Boublick *et al.* (1984), Smith e Srivastava (1986). È necessario mettere in evidenza che equazioni tipo quella di Antoine possono essere usate solo all'interno del campo di dati sperimentali utilizzati nella correlazione, poiché una estrapolazione con la temperatura è estremamente rischiosa.

Un metodo predittivo per la tensione di vapore è quello di Gomez-Thodos, basato sulla conoscenza del valore della temperatura di ebollizione normale. In alternativa può essere utilizzato un metodo basato sulla teoria degli stati corrispondenti di Lee-Kesler. I metodi predittivi di Gomez-Thodos e di Lee-Kesler sono abbastanza affidabili, soprattutto per gli idrocarburi, purché si faccia attenzione a non applicarli a molecole con alto peso molecolare.

L'entalpia di vaporizzazione può ovviamente essere stimata direttamente da un'equazione della tensione di vapore, derivata anch'essa dall'equazione di Clausius-Clapeyron oppure dalla teoria degli stati corrispondenti. Tuttavia esistono metodi predittivi alternativi che permettono di stimare il valore dell'entalpia di vaporizzazione alla temperatura di ebollizione normale, basati sulla conoscenza delle costanti critiche, a loro volta calcolabili attraverso metodi di contributi di gruppo. I più usati e anche i più affidabili sono il metodo di Riedel, quello di Chen e quello di Vetere. Una volta stimato il valore della entalpia di vaporizzazione alla temperatura di ebollizione normale, è possibile applicare il metodo di Watson per stimarne la sua variazione con la temperatura.

Equilibri di fase fluida per miscele multicomponenti a bassa pressione

Nell'industria chimica di processo le miscele fluide sono spesso separate nei loro componenti attraverso operazioni di distillazione, assorbimento ed estrazione. Questi processi di separazione fisica sono tutti basati su una profonda conoscenza di dati riguardanti l'equilibrio di fase in funzione delle condizioni operative di pressione e temperatura del processo. Purtroppo solo pochi dati di questo tipo sono disponibili nelle banche dati e quindi per la loro stima bisogna ricorrere ampiamente a metodi predittivi. Così come per il calcolo delle relazioni PVT discusso in precedenza, anche in questo caso i modelli per il calcolo dell'energia libera di Gibbs della miscela sono molteplici (Poling *et al.*, 2000) e conseguentemente lo sono anche quelli per il calcolo del coefficiente di attività di un componente in miscela, ma tutti sono basati sulla correlazione di

dati sperimentali in un ristretto intervallo di condizioni. Nella parte dedicata alle banche dati (v. sopra), è stata citata l'esistenza di raccolte di dati di equilibri riguardanti fasi fluide per miscele multicomponenti (DDB, DECHEMA, KDB, Accademia Polacca delle Scienze, TRC). Tutte queste banche dati contengono anche parametri dei principali modelli per l'energia libera in eccesso (NRTL, UNIQUAC, Wilson, ecc.) stimati dai dati sperimentali ivi contenuti. Poiché sono metodi correlativi, non saranno considerati nel seguito.

Tra i metodi predittivi per il coefficiente di attività, il primo a essere stato utilizzato è quello basato sulla teoria delle soluzioni regolari di Hildebrand e Scatchard che mette in relazione il coefficiente di attività di un componente in miscela con la sua densità di energia di coesione, che può essere a sua volta calcolata dalla entalpia di vaporizzazione del componente puro o dal suo parametro di solubilità. Una raccolta di valori di parametri di solubilità è disponibile in letteratura (Barton, 1983). Viste le limitazioni della teoria, essa risulta applicabile solo a soluzioni non polari di molecole di dimensioni simili e in assenza di interazioni forti, ma è applicabile anche agli idrocarburi.

Un tipo di miscele di forte interesse applicativo è rappresentato dalle miscele a diluizione infinita. In queste miscele, l'attività del composto presente in minore quantità è massima e la sua stima è di grande interesse sia per le applicazioni concernenti le colonne di separazione sia per gli aspetti teorici di modellizzazione degli equilibri di fase in tutto l'intervallo di concentrazione. Nello specifico, Schriber ed Eckert hanno dimostrato come sia possibile prevedere il comportamento delle miscele binarie in tutto l'intervallo di composizione qualora siano noti dati di coefficienti d'attività a diluizione infinita. Tali dati sono misurati e sono disponibili nelle banche dati DECHEMA e DDB. Una versione modificata della teoria delle soluzioni regolari proposta da Thomas ed Eckert, denominata MOSCED (MODified Separation of Cohesive Energy Density), è in grado di stimare i coefficienti d'attività a diluizione infinita da proprietà dei composti puri. Tale metodo vanta una buona precisione (circa il 9%) ed è di semplice applicabilità, mentre cade in difetto quando la diversità di ingombro sterico tra i componenti diventano significative, non può essere applicato a miscele contenenti acqua e funziona solo per coefficienti di attività inferiori a 100.

