



Fakultät für Maschinenwesen

Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik

Einsatz von COSMO-RS zur Berechnung thermodynamischer Größen in der Prozesstechnik

Tobias Sachsenhauser

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Sonja Berensmeier

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Harald Klein
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Mirjana Minceva

Die Dissertation wurde am 08.12.2014 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 06.05.2015 angenommen.

Teile der vorgelegten Dissertation sind in folgender Publikation erschienen:

T. Sachsenhauser, S. Rehfeldt, A. Klamt, F. Eckert, H. Klein:

Consideration of dimerization for property prediction with COSMO-RS-DARE,
Fluid Phase Equilibria 382: 89–99, 2014

Danksagung

Die vorliegende Arbeit fasst die Ergebnisse meiner Forschungstätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik der Technischen Universität München zusammen. Ich möchte allen Personen, die mich dabei unterstützt haben, meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Harald Klein danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen und die Offenheit neuen Vorschlägen gegenüber. Dies ermöglichte mir nach der Festlegung der Rahmenbedingungen für meine Forschungstätigkeit einen weiten Gestaltungsfreiraum.

Frau Prof. Dr.-Ing. Mirjana Minceva danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Frau Prof. Dr. Sonja Berensmeier für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Meinen Kollegen vom Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik danke ich für das angenehme Arbeitsklima. Neben der steten Bereitschaft zu fachlichen und auch fachfremden Diskussionen habe ich v. a. den Zusammenhalt und die Hilfsbereitschaft des gesamten Teams geschätzt. Bei Dr.-Ing. Sebastian Rehfeldt möchte ich mich außerdem für die Unterstützung bei der Einarbeitung als wissenschaftlicher Mitarbeiter bedanken und für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Diffusion und Dimerisierung. Dipl.-Ing. Regina Deschermeier danke ich für unsere fachlichen Gespräche sowie die Unterstützung in der Anfangszeit des Lehrstuhls bei der Entwicklung von Vorlesungsunterlagen.

Dr. Oliver Koch und Dr. Stefanie Neuendorf von der Linde AG danke ich für die Zusammenarbeit im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojekts sowie für fachliche Diskussionen.

Bei Prof. Dr. Andreas Klamt sowie dem gesamten Team von COSMOlogic bedanke ich mich für die stete Bereitschaft zur Diskussion über die Theorie von COSMO-RS sowie für den technischen Support bei der Verwendung der Software COSMOtherm.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen studentischen Hilfskräften Andreas Rarrek, M.Sc., und Armen Avetisian, B.Sc., die mich bei der Entwicklung von Computerprogrammen mit der Programmiersprache Java unterstützt haben.

Mein großer Dank gebührt meinen Eltern, die mir meine schulische Ausbildung sowie das Studium als Voraussetzung für diese Promotion ermöglicht haben und mich dabei immer unterstützt haben.

Mein besonderer Dank geht an meine Frau Andrea, die trotz vieler arbeitsintensiver Stunden am Lehrstuhl immer Geduld mit mir hatte und mich ermutigt und moralisch unterstützt hat.

Kurzfassung

COSMO-RS ermöglicht die Berechnung thermodynamischer Stoffdaten von Reinstoffen und Gemischen auf Basis der Molekülgeometrie der betrachteten Komponenten. Hierfür werden bei COSMO-RS im Gegensatz zu anderen Methoden ausschließlich allgemeingültige Parameter benötigt. Dies macht COSMO-RS zu einem wertvollen Werkzeug für die Prozesstechnik und Prozesssimulation.

In dieser Arbeit wird der Einsatz von COSMO-RS für drei für die Prozesstechnik und Prozesssimulation relevante Themengebiete untersucht:

- COSMO-RS-DARE, eine Erweiterung von COSMO-RS, wird für die Berücksichtigung der Dimerisierung bei der Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS evaluiert. Dabei werden für binäre Gemische, bestehend aus einer dimerisierenden Carbonsäure und einer unpolaren Komponente, die für die Verwendung von COSMO-RS-DARE zusätzlich benötigten Parameter bestimmt. Es zeigt sich, dass diese Parameter für die hier betrachteten Gemische universell verwendet werden können. Die mit COSMO-RS-DARE berechneten Aktivitätskoeffizienten sind verglichen mit experimentellen Daten für alle hier betrachteten Gemische in jeden Fall genauer als die mit COSMO-RS ohne Berücksichtigung der Dimerisierung erzielten Ergebnisse.
- Mit einer neu entwickelten Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS wird ein physikalisches Waschmittel zur Entfernung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas gesucht. Hierfür werden mit einer Screening-Untersuchung mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS Löslichkeitsberechnungen von Methanthiol und Methan in verschiedenen aus einzelnen Gruppen zusammengesetzten Waschmitteln durchgeführt. Die aussichtsreichsten Waschmittel werden mit einer Favoritenliste zusammen mit wichtigen Größen zur Bewertung der Eignung der Waschmittel zusammengefasst und diskutiert.
- Zur Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten wird der thermodynamische Korrekturfaktor benötigt. Die Genauigkeit der Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors mit COSMO-RS wird mit der mit den klassischen \bar{G}^E -Methoden Wilson, NRTL und UNIQUAC und den Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und ASOG erzielten Genauigkeit verglichen. Hierfür werden experimentelle Ficksche Diffusionskoeffizienten von 28 verschiedenen binären Gemischen als Vergleichsgrundlage verwendet. Obwohl bei COSMO-RS allgemeingültige Parameter verwendet werden ist die damit bei der Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors zu erwartende Unsicherheit vergleichbar mit den anderen Methoden.

Abstract

With COSMO-RS thermodynamic properties of pure substances and their mixtures can be calculated based on molecular geometry of all components under consideration. Therefore, contrary to other methods, for COSMO-RS only general parameters are needed. Because of this, COSMO-RS has become a valuable tool for process engineering and process simulation.

In this thesis, the use of COSMO-RS is investigated for three subject areas, which are relevant for process engineering and process simulation:

- COSMO-RS-DARE, an extension of COSMO-RS, is evaluated for consideration of dimerization for property prediction with COSMO-RS. Thereby, for binary mixtures consisting of a dimerizing carboxylic acid and a nonpolar compound the additional parameters, which are necessary for the use of COSMO-RS-DARE, are determined. It turns out that these parameters are suitable for general use for all mixtures considered here. Activity coefficients calculated with COSMO-RS-DARE are more accurate compared to experimental data than activity coefficients calculated with COSMO-RS without consideration of dimerization for all mixtures considered here.
- With a new developed group contribution method for COSMO-RS a physical solvent is searched for removing mercaptans from mercaptan-rich natural gas. Therefore in a screening investigation solubilities of methanethiol and methane are calculated with the group contribution methods for COSMO-RS for different solvents, which are composed of single groups. Most promising solvents are collected and discussed together with further important properties for evaluating the applicability of a solvent for the above mentioned task with a short-list.
- For calculating Fick diffusivities with diffusivities at infinite dilution the thermodynamic correction factor is needed. The accuracy of a calculation of the thermodynamic correction factor with COSMO-RS is compared to the accuracy obtained by using the classical \bar{G}^E -methods Wilson, NRTL and UNIQUAC and the group contribution methods UNIFAC and ASOG. Therefore experimental Fick diffusivities for 28 different binary mixtures are used for the purpose of comparison. The uncertainty for results obtained using COSMO-RS is comparable to the other methods, although parameters for COSMO-RS are general and not optimized for a specific system.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	V
Kurzfassung	VII
Abstract	IX
Formelzeichen und Abkürzungen	XV
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts	3
2.1.1 Klassische Methoden	5
2.1.2 Gruppenbeitragsmethoden	6
2.1.3 Molekulare Simulation	7
2.1.4 COSMO-RS	9
2.2 COSMO-RS	10
2.2.1 COSMO	10
2.2.2 COSMO-RS	14
2.2.2.1 Modellvorstellung der Flüssigphase	14
2.2.2.2 Wechselwirkung von Flächensegmenten	16
2.2.2.3 Statistische Thermodynamik zur Beschreibung von Flüssigphaseneigenschaften	19
2.2.2.4 Verfeinerung von COSMO-RS	24
2.2.2.5 Beschreibung von Gasphaseneigenschaften	27
2.2.2.6 Konformere	27
2.2.2.7 Zusammenfassung von COSMO-RS	31
3 COSMOtherm	33
3.1 COSMO-Rechnung und Parametrisierung	33
3.2 Sättigungsdampfdruck	34
3.2.1 Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks mit COSMO-RS	34
3.2.2 Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks mit experimentellen Stoffdaten	35
3.3 Berechnung der Löslichkeit von Gasen	36
3.3.1 Berechnung des Henry-Koeffizienten	36
3.3.2 Berechnung der Gaslöslichkeit	37
3.3.3 Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts	38
3.4 COSMO-Metafiles	38
3.4.1 Gewichtung von Atomen	39

3.4.2	COSMO-Metafiles	42
3.4.3	Fazit und Fehlerabschätzung	45
4	Berücksichtigung der Dimerisierung bei der Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS-DARE	47
4.1	Problemstellung	47
4.2	Theoretische Grundlagen	49
4.2.1	Berücksichtigung der Dimerisierung in der Flüssigphase mit COSMO-RS-DARE	49
4.2.2	Berücksichtigung der Dimerisierung in der Gasphase	52
4.3	Vorgehen	54
4.3.1	Binäre Gemische	55
4.3.2	Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten mit experimentellen Daten	55
4.3.3	Bestimmung der Dimerisierungsparameter	57
4.4	Ergebnisse	58
4.4.1	Ergebnisse für das Beispielsystem Ethansäure – Heptan	58
4.4.2	Generalisierung der Ergebnisse	61
4.4.3	Übertragbarkeit der Ergebnisse	65
4.5	Zusammenfassung	67
5	Waschmittel-Screening mit einer Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS	71
5.1	Problemstellung	71
5.2	Theoretische Grundlagen	72
5.2.1	Waschmitteleigenschaften zur Mercaptanabtrennung aus Erdgas	72
5.2.2	Kennzahlen zur Bewertung von Waschmitteln	74
5.2.3	σ -Profil eines geeigneten Waschmittels zur Mercaptanabtrennung aus Erdgas	76
5.3	Vorgehen	79
5.3.1	Grundsätzliches Vorgehen	79
5.3.2	Stoffdatenmodell für Erdgas	80
5.3.3	Gruppendefinition	83
5.3.4	Nachbildung von Molekülen mit COSMO-Metafiles	84
5.3.5	Screening-Tool	86
5.4	Ergebnisse	86
5.4.1	Abschätzung der Genauigkeit von Löslichkeitsberechnungen mit COSMO-RS	87
5.4.1.1	Löslichkeit von Methan	87
5.4.1.2	Löslichkeit von Methanthiol	91
5.4.2	Screening-Untersuchung	91
5.4.3	Fehleranalyse	97
5.4.4	σ -Profile geeigneter Waschmittel	108
5.5	Zusammenfassung	112

6	Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten mit COSMO-RS	115
6.1	Problemstellung	115
6.2	Theoretische Grundlagen	116
6.2.1	Grundlagen zur Diffusion	116
6.2.1.1	Modell nach Fick	117
6.2.1.2	Modell nach Maxwell und Stefan	117
6.2.1.3	Zusammenhang zwischen den Modellen nach Fick sowie nach Maxwell und Stefan	118
6.2.2	Berechnung von Diffusionskoeffizienten	119
6.2.3	Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors	120
6.2.3.1	\bar{G}^E -Methoden	120
6.2.3.2	Gruppenbeitragsmethoden	122
6.3	Vorgehen	125
6.3.1	Grundsätzliches Vorgehen	125
6.3.2	Binäre Gemische	127
6.3.3	Parameter für \bar{G}^E -Methoden und Gruppenbeitragsmethoden	127
6.3.4	Bestimmung des thermodynamischen Korrekturfaktors mit Aktivitätskoeffizienten	130
6.4	Ergebnisse	131
6.4.1	Grundlegende Aspekte	131
6.4.2	Zusammenstellung der Einzelergebnisse	138
6.4.3	Rangliste	140
6.5	Zusammenfassung	143
7	Zusammenfassung	145
A	Anhang	147
A.1	COSMO-Datei	147
A.2	Erstellung des σ -Profils einer Komponente	150
A.3	Umrechnung von Größen zur Beschreibung der Löslichkeit von Gasen in Waschmitteln	151
A.4	σ -Profile verschiedener Waschmittel	153
A.5	Verwendete Datensätze aus der Dechema Chemistry Data Series	166
A.6	Komponenten	168
	Literaturverzeichnis	171

Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen

A	kombinierter Dimerisierungsparameter	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
a_i	Aktivität von Komponente i	-
a_{kl}	Wechselwirkungsparameter von Gruppe k und Gruppe l	-
A_i, B_i	Parameter zur Berechnung der Dimerisierungsgleichgewichtskonstante	
$A_i, B_i, C_i, D_i, E_i, F_i, G_i$	Parameter zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks	
A	Fläche aller Flächensegmente	m^2
A_i	Fläche von Komponente i	m^2
A_i^{COSMO}	Fläche der COSMO-Oberfläche von Komponente i	m^2
A_k	Fläche von Oberflächensegment k	m^2
a_S	auf Fläche aller Flächensegmente des Ensembles S bezogene Fläche	-
A_S	Fläche aller Flächensegmente des Ensembles S	m^2
A_{eff}	effektive Kontaktfläche	m^2
a_{Ref}	Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Korrekturfaktors für verschiedene Referenzzustände	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
a_{Ring}	Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Korrekturfaktors für ringförmige Moleküle	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
a_{hb}	Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffbrückenbindungsparameters	-
a_{vdw}	Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des van-der-Waals-Parameters	-
b_{hb}	Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffbrückenbindungsparameters	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
b_{vdw}	Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des van-der-Waals-Parameters	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
\bar{D}_{ij}	Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient von Komponente i in Komponente j	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
D_{ij}	Fickscher Diffusionskoeffizient von Komponente i in Komponente j	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
ΔD_{ij}	gemittelte relative Abweichung des Fickschen Diffusionskoeffizienten von Komponente i in Komponente j	-
\vec{d}_k	Deskriptoren von Oberflächensegment k	

D_{kl}	Abstand von Oberflächensegment k zu Oberflächensegment l	m
e_a	Chemisches Element eines Wasserstoffbrückenbindungsakzeptors	
e_d	Chemisches Element eines Wasserstoffbrückenbindungsdonors	
\bar{E}	molare Energie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\Delta\bar{e}$	auf effektive Kontaktfläche bezogene molare Energiedifferenz	$\frac{\text{J}}{\text{mol m}^2}$
$\Delta\bar{E}$	molare Energiedifferenz	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
\bar{E}_{dim}	molare Dimerisierungsenergie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
\bar{e}_{hb}	auf effektive Kontaktfläche bezogene molare Wasserstoffbrückenbindungsenergie	$\frac{\text{J}}{\text{mol m}^2}$
\bar{E}_{hb}	molare Wasserstoffbrückenbindungsenergie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
\bar{e}_{mf}	auf effektive Kontaktfläche bezogene molare Misfit-Energie	$\frac{\text{J}}{\text{mol m}^2}$
\bar{E}_{mf}	molare Misfit-Energie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
\bar{e}_{vdw}	auf effektive Kontaktfläche bezogene molare van-der-Waals-Energie	$\frac{\text{J}}{\text{mol m}^2}$
\bar{E}_{vdw}	molare van-der-Waals-Energie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
\bar{E}_i	molare Energie von Komponente i	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
\bar{E}_i^{COSMO}	molare COSMO-Energie von Komponente i	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
\bar{E}_m	molare Energie von Konformer m	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
\bar{E}_{min}^{COSMO}	molare COSMO-Energie des Konformers mit geringster Energie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\Delta\bar{E}_{konf}$	molare Energiedifferenz von Konformeren	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
f_i	Fugazität von Komponente i	bar
\bar{G}^E	molare freie Exzessenthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$(g_{ij} - g_{jj})$	NRTL-Parameter	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$H_{i,j}$	temperaturabhängiger Henry-Koeffizient von Komponente i in Komponente j	bar
$H_{i,j}^*$	temperatur- und druckabhängiger Henry-Koeffizient von Komponente i in Komponente j	bar
I	Anzahl Komponenten	-
j_i^*	Diffusionsmolenstromdichte von Komponente i	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$
K	Anzahl Oberflächenelemente eines Moleküls	-
K	Anzahl Gruppen	-
K_i	Dimerisierungsgleichgewichtskonstante	$\frac{1}{\text{bar}}$
L	Anzahl Abschirmladungsdichten	-
\bar{M}_i	Molmasse von Komponente i	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$
M_i	Masse von Komponente i	kg
m_{kl}	Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters von Gruppe k und Gruppe l	-

n_{kl}	Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters von Gruppe k und Gruppe l	K
N	Anzahl Moleküle	—
N_i	Anzahl Moleküle von Komponente i	-
N_i	Molmenge von Komponente i	mol
N_{Ringi}	Anzahl Ringatome eines Moleküls von Komponente i	-
p	Druck	bar
p_i	Partialdruck von Komponente i	bar
p_s	Sättigungsdampfdruck	bar
p_{si}	Sättigungsdampfdruck von Komponente i	bar
p_{is}	Partieller Sättigungsdampfdruck von Komponente i	bar
Poy_i	Pointing-Korrektur für Komponente i	-
q_i	auf Referenzfläche bezogene Fläche der COSMO-Oberfläche von Komponente i	-
q_i	Flächenparameter von Komponente i	-
Q_k	Polarisationsladung von Oberflächensegment k	e
Q_k	Gruppenflächenparameter von Gruppe k	-
R_{av}, \tilde{R}_{av}	Radius zur Mittelung	m
R_{eff}	Radius eines zur effektiven Kontaktfläche flächengleichen Kreises	m
R_k	Radius eines zum Oberflächensegment k flächengleichen Kreises	m
r_i	auf Referenzvolumen bezogenes COSMO-Volumen von Komponente i	-
r_i	Volumenparameter von Komponente i	-
R_k	Gruppenvolumenparameter von Gruppe k	-
T	Temperatur	K
$(u_{ij} - u_{jj})$	UNIQUAC-Parameter	$\frac{J}{\text{mol}}$
V_i^{COSMO}	COSMO-Volumen von Komponente i	m^3
\bar{V}_i	molares Volumen von Komponente i	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
V_i	Volumen von Komponente i	m^3
V_{Ni}	Volumen von Komponente i bei Normbedingungen	m^3
X	Anzahl von Molanteilen in einem Datensatz	-
x_i	Molanteil von Komponente i in der Flüssigphase	-
x_i	Gaslöslichkeit des Gases i	-
δx_i	relative Abweichung der Gaslöslichkeit des Gases i	-
X_k	Gruppenmolanteil von Gruppe k	-
y_i	Molanteil von Komponente i in der Gasphase	-
z	Koordinationszahl	-

Griechische Formelzeichen

α_{ij}	NRTL-Parameter für ein Gemisch aus Komponenten i und j	-
$\alpha_{dim, H}$	Dimerisierungsparameter zur Berechnung der Enthalpieänderung	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\alpha_{dim, S}$	Dimerisierungsparameter zur Berechnung der Entropieänderung	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
α_{hb}	Wasserstoffbrückenbindungsparameter	$\frac{\text{J m}^2}{\text{mol e}^2}$
α_{mf}	Misfit-Parameter	$\frac{\text{J m}^2}{\text{mol e}^2}$
α_{mf}^{\perp}	Misfit-Parameter	-
α_{vdw}	van-der-Waals-Parameter	$\frac{\text{J}}{\text{mol m}^2}$
α_{Ref}	Korrekturfaktor für verschiedene Referenzzustände	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
α_{Ring}	Korrekturfaktor für ringförmige Moleküle	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
γ_i^*	Rationeller Aktivitätskoeffizient von Komponente i	-
γ_i	Aktivitätskoeffizient von Komponente i	-
γ_i^G	Gruppenanteil am Aktivitätskoeffizienten von Komponente i	-
γ_i^K	kombinatorischer Anteil am Aktivitätskoeffizienten von Komponente i	-
γ_i^R	residueller Anteil am Aktivitätskoeffizienten von Komponente i	-
γ_i^S	entropischer Anteil am Aktivitätskoeffizienten von Komponente i	-
$\delta\gamma_i$	relative Abweichung des Aktivitätskoeffizienten von Komponente i	-
$\Delta\gamma_i$	gemittelte relative Abweichung des Aktivitätskoeffizienten von Komponente i	-
Γ	thermodynamischer Korrekturfaktor	-
Γ_k	Gruppenaktivitätskoeffizient von Gruppe k	-
Γ_{0k}	Gruppenaktivitätskoeffizient von Gruppe k im Reinstoff	-
ε	Dielektrizitätskonstante	-
ϑ_i	Flächenanteil von Komponente i	-
ϑ_k	Flächenanteil von Gruppe k	-
$\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$	Parameter zur Berechnung des kombinatorischen Anteil des pseudochemischen Potentials	-
$\lambda_{i,j}$	technischer Löslichkeitskoeffizient des Gases i im Waschmittel j	$\frac{\text{m}^3}{\text{kg bar}}$
$\delta\lambda_{i,j}$	relative Abweichung des technischen Löslichkeitskoeffizienten des Gases i im Waschmittel j	-
$\Lambda_{i,j}$	Verhältnis von technischen Löslichkeitskoeffizienten des Gases i im Waschmittel j bei zwei Temperaturen	-
$(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$	Wilson-Parameter	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
μ_i	chemisches Potential von Komponente i	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\tilde{\mu}_i$	pseudochemisches Potential von Komponente i	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\tilde{\mu}_{0i}$	pseudochemisches Potential von Komponente i als Reinstoff	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$

$\tilde{\mu}_m$	pseudochemisches Potential von Konformer m	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\tilde{\mu}_S$	auf effektive Kontaktfläche bezogenes pseudochemisches Potential im Ensemble S	$\frac{\text{J}}{\text{mol m}^2}$
$\tilde{\mu}_i^K$	kombinatorisches pseudochemisches Potential von Komponente i	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\tilde{\mu}_i^R$	residuelles pseudochemisches Potential von Komponente i	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
ν_i	Anzahl Nichtwasserstoffatome in Komponente i	-
ν_k	Anzahl Nichtwasserstoffatome in Gruppe k	-
ν_k	Anzahl Gruppen vom Typ k	-
π_m	Anteil von Konformer m	-
σ	Abschirmladungsdichte	$\frac{\text{e}}{\text{m}^2}$
σ_k	Abschirmladungsdichte von Flächensegment k	$\frac{\text{e}}{\text{m}^2}$
σ_k	gemittelte Abschirmladungsdichte von Oberflächensegment k	$\frac{\text{e}}{\text{m}^2}$
$\widetilde{\sigma}_k$	gemittelte Abschirmladungsdichte von Oberflächensegment k	$\frac{\text{e}}{\text{m}^2}$
σ_k^*	originale Abschirmladungsdichte von Oberflächensegment k	$\frac{\text{e}}{\text{m}^2}$
σ_k^\perp	Lot der Abschirmladungsdichte von Oberflächensegment k	$\frac{\text{e}}{\text{m}^2}$
σ_{hb}	Grenzwert für Wasserstoffbrückenbindungen	$\frac{\text{e}}{\text{m}^2}$
σ_{hb}^a	Akzeptorgrenzwert für Wasserstoffbrückenbindungen	$\frac{\text{e}}{\text{m}^2}$
σ_{hb}^d	Donorgrenzwert für Wasserstoffbrückenbindungen	$\frac{\text{e}}{\text{m}^2}$
Φ	Torsionswinkel	°
ϕ_i	Segmentanteil von Komponente i	-
φ_i	Fugazitätskoeffizient von Komponente i	-
φ_{si}	Fugazitätskoeffizient von Komponente i im Sättigungszustand	-
ω_m	Multiplizität von Konformer m	-

Hochgestellte Indices

0	bei Raumtemperatur
∞	unendliche Verdünnung
g	Gasphase
<i>exp</i>	experimentell bestimmt
<i>ber</i>	berechnet
<i>COSMO-RS</i>	mit COSMO-RS berechnet
<i>COSMO-RS-DARE</i>	mit COSMO-RS-DARE berechnet
<i>Gruppe</i>	mit Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS berechnet
(i)	zu Komponente i gehörend
(n)	Stelle zur numerischen Differentiation
'	energieärmere Phase
"	energiereichere Phase

Tiefgestellte Indices

1	Komponente 1
2	Komponente 2
<i>A</i>	dimerisierende Komponente
<i>B</i>	nichtdimerisierende Komponente
<i>i</i>	Komponente <i>i</i>
<i>j</i>	Komponente <i>j</i>
<i>i</i>	Gas <i>i</i>
<i>j</i>	Waschmittel <i>j</i>
D_i	Dimer von Komponente <i>i</i>
M_i	Monomer von Komponente <i>i</i>
<i>k</i>	Oberflächensegment, Flächensegment
<i>l</i>	Oberflächensegment, Flächensegment
<i>m</i>	Konformer <i>m</i>
<i>n</i>	Konformer <i>n</i>
<i>S</i>	Ensemble
<i>k</i>	Gruppe <i>k</i>
<i>l</i>	Gruppe <i>l</i>
<i>m</i>	Gruppe <i>m</i>
<i>max</i>	maximal
<i>min</i>	minimal

Konstanten

\bar{R}	allgemeine Gaskonstante $\bar{R} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
T^0	Raumtemperatur $T^0 = 298.15 \text{ K}$
p_N	Normdruck $p_N = 1.013 \text{ bar}$
T_N	Normtemperatur $T_N = 273.15 \text{ K}$
\bar{V}_N	molares Volumen eines idealen Gases $\bar{V}_N = 22.414 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$

Abkürzungen

ASC	A pparent S urface C harge
ASOG	A nalytical S olutions of G roups
COSMO	C Onductor-like S creening M Odel
COSMO-RS	C Onductor-like S creening M Odel for R ealistic S olvation
COSMO-RS-DARE	COSMO-RS with D imerization, A ggregation and R eaction E xtension
CPA	C ubic- P lus- A ssociation
DFT	D ensity F unctional T heory
NRTL	N on- R andom- T wo- L iquid
PR	P eng- R obinson
PSRK	p redictive S oave- R edlich- K wong
SAFT	S tatistical A ssociating F luid T heory
SRK	S oave- R edlich- K wong
UNIFAC	U niversal Q uasichemical F unctional G roup A ctivity C oefficients
UNIQUAC	U niversal Q uasichemical

1 Einleitung

Thermodynamische Stoffdaten von Reinstoffen und Gemischen sind essentiell für die Prozesstechnik und Prozesssimulation. Sie bilden die Basis für die Auslegung von verfahrenstechnischen Prozessen und Apparaten zur Durchführung dieser Prozesse.

Grundsätzlich können die meisten Stoffdaten durch experimentelle Messungen bestimmt werden. Dies ist jedoch aus verschiedenartigen Gründen nicht immer möglich oder zweckmäßig. Experimentelle Messungen sind kosten- und zeitintensiv und aus sicherheitstechnischer Sicht oftmals problematisch. Bei großangelegten Screening-Untersuchungen zur Suche nach neuen Arbeitsstoffen wie Waschmitteln, Extraktionsmitteln oder Schleppmitteln sind experimentelle Messungen nicht praktikabel, sofern nicht durch geeignete Voruntersuchungen eine bedeutende Einschränkung des Suchgebiets erfolgt. Deshalb kommt der Berechnung thermodynamischer Stoffdaten eine immer größere Bedeutung zu. COSMO-RS stellt eine Methode zur Berechnung solcher Stoffdaten für die Prozesstechnik und Prozesssimulation dar.

In der vorliegenden Arbeit wird die Einsatzmöglichkeit von COSMO-RS für verschiedene Aspekte der Prozesstechnik und Prozesssimulation untersucht. Dabei wird das Hauptaugenmerk auf drei Themengebiete gelegt:

- Dimerisierende Komponenten bereiten bei der Stoffdatenberechnung, auch mit COSMO-RS, große Schwierigkeiten. Es wird untersucht, wie die Dimerisierung bei der Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS-DARE, einer Erweiterung von COSMO-RS, in geeigneter Weise berücksichtigt werden kann.
- Mit Screening-Untersuchungen werden auf möglichst schnelle und effektive Weise neue Arbeitsstoffe gesucht. Es wird eine Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS zum Waschmittel-Screening entwickelt. Mit dieser Gruppenbeitragsmethode wird ein geeignetes physikalisches Waschmittel für mercaptanreiches Erdgas gesucht.
- Die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten erfolgt vorteilhaft, indem aus Randdiffusionskoeffizienten Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten berechnet werden und diese unter Verwendung des thermodynamischen Korrekturfaktors in Ficksche Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden. Es wird der Einsatz von COSMO-RS für die Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors untersucht.

Neben der Möglichkeit des grundsätzlichen Einsatzes von COSMO-RS für die oben genannten Bereiche soll außerdem evaluiert werden, in welchem Umfang und unter welchen Voraussetzungen der Einsatz von COSMO-RS sinnvoll ist und mit welchen Ungenauigkeiten dabei zu rechnen ist.

Zunächst werden in Kapitel 2 die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen erörtert. Dabei wird neben der Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts detailliert auf die Methode COSMO-RS eingegangen.

Anschließend erfolgt in Kapitel 3 eine Beschreibung von `COSMOtherm`, einer Software in welcher die Methode COSMO-RS implementiert ist und welche für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen verwendet wird. Dabei wird insbesondere auf die für diese Arbeit wichtigen Details und Besonderheiten eingegangen.

In den drei folgenden Kapiteln 4, 5 und 6 wird der Einsatz von COSMO-RS für die oben genannten Themengebiete evaluiert. Diese drei Kapitel sind einheitlich unterteilt in eine kurze Einführung in das spezielle Themengebiet, weitere speziell dafür benötigte theoretische Grundlagen, die bei der Evaluierung verwendete Vorgehensweise, die damit erzielten Ergebnisse sowie eine kurze Zusammenfassung.

Abschließend erfolgt in Kapitel 7 eine Zusammenfassung der gesamten Arbeit. Im Anhang A sind weitere detaillierte Informationen zu einigen in dieser Arbeit behandelten Aspekten dargestellt.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung der zum Verständnis der vorliegenden Arbeit benötigten theoretischen Grundlagen. In Abschnitt 2.1 wird die Berechnung von Phasengleichgewichten, insbesondere des Gas-Flüssig-Gleichgewichts, beschrieben. In Abschnitt 2.2 erfolgt eine detaillierte Erläuterung von COSMO-RS.

2.1 Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts

Das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen eines thermodynamischen Systems, das sog. *Phasengleichgewicht*, stellt für die Prozesstechnik einen essentiellen Zustand dar. So wird z. B. in Apparaten zur thermischen Trennung von Stoffgemischen ausgenutzt, dass verschiedene Phasen, die sich nicht im Gleichgewicht miteinander befinden, diesem Gleichgewichtszustand zustreben.

Zwei Phasen ' und '' befinden sich dann im Gleichgewicht¹, wenn nachfolgende Bedingungen erfüllt sind:

$$T' = T'' , \quad (2.1)$$

$$p' = p'' . \quad (2.2)$$

Hierbei stellt T die Temperatur und p den Druck der jeweiligen Phase dar. Außerdem muss für jede Komponente $i = 1, 2, \dots, I$ im System für deren chemisches Potential μ_i

$$\mu'_i = \mu''_i \quad (2.3)$$

gelten. Chemische Reaktionen in beiden Phasen werden hier zunächst nicht betrachtet. Gleichung (2.3) lässt sich zur sog. *Isofugazitätsbeziehung* mit $i = 1, 2, \dots, I$ umformen [1]:

$$f'_i = f''_i . \quad (2.4)$$

f_i stellt hier die Fugazität von Komponente i dar. Gleichung (2.4) ist dabei für die Beschreibung des Phasengleichgewichts äquivalent zu Gleichung (2.3). Um also Aussagen über das Phasengleichgewicht treffen zu können, muss das chemische Potential aller im System befindlichen Komponenten oder deren Fugazität zugänglich sein.

Zur Berechnung des Phasengleichgewichts zwischen einer Gas- und einer Flüssigphase, dem sog. *Gas-Flüssig-Gleichgewicht*, existieren zwei weit verbreitete Ansätze. Diese

¹ Der hochgestellte Index ' kennzeichnet hier die energieärmere und der hochgestellte Index '' die energiereichere Phase. Beim Gas-Flüssig-Gleichgewicht, d. h. dem Phasengleichgewicht zwischen einer Gas- und einer Flüssigphase, ist die energiereichere Phase die Gasphase und die energieärmere Phase die Flüssigphase.

sind nach François Marie Raoult und William Henry benannt². Bei der Herleitung dieser Ansätze wird von der Isofugazitätsbeziehung in Gleichung (2.4) ausgegangen. Unterschiedlich ist dabei die Standardfugazität, die zur Beschreibung der Fugazität verwendet wird.

Beim Ansatz nach Raoult wird als Standardfugazität die Fugazität der reinen Komponente gewählt [2]. Das somit abgeleitete *verallgemeinerte Raoult'sche Gesetz* lautet [2]

$$y_i p \varphi_i^g = x_i \gamma_i p_{si} \varphi_{si}^g Poy_i. \quad (2.5)$$

Dabei stellen x_i und y_i den Molanteil von Komponente i in der Flüssigphase bzw. Gasphase dar und p_{si} den Sättigungsdampfdruck von Komponente i . γ_i ist der Aktivitätskoeffizient von Komponente i in der Flüssigphase. Dieser beschreibt die Abweichung des Verhaltens von Komponente i in einem Gemisch vom Verhalten als Reinstoff. φ_i^g ist der Fugazitätskoeffizient von Komponente i in der Gasphase im Gemisch und φ_{si}^g der Fugazitätskoeffizient von Komponente i in der Gasphase als Reinstoff im Sättigungszustand. Mit den Fugazitätskoeffizienten kann die Abweichung des Verhaltens von Komponente i vom idealen Gasverhalten beschrieben werden. Poy_i ist die Poynting-Korrektur für Komponente i und berücksichtigt den Einfluss der Kompressibilität der Flüssigkeit bei der Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts.

Mit der Annahme, dass sich die Gasphase ideal verhält, gilt $\varphi_{si}^g = \varphi_i^g = 1$. Wird außerdem die Poynting-Korrektur vernachlässigt, d. h. $Poy_i = 1$, so folgt aus Gleichung (2.5) das *erweiterte Raoult'sche Gesetz*:

$$p_i = y_i p = x_i p_{si} \gamma_i. \quad (2.6)$$

Wird außerdem die Flüssigphase als ideal betrachtet, folgt $\gamma_i = 1$ und damit das *Raoult'sche Gesetz*:

$$p_i = y_i p = x_i p_{si}. \quad (2.7)$$

Beim Ansatz nach Henry wird als Standardfugazität die Fugazität von Komponente i bei unendlicher Verdünnung im Gemisch gewählt [2]. Somit folgt das *verallgemeinerte Henry'sche Gesetz* [2]:

$$y_i p \varphi_i^g = x_i \gamma_i^* H_{i,j}^*. \quad (2.8)$$

Dabei stellt γ_i^* den rationellen Aktivitätskoeffizienten von Komponente i dar. Dieser beschreibt im Gegensatz zum Aktivitätskoeffizienten γ_i die Abweichung des Verhaltens von Komponente i im Gemisch vom Verhalten bei unendlicher Verdünnung im Gemisch. $H_{i,j}^*$ ist der temperatur- und druckabhängige Henry-Koeffizienten von Komponente i

² Für beide Ansätze existiert in der Literatur eine Vielzahl an Formulierungen, welche abhängig sind von den Vereinfachungen, die bei der Beschreibung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts getroffen werden.

in einer weiteren Gemischkomponente j . Diese wird bei der Verwendung des Ansatzes nach Henry häufig auch als Lösemittel oder Waschmittel bezeichnet³.

Mit der Annahme, dass Komponente i nur geringfügig im Waschmittel j löslich ist folgt, dass der Zustand von Komponente i mit dem Zustand der unendlichen Verdünnung mit $x_i \rightarrow 0$ beschrieben werden kann. Damit gilt $\gamma_i^* = 1$ und $H_{i,j}^* = H_{i,j}$. Der Henry-Koeffizient ist dabei nur noch von der Temperatur T , aber nicht mehr vom Druck p , abhängig [3]. Gleichung (2.8) vereinfacht sich damit zum *erweiterten Henryschen Gesetz*:

$$y_i p \varphi_i^g = x_i H_{i,j}. \quad (2.9)$$

Wird zusätzlich die Gasphase als ideal betrachtet, so folgt mit $\varphi_i^g = 1$ das *Henrysche Gesetz*:

$$p_i = y_i p = x_i H_{i,j}. \quad (2.10)$$

Zur Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts werden Methoden zur Berechnung der in den obigen Gleichungen enthaltenen Größen wie μ_i , f_i , γ_i und $H_{i,j}$ benötigt. Im Folgenden wird auf verschiedene Methoden eingegangen, welche zur Phasengleichgewichtsberechnung verwendet werden können. Dabei werden neben klassischen Methoden in Abschnitt 2.1.1 sowie Gruppenbeitragsmethoden in Abschnitt 2.1.2 auch die molekulare Simulation in Abschnitt 2.1.3 sowie COSMO-RS in Abschnitt 2.1.4 vorgestellt. Die Beschreibung der einzelnen Methoden erfolgt dabei in kompakter Form, auf die Darstellung von Gleichungen wird verzichtet. Ziel dieser Abschnitte ist es, COSMO-RS in den Kontext der übrigen Methoden einzuordnen.

2.1.1 Klassische Methoden

Derzeit werden, z. B. in Computerprogrammen zur Prozesssimulation, v. a. klassische Methoden verwendet. Hierzu werden nach Kontogeorgis und Folas [4] sowohl Zustandsgleichungen als auch \bar{G}^E -Methoden⁴ (Methoden zur Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten mit der molaren freien Exzessenthalpie) gezählt. Die am häufigsten verwendeten Zustandsgleichungen sind die SRK- (**S**oave-**R**edlich-**K**wong) und die PR-Zustandsgleichung (**P**eng-**R**obinson). Bei den \bar{G}^E -Methoden sind Wilson, NRTL (**N**on-**R**andom-**T**wo-**L**iquid) sowie UNIQUAC (**U**niversal **Q**uasiche**M**ical) zu erwähnen. V. a. bei den Zustandsgleichungen wird weiterhin an Neu- und Weiterentwicklungen gearbeitet. Besonders hervorzuheben sind hierbei die Zustandsgleichungen vom Typ SAFT (**S**tatistical **A**ssociating **F**luid **T**heory) sowie die CPA-Zustandsgleichung (**C**ubic-**P**lus-**A**ssociation).

Der Vorteil der klassischen Methoden gegenüber anderen Methoden besteht v. a. darin, dass sie seit langem erfolgreich verwendet werden. Sie sind einfach aufgebaut und der

³ Das Waschmittel kann hierbei auch aus mehreren Komponenten bestehen.

⁴ Diese Methoden werden häufig auch Aktivitätskoeffizientenmethoden genannt.

Berechnungsaufwand ist gering. Außerdem sind für viele Stoffsysteme angepasste Parameter verfügbar. Alle diese Methoden beinhalten Parameter, welche an experimentelle Stoffdaten⁵ angepasst werden müssen. Dies können Phasengleichgewichtsdaten, kritische Daten, Dichten usw. sein. Dies ist jedoch auch der Hauptnachteil dieser Methoden. Wenn keine experimentelle Stoffdaten verfügbar sind, an welche die Parameter der klassischen Methoden angepasst werden können, können diese Methoden nicht verwendet werden. Für viele technisch relevante Stoffsysteme ist oftmals eine Vielzahl solcher Daten verfügbar, für andere Stoffsysteme hingegen existieren diese Daten nicht immer in ausreichendem Ausmaß.

Sind keine experimentellen Stoffdaten verfügbar, so müssen diese zur Verwendung der klassischen Methoden generiert werden. Oftmals ist dies aber nicht möglich oder nicht zweckmäßig:

- Es müssen geeignete Apparaturen vorhanden sein, um alle notwendigen Stoffdaten experimentell zu bestimmen.
- Messungen sind arbeits- und kostenintensiv.
- Giftige oder instabile Komponenten können Messungen erschweren oder verhindern.
- Nicht immer sind die betrachteten Komponenten kommerziell verfügbar.
- Bei Screening-Untersuchungen können wegen des hohen zeitlichen und materiellen Aufwandes nicht alle interessanten Stoffsysteme vermessen werden.

Daher werden neben den klassischen Methoden weitere Methoden benötigt. Um die Vorteile der klassischen Methoden weitestgehend zu erhalten, können Gruppenbeitragsmethoden verwendet werden. Außerdem stehen die molekulare Simulation sowie COSMO-RS zur Verfügung.

2.1.2 Gruppenbeitragsmethoden

Bei Gruppenbeitragsmethoden werden die Moleküle der Komponenten eines Stoffsystems in definierte Molekülfragmente oder Gruppen fragmentiert und dann die Wechselwirkungen zwischen diesen Gruppen betrachtet. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.1 ein Molekül der Komponente Ethanol gezeigt, welches sich gemäß der UNIFAC-Gruppenbeitragsmethode aus den Gruppen CH_3 , CH_2 und OH zusammensetzt. Alle Gruppenbeitragsmethoden gehen von der Basisannahme aus, dass sich eine Gruppe immer gleich verhält, egal in welchem Molekül sie auftritt [4].

Gruppenbeitragsmethoden existieren sowohl für \bar{G}^E -Methoden auch für Zustandsgleichungen. Bei den \bar{G}^E -Methoden sind sicherlich UNIFAC (**U**niversal **Q**uasichemical **F**unctional **G**roup **A**ctivity **C**oefficients) inklusive vieler Abwandlungen sowie ASOG (**A**nalytical **S**olutions **o**f **G**roups) am bekanntesten. Bei den Zustandsgleichungen ist PSRK (**p**redictive **S**oave-**R**edlich-**K**wong) weit verbreitet.

⁵ Unter den Begriff Stoffdaten fallen hier sowohl Daten von Reinstoffen als auch von Gemischen.

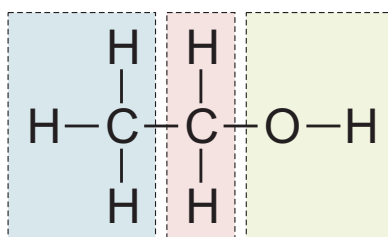


Abbildung 2.1: Veranschaulichung der Fragmentierung eines Moleküls zur Verwendung einer Gruppenbeitragsmethode anhand des Beispiels Ethanol.

Für die Gruppenbeitragsmethoden gelten ebenfalls die bei den klassischen Methoden in Abschnitt 2.1.1 genannten Vor- und Nachteile. Auch Gruppenbeitragsmethoden sind etablierte Methoden, die einfach und schnell Ergebnisse liefern. Außerdem sind für viele Gruppen und Gruppenkombinationen Parameter bekannt. Aber auch zur Bestimmung der Parameter für Gruppenbeitragsmethoden müssen wiederum experimentelle Stoffdaten bekannt sein, an welche die Parameter dann angepasst werden können.

Bei Gruppenbeitragsmethoden müssen jedoch nicht mehr für alle Komponenten des betrachteten Stoffsystems experimentelle Stoffdaten verfügbar sein. Es ist ausreichend, wenn für Komponenten, welche die Gruppen beinhalten, aus denen die betrachteten Komponenten zusammengesetzt werden, solche Daten bekannt sind. Dies reduziert insgesamt die Anzahl der benötigten experimentellen Stoffdaten im Gegensatz zu den klassischen Methoden.

Bei der Fragmentierung von Molekülen in Gruppen gehen jedoch Informationen über Nachbargruppen verloren. Mit Gruppenbeitragsmethoden können daher Nachbargruppeneffekte, die z. B. durch die unmittelbare Nachbarschaft von stark polaren Gruppen zu anderen Gruppen auftreten, nicht ohne Weiteres erfasst werden, außerdem ist keine Unterscheidung zwischen Stereoisomeren möglich. [5]

2.1.3 Molekulare Simulation

Ist das Anwenden von klassischen Methoden oder Gruppenbeitragsmethoden nicht möglich, so kann auf die molekulare Simulation zurückgegriffen werden. Hierfür wird das sog. *Molecular Modelling* benötigt.

Molecular Modelling ist das computergestützte Modellieren von Molekülen. Die Methoden des Molecular Modelling lassen sich in molekülmechanische Methoden und quantenchemische Methoden unterteilen. Die quantenchemischen Methoden können weiter unterteilt werden in semiempirische Methoden, ab-initio-Methoden und DFT-Methoden (**D**ensity **F**unctional **T**heory).

Im Gegensatz zu den quantenchemischen Methoden werden bei den *molekülmechanischen Methoden* die Elektronen und Kerne der Atome eines Moleküls nicht separat berücksichtigt. Vielmehr werden die Atome als Kugeln betrachtet. Die Energie eines Moleküls wird damit über eine Summe von Einzelenergien beschrieben. Diese berücksichtigen z. B. die

Energie, die benötigt wird, um eine Bindung zwischen zwei Atomen ausgehend von ihrer Standardlänge zu dehnen oder zu stauchen oder um einen Bindungswinkel ausgehend von seinem Standardwert zu vergrößern oder zu verkleinern. Für die Beschreibung dieser Energien werden oft einfache, aber theoretisch begründete Ausdrücke verwendet. Es existieren viele weitere Beiträge zur Energie eines Moleküls, welche auf diese Weise berücksichtigt werden können, z. B. Beiträge für Torsionswinkel, nicht bindende Wechselwirkungen wie van-der-Waals-Wechselwirkungen etc. Welche dieser Beiträge berücksichtigt werden und mit welchen Termen genau deren Einfluss auf die Energie eines Moleküls beschrieben wird ist abhängig von der jeweiligen molekülmechanischen Methode. Für jeden Term zur Beschreibung der Einzelenergien werden Parameter benötigt. Diese müssen an experimentelle Stoffdaten oder Ergebnisse von quantenchemischen Berechnungen angepasst werden. Die Gesamtheit aller Parameter wird zusammen mit den verwendeten Gleichungen unter dem Begriff Kraftfeld (engl. Force Field) zusammengefasst. Es existieren viele verschiedene Kraftfelder, die für spezielle Problemstellungen angepasst sind. Ein einheitliches Kraftfeld für alle Moleküle existiert jedoch nicht. [6]

Bei *quantenchemischen Methoden* werden die Elektronen der Atome eines Moleküls separat berücksichtigt. Hierfür muss die Schrödinger-Gleichung gelöst werden. Diese ist für Systeme mit mehr als einem Elektron, also für alle für die Prozesstechnik relevanten Komponenten, analytisch nicht lösbar. Für eine numerische Lösung werden mit verschiedenen Modellvorstellungen Näherungen eingeführt, siehe hierzu z. B. Cramer [6] oder Engel und Reid [7], was zu den verschiedenen quantenchemischen Methoden führt.

Bei *ab-initio-Methoden* werden für die Lösung der Schrödinger-Gleichung lediglich Naturkonstanten benötigt. Sie sind dabei sehr rechenintensiv. Bei *semiempirischen Methoden* werden im Gegensatz zu ab-initio-Methoden kernnahe Elektronen vernachlässigt. Der dabei entstehende Fehler wird durch die Verwendung empirischer Parameter, welche an experimentelle Stoffdaten angepasst werden, korrigiert. Bei *DFT-Methoden* wird die Elektronenverteilung eines Moleküls durch ein Elektronengas einheitlicher Dichte angenähert. DFT-Methoden sind dabei vergleichbar mit ab-initio-Methoden, jedoch werden dafür auch einige Nicht-Naturkonstanten als Parameter benötigt. [7]

In Abbildung 2.2 sind alle oben erwähnten Methoden des Molecular Modellings nochmals zusammengefasst. Abbildung 2.2 zeigt, dass für molekülmechanische Methoden der Berechnungsaufwand am geringsten ist, jedoch werden dafür am meisten Parameter benötigt. Für die ab-initio-Methoden werden am wenigsten Parameter benötigt, jedoch ist für diese Methoden der Berechnungsaufwand auch am höchsten.

Die bisher vorgestellten Methoden erlauben lediglich die Betrachtung isolierter Moleküle. Mit einem solchen isoliertes Molekül ist jedoch lediglich die realistische Beschreibung eines Moleküls im Vakuum oder in der Gasphase möglich [8]. Für die Prozesstechnik ist jedoch auch die Beschreibung der Flüssigphase von großem Interesse. Dies gelingt, indem Systeme mit mehreren Molekülen, sog. *Ensembles*, betrachtet werden, man spricht dabei auch von molekularer Simulation. Für die molekulare Simulation stehen grundsätzlich zwei Techniken zur Verfügung [6]:

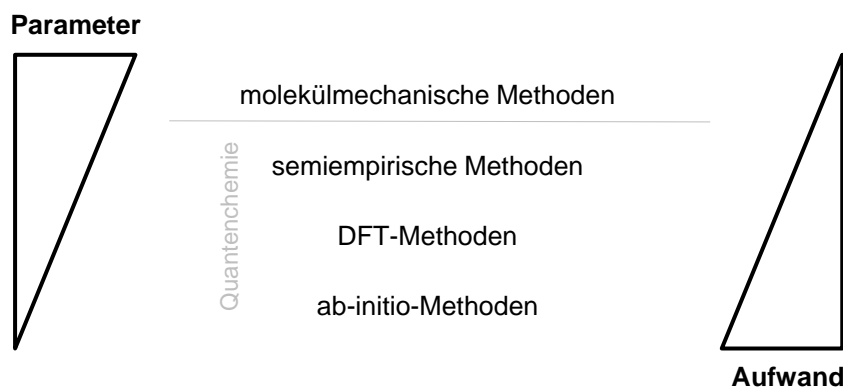


Abbildung 2.2: Vergleich der verschiedenen Methoden des Molecular Modelling hinsichtlich Berechnungsaufwand und benötigter Parameter.

- Moleküldynamik und
- Monte-Carlo.

Die Beschreibung der einzelnen Moleküle erfolgt dabei üblicherweise mit molekülmechanischen Methoden, da quantenchemische Rechnungen wegen des hohen Berechnungsaufwandes zumeist nur an isolierten Molekülen in akzeptabler Zeit durchgeführt werden können.

Bei der *Moleküldynamik* werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen gelöst. Für einen gegebenen Zeitpunkt werden die Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Molekülen berechnet. Die Wechselwirkungen führen zu einer Änderung der räumlichen Anordnung der Moleküle. Daraus lassen sich Stoffdaten durch zeitliche Mittelung gewinnen. Moleküldynamiksimulationen werden meist unter periodischen Randbedingungen durchgeführt, d. h. wenn ein Molekül den Simulationsraum verlässt, tritt es an gegenüberliegender Stelle wieder in den Simulationsraum ein. Bei den *Monte-Carlo-Methoden* werden molekulare Ensembles stochastisch erzeugt. Stoffdaten werden durch Ensemble-Mittelung gewonnen. [9]

Ein Vorteil der molekularen Simulation ist, dass neben Größen zur Berechnung von Phasengleichgewichten teilweise weitere Stoffdaten wie z. B. Transportgrößen berechnet werden können. Nachteilig ist die aufwendige Berechnung. Außerdem müssen für eine gute molekulare Simulation hochangepasste Kraftfelder zur Verfügung stehen.

2.1.4 COSMO-RS

COSMO-RS (**C**Onductor-like **S**creening **M**odel for **R**ealistic **S**olvation) kombiniert quantenchemische Methoden mit statistischer Thermodynamik. Dabei wird im ersten Schritt zur Simulation der Flüssigphase jedoch nicht wie bei der molekularen Simulation ein Ensemble mit mehreren Molekülen betrachtet sondern ein Molekül, welches in einem Lösemittel gelöst ist. Das Lösemittel wird dabei als dielektrisches Kontinuum mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \infty$ approximiert, man spricht dabei auch von einem Kontinuumsolvationsmodell. Die Beschreibung eines solchen Systems kann mit

quantenchemischen Methoden erfolgen. Anschließend erfolgt eine Berechnung von Stoffdaten mit Methoden der statistischen Thermodynamik. Dies ersetzt die aufwendige molekulare Simulation. COSMO-RS stellt somit eine elegante Methode dar, welche die Vorteile der quantenchemischen Berechnung nicht aufgibt und trotzdem schnelle Ergebnisse ermöglicht.

Für eine Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS werden, wie im nachfolgenden Abschnitt 2.2 gezeigt, nur sehr wenige Parameter benötigt. Diese können, obgleich ebenfalls mit experimentellen Stoffdaten bestimmt, als allgemeingültig betrachtet werden und müssen daher nicht für jedes Stoffsystem neu bestimmt werden. Bei einer Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS wird deshalb oftmals von einer Vorausberechnung oder Vorhersage von Stoffdaten gesprochen⁶.

2.2 COSMO-RS

COSMO-RS ermöglicht die Berechnung von Stoffdaten, wobei neben den Parametern von COSMO-RS lediglich die Geometrie der berücksichtigten Komponenten benötigt wird. Hierfür werden die Ergebnisse von quantenchemischen COSMO-Rechnungen (**C**ONDUCTOR-like **S**CREENING **M**ODEL) mit Methoden der statistischen Thermodynamik kombiniert. In Abschnitt 2.2.1 wird die quantenchemische COSMO-Rechnung erläutert. Anschließend erfolgt in Abschnitt 2.2.2 eine Darstellung von COSMO-RS.

2.2.1 COSMO

Mit quantenchemischen Methoden werden einzelne Moleküle bei der Temperatur $T = 0\text{ K}$ beschrieben, womit lediglich eine realistische Beschreibung von Molekülen im Vakuum oder in der Gasphase gelingt [8]. Flüssigphaseneigenschaften werden mit quantenchemischen Methoden derzeit mit *Kontinuumsolvationsmodellen* bestimmt [10, 11]. Diese erweitern die quantenchemischen Methoden, indem sie ein Molekül in Lösung beschreiben, wobei das Lösemittel als Kontinuum angenähert und mit seiner Dielektrizitätskonstante ε charakterisiert wird [11].

Ein ebensolches Kontinuumsolvationsmodell ist COSMO [12]. COSMO gehört zu den ASC-Methoden (**A**pparent **S**urface **C**harge), einer Unterkategorie der Kontinuumsolvationsmodelle [13, 14]. Alle ASC-Methoden arbeiten allgemein nach folgendem Ablaufschema [11, 15]:

- 1.) Eine Startgeometrie für das betrachtete Molekül wird definiert, d. h. allen Atomen des Moleküls werden definierte Positionen (xyz -Koordinaten) zugewiesen.
- 2.) Eine der Molekülform entsprechende sog. *Kavität* wird konstruiert. Diese trennt das Molekül vom umgebenden Kontinuum. Details zur Konstruktion der Kavität sind z. B. bei Klamt [16] zu finden.

⁶ Für eine einfachere Lesbarkeit wird hier jedoch konsequent der Begriff Berechnung verwendet.

- 3.) Die in Schritt 2.) konstruierte Kavität wird in K einzelne hinreichend kleine *Oberflächensegmente* diskretisiert. Jedes dieser Oberflächensegmente $k = 1, 2, \dots, K$ weist eine bestimmte Lage im Raum (xyz -Koordinaten) sowie eine bestimmte Fläche A_k auf.
- 4.) Eine Anfangselektronendichte für das betrachtete Molekül wird mit der verwendeten quantenchemischen Methode⁷ generiert.
- 5.) Die Polarisierung des Kontinuums durch das Molekül wird durch sog. *Polarisationsladungen* Q_k der Oberflächensegmente berücksichtigt.

Die in Schritt 5.) berechneten Polarisationsladungen bewirken eine Änderung der Elektronendichte des betrachteten Moleküls. Schritt 5.) wird deshalb wiederholt, bis eine selbstkonsistente Lösung gefunden wird.

- 6.) Die Energieänderung des betrachteten Moleküls durch die Polarisierung des Kontinuums sowie der Gradient der Energie des Moleküls im Hinblick auf eine Geometrieänderung wird berechnet.
- 7.) Es erfolgt ein Optimierungsschritt für die Molekülgeometrie im umgebenden Kontinuum.

Die Berechnung wird ab Schritt 2.) wiederholt, bis ein Energieminimum erreicht wird.

Das obige Ablaufschema ist in Abbildung 2.3 anhand eines Ethanolmoleküls grafisch veranschaulicht. Da hiermit nur das grundlegende Berechnungsschema der ASC-Methoden veranschaulicht werden soll, wird auf eine präzise Darstellung mit realen Bindungsabständen, Atomgrößen usw. verzichtet. Auch wird zur vereinfachten Darstellung und für eine bessere Anschaulichkeit eine 2D-Darstellung verwendet.

Zur Konstruktion der Kavität eines Moleküls wird für jedes Atom ein angepasster Atomradius verwendet. Die bei COSMO verwendeten Radien sind ca. 17% größer als die van-der-Waals-Radien [11], die z. B. von Bondi [17] angegeben werden. Das daraus resultierende Volumen der Kavität entspricht dann näherungsweise dem molaren Volumen einer Komponente in der Flüssigphase bei Standardbedingungen [16].

Bei COSMO wird im Gegensatz zu anderen ASC-Methoden nicht die exakte dielektrische Randbedingung gelöst, die aufgrund der Dielektrizitätskonstante ϵ des Lösemittels resultiert. Stattdessen wird das Molekül im sog. *idealen Leiter* betrachtet. Dieser entspricht einem hypothetischen Lösemittel mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \infty$. Dadurch ist die Polarisierung des Kontinuums auf der Grenzfläche zwischen Molekül und Kontinuum lokalisiert, das Molekül ist demnach komplett von seiner Umgebung abgeschirmt [11]. Deshalb spricht man bei COSMO anstelle von Polarisationsladungen auch von *Abschirmladungen*.

⁷ Für eine COSMO-Rechnung soll mindestens eine DFT-Methode oder eine ab-initio-Methode mit Møller-Plesset-Störungsmodell zweiter Ordnung verwendet werden, da ansonsten die elektrostatischen Wechselwirkungen nicht ausreichend beschrieben werden [11].

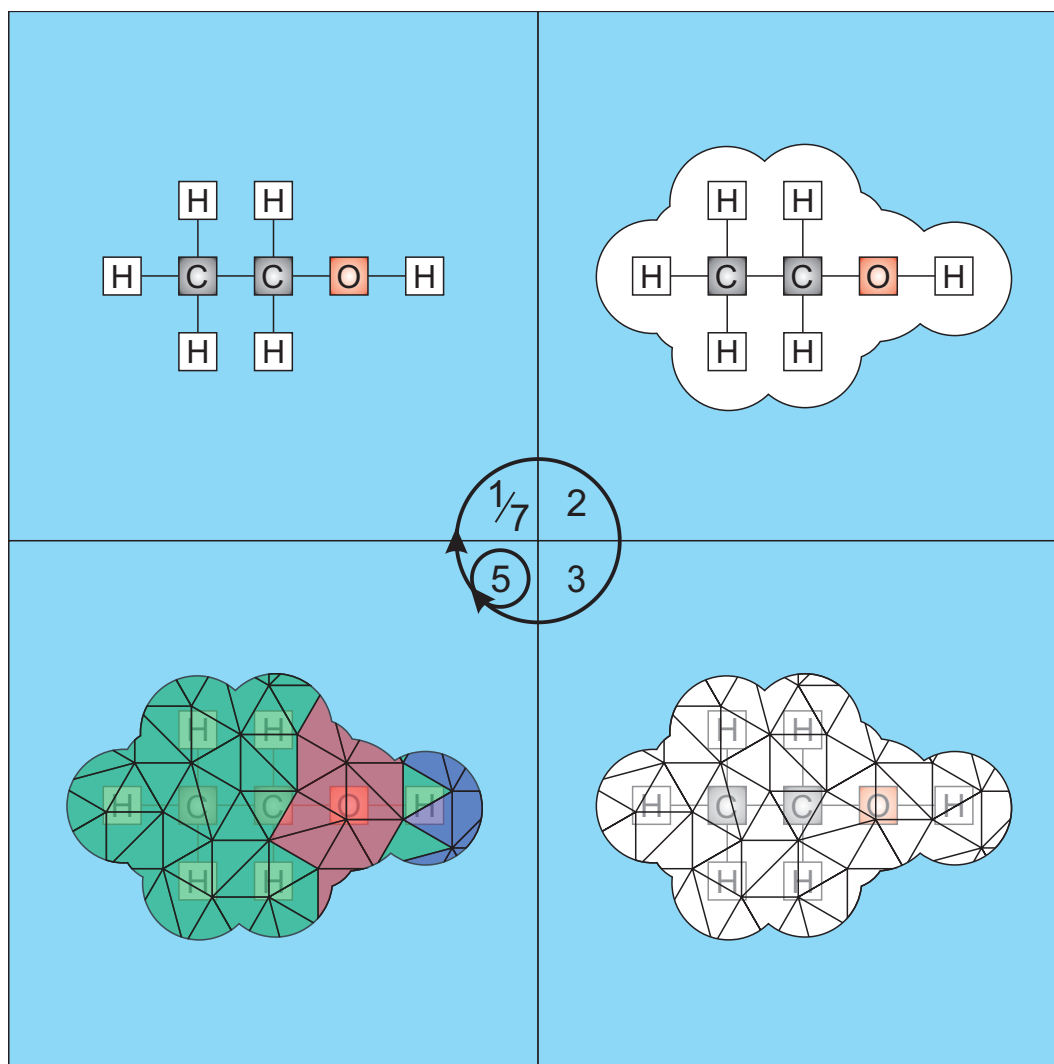


Abbildung 2.3: Veranschaulichung des Berechnungsschemas von ASC-Methoden anhand eines Ethanolmoleküls. Die Zahlen stellen die Schritte im oben genannten allgemeinen Ablaufschema dar. Das Kontinuum wird durch den hellblauen durchgehenden Hintergrund symbolisiert. Durch das vereinfachte Farbschema werden die Polarisationsladungen der einzelnen Oberflächensegmente symbolisiert:

- grün = neutrale Ladung,
- rot = positive Ladung,
- blau = negative Ladung.

Das elektronegative Sauerstoffatom bedingt eine positive Polarisation des Kontinuums, das elektropositive Wasserstoffatom eine negative Polarisation.

Mit einer sog. *COSMO-Rechnung*, welche gemäß dem oben dargestellten Ablaufschema durchgeführt wird, wird der Zustand eines Moleküls im idealen Leiter, der sog. *COSMO-Zustand*, ermittelt. Im COSMO-Zustand besitzt jedes Molekül einer Komponente i die molare Energie \bar{E}_i^{COSMO} sowie eine definierte Geometrie. Aus der Geometrie ergibt sich das Volumen V_i^{COSMO} sowie die Oberfläche A_i^{COSMO} der Kavität. Jedes Oberflächensegment k der Kavität wird charakterisiert durch

- seine Lage im Raum (xyz -Koordinaten),
- seine Fläche A_k , sowie
- seine Abschirmladung Q_k und
- die sog. *Abschirmladungsdichte* $\sigma_k^* = Q_k/A_k$.

Des Weiteren ist jedes Oberflächensegment eindeutig einem bestimmten Atom des Moleküls zugeordnet. Alle diese sowie weitere Informationen werden für jedes Molekül in einer sog. *COSMO-Datei* gespeichert⁸ [11]. Die COSMO-Rechnung muss somit für jedes Molekül nur einmalig durchgeführt werden.

Die Ergebnisse von COSMO-Rechnungen können bereits für Stoffdatenberechnungen herangezogen werden. Maaßen et al. [18] z. B. korrelieren mit COSMO-Energien \bar{E}_i^{COSMO} und COSMO-Oberflächen A_i^{COSMO} von Molekülen verschiedener Komponenten deren Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in Wasser sowie deren Octan-1-ol/Wasser-Verteilungskoeffizienten.

Bei einer COSMO-Rechnung ist es außerdem möglich, neben dem idealen Leiter auch reale Lösemittel eines Moleküls zu berücksichtigen, indem zur Bestimmung der Polarisationsladungen ein Skalierungsfaktor verwendet wird, welcher mit der realen Dielektrizitätskonstante ε des Lösemittels berechnet wird [15]. Allerdings weisen Kontinuumsolvationsmodelle wie COSMO einige Einschränkungen auf, welche eine generelle Anwendung zur Berechnung von Gemischgrößen (wie z. B. μ_i , f_i , γ_i und $H_{i,j}$, vgl. Abschnitt 2.1) unterbinden [8, 11, 15]:

- Es ist keine Unterscheidung von Lösemitteln mit gleicher Dielektrizitätskonstante ε aber verschiedenen Eigenschaften möglich, wie z. B. Cyclohexan und Benzen.
- Es können keine temperaturabhängigen Größen sowie variable Gemischzusammensetzungen berücksichtigt werden, da Kontinuumsolvationsmodelle keinen Ansatz zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit beinhalten und die Parametrisierung lediglich für Reinstoffe bei Raumtemperatur durchgeführt wird.
- Die Approximation des Lösemittels mit einem dielektrischen Kontinuum ist für unpolare Lösemittel in guter Näherung korrekt, für polare Lösemittel jedoch nicht.

Trotz dieser Einschränkungen kann der mit einer COSMO-Rechnung bestimmte COSMO-Zustand eines Moleküls praktisch genutzt werden. Im idealen Leiter mit $\varepsilon = \infty$ sind alle Wechselwirkungen eines Moleküls mit seiner Umgebung vollständig abgeschirmt,

⁸ In Anhang A.1 ist exemplarisch die COSMO-Datei eines Ethanolmoleküls dargestellt.

d. h. zwischen mehreren Molekülen in einem idealen Leiter existieren keinerlei Wechselwirkungen. Deshalb kann jedes Molekül individuell betrachtet werden. Der COSMO-Zustand eignet sich somit als Referenzzustand für weiterführende Betrachtungen. [11]

2.2.2 COSMO-RS

In Abschnitt 2.2.2.1 wird zunächst die COSMO-RS-Modellvorstellung der Flüssigphase erläutert. Diese wird als ein Ensemble wechselwirkender Flächensegmente beschrieben. Deshalb werden in Abschnitt 2.2.2.2 die einzelnen Beiträge zur Wechselwirkungsenergie zwischen Flächensegmenten betrachtet. Anschließend erfolgt in Abschnitt 2.2.2.3 der Übergang von der Wechselwirkung zwischen Flächensegmenten hin zur Berechnung von Flüssigphaseneigenschaften. Außerdem wird in Abschnitt 2.2.2.4 erörtert, wie durch eine Verfeinerung von COSMO-RS eine verbesserte Stoffdatenberechnung gewährleistet wird. COSMO-RS erlaubt ebenfalls eine Abschätzung von Gasphaseneigenschaften, was im Nachfolgenden in Abschnitt 2.2.2.5 betrachtet wird. Ebenso wird in Abschnitt 2.2.2.6 auf die Berücksichtigung des Einflusses verschiedener Konformere eines Moleküls bei der Stoffdatenberechnung eingegangen. Abschließend erfolgt in Abschnitt 2.2.2.7 eine Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen von COSMO-RS.

2.2.2.1 Modellvorstellung der Flüssigphase

Bei COSMO-RS wird die Flüssigphase weit entfernt vom kritischen Punkt als dicht gepacktes Ensemble von Molekülen betrachtet [16]. Abbildung 2.4 verdeutlicht diese Vorstellung beispielhaft anhand eines Gemisches aus Ethanol- und Wassermolekülen. Dabei ist die willkürlich gewählte Anordnung der Moleküle beider Komponenten für die nachfolgenden Betrachtungen unerheblich. Da mit Abbildung 2.4 nur die grundlegende Modellvorstellung von COSMO-RS veranschaulicht werden soll, wird auf eine präzise Darstellung mit realen Bindungsabständen, Atomgrößen usw. verzichtet. Auch wird zur vereinfachten Darstellung und für eine bessere Anschaulichkeit eine 2D-Darstellung verwendet.

Alle Moleküle einer bestimmten Komponente dieses Ensembles besitzen weiter die bei der COSMO-Rechnung ermittelte Kavität. Die resultierende Dichte und damit auch das molare Volumen der damit modellierten Flüssigphase entsprechen näherungsweise der Flüssigkeitsdichte und dem molaren Volumen bei Standardbedingungen [16]. Zwar erfolgt grundsätzlich eine gewisse Deformierung der einzelnen Kavitäten, um die Moleküle in die betrachtete dicht gepackte Form zu bringen. Bei COSMO-RS wird jedoch davon ausgegangen, dass sich die Deformierungen der Kavitäten aller Moleküle im Ensemble derart kompensieren, dass durchschnittlich keine Änderung der Energie der Moleküle und deren Abschirmladungsdichten einhergeht [16].

Die Oberfläche der Moleküle lässt sich, wie in Abbildung 2.5 veranschaulicht, in gleich große *Flächensegmente* mit der effektiven Kontaktfläche A_{eff} aufteilen⁹, wobei jedes

⁹ Die Größe der in Abbildung 2.5 dargestellten Flächensegmente ist nicht Maßstabsgetreu dargestellt.

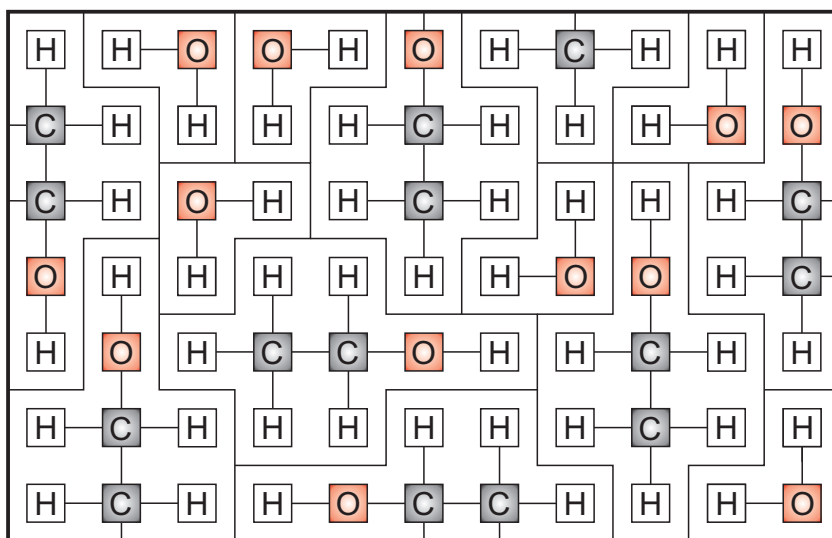


Abbildung 2.4: Modellierung der Flüssigphase als dicht gepacktes Ensemble von Molekülen.

Flächensegment einen direkten Kontaktpartner besitzt. Demnach existieren keine ungepaarten Flächensegmente [5]. Die effektiven Kontaktflächen werden dabei als thermodynamisch unabhängig betrachtet¹⁰.

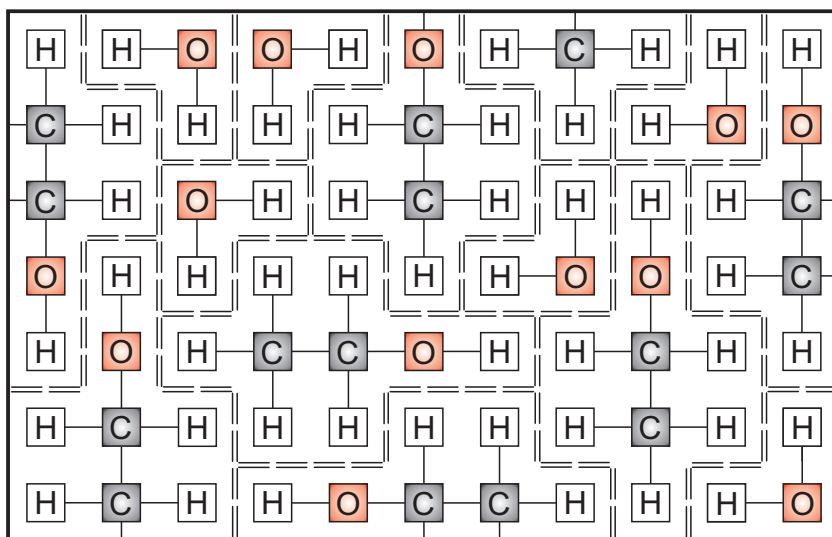


Abbildung 2.5: Aufteilung der Moleküloberflächen in Flächensegmente mit der Fläche A_{eff} .

Befände sich trotz der in Abbildung 2.5 dargestellten dichten Anordnung ein dünner Film eines idealen Leiters zwischen den einzelnen Molekülen, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, so gäbe es keinerlei Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen. Diese wären weiterhin ideal abgeschirmt. Da sich in Realität jedoch kein idealer Leiter zwischen den einzelnen Molekülen befindet, treten diese auch in Wechselwirkung.

¹⁰ Siehe hierzu auch Abschnitt 2.2.2.3.