I metodi dei contributi di gruppo per la previsione dei coefficienti d'attività per miscele multicomponenti sono divenuti uno degli strumenti più potenti e applicati nella pratica ingegneristica per la previsione di equilibri di fase in miscela, e hanno avuto un notevole successo soprattutto per quanto riguarda le applicazioni a composti non polari e agli idrocarburi. Il concetto di fondo è di considerare le molecole in miscela come un'aggregazione di gruppi funzionali. Naturalmente il vantaggio di questo approccio è che se le molecole di interesse industriale sono migliaia, il numero di gruppi funzionali di interesse è molto ridotto e quindi il numero di parametri da stimare da dati sperimentali è ugualmente ridotto, rimanendo invece ampi la validità del metodo e il suo campo di applicazione. Qualsiasi metodo a contributi di gruppo è necessariamente approssimato, in quanto l'assunzione di base di additività dei contributi di gruppo è poco realistica. Infatti, il contributo di un gruppo in una molecola non può essere identico in tutte le molecole. Lo sarebbe se quel determinato gruppo si comportasse in modo analogo in tutte le molecole diverse in cui è presente, e questo non è possibile in quanto diversi sono gli atomi (o gruppi) che di volta in volta circondano il gruppo in questione. Questi metodi sono stati migliorati negli anni aggiungendo un

numero maggiore di gruppi funzionali distinti per tenere conto di strutture molecolari più grandi a livello di gruppo e quindi per mediare meglio sulle interazioni intramolecolari. I due metodi dei contributi di gruppo più utilizzati per la previsione di coefficienti di attività in miscele a bassa pressione sono l'ASOG (Analytical Solution Of Group) e l'UNIFAC (UNIQUAC Functional group Activity Coefficient). I due metodi sono simili nell'impostazione, ma si distinguono nei dettagli realizzativi dei codici di calcolo e soprattutto nell'estensione della matrice dei parametri d'interazione tra i gruppi (una coppia di valori per ogni interazione binaria di gruppi funzionali). Questi parametri sono stimati da dati sperimentali relativi a equilibri di fase per miscele contenenti i gruppi funzionali di interesse, ma dipendono solo dalla definizione di gruppo funzionale e quindi possono essere usati anche per molecole che non sono state utilizzate per la loro stima. Dettagli implementativi dei metodi e valori numerici per i parametri di interazione tra gruppi funzionali sono riportati in Poling *et al.* (2000).

I metodi dei contributi di gruppo sono molto utilizzati poiché, in tutti i casi in cui i parametri d'interazione tra gruppi siano disponibili, sono in grado di fornire il comportamento di fase anche per sistemi di cui non esistono dati sperimentali. Tuttavia bisogna essere alquanto cauti nell'accettare i risultati forniti da questi metodi perché, oltre alla già citata inconsistenza di fondo riguardante l'additività delle interazioni, essi non possono trattare miscele di isomeri (il metodo non li distingue), non gestiscono molecole con più di un gruppo funzionale (gli effetti di prossimità non sono considerati), non gestiscono miscele contenenti conformeri (il metodo non li considera) e hanno grosse difficoltà per sistemi contenenti molecole con marcate differenze di dimensioni e forma.

Equilibri di fase fluida per miscele multicomponenti ad alta pressione

Gli equilibri di fase alle alte pressioni non possono essere previsti attraverso i metodi ASOG e UNIFAC in quanto entrambi, essendo basati su un modello di energia libera di eccesso, non estendono il loro campo di applicabilità oltre alla pressione di 10 bar. Per pressioni superiori sono disponibili equazioni di stato a contributi di gruppo che appartengono alla famiglia delle equazioni cubiche oppure a quella delle teorie perturbative (v. cap. 2.6). Tra le equazioni di stato cubiche a contributi di gruppo vale la pena di citare il metodo PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong), che combina l'equazione cubica di Soave-Redlich-Kwong con il metodo UNIFAC originale (Gmehling, 1995). Questo modello di equazione di stato ai contributi di gruppo dà buoni risultati solo per miscele di molecole semplici e per interazioni deboli. Recentemente (Ahlers e Gmehling, 2001) il modello è stato modificato e le sue capacità predittive sono state molto migliorate: comportamenti di fase e densità di fase liquida per composti puri e miscele sono previsti in modo accurato anche per miscele asimmetriche di idrocarburi. È stato pubblicato un interessante e semplice metodo (Soave, 2002) per prevedere le costanti di un'equazione cubica dal metodo UNIFAC, rendendo così predittiva e applicabile alle alte pressioni l'equazione di stato.