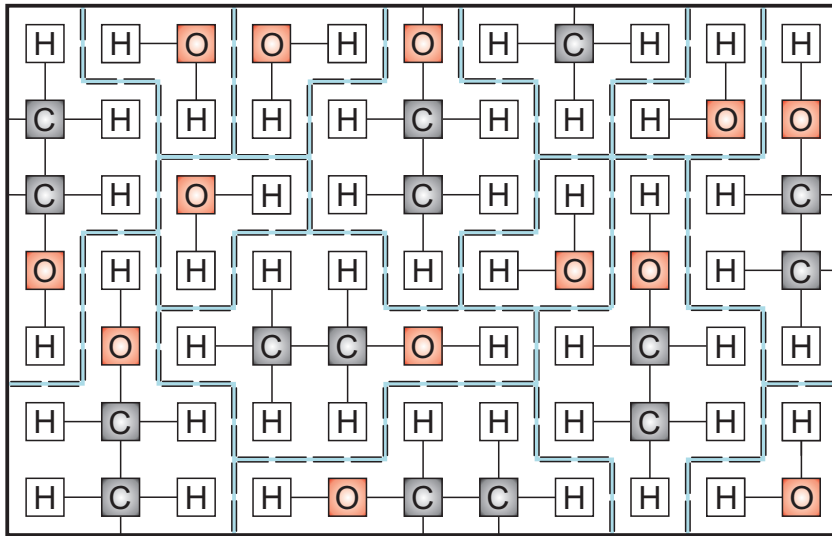


Abbildung 2.6: Modellvorstellung eines dünnen Films eines idealen Leiters zwischen den Molekülen. Der ideale Leiter wird durch die hellblaue Farbe angedeutet.

Für die nachfolgende Betrachtung der Wechselwirkung von Flächensegmenten wird zunächst analog zu Klamt [16] die Vorstellung des dünnen Films eines idealen Leiters zwischen den einzelnen Molekülen beibehalten. An einer willkürlich gewählten Kontaktstelle zwischen zwei Molekülen mit der effektiven Kontaktfläche A_{eff} wird dieser Film, wie in Abbildung 2.7 gezeigt, jedoch entfernt, sodass die beiden nun in direktem Kontakt stehenden Flächensegmente in Wechselwirkung treten. Betrachtet wird im Folgenden die Wechselwirkung zwischen Flächensegment k und Flächensegment l , die durch die Entfernung des idealen Leiters zwischen diesen Flächensegmenten resultiert. Dabei ist es unerheblich zu welchen Molekülen diese Flächensegmente zugehörig sind. Beim hier in den Abbildungen 2.4 bis 2.7 gezeigten Beispielsystem bestehend aus den Komponenten Ethanol und Wasser bedeutet dies, dass die Flächensegmente entweder von zwei Wassermolekülen, zwei Ethanolmolekülen oder einem Wasser- und einem Ethanolmolekül stammen können. Die durchschnittlichen, d. h. die über die effektive Kontaktfläche A_{eff} gemittelten, Abschirmladungsdichten der beiden Flächensegmente¹¹ sind dabei σ_k und σ_l .

2.2.2.2 Wechselwirkung von Flächensegmenten

Sind die Abschirmladungsdichten σ_k und σ_l der in Wechselwirkung tretenden Flächensegmente betragsmäßig gleich groß und von umgekehrtem Vorzeichen, so entspricht dies der Situation mit einem idealen Leiter an der Kontaktstelle der Flächensegmente. Beide Flächensegmente schirmen sich gegenseitig ideal ab. Andernfalls tritt eine Energieänderung

¹¹ Die Fläche der hier betrachteten Flächensegmente k und l ist A_{eff} . Diese Fläche ist nicht die Fläche der Oberflächensegmente, in welche die Kavität für die einzelnen Komponenten im Rahmen der COSMO-Rechnung nach Abschnitt 2.2.1 diskretisiert wird. Näheres zum Zusammenhang zwischen A_k und A_{eff} folgt in Abschnitt 2.2.2.3.

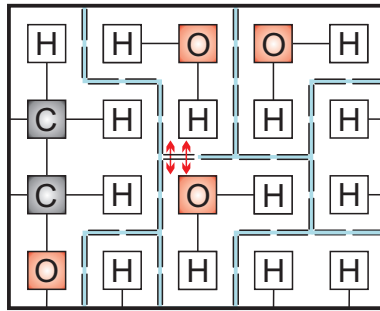


Abbildung 2.7: Entfernung des idealen Leiters an einer Kontaktstelle zwischen zwei Molekülen.

des Gesamtsystems aufgrund der nicht korrespondierenden Abschirmladungsdichten auf. Diese sog. *Misfit-Energie* $\bar{E}_{mf}(\sigma_k, \sigma_l)$ wird mit dem Misfit-Parameter α_{mf} berechnet mit [16]

$$\bar{E}_{mf}(\sigma_k, \sigma_l) = A_{eff} \bar{e}_{mf}(\sigma_k, \sigma_l) = \frac{1}{2} A_{eff} \alpha_{mf} (\sigma_k + \sigma_l)^2. \quad (2.11)$$

Für $\sigma_k = -\sigma_l$ ist die Misfit-Energie demnach wie oben beschrieben $\bar{E}_{mf}(\sigma_k, \sigma_l) = 0$. Mit diesem Ansatz werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den beiden wechselwirkenden Flächensegmenten bereits adäquat beschrieben.

Auch das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen, also die Wechselwirkung von stark elektropositiven Wasserstoffatomen mit stark elektronegativen Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren¹², stellt eine elektrostatische Wechselwirkung dar und wird mit Gleichung (2.11) zum Teil erfasst [19]. Jedoch wird die bei der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zusätzlich auftretende Energieänderung durch das Annähern und Reorientieren der Wasserstoffbrückenbindungsdonoren und -akzeptoren nicht berücksichtigt [19]. Diese zusätzliche Energieänderung $\bar{E}_{hb}(\sigma_k, \sigma_l)$ durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung wird beschrieben mit [16]

$$\begin{aligned} \bar{E}_{hb}(\sigma_k, \sigma_l) = A_{eff} \bar{e}_{hb}(\sigma_k, \sigma_l) = A_{eff} \alpha_{hb} & \left(\min(0; \min(\sigma_k, \sigma_l) + \sigma_{hb}) \right. \\ & \left. \cdot \max(0; \max(\sigma_k, \sigma_l) - \sigma_{hb}) \right). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die zusätzliche Energieänderung durch eine Wasserstoffbrückenbindung wird demnach nur berücksichtigt, wenn die Abschirmladungsdichten der Wasserstoffbrückenbindungsdonoren und -akzeptoren betragsmäßig hinreichend groß sind, also außerhalb eines Grenzbereichs $+/- \sigma_{hb}$ liegen. σ_{hb} ist ein weiterer Parameter von COSMO-RS. Dies ist physikalisch dadurch begründet, dass Wasserstoffbrückenbindungen nur zwischen stark elektropositiven und stark elektronegativen Flächensegmenten auftreten [16].

¹² Dies ist in Abbildung 2.7 beispielsweise mit der Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms mit einem Sauerstoffatom gezeigt.

Der Wasserstoffbrückenbindungsparameter α_{hb} ist ebenfalls ein Parameter von COSMO-RS. Für dessen Temperaturabhängigkeit gilt [20]

$$\alpha_{hb} = \alpha_{hb}^0 \frac{T \ln \left(\frac{a_{hb} + \exp\left(\frac{-b_{hb}}{RT}\right)}{a_{hb} + 1} \right)}{T^0 \ln \left(\frac{a_{hb} + \exp\left(\frac{-b_{hb}}{RT^0}\right)}{a_{hb} + 1} \right)}. \quad (2.13)$$

α_{hb}^0 ist dabei der Wasserstoffbrückenbindungsparameter bei Raumtemperatur $T^0 = 298.15$ K. Mit den beiden Parametern a_{hb} und b_{hb} wird die Temperaturabhängigkeit anhand der Energieerhöhung und der Entropieerniedrigung durch die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung beschrieben [20].

Wird angenommen, dass zwischen einem bei der COSMO-Rechnung berücksichtigtem Molekül und dem idealen Leiter dispersive Wechselwirkungen auftreten und dass der Beitrag eines Flächensegments zur van-der-Waals-Energie eines Systems unabhängig vom jeweiligen Kontaktpartner ist, so tritt durch den Kontakt der Flächensegmente k und l keine weitere Energieänderung \bar{E}_{vdw} des Gesamtsystems infolge von van-der-Waals-Wechselwirkungen auf [15, 16].

Die gesamte Energieänderung $\Delta\bar{E}(\sigma_k, \sigma_l)$ durch den Kontakt der beiden Flächensegmente k und l berechnet sich somit zu

$$\Delta\bar{E}(\sigma_k, \sigma_l) = \bar{E}_{mf}(\sigma_k, \sigma_l) + \bar{E}_{hb}(\sigma_k, \sigma_l) \quad (2.14)$$

oder bezogen auf die effektive Kontaktfläche A_{eff} zu

$$\begin{aligned} \Delta\bar{e}(\sigma_k, \sigma_l) &= \frac{\Delta\bar{E}(\sigma_k, \sigma_l)}{A_{eff}} = \frac{\bar{E}_{mf}(\sigma_k, \sigma_l) + \bar{E}_{hb}(\sigma_k, \sigma_l)}{A_{eff}} \\ &= \bar{e}_{mf}(\sigma_k, \sigma_l) + \bar{e}_{hb}(\sigma_k, \sigma_l). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Sie wird ausschließlich mit den Parametern von COSMO-RS und den Abschirmladungsdichten σ_k und σ_l der in Kontakt tretenden Flächensegmente beschrieben. Es ist keinerlei weitere Information, wie z. B. die Geometrie der zu den Flächensegmenten gehörenden Moleküle, notwendig. Die Abschirmladungsdichten der einzelnen Flächensegmente sind somit die einzigen sog. *Deskriptoren*, welche für die Berücksichtigung aller Wechselwirkungen gemäß des COSMO-RS-Modells benötigt werden¹³.

Wird nun der ideale Leiter im gesamten System entfernt, sodass alle Flächensegmente in Kontakt mit weiteren Flächensegmenten treten können, kann die Energieänderung des Gesamtsystems mit allen einzelnen Energieänderungen, welche aus einem Kontakt zweier Flächensegmente resultieren, beschrieben werden. Damit können jedoch keine Flüssigphaseneigenschaften abgeleitet werden. Hierfür ist die Betrachtung von nur einer Konfiguration des Systems, d. h. der Anordnung der einzelnen Moleküle des Systems

¹³ Zur Verfeinerung von COSMO-RS können weitere Deskriptoren verwendet werden, siehe hierzu Abschnitt 2.2.2.4

zueinander, wie z. B. in Abbildung 2.4 zu sehen, nicht ausreichend [16]. Vielmehr wird ein statistischer Mittelwert über eine Vielzahl an verschiedenen Konfigurationen des Systems benötigt, um so die verschiedenen Arten, wie Moleküle sich berühren und damit wechselwirken, zu berücksichtigen [16]. Dies geschieht mit Methoden der statistischen Thermodynamik, indem das Molekülensemble der Flüssigphase als Ensemble von wechselwirkenden Flächensegmenten beschrieben wird.

2.2.2.3 Statistische Thermodynamik zur Beschreibung von Flüssigphaseneigenschaften

Bei COSMO-RS wird die Flüssigphase als Ensemble wechselwirkender Flächensegmente betrachtet. Dabei ist zwischen allen wechselwirkenden Flächensegmenten die effektive Kontaktfläche A_{eff} gleich groß und jedes Flächensegment steht in direktem Kontakt mit einem weiteren Flächensegment, sodass keine ungepaarten Flächensegmente existieren. Des Weiteren wird nicht berücksichtigt, dass ein Flächensegment eines Moleküls feste Flächensegmente als Nachbarn hat [16]. Dies bedeutet die komplette Vernachlässigung der 3D-Information eines Moleküls [16].

Das auf die effektive Kontaktfläche A_{eff} bezogene *pseudochemische Potential* $\tilde{\mu}_S(\sigma_k)$ eines Flächensegments mit der Abschirmladungsdichte σ_k im Ensemble S kann berechnet werden mit [21]

$$\tilde{\mu}_S(\sigma_k) = -\frac{\bar{R}T}{A_{eff}} \ln \left(\sum_{l=1}^L \frac{A(\sigma_l)}{A} \exp \left(\frac{A_{eff}}{\bar{R}T} (\tilde{\mu}_S(\sigma_l) - \Delta\bar{e}(\sigma_k, \sigma_l)) \right) \right). \quad (2.16)$$

Summiert wird über alle L unterschiedlichen Abschirmladungsdichten, welche im Ensemble auftreten. $\Delta\bar{e}(\sigma_k, \sigma_l)$ ist die in Gleichung (2.15) beschriebene Energieänderung, welche infolge des Kontakts zweier Flächensegmente mit den Abschirmladungsdichten σ_k und σ_l auftritt. $A(\sigma_l)$ entspricht der Gesamtoberfläche aller Flächensegmente mit der Abschirmladungsdichte σ_l . A entspricht der Gesamtoberfläche aller Flächensegmente im Ensemble mit

$$A = \sum_{l=1}^L A(\sigma_l). \quad (2.17)$$

Summiert wird wiederum über alle L unterschiedlichen Abschirmladungsdichten, welche im Ensemble auftreten.

Gehören die im Ensemble S befindlichen Flächensegmente zu I Komponenten, so folgt für die Gesamtoberfläche $A(\sigma_l)$ aller Flächensegmente mit der Abschirmladungsdichte σ_l

$$A(\sigma_l) = \sum_{i=1}^I N_i A_i(\sigma_l). \quad (2.18)$$

Summiert wird über alle I Komponenten. N_i ist die Anzahl der Moleküle von Komponente i im Ensemble S und $A_i(\sigma_l)$ die Gesamtoberfläche aller Flächensegmente eines

Moleküls von Komponente i mit der Abschirmladungsdichte σ_l . Die Gesamtoberfläche A aller Flächensegmente im Ensemble S beträgt

$$A = \sum_{i=1}^I N_i A_i^{COSMO}. \quad (2.19)$$

A_i^{COSMO} ist die COSMO-Oberfläche eines Moleküls von Komponente i und wird bei der COSMO-Rechnung ermittelt. Für den Quotienten $A(\sigma_l)/A$ in Gleichung (2.16) folgt

$$\frac{A(\sigma_l)}{A} = \frac{\sum_{i=1}^I N_i A_i(\sigma_l)}{\sum_{i=1}^I N_i A_i^{COSMO}} = \frac{\sum_{i=1}^I \frac{N_i}{N} A_i(\sigma_l)}{\sum_{i=1}^I \frac{N_i}{N} A_i^{COSMO}} = \frac{\sum_{i=1}^I x_i A_i(\sigma_l)}{\sum_{i=1}^I x_i A_i^{COSMO}}. \quad (2.20)$$

x_i ist der Molanteil von Komponente i im Ensemble und N die Gesamtzahl aller Moleküle im Ensemble S . Mit Gleichung (2.20) folgt aus Gleichung (2.16)

$$\tilde{\mu}_S(\sigma_k) = -\frac{\bar{R}T}{A_{eff}} \ln \left(\sum_{l=1}^L \frac{\sum_{i=1}^I x_i A_i(\sigma_l)}{\sum_{i=1}^I x_i A_i^{COSMO}} \exp \left(\frac{A_{eff}}{\bar{R}T} (\tilde{\mu}_S(\sigma_l) - \Delta \bar{e}(\sigma_k, \sigma_l)) \right) \right). \quad (2.21)$$

Zur Berechnung des pseudochemischen Potentials $\tilde{\mu}_S(\sigma_k)$ eines Flächensegments mit der Abschirmladungsdichte σ_k im Ensemble S ist es demnach ausreichend, die COSMO-Oberflächen der Moleküle aller im Ensemble S befindlichen Komponenten zu kennen [16]. Diese lassen sich als Histogramme darstellen, indem die COSMO-Oberfläche $A_i(\sigma)$ eines Moleküls von Komponente i innerhalb eines bestimmten Abschirmladungsbereichs mit $\sigma \pm \Delta\sigma$ über der Abschirmladungsdichte σ aufgetragen wird¹⁴. Ein solches Histogramm wird auch als σ -Profil eines Moleküls einer Komponente i bezeichnet [16]. Das σ -Profil ist charakteristisch für jedes Molekül. Anhand von σ -Profilen lassen sich Eigenschaften von Molekülen und deren Gemischen erklären, siehe hierzu z. B. Klamt [16] und Kapitel 5. In Abbildung 2.8 ist exemplarisch das σ -Profil von Ethanol gezeigt.

Obwohl es sich beim σ -Profil um eine Auftragung von Werten über definierten Intervallen und nicht um eine kontinuierliche Funktion handelt, wird es üblicherweise mit einem Liniendiagramm dargestellt. Dies erlaubt eine übersichtliche Darstellung der σ -Profile mehrerer Moleküle in einem Diagramm. Abbildung 2.9 zeigt die σ -Profile von Ethanol und Wasser als Liniendiagramm.

Das σ -Profil $A_S(\sigma_l)$ des Ensembles S kann mit den σ -Profilen der einzelnen Komponenten berechnet werden mit [19]

$$A_S(\sigma_l) = \sum_{i=1}^I x_i A_i(\sigma_l). \quad (2.22)$$

¹⁴ Details zur Erstellung dieses Histogramms sind im Anhang A.2 dargestellt.

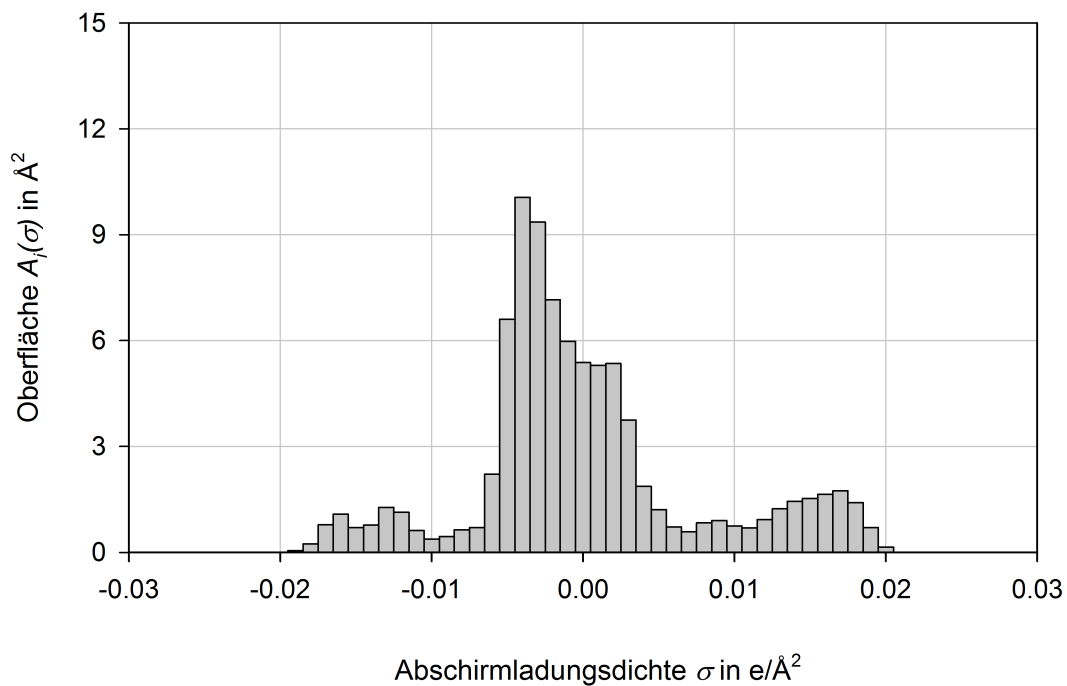


Abbildung 2.8: σ -Profil von Ethanol.

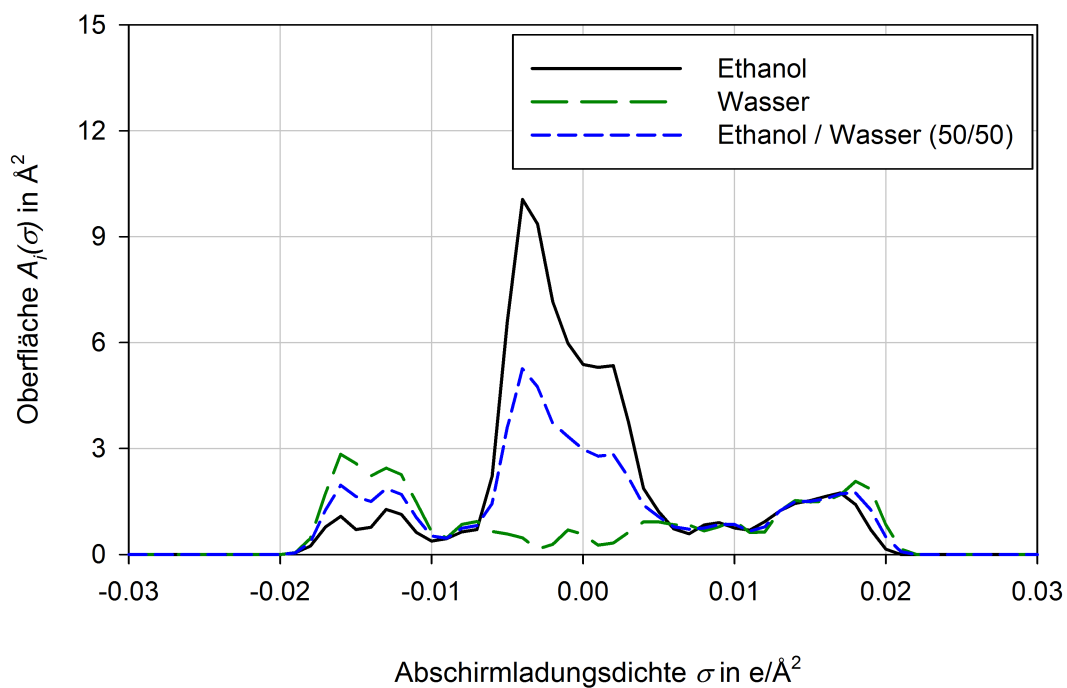


Abbildung 2.9: σ -Profile von Ethanol, Wasser sowie einer Mischung aus Ethanol und Wasser mit den Molanteilen $x_{Ethanol} = x_{Wasser} = 0.5$.

Abbildung 2.9 verdeutlicht dies anhand des σ -Profils einer äquimolaren Mischung aus Ethanol und Wasser.

Zur Berechnung des pseudochemischen Potentials $\tilde{\mu}_S(\sigma_l)$ mit Gleichung (2.21) wird demnach ein normiertes σ -Profil $a_S(\sigma_l)$ des Ensembles S benötigt:

$$\frac{\sum_{i=1}^I x_i A_i(\sigma_l)}{\sum_{i=1}^I x_i A_i^{COSMO}} = \frac{A_S(\sigma_l)}{\sum_{i=1}^I x_i A_i^{COSMO}} = a_S(\sigma_l). \quad (2.23)$$

Damit folgt aus Gleichung (2.21)

$$\tilde{\mu}_S(\sigma_k) = -\frac{\bar{R}T}{A_{eff}} \ln \left(\sum_{l=1}^L a_S(\sigma_l) \exp \left(\frac{A_{eff}}{\bar{R}T} (\tilde{\mu}_S(\sigma_l) - \Delta \bar{e}(\sigma_k, \sigma_l)) \right) \right). \quad (2.24)$$

Das sog. *residuelle pseudochemische Potential* $\tilde{\mu}_i^R$ von Komponente i , welches aufgrund der Wechselwirkung der Flächensegmente hervorgerufen wird, wird berechnet mit

$$\tilde{\mu}_i^R = \sum_{k=1}^L A_i(\sigma_k) \tilde{\mu}_S(\sigma_k). \quad (2.25)$$

Summiert wird über alle L unterschiedlichen Abschirmladungsdichten σ_k .

Wird der auf Seite 20 bei der Einführung des σ -Profils beschriebene Abstand $\Delta\sigma$ zwischen den einzelnen betrachteten Abschirmladungsdichten infinitesimal klein, so geht Gleichung (2.24) über in [16]

$$\tilde{\mu}_S(\sigma_k) = -\frac{\bar{R}T}{A_{eff}} \ln \left(\int a_S(\sigma_l) \exp \left(\frac{A_{eff}}{\bar{R}T} (\tilde{\mu}_S(\sigma_l) - \Delta \bar{e}(\sigma_k, \sigma_l)) \right) d\sigma_l \right). \quad (2.26)$$

Das residuelle pseudochemische Potential $\tilde{\mu}_i^R$ von Komponente i wird damit berechnet mit [16]

$$\tilde{\mu}_i^R = \int A_i(\sigma_k) \tilde{\mu}_S(\sigma_k) d\sigma_k. \quad (2.27)$$

Um das σ -Profil eines Moleküls von Komponente i zu erstellen, können die bei der COSMO-Rechnung bestimmten Abschirmladungsdichten verwendet werden. Die Fläche der Oberflächensegmente, in welche die COSMO-Oberfläche dabei diskretisiert wird, ist jedoch um Größenordnungen kleiner als die effektive Kontaktfläche A_{eff} zwischen den wechselwirkenden Flächensegmenten [16]. Diese wird bei COSMO-RS zwar als anpassbarer Parameter betrachtet, ihre Größe beträgt¹⁵ jedoch ca. $A_{eff} = 7.67 \text{ \AA}^2$ [16]. Die Fläche A_k der Oberflächensegmente, welche durch die Diskretisierung der COSMO-Oberfläche entstehen, beträgt hingegen zwischen ca. 0.5 \AA^2 und 0.005 \AA^2 [16]. Da bei

¹⁵ Der Zahlenwert von A_{eff} kann sich je nach verwendeter Parametrisierung von COSMO-RS unterscheiden, jedoch befindet er sich immer in einem ähnlichen Bereich.

einer COSMO-RS-Rechnung jedoch von einer konstanten Abschirmladungsdichte auf der Kontaktfläche ausgegangen wird, werden die in der COSMO-Rechnung ermittelten Abschirmladungsdichten σ_k^* der Oberflächensegmente mit einer Gauß-Mittelung über alle K Oberflächensegmente eines Moleküls gemittelt [11, 16]:

$$\sigma_k = \frac{\sum_{l=1}^K \sigma_l^* g_{kl}}{\sum_{l=1}^K g_{kl}} \quad (2.28)$$

mit

$$g_{kl} = \frac{R_l^2 R_{av}^2}{R_l^2 + R_{av}^2} \exp\left(-\frac{D_{kl}^2}{R_l^2 + R_{av}^2}\right). \quad (2.29)$$

Hierbei ist D_{kl} der Abstand zwischen den Oberflächensegmenten k und l , R_l der Radius eines Kreises, welcher zum Oberflächensegment l flächengleich ist und R_{av} der Radius, über den gemittelt wird. Für diesen Radius bietet sich der Radius eines Kreises, welcher flächengleich zur effektiven Kontaktfläche A_{eff} ist, an. Dieser beträgt ca. $R_{eff} = 1.563 \text{ \AA}$. Da jedoch mit COSMO-RS bessere Ergebnisse erzielt werden, wenn der Radius R_{av} , über den gemittelt wird, kleinere Werte aufweist, wird dieser als anpassbarer Parameter betrachtet und ein Wert von $R_{av} = 0.5 \text{ \AA}$ verwendet [16].

Um das pseudochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ einer Komponente i zu bestimmen, wird neben dem residuellen $\tilde{\mu}_i^R$ auch das sog. *kombinatorische pseudochemische Potential* $\tilde{\mu}_i^K$ benötigt. Dieses berücksichtigt im Gegensatz zum residuellen pseudochemischen Potential, welches die Wechselwirkung der Flächensegmente beschreibt, die Wechselwirkung der Moleküle in der Flüssigphase aufgrund ihrer Größe und Form und wird berechnet mit [20]

$$\tilde{\mu}_i^K = \bar{R}T \left(\lambda_0 \ln r_i + \lambda_1 \left(1 - \frac{r_i}{r} + \ln \frac{r_i}{r} \right) + \lambda_2 \left(1 - \frac{q_i}{q} + \ln \frac{q_i}{q} \right) \right) \quad (2.30)$$

mit

$$r = \sum_{i=1}^I x_i r_i = \sum_{i=1}^I x_i \frac{V_i^{COSMO}}{1 \text{ \AA}^3} \quad (2.31)$$

und

$$q = \sum_{i=1}^I x_i q_i = \sum_{i=1}^I x_i \frac{A_i^{COSMO}}{1 \text{ \AA}^2}. \quad (2.32)$$

Dabei ist r_i das auf ein Referenzvolumen von 1 \AA^3 bezogene COSMO-Volumen V_i^{COSMO} und q_i die auf eine Referenzfläche von 1 \AA^2 bezogene COSMO-Oberfläche A_i^{COSMO} eines Moleküls von Komponente i . V_i^{COSMO} und A_i^{COSMO} werden bei der COSMO-Rechnung bestimmt. λ_0 , λ_1 und λ_2 sind weitere Parameter von COSMO-RS.

Das pseudochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ einer Komponente i berechnet sich somit zu

$$\tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_i^R + \tilde{\mu}_i^K. \quad (2.33)$$

2.2.2.4 Verfeinerung von COSMO-RS

Das in den Abschnitten 2.2.2.2 und 2.2.2.3 beschriebene Modell wird auch als Basis-COSMO-RS bezeichnet [16]. Darin wird die Abschirmladungsdichte als einziger Deskriptor zur Beschreibung der Wechselwirkung von Flächensegmenten verwendet. Eine verbesserte Beschreibung von Flüssigphaseneigenschaften gelingt, wenn weitere Deskriptoren eingeführt werden [16, 19].

Werden neben der Abschirmladungsdichte weitere Deskriptoren verwendet, so kann das pseudochemische Potential eines Flächensegments nicht mehr mit Gleichung (2.26) bestimmt werden, da damit die weiteren Deskriptoren bei einer Integration, die ausschließlich über das σ -Profil durchgeführt wird, nicht konsistent einbezogen werden [19]. Zwar wäre es möglich, analog zum eindimensionalen σ -Profil multidimensionale Histogramme zu erstellen, welche auch die weiteren Deskriptoren beinhalten, und in Gleichung (2.26) eine Integration über diese multidimensionalen Histogramme einzuführen. Für eine einfachere numerische Auswertung wird darauf jedoch verzichtet [19]. Stattdessen wird näherungsweise eine gewichtete Summation über alle Oberflächensegmente, in welche die bei der COSMO-RS-Rechnung berücksichtigten Moleküle bei einer COSMO-Rechnung diskretisiert werden, durchgeführt. Zur Berechnung des auf die effektive Kontaktfläche A_{eff} bezogenen pseudochemischen Potentials $\tilde{\mu}_S(\vec{d}_k)$ eines Oberflächensegments mit mehreren Deskriptoren \vec{d}_k im Ensemble S wird Gleichung (2.21) umgeformt zu [19]

$$\tilde{\mu}_S(\vec{d}_k) = -\frac{\bar{R}T}{A_{eff}} \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^I \sum_{l=1}^K \frac{x_i A_l^{(i)}}{\sum_{j=1}^I x_j A_j^{COSMO}} \exp \left(\frac{A_{eff}}{\bar{R}T} \left(\tilde{\mu}_S(\vec{d}_l^{(i)}) - \Delta \bar{e}(\vec{d}_k, \vec{d}_l^{(i)}) \right) \right)}{\right)}. \quad (2.34)$$

Summiert wird über alle L Oberflächensegmente der einzelnen bei der Berechnung berücksichtigten Moleküle sowie alle I Komponenten. A_k stellt die Fläche von Oberflächensegment k dar, der hochgestellte Index (i) symbolisiert die Zugehörigkeit zu Komponente i . Der residuelle Anteil $\tilde{\mu}_i^R$ des pseudochemischen Potentials von Komponente i wird dann als Summe über alle K Oberflächensegmente eines Moleküls von Komponente i bestimmt [19]:

$$\tilde{\mu}_i^R = \sum_{k=1}^K A_k^{(i)} \tilde{\mu}_S(\vec{d}_k^{(i)}). \quad (2.35)$$

Für eine COSMO-RS-Rechnung werden, wie in Abschnitt 2.2.2.3 beschrieben, die in der COSMO-Rechnung bestimmten Abschirmladungsdichten σ_k^* über einen Radius von $R_{av} = 0.5 \text{ \AA}$ gemittelt. Da der Radius R_{eff} der effektive Kontaktfläche jedoch ca.

dreimal größer ist als der Radius R_{av} , über welchen gemittelt wird, wird ein weiterer Deskriptor $\tilde{\sigma}_k$ für die Abschirmladungsdichte eingeführt, welche durch die Mittelung über einen größeren Radius erzielt wird [16]. Dies ermöglicht die Unterscheidung von Bereichen der COSMO-Oberfläche mit annähernd konstanter Abschirmladungsdichte von Bereichen mit stark variierender Abschirmladungsdichte. Als Radius zur Mittelung wird $\tilde{R}_{av} = 2 R_{av}$ verwendet [16]. Um eine Korrelation des neuen Deskriptors $\tilde{\sigma}_k$ mit der Abschirmladungsdichte σ_k zu vermeiden, wird anstelle von $\tilde{\sigma}_k$ die Größe σ_k^\perp als neuer Deskriptor verwendet [16]:

$$\sigma_k^\perp = \tilde{\sigma}_k - \frac{\sum_{l=1}^K \tilde{\sigma}_l \sigma_l}{\sum_{l=1}^K \sigma_l \sigma_l} \sigma_k \cong \tilde{\sigma}_k - 0.816 \sigma_k. \quad (2.36)$$

$\tilde{\sigma}_k$ wird dabei über alle K Oberflächensegmente eines Moleküls orthogonalisiert, mathematisch stellt σ_k^\perp somit das Lot von $\tilde{\sigma}_k$ dar. Damit kann Gleichung (2.11) für die Misfit-Energie erweitert werden [16]:

$$\begin{aligned} \bar{E}_{mf}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) &= A_{eff} \bar{e}_{mf}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) \\ &= \frac{1}{2} A_{eff} \alpha_{mf}(\sigma_k + \sigma_l) \left(\sigma_k + \sigma_l + \alpha_{mf}^\perp(\sigma_k^\perp + \sigma_l^\perp) \right). \end{aligned} \quad (2.37)$$

Dabei ist α_{mf}^\perp ein weiterer Misfit-Parameter von COSMO-RS. Die Misfit-Energie wird somit mit zwei unterschiedlichen Deskriptoren für die Abschirmladungsdichte beschrieben, nämlich mit σ_k und σ_k^\perp .

Als weiterer Deskriptor wird das chemische Element des Atoms verwendet, zu welchem ein Oberflächensegment zugehörig ist. Dies erlaubt eine Einführung von elementspezifischen Parametern in COSMO-RS [16].

Dies wird für eine elementspezifische Parametrisierung des Grenzwertes σ_{hb} für Wasserstoffbrückenbindungen verwendet [16]. Der Grenzwert σ_{hb}^d für Wasserstoffbrückenbindungsdonoren wird mit Ausnahme von Wasserstoff auf unendlich gesetzt [16]. Dies führt dazu, dass außer Wasserstoffatome keine weiteren Atome als Wasserstoffbrückenbindungsdonoren agieren können. Auch der Grenzwert σ_{hb}^a für Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren kann auf diese Weise elementspezifisch parametrisiert werden. Gleichung (2.12) wird somit erweitert zu

$$\begin{aligned} \bar{E}_{hb}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) &= A_{eff} e_{hb}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) \\ &= A_{eff} \alpha_{hb} \left(\min(0; \min(\sigma_k, \sigma_l) + \sigma_{hb}^d(e_d)) \right. \\ &\quad \left. \cdot \max(0; \max(\sigma_k, \sigma_l) - \sigma_{hb}^a(e_a)) \right). \end{aligned} \quad (2.38)$$

e_d und e_a symbolisieren das chemische Element des Atoms, welches dem Wasserstoffbrückenbindungsdonor oder -akzeptor zu Grunde liegt.

Wie in Abschnitt 2.2.2.2 beschrieben, wird beim Basis-COSMO-RS angenommen, dass durch den Kontakt der Flächensegmente k und l keine weitere Energieänderung \bar{E}_{vdw} des

Gesamtsystems infolge von van-der-Waals-Wechselwirkungen auftritt. Dabei wird jedoch vernachlässigt, dass van-der-Waals-Wechselwirkungen auf mehrere Arten entstehen können:

- Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen;
- Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem induzierten Dipol;
- Wechselwirkung zwischen zwei induzierten Dipolen (London-Kräfte).

Um dies zu kompensieren, wird auch für die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen zwei Oberflächensegmenten ein Wechselwirkungsterm eingeführt [16]:

$$\bar{E}_{vdw}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) = A_{eff} \bar{e}_{vdw}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) = A_{eff} \alpha_{vdw}(e_k, e_l). \quad (2.39)$$

α_{vdw} ist dabei ein weiterer Parameter von COSMO-RS. Dieser ist abhängig von den chemischen Elementen e_k und e_l der Atome, welche den Oberflächensegmenten k und l zu Grunde liegen. Der van-der-Waals-Parameter α_{vdw} ist wie die Abschirmladungsdichten σ_k und σ_k^\perp ebenfalls räumlich ungerichtet [20]. Die Temperaturabhängigkeit dieses Parameters wird beschrieben mit [20]

$$\alpha_{vdw} = \alpha_{vdw}^0 \frac{T \ln \left(\frac{a_{vdw} + \exp\left(\frac{-b_{vdw}}{RT}\right)}{a_{vdw} + 1} \right)}{T^0 \ln \left(\frac{a_{vdw} + \exp\left(\frac{-b_{vdw}}{RT^0}\right)}{a_{vdw} + 1} \right)}. \quad (2.40)$$

α_{vdw}^0 ist dabei der van-der-Waals-Parameter bei Raumtemperatur $T^0 = 298.15$ K. Mit den beiden Parametern a_{vdw} und b_{vdw} wird wie beim Wasserstoffbrückenbindungsparameter die Temperaturabhängigkeit anhand der Energieerhöhung und der Entropieerniedrigung durch die Bildung einer van-der-Waals-Bindung beschrieben [20].

Die gesamte Energieänderung $\Delta \bar{E}(\vec{d}_k, \vec{d}_l)$, die durch den Kontakt zwischen den zwei Oberflächensegmenten k und l auftritt, berechnet sich also zu

$$\Delta \bar{E}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) = \bar{E}_{mf}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) + \bar{E}_{hb}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) + \bar{E}_{vdw}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) \quad (2.41)$$

oder bezogen auf die effektive Kontaktfläche A_{eff} zu

$$\begin{aligned} \Delta \bar{e}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) &= \frac{\Delta \bar{E}(\vec{d}_k, \vec{d}_l)}{A_{eff}} = \frac{\bar{E}_{mf}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) + \bar{E}_{hb}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) + \bar{E}_{vdw}(\vec{d}_k, \vec{d}_l)}{A_{eff}} \\ &= \bar{e}_{mf}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) + \bar{e}_{hb}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) + \bar{e}_{vdw}(\vec{d}_k, \vec{d}_l). \end{aligned} \quad (2.42)$$

Mit den in diesem Abschnitt dargestellten weiteren Deskriptoren gelingt eine genauere Beschreibung von Flüssigphaseneigenschaften mit COSMO-RS. Es ist wichtig anzumerken, dass mit den weiteren Deskriptoren lediglich kleine Korrekturen an den mit dem Basis-COSMO-RS erzielten Ergebnissen erfolgen [16]. Die Abschirmladungsdichte bleibt somit der wichtigste Deskriptor von COSMO-RS. Deshalb ist es auch zulässig, bei der

qualitativen Betrachtung von Eigenschaften von Molekülen oder Molekülgemischen mit den σ -Profilen der einzelnen Moleküle zu argumentieren.

2.2.2.5 Beschreibung von Gasphaseneigenschaften

Das pseudochemische Potential $\tilde{\mu}_i^g$ von Komponente i in der Gasphase¹⁶ wird mit folgender Gleichung abgeschätzt [20]:

$$\tilde{\mu}_i^g = \bar{E}_i^g - \bar{E}_i^{COSMO} - \alpha_{Ring} N_{Ringi} + \alpha_{Ref}. \quad (2.43)$$

α_{Ring} ist ein Parameter von COSMO-RS für ringförmige Moleküle, N_{Ringi} entspricht der Anzahl an Ringatomen eines Moleküls von Komponente i . α_{Ref} ist ein weiterer Parameter von COSMO-RS. Er stellt die Verbindung her zwischen den beiden in dieser Gleichung verwendeten verschiedenen Referenzzuständen (Gasphase und idealer Leiter). Die molare Energie \bar{E}_i^{COSMO} eines Moleküls im COSMO-Zustand wird bei der quantenchemischen COSMO-Rechnung bestimmt. Die molare Energie \bar{E}_i^g eines Moleküls in der Gasphase muss durch eine separate quantenchemische Berechnung bestimmt werden.

Die beiden Parameter α_{Ring} und α_{Ref} sind temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit wird dabei mit den folgenden Beziehungen beschrieben [20]:

$$\alpha_{Ring} = \alpha_{Ring}^0 - a_{Ring} \left(1 - \frac{T}{T^0}\right), \quad (2.44)$$

$$\alpha_{Ref} = \alpha_{Ref}^0 - a_{Ref} \left(1 - \frac{T}{T^0}\right). \quad (2.45)$$

α_{Ring}^0 und α_{Ref}^0 entsprechen den jeweiligen Parametern bei Raumtemperatur. Mit a_{Ring} und a_{Ref} wird die Temperaturabhängigkeit der Parameter beschrieben.

2.2.2.6 Konformere

Für die COSMO-Rechnung, welche vor einer Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS durchgeführt werden muss, wird, wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, die Geometrie eines Moleküls benötigt. Diese ist jedoch bei vielen Molekülen nicht eindeutig definiert, da Moleküle durch Rotation um Einfachbindungen eine andere räumliche Form einnehmen können, ohne dass sich dabei die Verknüpfung der einzelnen Atome ändert. Moleküle, die durch Rotation um Einfachbindungen ineinander überführbar sind, werden *Konformationsisomere* oder *Konformere* genannt [22].

Die Rotation um eine Einfachbindung wird mit dem sog. *Torsionswinkel* Φ beschrieben. Ein Torsionswinkel ist allgemein der Winkel zwischen zwei Flächen, bei einem Molekül stellt dies einen Winkel zwischen vier Atomen dar. Abbildung 2.10 soll dies verdeutlichen.

¹⁶ Um das pseudochemische Potential in der Gasphase vom pseudochemische Potential in der Flüssigphase zu unterscheiden, wird die Gasphase mit g indiziert. Eine entsprechende Indizierung der Flüssigphase unterbleibt jedoch wie bisher auch.

Darin wird eine Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen betrachtet, wobei sich an jedem der beiden Kohlenstoffatome ein beliebiger Rest R_1 bzw. R_2 befindet. Die beiden weiteren Wasserstoffatome der Kohlenstoffatome sind zum Zwecke der einfacheren Darstellung nicht gezeigt. Jeweils einer der Reste R_1 oder R_2 definiert mit den beiden Kohlenstoffatomen eine Fläche. Der Winkel zwischen diesen beiden Flächen ist der Torsionswinkel Φ_{R_1,R_2} .

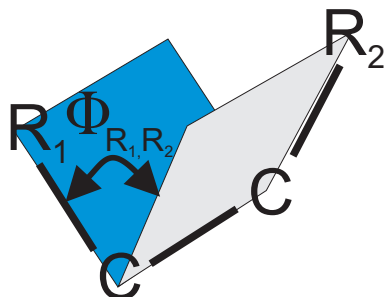


Abbildung 2.10: Veranschaulichung des Torsionswinkel zwischen vier Atomen eines Moleküls.

Die molare Energie \bar{E} eines Moleküls ist abhängig von dessen *Konformation*, d. h. von der Lage der einzelnen Atome des Moleküls zueinander. In Abbildung 2.11 ist qualitativ der Verlauf der molaren Energie von Ethan in Abhängigkeit vom Torsionswinkel $\Phi_{H,H}$ zwischen einem an das Kohlenstoffatom C_1 gebundenen Wasserstoffatom und einem an das Kohlenstoffatom C_2 gebundenen Wasserstoffatom dargestellt¹⁷.

Die molare Energie von Ethan ist dann niedrig, wenn die an das Kohlenstoffatom C_1 gebundenen Wasserstoffatome möglichst weit entfernt von den an das Kohlenstoffatom C_2 gebundenen Wasserstoffatomen sind. Je weiter sich diese Atome durch die Rotation der Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen annähern, desto höher ist die molare Energie des Moleküls. Da Moleküle immer einem Energieminimum zustreben, ist eine Konformation mit niedrigerer Energie günstiger als eine Konformation höherer Energie. Ein Molekül liegt daher zumeist in einer für das Molekül günstigen Konformation vor. Für eine COSMO-RS-Rechnung ist es deshalb ausreichend, lediglich Konformationen eines Moleküls zu betrachten, welche ein Minimum in der molaren Energie aufweisen. Demzufolge muss für Ethan nur eine Konformation betrachtet werden, da die drei Energieminima in Abbildung 2.11 aus Symmetriegründen identisch sind.

Wie auch Ethan besitzt Butan lediglich einen für die Betrachtung von Konformeren relevanten Torsionswinkel. Dies ist der Torsionswinkel zwischen dem Kohlenstoffatom C_1 und dem Kohlenstoffatom C_4 ¹⁸. Zwar existieren im Molekül Butan weitere Torsionswinkel, z. B. zwischen einem Wasserstoffatom, welches an das Kohlenstoffatom C_1 gebunden ist und einem Wasserstoffatom, welches an das Kohlenstoffatom C_2 gebunden ist. Wie

¹⁷ Da es für die nachfolgende Diskussion unerheblich ist, welches der beiden Kohlenstoffatome als C_1 oder C_2 bezeichnet wird, unterbleibt eine gesonderte Kennzeichnung dieser Atome in Abbildung 2.11.

¹⁸ Ähnlich wie beim Beispiel Ethan ist es unerheblich, welches der beiden endständigen Kohlenstoffatome als C_1 oder C_4 bezeichnet wird, deshalb unterbleibt auch in der nachfolgenden Abbildung 2.12 eine gesonderte Kennzeichnung.

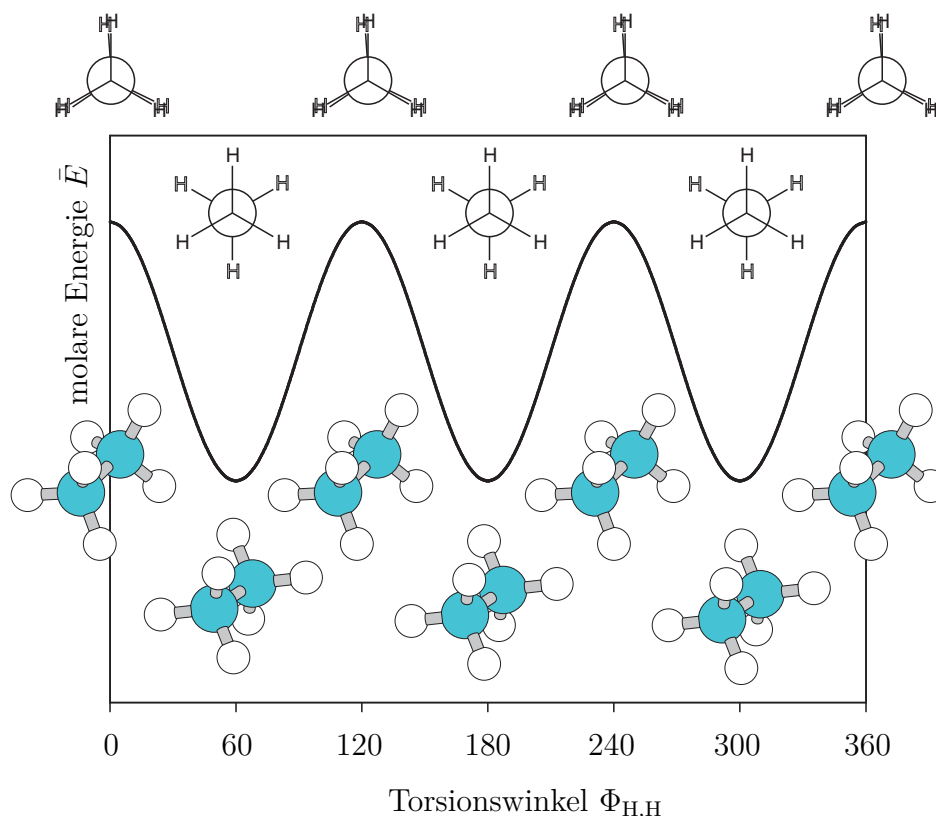


Abbildung 2.11: Qualitative Darstellung der molaren Energie \bar{E} eines Ethanmoleküls in Abhängigkeit des Torsionswinkels $\Phi_{H,H}$ zwischen einem Wasserstoffatom, welches an das Kohlenstoffatom C_1 gebunden ist, und einem Wasserstoffatom, welches an das Kohlenstoffatom C_2 gebunden ist.

aber am Beispiel von Ethan zu sehen ist, liegen diese Winkel aus energetischen Gründen fest und müssen daher für weitere Konformerbetrachtungen nicht berücksichtigt werden. In Abbildung 2.12 ist die molare Energie \bar{E} von Butan abhängig vom Torsionswinkel $\Phi_{C,C}$ zwischen Kohlenstoffatom C_1 und Kohlenstoffatom C_4 zu sehen.

Wie bei Ethan sind auch bei Butan drei Minima der molaren Energie vorhanden. Jedoch ist die molare Energie eines dieser Minima niedriger als die molare Energie der beiden anderen Minima, da es energetisch günstiger ist, wenn die beiden endständigen CH_3 Gruppen möglichst weit voneinander entfernt sind. Die beiden Konformere bei 60 und 300 Grad haben dieselbe Energie, sie sind aus Symmetriegründen äquivalent. Deshalb müssen bei Butan grundsätzlich zwei Konformere berücksichtigt werden¹⁹.

Die verschiedenen Konformere eines Moleküls werden in der sog. *Konformeranalyse* bestimmt. Weist eine Komponente i mehr als eine relevante Konformation auf, so kann dies bei einer COSMO-RS-Rechnung berücksichtigt werden, wenn für die verschiedenen Konformere gesonderte COSMO-Rechnungen durchgeführt werden. Bei der Verwendung von Gleichung (2.26) oder Gleichung (2.34) wird dann jedes Konformer als separates Molekül betrachtet und der Molanteil x_i wird für jedes Konformer m mit dem Anteil π_m

¹⁹ Für eine weiterführende Diskussion, welche Konformere bei einer Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS tatsächlich berücksichtigt werden müssen, siehe Klamt [16].

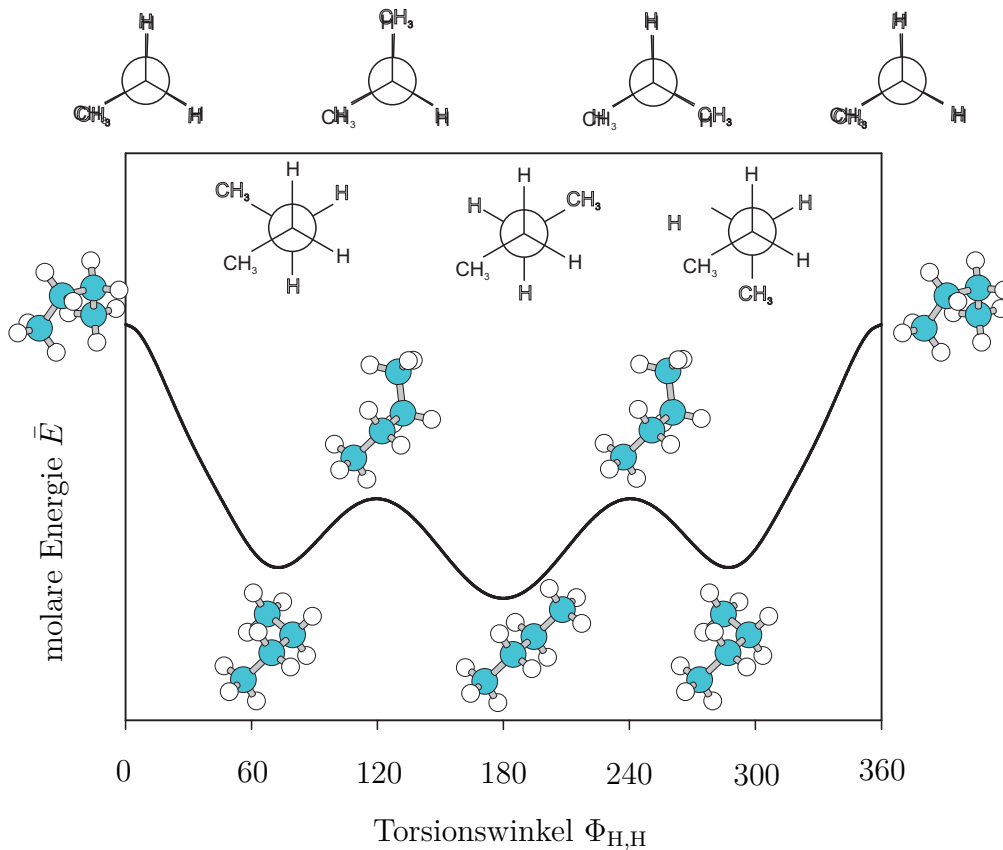


Abbildung 2.12: Qualitative Darstellung der molaren Energie \bar{E} eines Butanmoleküls in Abhängigkeit des Torsionswinkels $\Phi_{C,C}$ zwischen den beiden endständigen Kohlenstoffatomen.

dieses Konformers an Komponente i multipliziert. Dieser Anteil kann berechnet werden mit [16]

$$\pi_m = \frac{\omega_m \exp\left(-\frac{\bar{E}_m^{COSMO} - \bar{E}_{min}^{COSMO} + \tilde{\mu}_m}{RT}\right)}{\sum_{n=1}^M \left(\omega_n \exp\left(-\frac{\bar{E}_n^{COSMO} - \bar{E}_{min}^{COSMO} + \tilde{\mu}_n}{RT}\right)\right)}. \quad (2.46)$$

Summiert wird über alle M Konformere einer Komponente. \bar{E}_{min}^{COSMO} ist die molare COSMO-Energie des Konformers mit der geringsten Energie. Die Multiplizität ω_m berücksichtigt, dass einige Konformere aus Symmetriegründen gehäuft auftreten können, dies ist auch in Abbildung 2.12 am Beispiel von Butan zu sehen.

Der Anteil π_m eines Konformers an Komponente i hat keinen festen Wert, er ist abhängig von der betrachteten Phase und für die Flüssigphase auch von den wechselwirkenden Komponenten. Dies führt dazu, dass bestimmte Konformere in einer Lösung abhängig von den Wechselwirkungspartnern stabilisiert oder destabilisiert werden [16, 23].

Werden für eine Komponente mehrere Konformere verwendet, so wird das pseudochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ von Komponente i berechnet mit

$$\tilde{\mu}_i = -\bar{R}T \ln \left(\sum_{m=1}^M \left(\omega_m \exp \left(-\frac{\bar{E}_m^{COSMO} - \bar{E}_{min}^{COSMO} + \tilde{\mu}_m}{\bar{R}T} \right) \right) \right). \quad (2.47)$$

Summiert wird über alle M Konformere einer Komponente. $\tilde{\mu}_m$ stellt das pseudochemische Potential von Konformer m dar, welches mit Gleichung (2.33) zusammen mit Gleichung (2.30) und Gleichung (2.35) berechnet wird.

2.2.2.7 Zusammenfassung von COSMO-RS

COSMO-RS kombiniert zur Stoffdatenberechnung quantenchemische Berechnungen mit statistischer Thermodynamik von wechselwirkenden Flächensegmenten. Hierfür wird die Geometrie der Moleküle aller Komponenten benötigt, welche bei der Stoffdatenberechnung berücksichtigt werden sollen. Bei der quantenchemischen COSMO-Rechnung wird die Geometrie und Energie eines Moleküls im idealen Leiter sowie die Abschirmladungsdichte auf der Moleküloberfläche bestimmt. Besitzt ein Molekül mehrere relevante Konformere, so können diese in die Stoffdatenberechnung mit einbezogen werden, wenn für jedes Konformer eine gesonderte COSMO-Rechnung erfolgt.

Bei der statistischen Thermodynamik von COSMO-RS wird die gesamte 3D-Information der Moleküle, welche nach der COSMO-Rechnung noch verfügbar ist, verworfen. Neben den Parametern von COSMO-RS wird für eine Stoffdatenberechnung mit dem Basis-COSMO-RS lediglich das σ -Profil jeder betrachteten Komponente benötigt. Wird das verfeinerte COSMO-RS verwendet, so werden neben dem σ -Profil weitere Deskriptoren benötigt, diese sind jedoch wie auch die Abschirmladungsdichte räumlich ungerichtet, sodass auch hier keine 3D-Information der Moleküle benötigt wird. Mit der Einführung weiterer Deskriptoren gelingt eine genauere Beschreibung von Flüssigphaseneigenschaften. Jedoch bleibt auch nach der Einführung dieser Deskriptoren die Abschirmladungsdichte der wichtigste Deskriptor von COSMO-RS.

Für eine COSMO-RS-Rechnung werden verschiedene Parameter benötigt. Diese sind für das verfeinerte COSMO-RS in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Viele dieser Parameter können aus theoretischen Überlegungen abgeleitet werden, siehe hierzu Klamt [16]. Um jedoch eine erhöhte Genauigkeit zu erzielen, werden diese dennoch zumeist an experimentelle Stoffdaten angepasst.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der beim verfeinerten COSMO-RS verwendeten Parameter.

Allgemeine Parameter	
A_{eff}	effektive Kontaktfläche
R_{av}	Radius zur Mittelung der Abschirmladungsdichten
α_{mf}	Misfit-Parameter
α_{mf}^{\perp}	Misfit-Parameter
α_{hb}^0	Wasserstoffbrückenbindungsparameter bei Raumtemperatur T^0
α_{Ring}^0	Korrekturfaktor für ringförmige Moleküle bei Raumtemperatur T^0
α_{Ref}^0	Korrekturfaktor für verschiedene Referenzzustände bei Raumtemperatur T^0
λ_0	Parameter zur Berechnung des kombinatorischen Anteils des pseudochemischen Potentials
λ_1	Parameter zur Berechnung des kombinatorischen Anteils des pseudochemischen Potentials
λ_2	Parameter zur Berechnung des kombinatorischen Anteils des pseudochemischen Potentials
Allgemeine Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit	
a_{hb}	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffbrückenbindungsparameters
b_{hb}	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffbrückenbindungsparameters
a_{vdw}	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des van-der-Waals-Parameters
b_{vdw}	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des van-der-Waals-Parameters
a_{Ring}	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Korrekturfaktor für ringförmige Moleküle
a_{Ref}	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Korrekturfaktor für verschiedene Referenzzustände
Elementspezifische Parameter	
$\alpha_{vdw}^0(e_k, e_l)$	van-der-Waals-Parameter bei Raumtemperatur T^0 , abhängig von den chemischen Elementen e_k und e_l der Atome, welche den Oberflächensegmenten k und l zu Grunde liegen
$\sigma_{hb}^a(e)$	Akzeptorgrenzwert für Wasserstoffbrückenbindungen für ein Oberflächensegment, welchem ein Atom des Elements e zu Grunde liegt
$\sigma_{hb}^d(e)$	Donorgrenzwert für Wasserstoffbrückenbindungen für ein Oberflächensegment, welchem ein Atom des Elements e zu Grunde liegt

3 COSMOtherm

In diesem Kapitel wird die Software `COSMOtherm` beschrieben. In `COSMOtherm` ist die Methode COSMO-RS implementiert. `COSMOtherm` wird für alle COSMO-RS-Rechnungen verwendet, welche für diese Arbeit durchgeführt werden. Dabei wird durchgehend das in Abschnitt 2.2.2.4 dargestellte verfeinerte COSMO-RS verwendet.

In diesem Kapitel werden insbesondere die Aspekte und Funktionalitäten von `COSMOtherm` beleuchtet, welche für die Durchführung der Berechnungen für diese Arbeit relevant sind. In Abschnitt 3.1 wird auf die Details einer der COSMO-RS-Rechnung mit `COSMOtherm` vorausgehenden quantenchemischen COSMO-Rechnung eingegangen, außerdem wird die für alle COSMO-RS-Rechnungen verwendete Parametrisierung vorgestellt. Abschnitt 3.2 beschreibt die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks p_{si} einer Komponente mit `COSMOtherm`. In Abschnitt 3.3 wird die Berechnung der Löslichkeit eines Gases in einem Waschmittel mit `COSMOtherm` beschrieben. Abschließend wird in Abschnitt 3.4 das Konzept der COSMO-Metafiles vorgestellt.

3.1 COSMO-Rechnung und Parametrisierung

Für die quantenchemische COSMO-Rechnung muss die Startgeometrie der Moleküle der betrachteten Komponenten definiert werden. Dies erfolgt im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit einer Vorooptimierung der Molekülgeometrie mit einer molekülmechanischen Methode mit `HyperChem Professional`. Im Anschluss daran erfolgt eine Konformeranalyse und die COSMO-Rechnung mit `COSMOconf` in Kombination mit `TURBOMOLE`¹. Die COSMO-Rechnung erfolgt dabei mit einer DFT-Methode mit dem DFT Funktional B88-PW86 [24, 25] mit einem Tripel-Zeta Valenz Basissatz mit Polarisationsfunktion (def-TZVP) und RI-Näherung [26, 27]. Die Ergebnisse einer COSMO-Rechnung werden in einer COSMO-Datei gespeichert, darin sind alle benötigten Daten für eine COSMO-RS-Rechnung mit `COSMOtherm` enthalten.

Bei einer COSMO-RS-Rechnung mit `COSMOtherm` können verschiedene Parametrisierungen gewählt werden. Die Parametrisierung ist dabei abhängig von der quantenchemischen Methode, die bei der COSMO-Rechnung verwendet wird. Mit der Parametrisierung werden die in Abschnitt 2.2 dargestellten Parameter von COSMO-RS festgelegt. Diese werden an experimentelle Stoffdaten angepasst. Hierfür werden Größen wie Henry-Koeffizienten, Sättigungsdampfdrücke und verschiedene Verteilungskoeffizienten verwendet [5, 8, 19, 28]. Für sämtliche für diese Arbeit durchgeführten COSMO-RS-Rechnungen mit `COSMOtherm` wird die Parametrisierung `BP_TZVP_C30_1201` verwendet.

¹ Abweichend hierzu erfolgt die Konformeranalyse für die in Kapitel 6 verwendeten Komponenten mit `HyperChem Professional`, die COSMO-Rechnung erfolgt dabei ebenfalls mit `TURBOMOLE`.

3.2 Sättigungsdampfdruck

Der Sättigungsdampfdruck p_{si} von Komponente i kann mit COSMOtherm auf zwei verschiedene Arten berücksichtigt werden. Zum einen kann, wie in Abschnitt 3.2.1 dargestellt, eine Berechnung mit der Methode COSMO-RS erfolgen. Zum anderen ist eine Verwendung experimenteller Stoffdaten für den Sättigungsdampfdruck möglich, indem diese direkt oder in Form von Korrelationsgleichungen zur Verfügung gestellt werden. Dies wird in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Die Verwendung experimenteller Stoffdaten führt dabei zu höherer Genauigkeit verglichen mit COSMO-RS [20].

3.2.1 Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks mit COSMO-RS

COSMOtherm erlaubt die Berechnung eines Sättigungsdampfdrucks p_s mit COSMO-RS für Reinstoffe und Gemische². Der Sättigungsdampfdruck p_s wird dabei mit folgender Gleichung bestimmt [20]:

$$p_s = \sum_{i=1}^I p_{i s}. \quad (3.1)$$

$p_{i s}$ entspricht dem sog. *partiellen Sättigungsdampfdruck* von Komponente i , summiert wird über alle I Komponenten. Wird bei der Berechnung des Sättigungsdampfdrucks ein Reinstoff betrachtet, so folgt

$$p_s = p_{i s} = p_{si}. \quad (3.2)$$

Der partielle Sättigungsdampfdruck $p_{i s}$ einer Komponente wird mit COSMOtherm mit nachfolgender Gleichung bestimmt [20]:

$$\frac{p_{i s}}{1 \text{ bar}} = \exp\left(-\frac{\tilde{\mu}_i^g - \tilde{\mu}_i}{\bar{R} T}\right). \quad (3.3)$$

Dabei ist $\tilde{\mu}_i^g$ das pseudochemische Potential von Komponente i in der Gasphase und $\tilde{\mu}_i$ das pseudochemische Potential von Komponente i in der Flüssigphase, diese beiden Größen werden gemäß Abschnitt 2.2 nach Gleichung (2.43) bzw. Gleichung (2.33) berechnet. Die Flüssigphase und die Gasphase können dabei Reinstoffe oder ein Gemische sein. \bar{R} stellt die ideale Gaskonstante dar, T die absolute Temperatur.

² Der Begriff Sättigungsdampfdruck wird in dieser Arbeit grundsätzlich nur für die Reinstoffgröße verwendet. Da innerhalb von COSMOtherm [20] die Bezeichnung *vapor pressure* jedoch auch für Gemische verwendet wird, wird in diesem Abschnitt ebenfalls mit dieser Nomenklatur gearbeitet.

3.2.2 Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks mit experimentellen Stoffdaten

COSMOtherm bietet zur Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks mit experimentellen Stoffdaten mehrere Möglichkeiten an. Diese sind

- die Verwendung von Korrelationsgleichungen,
- die Vorgabe dreier Wertepaare für den Sättigungsdampfdruck sowie
- die Vorgabe eines festen Wertes für den Sättigungsdampfdruck.

Mit COSMOtherm können vier Korrelationsgleichungen zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks p_{si} einer Komponente i verwendet werden³ [20]:

- Wagner-Gleichung:

$$\ln(p_{si}) = \ln(A_i) + \frac{1}{1-\tau} \left(C_i \tau + D_i \tau^{1.5} + E_i \tau^3 + F_i \tau^6 \right) \quad (3.4)$$

mit $\tau = 1 - \frac{T}{B_i}$.

- Antoine-Gleichung:

$$\ln(p_{si}) = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}. \quad (3.5)$$

- Spezielle Antoine-Gleichung:

$$\log(p_{si}) = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}. \quad (3.6)$$

- Erweiterte Antoine-Gleichung:

$$\ln(p_{si}) = A_i + \frac{B_i}{T + C_i} + D_i T + E_i \ln(T) + F_i T^{G_i}. \quad (3.7)$$

Alle Gleichungen sind in der verwendeten Form Zahlenwertgleichungen. Somit muss bei der Bereitstellung der Koeffizienten (A_i , B_i , C_i , D_i , E_i , F_i , G_i) für diese Gleichungen darauf geachtet werden, dass die Koeffizienten passend zu den Einheiten sind, die innerhalb der jeweiligen Gleichung verwendet werden. Bei der Wagner-Gleichung entspricht der Parameter A_i dem kritischen Druck p_k und der Parameter B_i der kritischen Temperatur T_k der jeweiligen Komponente.

Werden drei Wertepaare für den Sättigungsdampfdruck p_{si} einer Komponente i (mit der zugehörigen Temperatur T) vorgegeben, so berechnet COSMOtherm damit die Parameter für die Antoine-Gleichung (siehe Gleichung (3.5)). Gleichung (3.5) kann dann zusammen mit diesen Parametern für verschiedene Temperaturen verwendet werden.

³ Nachfolgend werden die Gleichungen entsprechend der Nomenklatur innerhalb von COSMOtherm benannt.

Wird ein fester Wert für den Sättigungsdampfdruck p_{si} von Komponente i angegeben, so wird dieser vorgegebene Wert für alle weiteren Berechnungen verwendet. Die Vorgabe eines festen Wertes für den Sättigungsdampfdruck ist daher nur sinnvoll, wenn die damit durchgeführten Berechnungen bei der Temperatur T , für welche der vorgegebene Sättigungsdampfdruck gültig ist, erfolgen.

3.3 Berechnung der Löslichkeit von Gasen

Die Berechnung der Löslichkeit des Gases i in einem Waschmittel j kann mit COSMOtherm auf verschiedene Arten erfolgen:

- Berechnung des Henry-Koeffizienten $H_{i,j}$ des Gases i im Waschmittel j , siehe hierzu Abschnitt 3.3.1;
- Berechnung des Molanteils x_i des gelösten Gases im Waschmittel, die sog. *Gaslöslichkeit*, siehe hierzu Abschnitt 3.3.2;
- Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts (VLE) zwischen gelöstem Gas und Waschmittel, siehe hierzu Abschnitt 3.3.3.

Das Waschmittel kann dabei ein Reinstoff oder ein Gemisch bestehend aus beliebig vielen Komponenten sein.

3.3.1 Berechnung des Henry-Koeffizienten $H_{i,j}$

Mit COSMOtherm kann der Henry-Koeffizient $H_{i,j}$ für die Löslichkeit eines Gases i in einem Waschmittel j berechnet werden mit [20]

$$H_{i,j} = \gamma_i^\infty p_{si}. \quad (3.8)$$

Dabei ist γ_i^∞ der Aktivitätskoeffizient des gelösten Gases i bei unendlicher Verdünnung im Waschmittel j . Der Aktivitätskoeffizient γ_i^∞ bei unendlicher Verdünnung wird mit COSMOtherm gemäß folgender Gleichung berechnet [20]:

$$\gamma_i^\infty = \frac{\tilde{\mu}_i^\infty - \tilde{\mu}_{0i}}{RT}. \quad (3.9)$$

Dabei ist $\tilde{\mu}_i^\infty$ das pseudochemische Potential von Komponente i bei unendlicher Verdünnung und $\tilde{\mu}_{0i}$ das pseudochemische Potential von Komponente i als Reinstoff. Zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks p_{si} siehe Abschnitt 3.2. Der Molanteil x_i des gelösten Gases im Waschmittel kann dann mit dem Henryschen Gesetz mit Gleichung (2.10) berechnet werden.

Gleichung (3.8) zur Berechnung des Henry-Koeffizienten $H_{i,j}$ gilt nur für ideale Gase bei mäßigen Drücken. Das Henryschen Gesetz mit Gleichung (2.10) folgt aus dem verallgemeinerten Henryschen Gesetz, wie in Abschnitt 2.1 dargestellt, mit der Annahme, dass das Gas i nur in geringem Maße im Waschmittel j löslich ist und damit der Zustand

des Gases i im Waschmittel j mit dem Zustand der unendlichen Verdünnung beschrieben werden kann. Des Weiteren wird die Gasphase als ideal betrachtet.

3.3.2 Berechnung der Gaslöslichkeit

Mit COSMOtherm kann bei gegebenem Partialdruck p_i des Gases i und gegebener Temperatur T der Molanteil x_i des gelösten Gases im Waschmittel, die sog. *Gaslöslichkeit*, berechnet werden. Für die Berechnung wird die Gaslöslichkeit x_i geschätzt und so lange variiert, bis die Bedingung

$$p_i = y_i p = x_i \gamma_i p_{si} \quad (3.10)$$

hinreichend genau erfüllt ist [20]. y_i stellt den Molanteil von Komponente i in der Gasphase dar, p den Druck im betrachteten System. Abbildung 3.1 veranschaulicht den Ablauf dieser Berechnung.

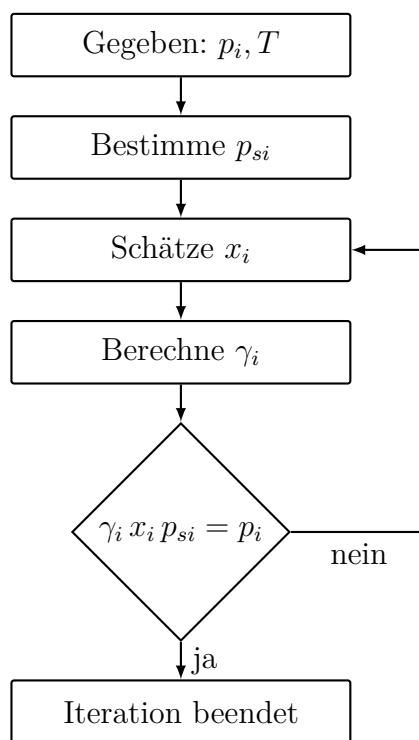


Abbildung 3.1: Iterationsschema für die Berechnung der Gaslöslichkeit x_i mit COSMOtherm.

Der Aktivitätskoeffizient γ_i wird mit COSMOtherm gemäß folgender Gleichung bestimmt [20]:

$$\gamma_i = \frac{\tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_{0i}}{\bar{R}T}. \quad (3.11)$$

Für die Berechnung der Gaslöslichkeit x_i muss der Partialdruck p_i von Komponente i in der Gasphase vorgegeben werden. Geht man von einem nicht flüchtigen Waschmittel aus, so ist der Partialdruck p_i gleich dem Druck des betrachteten Systems p .