Anche le equazioni di stato basate sulle teorie della perturbazione sono state trasformate in strumenti predittivi, in un'ottica di contributi di gruppo, in modo relativamente semplice e intuitivo, grazie anche alla maggiore significatività fisica dei parametri in esse contenuti. L'equazione SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) è stata parametrizzata in termini di contributi di gruppo e applicata con successo a miscele

d'idrocarburi di diverso tipo (Tamouza *et al.*, 2004). In modo analogo anche l'equazione PHSTC (Perturbed-Hard-Sphere-Chain Theory) ha trovato applicazione a miscele di idrocarburi e non (Elvassore *et al.*, 2002).

Proprietà di trasporto

Per quanto attiene alle proprietà di trasporto, gli strumenti predittivi disponibili sono molto meno numerosi e soffrono di forti limitazioni in termini di applicabilità. La viscosità di composti puri in fase gassosa può essere predetta con errori intorno all'1% per composti non polari tramite metodi basati sulla teoria degli stati corrispondenti oppure sulla teoria di Chapman-Enskog: tutti questi metodi necessitano della conoscenza dei parametri critici per i gas, del fattore acentrico e di parametri dei contributi di gruppo. I metodi validi per i gas puri sono estesi a miscele: il metodo che fornisce i risultati migliori è il metodo di Reichenberg che però è applicabile solo se sono note le viscosità dei composti puri; altrimenti buoni risultati si ottengono per miscele di idrocarburi in fase gassosa con il metodo di Lucas o con quello di Chung. I modelli di stima della viscosità per liquidi sono generalmente basati su parametri che dipendono dalla struttura e che sono validi solo all'interno di serie omologhe, anche se raramente risultano affidabili per i primi elementi delle serie. In alternativa possono essere basati sui metodi dei contributi di gruppo. Il metodo di Van Welzen-Cardoso-Langenkamp fornisce risultati discreti purché non venga applicato ai primi elementi delle serie omologhe. Poco affidabili invece sono i metodi predittivi per la viscosità di miscela, anche se tanti sono stati gli sforzi per correlare il comportamento di non equilibrio con i metodi dei contributi di gruppo per la stima di energie libere di eccesso e per poter quindi utilizzare metodi quali UNIFAC per la previsione della viscosità di miscela. Un metodo che fornisce discreti risultati per idrocarburi e miscele di idrocarburi è il metodo GC-UNIMOD (Group Contribution-UNIMOD), che utilizza la forma funzionale dell'UNIFAC (Cao *et al.*, 1993a, 1993b), applicato con successo anche a miscele di non idrocarburi.

La conducibilità termica dei gas può venire stimata con modelli basati sulla teoria di Eucken (metodo di Roy-Thodos e di Chung) oppure sulla teoria degli stati corrispondenti (metodo di Ely-Hanley). Tutti questi metodi forniscono per composti non polari una buona precisione di stima della proprietà (entro il 6%). La conducibilità termica in miscele di gas a bassa pressione può essere stimata per gli idrocarburi dal metodo di Wassiljewa, simile al metodo usato per la viscosità di miscele, con un errore stimato entro il 4%. Per le miscele ad alta pressione invece è consigliabile usare i metodi di Chung e di Ely-Hanley. La conducibilità termica dei liquidi è tra 10 e 100 volte maggiore di quella dei gas, mentre la variabilità con la pressione e con la temperatura non è così pronunciata come per i gas. I metodi di stima per la conducibilità termica di liquidi puri e in miscela sono basati su correlazioni di tipo empirico con costanti valide per famiglie di idrocarburi: si tratta di metodi predittivi poco precisi, con errore intorno al 15% e oltre.

Metodi predittivi basati sulla modellistica molecolare

La simulazione molecolare consiste in un insieme di tecniche computazionali assistite dal computer e derivate dalla meccanica statistica, allo scopo di predire le proprietà di molecole o insiemi molecolari (solidi, liquidi, gassosi e interfacce) una volta che sia definito un modello per la descrizione delle interazioni intra- e intermolecolari (potenziale di interazione molecolare).

Negli ultimi vent'anni, gli esperimenti al calcolatore basati sull'applicazione di tecniche proprie della chimica computazionale, quali le simulazioni di meccanica/dinamica molecolare e i calcoli basati sulla meccanica quantistica, hanno aperto nuovi orizzonti nel calcolo e nella previsione delle proprietà termofisiche all'equilibrio non solo di molecole a basso peso molecolare ma anche di macromolecole. In particolare, cercando di realizzare un modello molecolare più realistico possibile, le simulazioni al computer possono essere usate con confidenza per predire proprietà molecolari per quei composti per i quali la relativa determinazione sperimentale comporta, per esempio, costi troppo elevati o tempi troppo lunghi. Un chiaro esempio è costituito dalla determinazione dell'equilibrio liquido-vapore per miscele liquide. Anche solo limitando l'interesse a un piccolo sottoinsieme di tutti i possibili sistemi che compongono questa classe, quali per esempio le miscele azeotropiche di clorofluorocarburi da impiegare come refrigeranti alternativi al freon, appare immediatamente evidente che il numero di miscele potenzialmente utili è vastissimo, e che sarebbe poco economico, se non addirittura inconcepibile, valutare sperimentalmente le proprietà termodinamiche di tutte le possibili alternative. Questo può non essere vero, però, per un computer. Infatti, gli esperimenti assistiti dal calcolatore forniscono una via diretta per passare dai dettagli microscopici di un sistema alle sue caratteristiche macroscopiche di interesse sperimentale quali, per esempio, le equazioni di stato e le proprietà di trasporto. Al di là del loro interesse scientifico, gli esperimenti al calcolatore svolgono un ruolo tecnologicamente importante in quanto una simulazione molecolare può essere oggi considerata, nel suo complesso, più economica e veloce della sperimentazione pratica, in modo particolare per fluidi molecolari semplici.