Gleichung (3.10) stellt, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, das erweiterte Raoult'sche Gesetz dar. Es folgt aus dem verallgemeinerten Raoult'schen Gesetz mit der Annahmen, dass sich die Gasphase ideal verhält und die Poynting-Korrektur vernachlässigt werden kann.

3.3.3 Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts

COSMOtherm erlaubt die Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts. Dabei wird für ein Gemisch bestehend aus zwei oder drei Komponenten für den gesamten Konzentrationsbereich das Gas-Flüssig-Gleichgewicht berechnet (der Konzentrationsbereich wird dafür in diskrete Schritte unterteilt). Weiter ist eine Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts für Gemische, welche aus mehr als drei Komponenten bestehen, möglich. Hierbei erfolgt die Berechnung für einen vorgegebenen Teilbereich hinsichtlich der Zusammensetzung des Gemisches.

Die Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts erfolgt mit folgender Gleichung [20]:

$$p = \sum_{i=1}^I x_i \gamma_i p_{si}. \quad (3.12)$$

Die Summe erstreckt sich dabei über sämtliche im Gemisch befindlichen I Komponenten. Die Aktivitätskoeffizienten aller Komponenten werden gemäß Gleichung (3.11) berechnet.

Bei der Verwendung von Gleichung (3.12) gelten dieselben Annahmen wie bei der Berechnung der Gaslöslichkeit x_i , d. h. es wird angenommen, dass sich die Gasphase ideal verhält und die Poynting-Korrektur vernachlässigt werden kann.

3.4 COSMO-Metafiles

Das Konzept der COSMO-Metafiles stellt eine Erweiterung von COSMO-RS dar, welche zusammen mit COSMOtherm verwendet werden kann. Mit COSMO-Metafiles ist es möglich, Moleküle einer Komponente aus beliebigen Molekülfragmenten zusammensetzen um damit eine Stoffdatenberechnung durchzuführen.

Zunächst wird in Abschnitt 3.4.1 das Konzept der Gewichtung von Atomen in COSMOtherm erläutert. Anschließend erfolgt in Abschnitt 3.4.2 eine Erläuterung des Konzepts der COSMO-Metafiles, welches auf das Konzept der Gewichtung von Atomen aufbaut. Abschließend erfolgt in Abschnitt 3.4.3 eine kurze qualitative Diskussion des Fehlers, der aus der Verwendung von COSMO-Metafiles resultiert.

3.4.1 Gewichtung von Atomen

Im Normalfall werden bei einer COSMO-RS-Rechnung mit `COSMOtherm` alle Atome eines Moleküls sowie die dazu gehörenden Oberflächensegmente mit ihrer Abschirmladungsdichte σ_k^* und weiteren Eigenschaften, wie z. B. das Element eines jeweiligen Atoms, siehe Abschnitt 2.2, miteinbezogen. Dies entspricht einer Gewichtung eines jeden Atoms eines Moleküls mit dem Faktor eins. Mit dem Konzept zur Gewichtung von Atomen können einzelne Atome inklusive deren Oberflächensegmente auch mit einem anderen beliebigen Faktor gewichtet werden [20]. So kann z. B. verhindert werden, dass einzelne Atome in eine COSMO-RS-Rechnung einfließen, indem die Gewichtung dieser Atome auf den Wert null gesetzt wird.

Durch das Konzept der Gewichtung von Atomen kann für große Moleküle, welche teilweise aus mehreren gleichen Molekülfragmenten aufgebaut sind, die COSMO-Rechnung, welche, wie in Abschnitt 2.2 dargestellt, Voraussetzung für eine nachfolgende COSMO-RS-Rechnung ist, verkürzt werden [20]. In Abbildung 3.2 ist links ein Molekül der Komponente 1,2,3-Propantriyl-tributanoat, ein Triglycerid, welches durch Veresterung von Glycerol und Butansäure entsteht, zu sehen.

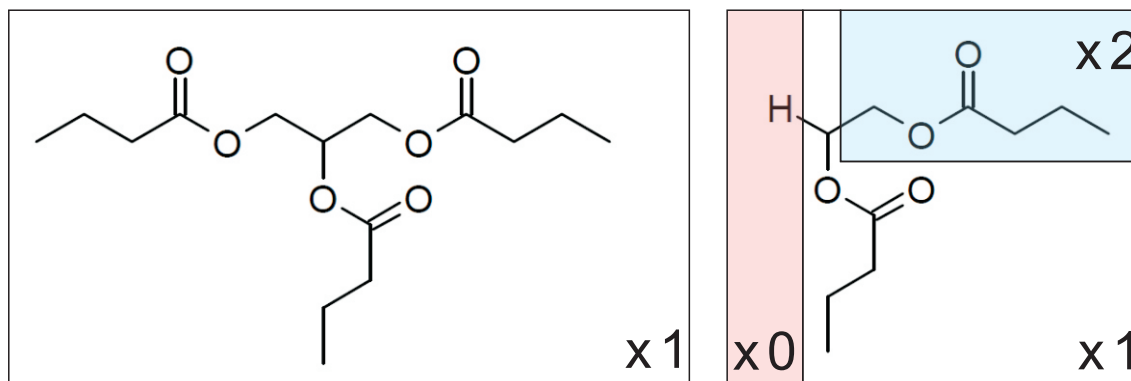


Abbildung 3.2: Veranschaulichung des Konzepts der Gewichtung von Atomen für eine verkürzte COSMO-Rechnung anhand der Komponente 1,2,3-Propantriyl-tributanoat.
 Links: Skelettformel von 1,2,3-Propantriyl-tributanoat.
 Rechts: Veränderte Skelettformel von 1,2,3-Propantriyl-tributanoat, ein Butansäuremethylesterrest wird durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Durch richtige Gewichtung der einzelnen Atome des veränderten Moleküls ist ein Nachbilden von 1,2,3-Propantriyl-tributanoat möglich. Die dafür notwendige Gewichtung ist jeweils angegeben.

1,2,3-Propantriyl-tributanoat beinhaltet zweimal den gleichen Butansäuremethylesterrest. Die COSMO-Rechnung kann daher für ein Molekül erfolgen, bei welchem ein Butansäuremethylesterrest durch ein Wasserstoff-Atom ersetzt wird. Wird in der COSMO-RS-Rechnung mit `COSMOtherm` dieser Ersatzwasserstoff mit null gewichtet und die Atome des Butansäuremethylesterrests mit zwei, während alle übrigen Atome mit eins gewichtet werden, so wird ein 1,2,3-Propantriyl-tributanoatmolekül mit Hilfe eines einfacher aufgebauten Moleküls nachgebildet. Abbildung 3.2 veranschaulicht dieses

Vorgehen. In Abbildung 3.3 sind die σ -Profile von 1,2,3-Propantriyl-tributanoat und des nachgebildeten 1,2,3-Propantriyl-tributanoatmoleküls zu sehen⁴. Man erkennt, dass sich die beiden σ -Profile nur sehr wenig voneinander unterscheiden.

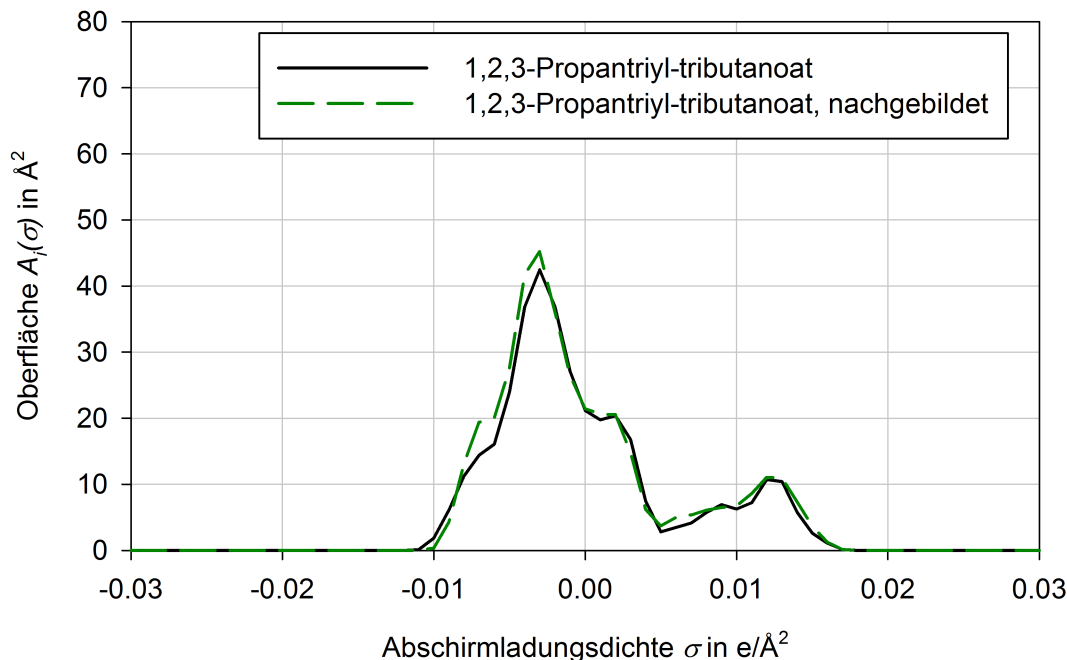


Abbildung 3.3: σ -Profil von 1,2,3-Propantriyl-tributanoat.

Mit dem Konzept der Gewichtung von Atomen ist es auch möglich, die Anzahl von Repe-
toreinheiten in Molekülen künstlich zu erhöhen. So kann beispielsweise die Komponente
2,5,8,11-Tetraoxadodecan (Summenformel $C_8H_{18}O_4 = H_3C-[O-CH_2-CH_2]_3-O-CH_3$),
ein Polyethylenglycoldimethylether, mit Hilfe der Komponente 1,2-Dimethoxyethan
(Summenformel $C_4H_{10}O_2 = H_3C-[O-CH_2-CH_2]_1-O-CH_3$), einem weiteren Polyethyl-
englycoldimethylether, nachgebildet werden, indem alle Atome der Repetiereinheit
dreifach gewichtet werden. Auch dies verkürzt die COSMO-Rechnung, da diese damit
nur für ein 1,2-Dimethoxyethanmolekül durchgeführt werden muss. Abbildung 3.4
veranschaulicht dieses Vorgehen. In Abbildung 3.5 sind die σ -Profile eines 2,5,8,11-
Tetraoxadodecanmoleküls und des mit Hilfe von 1,2-Dimethoxyethan nachgebildeten
2,5,8,11-Tetraoxadodecanmoleküls zu sehen. Man erkennt, dass sich die beiden σ -Profile
wiederum nur sehr wenig voneinander unterscheiden.

Das Konzept der Gewichtung von Atomen stellt hinsichtlich der theoretischen Grundla-
gen von COSMO-RS keine Näherung dar [20]. Jedoch muss bei der verkürzten COSMO-
Rechnung darauf geachtet werden, dass das dabei verwendete Molekül zur Nachbildung

⁴ Wird nicht das Basis-COSMO-RS sondern das verfeinerte COSMO-RS verwendet, so werden,
wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, neben der Abschirmladungsdichte weitere Deskriptoren zur
Beschreibung des Wechselwirkungsverhaltens von verschiedenen Molekülen verwendet. Da aber auch
bei der Verwendung von weiteren Deskriptoren die Abschirmladungsdichte weiterhin der wichtigste
Deskriptor von COSMO-RS ist (siehe Abschnitt 2.2) und außerdem die weiteren Deskriptoren bei
einem korrekt nachgebildeten Molekül dieselben sind wie bei einem standardmäßig erstellten, d. h.
nicht aus Molekülfragmenten zusammengesetzten, Molekül, erfolgt die anschließende Diskussion
anhand der σ -Profile der jeweiligen Komponenten.

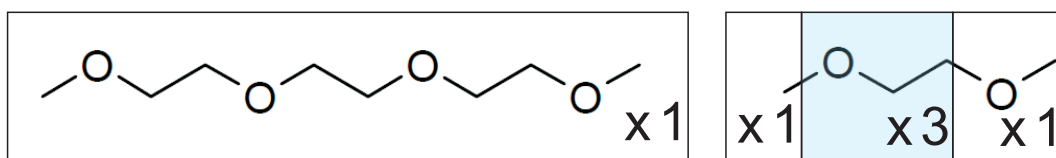


Abbildung 3.4: Veranschaulichung des Konzepts der Gewichtung von Atomen für eine verkürzte COSMO-Rechnung anhand der Komponente 2,5,8,11-Tetraoxadodecan.
 Links: Skelettformel von 2,5,8,11-Tetraoxadodecan.
 Rechts: Skelettformel von 1,2-Dimethoxyethan. Durch die richtige Gewichtung der Atome der Repetiereinheit von 1,2-Dimethoxyethan ist ein Nachbilden von 2,5,8,11-Tetraoxadodecan möglich. Die dafür notwendige Gewichtung ist jeweils angegeben.

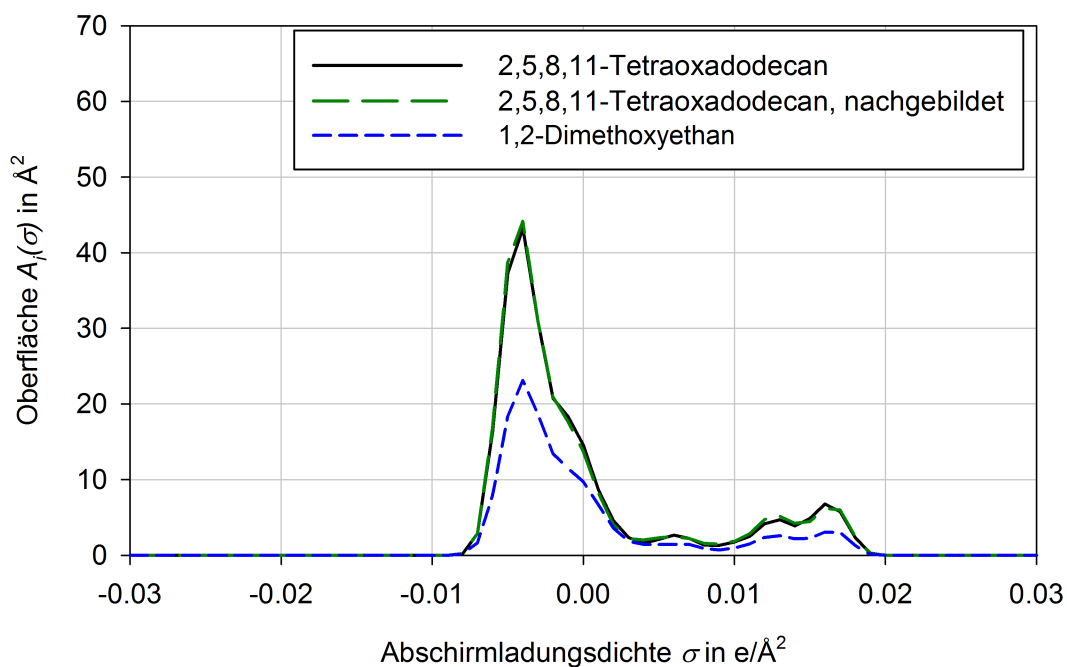


Abbildung 3.5: σ -Profil von 2,5,8,11-Tetraoxadodecan. Zusätzlich ist das σ -Profil eines 1,2-Dimethoxyethan Moleküls angegeben, welches zur Nachbildung von 2,5,8,11-Tetraoxadodecan verwendet wird.

des gewünschten Moleküls geeignet ist. Wird z. B. bei der COSMO-Rechnung des in Abbildung 3.2 dargestellten Beispiels anstelle des Wasserstoffatoms ein Chloratom als Ersatz für einen Butansäuremethylesterrest verwendet, wie in Abbildung 3.6 veranschaulicht, so führt der induktive Effekt des Chloratoms auf den Rest des Moleküls zu einer geänderten Elektronendichte und damit auch zu einem geänderten σ -Profil. Auch durch eine passende Gewichtung der einzelnen Atome entsteht bei der Nachbildung von 1,2,3-Propantriyl-tributanoat eine Ungenauigkeit. Abbildung 3.7 veranschaulicht diese Problematik. Des Weiteren kann das Weglassen von einigen Teilen eines Moleküls dazu führen, dass bei einer Konformeranalyse nicht alle für eine COSMO-RS-Rechnung relevanten Konformere gefunden werden.

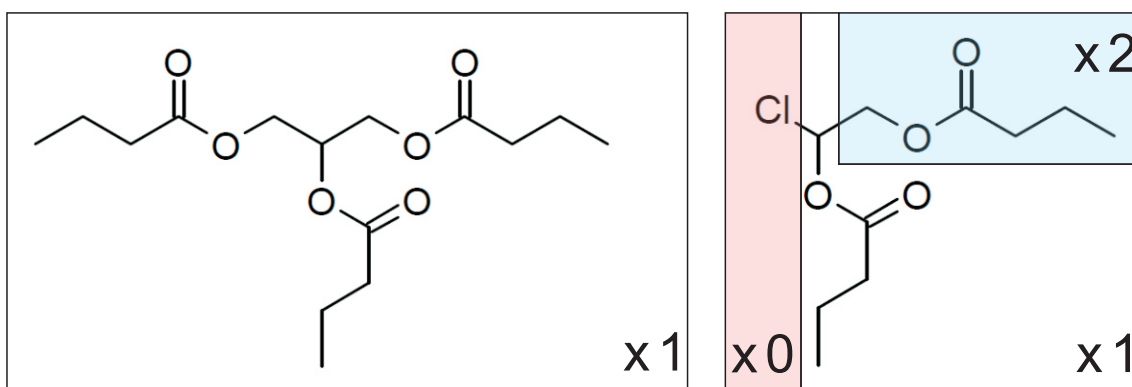


Abbildung 3.6: Veranschaulichung einer fehlerhaften Nachbildung von 1,2,3-Propantriyl-tributanoat mit Hilfe eines unpassenden Moleküls. Der induktive Effekt des Chloratoms auf den Rest des Moleküls führt zu einer geänderten Elektronendichte und damit auch zu einem geänderten σ -Profil.

3.4.2 COSMO-Metafiles

Das Konzept der COSMO-Metafiles erweitert das Konzept der Gewichtung von Atomen (siehe Abschnitt 3.4.1). Mit COSMO-Metafiles können Moleküle aus einzelnen Molekülfragmenten zusammengesetzt werden [20]. Die dabei verwendeten Molekülfragmente können von verschiedenen Molekülen stammen.

Abbildung 3.8 verdeutlicht dieses Prinzip. Hier wird gezeigt, wie mit einem CH_2OH Fragment von Ethanol und einem C_2H_5 Fragment von Propan ein Molekül der Komponente Propan-1-ol nachgebildet wird. Hierzu werden die für die Nachbildung benötigten Atome mit einem Gewichtungsfaktor von eins gewichtet, die nicht benötigten Atome mit einem Gewichtungsfaktor von null.

Die Molekülfragmente, welche zur Konstruktion der verschiedenen Moleküle verwendet werden, können prinzipiell frei gewählt werden. Jedoch sind die mit COSMO-Metafiles erzielten Ergebnisse stark von einer geeigneten Wahl der Molekülfragmente abhängig [20]. So sollen keine funktionellen Gruppen getrennt werden, außerdem sollen keine einzelnen Atome als Molekülfragmente verwendet werden [20].

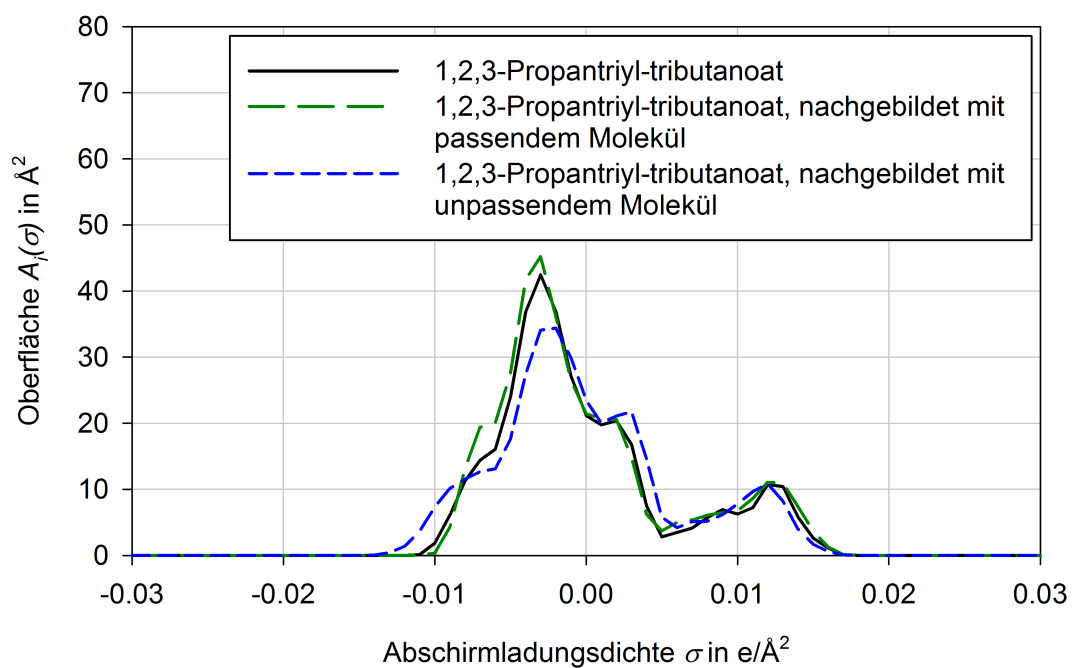


Abbildung 3.7: σ -Profil von 1,2,3-Propantriyl-tributanoat. Das σ -Profil, welches mit dem ungeeigneten Molekül nachgebildet wird, unterscheidet sich deutlich vom eigentlichen σ -Profil von 1,2,3-Propantriyl-tributanoat.

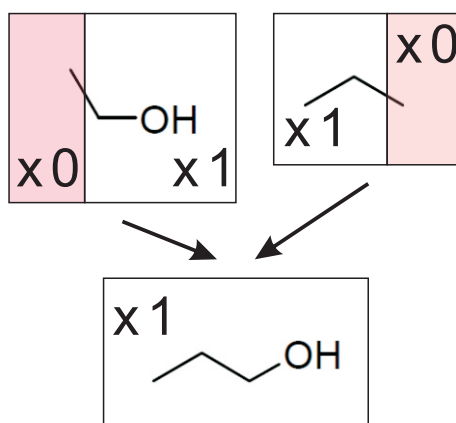


Abbildung 3.8: Veranschaulichung des Konzepts der COSMO-Metafiles.

Abbildung 3.9 veranschaulicht die Wahl von geeigneten Molekülfragmenten anhand des σ -Profils des oben genannten Beispiels Propan-1-ol. Bei einer geeigneten Wahl der Molekülfragmente wird, wie oben im Zusammenhang mit Abbildung 3.8 beschrieben, ein C_2H_5 Fragment von Propan mit einem CH_2OH Fragment von Ethanol kombiniert. Das sich daraus ergebende σ -Profil ist dem σ -Profil von Propan-1-ol, welches mit einer COSMO-Rechnung ermittelt wird, sehr ähnlich.

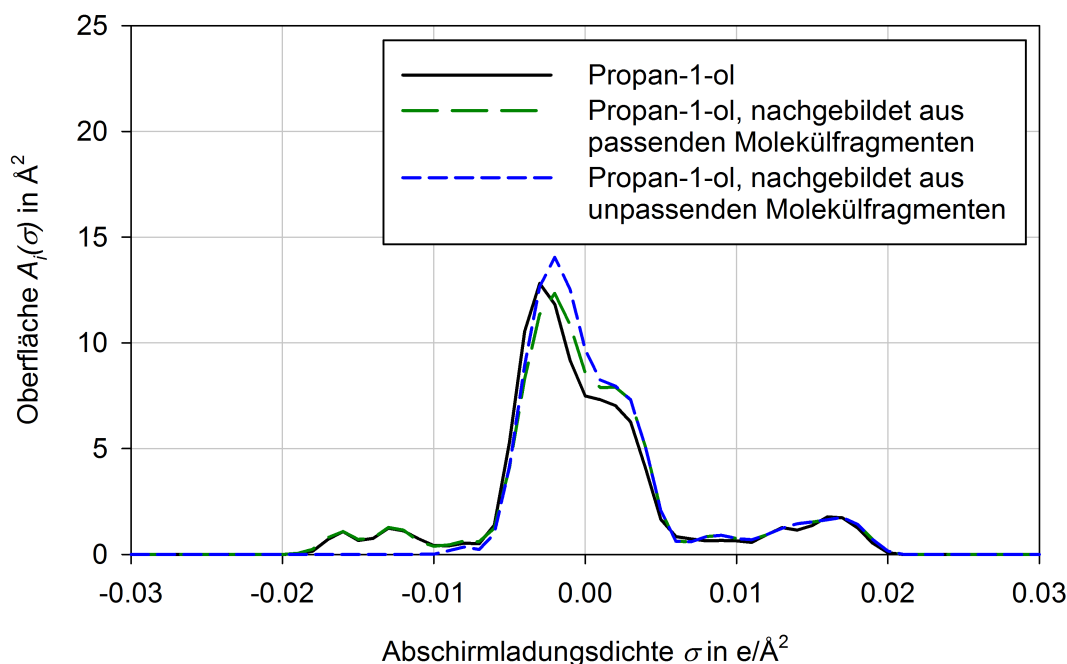


Abbildung 3.9: σ -Profil von Propan-1-ol. Das σ -Profil, welches mit ungeeigneten Molekülfragmenten nachgebildet wird, unterscheidet sich deutlich vom eigentlichen σ -Profil von Propan-1-ol.

Bei einer mit Abbildung 3.10 veranschaulichten ungeeigneten Wahl der Molekülfragmente wird ebenfalls ein C_2H_5 Fragment von Propan verwendet. Allerdings wird von Ethanol nur ein CH_2O Fragment verwendet. Für das fehlende Wasserstoffatom, welches an das Sauerstoffatom gebunden ist, wird ein Wasserstoffatom von einem zusätzlichen Propanmolekül verwendet. Da dieses Wasserstoffatom jedoch eine stark unterschiedliche Elektronendichte aufweist im Vergleich zu einem Wasserstoffatom, welches an ein Sauerstoffatom gebunden ist, weicht das so konstruierte σ -Profil stark vom σ -Profil von Propan-1-ol, welches mit einer COSMO-Rechnung ermittelt wird, ab. Dies ist deutlich am Peak für das stark elektropositive Wasserstoffatom, welches an das Sauerstoffatom gebunden ist, zu sehen. Dieser Peak zwischen $\sigma = -0.02 \frac{e}{\text{\AA}^2}$ und $-0.01 \frac{e}{\text{\AA}^2}$ fehlt beim σ -Profil, welches mit unpassenden Molekülfragmenten nachgebildet wird.

Auch ein Einbeziehen von Konformeren bei der Arbeit mit COSMO-Metafiles ist problematisch. Zwar können für eine Komponente, deren Moleküle aus verschiedenen Molekülfragmenten zusammengesetzt werden, grundsätzlich mehrere Konformere erstellt werden [20]. Jedoch ist nicht sichergestellt, dass dies auch den wirklichen Konformeren der nachgebildeten Komponente entspricht.

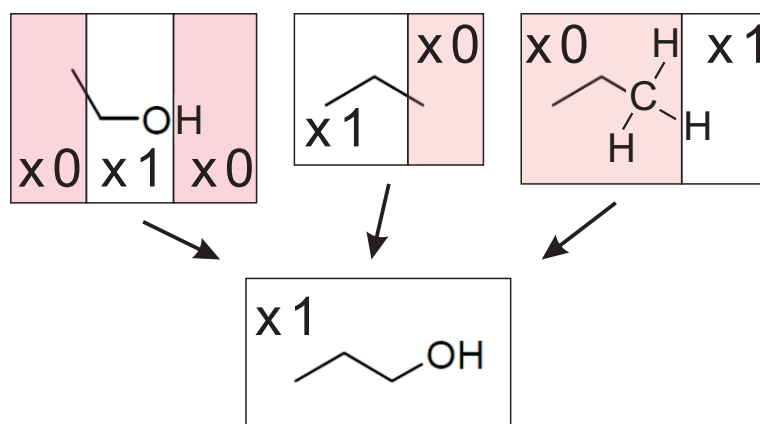


Abbildung 3.10: Ungeeignete Wahl der Molekülfragmente zur Nachbildung von Propan-1-ol mit COSMO-Metafiles.

3.4.3 Fazit und Fehlerabschätzung

Grundsätzlich ist eine Verwendung von COSMO-Metafiles keine Näherung hinsichtlich der COSMO-RS-Theorie und führt daher auch zu keinem Fehler. Dennoch können kleine Abweichung gegenüber der Berechnung mit einer vollständigen COSMO-Datei eines Moleküls entstehen.

- Das Volumen der Molekülfragmente kann durch die Fragmentierung nur ungefähr bestimmt werden. Dabei ist die Abweichung des angenäherten Volumens vom exakten Volumen normalerweise kleiner als 10 % [20]. Bei der Berechnung des kombinatorischen Anteils des chemischen Potentials kann es dadurch zu Abweichungen kommen.
- Die Abschirmladungsdichten in der COSMO-Datei werden für eine COSMO-RS-Rechnung, wie in Abschnitt 2.2 dargestellt, gemittelt. Diese Mittelung erfolgt bei `COSMOtherm`, bevor die einzelnen Molekülfragmente erzeugt und wieder zusammengesetzt werden. Grundsätzlich entspräche eine Mittelung erst nach dem Zusammensetzen der COSMO-RS-Theorie.

Bei der Wahl von geeigneten Molekülfragmenten ist der Fehler, der durch die Verwendung von COSMO-Metafiles entsteht, jedoch gering. Dies wird in Kapitel 5 nochmals verdeutlicht.

4 Berücksichtigung der Dimerisierung bei der Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS-DARE

Carbonsäuren, wie z. B. Ethansäure und Propansäure, können sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase sog. *Dimere* ausbilden. Die Berechnung von Stoffdaten dimerisierender Komponenten mit COSMO-RS ist jedoch problematisch. Dieses Kapitel befasst sich mit der Evaluierung von COSMO-RS-DARE (**COSMO-RS** with **Dimerization**, **A**ggregation and **R**eaction **E**xtension), einer Erweiterung von COSMO-RS, mit welcher die Dimerisierung bei der Stoffdatenberechnung berücksichtigt werden kann.

In Abschnitt 4.1 erfolgt zunächst eine Einführung in die vorliegende Problemstellung. Anschließend werden in Abschnitt 4.2 die für dieses Kapitel benötigten theoretischen Grundlagen vorgestellt. In Abschnitt 4.3 wird das bei der Evaluierung von COSMO-RS-DARE angewandte Vorgehen beschrieben, die dabei erzielten Ergebnisse werden in Abschnitt 4.4 gezeigt. Abschließend erfolgt in Abschnitt 4.5 eine Zusammenfassung dieses Kapitels.

4.1 Problemstellung

Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt, erfolgt bei COSMO-RS die Stoffdatenberechnung mit Methoden der statistischen Thermodynamik. Dabei werden Flächensegmente der COSMO-Oberfläche von Molekülen miteinander verglichen. Hierbei wird jedoch nicht berücksichtigt, wo sich die einzelnen Flächensegmente auf der COSMO-Oberfläche eines Moleküls befinden, d. h. die 3D-Information eines Moleküls wird vollständig vernachlässigt. Dies gilt sowohl für das in den Abschnitten 2.2.2.2 und 2.2.2.3 gezeigte Basis-COSMO-RS als auch für das verfeinerten COSMO-RS, welches in Abschnitt 2.2.2.4 gezeigt wird.

Bei der Dimerisierung von Komponenten treten gerichtete Mehrfachkontakte zwischen den dimerisierenden Molekülen auf. Da bei der Verwendung von COSMO-RS diese gerichteten Mehrfachkontakte wegen der fehlenden 3D-Information jedoch nicht adäquat berücksichtigt werden können, ist die Berechnung von Stoffdaten dimerisierender Komponenten problematisch. Dies ist in Abbildung 4.1 veranschaulicht, wo für das Gemisch Propansäure – Hexan der Verlauf der Aktivität von Hexan a_{Hexan} in Abhängigkeit von der Aktivität von Propansäure $a_{Propansäure}$ für die Temperatur $T = 313.2\text{ K}$ dargestellt ist. Wie in dieser Abbildung deutlich zu sehen ist, wird der experimentelle Verlauf der Aktivität mit COSMO-RS nicht gut wiedergegeben. Außerdem wird eine bei diesem Gemisch nicht auftretende Mischungslücke falsch berechnet.

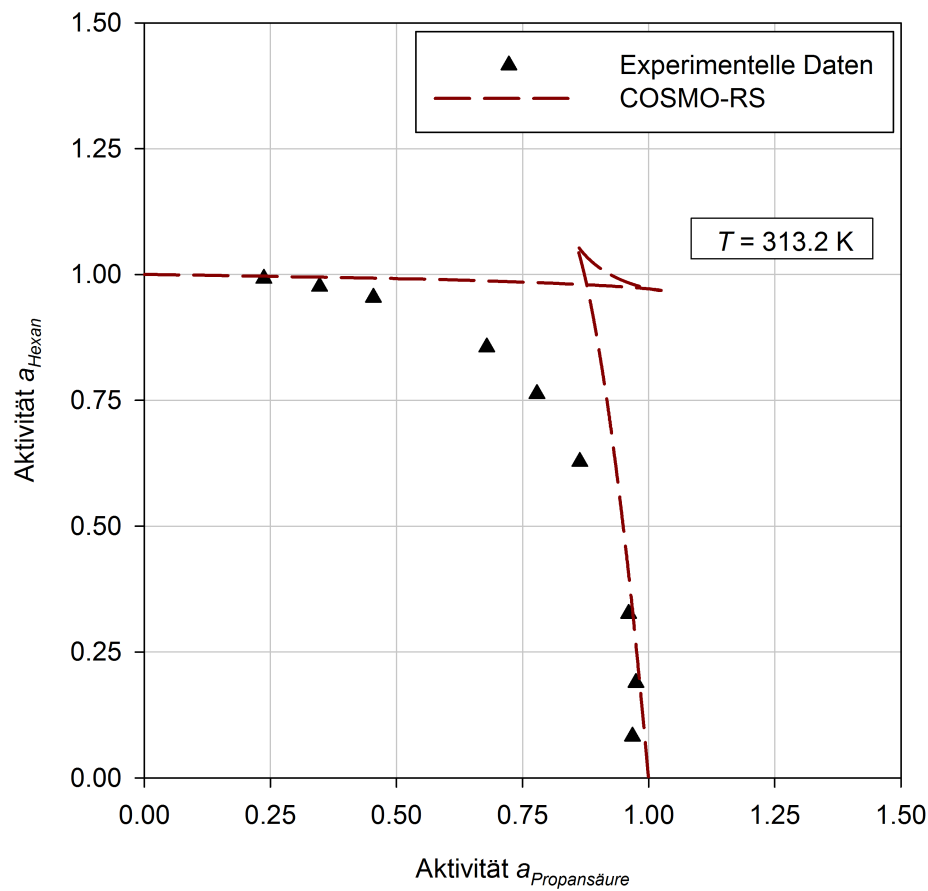


Abbildung 4.1: Aktivität von Hexan a_{Hexan} in Abhängigkeit von der Aktivität von Propansäure $a_{Propansäure}$ bei der Temperatur $T = 313.2 \text{ K}$. Die experimentellen Daten sind von Miyamoto et al. [29] entnommen.

COSMO-RS-DARE ermöglicht eine Berücksichtigung der Dimerisierung bei der Berechnung von Flüssigphaseneigenschaften. Für die Verwendung von COSMO-RS-DARE muss zusätzlich zu den in Kapitel 2.2.2 erwähnten Deskriptoren ein zusätzlicher Deskriptor für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Molekülen verwendet werden. Außerdem werden zwei weitere Parameter benötigt, um das Wechselwirkungsverhalten dimerisierender Komponenten besser beschreiben zu können.

In diesem Kapitel wird COSMO-RS-DARE für die Berücksichtigung der Dimerisierung bei der Berechnung von Flüssigphaseneigenschaften evaluiert. Dabei werden die beiden Carbonsäuren Ethansäure und Propansäure in verschiedenen unpolaren Lösemitteln betrachtet. Für diese Gemische werden die für COSMO-RS-DARE notwendigen neuen Parameter bestimmt. Außerdem wird überprüft, ob diese Parameter für die hier betrachteten Gemische allgemeingültig verwendet werden können.

4.2 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen erörtert, die für die Evaluierung von COSMO-RS-DARE benötigt werden. Dabei wird COSMO-RS-DARE zur Berücksichtigung der Dimerisierung bei der Berechnung von Flüssigphaseneigenschaften in Abschnitt 4.2.1 näher erläutert. Da es nachfolgend erforderlich ist, die Dimerisierung auch in der Gasphase zu berücksichtigen, wird in Abschnitt 4.2.2 eine Methode hierfür vorgestellt.

4.2.1 Berücksichtigung der Dimerisierung in der Flüssigphase mit COSMO-RS-DARE

Bei der Dimerisierung von Molekülen treten gerichtete Mehrfachkontakte zwischen diesen Molekülen auf. In Abbildung 4.2 ist dies schematisch am Beispiel von zwei dimerisierten Ethansäuremolekülen gezeigt. Die beiden bei der Dimerisierung beteiligten Moleküle treten über zwei Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in Kontakt. Hierfür müssen die beiden Moleküle passend zueinander ausgerichtet sein.

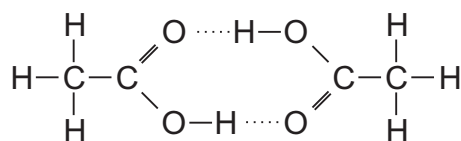


Abbildung 4.2: Zwei dimerisierte Ethansäuremoleküle. Die strichlierten Linien symbolisieren die Wasserstoffbrückenbindungen, welche sich bei der Dimerisierung zwischen diesen beiden Molekülen ausbilden.

Bei COSMO-RS wird, wie in Abschnitt 2.2.2.3 gezeigt, die Wechselwirkung zwischen Molekülen mit der statistischen Thermodynamik wechselwirkender Flächensegmente beschrieben. Dabei wird nicht berücksichtigt, wo sich auf der COSMO-Oberfläche eines Moleküls das jeweils betrachtete Flächensegment befindet. Dies bedeutet eine totale Vernachlässigung der 3D-Information der beteiligten Moleküle. Da die bei COSMO-RS verwendeten Deskriptoren nicht von der Lage der einzelnen Flächensegmente auf der COSMO-Oberfläche eines Moleküls abhängig sind, wird die 3D-Information der Moleküle jedoch auch nicht für die Stoffdatenberechnung benötigt.

Bei der Berechnung von Stoffdaten dimerisierender Komponenten führt die Vernachlässigung der 3D-Information jedoch zu Problemen. Wie aus Abbildung 4.2 ersichtlich, ist bei der Dimerisierung die Lage der beteiligten Moleküle zueinander von Bedeutung. Diese kann jedoch ohne die 3D-Information nicht berücksichtigt werden. Deshalb wird die Dimerisierung bei der Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS nicht erfasst.

Mit COSMO-RS-DARE [20] kann dieses Problem gelöst werden. Hierfür wird für die dimerisierende Komponente ein zusätzliches Konformer eingeführt. Dieses Konformer beschreibt ein Molekül der dimerisierenden Komponente nach der Dimerisierung im Gegensatz zu den üblichen Konformern, welche die Moleküle der dimerisierenden

Komponente vor der Dimerisierung beschreiben [20]. Um dieses zusätzliche Konformer bei einer Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS-DARE berücksichtigen zu können, muss für die dimerisierende Komponente im Dimerzustand eine in Abschnitt 2.2.1 beschriebene COSMO-Rechnung durchgeführt werden. In Abbildung 4.3 wird dies am Beispiel zweier dimerisierter Ethansäuremoleküle veranschaulicht.

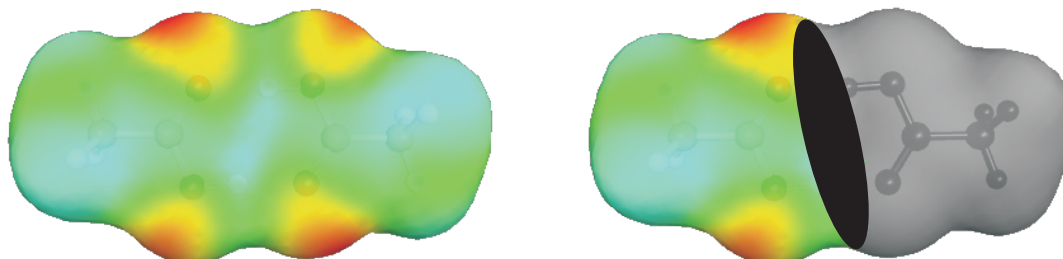
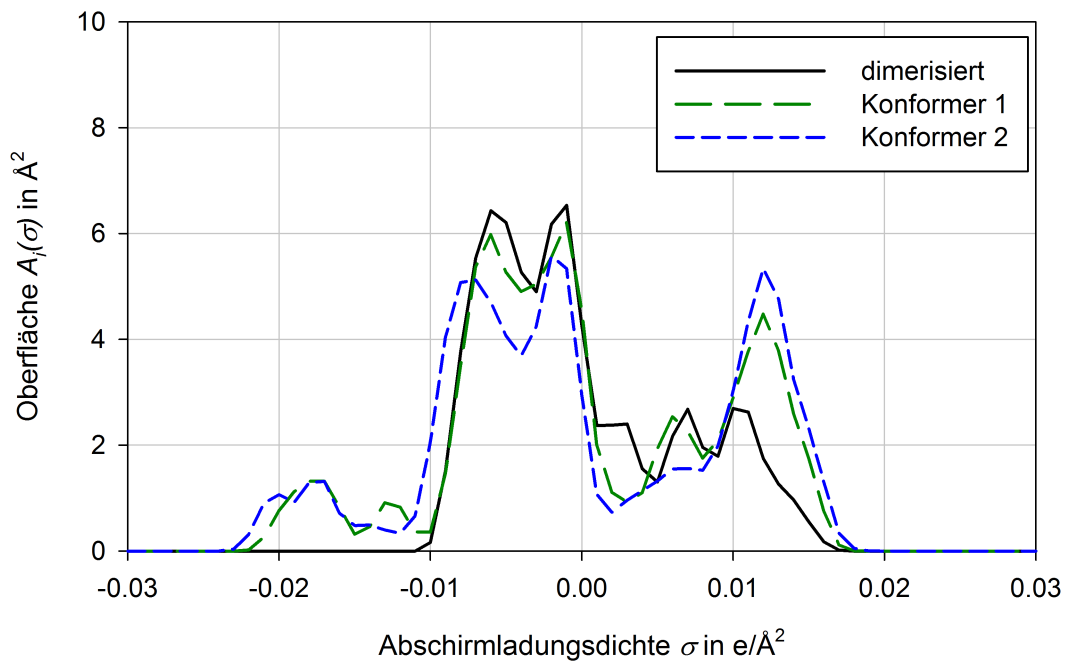
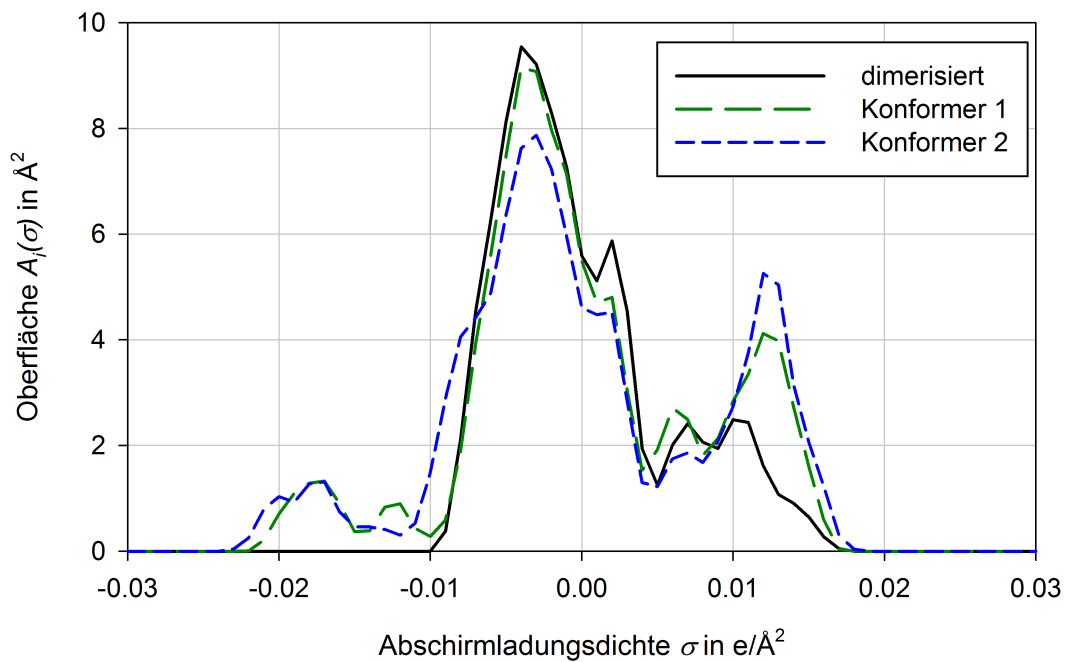


Abbildung 4.3: Links: COSMO-Oberfläche eines Ethansäuredimers.
Rechts: COSMO-Oberfläche eines Ethansäuremoleküls nach der Dimerisierung.

Auf der linken Seite in Abbildung 4.3 ist die COSMO-Oberfläche eines Ethansäuredimers zu sehen. Da mit dem bei COSMO-RS-DARE eingeführten zusätzlichen Konformer jedoch lediglich ein Molekül der dimerisierenden Komponente nach der Dimerisierung beschrieben werden soll, darf das zweite Molekül des Dimers nicht berücksichtigt werden. Dies ist auf der rechten Seite von Abbildung 4.3 dargestellt. Die graue Farbe symbolisiert die Nichtberücksichtigung dieses Teils der COSMO-Oberfläche.

Das σ -Profil dieses zusätzlichen Konformers unterscheidet sich deutlich vom σ -Profil eines Moleküls vor der Dimerisierung. Dies ist in Abbildung 4.4 zu sehen, wo die σ -Profile zweier Ethansäurekonformere sowie das σ -Profil des zusätzlichen Konformers gezeigt sind. Anhand des fehlenden Peaks im stark negativen Bereich und des deutlich verkleinerten Peaks im stark positiven Bereich des σ -Profils ist deutlich zu erkennen, dass die COSMO-Oberfläche eines Moleküls des zusätzlichen Konformers weniger stark negativ und stark positiv geladene Anteile aufweist als die COSMO-Oberfläche der üblichen Ethansäurekonformere. Abbildung 4.5 zeigt die σ -Profile der Propansäurekonformere, wobei ebenfalls die bei Abbildung 4.4 diskutierten Besonderheiten gefunden werden.

Für das zusätzliche Konformer wird außerdem ein zusätzliches virtuelles Flächensegment, das sog. *Dimerisierungssegment*, mit der effektiven Kontaktfläche A_{eff} eingeführt. Dieses kann mit der in Abbildung 4.3 dargestellten schwarzen Fläche veranschaulicht werden. Für eine COSMO-RS-DARE-Rechnung ist die Lage des Dimerisierungssegments jedoch nicht relevant. Ein Dimerisierungssegment kann lediglich mit anderen Dimerisierungssegmenten in Wechselwirkung treten. Um dies mit COSMO-RS-DARE berücksichtigen zu können, wird zusätzlich zu den in Abschnitt 2.2 vorgestellten Deskriptoren ein weiterer Deskriptor zur Beschreibung der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Flächensegmenten benötigt. Dieser Deskriptor trägt die Information, ob es sich bei einem Flächensegment um ein Dimerisierungssegment handelt oder nicht.

Abbildung 4.4: σ -Profil von Ethansäure.Abbildung 4.5: σ -Profil von Propansäure.

Tritt infolge der statistischen Thermodynamik ein Dimerisierungssegment mit einem Flächensegment, welches kein Dimerisierungssegment ist, in Wechselwirkung, so kann mit dem zusätzlichen Deskriptor diese Wechselwirkung vernachlässigt werden. Treten jedoch zwei Dimerisierungssegmente in Wechselwirkung, so wird die Energieänderung $\bar{E}_{dim}(\vec{d}_k, \vec{d}_l)$, welche durch den Kontakt der beiden Dimerisierungssegmente k und l auftritt, mit nachfolgender Gleichung beschrieben [20]:

$$\bar{E}_{dim}(\vec{d}_k, \vec{d}_l) = -2\Delta\bar{E}_{konf} + \alpha_{dim,H} - T\alpha_{dim,S} . \quad (4.1)$$

$\Delta\bar{E}_{konf}$ ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Konformeren der in Wechselwirkung tretenden Dimerisierungssegmente. Die beiden *Dimerisierungsparameter* $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ werden bei COSMO-RS-DARE zusätzlich zu den bei COSMO-RS verwendeten Parametern eingesetzt und beschreiben die Enthalpie- und Entropieänderung durch die Dimerisierung. Die Energieänderung durch die Wechselwirkung zweier Flächensegmente, welche keine Dimerisierungssegmente sind, wird weiterhin mit den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Beiträgen für die Misfit-, Wasserstoffbrückenbindungs- und van-der-Waals-Wechselwirkungen erfasst.

Die Dimerisierung wird mit COSMO-RS-DARE als konzentrationsabhängige Reaktion beschrieben [20]. Je höher der Anteil der dimerisierenden Komponente im System ist, umso höher ist auch die Wahrscheinlichkeit einer Dimerbildung. Da die Anzahl der Dimerisierungssegmente im Ensemble S von der Zahl der Konformere abhängt, welche für die Beschreibung einer Komponente verwendet wird, sind die in Gleichung (4.1) gezeigten Dimerisierungsparameter abhängig von dieser Zahl der Konformere. In Tabelle 4.1 sind alle bei der Evaluierung von COSMO-RS-DARE verwendeten Komponenten zusammen mit der Anzahl der Konformere, mit welchen die jeweilige Komponente abgebildet wird, gezeigt. Wird bei den dimerisierenden Komponenten die Anzahl der verwendeten Konformere geändert, so müssen auch die nachfolgend angegebenen Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ geändert werden.

Mit COSMO-RS-DARE wird die Ausbildung von cyclischen Dimeren beschrieben. Solche cyclischen Dimere liegen bei Carbonsäuren in der Gasphase neben den nichtdimerisierten Carbonsäuremolekülen vor [30]. In der Flüssigphase können Carbonsäuren daneben jedoch weitere Strukturen ausbilden. Nakabayashi et al. [31] beschreiben das Auftreten von kettenförmigen Strukturen bei reiner Ethansäure. Da es sich bei diesen kettenförmigen Strukturen jedoch nicht um einen gerichteten Mehrfachkontakt zwischen zwei Molekülen handelt, werden diese Strukturen bereits bei COSMO-RS richtig berücksichtigt. Eine gesonderte Berücksichtigung mit COSMO-RS-DARE ist demnach nicht notwendig.

4.2.2 Berücksichtigung der Dimerisierung in der Gasphase

Mit der in Abschnitt 4.2.1 dargestellten Methode COSMO-RS-DARE kann die Dimerisierung bei der Berechnung von Flüssigphaseneigenschaften berücksichtigt werden. Dies ermöglicht die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten γ_i von Komponente i . Diese

Tabelle 4.1: Für die Evaluierung von COSMO-RS-DARE verwendete Komponenten. Bei den beiden Carbonsäuren Ethansäure und Propansäure wird neben den in dieser Tabelle dargestellten Konformeren wie oben beschrieben ein zusätzliches Konformer, welches ein Molekül dieser Komponenten nach der Dimerisierung beschreibt, verwendet.

Komponente	Stoffklasse	Konformere
Ethansäure	Carbonsäure	2
Propansäure	Carbonsäure	2
Cyclohexan	Alkan	1
Heptan	Alkan	2
Hexan	Alkan	1
Octan	Alkan	2
Benzen	Aromat	1
Ethylbenzen	Aromat	1
Methylbenzen	Aromat	1
Phenylethen	Aromat	1

sollen für die Evaluierung von COSMO-RS-DARE mit Aktivitätskoeffizienten verglichen werden, welche aus experimentellen Datensätzen für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht bestimmt werden. Hierfür ist zusätzlich eine Berücksichtigung der Dimerisierung in der Gasphase notwendig.

Für die Berücksichtigung der Dimerisierung in der Gasphase wird hier der *Ansatz von Marek* [32, 33, 34] verwendet. Hierbei wird die Dimerisierung von Komponente i als Gleichgewichtsreaktion zweier Monomere M_i zu einem Dimer D_i beschrieben:



Die Gleichgewichtskonstante K_i dieser Reaktion wird mit den Partialdrücken der Dimere p_{D_i} und Monomere p_{M_i} berechnet:

$$K_i = \frac{p_{D_i}}{p_{M_i}^2}. \quad (4.3)$$

Das Gas-Flüssig-Gleichgewicht einer dimerisierenden Komponente A und einer nichtdimerisierenden Komponente B wird mit dem Ansatz von Marek [32, 33, 34] beschrieben mit

$$p y_i Z_i = x_i p_{si}^* \gamma_i. \quad (4.4)$$

Hierbei ist y_i der Molanteil von Komponente i in der Gasphase und x_i der Molanteil von Komponente i in der Flüssigphase. p stellt den Druck des Systems dar. Für die dimerisierende Komponente A gilt

$$Z_A = \frac{\sqrt{1 + 4 K_A p y_A (2 - y_A)} - 1}{2 K_A p y_A (2 - y_A)} \quad (4.5)$$

und

$$p_{sA}^* = \frac{\sqrt{1 + 4 K_A p_{sA}} - 1}{2 K_A}. \quad (4.6)$$

Für die nichtdimerisierende Komponente B gilt hingegen

$$Z_B = \frac{2 \left(1 - y_A + \sqrt{1 + 4 K_A p y_A (2 - y_A)}\right)}{(2 - y_A) \left(1 + \sqrt{1 + 4 K_A p y_A (2 - y_A)}\right)} \quad (4.7)$$

und

$$p_{sB}^* = p_{sB}. \quad (4.8)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_i von Komponente i kann mit folgender Gleichung berechnet werden [34]:

$$\log \frac{K_i}{\frac{1}{\text{mmHg}}} = A_i + \frac{B_i}{T}. \quad (4.9)$$

Die beiden Konstanten A_i und B_i sind abhängig von der jeweiligen Komponente und können aus Tabellenwerken entnommen werden.

Mit Verwendung dieses Ansatzes wird implizit davon ausgegangen, dass in der Gasphase neben Monomeren lediglich cyclische Dimere und keine weiteren Dimerstrukturen vorliegen. Außerdem wird angenommen, dass die Gleichgewichtskonstante für die dimerisierende Komponente als Reinstoff der Gleichgewichtskonstante für die dimerisierende Komponente im Gemisch entspricht. Des Weiteren werden mit Ausnahme der Dimerisierung alle weiteren Nichtidealitäten in der Gasphase vernachlässigt. Sämtliche Nichtidealitäten in der Flüssigphase werden zusammen mit der Dimerisierung mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i beschrieben.

4.3 Vorgehen

In diesem Abschnitt wird das bei der Evaluierung von COSMO-RS-DARE gewählte Vorgehen erläutert. In Abschnitt 4.3.1 werden die für die Evaluierung ausgewählten Gemische vorgestellt. Anschließend erfolgt in Abschnitt 4.3.2 eine Beschreibung der Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten mit experimentellen Daten. In Abschnitt 4.3.3

wird das Vorgehen zur Bestimmung der bei COSMO-RS-DARE benötigten Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim, H}$ und $\alpha_{dim, S}$ gezeigt.

4.3.1 Binäre Gemische

COSMO-RS-DARE wird für binäre Gemische bestehend aus einer Carbonsäure sowie einer unpolaren Komponente evaluiert. Dabei werden für die Carbonsäuren Ethansäure und Propansäure und für die unpolaren Komponenten verschiedene Alkane und Aromaten gewählt. Die für die Evaluierung verwendeten Gemische sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Für diese Gemische werden von verschiedenen Autoren Ergebnisse isothermer Messungen des Gas-Flüssig-Gleichgewichts angegeben. Eine isotherme Messung wird bei konstanter Temperatur T durchgeführt, gemessen wird dabei der sich einstellende Druck p sowie die Molanteile x_i und y_i von Komponente i in der Flüssig- und Gasphase im Gas-Flüssig-Gleichgewicht [35].

4.3.2 Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten mit experimentellen Daten

Die mit COSMO-RS-DARE berechneten Aktivitätskoeffizienten sollen mit experimentellen Daten verglichen werden. Da Aktivitätskoeffizienten jedoch experimentell nicht direkt bestimmt werden können, werden die Vergleichsdaten aus Ergebnissen experimenteller Messungen des Gas-Flüssig-Gleichgewichts berechnet. Dies erfolgt mit dem in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Ansatz von Marek [32, 33, 34]. Hierfür wird neben den Molanteilen x_i und y_i von Komponente i in der Flüssig- und Gasphase die Temperatur T und der Druck p der Phasengleichgewichtsmessung benötigt. Außerdem muss für jede Komponente i der Sättigungsdampfdruck p_{si} bekannt sein.

Für den Sättigungsdampfdruck p_i wird dabei der experimentelle Sättigungsdampfdruck von Komponente i verwendet, der in der zum jeweiligen Datensatz gehörenden Veröffentlichung angegeben ist. Ist dort kein Wert für den Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur T , bei der die Messung durchgeführt wird, angegeben, so wird zur Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks die in der jeweiligen Veröffentlichung angegebene Korrelation zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks verwendet. Bei Markurzin und Pavlova [37] ist für die unpolaren Komponenten Heptan und Methylbenzen weder ein experimenteller Sättigungsdampfdruck noch eine Korrelation zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks angegeben. In diesem Fall wird zur Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks folgende Antoine-Gleichung aus der Dechema Chemistry Data Series [34] verwendet:

$$\log \frac{p_{si}}{\text{mmHg}} = A_i - \frac{B_i}{\frac{T}{^\circ\text{C}} + C_i}. \quad (4.10)$$

Die hierfür benötigten Parameter sind in Tabelle 4.3 gezeigt.

Um die Dimerisierung in der Gasphase mit dem Ansatz von Marek zu berücksichtigen, wird zusätzlich die Gleichgewichtskonstante K_i benötigt. Diese wird mit Gleichung (4.9)

Tabelle 4.2: Binäre Gemische für die Evaluierung von COSMO-RS-DARE.

Carbonsäure	Unpolare Komponente	Temperatur T/K	Quelle	
Ethansäure	Hexan	313.20	[29]	
		298.15	[36]	
	Cyclohexan	313.20	[29]	
		318.15	[36]	
		Heptan	293.15	[37]
			293.15	[38]
			298.15	[36]
			303.15	[37]
	Octan	313.15	[37]	
		318.15	[36]	
		323.15	[39]	
			343.15	[39]
		Benzen	293.15	[38]
			298.15	[40]
	298.15		[36]	
	313.20		[29]	
	318.15		[36]	
	323.14		[41]	
Methylbenzen	303.15	[37]		
	343.09	[41]		
	353.20	[41]		
	373.15	[42]		
Ethylbenzen	333.15	[43]		
	Phenylethen	333.15	[43]	
Propansäure	Hexan	313.20	[29]	
		298.15	[44]	
	Cyclohexan	313.20	[29]	
		318.15	[44]	
		Heptan	298.15	[44]
	318.15		[44]	
	323.20		[29]	
	Benzen	313.20	[29]	

Tabelle 4.3: Parameter für die Antoine-Gleichung (4.10) zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks der bei Markurzin und Pavlova [37] verwendeten unpolaren Komponenten Heptan und Methylbenzen, entnommen aus der Dechema Chemistry Data Series [34].

Komponente	A_i	B_i	C_i
Heptan	6.89386	1264.370	216.640
Methylbenzen	6.95087	1342.310	219.187

bestimmt. Die dabei für die dimerisierenden Komponenten Ethansäure und Propansäure benötigten Parameter sind in Tabelle 4.4 angegeben.

Tabelle 4.4: Parameter für Gleichung (4.9) zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_i , entnommen aus der Dechema Chemistry Data Series [34].

Komponente	A_i	B_i
Ethansäure	-10.421	3166
Propansäure	-10.843	3316

Die mit dem oben beschriebenen Vorgehen bestimmten Aktivitätskoeffizienten werden im Folgenden experimentelle Aktivitätskoeffizienten genannt, auch wenn diese nicht direkt gemessen sondern mit experimentellen Daten für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht berechnet werden.

4.3.3 Bestimmung der Dimerisierungsparameter

COSMO-RS-DARE wird für alle in Tabelle 4.2 gezeigten Gemische evaluiert. Hierfür müssen die Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ bestimmt werden. Da das in Abschnitt 4.2.1 vorgestellte Konzept zur Berücksichtigung der Dimerisierung mit Gleichung (4.1) die Temperaturabhängigkeit der Dimerisierung beinhaltet, werden die Dimerisierungsparameter nur für Gemische bestimmt, bei denen Datensätze für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen vorliegen. Anhand der dabei nicht berücksichtigten Gemische kann anschließend überprüft werden, ob die ermittelten Dimerisierungsparameter auf weitere Gemische übertragbar sind.

Da für die Evaluierung von COSMO-RS-DARE ausschließlich isotherme Datensätze verwendet werden, können die beiden Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ aus Gleichung (4.1) zusammengefasst werden zum *kombinierten Dimerisierungsparameter* A :

$$A = \alpha_{dim,H} - T \alpha_{dim,S}. \quad (4.11)$$

Dieser kombinierte Dimerisierungsparameter A ist abhängig von der Temperatur T und damit lediglich für die Temperatur gültig, für die er bestimmt wird.

Der kombinierte Dimerisierungsparameter A wird für jeden Datensatz für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht separat bestimmt. Hierfür werden die mit COSMO-RS-DARE berechneten Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i^{COSMO-RS-DARE}$ an die experimentellen Aktivitätskoeffizienten γ_i^{exp} des jeweiligen Datensatzes angepasst. Für diese Anpassung wird der kombinierte Dimerisierungsparameter A so lange variiert, bis die nachfolgende Bedingung mit einer Genauigkeit von $\Delta A = 0.1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ erfüllt ist:

$$\min \left(\left(\sum_{x_A} (\gamma_A^{exp} - \gamma_A^{COSMO-RS-DARE})^2 \right) + \left(\sum_{x_B} (\gamma_B^{exp} - \gamma_B^{COSMO-RS-DARE})^2 \right) \right). \quad (4.12)$$

Die Summation erfolgt über alle X im jeweiligen Datensatz für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht angegebenen Molanteile x_i der dimerisierenden und nichtdimerisierenden Komponente in der Flüssigphase.

Bei COSMO-RS-DARE wird, wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, für die dimerisierende Komponente ein zusätzliches Konformer eingeführt, welches die dimerisierende Komponente nach der Dimerisierung beschreibt. Hierfür erfolgt für das Dimer ebenfalls eine COSMO-Rechnung, welche analog zum in Abschnitt 3.1 angegebenen Vorgehen durchgeführt wird. Die Nichtberücksichtigung der Atome eines Moleküls des Dimers bei der COSMO-RS-DARE-Rechnung erfolgt mit dem in Abschnitt 3.4.1 vorgestellten Konzept zur Gewichtung von Atomen zusammen mit dem in Abschnitt 3.4.2 vorgestellten Konzept der COSMO-Metafiles.

4.4 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Evaluierung von COSMO-RS-DARE werden in drei Teilen vorgestellt. Da die Ergebnisse für alle untersuchten binären Gemische ähnlich sind, erfolgt in Abschnitt 4.4.1 zunächst eine ausführliche Diskussion des Beispielsystems Ethansäure – Heptan. Anschließend erfolgt in Abschnitt 4.4.2 eine Generalisierung der Ergebnisse für alle weiteren Gemische, für welche der kombinierte Dimerisierungsparameter A bestimmt wird. Abschließend wird in Abschnitt 4.4.3 überprüft, ob die bei der Generalisierung erzielten Resultate auf weitere Gemische übertragbar sind.

4.4.1 Ergebnisse für das Beispielsystem Ethansäure – Heptan

Die bei der Evaluierung von COSMO-RS-DARE erzielten Ergebnisse werden zunächst anhand des Beispielsystems Ethansäure – Heptan diskutiert. Für dieses Gemisch liegen, wie in Tabelle 4.2 zu sehen ist, die meisten isothermen Datensätze für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht vor. Die Ergebnisse für die weiteren Gemische entsprechen den Ergebnissen für dieses Gemisch.

In Abbildung 4.6 sind die Aktivitätskoeffizienten γ_i für das Gemisch Ethansäure – Heptan für einen Datensatz für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht bei der Temperatur $T = 298.15$ K gezeigt. In dieser Abbildung sind neben den experimentellen Aktivitätskoeffizienten auch die mit COSMO-RS sowie die mit COSMO-RS-DARE mit dem gemäß Abschnitt 4.3.3 bestimmten kombinierten Dimerisierungsparameter A berechneten Aktivitätskoeffizienten zu sehen. Abbildung 4.6 veranschaulicht, dass die Aktivitätskoeffizienten mit COSMO-RS nur mit einer geringen Genauigkeit verglichen mit den experimentellen Daten berechnet werden können. Mit COSMO-RS-DARE in Kombination mit einem passenden Wert für den kombinierten Dimerisierungsparameter A sind die berechneten Aktivitätskoeffizienten in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Aktivitätskoeffizienten.

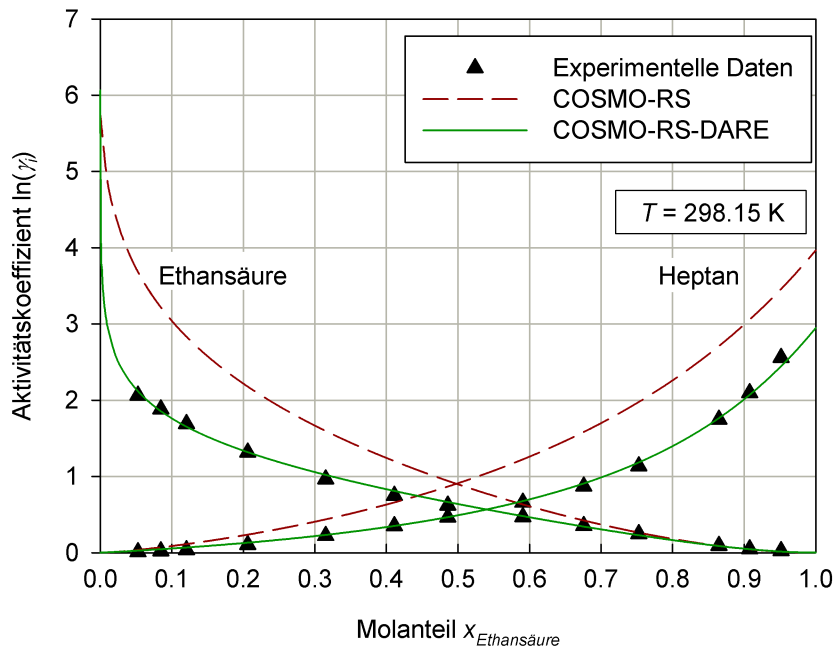


Abbildung 4.6: Aktivitätskoeffizienten γ_i für das Gemisch Ethansäure – Heptan für die Temperatur $T = 298.15$ K. Die experimentellen Daten sind von Lark et al. [36] entnommen.

Dies ist auch in Tabelle 4.5 zu sehen. In dieser Tabelle ist für dasselbe Gemisch, welches in Abbildung 4.6 gezeigt wird, die relative Abweichung $\delta\gamma_i$ der berechneten Aktivitätskoeffizienten γ_i^{ber} von den experimentellen Daten γ_i^{exp}

$$\delta\gamma_i = \frac{\gamma_i^{ber} - \gamma_i^{exp}}{\gamma_i^{exp}} \quad (4.13)$$

für alle im betrachteten Datensatz für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht enthaltenen Molanteile x_i gezeigt. Wenn die Dimerisierung nicht mit COSMO-RS-DARE berücksichtigt wird, ist diese Abweichung stark vom Molanteil x_i in der Flüssigphase abhängig. Bei der Berücksichtigung der Dimerisierung mit COSMO-RS-DARE hingegen ändert sich die Abweichung nur sehr wenig über den gesamten Konzentrationsbereich. Die Konzentrationsabhängigkeit der Dimerisierung wird mit COSMO-RS-DARE demnach gut beschrieben, während sie mit COSMO-RS nicht hinreichend genau wiedergegeben wird. Dies folgt daraus, dass bei COSMO-RS, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, keine gerichteten Mehrfachkontakte von Molekülen beschrieben werden können.

In Abbildung 4.6 ist ersichtlich, dass der mit COSMO-RS-DARE berechnete Aktivitätskoeffizient der dimerisierenden Komponente Ethansäure bei unendlicher Verdünnung sehr groß ist. Für die hier betrachteten Gemische sind allerdings keine experimentellen Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung verfügbar. Deshalb kann dieser Aspekt hier nicht detailliert untersucht werden.

Tabelle 4.5: Relative Abweichung $\delta\gamma_i$ der berechneten γ_i^{ber} von experimentellen Aktivitätskoeffizienten γ_i^{exp} für das Gemisch Ethansäure – Heptan für die Temperatur $T = 298.15$ K. Die berechneten Aktivitätskoeffizienten werden mit den experimentellen Daten von Lark et al. [36] verglichen.

$x_{Ethansäure}$	COSMO-RS		COSMO-RS-DARE	
	$\delta\gamma_{Ethansäure}$	$\delta\gamma_{Heptan}$	$\delta\gamma_{Ethansäure}$	$\delta\gamma_{Heptan}$
0.0527	406.1 %	2.6 %	5.5 %	1.7 %
0.0847	280.4 %	4.8 %	-2.6 %	2.3 %
0.1205	212.9 %	7.9 %	-3.9 %	3.2 %
0.2061	136.9 %	14.1 %	0.3 %	2.7 %
0.3151	88.0 %	23.9 %	5.7 %	1.0 %
0.4110	56.9 %	35.9 %	6.1 %	-0.2 %
0.4857	37.7 %	49.3 %	4.4 %	0.0 %
0.5906	17.6 %	75.9 %	0.9 %	1.8 %
0.6758	7.0 %	104.0 %	-1.3 %	3.9 %
0.7528	1.5 %	131.7 %	-1.9 %	4.8 %
0.8648	-0.5 %	161.7 %	-0.6 %	1.7 %
0.9076	-0.5 %	161.0 %	-0.3 %	-2.7 %
0.9515	-1.2 %	145.6 %	-1.0 %	-10.8 %

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das in Abschnitt 4.2.1 gezeigte Konzept zur Berücksichtigung der Dimerisierung bei der Berechnung von Stoffdaten dimerisierender Komponenten mit COSMO-RS-DARE funktioniert. Mit dem kombinierten Dimerisierungsparameters A können, sofern dieser Parameter sorgfältig bestimmt wird, genaue Ergebnisse erzielt werden. Diese treffen die experimentellen Stoffdaten genauer als die mit COSMO-RS berechneten Ergebnisse. Des Weiteren ist die relative Abweichung der Aktivitätskoeffizienten annähernd konstant, wohingegen diese Abweichung bei einer COSMO-RS-Rechnung stark von der Konzentration der Komponenten abhängig ist. Bei der Betrachtung einzelner isothermer Gemische ist bei COSMO-RS-DARE die Verwendung eines Parameters, des kombinierten Dimerisierungsparameters A , ausreichend, um die mit COSMO-RS erzielten Resultate zu verbessern.

Bisher werden lediglich die Ergebnisse für einen einzelnen isothermer Datensatz von Lark et al. [36] für das Beispielsystem Ethansäure – Heptan betrachtet. In Abbildung 4.7 ist der kombinierte Dimerisierungsparameter A nun für alle Temperaturen, bei denen isotherme Datensätze für das betrachtete Gemisch von verschiedenen Autoren [36, 37, 38] verfügbar sind, über der Temperatur T aufgetragen. Der kombinierte Dimerisierungsparameter A ist, wie in Abschnitt 4.3.3 verdeutlicht, abhängig von der Temperatur T . Dabei kann eine lineare Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. Somit können die Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ mit dem y -Achsenabschnitt und der Steigung einer Ausgleichsgeraden für die in Abbildung 4.7 gezeigten Punkte bestimmt werden, wenn diese Gerade bis zur Temperatur $T = 0$ K extrapoliert wird. Die damit bestimmten Dimerisierungsparameter sind für das Gemisch Ethansäure – Heptan für den gesamten Temperaturbereich gültig. Mit diesem Satz an Dimerisierungsparametern kann

demnach die Dimerisierung mit COSMO-RS-DARE für verschiedene Temperaturen berücksichtigt werden. Die mit Gleichung (4.1) beschriebene lineare Temperaturabhängigkeit der Dimerisierung ist gewährleistet.

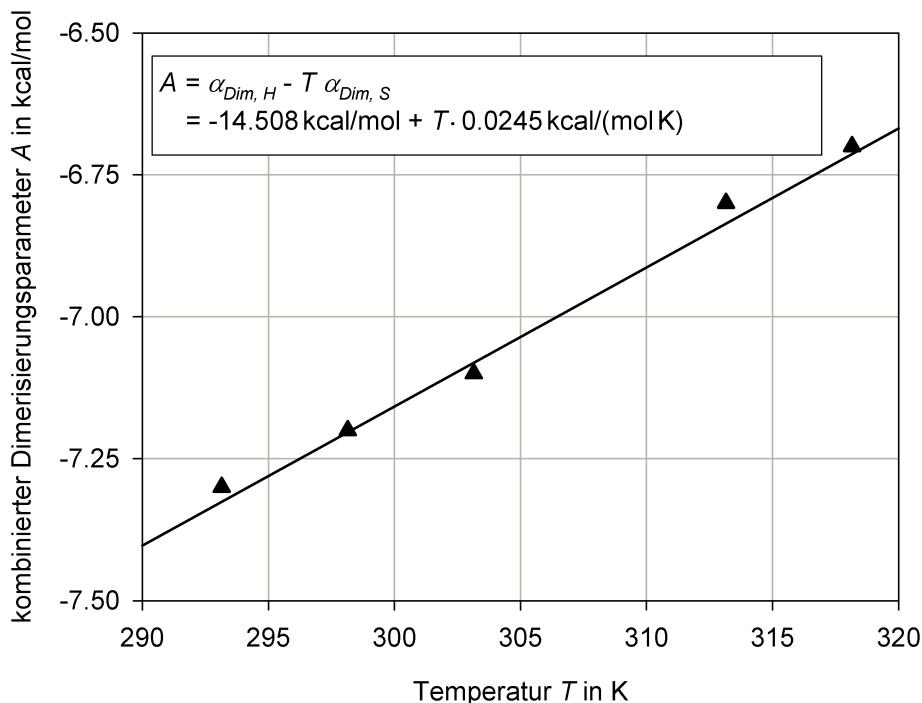


Abbildung 4.7: Kombiniertes Dimerisierungsparameter A für das Beispielsystem Ethansäure – Heptan für verschiedene Temperaturen. Die experimentellen Daten zur Bestimmung des kombinierten Dimerisierungsparameters sind von verschiedenen Autoren entnommen [36, 37, 38].

4.4.2 Generalisierung der Ergebnisse

In diesem Abschnitt erfolgt eine Generalisierung der in Abschnitt 4.4.1 anhand des Beispielsystems Ethansäure – Heptan erörterten Ergebnisse. Hierzu ist in Abbildung 4.8 analog zu Abbildung 4.7 der kombinierte Dimerisierungsparameter A in Abhängigkeit von der Temperatur T für alle Gemische aufgetragen, für welche der kombinierte Dimerisierungsparameter gemäß Abschnitt 4.3.3 bestimmt wird. Bei allen in Abbildung 4.8 dargestellten Gemischen weist der kombinierte Dimerisierungsparameter einen ähnlichen linearen Verlauf auf und liegt im selben Größenordnungsbereich. Dies bedeutet, dass alle in Abbildung 4.8 betrachteten Gemische mit demselben Satz für die Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ beschrieben werden können. Diese können mit dem y -Achsenabschnittes und der Steigung einer Ausgleichsgeraden für die in Abbildung 4.8 gezeigten Punkte bestimmt werden, wenn diese Gerade bis zur Temperatur $T = 0$ K extrapoliert wird. Die damit erhaltenen generalisierten Dimerisierungsparameter sind $\alpha_{dim,H} = -13.277 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ und $\alpha_{dim,S} = -0.0225 \frac{\text{kcal}}{\text{mol K}}$ und können zur Beschreibung aller in Abbildung 4.8 gezeigten Gemische verwendet werden.

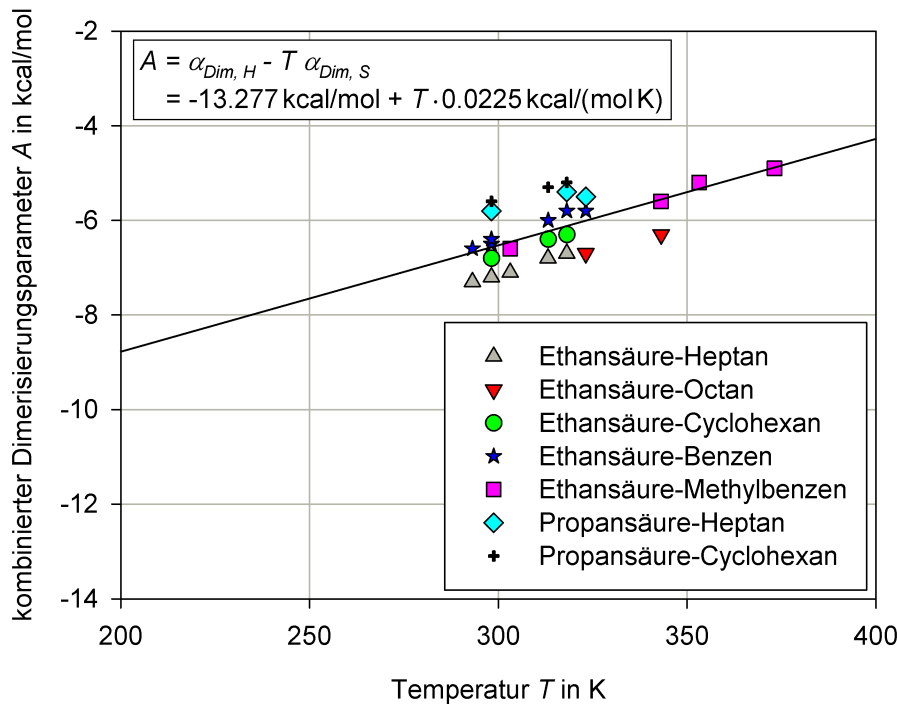


Abbildung 4.8: Kombiniertes Dimerisierungsparameter A für sämtliche Gemische, deren kombinierter Dimerisierungsparameter zu Evaluierung von COSMO-RS-DARE bestimmt wird. Die experimentellen Daten zur Bestimmung des kombinierten Dimerisierungsparameters sind von verschiedenen Autoren entnommen [29, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44].

Mit den damit gewonnenen generalisierten Dimerisierungsparametern $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ werden die Aktivitätskoeffizienten der in Abbildung 4.8 gezeigten Gemische erneut mit COSMO-RS-DARE berechnet. In Tabelle 4.6 sind die dabei erzielten Ergebnisse zusammengefasst. In dieser Tabelle ist die gemittelte relative Abweichung $\Delta\gamma_i$ für die Aktivitätskoeffizienten beider Komponenten, d. h. für die dimerisierende Komponente A sowie die nichtdimerisierende Komponente B , dargestellt. Dabei werden ausschließlich die Datensätze berücksichtigt, welche zur Bestimmung der generalisierten Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ verwendet werden. Die Ergebnisse für die folgenden drei Fälle werden verglichen:

- COSMO-RS ohne Berücksichtigung der Dimerisierung (Spalte COSMO-RS);
- COSMO-RS-DARE, für jeden Datensatz wird der individuell bestimmte kombinierte Dimerisierungsparameter A verwendet (Spalte COSMO-RS-DARE (A));
- COSMO-RS-DARE, für jeden Datensatz werden die generalisierten Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ verwendet (Spalte COSMO-RS-DARE (α)).

Die gemittelte relative Abweichung $\Delta\gamma_i$ für die Aktivitätskoeffizienten wird für jede Komponente berechnet mit

$$\Delta\gamma_i = \frac{1}{X} \sum_{x_i} |\delta\gamma_i| = \frac{1}{X} \sum_{x_i} \left| \frac{\gamma_i^{ber} - \gamma_i^{exp}}{\gamma_i^{exp}} \right|. \quad (4.14)$$

Hierbei wird über alle X einzelnen Molanteile summiert, welche im jeweiligen Datensatz angegeben sind. Für das Gemisch Ethansäure – Benzen für die Temperatur $T = 293.15$ K sowie für das Gemisch Ethansäure – Methylbenzen für die Temperatur $T = 353.20$ K sind die in Tabelle 4.6 dargestellten Ergebnisse für die generalisierten Dimerisierungsparameter teilweise besser als die für die individuell bestimmten kombinierten Dimerisierungsparameter A . Dies resultiert aus der Art der Bestimmung des kombinierten Dimerisierungsparameters. Diese erfolgt mit Gleichung (4.12), indem beide Komponenten des Gemisches gleichzeitig berücksichtigt werden, in Tabelle 4.6 hingegen ist die Abweichung für jede Komponente einzeln dargestellt.

Tabelle 4.6 zeigt, dass bei der Berechnung von Aktivitätskoeffizienten γ_i mit COSMO-RS-DARE gute Resultate erzielt werden können, auch wenn dabei die generalisierten Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ verwendet werden. In jedem Einzelfall liegen die mit COSMO-RS-DARE berechneten Ergebnisse näher an den experimentellen Daten als die COSMO-RS erzielten Ergebnisse.

Die mit COSMO-RS-DARE mit den generalisierten Dimerisierungsparametern $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ berechneten Aktivitätskoeffizienten sind teilweise annähernd so genau wie die mit dem individuell bestimmten kombinierten Dimerisierungsparameter A erzielten Ergebnisse. Teilweise unterscheiden sie sich jedoch auf deutlich voneinander. Dies ist konsistent zu Abbildung 4.8. Gemische, deren kombinierte Dimerisierungsparameter A eine geringe Abweichung zur Ausgleichsgeraden aufweisen, wie z. B. Ethansäure – Methylbenzen oder Ethansäure – Benzen, werden mit COSMO-RS-DARE mit den generalisierten Dimerisierungsparametern besser beschrieben als Gemische, deren kombinierte Dimerisierungsparameter weiter von der Ausgleichsgeraden entfernt sind, wie z. B. Ethansäure – Octan oder Propansäure – Cyclohexan.

Auffällig ist jedoch, dass die Gemische, welche bei der COSMO-RS-DARE-Rechnung mit den generalisierten Dimerisierungsparametern die größte Abweichung von den experimentellen Daten aufweisen, auch die höchste Abweichung aufweisen, wenn sie mit COSMO-RS-DARE mit dem kombinierten Dimerisierungsparameter berechnet werden. Möglicherweise resultieren die größeren Abweichungen deshalb nicht aus den generalisierten Dimerisierungsparametern $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ sondern aus den übrigen Parametern von COSMO-RS, welche in Tabelle 2.1 gezeigt sind.

Unabhängig davon kann mit COSMO-RS-DARE mit den generalisierten Dimerisierungsparametern für alle in Tabelle 4.6 dargestellten Gemische eine Verringerung der gemittelten relativen Abweichung $\Delta\gamma_i$ der Aktivitätskoeffizienten erzielt werden. Die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Abweichungen $\delta\gamma_i$ der Aktivitätskoeffizienten, welche zusammen mit Tabelle 4.5 am Beispielsystem Ethansäure – Heptan diskutiert wird, steigt jedoch wieder bei einem Anstieg der gemittelten relativen Abweichung. Sie ist dabei allerdings nicht so groß wie bei der Berechnung mit COSMO-RS. Dies ist in Tabelle 4.7 zu sehen.

Tabelle 4.6: Vergleich der gemittelten relativen Abweichung $\Delta\gamma_i$ der Aktivitätskoeffizienten für jeden Datensatz, welcher zur Bestimmung der generalisierten Dimerisierungsparameter α_{dim} , H und $\alpha_{dim, S}$ verwendet wird.

Carbonsäure	Weitere Komponente	T/K	Quelle	COSMO-RS $\Delta\gamma_A$	COSMO-RS $\Delta\gamma_B$	COSMO-RS-DARE (A) $\Delta\gamma_A$	COSMO-RS-DARE (A) $\Delta\gamma_B$	COSMO-RS-DARE (α) $\Delta\gamma_A$	COSMO-RS-DARE (α) $\Delta\gamma_B$
Ethansäure	Cyclohexan	298.15	[36]	53%	34%	4%	4%	7%	6%
		313.20	[29]	65%	33%	5%	8%	5%	9%
		318.15	[36]	41%	28%	6%	4%	7%	6%
	Heptan	293.15	[37]	67%	71%	2%	3%	21%	22%
		293.15	[38]	74%	76%	5%	4%	22%	24%
		298.15	[36]	96%	71%	3%	3%	21%	22%
303.15	[37]	62%	55%	2%	4%	20%	15%		
	313.15	[37]	61%	62%	6%	7%	16%	19%	
	318.15	[36]	69%	56%	3%	2%	15%	17%	
	323.15	[39]	24%	97%	4%	9%	14%	36%	
Octan	343.15	[39]	23%	68%	3%	6%	13%	25%	
	293.15	[38]	21%	17%	3%	1%	2%	3%	
Benzen	298.15	[40]	30%	9%	4%	0%	5%	0%	
	298.15	[36]	10%	16%	1%	1%	3%	4%	
	313.20	[29]	24%	13%	4%	3%	8%	3%	
	318.15	[36]	7%	11%	1%	2%	4%	5%	
	323.14	[41]	17%	9%	2%	3%	4%	3%	
	303.15	[37]	19%	23%	2%	2%	4%	3%	
Methylbenzen	343.09	[41]	24%	9%	3%	1%	3%	1%	
	353.20	[41]	13%	8%	3%	3%	2%	4%	
	373.15	[42]	7%	8%	2%	3%	2%	3%	
	298.15	[44]	22%	36%	4%	2%	6%	11%	
Cyclohexan	313.20	[29]	20%	32%	4%	2%	5%	11%	
	318.15	[44]	20%	32%	4%	2%	5%	11%	
	298.15	[44]	62%	41%	5%	3%	7%	9%	
Heptan	318.15	[44]	52%	37%	3%	1%	7%	7%	
	323.20	[29]	34%	49%	2%	1%	7%	3%	

Tabelle 4.7: Relative Abweichung $\delta\gamma_i$ der berechneten γ_i^{ber} von experimentellen Aktivitätskoeffizienten γ_i^{exp} für das Gemisch Ethansäure – Heptan für die Temperatur $T = 298.15$ K. Die berechneten Aktivitätskoeffizienten werden mit den experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten von Lark et al. [36] verglichen.

$x_{Ethansäure}$	COSMO-RS		COSMO-RS-DARE (A)		COSMO-RS-DARE (α)	
	$\delta\gamma_{Ethansäure}$	$\delta\gamma_{Heptan}$	$\delta\gamma_{Ethansäure}$	$\delta\gamma_{Heptan}$	$\delta\gamma_{Ethansäure}$	$\delta\gamma_{Heptan}$
0.0527	406.1 %	2.6 %	5.5 %	1.7 %	45.3 %	1.7 %
0.0847	280.4 %	4.8 %	-2.6 %	2.3 %	33.6 %	2.3 %
0.1205	212.9 %	7.9 %	-3.9 %	3.2 %	31.0 %	3.3 %
0.2061	136.9 %	14.1 %	0.3 %	2.7 %	34.3 %	3.1 %
0.3151	88.0 %	23.9 %	5.7 %	1.0 %	37.7 %	2.3 %
0.4110	56.9 %	35.9 %	6.1 %	-0.2 %	34.0 %	2.9 %
0.4857	37.7 %	49.3 %	4.4 %	0.0 %	27.7 %	5.5 %
0.5906	17.6 %	75.9 %	0.9 %	1.8 %	16.8 %	14.1 %
0.6758	7.0 %	104.0 %	-1.3 %	3.9 %	8.5 %	26.6 %
0.7528	1.5 %	131.7 %	-1.9 %	4.8 %	3.1 %	42.0 %
0.8648	-0.5 %	161.7 %	-0.6 %	1.7 %	0.2 %	63.7 %
0.9076	-0.5 %	161.0 %	-0.3 %	-2.7 %	-0.2 %	65.8 %
0.9515	-1.2 %	145.6 %	-1.0 %	-10.8 %	-1.1 %	59.1 %

4.4.3 Übertragbarkeit der Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die in Abschnitt 4.4.2 bestimmten generalisierten Dimerisierungsparameter für Gemische getestet, welche nicht für die Bestimmung der generalisierten Dimerisierungsparameter genutzt werden. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 zu sehen. Diese Tabelle ist analog zu Tabelle 4.6 aufgebaut mit Ausnahme der fehlenden Spalten für die Berechnung mit COSMO-RS-DARE mit dem kombinierten Dimerisierungsparameter A (Spalte COSMO-RS-DARE (A)). Diese Berechnungen werden, wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, für die in Tabelle 4.8 dargestellten Gemische nicht durchgeführt.

Tabelle 4.8: Vergleich der gemittelten relativen Abweichung $\Delta\gamma_i$ der Aktivitätskoeffizienten für die in Tabelle 4.2 dargestellten Datensätze, welche nicht zur Bestimmung der generalisierten Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ verwendet werden.

Carbonsäure	Weitere Komponente	T/K	Quelle	COSMO-RS		COSMO-RS-DARE (α)	
				$\Delta\gamma_A$	$\Delta\gamma_B$	$\Delta\gamma_A$	$\Delta\gamma_B$
Ethansäure	Hexan	313.2	[29]	86 %	57 %	9 %	22 %
	Ethylbenzen	333.15	[43]	27 %	18 %	5 %	6 %
	Phenylethen	333.15	[43]	7 %	12 %	1 %	5 %
Propansäure	Hexan	313.2	[29]	62 %	49 %	11 %	7 %
	Benzen	313.2	[29]	23 %	17 %	10 %	8 %

Die in Tabelle 4.8 gezeigten Ergebnisse entsprechen den in Abschnitt 4.4.2 in Tabelle 4.6 gezeigten Ergebnissen. Sämtliche mit COSMO-RS-DARE berechneten Aktivitätskoeffizienten sind verglichen mit experimentellen Daten genauer als die Aktivitätskoeffizienten, welche mit COSMO-RS berechnet werden, obwohl die hier betrachteten Gemische bei der Bestimmung der generalisierten Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ nicht berücksichtigt werden. Demnach können die generalisierten Dimerisierungsparameter auch für weitere Gemische, deren Komponenten ähnlich zu den bei der Bestimmung der generalisierten Dimerisierungsparameter verwendeten Gemische sind, verwendet werden.

In Abbildung 4.9 sind für das Gemisch Propansäure – Hexan, welches in Abschnitt 4.1 zur Einführung in dieses Kapitel gezeigt wird, die Aktivitätskoeffizienten beider Komponenten für die Temperatur $T = 313.2\text{ K}$ gezeigt. Der Verlauf der experimentellen Aktivitätskoeffizienten wird bedeutend besser beschrieben, wenn die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mit COSMO-RS-DARE mit den generalisierten Dimerisierungsparametern erfolgt verglichen mit COSMO-RS.

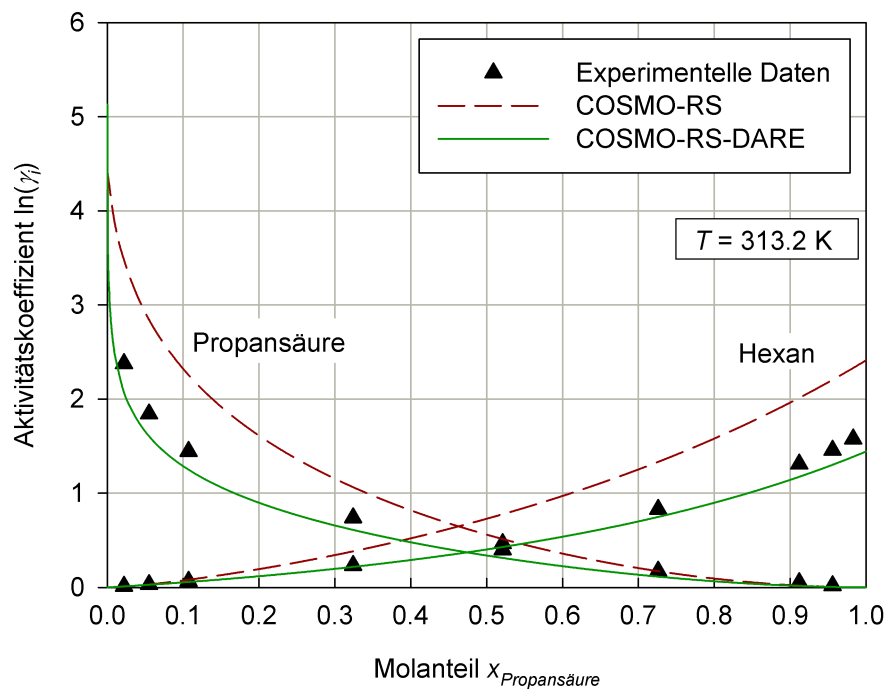


Abbildung 4.9: Aktivitätskoeffizienten γ_i für das Gemisch Propansäure – Hexan für die Temperatur $T = 313.2\text{ K}$. Die experimentellen Daten sind von Miyamoto et al. [29] entnommen.

In Abbildung 4.10 ist nochmals die Aktivität von Hexan a_{Hexan} in Abhängigkeit von der Aktivität von Propansäure $a_{\text{Propansäure}}$ gezeigt. Mit COSMO-RS werden, wie bei der Diskussion von Abbildung 4.1 erwähnt, die die experimentellen Aktivitätskoeffizienten nur schlecht wiedergegeben und eine nicht vorhandene Mischungslücke wird berechnet. Dies ist ein extremes Beispiel für einen Fehler, der durch die Nichtberücksichtigung der Dimerisierung mit COSMO-RS entstehen kann. Mit COSMO-RS-DARE mit den

generalisierten Dimerisierungsparametern $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ werden die experimentellen Daten deutlich besser getroffen und die nicht vorhandene Mischungslücke wird nicht berechnet.

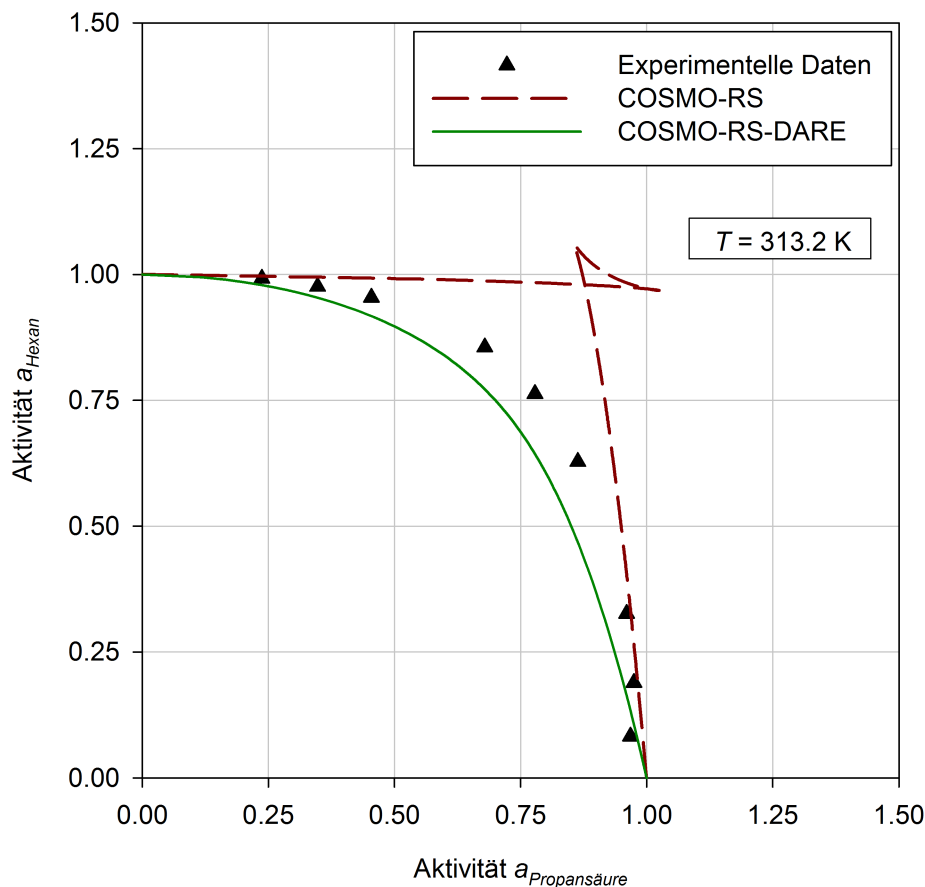


Abbildung 4.10: Aktivität von Hexan a_{Hexan} in Abhängigkeit von der Aktivität von Propansäure $a_{Propansäure}$ bei der Temperatur $T = 313.2$ K. Die experimentellen Daten sind von Miyamoto et al. [29] entnommen.

Dasselbe Resultat wie in Abbildung 4.10 ist ebenfalls in Abbildung 4.11 zu sehen. In dieser Abbildung ist ein (p, x, y) -Diagramm für das Gemisch Propansäure – Hexan gezeigt. Für die Erstellung dieses Diagramms muss die Dimerisierung neben der Flüssigphase auch in der Gasphase berücksichtigt werden. Dies erfolgt wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben mit dem Ansatz von Marek.

4.5 Zusammenfassung

Die Berechnung von Stoffdaten dimerisierender Komponenten mit COSMO-RS ist mit Problemen behaftet. Dies resultiert daraus, dass bei COSMO-RS wegen der Nichtberücksichtigung der 3D-Information der Moleküle keine gerichteten Mehrfachkontakte beschrieben werden können. In diesem Kapitel wird COSMO-RS-DARE, eine Erweiterung von COSMO-RS zur Berücksichtigung der Dimerisierung bei der

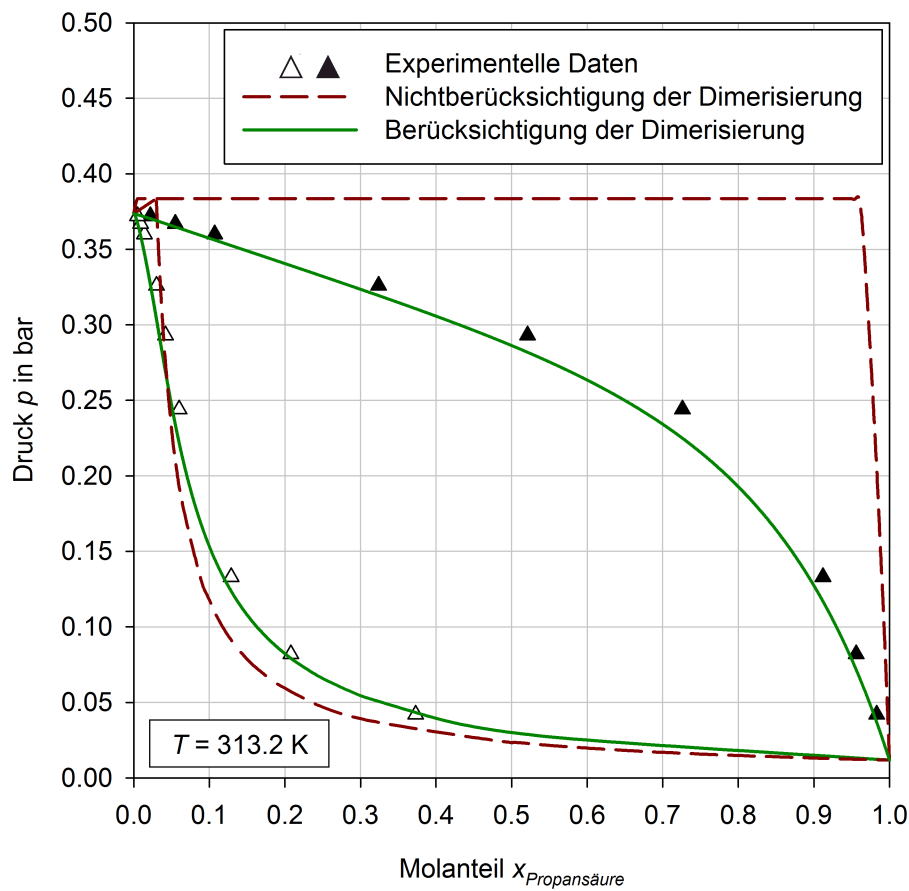


Abbildung 4.11: (p, x, y) -Diagramm für das Gemisch Propansäure – Hexan für die Temperatur $T = 313.2 \text{ K}$. Die experimentellen Daten sind von Miyamoto et al. [29] entnommen.

Stoffdatenberechnung, evaluiert. Die Evaluierung erfolgt für binäre Gemische bestehend aus einer der beiden Carbonsäuren Ethansäure und Propansäure sowie einer unpolaren Komponente, hierfür werden Alkane und Aromaten verwendet.

Für COSMO-RS-DARE werden zwei neue anpassbare Parameter, $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$, benötigt. Diese Dimerisierungsparameter beschreiben die Enthalpie- und Entropieänderung infolge der Dimerisierung. Sollen mit COSMO-RS-DARE lediglich Stoffdaten von isothermen Gemischen berechnet werden, so ist ein Parameter, der kombinierte Dimerisierungsparameter A , welcher die beiden Dimerisierungsparameter zusammenfasst, ausreichend. Dieser kombinierte Parameter zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Ist der kombinierte Dimerisierungsparameter A für verschiedene Temperaturen verfügbar, so können damit die Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ bestimmt werden, welche dann für den gesamten Temperaturbereich für das betrachtete Gemisch genutzt werden können.

Die Dimerisierungsparameter für die einzelnen Gemische können für eine allgemeine Anwendung generalisiert werden. Dies führt zu den generalisierten Dimerisierungsparametern $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ welche für verschiedene Mischungen aus dimerisierenden Carbonsäuren und unpolaren Komponenten verwendet werden können. Die Ergebnisse,

welche mit den generalisierten Dimerisierungsparametern erzielt werden, sind in jedem Fall besser als die Ergebnisse, welche mit COSMO-RS ohne die Berücksichtigung der Dimerisierung erzielt werden. Dies gilt sowohl für die Gemische, welche zur Bestimmung der generalisierten Dimerisierungsparameter verwendet werden, als auch für die Gemische, welche bei der Bestimmung der generalisierten Dimerisierungsparameter nicht berücksichtigt werden.

Sowohl der kombinierte Dimerisierungsparameter A als auch die generalisierten Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ sind abhängig von der Zahl der für die dimerisierende Komponente verwendeten Konformere. Dies muss beachtet werden, wenn der hier bestimmte Satz für die generalisierten Dimerisierungsparameter auf weitere Gemische übertragen werden soll und dabei die Anzahl der Konformere für die dimerisierenden Komponenten von der hier verwendeten Anzahl abweicht.

COSMO-RS-DARE liefert für alle hier gezeigten Gemische sehr gute Resultate. Dennoch ist es wichtig, COSMO-RS-DARE für weitere hier nicht betrachtete Gemische wie z. B. Gemische aus Carbonsäuren und Alkoholen, Estern etc. zu evaluieren. Einerseits muss die generelle Anwendbarkeit von COSMO-RS-DARE für diese Gemische gezeigt werden, andererseits muss auch überprüft werden, ob die Dimerisierungsparameter dabei geändert werden müssen. Außerdem muss COSMO-RS-DARE für thermodynamische Größen überprüft werden, welche mit weiteren Phasengleichgewichtsmessungen, z. B. der Messung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten, bestimmt werden. Auch ist eine genauere Untersuchung der mit COSMO-RS-DARE berechneten sehr hohen Aktivitätskoeffizienten bei unendlichen Verdünnung anhand eines Vergleichs mit experimentellen Daten wünschenswert.

Die hier gezeigten generalisierten Dimerisierungsparameter $\alpha_{dim,H}$ und $\alpha_{dim,S}$ werden durch Anpassung an experimentelle Daten gewonnen. Eine Berechnung dieser Parameter mit quantenchemischen Methoden würde COSMO-RS-DARE zusätzlich aufwerten und sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen zu diesem Themengebiet sein. Auch die Evaluierung weiterer Anwendungsmöglichkeiten von COSMO-RS-DARE, wie z. B. der Einsatz für die Berechnung von Stoffdaten chemisch reagierender Gemische, erscheint lohnenswert.

5 Waschmittel-Screening mit einer Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS

In diesem Kapitel wird mit COSMO-RS die physikalische Löslichkeit von Gasen in Waschmitteln betrachtet. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf mercaptanreiches Erdgas gelegt. Mit COSMO-RS soll ein geeignetes physikalisches Waschmittel gefunden werden, um aus mercaptanreichem Erdgas Mercaptane zuverlässig abtrennen zu können, ohne dass dabei die Co-Absorption der Kohlenwasserstoffe zu hoch ist. Da hierfür eine sehr große Auswahl denkbarer Waschmittel in Frage kommt, erfolgt die Suche nach dem Waschmittel mit einer Screening-Untersuchung mit einer neu entwickelten und hier vorgestellten Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS.

In Abschnitt 5.1 wird zunächst die vorliegende Problemstellung genauer erläutert. Anschließend erfolgt in Abschnitt 5.2 eine Darstellung der für dieses Kapitel benötigten theoretischen Grundlagen. In Abschnitt 5.3 wird das bei der Waschmittelsuche angewandte Vorgehen beschrieben. Die dabei erzielten Ergebnisse werden in Abschnitt 5.4 gezeigt. Abschließend erfolgt in Abschnitt 5.5 eine Zusammenfassung dieses Kapitels.

5.1 Problemstellung

Mercaptane sind Kohlenwasserstoffe mit einer funktionellen Thiolgruppe (SH Gruppe). Sie können neben vielen anderen Komponenten in unbehandeltem Erdgas als Verunreinigungen enthalten sein [45, 46]. Der Mercaptangehalt im Erdgas ist dabei zumeist sehr gering. In einigen Erdgasfeldern, Erdgaskondensatfeldern und Erdölfeldern ist der Mercaptangehalt jedoch signifikant hoch und das daraus gewonnene Erdgas stark mit Mercaptanen verunreinigt. Solche mercaptanreichen Felder sind u. A. in Kasachstan [47, 48, 49, 50, 51], Russland [48, 49, 50, 52] und China [53] zu finden. Im Erdgas befinden sich dabei v. a. lineare Mercaptane mit einer Kohlenstoffanzahl von eins bis vier, im Erdöl sind die Mercaptane schwerer und stärker verzweigt [54].

Mercaptane weisen einige unangenehme Eigenschaften auf [54, 55]:

- Sie sind sauer und verursachen deshalb Korrosionsprobleme;
- Sie verbreiten einen üblen Geruch;
- Sie sind zumeist hochgiftig.

Deshalb ist eine möglichst vollständige Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas erstrebenswert. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb nach einem physikalischen Waschmittel gesucht, mit welchem Mercaptane möglichst gut aus

damit verunreinigtem Erdgas entfernt werden können. Dabei wird hier eine Abtrennung betrachtet, welche der eigentlichen Erdgasaufbereitung (siehe hierzu z. B. Kidnay und Parrish [45]) vorgeschaltet wird.

Zur Abtrennung von gasförmigen Verunreinigungen aus einem Gasstrom werden häufig Absorptionsprozesse mit physikalischen oder chemischen Waschmitteln eingesetzt. Bei chemischen Waschmitteln erfolgt im Gegensatz zu physikalischen Waschmitteln nach der physikalischen Absorption eines Gases im Waschmittel zusätzlich eine chemische Umsetzung des Gases mit Waschmittelkomponenten. Physikalische Waschmittel sind chemischen Waschmitteln überlegen, wenn die Konzentration der Verunreinigungen sehr hoch ist [56]. Außerdem weisen chemische Waschmittel i. d. R. nur eine schwache Mercaptanlöslichkeit auf. Grund hierfür ist, dass Mercaptane nur sehr schwache saure Eigenschaften besitzen [57] und somit nur schwach mit den zumeist alkalischen chemischen Waschmitteln reagieren.

Im Folgenden wird nach einem physikalischen Waschmittel für mercaptanreiches Erdgas gesucht. Mit diesem Waschmittel sollen Mercaptane aus damit verunreinigtem Erdgas abgetrennt werden. Da für diese Aufgabe eine Vielzahl verschiedener Waschmittel in Frage kommt, erfolgt die Suche nach dem Waschmittel mit einer Screening-Untersuchung mit computergestützter Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS. Dies bietet v. a. den Vorteil, dass hierfür nur sehr wenige experimentelle Daten erforderlich sind und dass auch für Stoffsysteme mit einer geringen oder nicht vorhandenen Grundlage an experimentellen Daten eine Berechnung der für die Screening-Untersuchung notwendigen Stoffdaten erfolgen kann. Um nicht für jedes dabei betrachtete Waschmittel, wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, eine quantenchemische COSMO-Rechnung durchführen zu müssen und um damit den erforderlichen Aufwand weiter zu verringern, wird eine neu entwickelte Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS eingesetzt.

5.2 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen erörtert, die für die Entscheidung über die Eignung eines Waschmittels für die Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas benötigt werden. In Abschnitt 5.2.1 werden Eigenschaften, welche ein geeignetes Waschmittel aufweisen muss, definiert. In Abschnitt 5.2.2 werden dann Kennzahlen zur Bewertung der Löslichkeit eines Gases in einem Waschmittel vorgestellt. Abschließend wird in Abschnitt 5.2.3 das σ -Profil eines geeigneten Waschmittels zur Mercaptanabtrennung diskutiert.

5.2.1 Waschnitteleigenschaften zur Mercaptanabtrennung aus Erdgas

Abbildung 5.1 zeigt einen abstrahierten Absorptions-Desorptions-Prozess zur Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas mit einem physikalischen

Waschmittel. Mit Abbildung 5.1 sollen die wichtigsten Eigenschaften diskutiert werden, die ein geeignetes Waschmittel aufweisen muss.

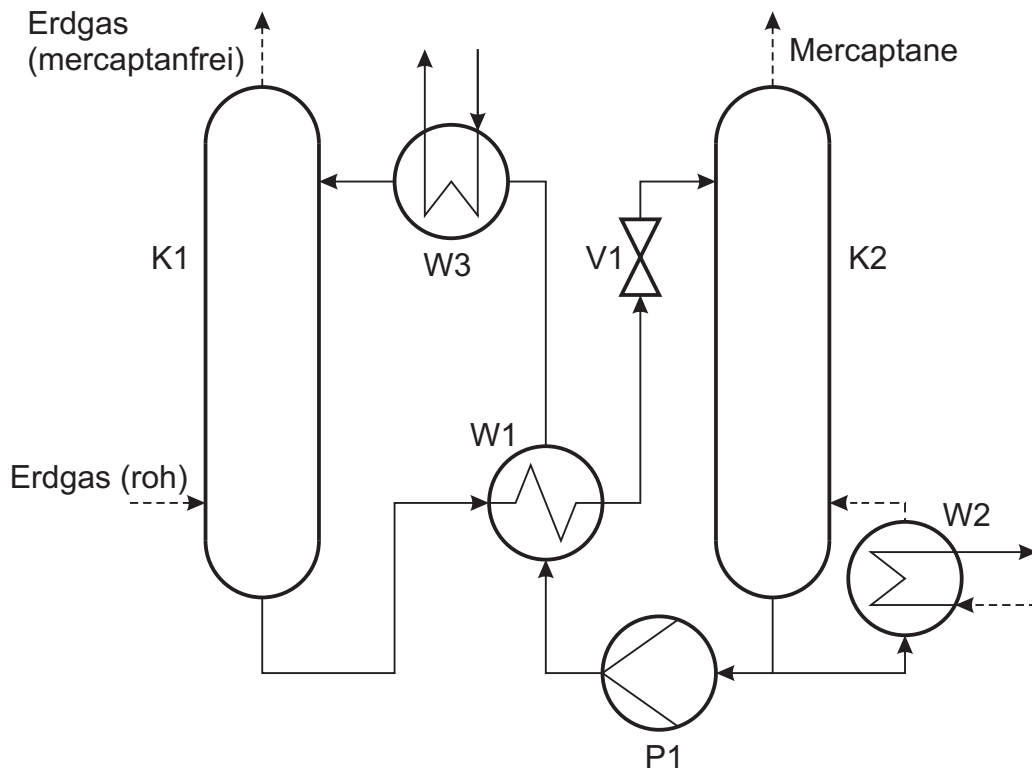


Abbildung 5.1: Abstrahierter Absorptions-Desorptions-Prozess (in Anlehnung an Kohl und Nielsen [57]) zur Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas mit einem physikalischen Waschmittel. Flüssige Ströme sind mit einer durchgehenden Linie gekennzeichnet, gasförmige Ströme mit einer strichlierten Linie.

Das mit Mercaptanen beladene Erdgas tritt am Sumpf in die Kolonne K1 ein. Dort wird es mit dem Waschmittel im Gegenstrom geführt und tritt am Kopf von K1 als mercaptanfreies Erdgas aus. Das mit den Mercaptanen beladene Waschmittel verlässt den Sumpf von K1 und gelangt über den Wärmeübertrager W1 und das Ventil V1 über Kopf in die Kolonne K2. Dort wird es im Gegenstrom mit einem Gas zur Desorption geführt. Das Gas zur Desorption kann dabei entweder durch Verdampfung in einem Wärmeübertrager W2 am Sumpf von K2 aus dem Waschmittel erzeugt werden, wie in Abbildung 5.1 dargestellt, es kann aber auch ein Inertgas verwendet werden. Das in K2 gereinigte Waschmittel gelangt dann über die Pumpe P1 und die Wärmeübertrager W1 und W3 wieder zurück in die Kolonne K1.

Der Prozess der physikalischen Absorption erfolgt bevorzugt bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen. Der Prozess der Desorption erfolgt hingegen vorteilhaft bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen. Deshalb ist es notwendig, in K1 bei hohem Druck und niedriger Temperatur zu arbeiten. In K2 hingegen sind ein niedriger Druck und eine hohe Temperatur vorteilhaft. Um mit unterschiedlichen Drücken in K1 und K2 arbeiten zu können, werden das Ventil V1 und die Pumpe P1 benötigt. Der

Wärmeübertrager W1 sorgt für eine Anwärmung des Waschmittels vor K2 und für eine Abkühlung des Waschmittels vor K1, der Wärmeübertrager W3 wird für eine weitere Abkühlung des Waschmittels benötigt.

Ein geeignetes Waschmittel für den in Abbildung 5.1 dargestellten Prozess zur Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas weist die nachfolgend genannten Eigenschaften auf:

- Die Löslichkeit von Mercaptanen ist möglichst hoch. Dies führt zu einer einfacheren Trennaufgabe in der Absorptionskolonne K1, d. h. es werden weniger Trennstufen oder ein geringerer Waschmittelstrom benötigt.
- Der Abfall der Löslichkeit von Mercaptanen mit steigender Temperatur ist möglichst hoch. Dies führt zu einer einfacheren Trennaufgabe in der Desorptionskolonne K2, d. h. es werden weniger Trennstufen oder ein geringerer Gasstrom zur Desorption¹ benötigt.
- Die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen ist bei Absorptionsbedingungen möglichst gering. Dies führt zu einem geringeren Verlust an Kohlenwasserstoffen in der Absorptionskolonne K1.
- Der Abfall der Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen bei steigender Temperatur ist möglichst gering. Dies führt ebenfalls zu einem geringeren Verlust an Kohlenwasserstoffen in der Absorptionskolonne K1, da dann das Waschmittel für K1 mit einer höheren Vorbeladung an Kohlenwasserstoffen aus der Desorptionskolonne K2 zugeführt werden kann und somit weniger Kohlenwasserstoffe vom Gasstrom in den Waschmittelstrom übergehen.
- Der Sättigungsdampfdruck des Waschmittels ist möglichst gering (d. h. die Siedetemperatur des Waschmittels ist möglichst hoch), um Waschmittelverluste in der Absorptionskolonne K1 und Desorptionskolonne K2 zu minimieren.

Da hier lediglich die Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas vor dem eigentlichen Prozess der Erdgasaufbereitung betrachtet wird, werden bei der Bewertung des Waschmittels weitere potentielle Eigenschaften wie die Löslichkeit von anderen Sauer gasen nicht betrachtet.

5.2.2 Kennzahlen zur Bewertung von Waschmitteln

In diesem Abschnitt werden Kennzahlen vorgestellt, um die im vorherigen Abschnitt 5.2.1 genannten Eigenschaften eines Waschmittels auch quantitativ erfassen zu können. Damit soll eine einfache Bewertung der Eignung eines Waschmittels für die Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas ermöglicht werden.

Nach Abschnitt 2.1 kann die Löslichkeit eines Gases i in einem Waschmittel j mit dem Molanteil x_i des Gases in der Flüssigkeit bewertet werden. Je besser die Löslichkeit

¹ Wird das Gas zur Desorption, wie in Abbildung 5.1 dargestellt, durch einen Wärmeübertrager erzeugt, führt eine Verringerung des Gasstroms bei der Desorption zu einem geringeren Energiebedarf des Absorptions-Desorptions-Prozesses.

eines Gases in der Flüssigkeit ist umso höher ist auch der Molanteil des Gases in der Flüssigkeit. Der Molanteil x_i wird oft auch als Gaslöslichkeit bezeichnet.

Wird zur Beschreibung Gas-Flüssig-Gleichgewichts das Henrysche Gesetz in Gleichung (2.10) verwendet, so bietet sich auch der Henry-Koeffizient $H_{i,j}$ des Gases i im Waschmittel j als Bewertungsgrundlage für die Löslichkeit des Gases an. Da der Molanteil x_i des Gases im Waschmittel bei einem festen Partialdruck p_i umgekehrt proportional zum Henry-Koeffizienten ist entspricht ein hoher Henry-Koeffizient einer geringen Löslichkeit des Gases (und umgekehrt).

Obgleich die Gaslöslichkeit x_i und der Henry-Koeffizient $H_{i,j}$ naheliegende Größen zur Bewertung der Eignung eines Waschmittels sind und direkt aus den Gleichgewichtsbeziehungen für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht abgeleitet werden können, beinhalten sie nicht alle Informationen, die für die Bewertung eines Waschmittels wichtig sind. So bedeutet eine hohe Gaslöslichkeit x_i oder ein niedriger Henry-Koeffizient $H_{i,j}$ zwar eine gute Löslichkeit eines Gases in einem Waschmittel, beide Größen berücksichtigen jedoch nicht die Masse des Waschmittels selbst. Für den in Abbildung 5.1 dargestellten Prozess ist jedoch auch die umlaufene Waschmittelmenge von Bedeutung, da diese die Größe der Apparate sowie deren Energieverbrauch beeinflusst [58]. Außerdem wirkt sich die umlaufende Waschmittelmenge auch auf die benötigte Pumpenleistung aus.

Die Berücksichtigung der Masse des Waschmittels kann mit dem sog. *technischen Löslichkeitskoeffizienten* $\lambda_{i,j}$ erfolgen [59, 60]:

$$\lambda_{i,j} = \frac{V_{Ni}}{M_j p_i}. \quad (5.1)$$

Hierbei entspricht V_{Ni} dem Volumen des absorbierten Gases i bei Normbedingungen (d. h. bei Normdruck $p_N = 1.013$ bar und Normtemperatur $T_N = 273.15$ K). Dieses Volumen wird auf die Masse M_j des reinen flüssigen Waschmittels, d. h. auf die Masse des Waschmittels vor der Absorption des Gases, und auf den Partialdruck p_i des Gases bezogen.

Der technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{i,j}$ und die Gaslöslichkeit x_i bzw. der Henry-Koeffizient $H_{i,j}$ sind mit folgenden Gleichungen ineinander umrechenbar:

$$\lambda_{i,j} = \frac{\bar{V}_N}{M_j p_i} \frac{x_i}{1 - x_i}, \quad (5.2)$$

$$x_i = \frac{1}{1 + \frac{\bar{V}_N}{\lambda_{i,j} M_j p_i}}, \quad (5.3)$$

und

$$\lambda_{i,j} = \frac{\bar{V}_N}{M_j} \frac{1}{H_{i,j} - p_i}, \quad (5.4)$$

$$H_{i,j} = p_i + \frac{\bar{V}_N}{\lambda_{i,j} M_j}. \quad (5.5)$$

Hierbei ist \bar{M}_j die Molmasse des Waschmittels j und \bar{V}_N das molare Volumen eines idealen Gases.

Bei der Verwendung von Gleichung (5.2) und Gleichung (5.3) zur Umrechnung wird implizit ideales Gasverhalten angenommen, bei Verwendung von Gleichung (5.4) und Gleichung (5.5) wird zusätzlich implizit die Annahme getroffen, dass der Zustand des im Waschmittel gelösten Gases mit dem Zustand der unendlichen Verdünnung beschrieben werden kann und damit das Henrysche Gesetz nach Gleichung (2.10) verwendet werden kann (siehe hierzu auch Anhang A.3).

In diesem Kapitel wird zur Bewertung der Eignung eines Waschmittels zur Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas v. a. der technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{i,j}$ verwendet. Für die Diskussion einiger Aspekte wird aus Gründen der Zweckmäßigkeit jedoch auch die Gaslöslichkeit x_i herangezogen.

Neben der reinen Löslichkeit ist bei der Bewertung eines Waschmittels jedoch nach Abschnitt 5.2.1 auch die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Bedeutung. Diese Temperaturabhängigkeit kann mit dem Verhältnis $\Lambda_{i,j}$ der technischen Löslichkeitskoeffizienten

$$\Lambda_{i,j} = \frac{\lambda_{i,j}(T_1)}{\lambda_{i,j}(T_2)} \quad (5.6)$$

des Gases i im Waschmittel j bei zwei verschiedenen Temperaturen $T_1 < T_2$ erfasst werden.

5.2.3 σ -Profil eines geeigneten Waschmittels zur Mercaptanabtrennung aus Erdgas

Wie in Abschnitt 5.2.2 gezeigt, ist die Gaslöslichkeit x_i eines Gases i im Waschmittel j eine entscheidende Größe für die Bewertung der Eignung eines Waschmittels². Eine sehr einfache Gleichung zur Abschätzung der Gaslöslichkeit lautet

$$x_i = \frac{y_i P}{p_{si}} = \frac{p_i}{p_{si}}. \quad (5.7)$$

Die hiermit berechnete Gaslöslichkeit x_i wird auch als *ideale Gaslöslichkeit* [61, 62] bezeichnet. Gleichung (5.7) folgt direkt aus dem Raoult'schen Gesetz in Gleichung (2.7). Die ideale Gaslöslichkeit eines Gases ist demnach für einen festen Partialdruck p_i des Gases und eine feste Temperatur T immer gleich groß, unabhängig vom vorliegenden Waschmittel. Dies ist dann gültig, wenn sich ein Gemisch aus dem zu lösenden Gas i und dem Waschmittel j wie ein ideales Gemisch mit $\gamma_i = 1$ verhält.

² Dies gilt auch, wenn zur Bewertung ein anderes Löslichkeitsmaß anstelle der Gaslöslichkeit verwendet wird, wie z. B. der in Abschnitt 5.2.2 vorgestellte technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{i,j}$. Auch darin ist gemäß Gleichung (5.2) die Gaslöslichkeit x_i explizit berücksichtigt, eine steigende Gaslöslichkeit bedeutet gleichzeitig einen steigenden technischen Löslichkeitskoeffizienten.

Wird stattdessen ein Waschmittel verwendet, welches sich zusammen mit dem Gas nicht wie ein ideales Gemisch verhält, folgt für die Gaslöslichkeit x_i aus dem erweiterten Raoult'schen Gesetz in Gleichung (2.6)

$$x_i = \frac{y_i P}{p_{si} \gamma_i} = \frac{p_i}{p_{si} \gamma_i}. \quad (5.8)$$

Demnach ist es für die Löslichkeit eines Gases vorteilhaft, wenn ein Waschmittel verwendet wird, welches sich zusammen mit dem Gas nicht wie ein ideales Gemisch verhält und der Aktivitätskoeffizient γ_i kleiner als eins ist. Ein solches Verhalten wird auch als negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz bezeichnet. Ist hingegen der Aktivitätskoeffizient γ_i größer als eins, was einer positiven Abweichung vom Raoult'schen Gesetz entspricht, so folgt daraus eine im Vergleich zur idealen Gaslöslichkeit kleinere Gaslöslichkeit.

Eine negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz ist allgemein zu erwarten, wenn die Wechselwirkung zwischen Molekülen verschiedener Komponenten größer ist als die Wechselwirkung gleichartiger Moleküle [63]. Wie in Abschnitt 2.2.2.3 erwähnt, können anhand der σ -Profile von Molekülen qualitative Aussagen über deren Wechselwirkungsverhalten getroffen werden [16]. Deshalb kann anhand des σ -Profils von Mercaptanen diskutiert werden wie das σ -Profil eines Waschmittelmoleküls beschaffen sein muss, damit das Waschmittel ein geeignetes Waschmittel für Mercaptane darstellt.

In Abbildung 5.2 ist das σ -Profil eines Methanthiolmoleküls gezeigt. Methanthiol ist ein Vertreter der Mercaptane und setzt sich aus einer funktionellen Thiolgruppe und einer Methylgruppe zusammen. Am Schwefelatom befinden sich zwei freie Elektronenpaare. Deren negative Ladung wird durch eine positive Abschirmladung im idealen Leiter ausgeglichen. Dies resultiert in den beiden Peaks im rechten Bereich des σ -Profils:

- Der Bereich der COSMO-Oberfläche mit stärkerer positiver Abschirmladungsdichte, rot dargestellt, entspricht dabei dem rechten Peak.
- Der andere Bereich der COSMO-Oberfläche mit weniger stark positiver Abschirmladungsdichte, gelb dargestellt, entspricht dabei dem linken Peak.

Der Peak im mittleren Bereich des σ -Profils entspricht dem neutralen Bereich der COSMO-Oberfläche. Der Peak im linken Bereich des σ -Profils ist den Wasserstoffatomen zuzuordnen. Wasserstoff ist in diesem Molekül das Element mit der geringsten Elektronegativität, die daraus resultierende positive Partialladung wird mit einer negativen Abschirmladung kompensiert.

In Abbildung 5.2 ist ersichtlich, dass innerhalb eines Methanthiolmoleküls die Abschirmladungsdichte nicht symmetrisch verteilt ist. Für den Anteil der COSMO-Oberfläche mit negativer Abschirmladungsdichte steht kein ebenso großer Anteil der Moleküloberfläche mit passender positiver Abschirmladungsdichte zur Verfügung. Auch für den Anteil der Moleküloberfläche mit einer positiven Abschirmladungsdichte größer als $0.01 \frac{e}{\text{\AA}^2}$ steht kein ausreichend hoher Anteil an Moleküloberfläche mit passender negativer Abschirmladungsdichte zur Verfügung.

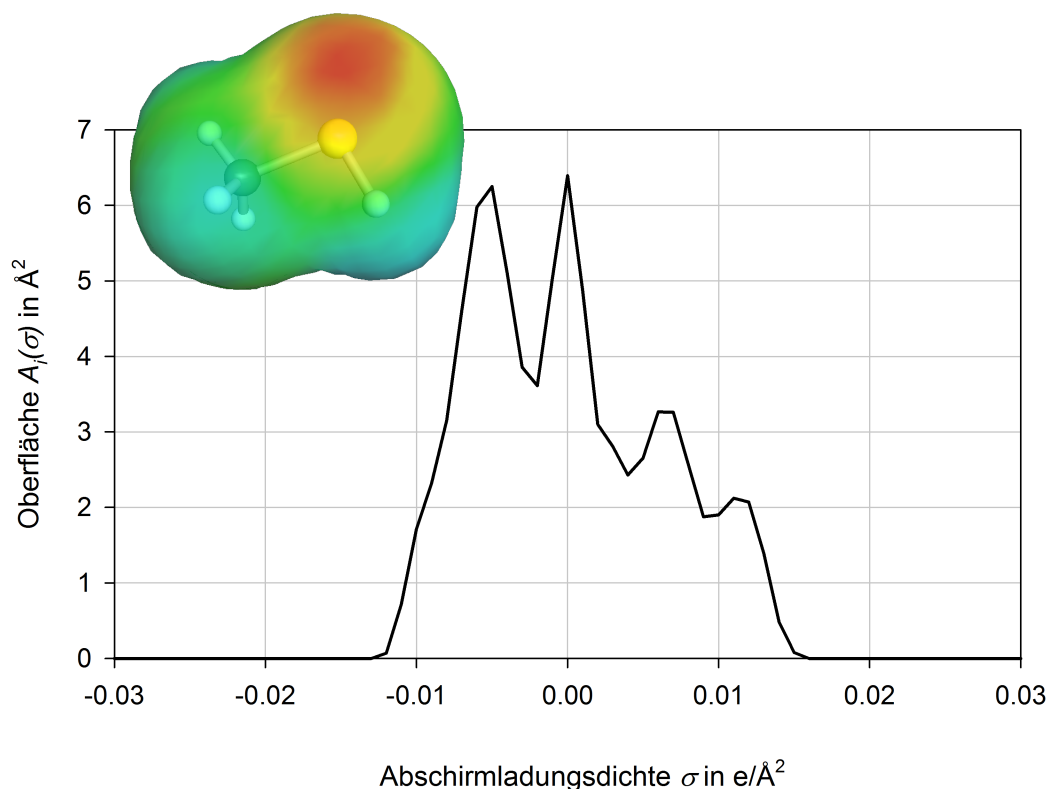


Abbildung 5.2: σ -Profil von Methanthiol.

Dies kann durch ein Waschmittel mit einem passenden σ -Profil ausgeglichen werden. Ein möglichst guter Ausgleich der Abschirmladungsdichte führt zu einer Verringerung der Misfit-Energie und dadurch zu einer größeren Wechselwirkung zwischen einem Methanthiol- und einem Waschmittelmolekül als zwischen zwei Methanthiolmolekülen. Deshalb stellen solche Waschmittel mit dementsprechenden σ -Profilen gute Waschmittel für Methanthiol dar.

Besitzt ein Molekül eines Waschmittels ein ähnliches σ -Profil wie Methanthiol, so wirkt sich dies ebenfalls positiv auf die Löslichkeit von Methanthiol in diesem Waschmittel aus. Durch ein ähnliches σ -Profil entspricht die Situation eines Methanthiolmoleküls im Gemisch der Situation eines Methanthiolmoleküls in reinem Methanthiol. Deshalb erfolgt hierdurch keine Verbesserung der Löslichkeit durch eine Reduzierung der Misfit-Energie. Allerdings ergibt sich durch die Entropieerhöhung infolge des Mischungsvorgangs [16] eine verbesserte Löslichkeit.

Ein Molekül eines Waschmittels, welches zur Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas möglichst gut geeignet ist, besitzt demnach folgende Eigenschaften:

- Durch das σ -Profil des Waschmittelmoleküls wird die Abschirmladungsdichte von Methanthiol möglichst gut ausgeglichen. Dies führt zu einer niedrigen Misfit-Energie und damit zu einer größeren Wechselwirkung zwischen Waschmittel und Methanthiol.

- Das σ -Profil des Waschmittelmoleküls ähnelt dem σ -Profil von Methanthiol. Dies führt zu einer Entropieerhöhung und damit zu einer größeren Wechselwirkung zwischen Waschmittel und Methanthiol.

Diese beiden Eigenschaften sind jedoch aufgrund des oben bereits diskutierten σ -Profils von Methanthiol nur schwer vereinbar. Dies erschwert die Suche nach einem geeignetem Waschmittel. In dieser Arbeit werden deshalb zur Beurteilung der Eignung eines Waschmittels zur Mercaptanabtrennung die in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten Kennzahlen für einzelne Waschmitteln quantitativ bestimmt. Die σ -Profile der dabei ermittelten geeigneten Waschmittel werden anschließend mit den beiden oben genannten Eigenschaften eines geeigneten Waschmittels zur Mercaptanabtrennung verglichen.

5.3 Vorgehen

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie bei der Suche nach einem Waschmittel für Mercaptane für damit verunreinigtes Erdgas mit einer Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS vorgegangen wird. Zunächst wird in Abschnitt 5.3.1 das grundsätzliche Vorgehen erläutert. Anschließend erfolgt in Abschnitt 5.3.2 eine Beschreibung des hier verwendeten Stoffdatenmodells für Erdgas. In Abschnitt 5.3.3 wird dann die Gruppendefinition für die Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS erörtert. Abschnitt 5.3.4 beschreibt die Modellierung der einzelnen Gruppen mit COSMO-Metafiles für eine Stoffdatenberechnung mit COSMOtherm. Abschließend wird in Abschnitt 5.3.5 das zur Waschmittelsuche generierte Screening-Tool kurz beschrieben.

5.3.1 Grundsätzliches Vorgehen

Mit dieser Screening-Untersuchung soll ein physikalisches Waschmittels für die Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas gefunden werden. Hierfür ist vor allem eine hohe Mercaptanlöslichkeit im Waschmittel erforderlich. Diese dient deshalb als Hauptkriterium für die Bewertung der bei der Screening-Untersuchung gefundenen Waschmittel. Wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, spielen jedoch auch weitere Eigenschaften des Waschmittels bei der Bewertung der Eignung verschiedener Waschmittel eine wichtige Rolle. Deshalb wird bei der Waschmittelsuche nach dem nachfolgend dargestellten Schema vorgegangen:

- 1.) Suche nach Waschmitteln mit einem möglichst hohen technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{i,j}$ für Mercaptane. Erstellen einer Favoritenliste mit den aussichtsreichsten Vertretern.
- 2.) Verfeinerung der in Schritt 1.) erhaltenen Favoritenliste zur Bewertung der verschiedenen Waschmittel hinsichtlich weiterer in Abschnitt 5.2.2 diskutierter Anforderungen.

5.3.2 Stoffdatenmodell für Erdgas

Je nach Förderregion hat Erdgas eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung. Hauptkomponente dabei ist Methan, dessen Molanteil in wasserfreiem Erdgas typischerweise 80 – 95 % beträgt [64]. Der Molanteil weiterer Kohlenwasserstoffe ist bedeutend geringer. Daneben befinden sich weitere Verbindungen wie Stickstoff, Sauerstoff, Helium und Wasser sowie die Sauerstoffe Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff im Erdgas. Der Mercaptangehalt ist, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, zumeist sehr gering, in einigen Erdgas-, Erdgaskondensat- und Erdölfeldern jedoch auch signifikant hoch.

Bei dieser Arbeit wird die Löslichkeit von Methan als ein Bewertungskriterium für die Eignung eines Waschmittels verwendet. Da der Anteil der weiteren Kohlenwasserstoffe deutlich geringer ist, werden diese bei der Screening-Untersuchung nicht berücksichtigt. Außerdem tendieren physikalische Waschmittel dazu, Kohlenwasserstoffe mit einer längeren Kohlenstoffkette besser aufzunehmen als Kohlenwasserstoffe mit einer kürzeren Kohlenstoffkette [45], die Gaslöslichkeit x_i der Kohlenwasserstoffe steigt demnach mit steigender Länge der Kohlenstoffkette. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5.3 zu sehen, wo die Gaslöslichkeit von Methan, Ethan und Propan in verschiedenen Waschmitteln dargestellt ist. Neben experimentellen Daten sind außerdem mit COSMO-RS berechnete Ergebnisse in dieser Abbildung dargestellt. Mit der Gaslöslichkeit von Methan kann demnach auch auf die Gaslöslichkeit der weiteren Kohlenwasserstoffe geschlossen werden.

In Abbildung 5.3 ist zu sehen, dass der experimentelle Trend der steigenden Gaslöslichkeit mit steigender Länge der Kohlenstoffkette der gasförmigen Kohlenwasserstoffe auch mit COSMO-RS korrekt vorhergesagt wird. Aus diesem und den oben genannten Gründen ist die Beschränkung auf Methan als repräsentative Komponente für die Betrachtung der Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe gerechtfertigt, zumal hier ohnehin keine exakte Modellierung eines nicht exakt definierbaren Gasgemisches vorgenommen werden soll, sondern lediglich eine grundsätzliche Screening-Untersuchung.

Ein weiteres Bewertungskriterium für die Eignung eines Waschmittels ist die Mercaptanlöslichkeit. Zur Betrachtung der Mercaptanlöslichkeit wird die Löslichkeit von Methanthiol herangezogen. Wie in Abschnitt 5.1 dargestellt, befinden sich im Erdgas analog zu den Kohlenwasserstoffen v. a. Mercaptane mit einer linearen Kohlenstoffkette. Eine genaue Angabe der Häufigkeit der einzelnen Mercaptankomponenten ist aufgrund fehlender Daten nicht möglich. Aufgrund einiger weniger Daten zur Zusammensetzung von mercaptanreichem Erdgas, zu finden beispielsweise bei Judd [65], wird hier davon ausgegangen, dass bei den Mercaptanen der Gehalt an Methanthiol am höchsten ist. Aufgrund fehlender experimenteller Daten ist auch keine Auftragung analog zu Abbildung 5.3 möglich, um die Löslichkeit der Mercaptane abhängig von der Länge der Kohlenstoffkette genauer zu untersuchen. Zu erwarten ist jedoch, dass sich die Gaslöslichkeit x_i analog zur Gaslöslichkeit der Kohlenwasserstoffe verhält. Bei Newman [66] ist dies am Beispiel von Methanthiol und Ethanthiol zu sehen, Ethanthiol löst sich dabei besser im Waschmittel 1-Methyl-2-pyrrolidon als Methanthiol.

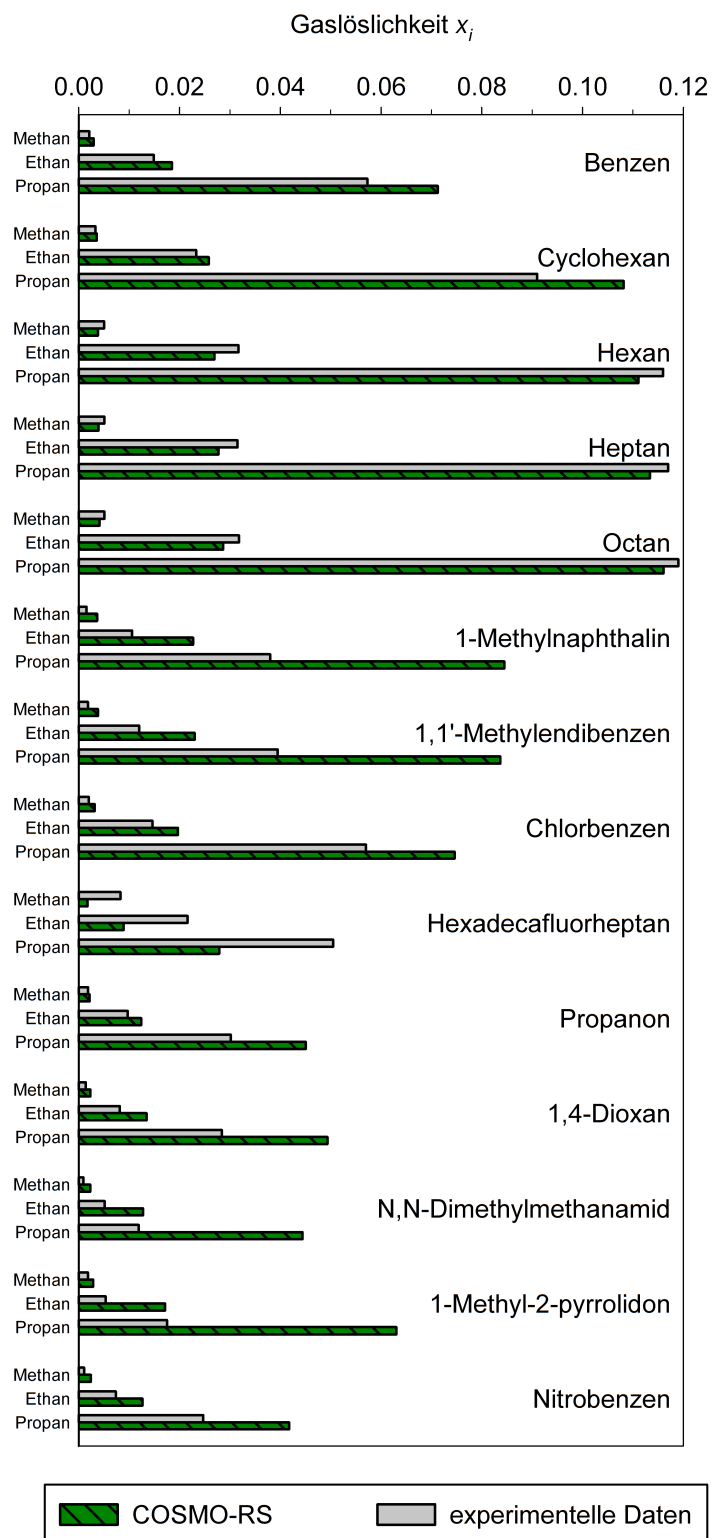


Abbildung 5.3: Gaslöslichkeit x_i von Methan, Ethan und Propan in verschiedenen Waschmitteln beim Partialdruck $p_i = 1.013$ bar und der Temperatur $T = 298.2$ K. Alle experimentellen Daten zur Gaslöslichkeit sind von Fogg und Gerrard [61] entnommen.

Für Berechnung der Gaslöslichkeit x_i der einzelnen Erdgaskomponenten werden deren Sättigungsdampfdrücke p_{si} benötigt. Diese werden Abschnitt 3.2 folgend mit Hilfe experimenteller Daten berücksichtigt. Hierfür wird die in Abschnitt 3.2.2 dargestellte Wagner-Gleichung (siehe Gleichung (3.4)) verwendet. Die dabei verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Parameter für Gleichung (3.4) zur Berechnung des Sättigungsdampfdrucks p_{si} der hier betrachteten Erdgaskomponenten. Sämtliche Parameter sind von Reid et al. [62] entnommen. Wie in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, entspricht der Parameter A_i dem kritischen Druck p_k in der Einheit mbar und der Parameter B_i der kritischen Temperatur T_k in der Einheit K. Der mit Gleichung (3.4) berechnete Sättigungsdampfdruck ergibt sich damit in der Einheit mbar.

Name	A_i	B_i	C_i	D_i	E_i	F_i	T_{min}/K	T_{max}/K
Methan	46000	190.4	-6.00435	1.188500	-0.834080	-1.22833	91	T_k
Methanthiol	72300	470.0	-6.79300	1.526870	-2.459890	-1.34839	222	T_k

Bei den nachfolgenden Betrachtungen werden für die Bewertung der Löslichkeit eines Gases i in einem Waschmittel j gemäß Abschnitt 5.2.2 sowohl die Gaslöslichkeit x_i als auch der technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{i,j}$ verwendet. Für deren Berechnung wird die Gaslöslichkeit x_i mit `COSMOtherm` gemäß Abschnitt 3.3.2 bestimmt. Diese wird dann mit Gleichung (5.2) in den technischen Löslichkeitskoeffizienten umgerechnet. Hierbei wird, wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, ideales Gasverhalten angenommen. Dies ist bei den für die Berechnung verwendeten Drücken gerechtfertigt. Die Berechnung der Gaslöslichkeit von Methanthiol erfolgt für einen Partialdruck von $p_{Methanthiol} = 1$ mbar, für die Berechnung der Gaslöslichkeit von Methan wird ein höherer Partialdruck von $p_{Methan} = 1.013$ bar verwendet. Dies ist dadurch begründet, dass Methan die Hauptkomponente von Erdgas ist und Methanthiol lediglich eine Verunreinigung darstellt. Außerdem wird mit dem gewählten Partialdruck für Methan den Bedingungen, die bei der experimentellen Bestimmung der Gaslöslichkeit von Methan häufig vorherrschen, Rechnung getragen. Damit sind die berechneten Ergebnisse für die Gaslöslichkeit von Methan besser mit experimentellen Daten vergleichbar.

Der verwendete Partialdruck wirkt sich auf die berechnete Gaslöslichkeit aus, nicht aber auf den technischen Löslichkeitskoeffizienten. Die Auswirkung auf die Gaslöslichkeit x_i ist anhand des Henryschen Gesetzes in Gleichung (2.10) zu erkennen, wobei die Gaslöslichkeit linear vom Partialdruck p_i abhängig ist. Zwar ist auch der technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{i,j}$ grundsätzlich nach Gleichung (5.2) vom Partialdruck abhängig, für kleine Partialdrücke ist diese Abhängigkeit jedoch vernachlässigbar. Dies ist anhand Gleichung (5.4) zu erkennen. Ist der Partialdruck p_i klein gegenüber dem Henry-Koeffizienten $H_{i,j}$, so kann der Einfluss auf den technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{i,j}$ vernachlässigt werden. Je geringer dabei die Löslichkeit eines Gases ist, d. h. je höher der Henry-Koeffizient $H_{i,j}$ eines Gases i in einem Waschmittel j ist, desto besser ist die

Annahme, dass der technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{i,j}$ unabhängig vom Partialdruck p_i des Gases ist, erfüllt³.

5.3.3 Gruppendifinition

Bei der Suche nach einem geeigneten Waschmittel für die Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas sollen möglichst viele Waschmittel in die Suche mit einbezogen werden. Um nicht für jede der dabei betrachteten Waschmittel eine COSMO-Rechnung durchführen zu müssen, wird eine Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS verwendet.