Nella pratica quotidiana dell'ingegneria chimica c'è un forte bisogno di metodi per la descrizione di proprietà volumetriche e di equilibrio di molecole di nuova concezione, sia di bassa massa molecolare che di natura polimerica, e delle loro miscele. La letteratura scientifica fornisce ottimi spunti per modelli validati, e quindi affidabili, per la descrizione del comportamento di miscele molecolari; tuttavia, tali modelli si basano necessariamente sulla disponibilità di dati sperimentali sia per i composti puri sia per le relative miscele. Le tecniche computazionali assistite dal calcolatore possono quindi essere viste come un primo modo per eseguire una scrematura tra la pleora di possibili sistemi candidati a una determinata applicazione. Viene di seguito illustrato come, da tali esperimenti virtuali, sia possibile calcolare direttamente le proprietà termofisiche di interesse o i parametri caratteristici di alcune equazioni di stato, limitando così notevolmente gli sforzi sperimentali volti alla determinazione delle isoterme PVT e/o alla misura della tensione di vapore in funzione della temperatura. È stata pubblicata una rassegna sull'utilizzazione di tecniche computazionali e sulla loro interazione con simulatori di processo (Fermeglia *et al.*, 2003b).

Metodi di dinamica molecolare e Monte Carlo

Una simulazione su scala molecolare consiste in tre fasi principali: costruzione di un modello molecolare, calcolo delle traiettorie molecolari, analisi di tali traiettorie per ottenere i valori delle proprietà termofisiche volute. La seconda fase costituisce la vera e propria simulazione, e il modo in cui sono calcolate le posizioni molecolari caratterizza i differenti metodi di simulazione. Nelle tecniche di Dinamica Molecolare (DM), le posizioni di ciascun atomo del modello vengono calcolate

risolvendo numericamente le equazioni differenziali del moto e, pertanto, tali posizioni sono in stretta correlazione col tempo: le posizioni rivelano la dinamica delle molecole individuali come in un film. In altri metodi di simulazione, le posizioni molecolari non sono correlate al tempo. Per esempio, nelle simulazioni Monte Carlo (MC) le posizioni sono generate in maniera stocastica, in modo tale che una data configurazione molecolare dipenda solo dalla configurazione precedente.

Per la determinazione di proprietà di equilibrio semplici come la pressione o il volume, le due tecniche DM e MC sono ugualmente applicabili: entrambe richiedono approssimativamente lo stesso tempo di calcolo per raggiungere livelli paragonabili di precisione statistica. Tuttavia la dinamica molecolare viene preferita quando si vogliono valutare efficientemente proprietà termofisiche quali capacità termiche, compressibilità e proprietà interfacciali. Oltre alle proprietà configurazionali, la dinamica molecolare fornisce un accesso diretto alla stima di quantità dinamiche quali i coefficienti di trasporto e le funzioni di correlazione temporale.

Un approccio altamente innovativo per la previsione delle proprietà termofisiche di composti puri è basato sulla combinazione di tecniche di meccanica/dinamica molecolare e della teoria delle equazioni di stato (Fermeglia e Pricl, 1999a, 1999b, 1999c; Belloni *et al.*, 2000; Fermeglia e Pricl, 2001). In particolare, è stata sviluppata una strategia per calcolare i tre parametri energetici e di ingombro caratteristici dell'equazione di stato basata sulla teoria delle catene rigide perturbate PHCT (Perturbed Hard-Chain Theory) (v. cap. 2.6). In pratica, i due parametri di ingombro dell'equazione di stato possono essere ottenuti combinando meccanica molecolare e algoritmi grafici, volti alla quantificazione delle superfici e dei volumi molecolari. Il parametro energetico può essere calcolato in due modi: utilizzando l'equazione di stato e un singolo dato sperimentale di tensione di vapore della sostanza in esame oppure, in assenza di dati sperimentali, effettuando una semplice e relativamente veloce simulazione di dinamica molecolare in fase gassosa (Fermeglia e Pricl, 1999a, 1999b). Nel caso di miscele, la procedura per ricavare i parametri dell'equazione di stato rimane inalterata, mentre il parametro di interazione binaria k_{ij} può essere calcolato da simulazioni di dinamica molecolare per miscele equimolari di ciascun sistema binario ancora in fase gassosa (Fermeglia e Pricl, 2001). Una volta calcolati tali parametri, l'equazione di stato può essere usata per la previsione dell'equilibrio liquido-vapore e del comportamento PVT dei composti puri o di loro miscele in ogni intervallo di temperatura e pressione desiderato. Ottimi risultati sono stati ottenuti nella previsione di proprietà termofisiche per idrocarburi puri e in miscela, anche per miscele fortemente asimmetriche, utilizzando questo metodo senza l'ausilio di dati sperimentali. La procedura appena descritta è basata sulla combinazione della teoria delle equazioni di stato e le metodiche proprie della meccanica/dinamica molecolare, che hanno un carattere assolutamente generale e possono essere applicate, in linea di principio, a qualunque equazione di stato, purché i parametri dei componenti puri per tali equazioni abbiano un chiaro significato fisico, non siano cioè di natura empirica.