Mit Gruppenbeitragsmethoden werden thermodynamische Eigenschaften von Reinstoffen oder Gemischen bestimmt, indem die Moleküle der betrachteten Komponenten in definierte Gruppen fragmentiert werden und dann die Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Gruppen betrachtet werden. Bei der Entwicklung solcher Gruppenbeitragsmethoden kommt der Definition der einzelnen dabei verwendeten Gruppen eine zentrale Bedeutung zu.

Wu und Sandler [67] beschreiben einen theoretisch begründeten Ansatz zur Definition von Gruppen für Gruppenbeitragsmethoden. Dabei werden drei Anforderungen aufgestellt, die eine Gruppe bei der Gruppendifinition erfüllen muss:

- 1.) Eine Gruppe soll immer die gleiche Geometrie aufweisen, egal in welchem Molekül sie auftritt.
- 2.) Jedes Atom in einer Gruppe und damit die Gruppe selbst soll immer dieselbe Nettoladung aufweisen, unabhängig vom Molekül, in der sie auftritt. Eine Gruppen soll außerdem elektroneutral sein.
- 3.) Jede Gruppe soll die kleinstmögliche Einheit eines Moleküls sein.

Auch für die Gruppendifinition für eine Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS sind von Wu und Sandler aufgestellten Anforderungen sinnvoll.

Das σ -Profil einer Komponente nimmt, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, großen Einfluss auf eine Stoffdatenberechnung mit COSMO-RS. Da das σ -Profil abhängig von der Kavität eines Moleküls ist, ist es demnach auch abhängig von der Geometrie des Moleküls. Somit ist Anforderung 1.) auch für die Gruppendifinition für eine Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS sinnvoll.

Anforderung 2.) wird von Wu und Sandler mit den Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Gruppen begründet. Diese setzen sich aus mehreren Kräften zusammen, wobei gemäß Wu und Sandler der Coulomb-Anteil der elektrostatischen Kräfte am höchsten und am wichtigsten ist. Deshalb darf sich die Nettoladung einer Gruppe nicht ändern, damit eine Gruppe immer denselben Beitrag zu den elektrostatischen Kräften liefert.

³ Wie aus den in Abschnitt 5.4.2 dargestellten Ergebnissen der Screening-Untersuchung ersichtlich, ist die Löslichkeit von Methan in den für Methanthiol geeigneten Waschmitteln deutlich niedriger als die Löslichkeit von Methanthiol. Deshalb kann bei der Berechnung der Gaslöslichkeit von Methan ein höherer Partialdruck verwendet werden.

Dass eine Gruppe elektroneutral sein soll wird bei Wu und Sandler damit begründet, dass die meisten Moleküle und Gruppen ohnehin elektroneutral sind. Da bei COSMO-RS den elektrostatischen Kräften eine starke Bedeutung zukommt, siehe Abschnitt 2.2.2.2, ist diese Forderung auch für die Gruppendifinition einer Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS sinnvoll. Die Forderung nach Elektroneutralität der einzelnen Gruppen gewährleistet, dass die einzelnen Gruppen beliebig kombiniert werden können, da die damit zusammengesetzten Moleküle ladungsneutral sein müssen.

Anforderung 3.) ist hinsichtlich der Anzahl der Gruppen, die bei der Gruppendifinition definiert werden müssen, sinnvoll. Je größer die bei der Gruppendifinition festgelegten Gruppen sind, d. h. je mehr Atome sich in den definierten Gruppen befinden, desto größer wird auch die Anzahl an Gruppen, die definiert werden muss, um damit möglichst viele Moleküle zusammensetzen zu können.

Wu und Sandler [68] zeigen außerdem, dass mit der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC gute Ergebnisse erzielt werden, wenn deren Gruppendifinition gemäß der bei Wu und Sandler [67] aufgestellten Anforderungen überarbeitet wird. Auch einige weitere Autoren berücksichtigen in ihren Arbeiten den Vorschlag von Wu und Sandler für die Gruppendifinition [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75]. Dabei wird von Wittig [69] und Kleiber [75] aber auch herausgestellt, dass es sehr schwer ist, alle von Wu und Sandler aufgestellten Anforderungen exakt zu erfüllen. Vielmehr müssen die aufgestellten Anforderungen weniger als strenge Regeln und mehr als nützliche Vorschläge verstanden werden. Demnach muss ein Kompromiss zwischen der strengen Einhaltung der Regeln und einer möglichst flexiblen Gruppendifinition gefunden werden.

Grensemann [76] beschreibt eine Gruppenbeitragsmethode zur Erstellung von σ -Profilen für COSMO-RS(O1). Dabei wird keine eigene Gruppendifinition durchgeführt sondern die Gruppendifinition von Mod. UNIFAC(Do) verwendet. Grensemann stellt bei der Diskussion seiner Ergebnisse fest, dass zur Verbesserung dieser Gruppenbeitragsmethode auf Elektroneutralität der einzelnen Gruppen geachtet werden sollte und verweist dabei ausdrücklich auf die Arbeit von Wu und Sandler [67].

5.3.4 Nachbildung von Molekülen mit COSMO-Metfiles

Wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben, sind die von Wu und Sandler [67] aufgestellten Anforderungen an eine Gruppe bei der Gruppendifinition auch für eine Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS sinnvoll. Deshalb wird bei dieser Arbeit für die Suche nach einem Waschmittel für die Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas mit einer Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS ebenfalls der Vorschlag von Wu und Sandler zur Gruppendifinition verwendet.

Bei Wu und Sandler [67] sind bereits viele Gruppen gezeigt, welche die von ihnen aufgestellten Anforderungen erfüllen. Zur Gruppendifinition führen Wu und Sandler mit dem Programm `Gaussian 86` mit einer ab-initio-Methode Hartree-Fock-Rechnung durch. Hierbei verwenden sie für die Geometrieoptimierung den Basissatz 3-21G*. Für

die Single-Point-Berechnung zur Ermittlung der Punktladungen der einzelnen Atome mit einer Mulliken-Populationsanalyse [77] verwenden sie den Basissatz 6-31G**.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse von Wu und Sandler überprüft. Dabei wird sowohl bei der Geometrieoptimierung als auch bei der Single-Point-Berechnung zur Ermittlung der Punktladungen der einzelnen Atome mit dem Programm TURBOMOLE mit einer DFT-Methode mit dem Basissatz def2-QZVP gearbeitet. Anstelle der Mulliken-Populationsanalyse wird die natürliche Populationsanalyse (engl. natural population analysis) [78] verwendet, welche viele Schwächen der Mulliken-Populationsanalyse behebt [78]. Da Wu und Sandler die Gleichheit der Geometrie einer Gruppe als nicht absolut strikt einstufen [67], wird dies nur näherungsweise mit einem Vergleich der 3D-Geometrie der Gruppen per Augenmaß überprüft. Dabei können die von Wu und Sandler [67] gefundenen Ergebnisse bei der Gruppendifinition bestätigt werden. Deshalb werden bei der hier betrachteten Gruppenbeitragsmethode die von Wu und Sandler gefundenen Gruppen verwendet.

Um für Moleküle, welche aus einzelnen Gruppen zusammengesetzt werden, COSMO-RS-Rechnung mit COSMOtherm durchführen zu können, wird das Konzept der COSMO-Metafiles verwendet, siehe hierzu Abschnitt 3.4. Hierfür wird für jede verwendete Gruppe eine COSMO-Datei benötigt, mit deren Hilfe die jeweilige Gruppe nachgebildet wird. Dafür wird die Geometrie der jeweiligen Gruppe erzeugt, die freien Bindungen der so erstellten Gruppen werden mit Propylgruppen abgesättigt. Damit soll verhindert werden, dass bei der nachfolgenden COSMO-Rechnung die Elektronendichte der betrachtete Gruppe durch angrenzende Atome, welche nicht zur Gruppe gehören, beeinflusst wird. Durch die passende Gewichtung der Atome in den damit erzeugten COSMO-Dateien kann somit die gewünschte Gruppe nachgebildet werden. Dies ist in Abbildung 5.4 am Beispiel einer CH₂OH Gruppe gezeigt⁴.

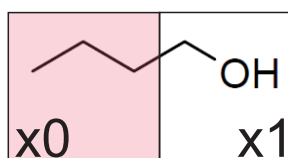


Abbildung 5.4: Erstellung einer Gruppe für die Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS. Die hier beispielsweise dargestellte CH₂OH Gruppe wird für die COSMO-Rechnung mit einer Propylgruppe abgesättigt. Beim damit erzeugten Molekül wird mit dem Prinzip der Gewichtung von Atomen nur der zur jeweiligen Gruppe gehörende Teil des Moleküls, in diesem Beispiel die CH₂OH Gruppe, berücksichtigt. Der Rest des Moleküls wird durch eine Gewichtung mit dem Faktor null nicht berücksichtigt.

Gemäß Abschnitt 3.1 erfolgt die COSMO-Rechnung in Kombination mit einer Konformeranalyse mit den Programmen COSMOconf und TURBOMOLE. Werden bei Molekülen, welche

⁴ Anhand dieses Beispiel ist außerdem ersichtlich, dass bei der hier verwendeten Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS unter dem Begriff *Gruppe* nicht in jedem Fall eine *funktionelle Gruppe* zu verstehen ist. In diesem Beispiel beinhaltet die CH₂OH Gruppe eine *funktionelle OH Gruppe*. Bei dieser Arbeit wird deshalb klar zwischen den Begriffen *Gruppe* und *funktionelle Gruppe* unterschieden.

zur Darstellung einer Gruppe verwendet werden, mehrere Konformere gefunden, so wird das Konformer m mit der geringsten COSMO-Energie \bar{E}_{min}^{COSMO} als repräsentatives Konformer gewählt.

Mehrere derart nachgebildete Gruppen können mit COSMO-Metafiles zusammengefasst werden. Dies ermöglicht eine Nachbildung vollständiger Moleküle. Somit kann dann mit einer COSMO-RS-Rechnung die Gaslöslichkeit x_i eines Gases in dem nachgebildeten Waschmittel erfolgen. Mit diesem Vorgehen muss die COSMO-Rechnung lediglich für die Moleküle erfolgen, mit denen die einzelnen Gruppen nachgebildet werden. Dennoch kann damit eine sehr hohe Anzahl an Waschmitteln zusammengesetzt werden.

5.3.5 Screening-Tool

Für ein vereinfachtes Arbeiten wird ein Screening-Tool erstellt, mit dessen Hilfe COSMO-RS-Rechnungen mit `COSMOTHERM` zum Waschmittel-Screening mit einer Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS durchgeführt werden können. Das Screening-Tool besteht dabei aus drei Programmen:

- Das Programm `jpmcos2mcos` erstellt aus den bei der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS verfügbaren Gruppen mit dem Konzept der COSMO-Metafiles vollständige Moleküle von Waschmitteln, mit welchen COSMO-RS-Rechnungen mit `COSMOTHERM` durchgeführt werden können. Bei der Erstellung der Moleküle wird sichergestellt, dass das erzeugte Molekül aus den einzelnen verwendeten Gruppen sinnvoll zusammengesetzt werden kann. So wird beispielsweise verhindert, dass ein Molekül, welches aus drei Gruppen besteht, aus drei CH_3 oder aus drei CH_2 Gruppen zusammengesetzt wird. Ringverbindungen werden mit `jpmcos2mcos` nicht betrachtet.
- Das Programm `jmcos2inp` erstellt für jedes mit `jpmcos2mcos` zusammengesetzte Molekül eine Input-Datei für `COSMOTHERM`, um die gewünschten Berechnungen durchführen zu können.
- Mit dem Programm `jxiExtraktor` werden die mit `COSMOTHERM` generierten Ergebnisdateien (Output-Dateien und Tab-Dateien) ausgelesen. Dabei wird die berechnete Gaslöslichkeit zusammen mit weiteren Daten extrahiert und mit Gleichung (5.2) in den technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{i,j}$ umgerechnet. Die Ergebnisse werden in einer csv-Datei für eine bessere Weiterverarbeitung gespeichert.

5.4 Ergebnisse

Zunächst erfolgt in Abschnitt 5.4.1 eine Abschätzung der Genauigkeit der mit COSMO-RS berechneten Löslichkeit von Gasen in verschiedenen Waschmitteln. Hierfür werden die mit COSMO-RS ohne die Verwendung der in Abschnitt 5.3 vorgestellten Gruppenbeitragsmethode berechnete Gaslöslichkeit und der technische Löslichkeitskoeffizient

mit experimentellen Daten verglichen. In Abschnitt 5.4.2 erfolgt dann die Darstellung der mit der Screening-Untersuchung erzielten Ergebnisse des Waschmittel-Screenings. Anschließend wird in Abschnitt 5.4.3 anhand der in Abschnitt 5.4.2 gefundenen Waschmittel der Fehler diskutiert, welcher durch den Einsatz der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS entsteht. Außerdem erfolgt in Abschnitt 5.4.4 eine Darstellung und Diskussion der σ -Profile der in Abschnitt 5.4.2 gefundenen Waschmittel.

5.4.1 Abschätzung der Genauigkeit von Löslichkeitsberechnungen mit COSMO-RS

In diesem Abschnitt erfolgt eine Abschätzung der Genauigkeit der mit COSMO-RS berechneten Löslichkeit von Gasen in verschiedenen Waschmitteln. Hierfür wird die mit COSMO-RS berechnete Gaslöslichkeit x_i mit experimentellen Daten verglichen. Neben der Gaslöslichkeit wird außerdem der technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{i,j}$ als Vergleichsgrundlage für die im nachfolgenden Abschnitt 5.4.2 gezeigten Ergebnisse der Screening-Untersuchung dargestellt. In Abschnitt 5.4.1.1 wird dabei die Löslichkeit von Methan betrachtet, in Abschnitt 5.4.1.2 die Löslichkeit von Methanthiol.

5.4.1.1 Löslichkeit von Methan

Um die Qualität der mit COSMO-RS berechneten Gaslöslichkeit $x_{Methan}^{COSMO-RS}$ für Methan einschätzen zu können, wird diese zusätzlich zu den in Abbildung 5.3 dargestellten Werten für weitere Waschmittel berechnet und mit experimentellen Daten x_{Methan}^{exp} verglichen. In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen dargestellt. Zusätzlich ist in Tabelle 5.2 der aus der Gaslöslichkeit berechnete technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{Methan,j}^{COSMO-RS}$ und $\lambda_{Methan,j}^{exp}$ sowie die relative Abweichung δx_{Methan} und $\delta \lambda_{Methan,j}$ der berechneten Werte von den experimentellen Daten gezeigt:

$$\delta x_{Methan} = \frac{x_{Methan}^{COSMO-RS} - x_{Methan}^{exp}}{x_{Methan}^{exp}}, \quad (5.9)$$

$$\delta \lambda_{Methan,j} = \frac{\lambda_{Methan,j}^{COSMO-RS} - \lambda_{Methan,j}^{exp}}{\lambda_{Methan,j}^{exp}}. \quad (5.10)$$

Abbildung 5.5 zeigt die in Tabelle 5.2 dargestellten Werte in Form eines Parity-Plots. In diesem Parity-Plot ist die mit COSMO-RS berechnete Gaslöslichkeit $x_{Methan}^{COSMO-RS}$ über der experimentellen Gaslöslichkeit x_{Methan}^{exp} aufgetragen. Da mit Abbildung 5.5 eine generelle Aussage über die Genauigkeit der Berechnung der Gaslöslichkeit von Methan mit COSMO-RS getroffen werden soll und nicht einzelne Punkte herausgegriffen und diskutiert werden, sind die eingezeichneten Punkte ohne Beschriftung mit den Namen der einzelnen Waschmittel dargestellt. Stattdessen sind diese zu Stoffklassen zusammengefasst.

In Tabelle 5.2 und Abbildung 5.5 ist zu erkennen, dass die mit COSMO-RS berechnete Gaslöslichkeit in den meisten Fällen über der experimentellen Gaslöslichkeit liegt. Die

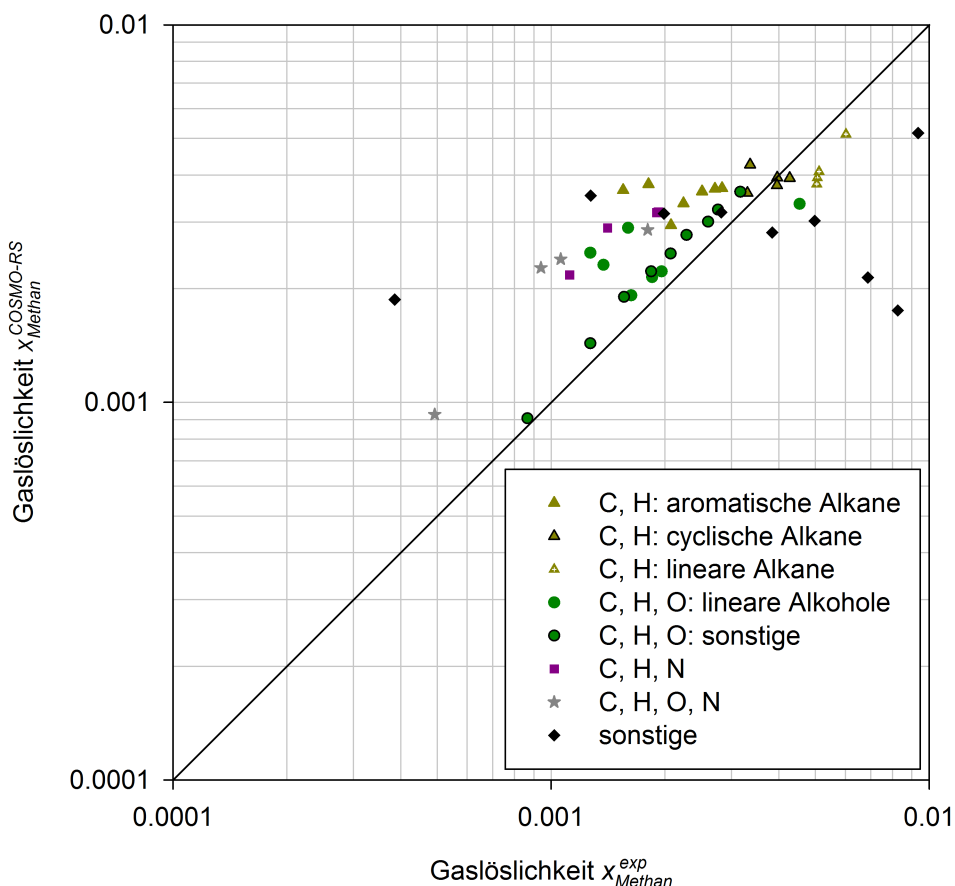


Abbildung 5.5: Parity-Plot für die mit COSMO-RS berechnete Gaslöslichkeit $x_{Methan}^{COSMO-RS}$ von Methan in verschiedenen Waschmitteln beim Partialdruck $p_{Methan} = 1.013$ bar, sämtliche experimentellen Daten für die Gaslöslichkeit x_{Methan}^{exp} sind von Fogg und Gerrard [61] entnommen. Die Temperatur beträgt für die meisten dargestellten Punkte $T = 298.2$ K, teilweise ist diese auch geringfügig höher oder niedriger, siehe hierzu Tabelle 5.2.

Qualität der Berechnung der Gaslöslichkeit ist dabei abhängig von den chemischen Elementen der Atome, aus denen ein Waschmittel zusammengesetzt ist. Dies ist gemäß Abschnitt 2.2.2.4 zu erwarten, da bei einer Berechnung mit dem verfeinerten COSMO-RS eine elementspezifische Parametrisierung verwendet wird. Die Berechnung ist dabei für Waschmittel, welche aus den chemischen Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, am genauesten. Dies trifft v. a. dann zu, wenn es sich um lineare Alkohole handelt und nicht um Ringverbindungen oder Waschmittel mit anderen funktionellen Gruppen als der Alkoholgruppe. Bestehen die Waschmittel aus anderen chemischen Elementen als Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so muss mit größeren Abweichungen bei der mit COSMO-RS berechneten Gaslöslichkeit gerechnet werden.

Es ist davon auszugehen, dass die Abhängigkeit der Genauigkeit der Ergebnisse von den chemischen Elementen auch bei der Verwendung der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS gilt. Daneben ist auch die Verwendung der Gruppenbeitragsmethode selbst eine Fehlerquelle. Dies wird an geeigneter Stelle in Abschnitt 5.4.3 genauer untersucht.

Tabelle 5.2: Mit COSMO-RS berechnete sowie experimentelle Gaslöslichkeit $x_{Methan}^{COSMO-RS}$ bzw. x_{Methan}^{exp} von Methan in verschiedenen Waschmitteln beim Partialdruck $p_{Methan} = 1.013$ bar und verschiedenen Temperaturen T . Zusätzlich ist der technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{Methan,j}^{COSMO-RS}$ bzw. $\lambda_{Methan,j}^{exp}$ für Methan im jeweiligen Waschmittel j angegeben. Sämtliche hier dargestellten experimentellen Daten sind von Fogg und Gerrard [61] entnommen.

Name	Waschmittel j	Atome	T in K	$x_{Methan}^{exp}/10^{-3}$	Gaslöslichkeit $x_{Methan}^{COSMO-RS}/10^{-3}$	δx_{Methan}	$\lambda_{Methan,j}^{exp}$	Technischer Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{Methan,j}^{COSMO-RS} / \frac{\text{Nm}^3}{\text{t bar}}$	$\delta \lambda_{Methan,j}$
1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluoro-N,N-bis(nonafluorobutyl)butan-1-amin		C, F, N	298.2	6.883	2.141	-68.9%	0.23	0.07	-69.0%
Hexafluorbenzol		C, F	297.8	3.844	2.816	-26.7%	0.46	0.34	-26.8%
Hexadecafluorheptan		C, F	298.2	8.262	1.750	-78.8%	0.48	0.10	-79.0%
1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan		C, F, Cl	298.2	4.978	3.023	-39.3%	0.59	0.36	-39.4%
Tetrachlormethan		C, Cl	298.1	2.818	3.183	13.0%	0.41	0.46	13.0%
Chlorbenzen		C, H, Cl	298.2	1.986	3.160	59.1%	0.39	0.62	59.3%
Benzen		C, H	298.2	2.076	2.942	41.7%	0.59	0.84	41.9%
Hexan		C, H	298.2	5.040	3.784	-24.9%	1.30	0.98	-25.0%
Methylbenzen		C, H	297.8	2.240	3.364	50.2%	0.54	0.81	50.4%
Methylcyclohexan		C, H	298.2	3.957	3.755	-5.1%	0.90	0.85	-5.1%
Heptan		C, H	298.2	5.060	3.928	-22.4%	1.12	0.87	-22.5%
1,2-Dimethylbenzen		C, H	298.2	2.507	3.615	44.2%	0.52	0.76	44.4%
1,3-Dimethylbenzen		C, H	298.2	2.713	3.675	35.4%	0.57	0.77	35.6%
1,4-Dimethylbenzen		C, H	298.1	2.831	3.687	30.2%	0.59	0.77	30.4%
cis-1,2-Dimethylcyclohexan		C, H	298.0	3.963	3.933	-0.8%	0.78	0.78	-0.8%
trans-1,2-Dimethylcyclohexan		C, H	298.0	4.275	3.924	-8.2%	0.85	0.78	-8.2%
Octan		C, H	298.2	5.110	4.086	-20.0%	0.99	0.79	-20.1%
1-Methylnaphthalin		C, H	298.2	1.550	3.644	135.1%	0.24	0.57	135.6%
1,1'-Bicyclohexyl		C, H	300.0	3.360	4.259	26.8%	0.45	0.57	26.9%
1,1'-Methylen-dibenzen		C, H	298.2	1.810	3.780	108.8%	0.24	0.50	109.3%
Cyclohexan		C, H	298.2	3.305	3.581	8.3%	0.32	0.35	8.4%
Hexadecan		C, H	298.2	6.020	5.133	-14.7%	0.59	0.50	-14.8%
Azolidin		C, H, N	298.2	1.410	2.895	105.3%	0.44	0.90	105.6%

Tabelle 5.2: (Fortsetzung)

Name	Waschmittel j	Atome	T in K	Gaslöslichkeit		δx_{Methan}	Technischer Löslichkeitskoeffizient		
				$x_{Methan}^{exp}/10^{-3}$	$x_{Methan}^{COSMO-RS}/10^{-3}$		$\lambda_{Methan,j}^{exp}/\frac{\text{Nm}^3}{\text{t bar}}$	$\lambda_{Methan,j}^{COSMO-RS}/\frac{\text{Nm}^3}{\text{t bar}}$	$\delta \lambda_{Methan,j}$
Pyridin		C, H, N	298.2	1.120	2.175	94.2%	0.31	0.61	94.4%
Piperidin		C, H, N	298.2	1.900	3.181	67.4%	0.49	0.83	67.6%
Cyclohexylamin		C, H, N	303.2	1.920	3.189	66.1%	0.43	0.71	66.3%
Methanol		C, H, O	298.2	0.867	0.906	4.6%	0.60	0.63	4.6%
1,2-Epoxyethan		C, H, O	298.2	1.629	1.920	17.8%	0.82	0.97	17.9%
Ethanol		C, H, O	298.2	1.270	1.432	12.7%	0.61	0.69	12.7%
Propanon		C, H, O	298.2	1.850	2.143	15.8%	0.71	0.82	15.9%
Propan-1-ol		C, H, O	298.2	1.560	1.900	21.8%	0.58	0.70	21.8%
Methylethanoat		C, H, O	298.2	1.960	2.221	13.3%	0.59	0.66	13.4%
Butan-1-ol		C, H, O	298.2	1.840	2.220	20.6%	0.55	0.66	20.7%
Ethoxyethan		C, H, O	298.2	4.544	3.354	-26.2%	1.36	1.00	-26.3%
1,4-Dioxan		C, H, O	298.2	1.376	2.310	67.9%	0.35	0.58	68.1%
Pentan-1-ol		C, H, O	298.2	2.070	2.476	19.6%	0.52	0.62	19.7%
Cyclohexanol		C, H, O	298.2	1.270	2.487	95.8%	0.28	0.55	96.1%
Hexan-1-ol		C, H, O	298.2	2.280	2.773	21.6%	0.49	0.60	21.7%
Methoxybenzol		C, H, O	298.2	1.598	2.896	81.2%	0.33	0.59	81.5%
Heptan-1-ol		C, H, O	298.2	2.600	3.006	15.6%	0.50	0.57	15.7%
Octan-1-ol		C, H, O	298.2	2.764	3.235	17.1%	0.47	0.55	17.1%
Decan-1-ol		C, H, O	298.2	3.166	3.608	14.0%	0.44	0.51	14.0%
N-Methylformamid		C, H, O, N	298.2	0.492	0.928	88.7%	0.18	0.35	88.8%
N,N-Dimethylmethanamid		C, H, O, N	298.2	0.940	2.269	141.4%	0.28	0.69	141.7%
1-Methyl-2-pyrrolidon		C, H, O, N	298.2	1.800	2.862	59.0%	0.40	0.64	59.1%
Nitrobenzen		C, H, O, N	298.2	1.060	2.394	125.9%	0.19	0.43	126.2%
Dimethylsulfoxid		C, H, O, S	298.2	0.386	1.873	385.2%	0.11	0.53	385.9%
2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,3,5,7,2,4,6,8-tetroxatetrasiloxan		C, H, O, Si	298.0	9.346	5.167	-44.7%	0.70	0.39	-45.0%
Kohlenstoffdisulfid		C, S	298.2	1.272	3.527	177.3%	0.37	1.03	177.9%

Nicht alle der in Abbildung 5.5 dargestellten Punkte werden bei der Temperatur $T = 298.2\text{ K}$ bestimmt, siehe hierzu Tabelle 5.2. Da die Temperatur dabei jedoch in keinem Fall deutlich von $T = 298.2\text{ K}$ abweicht, werden diese Punkte dennoch alle im selben Diagramm dargestellt.

5.4.1.2 Löslichkeit von Methanthiol

Für die Löslichkeit von Methanthiol in physikalischen Waschmitteln existieren relativ wenige experimentelle Daten. In Tabelle 5.3 sind experimentelle Daten für die Gaslöslichkeit $x_{\text{Methanthiol}}^{\text{exp}}$ und den technische Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{\text{Methanthiol},j}^{\text{exp}}$ von Methanthiol in verschiedenen physikalischen Waschmitteln gezeigt. Zusätzlich sind in dieser Tabelle die mit COSMO-RS berechneten Werte $x_{\text{Methanthiol}}^{\text{COSMO-RS}}$ und $\lambda_{\text{Methanthiol},j}^{\text{COSMO-RS}}$, sowie die relativen Abweichungen $\delta x_{\text{Methanthiol}}$ und $\delta \lambda_{\text{Methanthiol},j}$ der berechneten Werte von den experimentellen Daten gezeigt:

$$\delta x_{\text{Methanthiol}} = \frac{x_{\text{Methanthiol}}^{\text{COSMO-RS}} - x_{\text{Methanthiol}}^{\text{exp}}}{x_{\text{Methanthiol}}^{\text{exp}}}, \quad (5.11)$$

$$\delta \lambda_{\text{Methanthiol},j} = \frac{\lambda_{\text{Methanthiol},j}^{\text{COSMO-RS}} - \lambda_{\text{Methanthiol},j}^{\text{exp}}}{\lambda_{\text{Methanthiol},j}^{\text{exp}}}. \quad (5.12)$$

Die in Tabelle 5.3 genannten Waschmittel Selexol, Sepasolv, Genosorb 1753 und Genosorb 1843 sind jeweils Gemische aus Polymeren mit einer unterschiedlichen Anzahl an Repetiereinheiten. Bei der Berechnung der Gaslöslichkeit von Methanthiol in einem dieser Waschmittel mit COSMO-RS werden jeweils die beiden Polymere, deren Molmassen am nächsten über und unter der angegebenen Molmasse des Waschmittels liegen, verwendet. Jedes Polymer wird dabei derart gewichtet, dass die mittlere Molmasse des somit binären Waschmittelgemisches genau der in der Literatur angegebenen Molmasse des Waschmittels entspricht.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die mit COSMO-RS berechnete Gaslöslichkeit $x_{\text{Methanthiol}}^{\text{COSMO-RS}}$ bei Waschmitteln, welche aus den Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und nicht stark verzweigt sind, die geringste Abweichung von den experimentellen Daten aufweist. Beim Waschmittel mit cyclischen Molekülen 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on sowie beim Waschmittel 1-Methyl-2-pyrrolidon, welches im Gegensatz zu den anderen hier betrachteten Waschmitteln zusätzlich ein Stickstoffatom aufweist, ist die Abweichung gegenüber den experimentellen Daten deutlich höher. Weitere Vergleiche mit experimentellen Daten sind nicht möglich da die verfügbare Datengrundlage für die Gaslöslichkeit von Mercaptanen sehr gering ist.

5.4.2 Screening-Untersuchung

Mit dem in Abschnitt 5.3.5 vorgestellten Screening-Tool wird ein Waschmittel zur Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas gesucht. Da hierbei mit

Tabelle 5.3: Mit COSMO-RS berechnete sowie experimentelle Gaslöslichkeit $x_{Methanthiol}^{COSMO-RS}$ bzw. $x_{Methanthiol}^{exp}$ von Methanthiol in verschiedenen Waschmitteln beim Partialdruck $p_{Methanthiol} = 1$ mbar und der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$. Zusätzlich ist der technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{Methanthiol,j}^{COSMO-RS}$ bzw. $\lambda_{Methanthiol,j}^{exp}$ für Methanthiol im jeweiligen Waschmittel j angegeben. Die experimentell bestimmten Daten sind mit Hilfe der bei Clariant [79], Newman [66] und Wolfer et al. [58] angegebenen Daten bestimmt, dabei wird für die bei Newman angegebenen Werte ideales Gasverhalten angenommen.

Handelsname	Waschmittel j Name	Atome	Gaslöslichkeit			Technischer Löslichkeitskoeffizient in $\frac{\text{Nm}^3}{\text{t bar}}$		
			$x_{Methanthiol}^{exp}/10^{-4}$	$x_{Methanthiol}^{COSMO-RS}/10^{-4}$	$\delta x_{Methanthiol}$	$\lambda_{Methanthiol,j}^{exp}$	$\lambda_{Methanthiol,j}^{COSMO-RS}$	$\delta \lambda_{Methanthiol,j}$
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon	C, H, O, N	4.717	9.930	110.5%	106.84	225.04	110.6%
PC	4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on	C, H, O	3.187	5.507	72.8%	70.06	121.09	72.8%
Genosorb 1843	Polyethylenglycol-dibutylether	C, H, O	7.559	7.334	-3.0%	62.80	60.93	-3.0%
Genosorb 1753	Polyethylenglycol-dimethylether	C, H, O	8.500	8.592	1.1%	68.10	68.84	1.1%
Selexol	Polyethylenglycol-dimethylether	C, H, O	9.025	8.592	-4.8%	72.31	68.84	-4.8%
Sepasolv MPE	Polyethylenglycol-methylisopropylether	C, H, O	10.141	10.376	2.3%	71.11	72.75	2.3%

einer Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS gearbeitet wird und die Waschmittelsuche damit mit computergestützten Berechnungen erfolgt, können sehr viele verschiedene potentielle Waschmittel untersucht werden. Deshalb kann die dabei entstehende Ergebnistabelle hier nicht vollständig dargestellt werden. Stattdessen wird eine Favoritenliste gezeigt, welche lediglich die aussichtsreichsten Waschmittel beinhaltet.

Diese Favoritenliste ist in Tabelle 5.4 dargestellt. Darin sind die Waschmittel, welche gemäß der Screening-Untersuchung mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS einen hohen technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{Methanthiol,j}^{Gruppe}$ für Methanthiol aufweisen, berücksichtigt. Jedoch werden hierbei einige Waschmittel ausgeschlossen. Dabei handelt es sich um Waschmittel, welche kommerziell nicht verfügbar sind und daher nur mit großem Aufwand beschafft werden können. Dies ist dadurch gerechtfertigt, dass die bei der Screening-Untersuchung gefundenen aussichtsreichen Waschmittel hinsichtlich des technischen Löslichkeitskoeffizienten für Methanthiol alle in einem ähnlichen Bereich liegen. Der hohe Aufwand, der betrieben werden muss, um ein solches kommerziell nicht verfügbares Waschmittel zu beschaffen, erscheint deshalb als nicht vertretbar. Außerdem werden auch Waschmittel nicht weiter betrachtet, deren Siedetemperatur $T_{s,N}$ bei Normdruck ($p_N = 1.013$ bar) zu niedrig ist, als dass sie sinnvoll als Waschmittel in einem physikalischen Absorptions-Desorptions-Prozess eingesetzt werden können.

Die Siedetemperatur bei Normdruck wird nicht mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS berechnet, hiermit erfolgt lediglich eine Berechnung der Gaslöslichkeit x_i^{Gruppe} sowie des technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{i,j}^{Gruppe}$. Eine Berechnung der Siedetemperatur kann zwar grundsätzlich mit COSMO-RS erfolgen, allerdings wird für die Berechnung von Gasphaseneigenschaften gemäß Abschnitt 2.2.2.5 die molare Energie \bar{E}_i^g eines Moleküls von Komponente i in der Gasphase benötigt. Hierfür wäre für jedes Waschmittel eine gesonderte quantenchemische Berechnung erforderlich, was dem Grundgedanken der hier verwendeten Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS jedoch widerspricht. Da aber in der Favoritenliste, wie oben beschrieben, lediglich kommerziell verfügbare Waschmittel betrachtet werden, sind für alle darin berücksichtigten Waschmittel experimentelle Siedetemperaturen $T_{s,N}$ bei Normdruck verfügbar, welche somit zur Bewertung der Waschmittel verwendet werden können.

Die Reihung der in Tabelle 5.4 gezeigten Waschmittel erfolgt gemäß des mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS berechneten technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{Methanthiol,j}^{Gruppe}$ für Methanthiol im jeweiligen Waschmittel bei der Temperatur $T = 25$ °C. Für diese Temperatur sind in Tabelle 5.3 einige experimentelle Vergleichsdaten gegeben.

Die in der Favoritenliste in Tabelle 5.4 gezeigten Waschmittel setzen sich aus verschiedenen Gruppen zusammen, welche wiederum diverse funktionelle Gruppen beinhalten. Dabei ist auffällig, dass aus den Stoffklassen der Alkohole und Carbonsäuren keine Waschmittel vertreten sind. Zu den am häufigsten auftretenden funktionellen Gruppen gehören die Keto- sowie Aldehydgruppe. Waschmittel dieser Stoffklassen sind in der Favoritenliste auch vergleichsweise weit oben zu finden und erscheinen deshalb als Waschmittel für Mercaptane gut geeignet.

Tabelle 5.4: Favoritenliste mit den Ergebnissen der Screening-Untersuchung für die Suche nach einem geeigneten Waschmittel für die Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas. Die Molmasse \bar{M} sowie die Siedetemperatur $T_{s,N}$ bei Normdruck sind aus dem NIST Chemistry WebBook [80] entnommen. Der mit Hilfe der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS berechnete technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{v,j}^{Gruppe}$ für das Gas i im Waschmittel j wird für die Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ bestimmt, das mit Gleichung (5.6) bestimmte Verhältnis $\lambda_{i,j}^{Gruppe}$ wird für die Temperaturen $T_1 = 0^\circ\text{C}$ und $T_2 = 25^\circ\text{C}$ berechnet.

Rang	Art	Gruppen	Anzahl	Name	Waschmittel j		Methanthiol		Methan	
					$\bar{M} / \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	$T_{s,N} / ^\circ\text{C}$	$\lambda_{Methanthiol,j} / \frac{\text{Nm}^3}{\text{tbar}}$	$\lambda_{Methanthiol,j}$	$\lambda_{Methan,j} / \frac{\text{Nm}^3}{\text{tbar}}$	$\lambda_{Methan,j}$
1	1x CH ₃ COCH ₃		1	Propanon	58.08	56.2	293.56	2.80	0.82	1.34
2	1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ Cl ₁		3	3-Chlorprop-1-in	74.51	57.9	266.54	2.82	0.62	1.28
3	1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		2	Propanal	58.08	48.9	259.39	2.71	0.81	1.32
4	1x CH ₃ CONCH ₃ CH ₃		1	N,N-Dimethylacetamid	87.12	165.1	254.17	2.96	0.68	1.37
5	1x HCOOCH ₃		1	Methylmethanoat	60.05	31.9	246.38	2.69	0.56	1.28
6	1x CH ₂ Cl ₂		1	Dichlormethan	84.93	39.9	235.86	2.87	0.57	1.31
7	1x CH ₃ COOCH ₃		1	Methylethanoat	74.08	56.9	231.10	2.77	0.67	1.33
8	1x CH ₂ COCH ₃ , 1x CH ₃		2	Butan-2-on	72.11	79.9	215.85	2.73	0.80	1.34
9	1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ OCH ₃		3	3-Methoxy-1-propin	70.09	61.6	201.62	2.59	0.68	1.29
10	1x CH ₂ , 1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		3	Butanal	72.11	74.9	199.76	2.68	0.78	1.33
11	1x CH ₁ =, 1x CH ₂ =, 1x CH ₂ NH ₂		3	3-Aminoprop-1-en	57.09	53.1	199.59	2.56	0.84	1.33
12	1x CH ₃ , 1x HCOOCH ₂		2	Ethylmethanoat	74.08	53.9	197.32	2.65	0.65	1.30
13	1x CH ₂ CONCH ₃ CH ₃ , 1x CH ₃		2	N,N-Dimethylpropanamid	101.15	174.6	192.00	2.88	0.67	1.36
14	1x CH ₂ NO ₂ , 1x CH ₃		2	Nitroethan	75.07	114.5	191.42	2.63	0.62	1.29
15	1x CH ₁ CHO, 2x CH ₃		3	2-Methylpropanal	72.11	62.9	186.43	2.64	0.86	1.34
16	1x CH ₁ =, 1x CH ₂ =, 1x CH ₂ OCH ₃		3	3-Methoxy-1-propen	72.11	46.1	181.00	2.64	0.93	1.35
17	1x CH ₁ NH ₂ , 2x CH ₃		3	2-Propanamin	59.11	32.9	179.88	2.51	1.12	1.35
18	1x CH ₁ =, 1x CH ₂ =, 1x CH ₂ NO ₂		3	3-Nitro-1-propen	87.08	127.6	179.77	2.67	0.51	1.27
19	1x CH ₂ , 1x CH ₂ NH ₂ , 1x CH ₃		3	1-Propanamin	59.11	48.9	179.58	2.49	1.02	1.35
20	1x CH ₂ Cl ₁ , 1x CH ₂ F ₁		2	1-Chloro-2-fluoroethan	82.51	53.2	177.47	2.64	0.51	1.26
21	1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ NHCH ₃		3	N-Methyl-2-propin-1-amin	69.11	83.1	177.35	2.53	0.72	1.30
22	2x CH ₁ =, 1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		4	Pent-3-enal	84.12	105.9	177.05	2.66	0.66	1.32
23	1x CH ₂ CN, 1x CH ₃		2	Propannitril	55.08	96.9	176.82	2.52	0.67	1.28
24	1x CH ₃ , 1x CH ₃ COOCH ₂		2	Ethylethanoat	88.11	77.1	176.68	2.71	0.68	1.34
25	1x CH ₁ Cl ₁ F ₁ , 1x CH ₂ F ₁		2	1-Chlor-1,2-difluoroethan	100.50	35.1	175.70	2.76	0.43	1.28

Bei Waschmitteln mit einer definierten funktionellen Gruppe ist der technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{i,j}$ abhängig von der Molmasse \bar{M} des jeweiligen Waschmittels. Dies wird anhand der Löslichkeit von Methanthiol mit Tabelle 5.5 nochmals verdeutlicht.

In Tabelle 5.5 ist das in der Favoritenliste erstplatzierte Waschmittel Propanon zusammen mit weiteren Waschmitteln mit einer funktionellen Ketogruppe aufgeführt⁵. Bei Waschmitteln, in denen die funktionelle Ketogruppe nur ein einziges Mal auftritt, nimmt die berechnete Gaslöslichkeit $x_{\text{Methanthiol}}^{\text{Gruppe}}$ von Methanthiol mit steigender Molmasse \bar{M} ab. Dies führt zusammen mit der erhöhten Molmasse zu einem stark abnehmenden technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{\text{Methanthiol},j}^{\text{Gruppe}}$. Auch ein mehrfaches Auftreten einer funktionellen Gruppe in einem Waschmittel führt nicht zu einem erhöhten technischen Löslichkeitskoeffizienten. Tabelle 5.5 zeigt dies am Beispiel einer mehrfach auftretenden Ketogruppe. Zwar steigt die Gaslöslichkeit $x_{\text{Methanthiol}}^{\text{Gruppe}}$ von Methanthiol mit einem vermehrten Auftreten einer funktionellen Gruppe an, die damit ebenfalls größer werdende Molmasse führt aber auch hier zu einem geringeren technischen Löslichkeitskoeffizienten.

Mit einer Verringerung des technischen Löslichkeitskoeffizienten mit ansteigender Molmasse geht jedoch für die in Tabelle 5.5 gezeigten Waschmittel ein Anstieg der Siedetemperatur $T_{s,N}$ bei Normdruck einher. Dies muss neben dem technischen Löslichkeitskoeffizient des Waschmittels für Methanthiol ebenfalls beachtet werden. Auch für die in der Favoritenliste dargestellten Waschmittel ist der Anstieg der Siedetemperatur mit steigender Molmasse tendenziell zu erkennen. Außerdem sind in der Favoritenliste neben der Siedetemperatur $T_{s,N}$ bei Normdruck auch die weiteren Größen dargestellt, mit welchen die in Abschnitt 5.2.1 diskutierten Eigenschaften, die ein geeignetes Waschmittel für die Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas aufweisen muss, bewertet werden können. Dies ist der technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{\text{Methan},j}^{\text{Gruppe}}$ für Methan sowie das Verhältnis $\Lambda_{i,j}^{\text{Gruppe}}$ zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Methan und Methanthiol im jeweiligen Waschmittel.

Der technische Löslichkeitskoeffizient von Methan ist bei jedem in der Favoritenliste vertretenen Waschmittel deutlich geringer als von Methanthiol. Allerdings führt ein vergleichsweise hoher technischer Löslichkeitskoeffizient von Methanthiol $\lambda_{\text{Methanthiol},j}^{\text{Gruppe}}$ nicht in jedem Fall auch zu einem vergleichsweise hohen technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{\text{Methan},j}^{\text{Gruppe}}$ von Methan. Dies ist am Beispiel von 2-Propanamin (Rang 17) zu erkennen⁶. Bei diesem Waschmittel ist der technische Löslichkeitskoeffizient von Methanthiol verglichen mit den weiteren in der Favoritenliste aufgeführten Waschmitteln verhältnismäßig gering, wohingegen der technische Löslichkeitskoeffizient von Methan verglichen mit den weiteren Waschmitteln am höchsten ist. Im Gegensatz hierzu ist bei 1-Chlor-1,2-difluorethan (Rang 25) der technische Löslichkeitskoeffizient von

⁵ Einige der in Tabelle 5.5 gezeigten Waschmittel sind in der Favoritenliste wegen des zu geringen technischen Löslichkeitskoeffizienten für Methanthiol nicht vertreten. Da jedoch auch diese Waschmittel bei der Screening-Untersuchung betrachtet werden, können die Ergebnisse für die Diskussion dieses Sachverhalts dennoch herangezogen werden.

⁶ Bei dieser Studie werden Waschmittel mit einer funktionellen Aminogruppe als physikalische Waschmittel betrachtet, da die Reaktivität von Mercaptanen, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, sehr gering ist.

Tabelle 5.5: Abhängigkeit der Löslichkeit von Methanthiol von der Molmasse des Waschmittels für die funktionelle Ketogruppe. Die Molmasse \bar{M} sowie die Siedetemperatur $T_{s,N}$ bei Normdruck sind aus dem NIST Chemistry WebBook [80] entnommen (für das Waschmittel Nonan-2,5,8-trion ist keine Siedetemperatur verfügbar).

Art	Gruppen	Anzahl	Name	Waschmittel j		Löslichkeit	
				$\bar{M} / \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	$T_{s,N} / ^\circ\text{C}$	$x_{\text{Methanthiol}}^{\text{Gruppen}} / 10^{-4}$	$\lambda_{\text{Methanthiol},j}^{\text{Gruppe}} / \frac{\text{Nm}^3}{\text{t bar}}$
1x	CH ₃ COCH ₃	1	Propanon	58.08	56.15	7.601	293.56
1x	CH ₂ COCH ₃ , 1x CH ₃	2	Butan-2-on	72.11	79.85	6.939	215.85
1x	CH ₂ , 1x CH ₂ COCH ₃ , 1x CH ₃	3	Pentan-2-on	86.13	101.85	6.598	171.80
1x	CH ₂ COCH ₂ , 2x CH ₃	3	Pentan-3-on	86.13	101.85	5.983	155.78
2x	CH ₂ , 1x CH ₂ COCH ₃ , 1x CH ₃	4	Hexan-2-on	100.16	126.85	6.307	141.23
1x	CH ₂ , 1x CH ₂ COCH ₂ , 2x CH ₃	4	Hexan-3-on	100.16	122.85	5.691	127.42
1x	CH ₃ COCH ₃	1	Propanon	58.08	56.15	7.601	293.56
2x	CH ₂ COCH ₃	2	Hexan-2,5-dion	114.14	194	8.259	162.31
2x	CH ₂ COCH ₃ , 1x CH ₂ COCH ₂	3	Nonan-2,5,8-trion	170.21	-	8.883	117.08

Methanthiol verglichen mit den weiteren in der Favoritenliste aufgeführten Waschmitteln am geringsten. Dieser liegt für dieses Waschmittel im Bereich des technischen Löslichkeitskoeffizienten von Methanthiol in 2-Propanamin. Allerdings ist der technische Löslichkeitskoeffizient von Methan deutlich geringer als bei 2-Propanamin. Somit ist auch die Selektivität des Waschmittels für Methanthiol und Methan eine wichtige Größe, welche bei der Wahl des Waschmittels beachtet werden muss, da sie bei den in der Favoritenliste dargestellten Waschmitteln nicht konstant ist.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl bei Methanthiol als auch bei Methan eine Temperaturabhängigkeit $\Lambda_{i,j}^{Gruppe}$ des technischen Löslichkeitskoeffizienten vorhanden ist. Diese Temperaturabhängigkeit ist bei allen in der Favoritenliste gezeigten Waschmitteln für Methanthiol deutlich größer als für Methan. Dies ist gemäß Abschnitt 5.2.1 auch erstrebenswert. Auch die Temperaturabhängigkeit des technischen Löslichkeitskoeffizienten ist für ein Gas in verschiedenen Waschmitteln nicht konstant. Deshalb ist auch diese Größe bei der Bewertung der Eignung eines Waschmittels nicht zu vernachlässigen.

Eine abschließende Aussage darüber, welches der in der Favoritenliste enthaltenen Waschmittel für die in diesem Kapitel untersuchte Trennaufgabe am besten geeignet ist, kann allein mit den in der Favoritenliste dargestellten Größen jedoch nicht erfolgen. Zwar sind in Tabelle 5.4 die wichtigsten Bewertungsgrößen für ein Waschmittel aufgeführt, eine realistische Gewichtung dieser Bewertungsgrößen kann jedoch erst mit einer Prozessrechnung oder einer Sensitivitätsanalyse mit einem generalisierten Absorptions-Desorptions-Prozess erfolgen. Dabei kann dann der Einfluss der verschiedenen Bewertungsgrößen auf wichtige Zielfunktionen, z. B. die Investitions- oder Betriebskosten für einen Prozesses zur Mercaptanabtrennung, genauer betrachtet werden.

Auch weitere Faktoren wie die Verfügbarkeit und Kosten eines Waschmittels oder auch Einschränkungen hinsichtlich menschen- und umweltgefährdender Auswirkungen einzelner Waschmittel müssen bei dessen endgültiger Wahl berücksichtigt werden. Außerdem sind die in der Favoritenliste enthaltenen Größen zur Löslichkeit der verschiedenen Gase mit einer Unsicherheit behaftet. Dies resultiert zum einen aus dem grundsätzlich vorhandenen Methodenfehler von COSMO-RS, was anhand von Abschnitt 5.4.1 deutlich zu sehen ist, zum anderen wird bei der Screening-Untersuchung mit Drücken gearbeitet, welche nicht immer den Bedingungen eines technischen Absorptions-Desorptions-Prozesses entsprechen. Aus diesem Grund sollten für die in der Favoritenliste gezeigten Waschmittel experimentelle Untersuchungen hinsichtlich der Löslichkeit der verschiedenen Gase erfolgen. Dies alles verursacht zwar wiederum einen erhöhten Zeit- und Kostenaufwand, durch die Verwendung der hier gezeigten Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS wird dieser jedoch deutlich eingeschränkt.

5.4.3 Fehleranalyse

Wie in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, ist die Basisannahme bei der Verwendung einer Gruppenbeitragsmethode, dass sich eine Gruppe gleich verhält, unabhängig davon in welchem Molekül sie auftritt [4]. Der Fehler, der durch die Verwendung einer

Gruppenbeitragsmethode entsteht, ist demnach abhängig von der Gruppeneffinition der jeweiligen Gruppenbeitragsmethode. Wie in Abschnitt 5.3.4 beschrieben, erfolgt bei der hier verwendeten Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS die Gruppeneffinition gemäß des Vorschlags von Wu und Sandler [67]. Die dabei aufgestellten Anforderungen, die für eine Gruppe erfüllt sein müssen, werden auch für die hier verwendete Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS als sinnvoll erachtet und daher verwendet.

Dennoch kann auch damit nicht sichergestellt werden, dass die oben erwähnte Basisannahme in jedem Fall vollständig erfüllt ist. Deshalb wird in diesem Abschnitt anhand der in Abschnitt 5.4.2 gezeigten Favoritenliste der Fehler diskutiert, der bei der Verwendung der hier eingesetzten Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS entsteht, verglichen mit einer COSMO-RS-Rechnung, für welche die benötigten Daten auf den Standardweg mit einer in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen COSMO-Rechnung ermittelt werden.

Bei der Diskussion der im vorhergehenden Abschnitt 5.4.2 gezeigten Favoritenliste wird bezüglich der Löslichkeit der betrachteten Gase v. a. mit dem technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{i,j}$ argumentiert. Dies ist damit begründet, dass der technische Löslichkeitskoeffizient zur Bewertung der Eignung eines Waschmittels gemäß Abschnitt 5.2.2 besser geeignet ist als die Gaslöslichkeit x_i . In diesem Abschnitt wird zur Diskussion des Fehlers, der durch die Verwendung der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS entsteht, jedoch die Gaslöslichkeit x_i verwendet. Diese Größe kann gemäß Abschnitt 3.3 direkt aus einer COSMO-RS-Rechnung mit `COSMOtherm` ermittelt werden und ist somit für eine Fehlerdiskussion besser geeignet.

Um eine quantitative Aussage über den Fehler, der aus der Verwendung der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS resultiert, treffen zu können, werden für alle in der Favoritenliste auftretenden Waschmittel COSMO-Rechnungen durchgeführt. Anschließend erfolgt die Berechnung der Gaslöslichkeit und des technischen Löslichkeitskoeffizienten für Methanthiol und Methan für jedes Waschmittel mit COSMO-RS erneut. Diese Ergebnisse werden mit den Ergebnissen verglichen, welche mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS erzielt werden. Tabelle 5.6 zeigt die Ergebnisse für Methanthiol, Tabelle 5.7 für Methan. Abbildung 5.6 veranschaulicht die Ergebnisse außerdem in Form eines Parity-Plots. In den Tabellen ist neben der Gaslöslichkeit x_i^{Gruppe} , welche mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS bestimmt wird und der Gaslöslichkeit $x_i^{COSMO-RS}$, welche mit COSMO-RS auf dem Standardweg bestimmt wird, auch die relative Abweichung δx_i gezeigt. Die relative Abweichung berechnet sich mit

$$\delta x_i = \frac{x_i^{Gruppe} - x_i^{COSMO-RS}}{x_i^{COSMO-RS}}. \quad (5.13)$$

In Tabelle 5.6 und Tabelle 5.7 ist deutlich zu erkennen, dass die durch die Verwendung der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS resultierende relative Abweichung nicht konstant ist. Bei den meisten Waschmitteln wird eine sehr geringe relative Abweichung erzielt, in manchen Fällen ist die relative Abweichung jedoch auch deutlich erhöht. Eine erhöhte relative Abweichung ist vor allem bei Waschmitteln mit einer funktionellen Nitrogruppe sowie bei Waschmitteln mit substituierten Chlor- und Fluoratomen zu

Tabelle 5.6: Betrachtung des durch die Verwendung der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS entstehenden Fehlers anhand der Gaslöslichkeit $x_{Methanthiol}$ von Methanthiol bei der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ und dem Partialdruck $p_{Methanthiol} = 1$ mbar.

Rang	Art	Gruppen	Anzahl	Name	Waschmittel j	Konformere	$x_{Methanthiol}/10^{-4}$	$x_{Methanthiol}^{COSMO-RS}/10^{-4}$	Gaslöslichkeit $\delta x_{Methanthiol}$
1	1x CH ₃ COCH ₃		1	Propanon		1	7.610	7.610	-0.1 %
2	1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ Cl ₁		3	3-Chlorprop-1-in		1	8.853	9.908	-10.6 %
3	1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		2	Propanal		1	6.717	7.174	-6.4 %
4	1x CH ₃ CONCH ₃ CH ₃		1	N,N-Dimethylacetamid		2	9.870	9.867	0.0 %
5	1x HCOOCH ₃		1	Methylmethanoat		2	6.597	6.586	0.2 %
6	1x CH ₂ Cl ₂		1	Dichlormethan		1	8.929	8.936	-0.1 %
7	1x CH ₃ COOCH ₃		1	Methylmethanoat		2	7.632	7.599	0.4 %
8	1x CH ₂ COCH ₃ , 1x CH ₃		2	Butan-2-on		1	6.939	7.345	-5.5 %
9	1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ OCH ₃		3	3-Methoxy-1-propin		2	6.301	6.183	1.9 %
10	1x CH ₂ , 1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		3	Butanal		1	6.422	6.720	-4.4 %
11	1x CH ₁ =, 1x CH ₂ =, 1x CH ₂ NH ₂		3	3-Aminoprop-1-en		2	5.082	4.879	4.2 %
12	1x CH ₃ , 1x HCOOCH ₂		2	Ethylmethanoat		2	6.517	6.846	-4.8 %
13	1x CH ₂ CONCH ₃ CH ₃ , 1x CH ₃		2	N,N-Dimethylpropanamid		2	8.657	9.283	-6.7 %
14	1x CH ₂ NO ₂ , 1x CH ₃		2	Nitroethan		1	6.407	5.428	18.0 %
15	1x CH ₁ CHO, 2x CH ₃		3	2-Methylpropanal		1	5.994	6.595	-9.1 %
16	1x CH ₁ =, 1x CH ₂ =, 1x CH ₂ OCH ₃		3	3-Methoxy-1-propen		2	5.819	6.094	-4.5 %
17	1x CH ₁ NH ₂ , 2x CH ₃		3	2-Propanamin		1	4.742	4.653	1.9 %
18	1x CH ₁ =, 1x CH ₂ =, 1x CH ₂ NO ₂		3	3-Nitro-1-propen		6	6.979	5.603	24.6 %
19	1x CH ₂ , 1x CH ₂ NH ₂ , 1x CH ₃		3	1-Propanamin		2	4.734	4.606	2.8 %
20	1x CH ₂ Cl ₁ , 1x CH ₂ F ₁		2	1-Chloro-2-fluoroethan		2	6.528	6.663	-2.0 %
21	1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ NHCH ₃		3	N-Methyl-2-propin-1-amin		3	5.465	5.082	7.5 %
22	2x CH ₁ =, 1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		4	Pent-3-enal		3	6.640	6.899	-3.8 %
23	1x CH ₂ CN, 1x CH ₃		2	Propannitril		1	4.343	4.655	-6.7 %
24	1x CH ₃ , 1x CH ₃ COOCH ₂		2	Ethylmethanoat		2	6.940	7.427	-6.6 %
25	1x CH ₁ Cl ₁ F ₁ , 1x CH ₂ F ₁		2	1-Chlor-1,2-difluoroethan		2	7.872	8.758	-10.1 %

Tabelle 5.7: Betrachtung des durch die Verwendung der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS entstehenden Fehlers anhand der Gaslöslichkeit x_{Methan} von Methan bei der Temperatur $T = 25\text{ °C}$ und dem Partialdruck $p_{Methan} = 1.013\text{ bar}$.

Rang	Art	Gruppen	Anzahl	Name	Waschmittel j	Konformere	Gaslöslichkeit		δx_{Methan}
							$x_{Methan}^{Gruppe}/10^{-3}$	$x_{Methan}^{COSMO-RS}/10^{-3}$	
1	1x CH ₃ COOCH ₃		1	Propanon		1	2.144	2.150	-0.3%
2	1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ Cl ₁		3	3-Chlorprop-1-in		1	2.099	1.890	11.0%
3	1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		2	Propanal		1	2.129	2.171	-1.9%
4	1x CH ₃ CONCH ₃ CH ₃		1	N,N-Dimethylacetamid		2	2.668	2.661	0.2%
5	1x HCOOCH ₃		1	Methylmethanoat		2	1.515	1.511	0.2%
6	1x CH ₂ Cl ₂		1	Dichlormethan		1	2.181	2.186	-0.2%
7	1x CH ₃ COOCH ₃		1	Methylethanoat		2	2.226	2.222	0.2%
8	1x CH ₂ COOCH ₃ , 1x CH ₃		2	Butan-2-on		1	2.595	2.597	-0.1%
9	1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ OCH ₃		3	3-Methoxy-1-propin		2	2.142	1.919	11.7%
10	1x CH ₂ , 1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		3	Butanal		1	2.532	2.579	-1.8%
11	1x CH ₁ =, 1x CH ₂ =, 1x CH ₂ NH ₂		3	3-Aminoprop-1-en		2	2.163	2.181	-0.8%
12	1x CH ₃ , 1x HCOOCH ₂		2	Ethylmethanoat		2	2.169	2.106	3.0%
13	1x CH ₂ CONCH ₃ CH ₃ , 1x CH ₃		2	N,N-Dimethylpropanamid		2	3.059	3.021	1.3%
14	1x CH ₂ NO ₂ , 1x CH ₃		2	Nitroethan		1	2.090	1.609	29.9%
15	1x CH ₁ CHO, 2x CH ₃		3	2-Methylpropanal		1	2.792	2.721	2.6%
16	1x CH ₁ =, 1x CH ₂ =, 1x CH ₂ OCH ₃		3	3-Methoxy-1-propen		2	3.022	2.827	6.9%
17	1x CH ₁ NH ₂ , 2x CH ₃		3	2-Propanamin		1	2.982	2.727	9.4%
18	1x CH ₁ =, 1x CH ₂ =, 1x CH ₂ NO ₂		3	3-Nitro-1-propen		6	2.007	1.602	25.3%
19	1x CH ₂ , 1x CH ₂ NH ₂ , 1x CH ₃		3	1-Propanamin		2	2.728	2.770	-1.5%
20	1x CH ₂ Cl ₁ , 1x CH ₂ F ₁		2	1-Chloro-2-fluoroethan		2	1.910	1.412	35.3%
21	1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ NHCH ₃		3	N-Methyl-2-propin-1-amin		3	2.255	1.978	14.0%
22	2x CH ₁ =, 1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		4	Pent-3-enal		3	2.505	2.564	-2.3%
23	1x CH ₂ CN, 1x CH ₃		2	Propanitril		1	1.657	1.663	-0.4%
24	1x CH ₃ , 1x CH ₃ COOCH ₂		2	Ethylethanoat		2	2.716	2.730	-0.5%
25	1x CH ₁ Cl ₁ F ₁ , 1x CH ₂ F ₁		2	1-Chlor-1,2-difluoroethan		2	1.954	1.775	10.1%

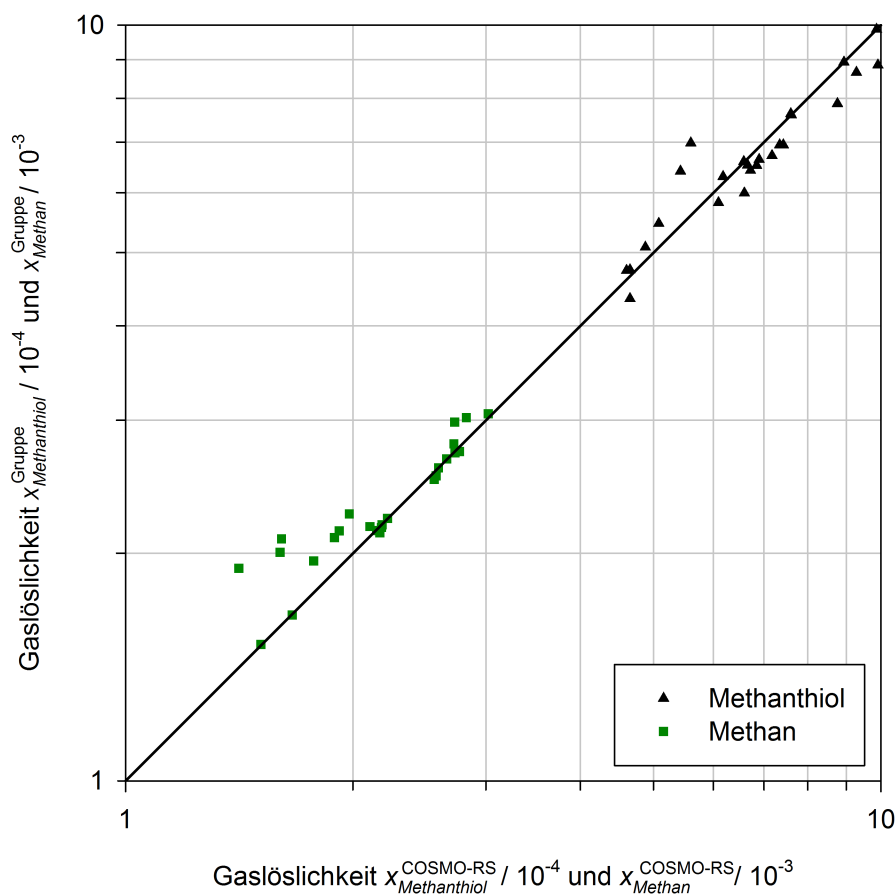


Abbildung 5.6: Parity-Plot für die mit COSMO-RS berechnete Gaslöslichkeit $x_i^{COSMO-RS}$ verglichen mit der Gaslöslichkeit x_i^{Gruppe} , welche mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS berechnet wird, für alle in der Favoritenliste in Tabelle 5.4 gezeigten Waschmittel der Temperatur $T = 25\text{ °C}$. Die Berechnung erfolgt für Methan beim Partialdruck $p_{Methan} = 1.013\text{ bar}$ und bei Methanthal bei $p_{Methanthal} = 1\text{ mbar}$.

erkennen. Dies kann wie nachfolgend beschrieben mit den σ -Profilen dieser Waschmittel erklärt werden.

In Abbildung 5.7 ist das σ -Profil von Nitroethan (Rang 14) gezeigt. Ein Molekül dieses Waschmittels wird aus einer CH_2NO_2 sowie einer CH_3 Gruppe zusammengesetzt und beinhaltet somit eine funktionelle Nitrogruppe. Man erkennt, dass das σ -Profil von Nitroethan, welches mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS berechnet wird, deutlich vom σ -Profil abweicht, welches mit einer vollständigen COSMO-Rechnung bestimmt wird. Dies ist auf die CH_3 Gruppe, welche bei der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS verwendet wird, zurückzuführen.

In Abbildung 5.8 ist das σ -Profil der CH_3 Gruppe von Nitroethan gezeigt. Man erkennt deutlich, dass das σ -Profil der CH_3 Gruppe, welches bei der COSMO-Rechnung bestimmt wird, im Gegensatz zum σ -Profil der CH_3 Gruppe der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS deutlich nach links verschoben ist.

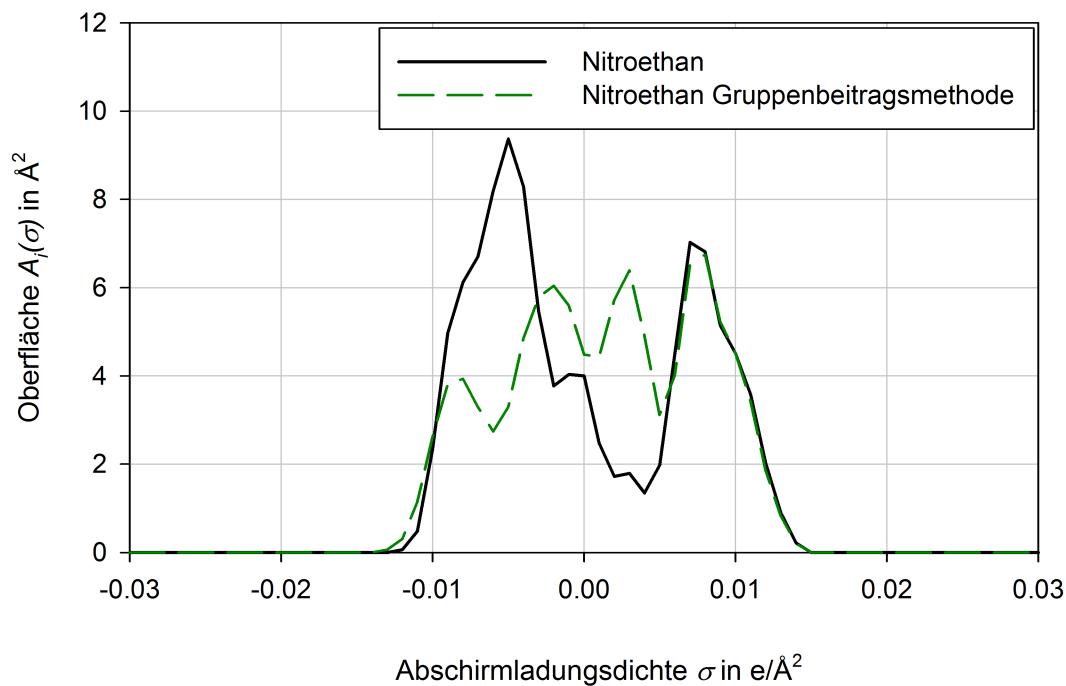


Abbildung 5.7: σ -Profil von Nitroethan.

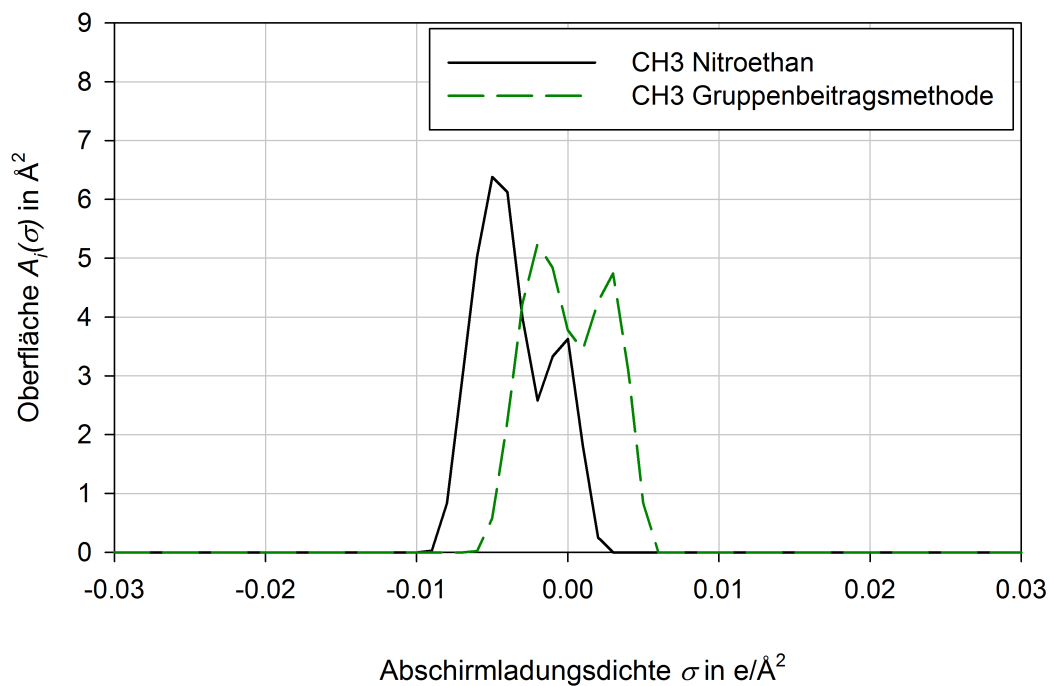


Abbildung 5.8: σ -Profil der bei der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS verwendeten CH_3 Gruppe verglichen mit dem σ -Profil der CH_3 Gruppe von Nitroethan.

Diese Verschiebung nach links liegt in der hohen Elektronegativität der funktionellen Nitrogruppe begründet. Die funktionelle Nitrogruppe weist eine positive Ladung am Stickstoffatom auf und zieht somit Elektronen der weiteren Atome des Nitroethanmoleküls an sich. Zwar wird dieser Effekt durch die hier angewandte Methode zur Gruppeneinteilung teilweise kompensiert. Da hierbei keine NO_2 Gruppe definiert wird sondern eine CH_2NO_2 Gruppe verwendet wird, wird der elektronenanziehende Effekt der funktionellen Nitrogruppe bereits teilweise durch die zur Gruppe gehörenden Kohlenstoff- und Wasserstoffatome ausgeglichen. Dennoch sind diese Atome für eine vollständige Kompensation dieses Effekts nicht ausreichend und auch die angrenzende CH_3 Gruppe ist davon betroffen. Dies resultiert in einer Erhöhung der Partialladung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome dieser CH_3 Gruppe und führt damit zu einer Verschiebung der Peaks im σ -Profil nach links, d. h. in Richtung negativer Abschirmladungsdichten. Da sämtliche für die Gruppenbeitragsmethode erstellten Gruppen, wie in Abschnitt 5.3.4 erläutert, mit einer Propylgruppe abgesättigt werden, kann dieser Effekt mit der hier verwendeten Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS nicht berücksichtigt werden.

Abbildung 5.9 zeigt das σ -Profil der CH_2NO_2 Gruppe von Nitroethan. Es ist zu erkennen, dass diese Gruppe mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS gut nachgebildet wird. Dennoch führt der oben genannte Fehler, der bei der Nachbildung der CH_3 Gruppe entsteht, zu einer hohen Abweichung bei der Berechnung der Gaslöslichkeit.

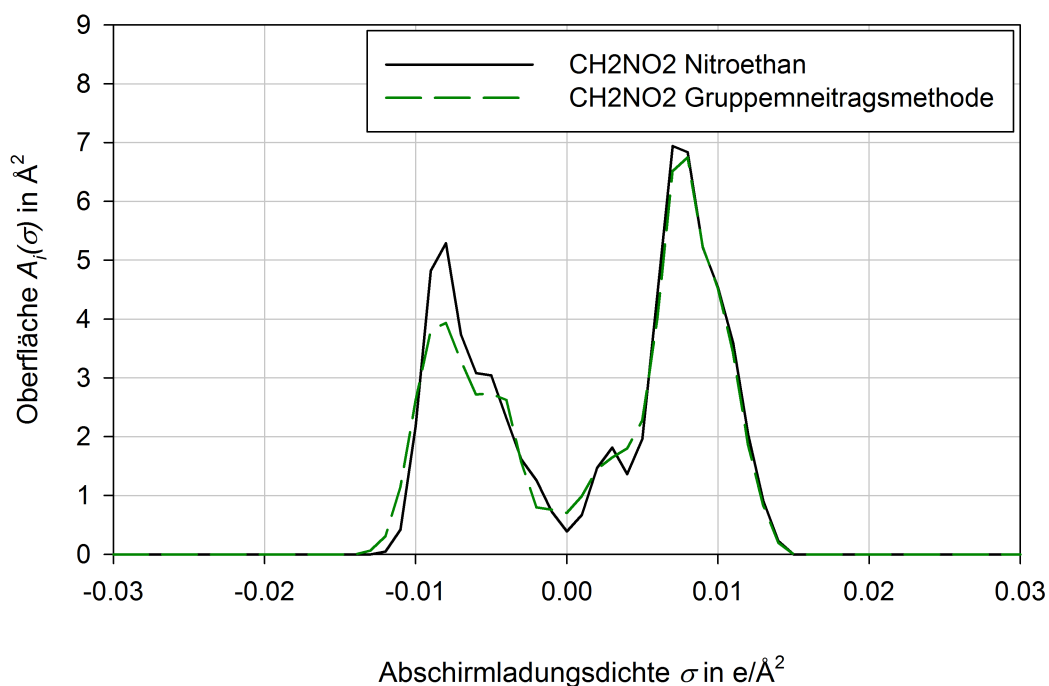


Abbildung 5.9: σ -Profil der bei der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS verwendeten CH_2NO_2 Gruppe verglichen mit dem σ -Profil der CH_2NO_2 Gruppe von Nitroethan.

Eine sehr geringe Abweichung der mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS berechneten Gaslöslichkeit ist beim Waschmittel 2-Propanamin (Rang 17) zu erkennen. Das σ -Profil dieses Waschmittels ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Es kann mit der

Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS sehr gut nachgebildet werden. Dies gilt auch für die σ -Profile der einzelnen Gruppen, aus denen ein Molekül des Waschmittels 2-Propanamin zusammengesetzt ist. Diese sind in Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 gezeigt.

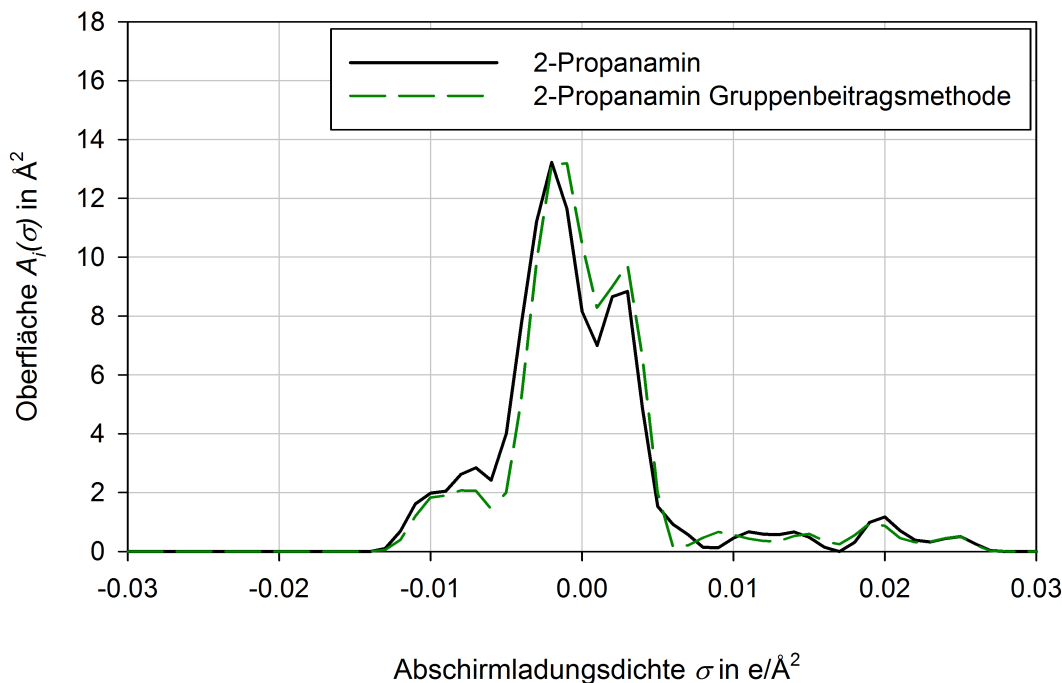


Abbildung 5.10: σ -Profil von 2-Propanamin.

Die σ -Profile der in Abbildung 5.11 gezeigten CH_3 Gruppen von 2-Propanamin stimmen sehr gut mit dem σ -Profil der bei der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS verwendeten CH_3 Gruppen überein. Die beiden CH_3 Gruppen von 2-Propanamin sind dabei nicht exakt deckungsgleich. Dies ist der Diskretisierung der COSMO-Oberfläche bei der COSMO-Rechnung geschuldet, welche sich in einer kleinen numerischen Abweichung niederschlägt. Die dabei auftretenden Unterschiede sind jedoch sehr gering. Allerdings zeigt dies, dass es grundsätzlich nicht möglich ist, mit einer Gruppe alle gleichartigen Gruppen exakt nachzubilden, egal in welchem Molekül diese auftreten, da schon zwei gleichwertige Gruppen innerhalb eines Moleküls leichte numerisch bedingte Abweichungen aufweisen können. Auch die σ -Profile der in Abbildung 5.11 gezeigten CH_2NH_2 Gruppe stimmen gut überein. Dies führt zu der sehr geringen relativen Abweichung der berechneten Gaslöslichkeit für 2-Propanamin. Die in Abschnitt 3.4.3 diskutierte Unsicherheit bei der Bestimmung des Volumens durch die Verwendung des Konzept der COSMO-Metafiles fällt demnach nicht merklich ins Gewicht.

In Tabelle 5.6 und Tabelle 5.7 ist außerdem ersichtlich, dass der Fehler bei der Berechnung der Gaslöslichkeit mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS abhängig ist vom jeweiligem Gas. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da die beiden Gase unterschiedliche σ -Profile aufweisen und somit der Fehler, der bei der Erstellung des σ -Profils der Waschmittel entsteht, je nach Gas unterschiedliche Auswirkungen bei der Berechnung

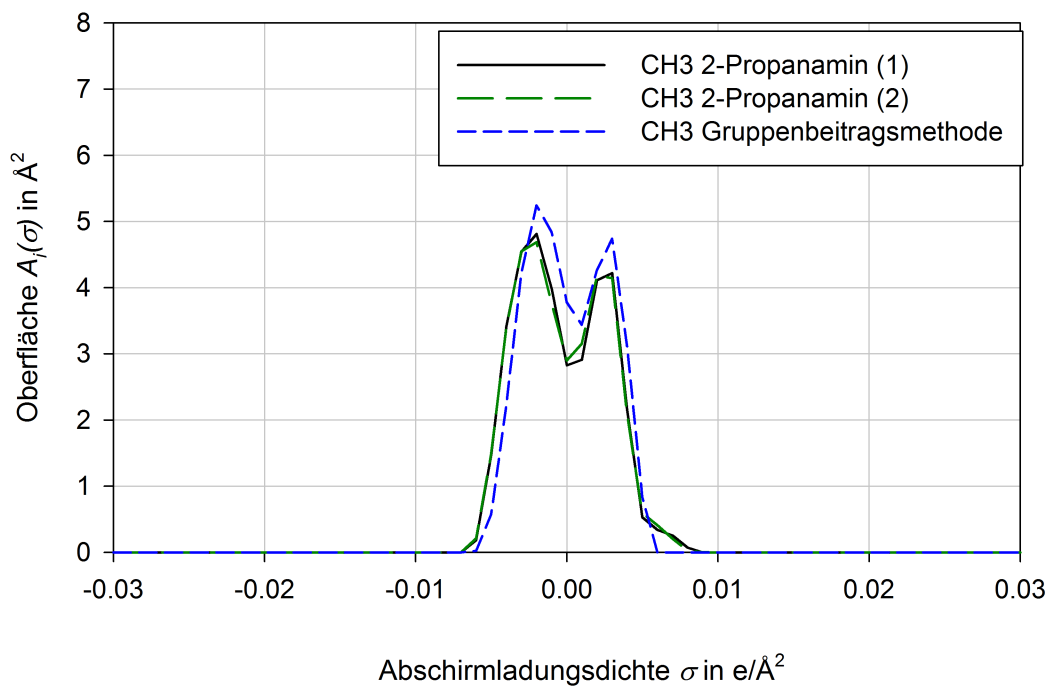


Abbildung 5.11: σ -Profil der bei der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS verwendeten CH_3 Gruppe verglichen mit den σ -Profilen der CH_3 Gruppen (1 und 2) von 2-Propanamin.

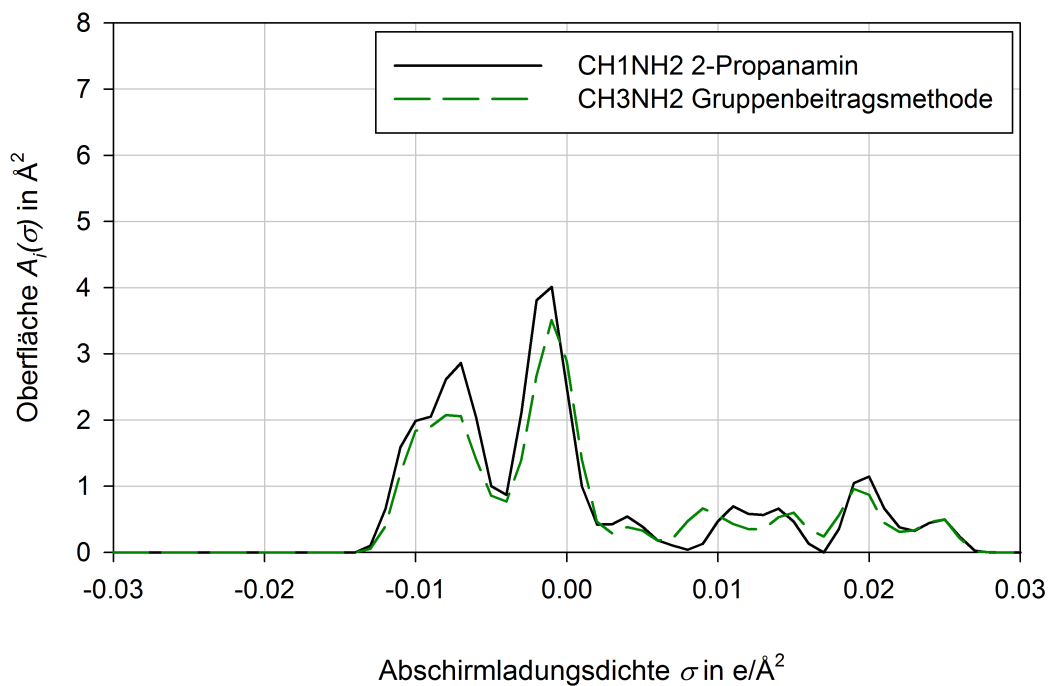


Abbildung 5.12: σ -Profil der bei der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS verwendeten CH_2NH_2 Gruppe verglichen mit dem σ -Profil der CH_2NH_2 Gruppe von 2-Propanamin.

der Wechselwirkungsenergien verursacht. Außerdem bestehen die beiden Gase aus unterschiedlichen Atomsorten, Methanthiol besitzt verglichen mit Methan neben Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen zusätzlich ein Schwefelatom. Da bei COSMO-RS eine allgemeingültige Parametrisierung verwendet wird, welche einheitlich für alle Komponenten angewendet wird, führt dies wegen der elementspezifischen Parameter beim verfeinerten COSMO-RS zu den unterschiedlichen relativen Abweichungen. Auch die unterschiedliche Größe und Form der beiden Gase trägt aufgrund der allgemeingültigen Parametrisierung über den kombinatorischen Anteil am pseudochemischen Potential zur unterschiedlichen relativen Abweichung bei.

Anhand von Tabelle 5.6 und Tabelle 5.7 ist außerdem zu erkennen, dass der Fehler durch die Nichtberücksichtigung verschiedener Konformere eines Moleküls bei der hier verwendeten Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS vernachlässigt werden kann. Dies ist anhand der Waschmittel zu sehen, welche aus nur einer Gruppe zusammengesetzt werden. Diese Gruppe repräsentiert demnach ein vollständiges Molekül eines Waschmittels. Besitzt ein solches Waschmittel lediglich ein relevantes Konformer, so muss die mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS berechnete Gaslöslichkeit mit der Gaslöslichkeit übereinstimmen, welche mit COSMO-RS auf dem Standardweg berechnet wird. Bei den Waschmitteln Propanon (Rang 1) und Dichlormethan (Rang 6) ist dabei eine sehr kleine numerisch bedingte Abweichung zu erkennen. Aber auch bei den Waschmitteln N,N-Dimethylacetamid (Rang 4), Methylmethanoat (Rang 5) und Methylethanoat (Rang 7), welche mehr als ein relevantes Konformer besitzen, ist trotz der Verwendung mehrerer Konformere kein großer Einfluss auf die berechnete Gaslöslichkeit zu sehen. Allerdings handelt es sich hierbei um verhältnismäßig kleine Moleküle, deren Konformere sich nicht stark voneinander unterscheiden. Dabei treten keine Effekte wie intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auf, was die Bedeutung der Verwendung verschiedener Konformere deutlich erhöhen würde.

Der Fehler durch die Verwendung der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS wirkt sich auch auf die Rangfolge der in der Favoritenliste gezeigten Waschmittel aus. Dies ist in Tabelle 5.8 veranschaulicht.

Die Rangfolge ändert sich durch die exakte COSMO-RS-Rechnung. Dies ist v. a. bedingt durch die Waschmittel, deren Gaslöslichkeit und damit auch deren technischer Löslichkeitskoeffizient mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS nur mit einer erhöhten Ungenauigkeit berechnet werden kann. Deutlich erkennbar ist, dass die beiden Waschmittel Nitroethan (von Rang 14 auf Rang 24) und 3-Nitro-1-propen (von Rang 18 auf Rang 25), welche eine funktionelle Nitrogruppe beinhalten, durch die exakte COSMO-RS-Rechnung weit zurückfallen. Eine exakte Rangfolge ist jedoch, wie in Abschnitt 5.4.2 diskutiert, nicht entscheidend für die endgültige Wahl eines Waschmittels. Wichtig ist lediglich, dass mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS die besten Waschmittel schnell und auf einfachem Wege identifiziert werden können. Anschließend ist für jedes Waschmittel, welches als Waschmittel für die hier betrachtete Trenaufgabe in Frage kommt, wie in Abschnitt 5.4.2 beschrieben, eine ausführliche Untersuchung erforderlich.

Tabelle 5.8: Vergleich der Rangfolge der in der Favoritenliste in Tabelle 5.4 aufgeführten Waschmittel. Die bei der Verwendung der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS ermittelte Rangfolge wird mit der Rangfolge verglichen, welche durch COSMO-RS-Rechnungen auf dem Standardweg erhalten wird.

Art	Gruppen	Waschmittel <i>j</i>		Rang	
		Anzahl	Name	Gruppenbeitragsmethode	COSMO-RS
1x CH ₃ COCH ₃		1	Propanon	1	2
1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ Cl ₁		3	3-Chlorprop-1-in	2	1
1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		2	Propanal	3	3
1x CH ₃ CONCH ₃ CH ₃		1	N,N-Dimethylacetamid	4	4
1x HCOOCH ₃		1	Methylmethanoat	5	5
1x CH ₂ Cl ₂		1	Dichlormethan	6	6
1x CH ₃ COOCH ₃		1	Methylethanoat	7	7
1x CH ₂ COCH ₃ , 1x CH ₃		2	Butan-2-on	8	8
1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ OCH ₃		3	3-Methoxy-1-propin	9	13
1x CH ₂ , 1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		3	Butanal	10	9
1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ ≡, 1x CH ₂ NH ₂		3	3-Aminoprop-1-en	11	15
1x CH ₃ , 1x HCOOCH ₂		2	Ethylmethanoat	12	10
1x CH ₂ CONCH ₃ CH ₃ , 1x CH ₃		2	N,N-Dimethylpropanamid	13	11
1x CH ₂ NO ₂ , 1x CH ₃		2	Nitroethan	14	24
1x CH ₁ CHO, 2x CH ₃		3	2-Methylpropanal	15	12
1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ ≡, 1x CH ₂ OCH ₃		3	3-Methoxy-1-propen	16	16
1x CH ₁ NH ₂ , 2x CH ₃		3	2-Propanamin	17	21
1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ ≡, 1x CH ₂ NO ₂		3	3-Nitro-1-propen	18	25
1x CH ₂ , 1x CH ₂ NH ₂ , 1x CH ₃		3	1-Propanamin	19	22
1x CH ₂ Cl ₁ , 1x CH ₂ F ₁		2	1-Chloro-2-fluoroethan	20	20
1x CH ₀ ≡, 1x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ NHCH ₃		3	N-Methyl-2-propin-1-amin	21	23
2x CH ₁ ≡, 1x CH ₂ CHO, 1x CH ₃		4	Pent-3-enal	22	19
1x CH ₂ CN, 1x CH ₃		2	Propannitril	23	17
1x CH ₃ , 1x CH ₃ COOCH ₂		2	Ethylethanoat	24	18
1x CH ₁ Cl ₁ F ₁ , 1x CH ₂ F ₁		2	1-Chlor-1,2-difluoroethan	25	14

Beim Einsatz der hier verwendeten Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS muss demnach mit Ungenauigkeiten bei der Berechnung der Gaslöslichkeit und des technischen Löslichkeitskoeffizienten gerechnet werden. Dieser Fehler darf bei der Auswertung der Screening-Untersuchung nicht ausgeblendet werden, er muss dem Anwender der Methode jederzeit bewusst sein. Trotz dieses Fehlers ist die generelle Anwendbarkeit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS für die vorliegende Screening-Untersuchung gegeben.

5.4.4 σ -Profile geeigneter Waschmittel

In diesem Abschnitt werden die σ -Profile der in der Favoritenliste in Tabelle 5.4 enthaltenen Waschmittel analysiert. Zwar werden bei der Verwendung des verfeinerten COSMO-RS, wie in Abschnitt 2.2.2.4 beschrieben, mehrere Deskriptoren eingesetzt, da die Abschirmladungsdichte dabei aber der wichtigste Deskriptor ist, kann die nachfolgende Diskussion anhand der σ -Profile der Moleküle der Waschmittel erfolgen⁷.

Die σ -Profile der in der Favoritenliste auftretenden Waschmittel lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- 1.) Das σ -Profil des Waschmittels ähnelt dem σ -Profil von Methanthiol.
- 2.) Das σ -Profil des Waschmittels kompensiert die unausgeglichene Abschirmladungsdichte von Methanthiol.

Dies entspricht der in Abschnitt 5.2.3 geführten Diskussion zum σ -Profil eines geeigneten Waschmittels zur Abtrennung von Mercaptanen. Nachfolgend wird für beide Fälle 1.) und 2.) je ein Beispiel gezeigt und diskutiert. Außerdem werden σ -Profile von ungeeigneten Waschmitteln zur Abtrennung von Mercaptanen, welche nicht in der Favoritenliste vertreten sind, dargestellt und erörtert.

In Abbildung 5.13 ist ein Beispiel für ein Waschmittel, dessen σ -Profil dem σ -Profil von Methanthiol ähnelt, zu sehen. Dabei handelt es sich um das σ -Profil des Waschmittels Propanon (Rang 1). Zusätzlich ist auch das σ -Profil von Methanthiol gezeigt. Propanon besitzt bei der Screening-Untersuchung mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS den höchsten technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{\text{Methanthiol},j}^{\text{Gruppe}}$ aller Waschmittel für Methanthiol, bei der korrigierten Rangliste in Tabelle 5.8 den zweithöchsten. Neben den σ -Profilen von Methanthiol und Propanon ist in Abbildung 5.13 auch die COSMO-Oberfläche eines Propanonmoleküls gezeigt.

Das σ -Profil von Propanon weist wie auch das σ -Profil von Methanthiol einen Peak im Bereich negativer Abschirmladungsdichten auf. Wie auch bei Methanthiol resultiert dieser Peak von den Wasserstoffatomen, welche die geringste Elektronegativität in einem Propanonmolekül aufweisen. Der Peak im Bereich neutraler Abschirmladungsdichten stammt bei Propanon wie auch bei Methanthiol von den Kohlenstoffatomen. Der Peak

⁷ Die in diesem Abschnitt gezeigten σ -Profile werden mit einer COSMO-Rechnung für vollständige Moleküle erstellt, es handelt sich also nicht um die σ -Profile aus der Verwendung der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS.

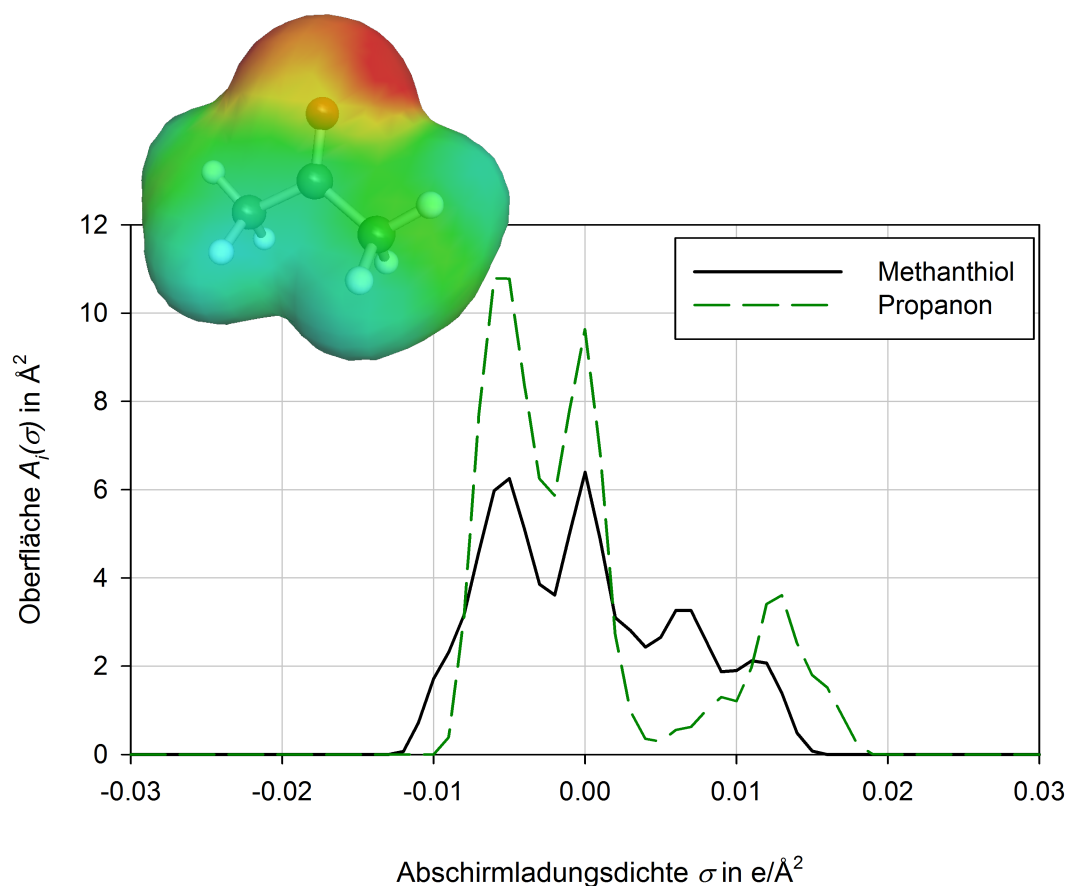


Abbildung 5.13: σ -Profil von Propanon verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

im Bereich positiver Abschirmladungsdichten ergibt sich aus dem Sauerstoffatom der funktionellen Ketogruppe. Dieses besitzt zwei freie Elektronenpaare deren negative Ladung durch eine positive Abschirmladung ausgeglichen wird. Durch die Ähnlichkeit dieser beiden σ -Profile kann die gute Löslichkeit von Methanthiol in Propanon erklärt werden.

Abbildung 5.14 zeigt neben dem σ -Profil von Methanthiol das σ -Profil von 3-Chlorprop-1-in (Rang 2). Dieses Waschmittel besitzt bei der Screening-Untersuchung mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS den zweithöchsten technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{\text{Methanthiol},j}^{\text{Gruppe}}$ aller Waschmittel für Methanthiol, bei der korrigierten Rangliste in Tabelle 5.8 sogar den höchsten. Neben den σ -Profilen ist in Abbildung 5.14 auch die COSMO-Oberfläche eines 3-Chlorprop-1-in-Moleküls gezeigt.

Das σ -Profil von Chlorprop-1-in unterscheidet sich deutlich vom σ -Profil von Propanon und damit auch von Methanthiol. Zwar sind auch beim σ -Profil von 3-Chlorprop-1-in ähnlich zu Methanthiol und Propanon die beiden Peaks, welche aus den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen resultieren, zu sehen. Im Gegensatz zu Propanon und Methanthiol sind diese Peaks aber deutlich nach links verschoben. Die Linksverschiebung ist in der hohen Elektronegativität des Chloratoms sowie der hohen Elektronendichte der in einem 3-Chlorprop-1-in-Molekül auftretenden Dreifachbindung begründet. Dies führt auch zum verhältnismäßig hohen Peak im Bereich positiver Abschirmladungsdichten. Trotz der stark unterschiedlichen σ -Profile ist die Löslichkeit von Methanthiol auch

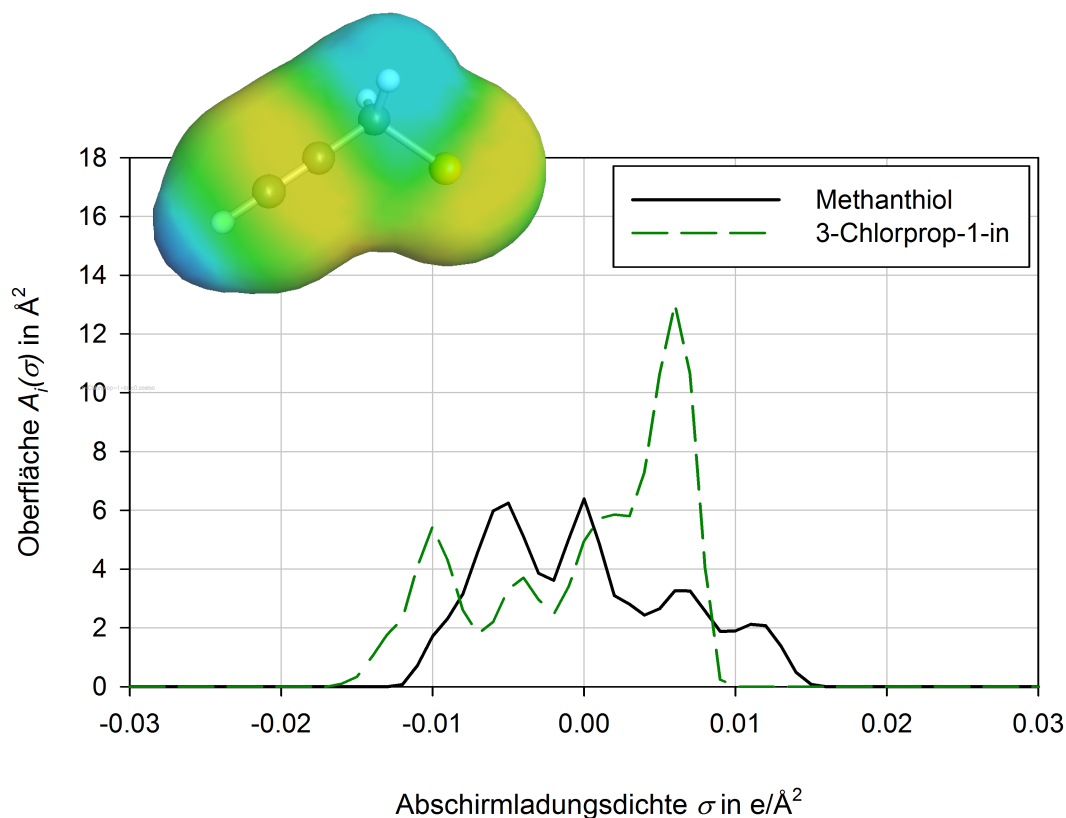


Abbildung 5.14: σ -Profil von 3-Chlorprop-1-in verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

in 3-Chlorprop-1-in sehr gut, da durch die Form des σ -Profils die unausgeglichene Abschirmladungsdichte von Methanthiol ausgeglichen werden kann.

Alle weiteren in der Favoritenliste aufgeführten Waschmittel lassen sich in diese beiden hier gezeigten Kategorien einteilen. Die σ -Profile der weiteren Waschmittel der Favoritenliste sind in Anhang A.4 zu sehen. Es zeigt sich, dass alle Waschmittel in der Favoritenliste mit substituierten Halogenatomen zur Gruppe der Waschmittel gehören, die einen besseren Ausgleich der Abschirmladungsdichte von Methanthiol bewirken. Alle weiteren Waschmittel sind der Gruppe der Waschmittel zuzuordnen, welche ein ähnliches σ -Profil wie Methanthiol besitzen.

Bei der Diskussion der in Abschnitt 5.4.2 gezeigten Favoritenliste ist auffällig, dass darin keine Waschmittel mit einer funktionellen Alkohol- oder Säuregruppe enthalten sind. Auch dies kann mit den σ -Profilen von Waschmitteln dieser Stoffklassen begründet werden.

In Abbildung 5.15 ist neben dem σ -Profil von Methanthiol auch das σ -Profil von Methanol gezeigt. Methanol beinhaltet eine funktionelle Alkoholgruppe. Neben den σ -Profilen von Methanthiol und Methanol ist in Abbildung 5.15 auch die COSMO-Oberfläche eines Methanolmoleküls gezeigt. Der Peak im Bereich positiver Abschirmladungsdichten resultiert aus den beiden freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms. Diese bedingen außerdem den Peak im Bereich negativer Abschirmladungsdichten, welcher dem an das Sauerstoffatom gebundenen Wasserstoffatom zuzuordnen ist. Der Peak für die weiteren

Wasserstoffatome sowie für das Kohlenstoffatom ist durch das Sauerstoffatom ebenfalls in den Bereich negativer Abschirmladungsdichten verschoben.

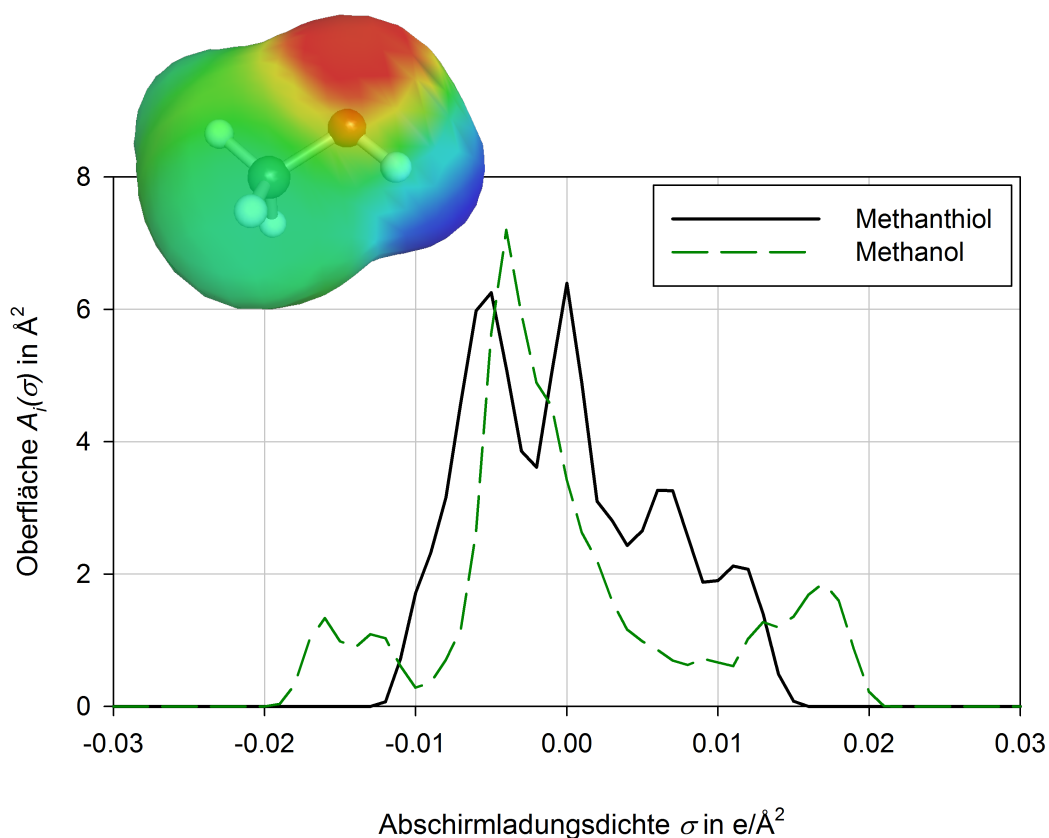


Abbildung 5.15: σ -Profil von Methanol verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Abbildung 5.16 zeigt neben dem σ -Profil von Methanthiol das σ -Profil von Methansäure. Methansäure beinhaltet eine funktionelle Säuregruppe. Neben den σ -Profilen von Methanthiol und Methansäure ist in Abbildung 5.16 außerdem die COSMO-Oberfläche eines Methansäuremoleküls gezeigt. Auch das σ -Profil von Methansäure zeigt zwei Peaks im Bereich negativer Abschirmladungsdichten, welche von dem Kohlenstoffatom und dem daran gebundenen Wasserstoffatom stammen und durch die angrenzenden Sauerstoffatome nach links verschoben sind. Der weitere Peak im Bereich negativer Abschirmladungsdichten resultiert analog zu Methanol vom Wasserstoffatom, welches an das Sauerstoffatom gebunden ist. Außerdem treten aufgrund der freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen zwei Peaks im Bereich positiver Abschirmladungsdichten auf.

Die σ -Profile von Methanol und Methansäure sind weder dem σ -Profil von Methanthiol ähnlich, noch kann damit die unausgeglichene Abschirmladungsdichte von Methanthiol gut kompensiert werden. Dies führt dazu, dass diese beiden Waschmittel zusammen mit weiteren Waschmitteln mit einer Alkohol- oder Säuregruppe nicht in der Favoritenliste mit geeigneten Waschmitteln für Methanthiol auftreten.

Anhand des σ -Profils eines Waschmittels kann demnach die Löslichkeit eines Gases qualitativ beschrieben werden. Somit kann bei einer gründlichen Analyse und Auswahl

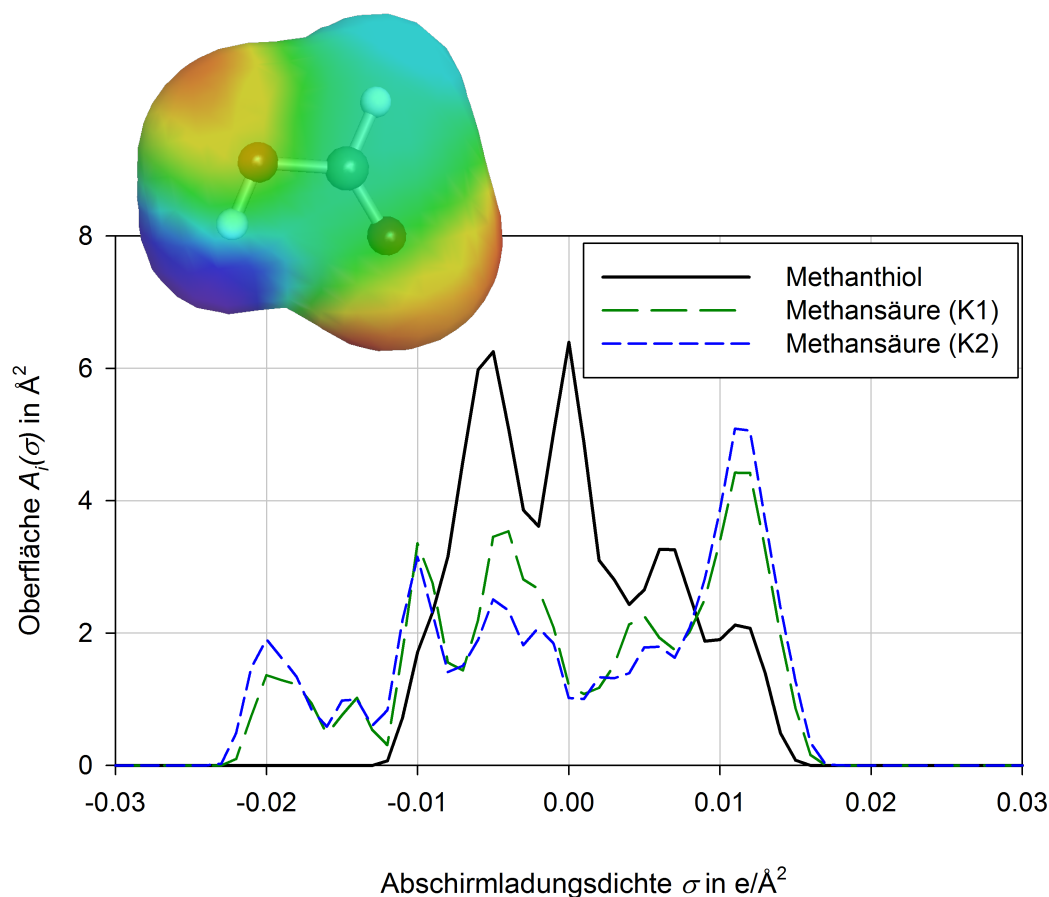


Abbildung 5.16: σ -Profil von Methansäure verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol. Für Methansäure werden zwei Konformere (K1 und K2) verwendet.

der Gruppen für die Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS der Berechnungsaufwand noch weiter eingeschränkt werden, indem Gruppen, welche keine erhöhte Löslichkeit von Mercaptanen versprechen, bei der Screening-Untersuchung ausgeschlossen werden.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wird ein Waschmittel für die Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas gesucht. Hierfür wird eine Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS verwendet. Damit können mit verhältnismäßig wenig Aufwand viele verschiedene Waschmittel auf ihre Eignung zur Mercaptanabtrennung untersucht werden.

Die Gruppendifinition für die hier eingesetzte Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS erfolgt gemäß eines theoretisch begründeten Ansatzes von Wu und Sandler [67]. Die Durchführung von COSMO-RS-Rechnungen von Waschmitteln, welche aus einzelnen Gruppen zusammengesetzt sind, gelingt mit COSMOtherm mit dem Konzept der COSMO-Metafiles.

Mit den Ergebnissen der Screening-Untersuchung wird eine Favoritenliste erstellt, in welcher geeignete Waschmittel zur Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas aufgeführt sind. Die Reihenfolge der einzelnen Waschmittel in der Favoritenliste wird gemäß des technischen Löslichkeitskoeffizienten für Methanthiol festgelegt. Da jedoch neben der Löslichkeit für Methanthiol viele weitere Waschemittelleigenschaften bei der Bewertung der Eignung eine Rolle spielen, müssen mit den Waschmitteln in der Favoritenliste weitere Untersuchungen erfolgen, um eine endgültige und fundierte Aussage darüber treffen zu können, welches Waschmittel am geeignetsten für die vorliegende Trennaufgabe ist. Hierfür ist ein erhöhter Aufwand nötig. Mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS gelingt es, aus einer sehr großen Auswahl von Waschmitteln schnell und ohne hohe Kosten eine Vorauswahl zu treffen.

Es zeigt sich, dass der Fehler, der durch die Verwendung der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS entsteht, verglichen mit einer COSMO-RS-Rechnung, bei der die benötigten Daten auf dem Standardweg mit einer quantenchemischen COSMO-Rechnung bestimmt werden, in den meisten Fällen akzeptabel ist. In manchen Fällen ist er jedoch deutlich höher, was in einer unpassenden Gruppendifinition begründet ist. Für eine Verringerung des Fehlers muss die Gruppendifinition für die betreffenden Gruppen demnach überarbeitet werden. Auch ist es wünschenswert, das hier eingesetzte Screening-Tool um ringförmige Moleküle zu erweitern und zusätzlich zu den bei Wu und Sandler angegebenen Gruppen weitere Gruppen zu definieren, um eine noch größere Auswahl an Waschmitteln untersuchen zu können.

Mit der hier eingesetzten Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS kann die Suche nach einem geeigneten Waschmittel zur Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas deutlich abgekürzt werden. Dies zeigt den großen Wert der Gruppenbeitragsmethode als Screening-Werkzeug für die Untersuchung von Waschmitteln hinsichtlich deren Löslichkeit von verschiedenen Gasen. Deshalb sollte ein Einsatz für weitere Anwendungsgebiete geprüft werden, z. B. für die Suche nach neuen Extraktionsmitteln oder Schleppmitteln. Außerdem wäre eine Erweiterung der Gruppenbeitragsmethode zur Berechnung von Größen, welche mit COSMO-RS nur mit einer hohen Unsicherheit berechnet werden können, erstrebenswert. Hierbei sind v. a. Gasphaseneigenschaften zu nennen, deren Berechnung mit dem Konzept der COSMO-Metafiles problematisch ist.

6 Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten mit COSMO-RS

In diesem Kapitel wird die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten mit COSMO-RS untersucht. Hierfür wird in Abschnitt 6.1 zunächst die Problemstellung dargestellt und in Abschnitt 6.2 die theoretischen Grundlagen für die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten erläutert. In Abschnitt 6.3 wird das Vorgehen bei der hier vorgestellten Untersuchung gezeigt. Nach der Darstellung der Ergebnisse und deren Auswertung in Abschnitt 6.4 erfolgt in Abschnitt 6.5 eine Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse.

6.1 Problemstellung

Diffusionsvorgänge sind in der Prozesstechnik allgegenwärtig. Für eine mathematische Beschreibung dieser Vorgänge, z. B. zur Auslegung von Stoffaustauschapparaten, sind zwei Modelle gebräuchlich. Diese sind das *Modell nach Fick* [81] sowie das *Modell nach Maxwell und Stefan* [82, 83, 84, 85]. Das Modell nach Fick ist dabei weiter verbreitet und einfacher anzuwenden als das Modell nach Maxwell und Stefan, welches allerdings verglichen mit dem Modell nach Fick physikalisch fundierter ist [86].

Für die Anwendung beider Modelle werden Diffusionskoeffizienten benötigt. Diffusionskoeffizienten für das Modell nach Fick (sog. *Ficksche Diffusionskoeffizienten*) sind dabei messtechnisch zugänglich, wohingegen Diffusionskoeffizienten für das Modell nach Maxwell und Stefan (sog. *Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten*) experimentell nicht direkt ermittelt werden können, sondern aus Fickschen Diffusionskoeffizienten berechnet werden müssen [86].

Da das Messen von Fickschen Diffusionskoeffizienten jedoch aufwendig ist und bereits bei binären Gemischen die Zahl der unterschiedlichen Gemische unüberschaubar groß ist, ist eine Berechnung von Diffusionskoeffizienten erstrebenswert. Diese Berechnung erfolgt zumeist mit sog. *Randdiffusionskoeffizienten* [87], d. h. Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung. Die Berechnung von Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten erfolgt dabei vorteilhaft für Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten [86]. Diese können dann in Ficksche Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden.

Zur Umrechnung von Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten in Ficksche Diffusionskoeffizienten (und auch umgekehrt) wird der sog. *thermodynamische Korrekturfaktor*

benötigt [87]. Für dessen Bestimmung können verschiedene Methoden verwendet werden, welche sich gemäß Abschnitt 2.1 in folgende Kategorien einteilen lassen:

- Klassische \bar{G}^E -Methoden wie Wilson, NRTL und UNIQUAC;
- Gruppenbeitragsmethoden wie UNIFAC und ASOG;
- Methoden beruhend auf quantenchemischen Berechnungen kombiniert mit statistischer Thermodynamik wie COSMO-RS.

Welche Methode für einen konkreten Anwendungsfall, d. h. für ein bestimmtes Gemisch, am geeignetsten ist, ist jedoch vorab nicht ersichtlich und kann nur mit experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten für das betrachtete Gemisch beurteilt werden. Dies führt in praktischen Anwendungsfällen bei der Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten zu Problemen, da hier zumeist keine experimentellen Vergleichsdaten vorhanden sind, mit welchen die am besten geeignete Methode zur Bestimmung des thermodynamischen Korrekturfaktors bestimmt werden kann¹.

In diesem Kapitel werden für 28 binäre Gemische aus experimentellen Randdiffusionskoeffizienten berechnete Ficksche Diffusionskoeffizienten mit experimentellen Daten verglichen. Der zur Umrechnung der Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten in die Fickschen Diffusionskoeffizienten benötigte thermodynamische Korrekturfaktor wird dabei mit verschiedenen Methoden berechnet. Diese Methoden werden dann nach der Güte der Berechnung der Fickschen Diffusionskoeffizienten bewertet. Hierfür wird eine Rangliste verwendet, welche die Ergebnisse für alle 28 hier betrachteten Gemische enthält. Somit soll eine Abschätzung der Genauigkeit sämtlicher hier betrachteten Methoden, insbesondere auch von COSMO-RS, für die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten ermöglicht werden.

6.2 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die zum Verständnis dieses Kapitels benötigten theoretischen Grundlagen vorgestellt. Abschnitt 6.2.1 zeigt die theoretischen Grundlagen der Diffusion für binäre Gemische. In Abschnitt 6.2.2 wird dann die Berechnung von Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten erläutert. In Abschnitt 6.2.3 erfolgt eine Beschreibung der Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors.

6.2.1 Grundlagen zur Diffusion

Da in diesem Kapitel, wie in Abschnitt 6.1 erwähnt, ausschließlich binäre Gemische betrachtet werden, erfolgt die Darstellung der theoretischen Grundlagen zur Diffusion ebenfalls ausschließlich anhand der Gleichungen für binäre Gemische. Auf die Darstellung

¹ Wäre experimentelle Ficksche Diffusionskoeffizienten vorhanden, so müssten diese nicht erst berechnet werden.

der Berechnungsgleichungen für Gemische mit mehr als zwei Komponenten wird dabei verzichtet, diese sind z. B. bei Taylor und Krishna [87] gezeigt.

Zur mathematischen Beschreibung von Diffusionsvorgängen kann das in Abschnitt 6.2.1.1 gezeigte Modell nach Fick oder das in Abschnitt 6.2.1.2 gezeigte Modell nach Maxwell und Stefan verwendet werden. Abschnitt 6.2.1.3 verdeutlicht deren Zusammenhang.

6.2.1.1 Modell nach Fick

Die Berechnung der Diffusionsmolenstromdichte j_1^* von Komponente 1 in einem binären Gemisch erfolgt mit dem Modell nach Fick mit dem Gradienten des Molanteils als treibende Kraft für die Diffusion mit nachfolgender Gleichung [87]:

$$j_1^* = -c D_{12} \nabla x_1. \quad (6.1)$$

Dabei ist c die molare Konzentration, D_{12} der Ficksche Diffusionskoeffizient für die Diffusion von Komponente 1 in Komponente 2 und x_1 der Molanteil von Komponente 1. ∇x_1 stellt den Gradienten des Molanteils x_1 dar. Die Diffusionsmolenstromdichte j_2^* von Komponente 2 berechnet sich zu [87]

$$j_2^* = -c D_{21} \nabla x_2 = -c D_{21} \nabla (1 - x_1) = c D_{21} \nabla x_1. \quad (6.2)$$

Hierbei stellt D_{21} den Fickschen Diffusionskoeffizienten für die Diffusion von Komponente 2 in Komponente 1 und x_2 der Molanteil von Komponente 2 dar.

Für ein geschlossenes System gilt

$$j_1^* + j_2^* = 0. \quad (6.3)$$

Daraus folgt für ein binäres Gemisch

$$D_{12} = D_{21}. \quad (6.4)$$

6.2.1.2 Modell nach Maxwell und Stefan

In diesem Kapitel werden ausschließlich nichtideale und nichtelektrolytische Gemische betrachtet. Hierfür ist die treibende Kraft für die Diffusion gemäß Taylor und Kooijman [88] der negative Gradient des chemischen Potentials. Dieser Gradient des chemischen Potentials kann mit dem thermodynamischen Korrekturfaktor Γ zu einem Gradienten des Molanteils umgeformt werden [88]. Damit erfolgt die Berechnung der Diffusionsmolenstromdichte j_1^* von Komponente 1 in einem binären Gemisch mit dem Modell nach Maxwell und Stefan mit [88]

$$j_1^* = -c D_{12} \nabla x_1 \Gamma. \quad (6.5)$$

D_{12} ist dabei der Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient für die Diffusion von Komponente 1 in Komponente 2. Der thermodynamische Korrekturfaktor Γ beschreibt die Abweichung des Verhaltens eines Gemisches vom thermodynamisch idealen Verhalten und wird für ein binäres Gemisch berechnet mit [87]

$$\Gamma = 1 + x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}. \quad (6.6)$$

Dabei stellt γ_1 den Aktivitätskoeffizienten von Komponente 1 dar. Die Diffusionsmolenstromdichte von Komponente 2 berechnet sich zu [88]

$$j_2^* = -c D_{21} \nabla x_2 \Gamma = -c D_{21} \nabla (1 - x_1) \Gamma = c D_{21} \nabla x_1 \Gamma. \quad (6.7)$$

Hierbei stellt D_{21} den Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten für die Diffusion von Komponente 2 in Komponente 1 dar. Somit folgt mit Gleichung (6.3) auch beim Modell nach Maxwell und Stefan für ein binäres Gemisch

$$D_{12} = D_{21}. \quad (6.8)$$

6.2.1.3 Zusammenhang zwischen den Modellen nach Fick sowie nach Maxwell und Stefan

Ein Vergleich von Gleichung (6.1) mit Gleichung (6.5) oder von Gleichung (6.2) mit Gleichung (6.7) ergibt für binäre Gemische folgenden Zusammenhang zwischen Fickschen Diffusionskoeffizienten und Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten²:

$$D_{12} = D_{12} \Gamma. \quad (6.9)$$

Der thermodynamische Korrekturfaktor Γ ermöglicht also deren Umrechnung.

Bei unendlichen Verdünnung strebt der thermodynamische Korrekturfaktor Γ gemäß Gleichung (6.6) gegen eins und die Fickschen Diffusionskoeffizienten sind äquivalent zu den Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten:

$$D_{12}^\infty = D_{12}^\infty. \quad (6.10)$$

D_{12}^∞ und D_{12}^∞ stellen dabei die Fickschen Diffusionskoeffizienten bzw. Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung dar, die sog. *Randdiffusionskoeffizienten*³.

² Da, wie in den Abschnitten 6.2.1.1 und 6.2.1.2 gezeigt, für binäre Gemische sowohl Ficksche Diffusionskoeffizienten als auch Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten symmetrisch sind, d. h. $D_{12} = D_{21}$ und $D_{12} = D_{21}$, könnte nachfolgend eine Indizierung der Diffusionskoeffizienten mit dem Index 12 entfallen. Da in der Fachliteratur jedoch eine Vielzahl weiterer Diffusionskoeffizienten Verwendung findet, wie z. B. der Tracerdiffusionskoeffizient oder der Selbstdiffusionskoeffizient, wird zur besseren Übersichtlichkeit auch im Folgenden durchgehend die Indizierung beibehalten.

³ Der Zustand der unendlichen Verdünnung wird analog zu den übrigen Kapiteln dieser Arbeit mit dem Hochindex ∞ gekennzeichnet. In der Fachliteratur wird hierfür häufig auch der Hochindex 0 verwendet, siehe z. B. Taylor und Krishna [87].

Für ein binäres Gemisch gilt

$$x_1 \rightarrow 0 : D_{12} = \mathcal{D}_{12} = D_{12}^\infty = \mathcal{D}_{12}^\infty, \quad (6.11)$$

$$x_2 \rightarrow 0 : D_{12} = \mathcal{D}_{12} = D_{21}^\infty = \mathcal{D}_{21}^\infty. \quad (6.12)$$

Für die Randdiffusionskoeffizienten gilt allgemein

$$D_{12}^\infty \neq D_{21}^\infty \quad (6.13)$$

und

$$\mathcal{D}_{12}^\infty \neq \mathcal{D}_{21}^\infty. \quad (6.14)$$

6.2.2 Berechnung von Diffusionskoeffizienten

Zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten werden zumeist Randdiffusionskoeffizienten verwendet, welche mit einem einfachen mathematischen Zusammenhang verknüpft werden [87]. Sowohl Ficksche Diffusionskoeffizienten als auch Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten sind i. d. R. abhängig von der Zusammensetzung des betrachteten Gemisches [86]. Diese Abhängigkeit ist bei Fickschen Diffusionskoeffizienten höher als bei Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten [87]. Daneben wird die Diffusion auch von zwischenmolekularen Wechselwirkungen beeinflusst [89, 90]. Vor allem in stark nichtidealen Gemischen wird die Diffusion stark von thermodynamischen Effekten geprägt [91]. Das Modell nach Maxwell und Stefan trennt im Gegensatz zum Modell nach Fick die thermodynamischen Effekte von den diffusiven Effekten [92]. Deshalb ist es vorteilhaft, für die Berechnung von Diffusionskoeffizienten Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten zu verwenden. Werden Ficksche Diffusionskoeffizienten benötigt, so können diese daraus mit dem thermodynamischen Korrekturfaktor Γ berechnet werden.

Ein einfacher Ansatz zur Berechnung von Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten lautet

$$D_{12} = D_{12}^\infty x_2 + D_{21}^\infty x_1. \quad (6.15)$$

Ein weiterer Ansatz hierfür ist der *Ansatz von Vignes* [93]:

$$D_{12} = (D_{12}^\infty)^{x_2} (D_{21}^\infty)^{x_1}. \quad (6.16)$$

Für beide Ansätze existieren Erweiterungen, welche zusätzlich die Viskosität der Komponenten berücksichtigen [87, 91]. Somit muss zusätzlich die Viskosität der betrachteten Komponenten bekannt sein. Daneben existieren zur Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten weitere Gleichungen zur direkten Berechnung [86] ohne Randdiffusionskoeffizienten.

In diesem Kapitel wird, wie von Taylor und Krishna [87] sowie Poling et al. [91] empfohlen, ausschließlich der Ansatz von Vignes für die Berechnung von Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten verwendet. Diese werden dann mit dem thermodynamischen Korrekturfaktor mit Gleichung (6.9) in Ficksche Diffusionskoeffizienten für einen Vergleich mit experimentellen Daten umgerechnet.

6.2.3 Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors

Zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors werden in diesem Kapitel die nachfolgend genannten Methoden verwendet:

- Klassische \bar{G}^E -Methoden: Wilson, NRTL und UNIQUAC;
- Gruppenbeitragsmethoden: UNIFAC und ASOG;
- Methoden beruhend auf quantenchemischen Berechnungen kombiniert mit statistischer Thermodynamik: COSMO-RS.

Für eine Verwendung der \bar{G}^E -Methoden wird für jedes binäre Gemisch ein experimenteller Datensatz für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht benötigt, an welchen die für die \bar{G}^E -Methoden benötigten Parameter angepasst sind. Zur Verwendung von Gruppenbeitragsmethoden werden ebenfalls experimentelle Daten für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht benötigt, an welche die für die Gruppenbeitragsmethoden benötigten Parameter angepasst sind. Jedoch wird im Gegensatz zu den \bar{G}^E -Methoden nicht für jedes betrachtete Gemisch ein eigener Datensatz benötigt, es ist vielmehr ausreichend, wenn für jede Gruppe der Moleküle eines betrachteten Gemisches experimentelle Daten vorhanden sind. Zur Anwendung von COSMO-RS werden, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, nur sehr wenige Parameter benötigt, welche zwar ebenfalls an experimentelle Daten angepasst sind (siehe hierzu Abschnitt 3.1), allerdings allgemeingültig, ohne auf bestimmte Komponenten oder Gruppen beschränkt zu sein, angewendet werden können.

Mit allen hier verwendeten Methoden kann der Aktivitätskoeffizient γ_1 von Komponente 1 berechnet werden. Damit kann mit Gleichung (6.6) der thermodynamische Korrekturfaktor Γ bestimmt werden. Mit den \bar{G}^E -Methoden kann dieser auch direkt berechnet werden, Taylor und Krishna [88] geben die dafür benötigten Zusammenhänge an. Diese werden in Abschnitt 6.2.3.1 gezeigt. In Abschnitt 6.2.3.2 werden dann die hier verwendeten Gruppenbeitragsmethoden vorgestellt.

6.2.3.1 \bar{G}^E -Methoden

Die von Taylor und Kooijman [88] abgeleiteten Zusammenhänge zur direkten Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ werden im Folgenden gezeigt. Die Nomenklatur erfolgt dabei analog zur Dechema Chemistry Data Series [34], woraus die benötigten Parameter für die weiteren Berechnungen entnommen werden.

Wilson Der thermodynamische Korrekturfaktor Γ berechnet sich mit Wilson zu

$$\Gamma = 1 + x_1 \left(\frac{-2 + \Lambda_{12}}{S_1} + \frac{x_1 (1 - \Lambda_{12})}{S_1^2} + \frac{x_2 \Lambda_{21} (\Lambda_{21} - 1)}{S_2^2} + \frac{\Lambda_{21}}{S_2} \right) \quad (6.17)$$

mit

$$\begin{aligned} S_1 &= x_1 + x_2 \Lambda_{12}, & S_2 &= x_2 + x_1 \Lambda_{21}, \\ \Lambda_{12} &= \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \exp \left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{\bar{R} T} \right), & \Lambda_{21} &= \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \exp \left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{\bar{R} T} \right). \end{aligned}$$

Die Parameter für Wilson sind $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ und $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$, welche durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt werden, sowie die molaren Volumina \bar{V}_i der Reinstoffe.

NRTL Der thermodynamische Korrekturfaktor Γ berechnet sich mit NRTL zu

$$\Gamma = 1 - 2 x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{S_1^3} + \frac{\tau_{12} G_{12}^2}{S_2^3} \right) \quad (6.18)$$

mit

$$\begin{aligned} S_1 &= x_1 + x_2 G_{21}, & S_2 &= x_2 + x_1 G_{12}, \\ G_{12} &= \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), & G_{21} &= \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}), \\ \tau_{12} &= \left(\frac{g_{12} - g_{22}}{\bar{R} T} \right), & \tau_{21} &= \left(\frac{g_{21} - g_{11}}{\bar{R} T} \right). \end{aligned}$$

Die Parameter für NRTL sind $(g_{12} - g_{22})$, $(g_{21} - g_{11})$ und α_{12} , welche durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt werden.

UNIQUAC Der thermodynamische Korrekturfaktor Γ berechnet sich mit UNIQUAC zu

$$\begin{aligned} \Gamma &= 1 + x_1 \left(\frac{r_2 - r_1}{r} \left(1 - \frac{r_1}{r} (x_1 + x_2) \right) - \frac{z}{2} q \left(\frac{r_1}{r} - \frac{q_1}{q} \right) \left(\frac{r_1 - r_2}{r} - \frac{q_1 - q_2}{q} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{q_1}{q} \left(q_1 \left(1 - \frac{2}{S_1} + \frac{\vartheta_1}{S_1^2} + \frac{\vartheta_2 \tau_{12}^2}{S_2^2} \right) - q_2 \left(1 - \frac{\tau_{12}}{S_2} - \frac{\tau_{21}}{S_1} + \frac{\vartheta_1 \tau_{21}}{S_1^2} + \frac{\vartheta_2 \tau_{12}}{S_2^2} \right) \right) \right) \quad (6.19) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} S_1 &= \vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}, & S_2 &= \vartheta_2 + \vartheta_1 \tau_{12}, \\ \vartheta_1 &= \frac{x_1 q_1}{q}, & \vartheta_2 &= \frac{x_2 q_2}{q}, \\ r &= x_1 r_1 + x_2 r_2, & q &= x_1 q_1 + x_2 q_2, \\ \tau_{12} &= \exp \left(-\frac{u_{12} - u_{22}}{\bar{R} T} \right), & \tau_{21} &= \exp \left(-\frac{u_{21} - u_{11}}{\bar{R} T} \right). \end{aligned}$$

Die Parameter für UNIQUAC sind $(u_{12} - u_{22})$, $(u_{21} - u_{11})$, welche durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt werden, sowie der Volumenparameter r_i und Flächenparameter q_i von Komponente i .

6.2.3.2 Gruppenbeitragsmethoden

ASOG Bei der Gruppenbeitragsmethode ASOG wird der Aktivitätskoeffizient γ_i von Komponente i mit einem entropischen Anteil γ_i^S , welcher Größenunterschiede von Molekülen berücksichtigt, sowie einem Anteil γ_i^G für Gruppenwechselwirkungen berechnet [91]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G . \quad (6.20)$$

Der entropische Anteil γ_i^S wird bestimmt mit [94]

$$\ln \gamma_i^S = 1 - \frac{\nu_i}{\sum_{j=1}^I x_j \nu_j} + \ln \frac{\nu_i}{\sum_{j=1}^I x_j \nu_j} . \quad (6.21)$$

ν_i stellt dabei die Anzahl der Nichtwasserstoffatome in einem Molekül von Komponente i dar. Summiert wird über alle I Komponenten.

Der Anteil γ_i^G für die Gruppenwechselwirkungen wird bestimmt mit [94]

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{k=1}^K \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{0k}) . \quad (6.22)$$

Dabei ist Γ_k der Gruppenaktivitätskoeffizient von Gruppe k im Gemisch und Γ_{0k} der Gruppenaktivitätskoeffizient von Gruppe k in der reinen Komponente i . Summiert wird über alle K Gruppen. Für die Anzahl $\nu_k^{(i)}$ der Nichtwasserstoffatome in Gruppe k der Komponente i gelten folgende Ausnahmen:

- Wasser: $\nu_k^{(i)} = 1.6$;
- Kohlenstoffatom mit einer Dreifachbindung: $\nu_k^{(i)} = 0.8$;
- Quaternäres Kohlenstoffatom: $\nu_k^{(i)} = 0.5$.

Der Gruppenaktivitätskoeffizient Γ_k wird berechnet mit

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_{l=1}^K X_l a_{kl} \right) - \sum_{l=1}^K \frac{X_l a_{lk}}{\sum_{m=1}^K (X_l a_{lm})} . \quad (6.23)$$

Summiert wird über alle K Gruppen. Zur Berechnung des Gruppenaktivitätskoeffizienten Γ_{0k} von Gruppe k in der reinen Komponente i werden nur die Gruppen

von Komponente i verwendet wohingegen für die Berechnung des Gruppenaktivitätskoeffizienten Γ_k alle im Gemisch befindlichen Gruppen berücksichtigt werden. Der Gruppenmolanteil X_k wird berechnet mit

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^I x_i \nu_k^{(i)}}{\sum_{i=1}^I \left(x_i \sum_{l=1}^K \nu_l^{(i)} \right)}. \quad (6.24)$$

Der Wechselwirkungsparameter a_{kl} für Gruppe k und Gruppe l wird bestimmt mit

$$a_{kl} = \exp \left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \right) \quad \text{mit} \quad (a_{kl} \neq a_{lk}). \quad (6.25)$$

Die Parameter m_{kl} und n_{kl} sind an experimentelle Daten angepasst und tabelliert, z. B. bei Tochigi et al. [94].

UNIFAC Bei der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC wird der Aktivitätskoeffizient γ_i von Komponente i mit einem kombinatorischen Anteil γ_i^K , welcher unterschiedliche Molekülformen und Molekülgrößen berücksichtigt, sowie einem residuellen Anteil γ_i^R für die Molekülwechselwirkungen berechnet [91]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^K + \ln \gamma_i^R. \quad (6.26)$$

Der kombinatorische Anteil γ_i^K wird bestimmt mit [91]

$$\ln \gamma_i^K = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\vartheta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^I x_j l_j \quad (6.27)$$

mit

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1).$$

Die Koordinationszahl ist $z = 10$, summiert wird über alle I Komponenten. Der Volumenparameter r_i sowie Flächenparameter q_i von Komponente i wird mit dem Gruppenvolumenparameter R_k und Gruppenflächenparameter Q_k , welche z. B. bei Poling et al. [91] tabelliert sind, bestimmt:

$$r_i = \sum_{k=1}^K \nu_k^{(i)} R_k, \quad (6.28)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^K \nu_k^{(i)} Q_k. \quad (6.29)$$

Dabei ist $\nu_k^{(i)}$ die Anzahl der Gruppen vom Typ k in einem Molekül von Komponente i . Summiert wird über alle K Gruppen. Der Flächenanteil ϑ_i sowie der Segmentanteil ϕ_i von Komponente i wird berechnet mit:

$$\vartheta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^I q_j x_j}, \quad (6.30)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^I r_j x_j}. \quad (6.31)$$

Summiert wird über alle I Komponenten.

Der residuelle Anteil γ_i^R wird bestimmt mit [91]

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^K \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{0k}). \quad (6.32)$$

Dabei ist Γ_k der Gruppenaktivitätskoeffizient von Gruppe k im Gemisch und Γ_{0k} der Gruppenaktivitätskoeffizient von Gruppe k in der reinen Komponente i . Summiert wird über alle K Gruppen. Der Gruppenaktivitätskoeffizient Γ_k wird berechnet mit

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_{l=1}^K \vartheta_l a_{lk} \right) - \sum_{l=1}^K \frac{\vartheta_l a_{kl}}{\sum_{m=1}^K (\vartheta_m a_{ml})} \right). \quad (6.33)$$

Summiert wird über alle K Gruppen. Zur Berechnung des Gruppenaktivitätskoeffizienten Γ_{0k} von Gruppe k in der reinen Komponente i werden dabei nur die Gruppen von Komponente i verwendet wohingegen für die Berechnung des Gruppenaktivitätskoeffizienten Γ_k alle im Gemisch befindlichen Gruppen berücksichtigt werden. Der Flächenanteil ϑ_k von Gruppe k ergibt sich zu

$$\vartheta_k = \frac{Q_k X_k}{\sum_{l=1}^K Q_l X_l}. \quad (6.34)$$

Summiert wird über alle K Gruppen. X_k stellt den Gruppenmolanteil dar:

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^I x_i \nu_k^{(i)}}{\sum_{i=1}^I \left(x_i \sum_{l=1}^K \nu_l^{(i)} \right)}. \quad (6.35)$$

Der Wechselwirkungsparameter a_{kl} für Gruppe k und Gruppe l wird bestimmt mit

$$a_{kl} = \exp(m_{kl}) \quad \text{mit} \quad (m_{kl} \neq m_{lk}). \quad (6.36)$$

Die Parameter m_{kl} und m_{kl} sind an experimentelle Daten angepasst und tabelliert, z. B. bei Poling et al. [91].

6.3 Vorgehen

In diesem Abschnitt wird das Vorgehen bei der in diesem Kapitel gezeigten Untersuchung beschrieben. Hierfür erfolgt in Abschnitt 6.3.1 zunächst eine Erläuterung des grundsätzlichen Vorgehens. Anschließend werden in Abschnitt 6.3.2 alle hier betrachteten binären Gemische vorgestellt. In Abschnitt 6.3.3 wird die Auswahl der Parameter für die \bar{G}^E -Methoden und die Gruppenbeitragsmethoden erläutert. In Abschnitt 6.3.4 wird dann gezeigt, wie der thermodynamische Korrekturfaktor mit COSMO-RS und den Gruppenbeitragsmethoden bestimmt wird.

6.3.1 Grundsätzliches Vorgehen

Ziel dieser Untersuchung ist, wie in Abschnitt 6.1 erläutert, eine Abschätzung der Eignung verschiedener Methoden, insbesondere von COSMO-RS, zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors für eine Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten. Hierfür werden aus Randdiffusionskoeffizienten Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten im Gemisch berechnet und diese dann mit dem thermodynamischen Korrekturfaktor in Ficksche Diffusionskoeffizienten umgerechnet. Für die Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors werden verschiedene Methoden verwendet. Dies sind COSMO-RS, die \bar{G}^E -Methoden Wilson, NRTL und UNIQUAC sowie die Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und ASOG.

Die Berechnung der Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten erfolgt für alle in Abschnitt 6.3.2 gezeigten Gemische mit dem Ansatz von Vignes mit Gleichung (6.16). Dabei werden experimentelle Randdiffusionskoeffizienten verwendet. Zwar können Randdiffusionskoeffizienten auch berechnet werden, siehe hierzu z. B. Poling et al. [91], allerdings treten dabei große Abweichungen zu experimentellen Vergleichsdaten auf [86]. Dies soll bei der hier gezeigten Untersuchung nicht berücksichtigt werden. Neben dem Ansatz von Vignes existieren in der Literatur weitere Ansätze zur Berechnung von Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten. Da die Verwendung des Ansatzes von Vignes in der Fachliteratur jedoch empfohlen wird, z. B. von Taylor und Krishna [87] und Poling et al. [91], wird hier konsequent der Ansatz von Vignes verwendet, auch wenn damit nicht in allen Fällen die besten Ergebnisse erzielt werden [86].

Abbildung 6.1 veranschaulicht die oben beschriebenen Berechnungsschritte anhand des Gemisches Propan-1-ol – Methylbenzen⁴ bei der Temperatur $T = 25\text{ °C}$. Zunächst wird mit den Randdiffusionskoeffizienten $D_{12}^\infty = D_{12}^\infty$ und $D_{21}^\infty = D_{21}^\infty$ mit Gleichung (6.16)

⁴ Hier und im Folgenden erhält die erstgenannte Komponente eines binären Gemisches den Index 1, die zweitgenannte Komponente den Index 2. Die Reihenfolge der Komponenten wird analog zur Dechema Chemistry Data Series [34] gewählt.

der Verlauf des Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten \mathcal{D}_{12} über dem gesamten Konzentrationsbereich bestimmt. Anschließend erfolgt mit dem thermodynamischen Korrekturfaktor Γ die Bestimmung des Verlaufs des Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} . Die experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten können dann mit berechneten Fickschen Diffusionskoeffizienten verglichen werden.

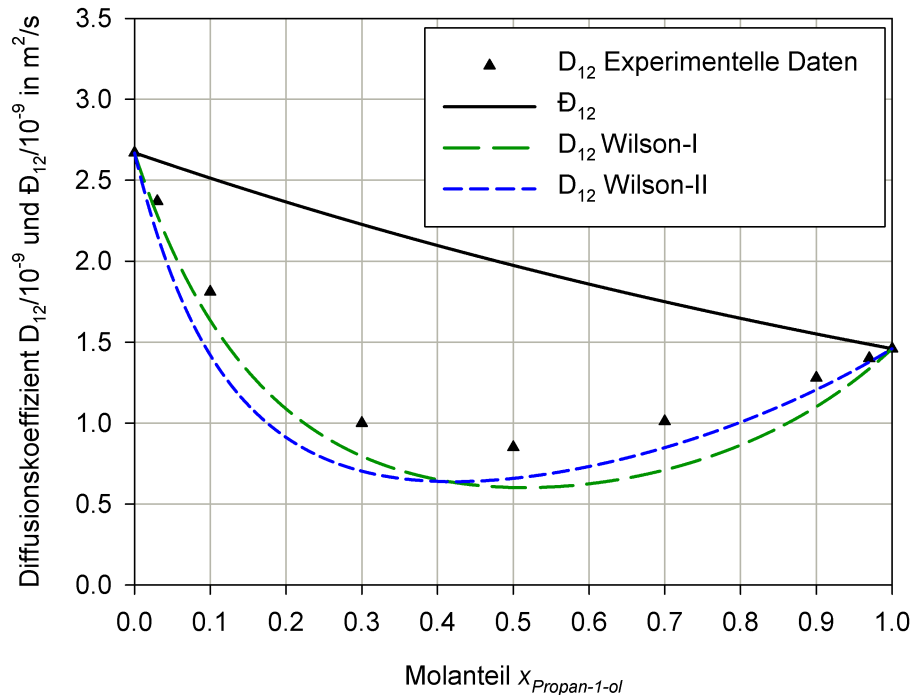


Abbildung 6.1: Veranschaulichung der Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} aus Randdiffusionskoeffizienten anhand des Gemisches Propan-1-ol – Methylbenzen bei der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$. Die dabei benötigten Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten werden mit dem Ansatz von Vignes berechnet. Die experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} sind von Bosse [95] entnommen.