Il metodo di simulazione Monte Carlo basato sull'insieme di Gibbs per la previsione dell'equilibrio liquido-vapore si basa invece su un sistema macroscopico in cui le due fasi coesistono all'equilibrio (Panagiotopoulos 1987; Panagiotopoulos *et al.*, 1988; Panagiotopoulos e Stapleton, 1989). La simulazione è eseguita in due regioni microscopiche distinte, una all'interno della fase vapore e una all'interno della fase liquida,

entrambe lontane dall'interfaccia. In termini pratici, ciò implica che ciascuna cella sia circondata, nelle tre regioni dello spazio, da repliche identiche. Il requisito termodinamico per la coesistenza di fase è che ogni regione si trovi in uno stato di equilibrio interno, e che temperatura, pressione e potenziali chimici di tutti i componenti siano gli stessi nelle due regioni. La temperatura è un parametro che deve essere imposto inizialmente in questo tipo di simulazioni, mentre le tre rimanenti condizioni sono soddisfatte rispettivamente attraverso l'effettuazione di spostamenti di particelle all'interno di ciascuna regione (in modo da soddisfare il criterio di equilibrio interno), le fluttuazioni di volume delle due regioni (per mantenere l'uguaglianza delle pressioni) e il trasferimento di particelle tra le due regioni (in modo da garantire l'uguaglianza dei potenziali chimici di tutti i componenti).

Questo metodo è stato applicato con notevole successo per la determinazione del comportamento di fase degli idrocarburi (Siepmann *et al.*, 1993; Martin e Siepmann, 1997; Errington e Panagiotopoulos, 1999a, 1999b) e per la determinazione di proprietà critiche di composti puri idrocarburi (Zhuravlev e Siepmann, 1997), la cui misurazione sperimentale è impossibile e che, calcolate tramite contributi di gruppo, sono affette da grossi margini di incertezza.

Metodi quantistici

I metodi basati sulla meccanica quantistica hanno avuto uno sviluppo tale che possono oggi essere considerati come strumenti quotidiani per la predizione delle proprietà termodinamiche e dell'equilibrio di fase con l'accuratezza richiesta nell'ambito dell'ingegneria chimica e di processo. Tre sono i grandi filoni in cui la meccanica quantistica costituisce la base per tali predizioni:

- l'ottenimento della superficie di energia potenziale intermolecolare per l'interazione di coppie di molecole (in funzione della distanza di separazione intermolecolare e della relativa orientazione) e l'impiego di tale potenziale per il calcolo diretto del secondo coefficiente viriale ϕ , attraverso l'uso dello stesso in ulteriori simulazioni molecolari, per la determinazione dell'equilibrio di fase liquido-vapore;
- l'utilizzazione della meccanica quantistica per migliorare i metodi di previsione delle proprietà termofisiche correntemente impiegati e basati sui contributi di gruppo;
- l'uso di modelli di solvatazione al continuo basati sui concetti propri della meccanica quantistica per predire energie libere di eccesso, coefficienti di attività e comportamenti di fase.

Un uso diretto, anche se computazionalmente dispendioso, della meccanica quantistica è basato sulla definizione del profilo energetico dell'interazione tra due molecole. A tale scopo, inizialmente si determina la struttura ottimale, corrispondente al minimo energetico, di una molecola isolata, quindi viene calcolata l'energia di interazione tra due molecole per una vasta serie (centinaia) di 'separazioni' e orientazioni relative delle molecole stesse. Una volta che le energie siano state calcolate per un gran numero di situazioni, il passo successivo prevede l'uso di questa informazione per ottenere una rappresentazione analitica della superficie potenziale multidimensionale.

Il secondo coefficiente del viriale è calcolabile direttamente da questa superficie, come espressione dell'interazione di due corpi. L'equilibrio liquido-vapore può invece essere ottenuto utilizzando tale potenziale di interazione intermolecolare in esperimenti di dinamica molecolare (Fermeglia *et al.*, 2003a) o in simulazioni tipo Monte Carlo (v. sopra).

Un'assunzione centrale a tutti i metodi basati sui contributi di gruppo è che un dato gruppo funzionale si comporta allo stesso modo (ovvero, contribuisce in maniera costante a una data proprietà termodinamica) indipendentemente dalla molecola nella quale esso si trova. In modo empirico è stato verificato che tale assunzione non è corretta quando due gruppi non costituiti dai soli elementi carbonio e idrogeno si trovino in posizioni prossimali su una stessa molecola. Un esempio di tali 'effetti di prossimità' è il ben noto fallimento dei metodi dei contributi di gruppo nella predizione dei coefficienti di partizione ottanolo-acqua. La ragione del fallimento appare ovvia qualora si considerino le cariche parziali presenti su ciascun atomo e, quindi, su ciascun gruppo funzionale all'interno di una molecola. Poiché le energie di interazione sono un risultato diretto delle forze elettrostatiche, è intuitivo capire che la distribuzione di carica su un dato gruppo funzionale è fortemente influenzata dalla distribuzione di carica presente sui gruppi funzionali vicini. Pertanto, tale gruppo funzionale generalmente non ha le stesse proprietà indipendentemente dalla molecola su cui si trova, il che porta a una palese violazione dell'assunzione implicita in questi metodi.

La meccanica quantistica può allora fornire una metodica cui far ricorso per ovviare a tali problemi. In particolare, pur mantenendo la definizione dei vari gruppi secondo i parametri propri del metodo, è possibile correggere le loro proprietà tenendo in considerazione la carica parziale e il momento di dipolo in funzione dei cambiamenti cui queste grandezze sono soggette qualora i gruppi si trovino su molecole diverse. Più specificatamente, risolvendo la struttura elettronica delle varie molecole con calcoli quantistici, è possibile includere, nella definizione di gruppo, l'interazione elettrostatica esercitata dalla presenza degli altri gruppi funzionali e dalla distanza di questi dal gruppo considerato, ottenendo così un miglioramento consistente nella relativa previsione delle proprietà termofisiche (Lin e Sandler, 2000).

Un'ulteriore classe di modelli quantistici di interesse è quella impiegata per il calcolo della variazione dell'energia libera di Gibbs coinvolta nel trasferimento di una molecola dallo stato di gas ideale a uno stato di soluzione, in cui il solvente è considerato come un mezzo continuo polarizzabile (Klamt e Schüürmann, 1993; Klamt, 1995; Klamt ed Eckert, 2000). L'idea alla base di questi metodi, noti con il nome di COSMO-RS (CONTinuum Solution MODEls for Real Solvents), è che una molecola sia scomposta, anziché in gruppi chimici funzionali come nei metodi dei contributi di gruppo, in un insieme di piccoli elementi superficiali. La densità di carica presente su ciascuno di questi elementi è quindi valutata ricorrendo a calcoli elettrostatici basati sulla meccanica quantistica. La caratteristica peculiare di ciascuna molecola è il cosiddetto *profilo sigma*, ovvero una rappresentazione grafica della densità di carica ottenuta dalla densità di probabilità in funzione della posizione. Dal profilo sigma di ciascuna molecola e da un'analisi meccanico-statistica può essere calcolata l'energia di eccesso di Gibbs per qualsivoglia composizione. I vantaggi di tale metodo sono numerosi. *In primis*, poiché ogni molecola è caratterizzata da un profilo sigma che è unico e specifico per quella data molecola, il metodo non soffre dei problemi di prossimità (ovvero della incapacità, per esempio, di distinguere tra isomeri) descritti sopra per i metodi dei contributi di gruppo. Inoltre, il metodo non si basa su una forma analitica specifica per l'energia di eccesso di Gibbs, come accade per esempio per il metodo UNIFAC. Infine, nel modello compaiono solo pochi parametri aggiustabili, come il diametro di ciascun

tipo di atomo, alcune grandezze relative alla caratterizzazione dei legami idrogeno e l'area di ciascun elemento di superficie usato nel calcolo del profilo sigma. Una volta che tali parametri siano stati calcolati, le proprietà termofisiche di qualunque composto puro o in miscela possono essere calcolate per ogni temperatura e composizione. Come conseguenza, questo metodo non richiede vaste basi di dati per determinare un gran numero di parametri come quelli coinvolti nei metodi dei contributi di gruppo tradizionali. L'inserimento di nuovi parametri diviene necessario qualora i composti di interesse contengano elementi non ancora considerati nella corrente versione del metodo, ovvero idrogeno, carbonio, cloro, fluoro, ossigeno, azoto e zolfo.