Da hier bei allen Gemischen konsequent der Ansatz von Vignes zur Berechnung der Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten verwendet wird, existiert für jedes Gemisch genau ein Verlauf für den Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten. Der berechnete Fickschen Diffusionskoeffizient ist jedoch abhängig von der Methode zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ . Somit existieren verschiedene berechnete Verläufe des Fickschen Diffusionskoeffizienten. Dies ist in Abbildung 6.1 mit zwei Verläufen für den Fickschen Diffusionskoeffizienten veranschaulicht⁵. Anhand der Abweichung dieser Verläufe von den experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten kann dann die Eignung des jeweiligen Methoden zur Berechnung des thermodynamischen

⁵ Für die Erläuterung des grundsätzlichen Vorgehens ist es nicht entscheidend, mit welchen Methoden der thermodynamische Korrekturfaktor für die Berechnung der in Abbildung 6.1 gezeigten Verläufe des Fickschen Diffusionskoeffizienten bestimmt wird. Deshalb unterbleibt hier eine Erläuterung der Unterschiede der zur Umrechnung verwendeten Methoden Wilson-I und Wilson-II, Details hierzu werden in Abschnitt 6.4.1 dargestellt.

Korrekturfaktors Γ für die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten bewertet werden.

6.3.2 Binäre Gemische

In dieser Untersuchung werden insgesamt 28 binäre Gemische betrachtet. Die darin enthaltenen Komponenten sind in Tabelle 6.1 zusammen mit der bei der COSMO-RS-Rechnung verwendeten Anzahl an Konformeren gezeigt und können folgenden Stoffklassen zugeordnet werden:

- Alkane, • Alkohole, • Aromaten, • Chloralkane,
- Cycloalkane, • Ketone, • Wasser.

Da somit viele verschiedene Stoffklassen in die hier gezeigte Untersuchung miteinbezogen werden, ermöglichen die dabei gewonnenen Ergebnisse eine umfassende Bewertung der hier betrachteten Methoden. In Tabelle 6.2 sind alle hier betrachteten binären Gemische angegeben. Für diese Gemische sind von verschiedenen Autoren experimentelle Ficksche Diffusionskoeffizienten für die Temperatur $T = 25\text{ °C}$ veröffentlicht.

Tabelle 6.1: Komponenten mit Anzahl der bei der COSMO-RS-Rechnung verwendeten Konformere.

Name	Stoffklasse	Konformere
Heptan	Alkan	10
Hexadekan	Alkan	5
Hexan	Alkan	7
Octan	Alkan	14
Butan-1-ol	Alkohol	7
Ethanol	Alkohol	2
Methanol	Alkohol	1
Propan-1-ol	Alkohol	3
Benzen	Aromat	1
Methylbenzen	Aromat	1
1-Chlorbutan	Chloralkan	5
Tetrachlormethan	Chloralkan	1
Trichlormethan	Chloralkan	1
Cyclohexan	Cycloalkan	1
Propanon	Keton	1
Wasser	Wasser	1

6.3.3 Parameter für \bar{G}^E -Methoden und Gruppenbeitragsmethoden

Wie in Abschnitt 6.2.3.1 beschrieben, werden zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ mit \bar{G}^E -Methoden Parameter benötigt, welche an experimentelle

Tabelle 6.2: Berücksichtigte binäre Gemische. Alle hier betrachteten experimentellen Diffusionskoeffizienten werden bei der Temperatur $T = 25\text{ °C}$ bestimmt.

Komponente 1		Komponente 2		Quelle
Name	Stoffklasse	Name	Stoffklasse	
1-Chlorbutan	Chloralkan	Heptan	Alkan	[86]
Benzen	Aromat	Cyclohexan	Cycloalkan	[96]
Benzen	Aromat	Heptan	Alkan	[96]
Benzen	Aromat	Methylbenzen	Aromat	[96]
Cyclohexan	Cycloalkan	Methylbenzen	Aromat	[96]
Cyclohexan	Cycloalkan	Propan-1-ol	Alkohol	[95]
Ethanol	Alkohol	Benzen	Aromat	[97]
Ethanol	Alkohol	Cyclohexan	Cycloalkan	[95]
Ethanol	Alkohol	Methylbenzen	Aromat	[95]
Hexan	Alkan	Benzen	Aromat	[98]
Hexan	Alkan	Ethanol	Alkohol	[95]
Hexan	Alkan	Hexadekan	Alkan	[99]
Hexan	Alkan	Propan-1-ol	Alkohol	[95]
Methanol	Alkohol	Propan-1-ol	Alkohol	[86]
Propan-1-ol	Alkohol	Butan-1-ol	Alkohol	[86]
Propan-1-ol	Alkohol	Methylbenzen	Aromat	[95]
Propan-1-ol	Alkohol	Wasser	Wasser	[86]
Propanon	Keton	Butan-1-ol	Alkohol	[86]
Propanon	Keton	Cyclohexan	Cycloalkan	[100]
Propanon	Keton	Tetrachlormethan	Chloralkan	[97]
Propanon	Keton	Wasser	Wasser	[86]
Tetrachlormethan	Chloralkan	Benzen	Aromat	[101]
Tetrachlormethan	Chloralkan	Butan-1-ol	Alkohol	[95]
Tetrachlormethan	Chloralkan	Cyclohexan	Cycloalkan	[96]
Tetrachlormethan	Chloralkan	Ethanol	Alkohol	[95]
Tetrachlormethan	Chloralkan	Propan-1-ol	Alkohol	[95]
Trichlormethan	Chloralkan	Benzen	Aromat	[96]
Trichlormethan	Chloralkan	Tetrachlormethan	Chloralkan	[102]

Stoffdaten angepasst werden. Diese Parameter werden hier ausschließlich aus der Dechema Chemistry Data Series [34] entnommen.

In der Dechema Chemistry Data Series sind u. A. für viele binäre Gemische experimentelle Datensätze für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht angegeben. Ein solcher Datensatz besteht dabei aus den Ergebnissen einer experimentellen Messreihe für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht bei konstanter Temperatur (isotherme Messung) oder konstantem Druck (isobare Messung) für verschiedene Zusammensetzungen des Gemisches (siehe hierzu auch Abschnitt 4.3.1). Bei jedem Datensatz sind neben den experimentellen Daten für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht auch die Parameter für die drei hier verwendeten \bar{G}^E -Methoden Wilson, NRTL und UNIQUAC angegeben, welche durch Anpassung an die experimentellen Daten des jeweiligen Datensatz gewonnen werden.

Für viele binäre Gemische steht in der Dechema Chemistry Data Series eine sehr hohe Anzahl an Datensätzen und somit auch an verschiedenen Parametern für die \bar{G}^E -Methoden zur Verfügung. Für eine Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten ist die Auswahl der Parameter jedoch problematisch, da a priori nicht entschieden werden kann, welche Parameter hierfür am besten geeignet sind. Dies kann erst nach der Berechnung der Fickschen Diffusionskoeffizienten mit experimentellen Vergleichsdaten beurteilt werden. In einem typischen Anwendungsfall stehen jedoch bei der Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten experimentelle Vergleichsdaten normalerweise nicht zur Verfügung.

Bei den hier betrachteten Gemischen sind experimentelle Ficksche Diffusionskoeffizienten als Vergleichsgrundlage vorhanden. Somit könnten hier die am besten geeigneten Parameter grundsätzlich bestimmt werden. Eine solche Bestimmung ist jedoch nicht Ziel der vorliegenden Untersuchung. Vielmehr wird hier von einem typischen Anwendungsfall ausgegangen, wobei vorab die am besten geeigneten Parameter nicht ermittelt werden können. Daher werden für jedes betrachtete Gemisch nicht die besten verfügbaren Parameter bestimmt, vielmehr werden jeweils vier Datensätze und damit Parameter für die \bar{G}^E -Methoden zufällig aus der Dechema Chemistry Data Series ausgewählt⁶. Somit wird der thermodynamische Korrekturfaktor Γ und damit der Verlauf des Fickschen Diffusionskoeffizienten mit jeder hier verwendeten \bar{G}^E -Methode für mit vier verschiedenen Parametersätzen berechnet.

Taylor und Kooijman [88] schlagen vor, bei der Wahl der Parameter für \bar{G}^E -Methoden lediglich Datensätze zu berücksichtigen, welche bei isothermen Messung bei der Temperatur bestimmt werden, für welche auch die Bestimmung der Fickschen Diffusionskoeffizienten erfolgt. Allerdings liegen in einem typischen Anwendungsfall nicht immer solche Datensätze vor. In diesem Fall muss mit den Daten gearbeitet werden, die überhaupt zur Verfügung stehen. Außerdem ist die Qualität verschiedener Datensätze höchst unterschiedlich [91]. Dabei ist es möglich, dass mit Parametern, welche aus verschiedenen Datensätzen stammen, zwar das Gas-Flüssig-Gleichgewicht ähnlich gut beschrieben wird, bei der Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ jedoch

⁶ Eine Übersicht über alle zufällig ausgewählten Datensätze aus der Dechema Chemistry Data Series ist in Tabelle A.1 im Anhang A.5 dargestellt.

große Unterschiede auftreten [86]. Deshalb sind nicht immer die Parameter am besten geeignet, welche mit den Ergebnissen einer isothermen Messung bei Temperatur, bei welcher auch die Fickschen Diffusionskoeffizienten bestimmt werden sollen, ermittelt werden. Rehfeldt [86] zeigt dies am Beispiel des Gemisches Propanon – Wasser. Bei der zufälligen Auswahl von vier Datensätzen werden deshalb für jedes Gemisch sämtliche in der Dechema Chemistry Data Series angegebenen Datensätze für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht berücksichtigt.

Neben den oben beschriebenen Parametern für die \bar{G}^E -Methoden, welche durch Anpassung an experimentelle Daten für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht gewonnen werden, werden außerdem bei Wilson das molare Volumen \bar{V}_i und bei UNIQUAC die Volumenparameter r_i und Flächenparameter q_i von Komponente i benötigt. Diese Größen werden ebenfalls aus der Dechema Chemistry Data Series [34] entnommen.

Die Parameter für die hier verwendeten Gruppenbeitragsmethoden werden für UNIFAC von Poling et al. [91] und für ASOG von Tochigi et al. [94] entnommen.

6.3.4 Bestimmung des thermodynamischen Korrekturfaktors mit Aktivitätskoeffizienten

Der thermodynamische Korrekturfaktor Γ wird mit den \bar{G}^E -Methoden direkt mit den in Abschnitt 6.2.3.1 angegebenen Gleichungen bestimmt. Zur Berechnung mit COSMO-RS sowie den Gruppenbeitragsmethoden werden über den gesamten Konzentrationsbereich des jeweils betrachteten binären Gemisches von $x_1 = 0$ bis $x_1 = 1$ in Schritten von $\Delta x_1 = 0.001$ Aktivitätskoeffizienten γ_1 von Komponente 1 berechnet. Die zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ benötigte Ableitung $\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}$ wird dann mit numerischer Differentiation bestimmt, die Ableitung wird dabei approximiert mit

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)^{(n)} \approx \frac{\ln \gamma_1^{(n-1)} - \ln \gamma_1^{(n+1)}}{x_1^{(n-1)} - x_1^{(n+1)}}. \quad (6.37)$$

Bei $x_1 = 0$ und $x_1 = 1$ werden folgende Gleichungen verwendet:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)^{(n)} \approx \frac{\ln \gamma_1^{(n)} - \ln \gamma_1^{(n+1)}}{x_1^{(n)} - x_1^{(n+1)}} \quad (6.38)$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)^{(n)} \approx \frac{\ln \gamma_1^{(n-1)} - \ln \gamma_1^{(n)}}{x_1^{(n-1)} - x_1^{(n)}}. \quad (6.39)$$

Der hochgestellte Index (n) kennzeichnet hierbei die diskrete Stelle, für welche die Ableitung bestimmt wird.

6.4 Ergebnisse

Da in dieser Untersuchung 28 binäre Gemische betrachtet und bei jedem Gemisch sehr viele Berechnungsmethoden verwendet werden, ist es nicht praktikabel, die Berechnungsergebnisse für den thermodynamischen Korrekturfaktor und die Fickschen Diffusionskoeffizienten für sämtliche Gemische einzeln darzustellen und zu diskutieren. Deswegen werden in Abschnitt 6.4.1 grundlegende Aspekte, welche zum Verständnis und für die weitere Diskussion wesentlich sind, anhand ausgewählter Beispiele illustriert und besprochen. In Abschnitt 6.4.2 werden dann die Endergebnisse für alle Gemische zusammengefasst. Abschließend wird in Abschnitt 6.4.3 eine Rangliste erstellt, mit welcher die einzelnen Methoden zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors für die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten allgemein verglichen werden.

Da in dieser Untersuchung, wie in Abschnitt 6.3.2 dargestellt, ausschließlich Diffusionskoeffizienten bei der Temperatur $T = 25\text{ °C}$ betrachtet werden, wird bei den nachfolgend dargestellten Ergebnissen auf eine explizite Temperaturangabe verzichtet.

6.4.1 Grundlegende Aspekte

In diesem Abschnitt werden grundlegende Aspekte besprochen, welche bei der Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten auftreten. Wie in Abschnitt 6.3.1 erwähnt, erfolgt die für die Berechnung der Fickschen Diffusionskoeffizienten notwendige Bestimmung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ bei jedem Gemisch mit sämtlichen in dieser Untersuchung betrachteten Methoden, d. h. mit

- COSMO-RS,
- den \bar{G}^E -Methoden
 - Wilson,
 - NRTL und
 - UNIQUAC,
- sowie den Gruppenbeitragsmethoden
 - UNIFAC und
 - ASOG.

Dabei werden bei den \bar{G}^E -Methoden, wie in Abschnitt 6.3.3 beschrieben, für jedes Gemisch jeweils vier zufällig ausgewählte Datensätze für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht inklusive daran angepasster Parameter für die \bar{G}^E -Methoden verwendet. Bei der Benennung einer \bar{G}^E -Methode wird deshalb zusätzlich die Nummer des dazugehörigen Datensatzes aus der Dechema Chemistry Data Series (siehe hierzu Tabelle A.1 in Anhang A.5) mit einer römischen Ziffer gekennzeichnet. So stellt Wilson-I eine Berechnung mit Wilson dar, wobei die benötigten Parameter aus dem ersten zufällig ausgewählten Datensatz

entnommen werden. Die römische Ziffer enthält dabei ausdrücklich keine Wertung über die Eignung eines Datensatzes zur Berechnung Fickscher Diffusionskoeffizienten. Für eine bessere Übersichtlichkeit werden in den nachfolgenden Diagrammen nicht alle berechneten Verläufe dargestellt, sondern nur die für die Darstellung und Diskussion der wichtigsten Erkenntnisse entscheidenden Verläufe.

Die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten erfolgt, wie in Abschnitt 6.2.2 erläutert, vorteilhaft, indem aus Randdiffusionskoeffizienten Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten bestimmt und diese dann mit dem thermodynamischen Korrekturfaktor Γ in Ficksche Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden. Dabei kommt dem thermodynamischen Korrekturfaktor eine entscheidende Bedeutung zu. In Abbildung 6.2 ist der Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ über dem Molanteil von Komponente 1 für die Gemische Propan-1-ol – Butan-1-ol, Propan-1-ol – Methylbenzen und Propan-1-ol – Wasser dargestellt. Alle in Abbildung 6.2 gezeigten Verläufe werden mit NRTL-I bestimmt, d. h. mit NRTL mit dem ersten zufällig ausgewählten Datensatz für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht des jeweiligen Gemisches aus der Dechema Chemistry Data Series, d. h. mit des Datensatz des jeweiligen Gemisches aus Spalte I in Tabelle A.1 im Anhang A.5.

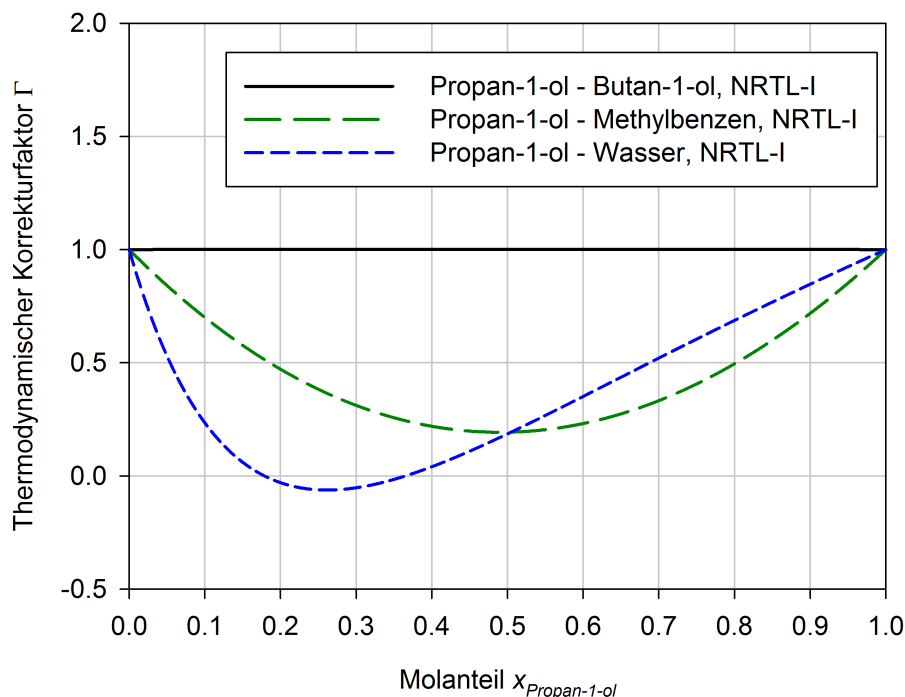


Abbildung 6.2: Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ für verschiedene Gemische.

Sämtliche in Abbildung 6.2 gezeigten Verläufe des thermodynamischen Korrekturfaktors streben an den Konzentrationsrändern, d. h. bei $x_i \rightarrow 0$, wie schon in Abschnitt 6.2.1.3 beschrieben, dem Grenzwert eins entgegen. Beim Gemisch Propan-1-ol – Butan-1-ol behält der thermodynamische Korrekturfaktor über den gesamten Konzentrationsbereich annähernd den Wert eins bei. Dies entspricht dem Verhalten eines idealen Gemisches. Die beiden Komponenten Propan-1-ol und Butan-1-ol sind aus den gleichen funktionellen

Gruppen aufgebaut und unterscheiden sich lediglich durch eine bei Butan-1-ol zusätzliche vorhandene Methylengruppe. Deshalb verhält sich ein Gemisch aus diesen beiden Komponenten über den gesamten Konzentrationsbereich annähernd ideal.

Beim nichtidealen Gemisch Propan-1-ol – Methylbenzen variiert der thermodynamische Korrekturfaktor hingegen über dem gesamten Konzentrationsbereich. Dies gilt auch für das stark nichtideale Gemisch Propan-1-ol – Wasser. Bei diesem Gemisch sinkt der in Abbildung 6.2 gezeigte Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors teilweise unter den Wert null. Dies ist gleichbedeutend mit der Ausbildung einer Mischungslücke [88]. Dieses Gemisch weist bei der Temperatur $T = 25\text{ °C}$ jedoch keine Mischungslücke auf. Dies ist auch anhand des Datensatzes für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht zu sehen, dessen Parameter die für die Berechnung des in Abbildung 6.2 gezeigten Verlaufs verwendet werden. Dieser Datensatz beinhaltet die Ergebnisse einer isothermen Messung bei der Temperatur $T = 25\text{ °C}$. Allerdings kann die starke Nichtidealität eines Gemisches eine hohe Ungenauigkeit bei der Anpassung der Parameter der \bar{G}^E -Methoden zur Folge haben [86]. Dies führt bei diesem Gemisch dazu, dass nach der Anpassung der Parameter für NRTL bei deren Anwendung eine Mischungslücke berechnet wird, obwohl diese nicht vorhanden ist.

In Abbildung 6.3 ist erneut der thermodynamische Korrekturfaktor Γ für das Gemisch Propan-1-ol – Wasser gezeigt. Für die Berechnung der in dieser Abbildung gezeigten Verläufe werden Wilson-I, NRTL-I und UNIQUAC-I verwendet. Obwohl alle Parameter für die Berechnung der in Abbildung 6.3 gezeigten Verläufe mit demselben Datensatz für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht bestimmt werden, sind diese teilweise sehr unterschiedlich. Deutlich wird dies v. a. anhand des mit Wilson-I berechneten Verlaufs, welcher im Gegensatz zu den beiden weiteren Verläufen nicht unter den Wert null absinkt, d. h. keine Mischungslücke anzeigt. Allerdings kann mit der Wilson-Methode grundsätzlich keine Mischungslücke berechnet werden [88].

Abbildung 6.4 zeigt den Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ für das Gemisch Tetrachlormethan – Propan-1-ol. Für die Berechnung der in dieser Abbildung gezeigten Verläufe werden NRTL-I bis NRTL-IV verwendet. Es ist deutlich ersichtlich, dass sich die berechneten Verläufe für den thermodynamischen Korrekturfaktor, auch wenn dieselbe \bar{G}^E -Methode (NRTL) zur Berechnung verwendet wird, stark unterscheiden können. Dies ist auch deshalb bemerkenswert, da die Parameter zur Berechnung der verhältnismäßig ähnlichen Verläufe (NRTL-II, NRTL-III und NRTL-IV) aus sehr unterschiedlichen Datensätzen stammen. Diese werden aus isothermen Messungen bei $T = 30\text{ °C}$ (NRTL-III) und $T = 70\text{ °C}$ (NRTL-IV) und aus einer isobaren Messung bei $p = 1.013\text{ bar}$ (NRTL-II) bestimmt. Der deutlich davon abweichend Verlauf (NRTL-I) wird mit Parametern berechnet, welche aus einem Datensatz stammen, welcher aus einer isothermen Messung bei $T = 35\text{ °C}$ gewonnen wird. Obwohl die bei NRTL-I und NRTL-III verwendeten Parameter also aus ähnlichen Versuchsbedingungen resultieren, weichen die damit berechneten Verläufe deutlich voneinander ab. Dieses Beispiel zeigt, dass auch mit Parametern aus Datensätzen für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht, welche bei ähnlichen Versuchsbedingungen gewonnen werden, völlig unterschiedliche Verläufe für den thermodynamischen Korrekturfaktor Γ erzielt werden können.

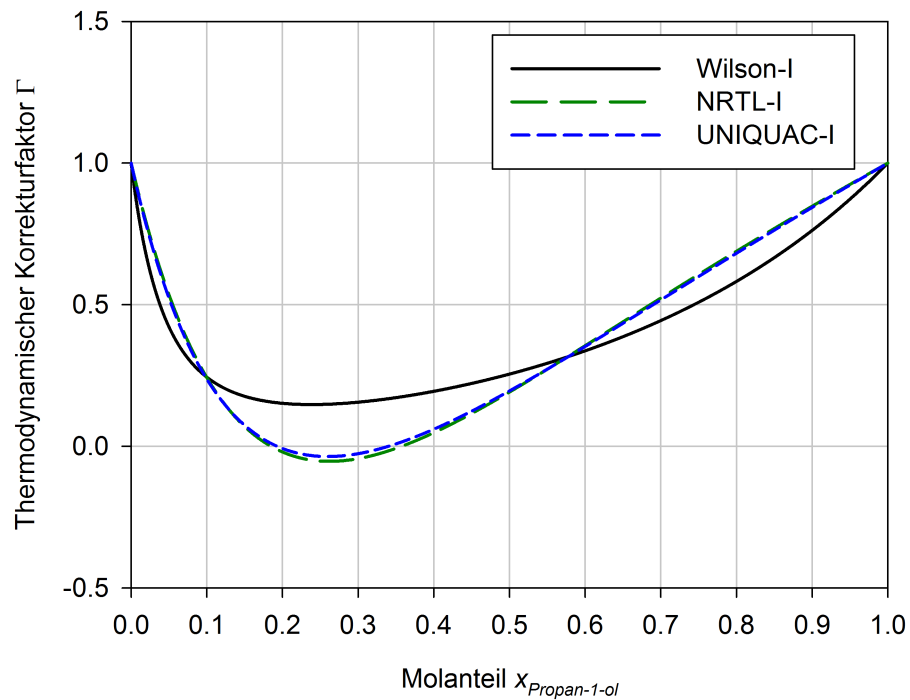


Abbildung 6.3: Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ für das Gemisch Propan-1-ol – Wasser.

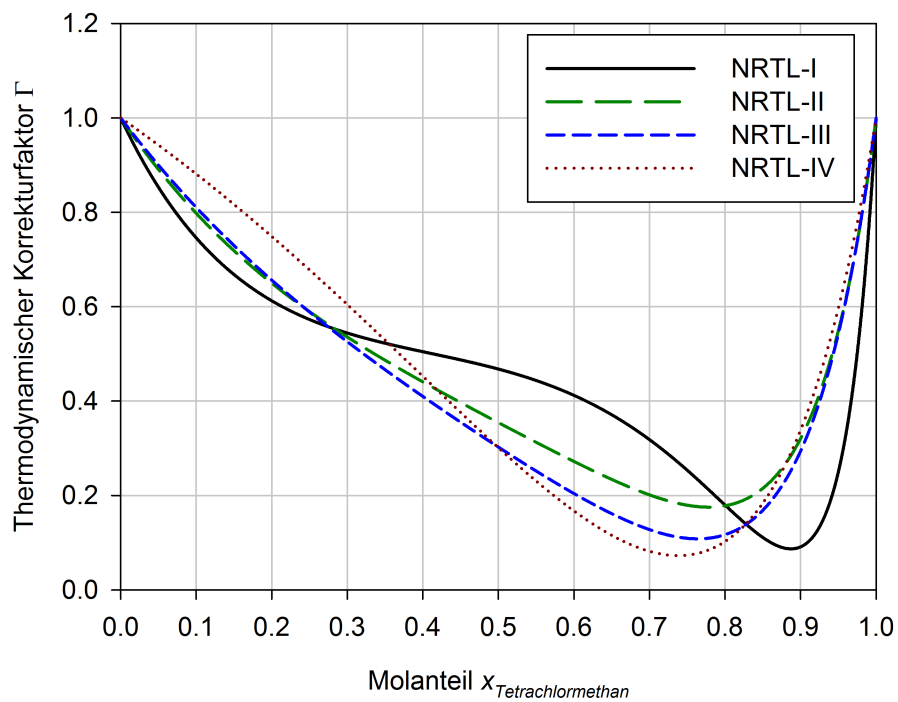


Abbildung 6.4: Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ für das Gemisch Tetrachlormethan – Propan-1-ol.

In Abbildung 6.5 ist der Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ für das Gemisch Benzen – Cyclohexan zu sehen. Die in Abbildung 6.5 gezeigten Verläufe sind mit COSMO-RS sowie den beiden hier verwendeten Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und ASOG berechnet. Auch in dieser Abbildung ist nochmals deutlich erkennbar, dass der berechnete Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors abhängig von der dafür verwendeten Berechnungsmethode ist.

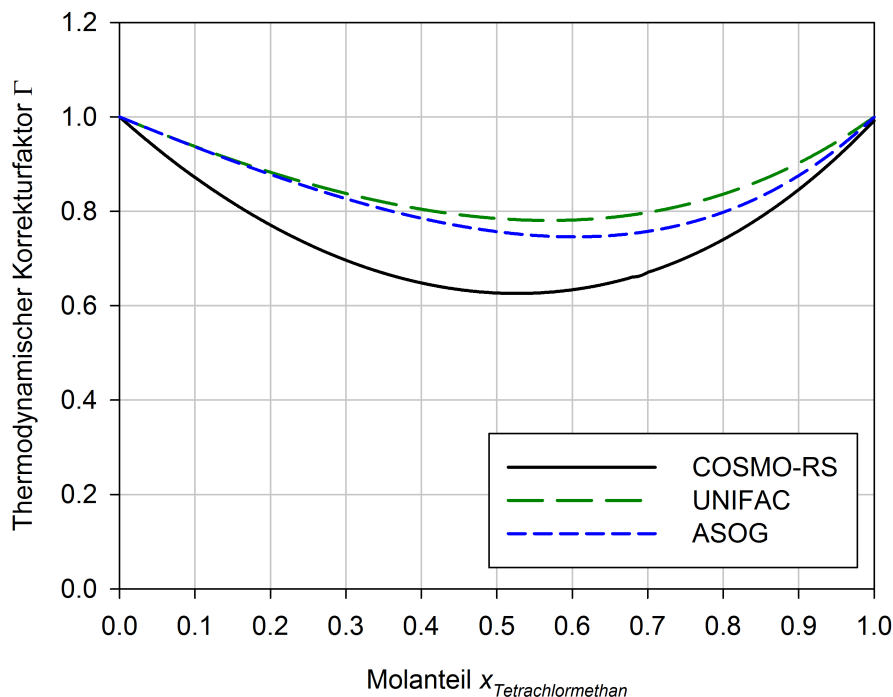


Abbildung 6.5: Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ für das Gemisch Benzen – Cyclohexan.

Diese Abhängigkeit des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ von dessen Berechnungsmethode wirkt sich auch auf die berechneten Werte für die Fickschen Diffusionskoeffizienten aus. Abbildung 6.6 zeigt dies anhand des Gemisches Propanon – Butan-1-ol. Neben dem Verlauf des mit dem Ansatz von Vignes aus den Randdiffusionskoeffizienten berechneten Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten sind auch verschiedene Verläufe des Fickschen Diffusionskoeffizienten dargestellt, welche aus dem Verlauf des Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Da der dafür benötigte thermodynamische Korrekturfaktor Γ abhängig von der verwendeten Berechnungsmethode jeweils einen individuellen Verlauf aufweist, führt dies auch zu verschiedenen Verläufen für den Fickschen Diffusionskoeffizienten. Analog zu den Abbildungen zum thermodynamischen Korrekturfaktor werden die berechneten Verläufe für den Fickschen Diffusionskoeffizienten hier und im Folgenden entsprechend der Methode benannt, welche zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors verwendet wird. Neben den berechneten Verläufen für den Fickschen Diffusionskoeffizienten sind außerdem experimentelle Ficksche Diffusionskoeffizienten gezeigt.

Aus Abbildung 6.6 ist ersichtlich, dass der berechnete Verlauf des Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} stark abhängig von der verwendeten Methode zur Berechnung des

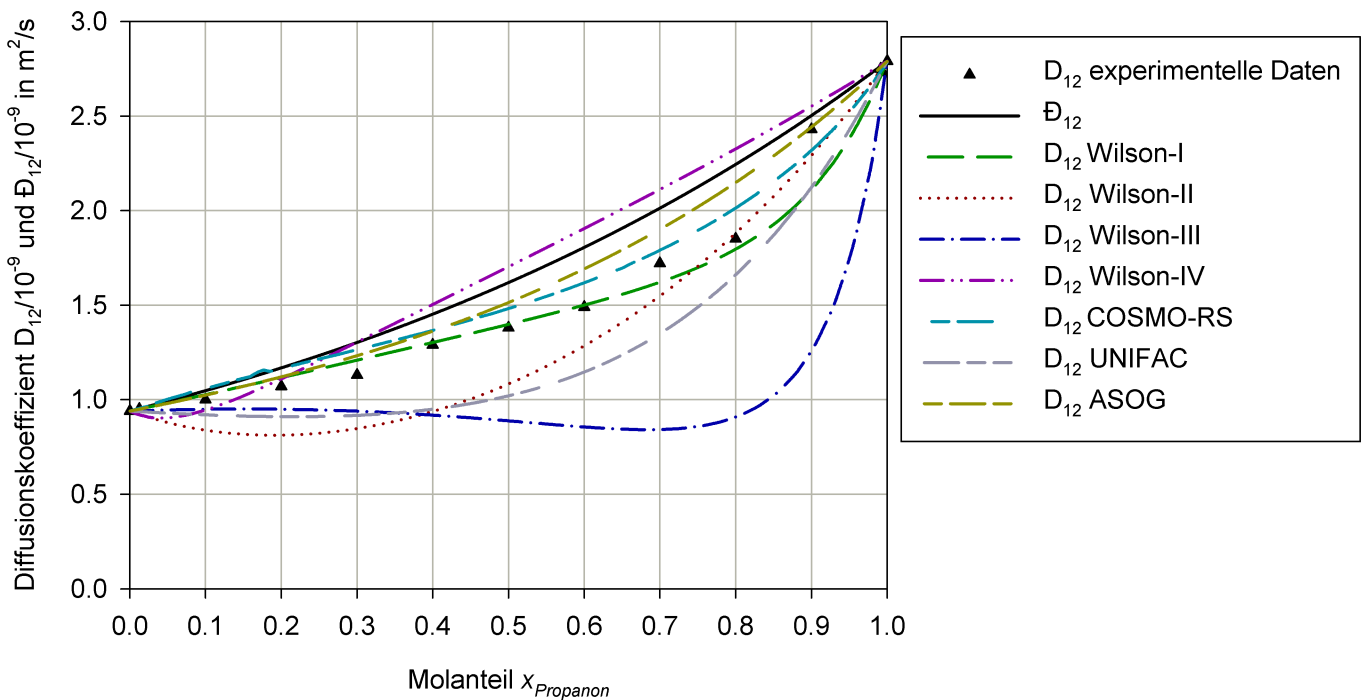


Abbildung 6.6: Verlauf der Diffusionskoeffizienten D_{12} und \bar{D}_{12} für das Gemisch Propanon – Butan-1-ol. Die experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten sind von Rehfeldt [86] entnommen.

thermodynamischen Korrekturfaktors Γ ist. Der experimentelle Verlauf des Fickschen Diffusionskoeffizienten wird mit keiner der verwendeten und in Abbildung 6.6 gezeigten Methoden über den gesamten Konzentrationsbereich gut beschrieben.

Am besten gelingt die Beschreibung visuell bewertet mit Wilson-I, COSMO-RS und ASOG. Mit UNIFAC sowie Wilson-II, Wilson-III und Wilson-IV werden deutlich schlechtere Ergebnisse erzielt. Die bei Wilson-I, Wilson-II und Wilson-IV verwendeten Parameter stammen aus Datensätzen, welche aus isobaren Messung bei $p = 1.013$ bar (Wilson-I), $p = 0.995$ bar (Wilson-II) und $p = 1.013$ bar (Wilson-IV) bestimmt werden. Die Parameter für Wilson-III werden aus einem Datensatz entnommen, welcher aus einer isothermen Messung bei $T = 25$ °C bestimmt wird. Auch wenn bei der Berechnung mit Wilson-III Parameter verwendet werden, welche bei der Temperatur bestimmt werden, bei der auch die Messung der experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten erfolgt, weist der damit berechnete Verlauf des Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} die größte Abweichung von den experimentellen Daten auf. Dies verdeutlicht nochmals, dass, wie in Abschnitt 6.3.3 beschrieben, nicht immer die Parameter eines solchen isothermen Datensatzes die beste Option bei der Wahl der Parameter für eine \bar{G}^E -Methode sind. Aber auch wenn die Parameter für eine \bar{G}^E -Methode aus Datensätzen stammen, welche bei gleichen oder ähnlichen Versuchsbedingungen gewonnen werden, können erhebliche Unterschiede beim Verlauf des damit berechneten Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} auftreten. Dies ist an den mit Wilson I, Wilson II und Wilson IV berechneten deutlich unterschiedlichen Verläufen ersichtlich, deren Parameter wie oben beschrieben aus Datensätzen stammen, welche bei annähernd demselben Druck bestimmt werden.

Abbildung 6.7 zeigt nochmals das Gemisch Propan-1-ol – Wasser. Hierfür ist in Abbildung 6.3 der Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ gezeigt, welcher mit verschiedenen Methoden berechnet wird (Wilson-I, NRTL-I und UNIQUAC-I). In Abbildung 6.7 ist der damit berechnete Verlauf des Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} dargestellt. Zusätzlich hierzu sind auch die mit COSMO-RS, UNIFAC und ASOG berechneten Verläufe der Fickschen Diffusionskoeffizienten gezeigt. Daneben sind außerdem experimentelle Ficksche Diffusionskoeffizienten sowie der mit dem Ansatz von Vignes berechnete Verlauf des Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten \mathcal{D}_{12} dargestellt.

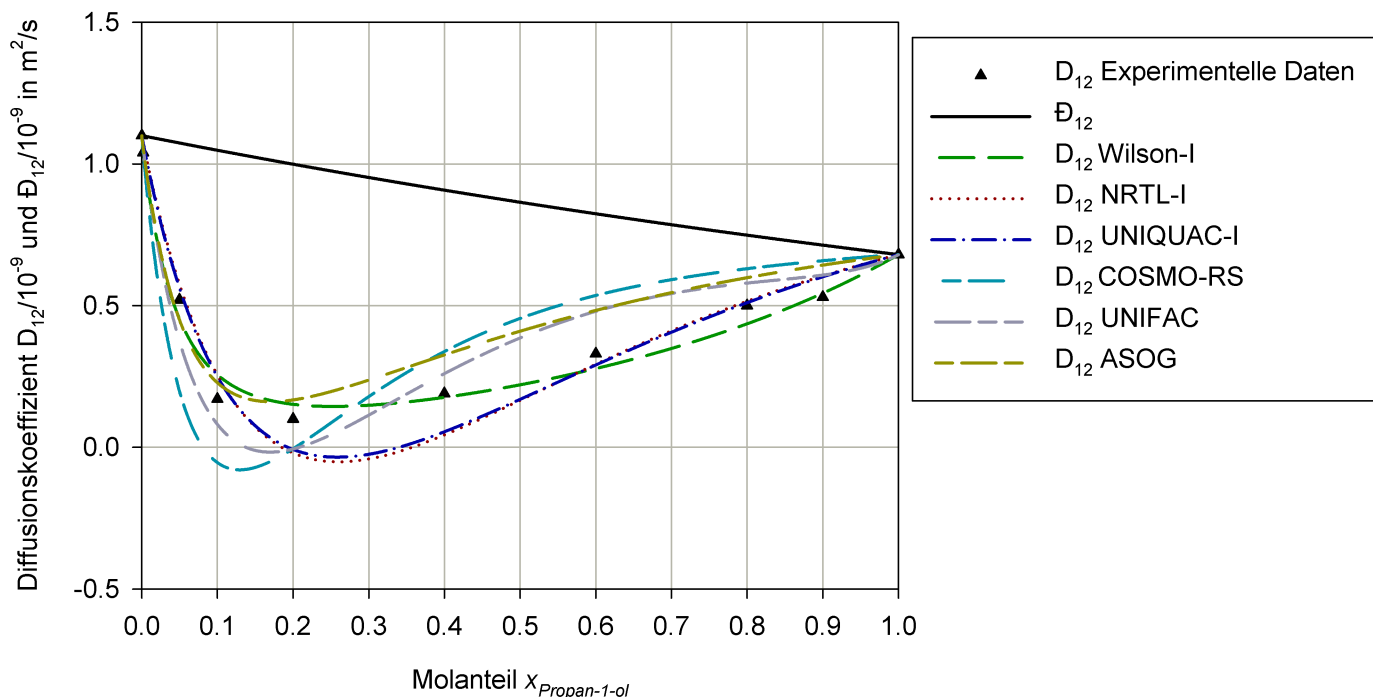


Abbildung 6.7: Verlauf der Diffusionskoeffizienten D_{12} und \mathcal{D}_{12} für das Gemisch Propan-1-ol – Wasser. Die experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten sind von Rehfeldt [86] entnommen.

Der Verlauf des experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten wird visuell beurteilt am besten mit Wilson-I beschrieben, auch mit ASOG werden gute Ergebnisse erzielt. Mit allen weiteren in Abbildung 6.7 gezeigten Methoden wird der Verlauf des experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} nicht gut wiedergegeben. Der Verlauf des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ sinkt für diese teilweise unter den Wert null ab, d. h. es wird eine Mischungslücke berechnet. Dies wirkt auch auf den berechneten Verlauf des Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} aus, welcher dann ebenfalls teilweise negativ wird.

Anhand der hier gezeigten Beispiele ist bereits ersichtlich, dass der Wahl der Methode zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ bei der Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} aus den Randdiffusionskoeffizienten D_{12}^{∞} und D_{21}^{∞} eine hohe Bedeutung zukommt. Eine ungeeignete Methode kann zu großen Abweichungen berechneter Fickscher Diffusionskoeffizienten von experimentellen Daten führen. Wenn in einem typischen Anwendungsfall keine experimentellen Vergleichsdaten zur Verfügung

stehen ist die Wahl einer geeigneten Methode demnach problematisch, da abhängig vom Gemisch stets eine andere Methode die beste Eignung bei der Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} aufweisen kann.

6.4.2 Zusammenstellung der Einzelergebnisse

Um die einzelnen Methoden zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ einfacher vergleichen zu können, werden die Abweichungen der damit berechneten Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12}^{ber} von experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12}^{exp} quantifiziert. Hierfür wird für jedes der in Tabelle 6.2 dargestellten binären Gemische die gemittelte relative Abweichung ΔD_{12} für die Fickschen Diffusionskoeffizienten für jede Methode berechnet mit

$$\Delta D_{12} = \frac{1}{\bar{X}} \sum_{x_i} \left| \frac{D_{12}^{ber} - D_{12}^{exp}}{D_{12}^{exp}} \right|. \quad (6.40)$$

Es wird dabei über alle X einzelnen Molanteile summiert, für welche vom jeweiligen Autor experimentelle Ficksche Diffusionskoeffizienten D_{12}^{exp} angegeben werden.

Mit der mit Gleichung (6.40) berechneten Abweichung ΔD_{12} für jede Methode kann bei jedem hier betrachteten Gemisch individuell bestimmt werden, welche Methode jeweils am besten zur Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} geeignet ist. In Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse dieser Betrachtung zusammengefasst. Die einzelnen Methoden zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors werden dabei für jedes Gemisch entsprechend der gemittelten relativen Abweichung ΔD_{12} der berechneten Fickschen Diffusionskoeffizienten von den experimentellen Daten bewertet. Die Methode mit der geringsten Abweichung wird mit dem Wert eins gekennzeichnet, alle weiteren Methoden werden entsprechend einer größer werdenden Abweichung aufsteigend nummeriert.

Tabelle 6.3 liefert ein sehr inhomogenes Bild. Die am besten geeignete Methode zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors ist abhängig vom jeweiligen Gemisch. Teilweise ist eine Methode, die bei einem bestimmten Gemisch am besten geeignet ist, bei einem anderen Gemisch am schlechtesten geeignet. Keine der hier untersuchten Methoden erzielt ein durchgängig gutes oder schlechtes Ergebnis.

Bei der Beurteilung der hier gezeigten Ergebnisse muss stets beachtet werden, dass durchgehend der Ansatz von Vignes zur Berechnung der Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten \mathcal{D}_{12} aus experimentellen Randdiffusionskoeffizienten D_{12}^{∞} und D_{21}^{∞} verwendet wird. Zwar wird dieses Vorgehen wie in Abschnitt 6.2.2 beschrieben in der Fachliteratur empfohlen, jedoch ist dabei nicht immer gewährleistet, dass damit die besten Ergebnisse erzielt werden [86].

Bei vielen Gemischen können mit COSMO-RS sowie den Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und ASOG verglichen mit den \bar{G}^E -Methoden gute Ergebnisse erzielt werden. Dies ist deshalb erwähnenswert, da die Parameter für die \bar{G}^E -Methoden eigens für das

Tabelle 6.3: Bewertung der Methoden zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ für die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randidfusionskoeffizienten für alle hier untersuchten Gemische. Bei jedem Gemisch wird die Methode mit der geringsten gemittelten relativen Abweichung ΔD_{12} der berechneten Fickschen Diffusionskoeffizienten von experimentelle Daten mit einer eins gekennzeichnet, alle weiteren Methoden werden entsprechend einer größer werdenden Abweichung aufsteigend nummeriert.

Gemisch	COSMO-RS			UNIFAC			ASOG			Wilson			NRTL			UNIQUAC					
	9	15	15	1	7	3	1	11	11	1	10	12	5	13	8	8	6	3	7	11	4
1-Chlorbutan – Heptan	9	15	15	1	7	3	1	11	11	1	10	12	5	13	8	8	6	3	7	11	4
Benzen – Cyclohexan	15	15	15	7	3	4	1	11	11	3	9	6	12	12	8	8	5	13	2	10	14
Benzen – Heptan	15	15	15	3	11	4	1	11	11	4	1	8	14	14	6	6	10	12	5	2	13
Benzen – Methylbenzen	1	9	4	9	4	11	8	14	4	11	8	14	5	3	6	6	15	3	12	7	2
Cyclohexan – Methylbenzen	15	10	11	10	11	13	4	5	4	13	4	5	9	12	3	3	6	8	14	1	7
Cyclohexan – Propan-1-ol	2	12	15	12	15	5	1	13	9	5	1	13	9	6	3	7	7	8	4	11	10
Ethanol – Benzen	1	7	10	7	10	4	5	8	2	4	5	8	2	11	12	12	15	6	9	14	3
Ethanol – Cyclohexan	7	12	11	12	11	15	13	14	1	10	13	14	1	10	9	9	8	2	5	3	6
Ethanol – Methylbenzen	1	5	15	5	15	13	6	7	4	9	6	7	4	9	12	12	14	3	11	8	2
Hexan – Benzen	15	4	11	4	11	10	12	3	8	7	15	3	8	7	14	14	2	6	9	13	5
Hexan – Ethanol	13	7	14	7	14	11	15	9	10	3	5	9	10	3	8	5	5	4	6	1	12
Hexan – n-Hexadekan	12	14	15	14	15	1	5	7	11	2	5	7	11	2	8	8	10	13	3	4	9
Hexan – Propan-1-ol	1	6	12	6	12	11	5	2	7	15	5	2	7	15	13	9	9	4	10	14	3
Methanol – Propan-1-ol	11	12	10	12	10	1	13	8	4	2	13	8	4	2	15	7	7	6	3	14	5
Propan-1-ol – Butan-1-ol	6	8	9	8	9	11	3	4	14	10	3	4	14	10	1	7	7	12	15	2	13
Propan-1-ol – Methylbenzen	8	11	15	11	15	3	1	2	14	10	1	2	14	10	9	9	7	13	6	5	12
Propan-1-ol – Wasser	14	10	7	10	7	1	12	2	4	8	12	2	4	8	13	15	15	11	5	9	6
Propanon – Butan-1-ol	4	12	5	12	5	1	9	15	10	3	9	15	10	3	11	11	14	6	2	8	7
Propanon – Cyclohexan	2	9	1	9	1	12	4	15	7	11	4	15	7	11	5	14	14	6	10	13	8
Propanon – Tetrachlormethan	15	6	14	6	14	1	5	12	9	3	5	12	9	3	7	13	13	11	2	4	10
Propanon – Wasser	2	7	15	7	15	8	14	4	13	6	14	4	13	6	10	3	3	12	5	11	9
Tetrachlormethan – Benzen	15	5	8	5	8	7	4	10	13	6	4	10	13	6	2	9	9	12	11	3	14
Tetrachlormethan – Butan-1-ol	5	3	14	3	14	7	1	2	6	15	1	2	6	15	10	10	9	11	8	13	12
Tetrachlormethan – Cyclohexan	15	13	7	13	7	4	14	6	10	2	14	6	10	2	12	5	5	8	1	11	9
Tetrachlormethan – Ethanol	15	4	2	4	2	1	6	12	13	3	6	12	13	3	8	10	10	14	7	5	11
Tetrachlormethan – Propan-1-ol	15	5	14	5	14	4	2	6	1	10	2	6	1	10	3	9	9	11	13	7	8
Trichlormethan – Benzen	1	9	7	9	7	14	10	4	5	13	10	4	5	13	11	11	3	6	15	12	2
Trichlormethan – Tetrachlormethan	4	9	8	9	8	11	13	2	5	10	13	2	5	10	14	1	1	7	12	15	3

jeweilige binäre Gemisch bestimmt werden. Die bei den Gruppenbeitragsmethoden verwendeten Parameter sind hingegen breiter verwendbar, da hier, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, die Anpassung der Parameter nicht für einzelne Komponenten, sondern lediglich für deren Gruppen erfolgt. Bei COSMO-RS werden sogar gemäß Abschnitt 2.1.4 allgemeingültige Parameter verwendet. Dennoch ist die damit erzielte Genauigkeit in vielen der hier betrachteten Fälle mit der Genauigkeit der \bar{G}^E -Methoden vergleichbar. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass die für die Bestimmung der Parameter der \bar{G}^E -Methoden verwendeten Datensätze, wie in Abschnitt 6.3.3 erwähnt, eine sehr unterschiedliche Qualität aufweisen. Außerdem sind die Parameter a priori nicht für die Umrechnung zwischen Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten und Fickschen Diffusionskoeffizienten vorgesehen, sondern für die Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts. Die hier betrachteten Gemische befinden sich jedoch bei der betrachteten Temperatur von $T = 25\text{ °C}$ i. d. R. nicht im Gas-Flüssig-Gleichgewicht, weshalb die Anwendung der \bar{G}^E -Methoden auf diese Aufgabenstellung als problematisch angesehen werden kann [103]. Bei COSMO-RS hingegen ist keine explizite Kopplung an das Gas-Flüssig-Gleichgewicht gegeben, vielmehr ist mit COSMO-RS auch eine Berechnung thermodynamischer Größen wie γ_i oder Γ für eine unterkühlte Flüssigkeit abseits vom Gas-Flüssig-Gleichgewicht möglich. Auch die Bestimmung experimenteller Fickscher Diffusionskoeffizienten D_{12}^{exp} erfolgt stets für unterkühlte Flüssigkeiten.

Aus Tabelle 6.3 ist ersichtlich, dass die Parameter für die \bar{G}^E -Methoden aus einem Datensatz für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht nicht immer auch ähnlich gute Ergebnisse liefern. So erhält man für das Gemisch Hexan – Ethanol bei Wilson mit Wilson-III das beste Ergebnis, bei NRTL mit NRTL-I und bei UNIQUAC mit UNIQUAC-II. Dies bestätigt, dass es keine generelle Empfehlung für die Wahl einer \bar{G}^E -Methode zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors gibt [103] und dass die Wahl eines geeigneten Datensatzes generell problematisch ist.

In einem typischen Anwendungsfall ist also sowohl die Wahl der Methode zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ als auch die Wahl der Parameter bei einer \bar{G}^E -Methode sehr schwer. Um eine Einschätzung der damit erzielten Ergebnisse zu erleichtern, wird im folgenden Abschnitt mit den hier gezeigten Einzelergebnissen eine generelle Rangliste erstellt.

6.4.3 Rangliste

Mit einer Rangliste sollen die in Abschnitt 6.4.2 dargestellten Ergebnisse verallgemeinert und übersichtlich dargestellt werden. Im Folgenden wird das Vorgehen zur Erstellung dieser Rangliste sowie wichtige Details zu deren Interpretation erläutert.

Für jede der hier verwendeten Methoden zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ wird gemäß Abschnitt 6.4.2 für jedes Gemisch mit Gleichung (6.40) die gemittelte relative Abweichung ΔD_{12} der berechneten Fickschen Diffusionskoeffizienten von experimentellen Daten bestimmt. Da für jede der drei hier verwendeten \bar{G}^E -Methoden vier zufällig ausgewählte Parametersätze aus der Dechema Chemistry

Data Series verwendet werden, erhält man, wie in den vorherigen Abschnitten 6.4.1 und 6.4.2 gezeigt, für jede der drei \bar{G}^E -Methoden vier verschiedene Ergebnisse. Dabei wird, wie auch in den vorherigen Abschnitten, jede \bar{G}^E -Methode zusammen mit einem Parametersatz als eigene Methode zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ behandelt.

Mit der Rangliste soll u. A. eine Aussage darüber möglich sein, welche Ergebnisse bei der Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} aus Randdiffusionskoeffizienten D_{12}^∞ und D_{21}^∞ mit \bar{G}^E -Methoden erzielt werden, wenn die am besten dafür geeigneten Parameter verwendet werden. Deshalb wird hier abweichend zu den vorherigen Abschnitten die Güte der jeweiligen \bar{G}^E -Methode zusammen mit einem Parametersatz betrachtet. Für eine eindeutige Darstellung wird zur Kennzeichnung der einzelnen Methoden anstelle der römischen Nummerierung eine arabische Nummerierung verwendet. So wird mit Wilson-1 die Methode aus Wilson-I, Wilson-II, Wilson-III und Wilson-IV bezeichnet, mit welcher die geringste Abweichung von den experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten erzielt wird. Da außerdem das durchschnittliche Ergebnis mit einem zufällig ausgewählten Datensatz berücksichtigt werden soll, wird zusätzlich für jede \bar{G}^E -Methode der Mittelwert der gemittelten relativen Abweichung der Diffusionskoeffizienten berechnet und als weitere Methode zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors betrachtet. Die Benennung erfolgt gemäß der Methode, für welche die Mittelung erfolgt. So stellt Wilson den Mittelwert der gemittelten relativen Abweichungen von Wilson-1, Wilson-2, Wilson-3 und Wilson-4 dar.

Zusammen mit COSMO-RS sowie den Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und ASOG werden somit 18 verschiedene Berechnungsmethoden für den thermodynamischen Korrekturfaktor in der Rangliste miteinander verglichen:

- | | | |
|-------------|-----------|--------------|
| • Wilson 1, | • NRTL 1, | • UNIQUAC 1, |
| • Wilson 2, | • NRTL 2, | • UNIQUAC 2, |
| • Wilson 3, | • NRTL 3, | • UNIQUAC 3, |
| • Wilson 4, | • NRTL 4, | • UNIQUAC 4, |
| • Wilson, | • NRTL, | • UNIQUAC, |
| • COSMO-RS, | • UNIFAC, | • ASOG. |

Um diese Methoden adäquat in einer Rangliste darzustellen, wird das nachfolgend dargestellte Vorgehen gewählt.

- 1.) Für jedes binäre Gemisch wird eine eigene Rangliste entsprechend der gemittelten relativen Abweichung der einzelnen Methoden zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors erstellt. Dabei erhält die Berechnungsmethode mit der geringsten Abweichung die Ranglistenposition 1, die Ranglistenposition 18 kennzeichnet die Methode mit der höchsten Abweichung. Da hier bei den \bar{G}^E -Methoden im Gegensatz zu den vorherigen Abschnitten 6.4.1 und 6.4.2 die Güte der Berechnung der Fickschen Diffusionskoeffizienten berücksichtigt wird

und außerdem für jede \bar{G}^E -Methode der Mittelwert der einzelnen gemittelten relativen Abweichungen gebildet wird, weicht die somit gebildete Rangliste von den Ergebnissen aus Tabelle 6.3 ab.

- 2.) Um bei der Bewertung der Methoden nicht nur deren Ranglistenposition, sondern auch die Größe der Abweichung der berechneten von den experimentellen Fickschen Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen, wird bei jedem Gemisch für jede Methode die Ranglistenposition mit der gemittelten relativen Abweichung multipliziert.
- 3.) Abschließend wird für jede Methode zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors Γ der in Schritt 2.) berechnete Wert für allen Gemische aufsummiert und mit der Anzahl der untersuchten Gemische 28 normiert. Die verschiedenen Methoden können anhand des somit ermittelten Faktors verglichen werden.

Die somit erstellte Rangliste ist in Tabelle 6.4 gezeigt. Je geringer der erzielte Faktor ist, umso besser ist im Mittel eine Methode zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors für die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten geeignet.

Tabelle 6.4: Rangliste zur Bewertung der verschiedenen Berechnungsmethoden für den thermodynamischen Korrekturfaktor zur Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten.

Rang	Methode	Faktor	Rang	Methode	Faktor
1	Wilson-1	50.9	10	Wilson-3	229.0
2	UNQUAC-1	52.3	11	UNQUAC-3	231.9
3	NRTL-1	76.6	12	NRTL	236.0
4	UNQUAC-2	131.2	13	COSMO-RS	259.6
5	Wilson-2	132.3	14	NRTL-3	266.6
6	UNQUAC	174.5	15	ASOG	311.4
7	NRTL-2	181.0	16	UNQUAC-4	352.5
8	Wilson	191.2	17	Wilson-4	377.6
9	UNIFAC	196.9	18	NRTL-4	395.4

In Tabelle 6.4 belegen die Methoden Wilson-1, UNQUAC-1 und NRTL-1 die ersten drei Plätze. Wenn also in der Dechema Chemistry Data Series ein guter Datensatz für die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten verfügbar ist, so sollte bevorzugt eine \bar{G}^E -Methode zusammen mit diesem Datensatz verwendet werden. Dabei wird Wilson für stark nichtideale Gemische ohne Mischungslücke empfohlen. Da Wilson nicht in der Lage ist, eine Mischungslücke zu berechnen, besteht dabei nicht die Gefahr, durch eine falsch berechnete Mischungslücke größere Ungenauigkeiten bei der Berechnung der Fickschen Diffusionskoeffizienten zu erhalten.

In den meisten typischen Anwendungsfällen ist es jedoch aufgrund fehlender experimenteller Vergleichsdaten nicht möglich, den am besten geeigneten Datensatz zu bestimmen. In diesen Fällen kann die Berechnung der Fickschen Diffusionskoeffizienten auch mit COSMO-RS oder den Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und ASOG erfolgen. Zwar

weisen diese Methoden in Tabelle 6.4 einen höheren Faktor als viele der \bar{G}^E -Methoden auf, allerdings existieren auch \bar{G}^E -Methoden mit einem noch höheren Faktor. Dies bedeutet, dass bei der Wahl einer \bar{G}^E -Methode mit einem schlecht geeigneten Datensatz höhere Unsicherheiten als mit COSMO-RS oder den Gruppenbeitragsmethoden zu erwarten sind.

Für die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} aus Randdiffusionskoeffizienten D_{12}^∞ und D_{21}^∞ ist COSMO-RS demnach ähnlich gut geeignet wie die hier betrachteten \bar{G}^E -Methoden und Gruppenbeitragsmethoden. Obwohl bei COSMO-RS Parameter verwendet werden, welche nicht speziell für einzelne binäre Gemische oder Gruppen bestimmt werden sondern allgemeingültig sind, ist die Unsicherheit der damit erzielten Ergebnisse nicht höher als bei den übrigen Methoden. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass, wie in Abschnitt 6.4.2 bereits diskutiert, die Parameter für COSMO-RS nicht speziell für die Berechnung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts optimiert sind, sondern auch zur Beschreibung von unterkühlten Flüssigkeiten verwendet werden können. Dies entspricht den Bedingungen bei der experimentellen Bestimmung von Fickschen Diffusionskoeffizienten, welche nicht für Gemische im Gas-Flüssig-Gleichgewicht sondern für unterkühlte Flüssigkeiten erfolgt.

6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wird die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten D_{12} aus Randdiffusionskoeffizienten D_{12}^∞ und D_{21}^∞ betrachtet. Für diese Berechnung werden zunächst Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten aus experimentellen Randdiffusionskoeffizienten bestimmt. Anschließend erfolgt eine Umrechnung der Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten in Ficksche Diffusionskoeffizienten. Für die Umrechnung wird der thermodynamische Korrekturfaktor benötigt. Dieser kann mit verschiedenen Methoden, darunter auch COSMO-RS, berechnet werden.

Die Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten werden aus den Randdiffusionskoeffizienten mit dem Ansatz von Vignes berechnet. Dieser Ansatz stellt jedoch nicht die einzige Möglichkeit dar, Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten zu bestimmen. Dennoch wird hier durchgehend von den damit berechneten Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten als Berechnungsgrundlage für die Fickschen Diffusionskoeffizienten ausgegangen.

In der hier gezeigten Untersuchung werden verschiedene Methoden zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors für die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten verglichen. Die dabei verwendeten Methoden sind COSMO-RS, die klassischen \bar{G}^E -Methoden Wilson, NRTL und UNIQUAC sowie die Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und ASOG. Ausgehend von den mit dem Ansatz von Vignes berechneten Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten erhält man somit verschiedene Ficksche Diffusionskoeffizienten, abhängig von der gewählten Methode zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors. Diese berechneten Fickschen

Diffusionskoeffizienten werden für 28 binäre Gemische mit experimentell bestimmten Fickschen Diffusionskoeffizienten verglichen.

Es zeigt sich, dass die Berechnung der Fickschen Diffusionskoeffizienten stark von der Wahl einer geeigneten Methode zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors abhängig ist. Dabei werden die besten Ergebnisse erzielt, wenn eine \bar{G}^E -Methode mit geeigneten Parametern, welche aus experimentellen Datensätzen für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht gewonnen werden, verwendet wird. Oftmals ist es jedoch bei einer Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten nicht möglich, einen solchen geeigneten Datensatz zu bestimmen, da die hierfür benötigten experimentellen Vergleichsdaten fehlen. In solchen Fällen kann neben den Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und ASOG auch COSMO-RS verwendet werden. Anhand einer Rangliste, welche sämtliche Ergebnisse für alle hier betrachteten 28 Gemische in geeigneter Form beinhaltet, ist ersichtlich, dass die damit erzielten Ergebnisse im Genauigkeitsbereich der Ergebnisse liegen, welche mit \bar{G}^E -Methoden bestimmt werden. Dies ist deshalb bemerkenswert, da bei den \bar{G}^E -Methoden für jedes betrachtete Gemisch experimentelle Daten für die Bestimmung der benötigten Parameter erforderlich sind und die Parameter von COSMO-RS allgemeingültig und damit unabhängig vom betrachteten Gemisch sind.

7 Zusammenfassung

COSMO-RS stellt für die Prozesstechnik ein wertvolles Werkzeug dar. Es kann für die Berechnung vieler thermodynamischer Stoffdaten, welche für die Auslegung von verfahrenstechnischen Prozessen und Apparaten notwendig sind, eingesetzt werden. Dabei werden im Gegensatz zu vielen anderen Methoden keine experimentellen Stoffdaten benötigt, es ist ausreichend die Geometrie aller berücksichtigten Komponenten zu kennen. In dieser Arbeit wird der Einsatz von COSMO-RS für drei Themengebiete untersucht:

- Die Berechnung von Stoffdaten dimerisierender Komponenten mit COSMO-RS ist problematisch. Bei der Dimerisierung treten gerichtete Mehrfachkontakte zwischen Molekülen auf, welche durch die komplette Vernachlässigung der 3D-Information der Moleküle bei einer COSMO-RS-Rechnung nicht berücksichtigt werden können. Mit der Erweiterung COSMO-RS-DARE kann die Dimerisierung bei der Stoffdatenberechnung berücksichtigt werden. Hierfür werden zusätzlich zu den bei COSMO-RS verwendeten Parameter zwei weitere Dimerisierungsparameter benötigt.

In Kapitel 4 wird COSMO-RS-DARE für binäre Gemische bestehend aus einer dimerisierenden Carbonsäure sowie einer unpolaren Komponente evaluiert. Dabei werden die Dimerisierungsparameter durch Anpassung an Ergebnisse isothermer Messungen des Gas-Flüssig-Gleichgewichts bestimmt. Es zeigt sich, dass mit COSMO-RS-DARE gute Ergebnisse bei der Berechnung von Aktivitätskoeffizienten erzielt werden. Die Dimerisierungsparameter für die hier betrachteten Gemische können außerdem für weitere binäre Gemische bestehend aus einer dimerisierenden Carbonsäure sowie einer unpolaren Komponente verallgemeinert werden. Die damit berechneten Aktivitätskoeffizienten stimmen mit experimentellen Daten besser überein als die mit COSMO-RS berechneten Daten ohne Berücksichtigung der Dimerisierung.

- In Kapitel 5 wird mit einer Screening-Untersuchung ein Waschmittel zur Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas gesucht. Hierfür werden verschiedene Eigenschaften definiert, welche ein geeignetes Waschmittel zur Mercaptanabtrennung aufweisen muss. Die zur Bewertung der Eignung eines Waschmittels benötigte Löslichkeit der gasförmigen Erdgaskomponenten in den verschiedenen Waschmitteln wird mit einer Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS berechnet. Dies sorgt für eine hohe Zeitersparnis bei der Screening-Untersuchung, da somit nicht für jedes untersuchte Waschmittel eine quantenchemische COSMO-Rechnung durchgeführt werden muss. Die mit der Gruppenbeitragsmethode für COSMO-RS berechnete Löslichkeit der verschiedenen Erdgaskomponenten ist in den meisten Fällen relativ genau verglichen mit einer COSMO-RS-Rechnung, welche auf dem Standardweg durchgeführt wird.

Das Ergebnis der Screening-Untersuchung ist eine Favoritenliste mit potentiell gut geeigneten Waschmitteln zur Abtrennung von Mercaptanen aus damit verunreinigtem Erdgas. In dieser Favoritenliste sind neben der Löslichkeit der gasförmigen Mercaptane weitere für die Bewertung der Eignung der verschiedenen Waschmittel geeignete Größen angegeben. Für eine endgültige Wahl des Waschmittels sind jedoch weiterführende Untersuchungen notwendig, um die in der Favoritenliste angegebenen Bewertungsgrößen passend zu gewichten und um die Genauigkeit der berechneten Größen zu evaluieren.

- Für die Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten wird der thermodynamische Korrekturfaktor benötigt. Dieser kann sowohl mit klassischen \bar{G}^E -Methoden wie Wilson, NRTL und UNIQUAC, mit Gruppenbeitragsmethoden wie UNIFAC und ASOG, als auch mit COSMO-RS berechnet werden.

In Kapitel 6 wird anhand 28 binärer Gemische die Eignung der verschiedenen Methoden für die Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors zur Berechnung von Fickschen Diffusionskoeffizienten aus Randdiffusionskoeffizienten untersucht. Falls für die \bar{G}^E -Methoden geeignete Parameter zur Verfügung stehen, werden damit die besten Ergebnisse erzielt. Sind jedoch keine passenden Parameter vorhanden oder kann aufgrund fehlender experimenteller Vergleichsdaten nicht ermittelt werden, ob ein Parametersatz geeignet für die Berechnung ist, so können auch COSMO-RS sowie die Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und ASOG verwendet werden, ohne dass dabei erhöhte Unsicherheiten bei der Berechnung zu erwarten sind.

Diese Arbeit zeigt, dass der Einsatz von COSMO-RS für alle hier betrachteten Themengebiete zweckmäßig sein kann. V.a. wenn keine experimentellen Stoffdaten vorhanden sind, welche zur Bestimmung der Parameter für die klassischen \bar{G}^E -Methoden oder Gruppenbeitragsmethoden verwendet werden können, stellt COSMO-RS eine gute Möglichkeit zur Berechnung der benötigten thermodynamischen Größen dar. Aber auch, wenn experimentellen Stoffdaten vorhanden sind, kann der Einsatz von COSMO-RS sinnvoll sein. Deshalb sollte für jeden Anwendungsfall individuell geprüft werden, ob eine Verwendung von COSMO-RS die besten Lösung ist oder ob auf andere Methoden zurückgegriffen werden sollte.

A Anhang

Im Anhang sind weitere Details zu einigen Aspekten der vorliegenden Arbeit dargestellt. Diese Details werden zum Verständnis der Arbeit nicht unbedingt benötigt, können aber beim eigenen Nachvollziehen einzelner Punkte hilfreich sein. In Abschnitt A.1 ist der Inhalt einer COSMO-Datei gezeigt. Abschnitt A.2 beschreibt die Erstellung eines σ -Profils mit der COSMO-Datei eines Moleküls. In Abschnitt A.3 ist die Umrechnung verschiedener Maße für die Löslichkeit von Gasen in Waschmitteln dargestellt. Abschnitt A.4 fasst die σ -Profile der in Kapitel 5 bestimmten Waschmittel zusammen. In Abschnitt A.5 sind die zur Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors in Kapitel 6 verwendeten Datensätze aus der Dechema Chemistry Data Series zusammengestellt. Abschließend werden in Abschnitt A.6 alle in dieser Arbeit genannten Komponenten mit Zusatzinformationen zusammengefasst.

A.1 COSMO-Datei

In Listing A.1 ist der Inhalt einer typischen COSMO-Datei am Beispiel eines Ethanolmoleküls dargestellt. Die hier gezeigte COSMO-Datei wird mit dem Programm TURBOMOLE erstellt. Bei der Verwendung eines anderen Programms zur quantenchemischen COSMO-Rechnung wie z. B. Gaussian oder DMOL3 kann sich das Aussehen der COSMO-Datei von demjenigen der hier dargestellten COSMO-Datei unterscheiden.

Listing A.1: Inhalt einer mit TURBOMOLE berechneten COSMO-Datei für ein Ethanolmolekül. Zum Zwecke einer besseren Übersichtlichkeit sind die unter dem Punkt \$segment_information (Zeile 71ff) dargestellten Zahlenwerte mit weniger Nachkommastellen als in der eigentlichen COSMO-Datei angegeben. Außerdem sind unter diesem Punkt nicht alle Oberflächensegmente dargestellt (die Auslassung wird innerhalb des Listings mit „...“ gekennzeichnet). Kommentarzeilen innerhalb der COSMO-Datei werden mit „#“ eingeleitet.

```
1 $info
2 prog.: ridft;A-mat. vers.:1.0;cav. vers.:1.0;ridft;b-p;def-TZVP
3 $cosmo
4   epsilon=infinity
5   nppa= 1082
6   nspa= 92
7   disex= 10.0000
8   rsolv= 1.30
9   routf= 0.85
10  cavity closed
11  amat file=amat.tmp
12  phsran= 0.0
13  ampran= 0.10E-04
14 $cosmo_data
15   fepsi= 1.0000000
16   disex2= 3716.98
17   nsph= 32
```

```

18 nps= 385
19 npsd= 571
20 npspher= 186
21 area= 315.58
22 volume= 470.96
23 $coord_rad
24 #atom      x              y              z              element  radius [A]
25 1 -0.18683240102962  1.42044537782396  3.91430617881393  c      2.00000
26 2 -0.17133065970690  3.49845870224248  3.95912731890977  h      1.30000
27 3  1.77746578493675  0.74242584174161  3.95892755530330  h      1.30000
28 4 -1.14399915419245  0.74350782032001  5.63021978932712  h      1.30000
29 5 -1.55121408725597  0.45598238015025  1.58374352976755  c      2.00000
30 6 -1.58171489253731  -1.63068166562181  1.57489040388366  h      1.30000
31 7 -3.52872184172470  1.12257316970065  1.57520821995470  h      1.30000
32 8 -0.23992554687361  1.38366120896245  -0.63041614370693  o      1.72000
33 9 -1.13412413361615  0.74971156968039  -2.10911859725308  h      1.30000
34 $coord_car
35 !BIOSYM archive 3
36 PBC=OFF
37 coordinates from COSMO calculation
38 !DATE
39 C1 -0.098867448  0.751667320  2.071361616  COSM 1  c  C  0.000
40 H1 -0.090664280  1.851304609  2.095079942  COSM 1  h  H  0.000
41 H2  0.940594382  0.392874834  2.094974232  COSM 1  h  H  0.000
42 H3 -0.605378279  0.393447393  2.979383990  COSM 1  h  H  0.000
43 C2 -0.820867140  0.241295483  0.838080980  COSM 1  c  C  0.000
44 H4 -0.837007471  -0.862919571  0.833396107  COSM 1  h  H  0.000
45 H5 -1.867319173  0.594040136  0.833564288  COSM 1  h  H  0.000
46 O1 -0.126963131  0.732201976  -0.333601855  COSM 1  o  O  0.000
47 H6 -0.600152643  0.396730275  -1.116097491  COSM 1  h  H  0.000
48 end
49 end
50 $screening_charge
51 cosmo = -0.023166
52 correction = 0.022539
53 total = -0.000627
54 $cosmo_energy
55 Total energy [a.u.] = -155.1151775624
56 Total energy + OC corr. [a.u.] = -155.1153206680
57 Total energy corrected [a.u.] = -155.1152491152 Note: incorrect value contained
    for downward compatibility
58 Dielectric energy [a.u.] = -0.0106339281
59 Diel. energy + OC corr. [a.u.] = -0.0107770336
60 $segment_information
61 # n - segment number
62 # atom - atom associated with segment n
63 # position - segment coordinates [a.u.]
64 # charge - segment charge (corrected)
65 # area - segment area [A**2]
66 # potential - solute potential on segment (A length scale)
67 #
68 # n atom position (X, Y, Z) charge area charge/area potential
69 #
70 #
71 1 1 -2.0806 3.2583 6.6198 0.0010 0.2323 0.0041 -0.0047
72 2 1 1.9796 2.9053 6.6320 0.0009 0.3716 0.0025 -0.0188
73 3 1 3.0351 3.2456 3.1577 0.0013 0.2787 0.0045 -0.0481
74 4 1 -0.1133 -2.0911 5.3100 0.0015 0.4181 0.0035 0.0023
75 5 1 0.3979 -1.5639 6.1585 0.0006 0.1858 0.0035 -0.0008
76
77 ...
78
79 383 8 0.9385 0.7448 -3.5184 -0.0014 0.1808 -0.0078 0.0035
80 384 8 0.7785 -0.7180 -2.7945 -0.0008 0.1808 -0.0043 -0.0003
81 385 8 0.0700 -1.5410 -2.0133 -0.0002 0.0965 -0.0020 0.0153

```

Die in Listing A.1 dargestellte COSMO-Datei kann in folgende Bereiche unterteilt werden¹:

- \$info: Informationen zur verwendeten quantenchemischen Berechnungsmethode;
- \$cosmo: Programmeinstellungen von TURBOMOLE, welche bei der quantenchemischen COSMO-Rechnung verwendet werden;
- \$cosmo_data: Details zur Kavität, welche bei der COSMO-Rechnung erzeugt wird, Volumen und Oberfläche der Kavität sind in atomaren Einheiten angegeben;
- \$coord_rad: Kartesische Koordinaten der einzelnen Atome des Moleküls sowie deren Radien, Koordinaten sind in atomaren Einheiten angegeben, Radien in Å;
- \$coord_car: Informationen zur Geometrie eines Moleküls im car-Format², im Gegensatz zu \$coord_rad sind die Koordinaten in Å angegeben;
- \$screening_charge: Informationen zur gesamten berechneten Abschirmladung des Moleküls, für ein ungeladenes Molekül muss diese 0 sein;
- \$cosmo_energy: Informationen zur Energie der Komponente im COSMO-Zustand;
- \$segment_information: Informationen zu den einzelnen Oberflächensegmenten der COSMO-Oberfläche, die kartesischen Koordinaten der einzelnen Segmente sowie Ladungen sind in atomaren Einheiten angegeben, Flächen hingegen in Å².