Per contro, una limitazione del modello che deve essere messa in luce è che, come l'UNIFAC, il COSMO-RS è applicabile solamente a liquidi densi, in quanto, secondo la teoria, ogni elemento di superficie deve interagire con un altro, non essendo ammessa la presenza di vacanze o di elementi di superficie spaiati.

Il metodo COSMO-RS può essere utilizzato, oltre che per la determinazione diretta delle energie libere di eccesso, dei coefficienti di attività e dei comportamenti di fase, anche in maniera indiretta, per la derivazione di parametri di equazioni di stato, in maniera del tutto analoga a quanto descritto in precedenza (Fermeglia *et al.*, 2002). Sebbene tali metodi siano stati sviluppati per prevedere il comportamento di molecole polari o chimicamente più complesse, essi possono essere usati con confidenza anche nel caso degli idrocarburi, tenendo adeguatamente conto di effetti di ingombro e di interazioni specifiche.

Bibliografia citata

- AHLERS J., GMEHLING J. (2001) *Development of an universal group contribution equation of state. I: Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state*, «Fluid Phase Equilibria», 191, 177-188.
- ATZENI P. *et al.* (2002) *Basi di dati. Modelli e linguaggi di interrogazione*, Milano, McGraw-Hill.
- BARTON A.F. (1983) *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, Boca Raton (FL), CRC Press.
- BELLONI F. *et al.* (2000) *From molecular to process simulation: novel approaches to the prediction of phase equilibria and PVT behavior based on molecular/quantum mechanics and molecular dynamics simulations*, «Molecular Simulation», 25, 53-71.
- BOUBLICK T. *et al.* (1984) *The vapour pressures of pure substances: selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region*, Amsterdam, Elsevier.
- CAO W. *et al.* (1993a) *Group-contribution viscosity predictions of liquid mixtures using UNIFAC-VLE parameters*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 32, 2042-2088.
- CAO W. *et al.* (1993b) *Simultaneous correlation of viscosity and vapor-liquid equilibrium data*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 32, 2077-2092.
- DAUBERT T.E., DANNER R.P. (1985) *Data compilation, tables of properties of pure compounds*, New York, Design Institute for Physical Property Data.
- ELVASSORE N. *et al.* (2002) *Phase equilibria calculation by group-contribution perturbed hard sphere chain equation of state*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 48, 359-368.
- ENGEL T. (2003) *Databases and data sources in chemistry*, in: Gasteier J., Engel T. (editors) *Chemoinformatics*, Weinheim, John Wiley.

- ERRINGTON J.R., PANAGIOTOPOULOS A.Z. (1999a) *A new potential model for the n-alkanes homologous series*, «Journal of Physical Chemistry B», 103, 6314-6322.
- ERRINGTON J.R., PANAGIOTOPOULOS A.Z. (1999b) *New intermolecular potential models for benzene and cyclohexane*, «Journal of Chemical Physics», 111, 9731-9738.
- FELDER R.M., ROUSSEAU R.W. (2000) *Elementary principles of chemical processes*, New York, John Wiley.
- FERMEGLIA M., PRICL S. (1999a) *Molecular dynamics simulations of real systems: applications to chloro-fluoro-hydrocarbons and polymers*, «Fluid Phase Equilibria», 158, 49-58.
- FERMEGLIA M., PRICL S. (1999b) *A novel approach to thermophysical prediction for chloro-fluoro-hydrocarbons*, «Fluid Phase Equilibria», 166, 21-37.
- FERMEGLIA M., PRICL S. (1999c) *Equation-of-state parameters for pure polymers by molecular dynamics simulations*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 45, 2619-2627.
- FERMEGLIA M., PRICL S. (2001) *Prediction of phase equilibria for binary mixtures by molecular modeling*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 47, 2371-2382.
- FERMEGLIA M. *et al.* (2002) *Prediction of thermophysical properties of alternative refrigerants by computational chemistry*, «Fluid Phase Equilibria», 199, 15-21.
- FERMEGLIA M. *et al.* (2003a) *Molecular modeling and process simulation: real possibilities and challenges*, «Chemical and Biochemical Engineering Quarterly», 17, 69-79.
- FERMEGLIA M. *et al.* (2003b) *Development of an all-atoms force field from ab-initio calculations for alternative refrigerants*, «Fluid Phase Equilibria», 210, 105-116.
- GMEHLING J. (1995) *From UNIFAC to modified UNIFAC to PSRK with the help of DDB*, «Fluid Phase Equilibria», 107, 1-29.
- GMEHLING J. (2003) *Potential of thermodynamic tools (group contribution methods, factual data banks) for the development of chemical processes*, «Fluid Phase Equilibria», 210, 161-173.
- GMEHLING J., ONKEN U. (1988) *The Dortmund Data Bank. A computerized system for retrieval, correlation, and prediction of thermodynamic properties of mixture*, Frankfurt am Mein, DECHEMA.
- GMEHLING J. *et al.* (1978) *Vapor-liquid equilibrium data collection*, Frankfurt am Mein, DECHEMA.
- KLAMT A. (1995) *Conductor-like screening model for real solvents. A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena*, «Journal of Physical Chemistry», 99, 2224-2235.
- KLAMT A., ECKERT F. (2000) *COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids*, «Fluid Phase Equilibria», 172, 43-72.
- KLAMT A., SCHÜÜRMAN G. (1993) *COSMO. A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient*, «Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions», 2, 799-805.
- LARSEN A.H. (1986) *Data quality for process design*, «Fluid Phase Equilibria», 29, 47-54.
- LEACH A.R. (2001) *Molecular modeling. Principles and applications*, Edinburgh, Prentice Hall.
- LIN S.-T., SANDLER S.I. (2000) *Multipole corrections to account for Structure and proximity effects in group contribution methods: Octanol-water partition coefficients*, «Journal of Physical Chemistry A», 104, 7099-7105.
- MAŁCZYŃSKI A. (editor in chief) (1997) *Vapor-liquid equilibria*, Warszawa, Thermodynamics Data Center, 2v.; v.I: *Hydrocarbons: Part 1: Binary systems of C5 and C6 with C5 to C20 hydrocarbons*; v.II: *Hydrocarbons: Part 2: Binary systems of C7 to C18 hydrocarbons*.
- MARTIN M.G., SIEPMANN J.I. (1997) *Predicting multicomponent phase equilibria and free energies of transfer for alkanes by molecular simulation*, «Journal of the American Chemical Society», 119, 8921-8924.
- MATHIAS P.M. *et al.* (1996) *Molecular modeling in engineering design and materials development*, «Fluid Phase Equilibria», 116, 225-236.
- MICHELSSEN M.L., MOLLERUP J. (2003) *Thermodynamic modeling. Fundamentals and computational aspects*, Holte (Denmark), Tie-Line Publications.
- OHE S. (1976) *Computer-aided data book of vapor pressure*, Tokyo, Data Book.
- PANAGIOTOPOULOS A. (1987) *Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble*, «Molecular Physics», 61, 813-826.
- PANAGIOTOPOULOS A., STAPLETON M.R. (1989) *The Gibbs method for calculating phase equilibria by simulation*, «Fluid Phase Equilibria», 53, 133-141.
- PANAGIOTOPOULOS A. *et al.* (1988) *Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble: alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria*, «Molecular Physics», 63, 527-545.
- POLING B.E. *et al.* (2000) *The properties of gases and liquids*, New York, McGraw-Hill.
- SEIDER W.D. *et al.* (2004) *Product & process design principles. Synthesis, analysis and evaluation*, New York, John Wiley.
- SIEPMANN J.I. *et al.* (1993) *Simulating the critical properties of complex fluids*, «Nature», 365, 330-332.
- SMITH B.D., SRIVASTAVA R. (1986) *Thermodynamic data for pure compounds*, Amsterdam, Elsevier, 2v.; v.I: *Hydrocarbons and ketones*.
- SOAVE G. (2002) *Universal method for equations of state (UNIFEST): an application of UNIFAC to predict the parameters of cubic equations of state*, «Fluid Phase Equilibria», 193, 75-86.
- STANKIEWICZ A.I., MOULIJN J.A. (2002) *Process intensification*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 41, 1920-1924.
- TAMOZA S. *et al.* (2004) *Group contribution method with SAFT EOS applied to vapor liquid equilibria of various hydrocarbon series*, «Fluid Phase Equilibria», 222, 67-76.
- TURTON R. *et al.* (2002) *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*, Upper Saddle River (NJ), Prentice Hall.
- WICHTERLE I. *et al.* (1973, 1976, 1979, 1982, 1985) *Vapor-liquid equilibrium data bibliography*, Amsterdam, Elsevier.
- WICHTERLE I. *et al.* (1993) *Vapor-liquid equilibrium bibliographic database*, Montreuil, Eldata.
- WISNIAK J. (1981) *Phase diagrams. A literature source book*, Amsterdam, Elsevier.
- WISNIAK J., TAMIR A. (1978) *Mixing and excess thermodynamic properties. A literature source book*, Amsterdam, Elsevier.
- WISNIAK J., TAMIR A. (1980) *Liquid-liquid equilibrium and extraction. A literature source book*, Amsterdam, Elsevier.
- ZHURAVLEV N.D., SIEPMANN J.I. (1997) *Exploration of the vapor-liquid phase equilibria and critical points of triacontane isomers*, «Fluid Phase Equilibria», 134, 55-61.

MAURIZIO FERMEGLIA

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dell'Ambiente e delle Materie Prime
Università degli Studi di Trieste
Trieste, Italia

SABRINA PRICL

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dell'Ambiente e delle Materie Prime
Università degli Studi di Trieste
Trieste, Italia