Weitere Details zu den einzelnen Punkten sind in der Anleitung zu TURBOMOLE [104] oder bei Klamt [12] zu finden.

Die für eine COSMO-RS-Rechnung essentiellen Inhalte einer COSMO-Datei sind:

- Das Volumen und die Oberfläche der bei der COSMO-Rechnung ermittelten Kavität, diese werden bei der Berechnung des kombinatorischen Anteils des pseudochemischen Potentials mit Gleichung (2.30) benötigt;
- Die Energie des Moleküls im COSMO-Zustand, dieses wird bei der Berücksichtigung von Konformeren mit Gleichung (2.46) und Gleichung (2.47) benötigt;
- Die Positionen der einzelnen Oberflächensegmente der COSMO-Oberfläche, diese werden für die Gauß-Mittelung mit Gleichung (2.28) und Gleichung (2.29) benötigt;
- Die Abschirmladungsdichten der einzelnen Oberflächensegmente der COSMO-Oberfläche, diese werden für die Berechnung des pseudochemischen Potentials eines Oberflächensegments mit Gleichung (2.35) benötigt;
- Die chemischen Elemente der Atome des Moleküls und die dazugehörigen Oberflächensegmente, diese werden bei der Verwendung des verfeinerten COSMO-RS benötigt um elementspezifische Parameter verwenden zu können (siehe hierzu Abschnitt 2.2.2.4);

¹ Die Benennung der Bereiche erfolgt analog der Benennung innerhalb der COSMO-Datei mit einem vorangestellten „\$“.

² Das car-Format ist ein spezielles und nicht weit verbreitetes Dateiformat, welches z. B. bei **Insight II** von Accelrys verwendet wird.

- Die Zugehörigkeiten der einzelnen Oberflächensegmente zu den jeweiligen Atomen, diese werden bei der Verwendung des Konzepts zur Gewichtung von Atomen zusammen mit dem Konzept der COSMO-Metafiles benötigt (siehe hierzu Abschnitt 3.4).

A.2 Erstellung des σ -Profils einer Komponente

Das nachfolgend dargestellte Vorgehen wird zur Erstellung des σ -Profils eines Moleküls verwendet:

- 1.) Die COSMO-Datei für das betrachtete Molekül wird mit einer quantenchemischen COSMO-Rechnung erzeugt.
- 2.) Es erfolgt eine Gauß-Mittelung der Abschirmladungsdichten aller in der COSMO-Datei angegebenen Oberflächensegmente mit Gleichung (2.28) und Gleichung (2.29).
- 3.) Die Flächen der in der COSMO-Datei enthaltenen Oberflächensegmente werden über der jeweiligen Abschirmladungsdichte σ aufgetragen. Hierfür wird die Abszisse im Bereich von $-0.03 \frac{e}{\text{Å}^2} \leq \sigma \leq 0.03 \frac{e}{\text{Å}^2}$ in Intervalle mit der Intervallbreite $0.001 \frac{e}{\text{Å}^2}$ eingeteilt. Liegt die Abschirmladungsdichte eines Oberflächensegments zwischen zwei Intervallgrenzen, so wird die Fläche des Oberflächensegments anteilig abhängig vom Abstand von der jeweiligen Intervallgrenze auf beide Intervallgrenzen verteilt, z. B. Abschirmladungsdichte $\sigma = 0.0032 \frac{e}{\text{Å}^2}$ und Fläche $A_k = 0.19 \text{ Å}^2 \rightarrow$ Aufteilung auf Intervallgrenzen $\sigma = 0.004 \frac{e}{\text{Å}^2}$ und $\sigma = 0.003 \frac{e}{\text{Å}^2}$ mit:

$$0.004 \frac{e}{\text{Å}^2} : \frac{\left| 0.003 \frac{e}{\text{Å}^2} - 0.0032 \frac{e}{\text{Å}^2} \right|}{0.001 \frac{e}{\text{Å}^2}} \cdot 0.19 \text{ Å}^2 ,$$

$$0.003 \frac{e}{\text{Å}^2} : \frac{\left| 0.004 \frac{e}{\text{Å}^2} - 0.0032 \frac{e}{\text{Å}^2} \right|}{0.001 \frac{e}{\text{Å}^2}} \cdot 0.19 \text{ Å}^2 .$$

In Abbildung A.1 ist das somit erzeugte Diagramm als Histogramm für die in Anhang A.1 gezeigte COSMO-Datei eines Ethanolmoleküls dargestellt.

- 4.) Die nach Schritt 3.) erhaltenen Auftragung wird geglättet, indem jeweils 50 % der Fläche an einer Intervallgrenze zu gleichen Teilen auf die beiden umgebenden Intervallgrenzen aufgeteilt wird.

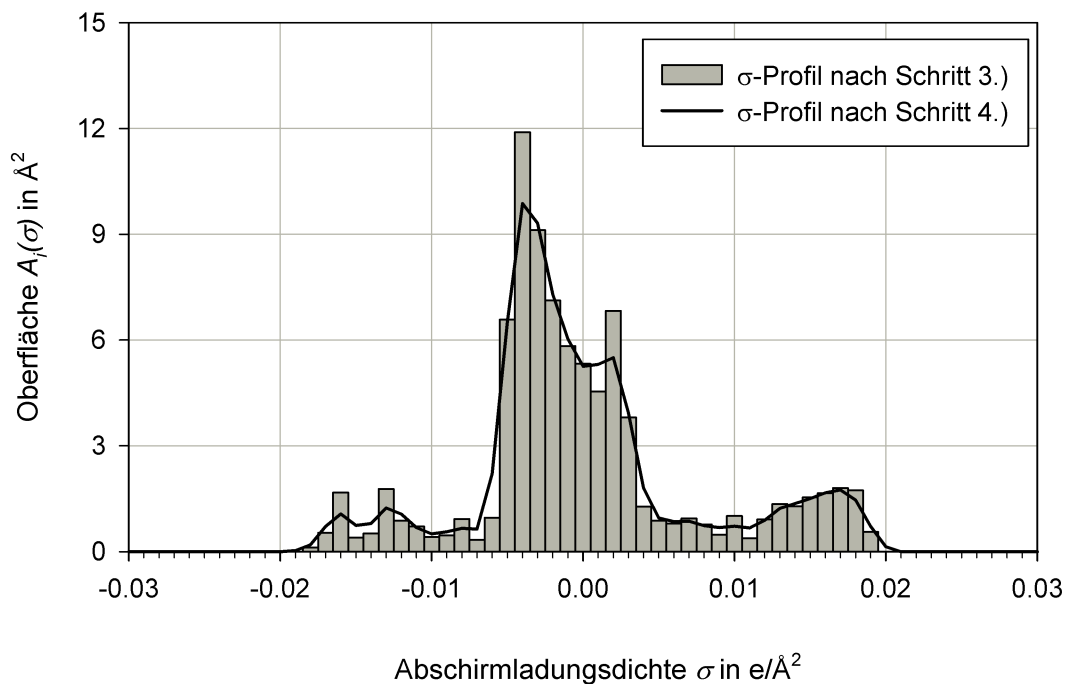


Abbildung A.1: Veranschaulichung der Erzeugung des σ -Profils am Beispiel von Ethanol. Das nach Schritt 3.) noch nicht fertig erstellte σ -Profil ist als Histogramm dargestellt. Das nach Schritt 4.) fertig erstellte σ -Profil ist, wie in der Literatur üblich, als Liniendiagramm dargestellt.

A.3 Umrechnung von Größen zur Beschreibung der Löslichkeit von Gasen in Waschmitteln

Der technische Löslichkeitskoeffizient $\lambda_{i,j}$ des Gases i im Waschmittel j ist definiert als [59, 60]

$$\lambda_{i,j} = \frac{V_{Ni}}{M_j p_i}. \quad (\text{A.1})$$

Das Volumen V_{Ni} des absorbierten Gases i bei Normbedingungen (d. h. bei Normdruck $p_N = 1.013$ bar und Normtemperatur $T_N = 0^\circ\text{C}$) wird dabei auf die Masse M_j des flüssigen Waschmittels j und auf den Partialdruck p_i des Gases bezogen³.

³ Wird eine experimentelle Ermittlung des technischen Löslichkeitskoeffizienten nicht bei Normbedingungen sondern beim Druck p und der Temperatur T durchgeführt, so muss das Volumen V_i des absorbierten Gases, welches gemessen wird, auf das Volumen derselben Menge an Gas bei Normbedingungen umgerechnet werden. Diese Umrechnung wird zumeist unter Annahme von idealem Gasverhalten durchgeführt mit

$$V_{Ni} = V_i \frac{p_i T_N}{p_N T}.$$

Für das Volumen V_i des Gases i gilt

$$V_i = \bar{V}_i N_i. \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist \bar{V}_i das molare Volumen des Gases i und N_i dessen Stoffmenge. Verhält sich das Gas i wie ein ideales Gas, so folgt für das molare Volumen \bar{V}_i des Gases

$$\bar{V}_i = \frac{V_i}{N_i} = \frac{\bar{R}T}{p}. \quad (\text{A.3})$$

Das molare Volumen ist also für alle Komponenten, die sich wie ein ideales Gas verhalten, bei der Temperatur T und dem Druck p gleich groß. Der Index i kann demnach für das molare Volumen einer Komponente, welche sich wie ein ideales Gas verhält, entfallen. Bei Normbedingungen, d. h. bei $p_N = 1.013 \text{ bar}$ und $T_N = 0^\circ\text{C}$, folgt

$$\bar{V}_N = 22.414 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}. \quad (\text{A.4})$$

Für den technischen Löslichkeitskoeffizienten folgt somit

$$\lambda_{i,j} = \frac{V_{Ni}}{M_j p_i} = \frac{\bar{V}_{Ni} N_i}{N_j \bar{M}_j p_i} = \frac{\bar{V}_N N_i}{N_j \bar{M}_j p_i}. \quad (\text{A.5})$$

Bei dieser Umformung wird implizit davon ausgegangen, dass sich das Absorptiv i wie ein ideales Gas verhält.

Die Gaslöslichkeit x_i ist definiert als

$$x_i = \frac{N_i}{N_i + N_j}. \quad (\text{A.6})$$

Nach $\frac{N_i}{N_j}$ aufgelöst erhält man

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{x_i}{1 - x_i}. \quad (\text{A.7})$$

Mit Gleichung (A.7) folgt für den technischen Löslichkeitskoeffizienten

$$\lambda_{i,j} = \frac{\bar{V}_N}{\bar{M}_j p_i} \frac{x_i}{1 - x_i}. \quad (\text{A.8})$$

Aufgelöst nach der Gaslöslichkeit x_i folgt

$$x_i = \frac{\lambda_{i,j}}{\lambda_{i,j} + \frac{\bar{V}_N}{M_j p_i}} = \frac{1}{1 + \frac{\bar{V}_N}{\lambda_{i,j} M_j p_i}}. \quad (\text{A.9})$$

Gleichung (A.8) und Gleichung (A.9) zur Umrechnung zwischen technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{i,j}$ und Gaslöslichkeit x_i sind nur gültig unter der Annahme, dass sich das zu lösende Gas i wie ein ideales Gas verhält.

Mit Gleichung (A.8) und dem Henryschen Gesetz in Gleichung (2.10) folgt

$$\lambda_{i,j} = \frac{\bar{V}_N}{\bar{M}_j p_i} \frac{\frac{p_i}{H_{i,j}}}{1 - \frac{p_i}{H_{i,j}}} = \frac{\bar{V}_N}{\bar{M}_j} \frac{1}{H_{i,j} - p_i}. \quad (\text{A.10})$$

Bei dieser Umformung wird implizit davon ausgegangen, dass neben idealem Gasverhalten des Gases i dieses nur in geringem Maße im Waschmittel j löslich ist, siehe hierzu auch Abschnitt 2.1. Aufgelöst nach dem Henry-Koeffizienten $H_{i,j}$ ergibt sich

$$H_{i,j} = p_i + \frac{\bar{V}_N}{\lambda_{i,j} \bar{M}_j}. \quad (\text{A.11})$$

Die beiden Gleichungen (A.10) und (A.11) zur Umrechnung zwischen dem technischen Löslichkeitskoeffizienten $\lambda_{i,j}$ und dem Henry-Koeffizienten $H_{i,j}$ sind nur unter den Annahmen gültig, dass sich das zu lösende Gas i wie ein ideales Gas verhält und dass das Gas i nur in geringem Maße im Waschmittel j löslich ist.

A.4 σ -Profile verschiedener Waschmittel

Nachfolgend sind die σ -Profile aller Waschmittel, welche in Kapitel 5 in der Favoritenliste in Tabelle 5.4 aufgeführt sind, zusammen mit dem σ -Profil von Methanthiol gezeigt.

Propanon Abbildung A.2 zeigt die σ -Profile von Propanon (Rang 1) und Methanthiol.

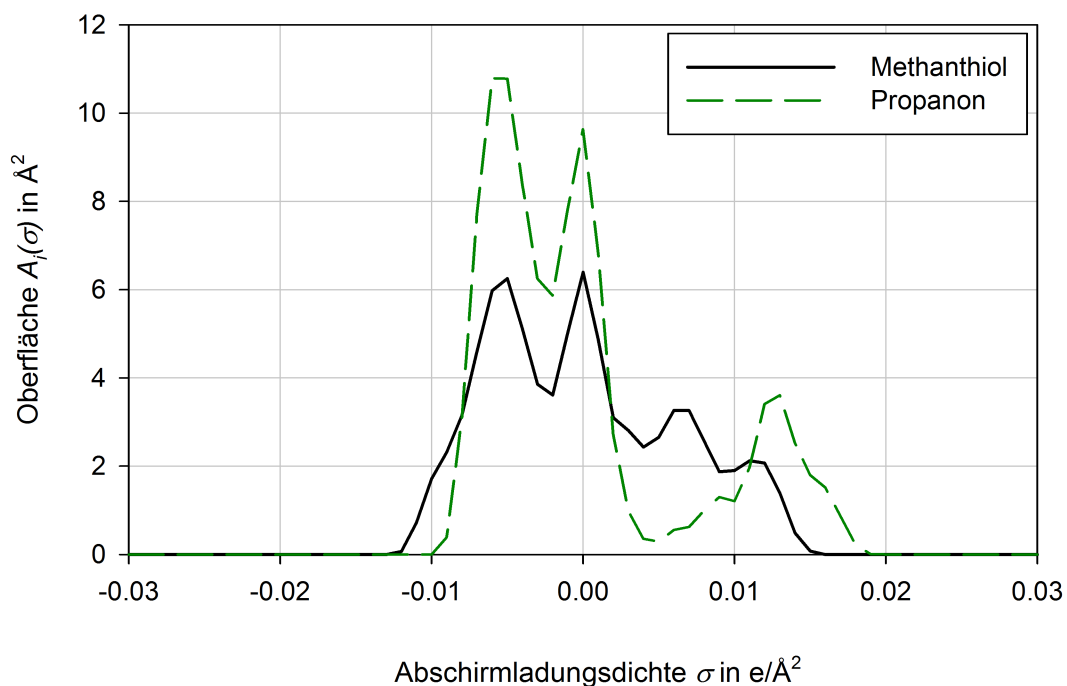


Abbildung A.2: σ -Profil von Propanon verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

3-Chlorprop-1-in Abbildung A.3 zeigt die σ -Profile von 3-Chlorprop-1-in (Rang 2) und Methanthiol.

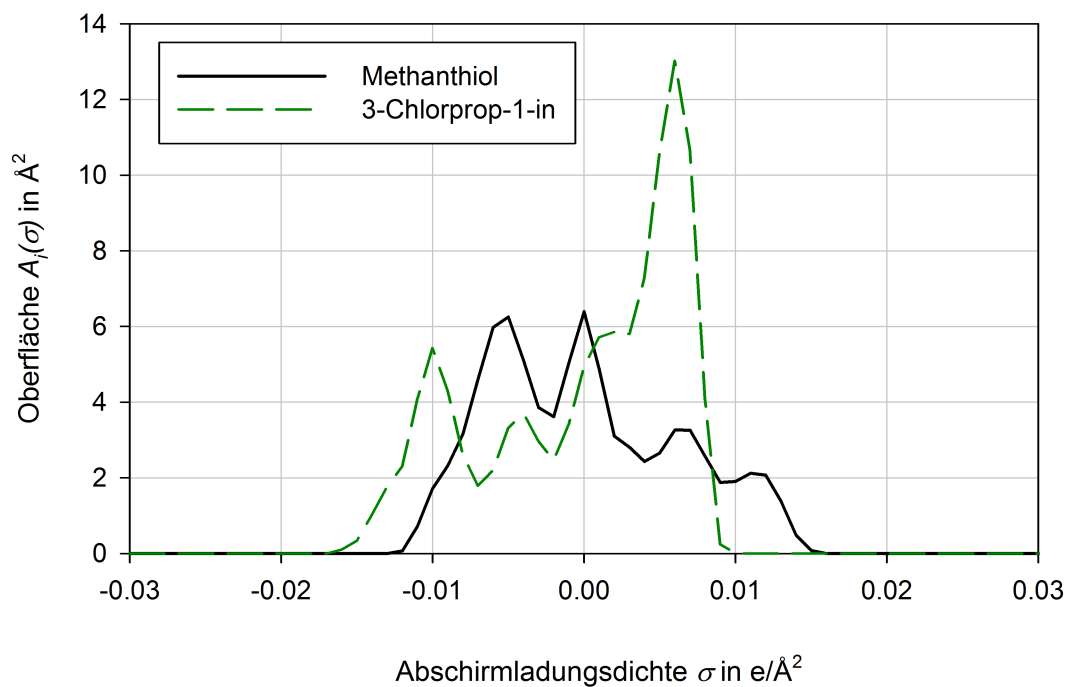


Abbildung A.3: σ -Profil von 3-Chlorprop-1-in verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Propanal Abbildung A.4 zeigt die σ -Profile von Propanal (Rang 3) und Methanthiol.

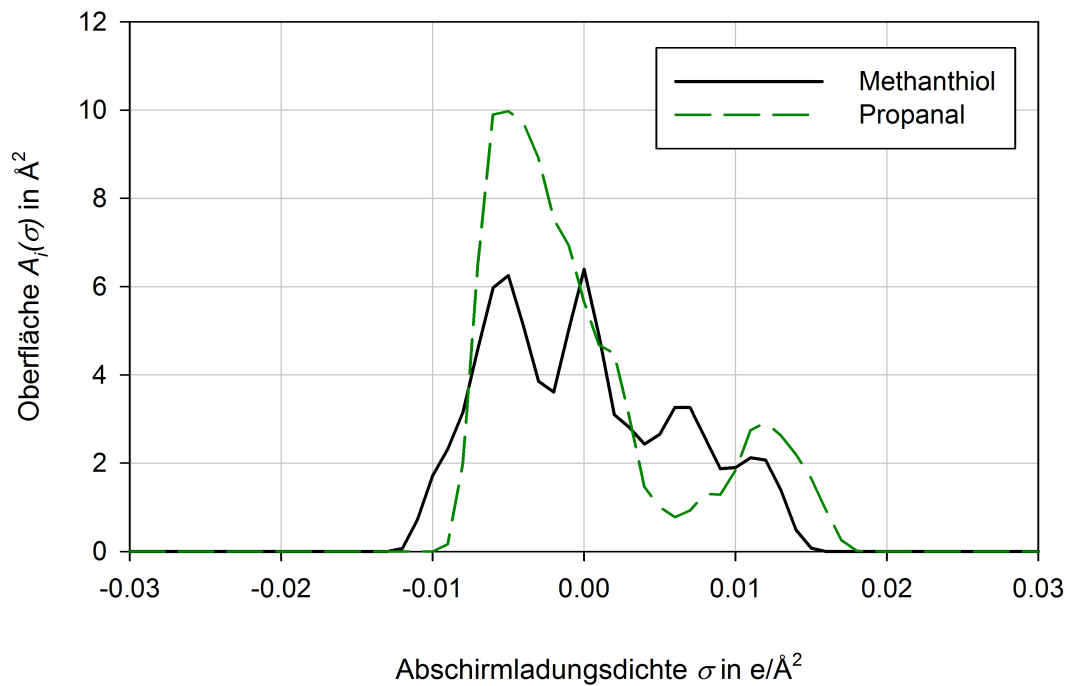


Abbildung A.4: σ -Profil von Propanal verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

N,N-Dimethylacetamid Abbildung A.5 zeigt die σ -Profile von N,N-Dimethylacetamid (Rang 4) und Methanthiol.

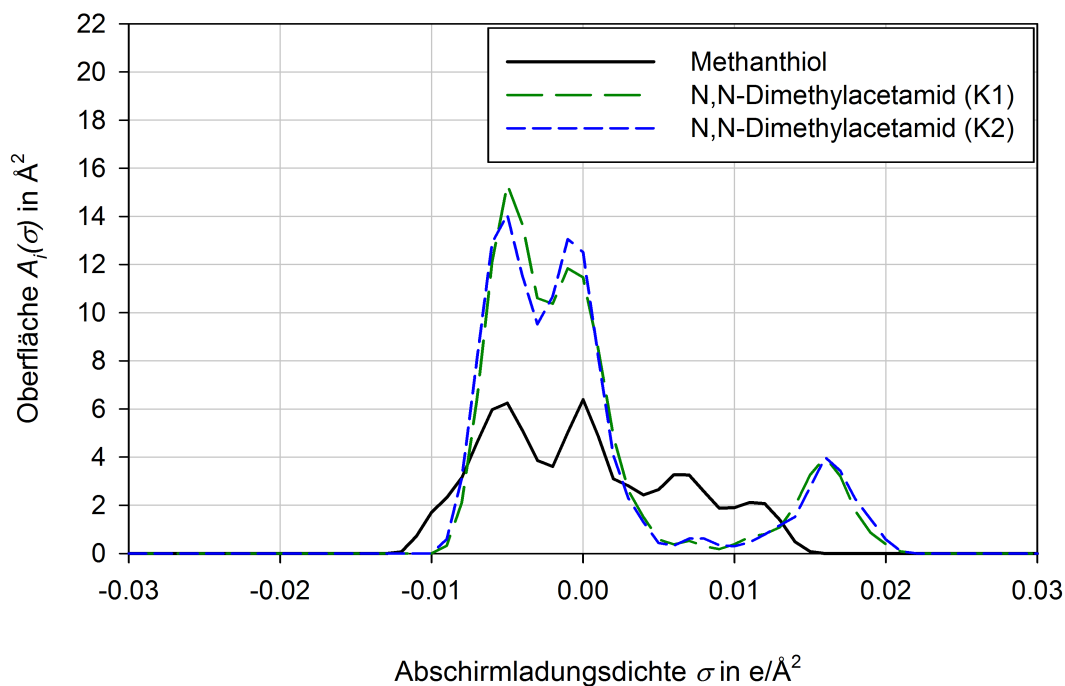


Abbildung A.5: σ -Profil von N,N-Dimethylacetamid verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Methylmethanoat Abbildung A.6 zeigt die σ -Profile von Methylmethanoat (Rang 5) und Methanthiol.

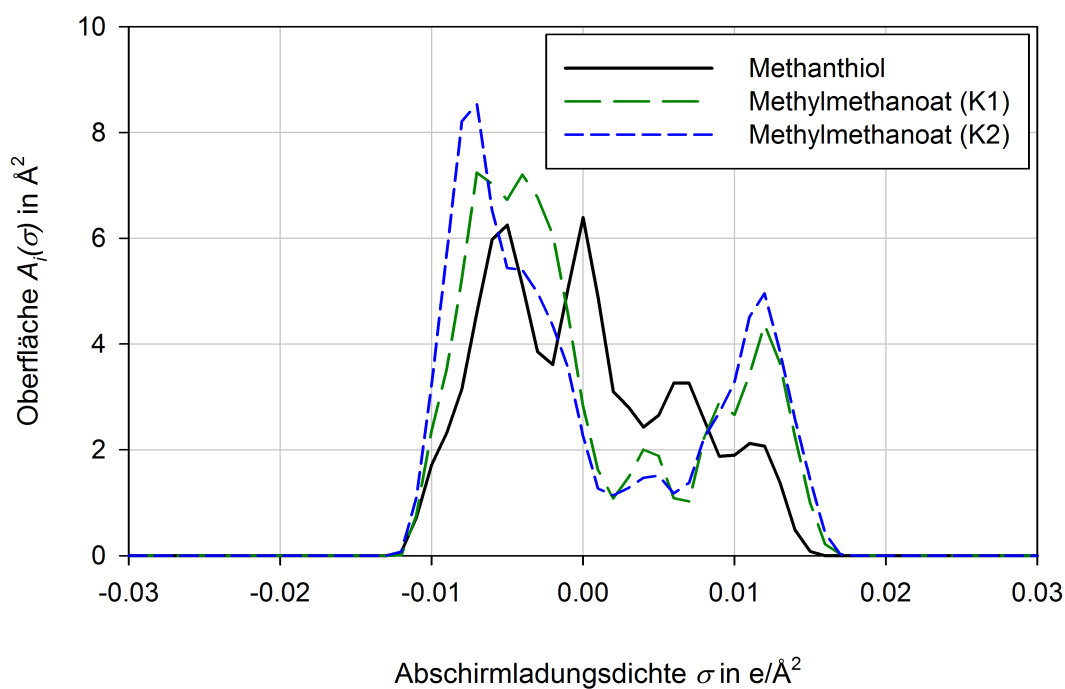


Abbildung A.6: σ -Profil von Methylmethanoat verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Dichlormethan Abbildung A.7 zeigt die σ -Profile von Dichlormethan (Rang 6) und Methanthiol.

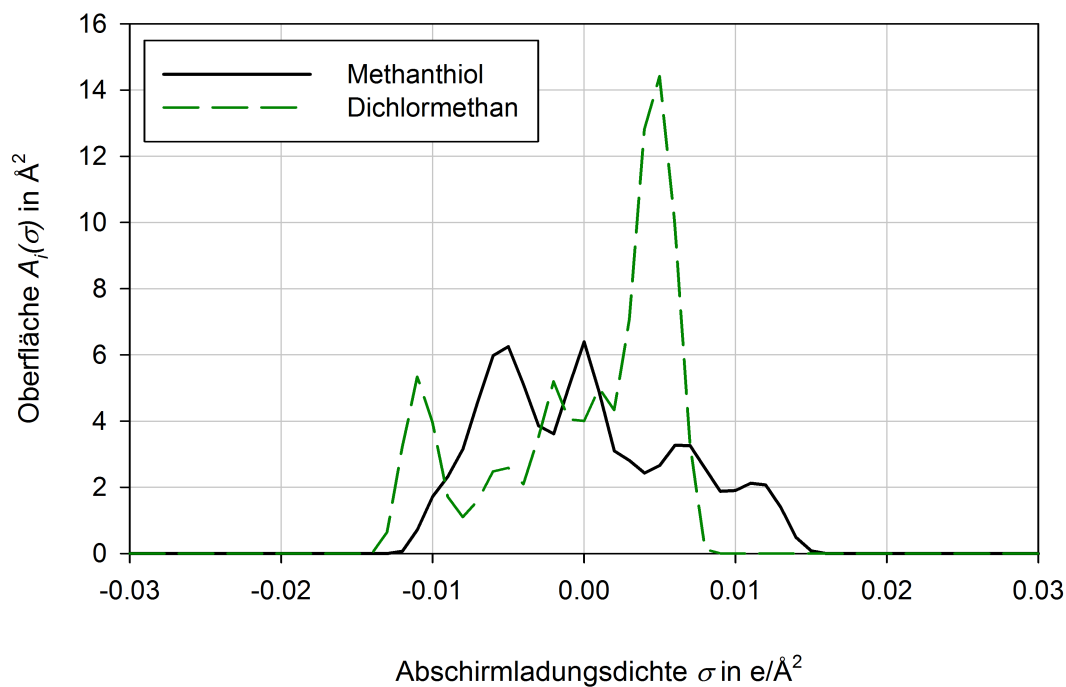


Abbildung A.7: σ -Profil von Dichlormethan verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Methylethanoat Abbildung A.8 zeigt die σ -Profile von Methylethanoat (Rang 7) und Methanthiol.

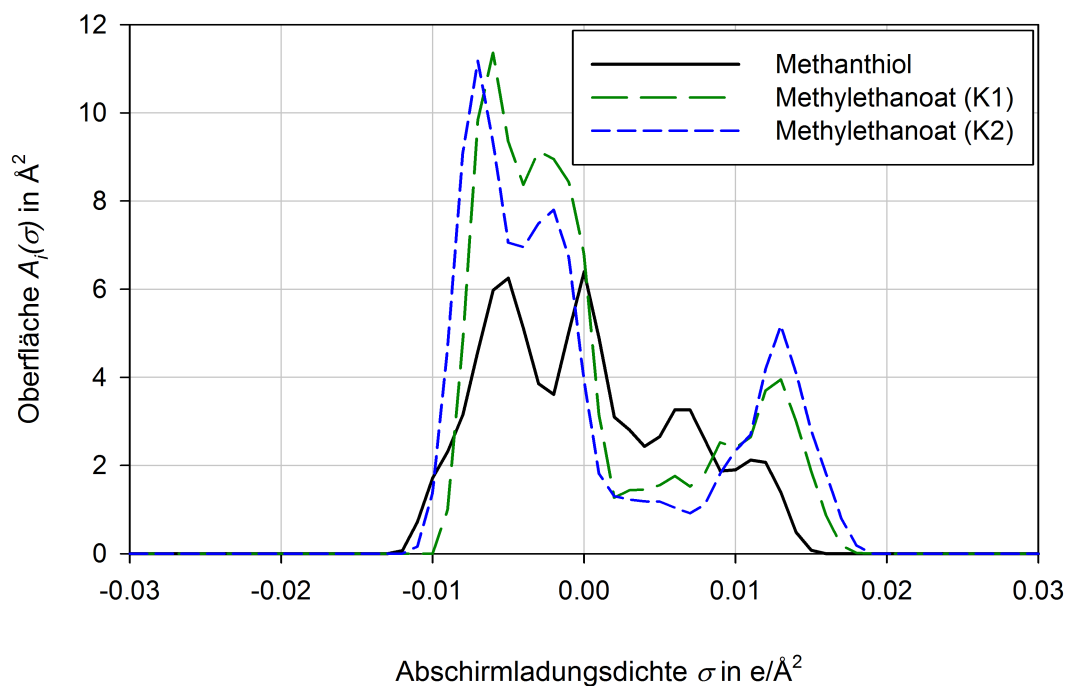


Abbildung A.8: σ -Profil von Methylethanoat verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Butan-2-on Abbildung A.9 zeigt die σ -Profile von Butan-2-on (Rang 8) und Methanthiol.

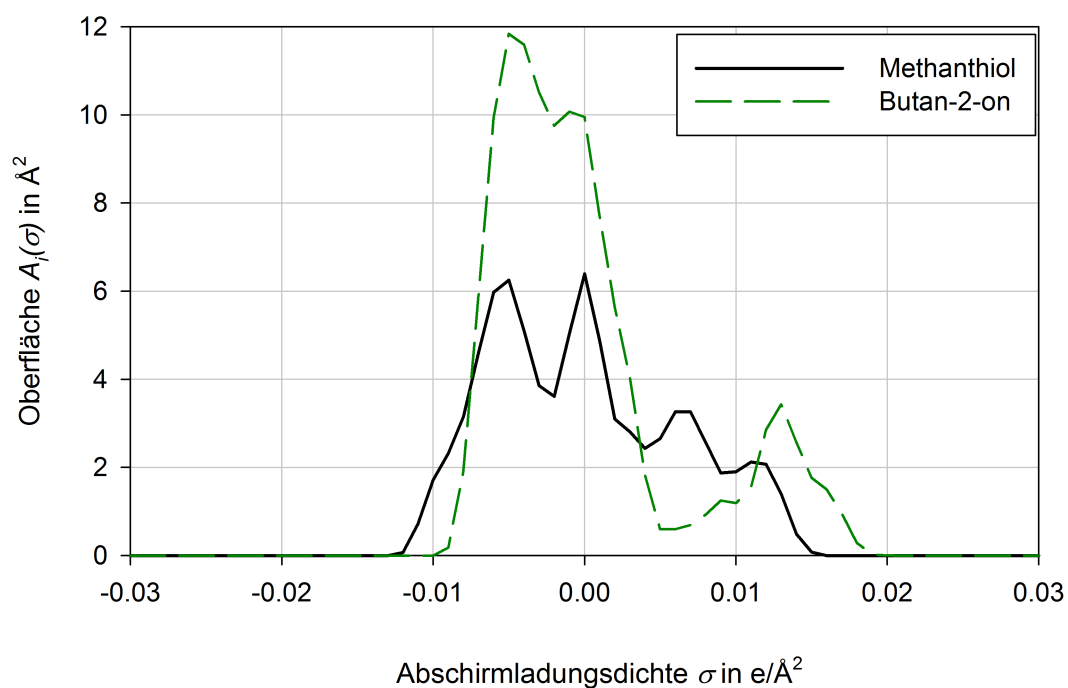


Abbildung A.9: σ -Profil von Butan-2-on verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

3-Methoxy-1-propin Abbildung A.10 zeigt die σ -Profile von 3-Methoxy-1-propin (Rang 9) und Methanthiol.

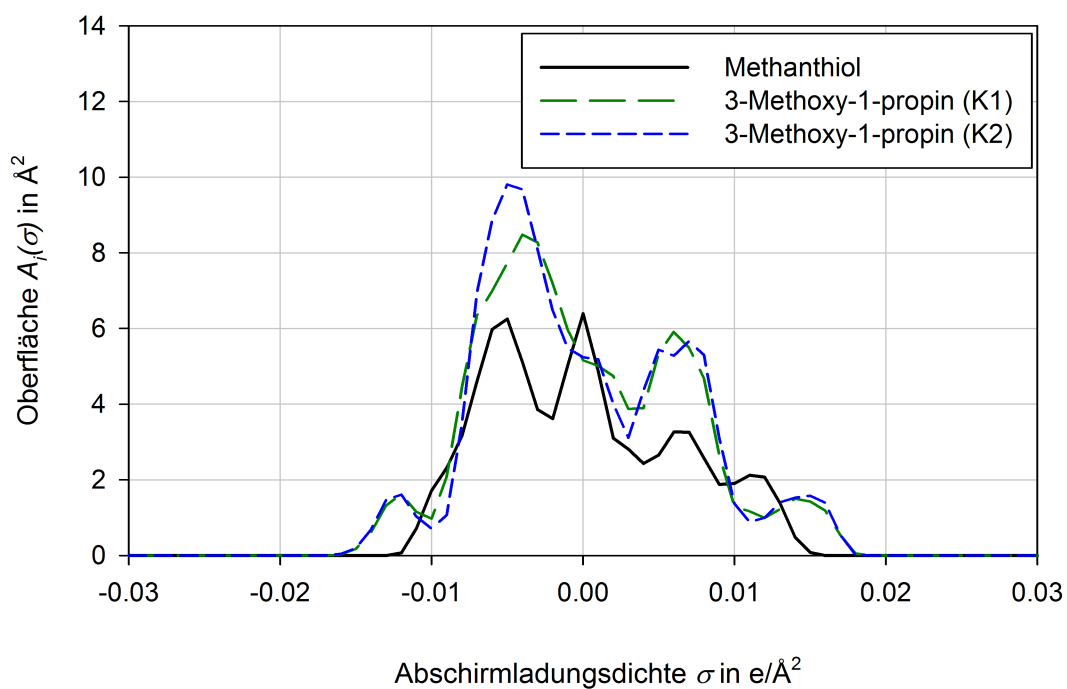


Abbildung A.10: σ -Profil von 3-Methoxy-1-propin verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Butanal Abbildung A.11 zeigt die σ -Profile von Butanal (Rang 10) und Methanthiol.

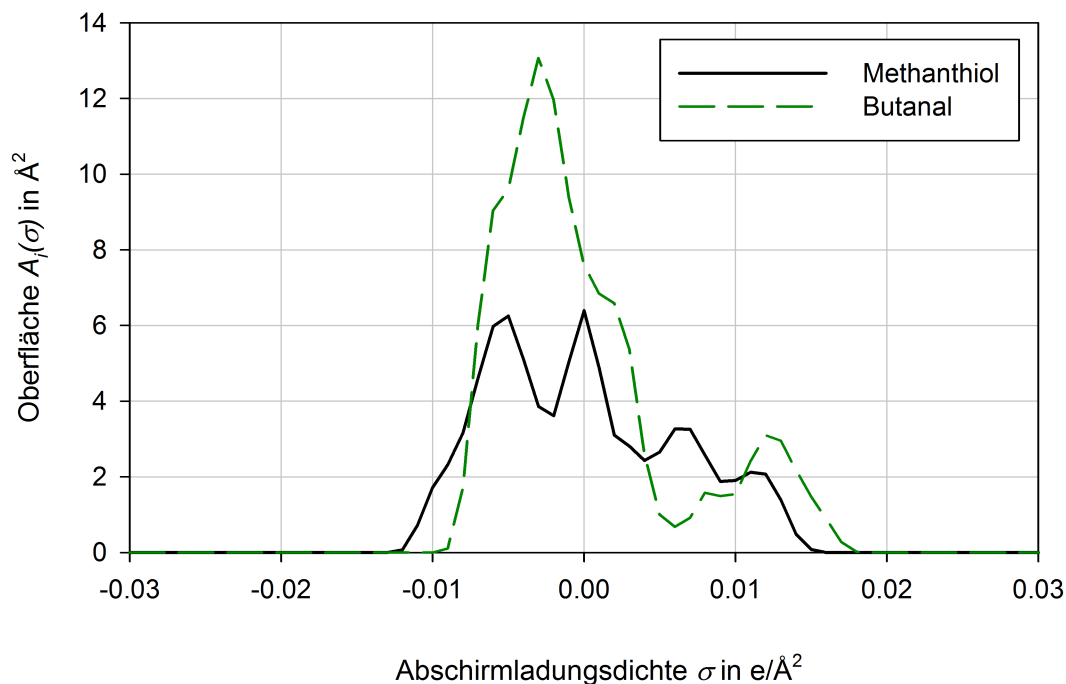


Abbildung A.11: σ -Profil von Butanal verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

3-Aminoprop-1-en Abbildung A.12 zeigt die σ -Profile von 3-Aminoprop-1-en (Rang 11) und Methanthiol.

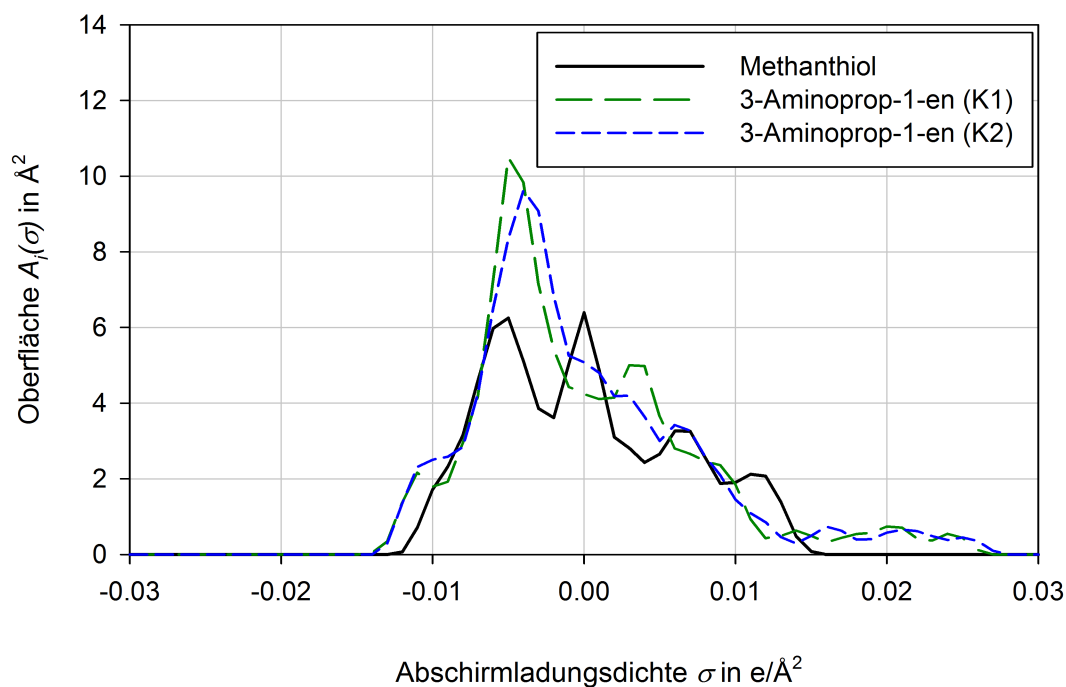


Abbildung A.12: σ -Profil von 3-Aminoprop-1-en verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Ethylmethanoat Abbildung A.13 zeigt die σ -Profile von Ethylmethanoat (Rang 12) und Methanthiol.

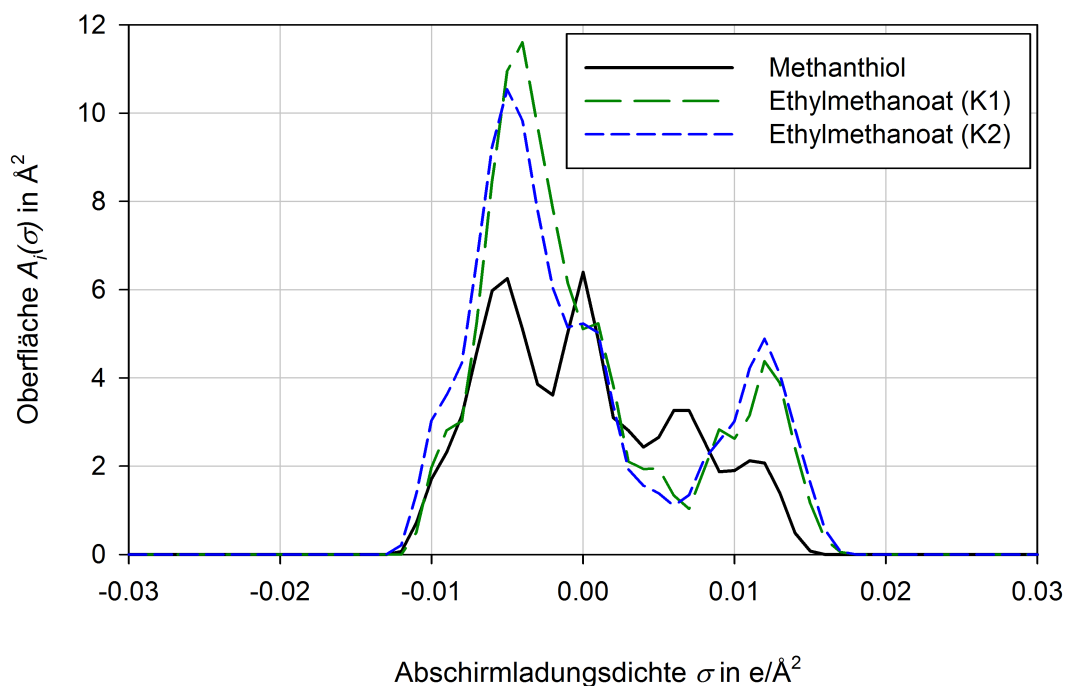


Abbildung A.13: σ -Profil von Ethylmethanoat verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

N,N-Dimethylpropanamid Abbildung A.14 zeigt die σ -Profile von N,N-Dimethylpropanamid (Rang 13) und Methanthiol.

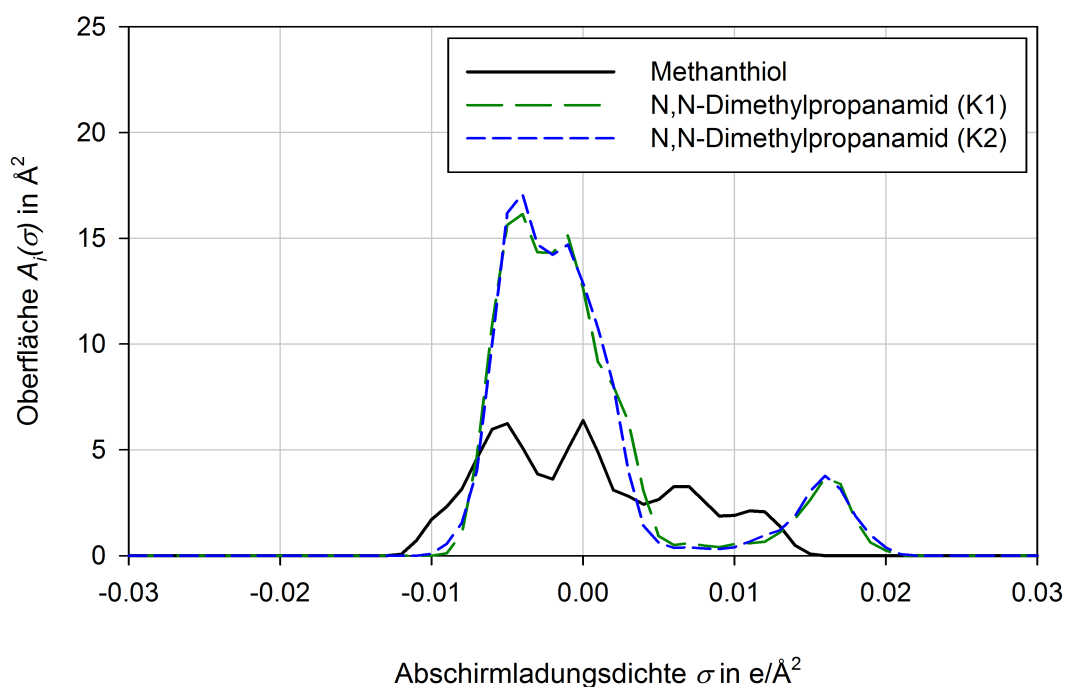


Abbildung A.14: σ -Profil von N,N-Dimethylpropanamid verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Nitroethan Abbildung A.15 zeigt die σ -Profile von Nitroethan (Rang 14) und Methanthiol.

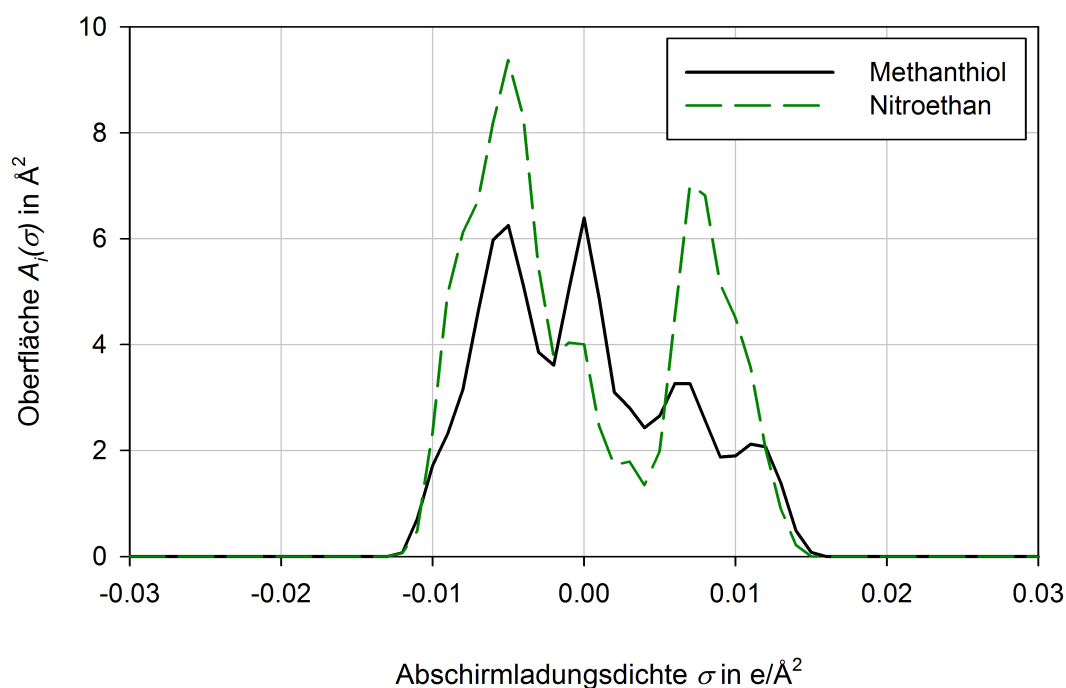


Abbildung A.15: σ -Profil von Nitroethan verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

2-Methylpropanal Abbildung A.16 zeigt die σ -Profile von 2-Methylpropanal (Rang 15) und Methanthiol.

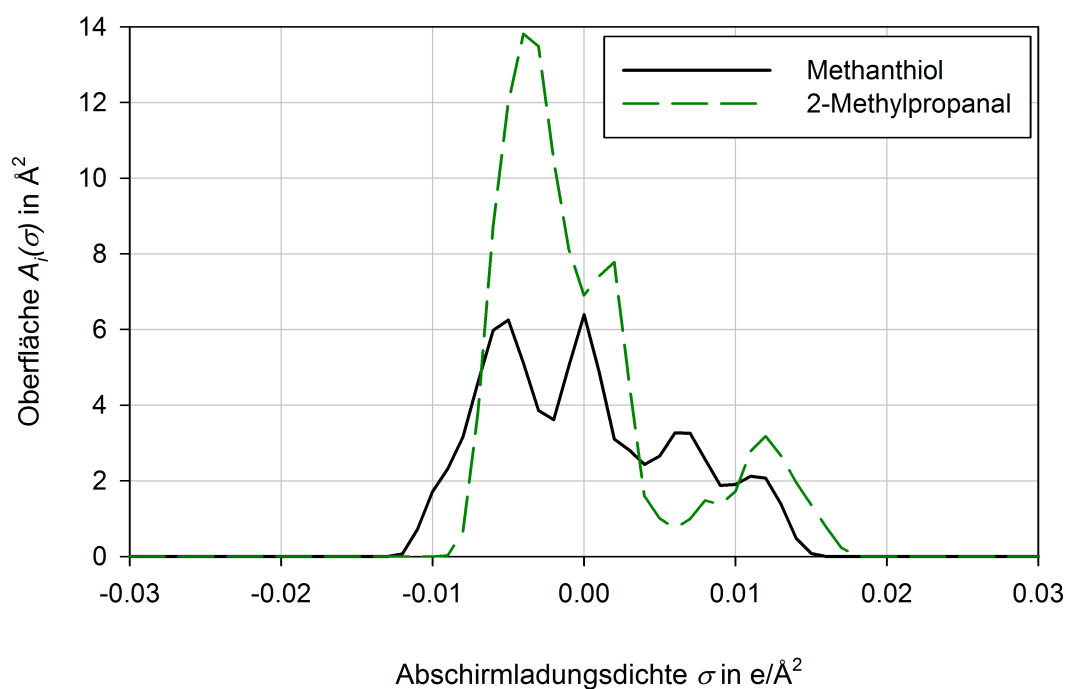


Abbildung A.16: σ -Profil von 2-Methylpropanal verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

3-Methoxy-1-propen Abbildung A.17 zeigt die σ -Profile von 3-Methoxy-1-propen (Rang 16) und Methanthiol.

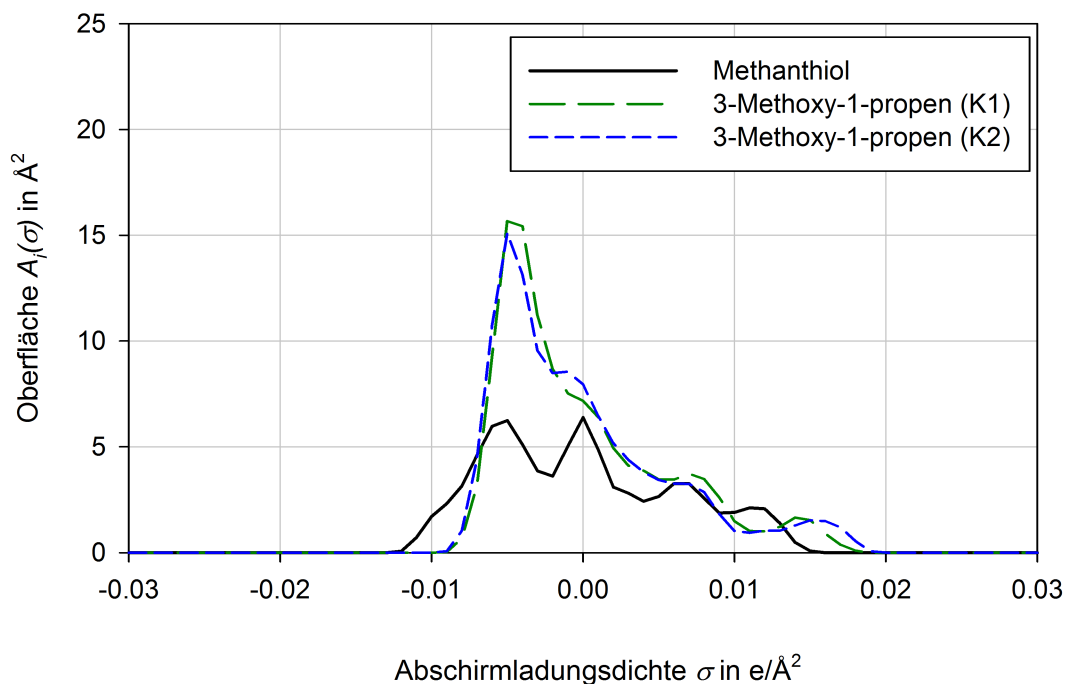


Abbildung A.17: σ -Profil von 3-Methoxy-1-propen verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

2-Propanamin Abbildung A.18 zeigt die σ -Profile von 2-Propanamin (Rang 17) und Methanthiol.

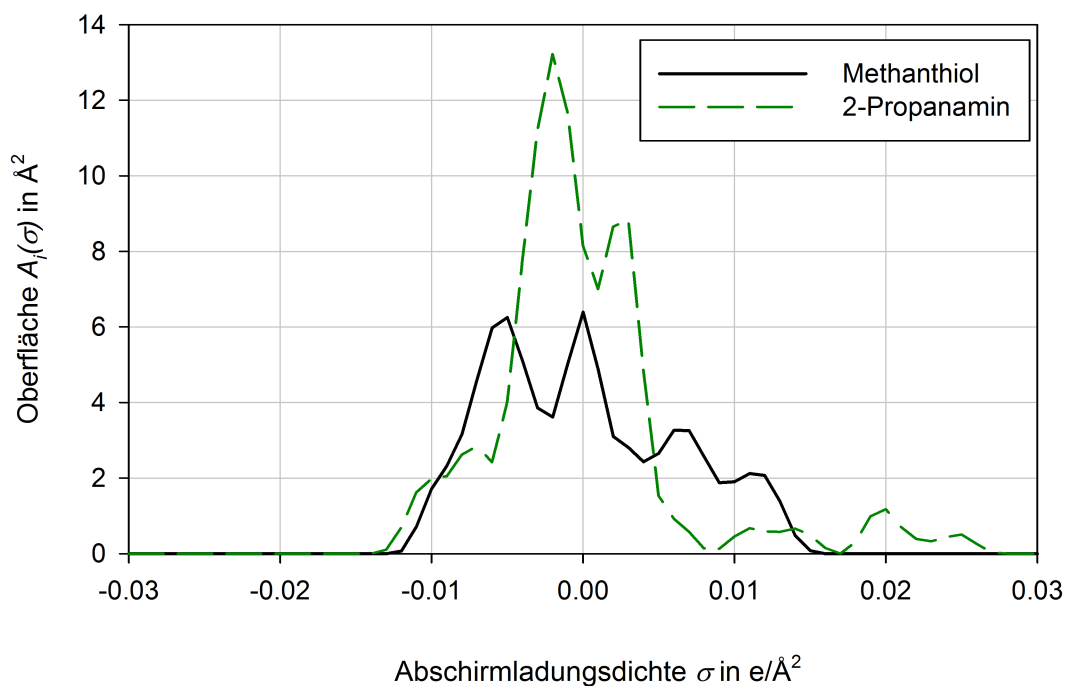


Abbildung A.18: σ -Profil von 2-Propanamin verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

3-Nitro-1-propen Abbildung A.19 zeigt die σ -Profile von 3-Nitro-1-propen (Rang 18) und Methanthiol.

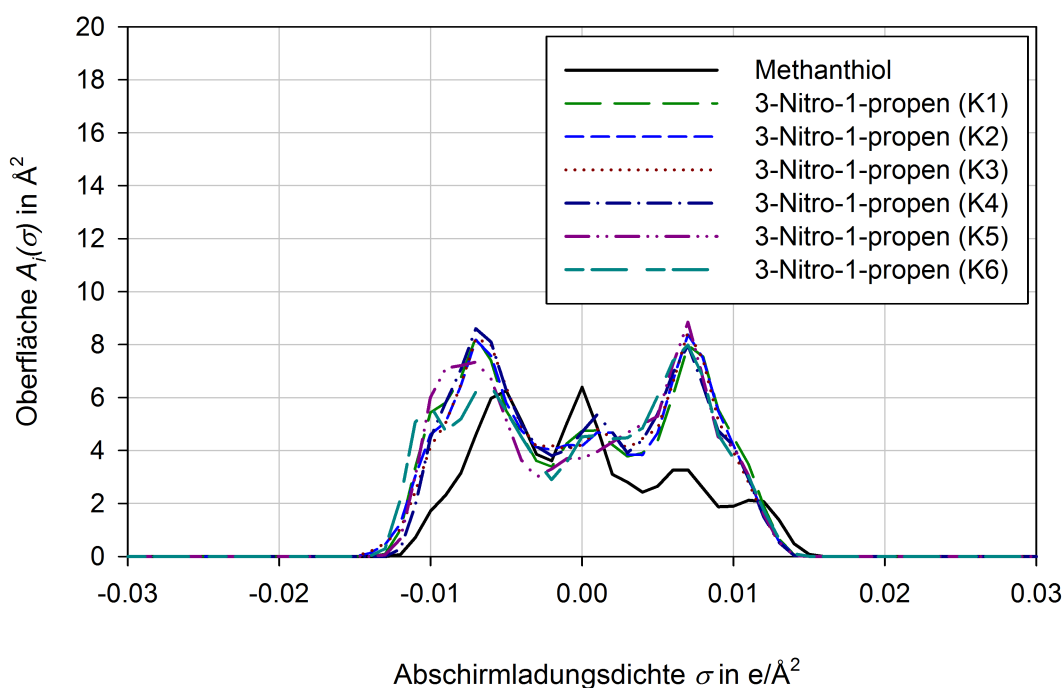


Abbildung A.19: σ -Profil von 3-Nitro-1-propen verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

1-Propanamin Abbildung A.20 zeigt die σ -Profile von 1-Propanamin (Rang 19) und Methanthiol.

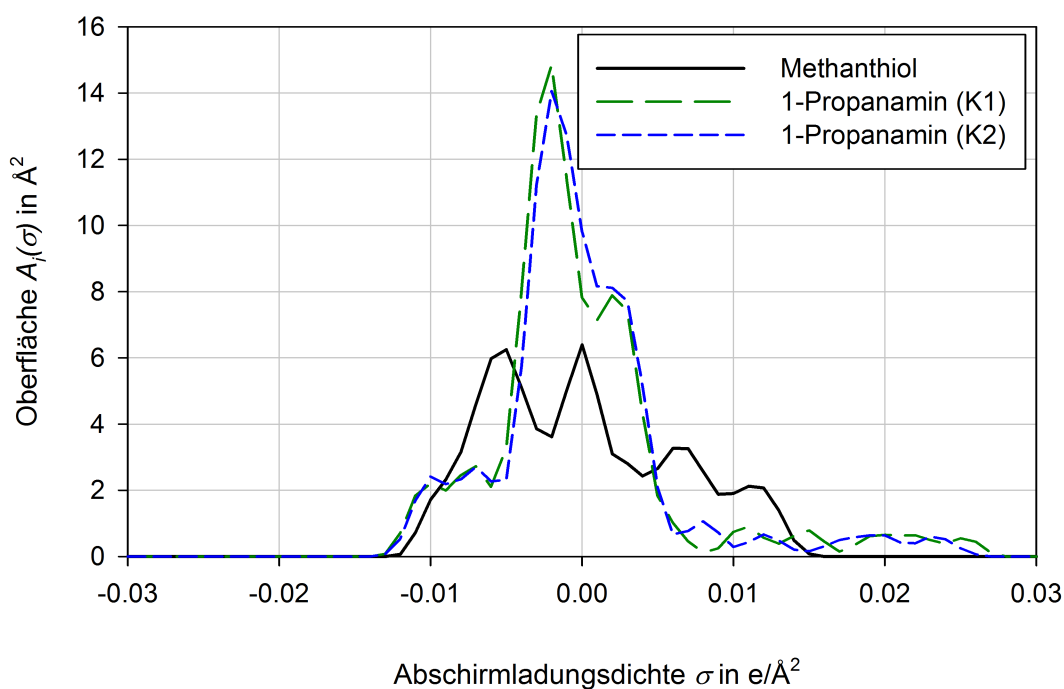


Abbildung A.20: σ -Profil von 1-Propanamin verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

1-Chloro-2-fluoroethan Abbildung A.21 zeigt die σ -Profile von 1-Chloro-2-fluoroethan (Rang 20) und Methanthiol.

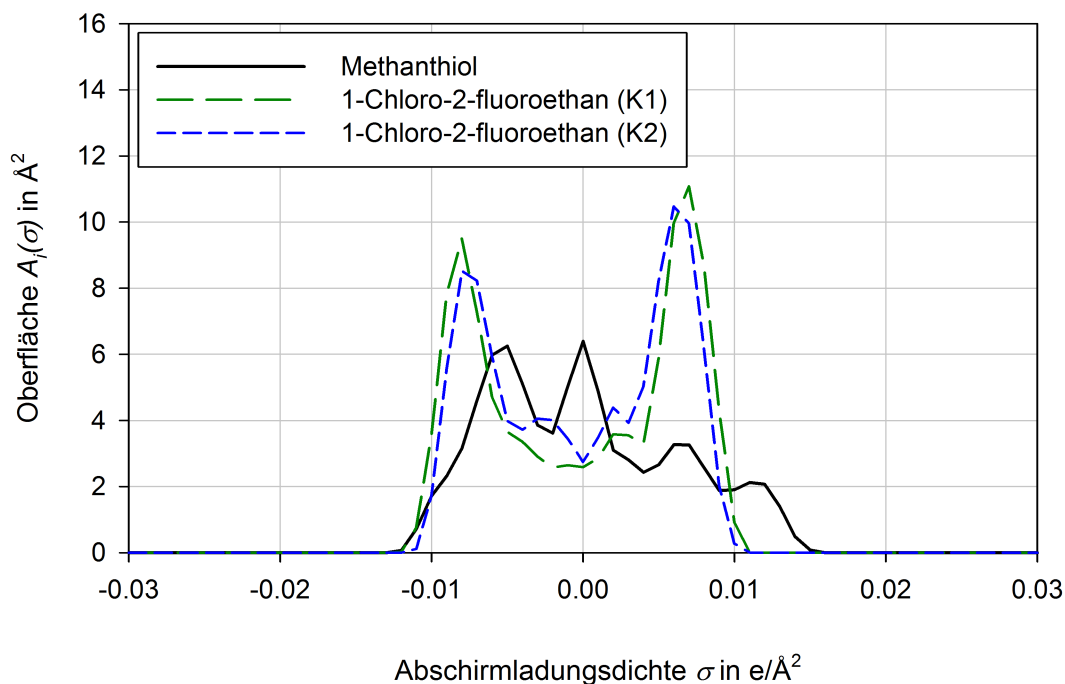


Abbildung A.21: σ -Profil von 1-Chloro-2-fluoroethan verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

N-Methyl-2-propin-1-amin Abbildung A.22 zeigt die σ -Profile von N-Methyl-2-propin-1-amin (Rang 21) und Methanthiol.

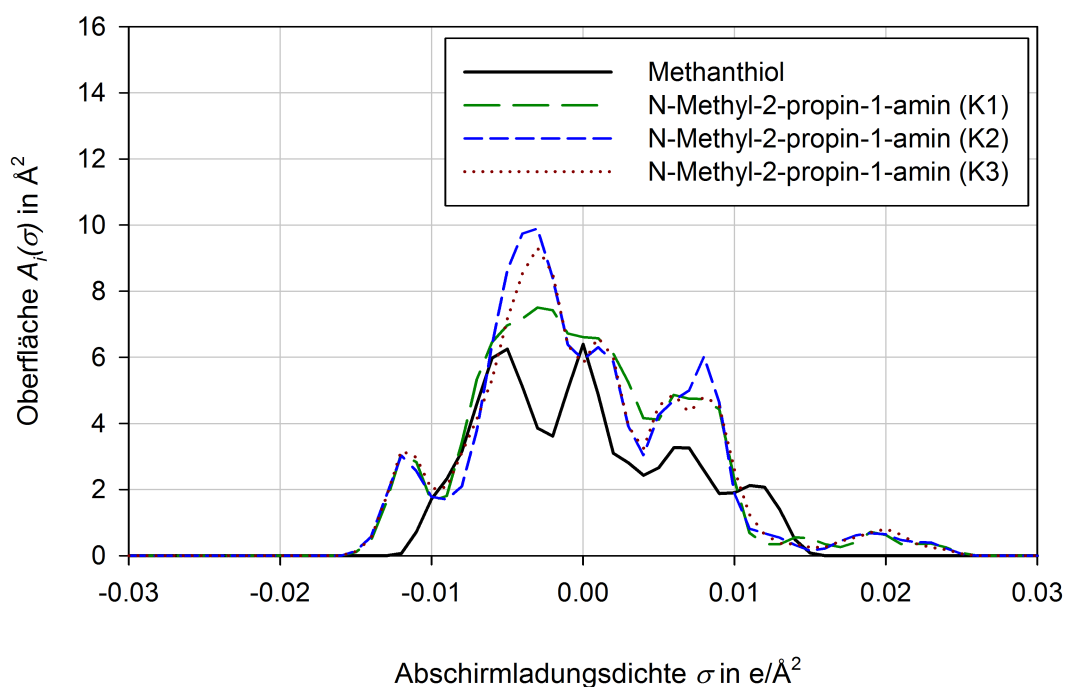


Abbildung A.22: σ -Profil von N-Methyl-2-propin-1-amin verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Pent-3-enal Abbildung A.23 zeigt die σ -Profile von Pent-3-enal (Rang 22) und Methanthiol.

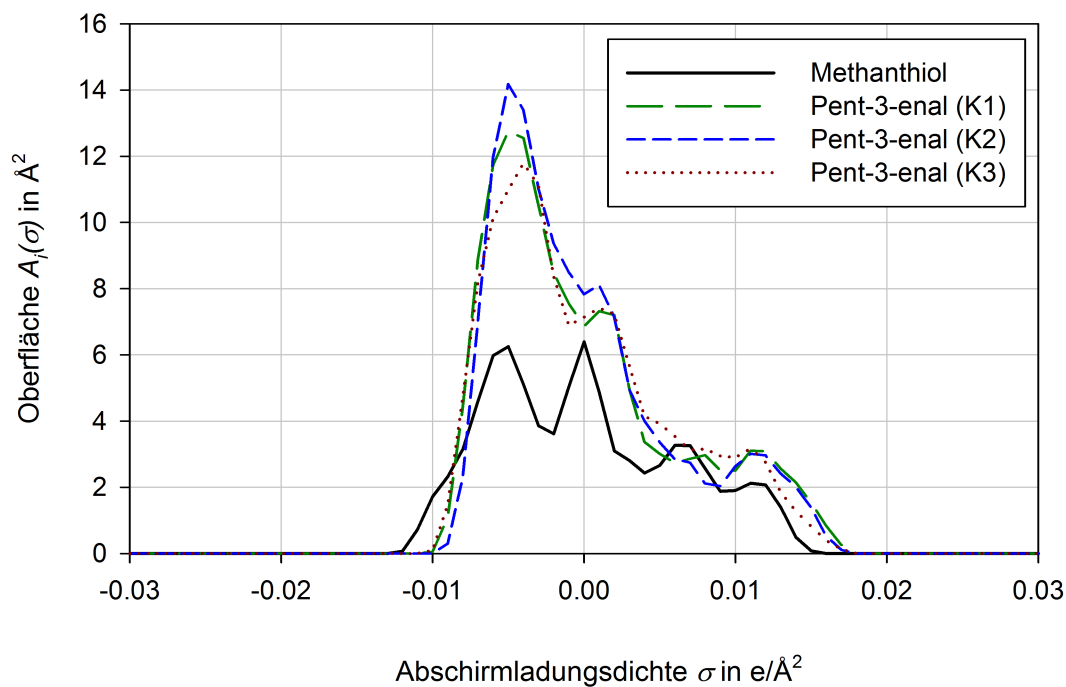


Abbildung A.23: σ -Profil von Pent-3-enal verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Propannitril Abbildung A.24 zeigt die σ -Profile von Propannitril (Rang 23) und Methanthiol.

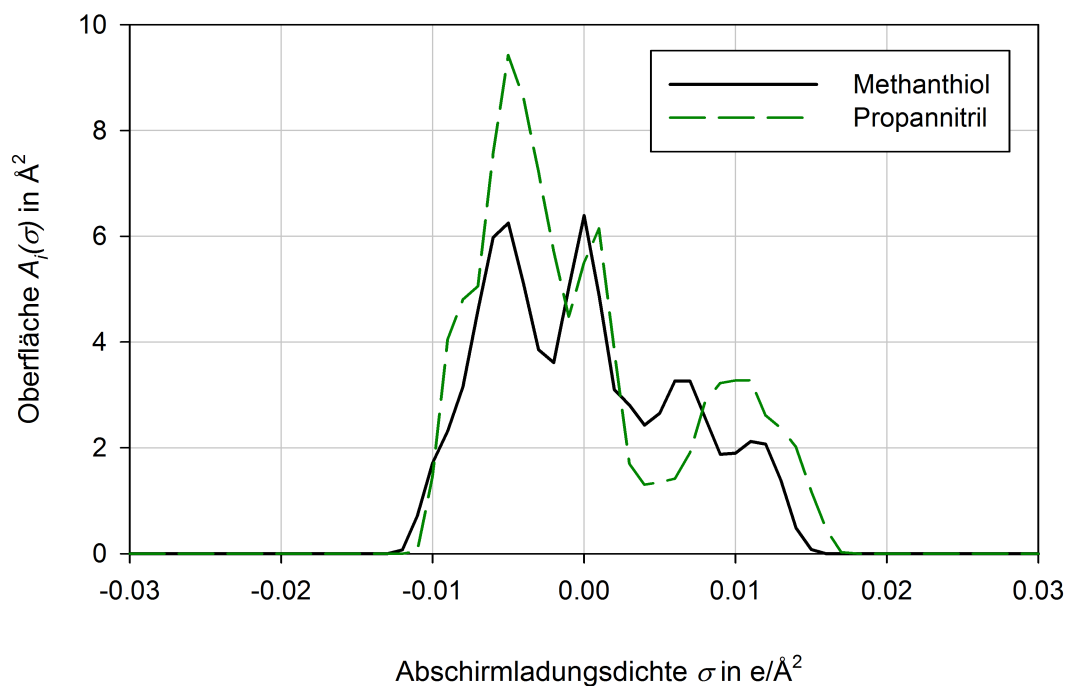


Abbildung A.24: σ -Profil von Propannitril verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

Ethylethanoat Abbildung A.25 zeigt die σ -Profile von Ethylethanoat (Rang 24) und Methanthiol.

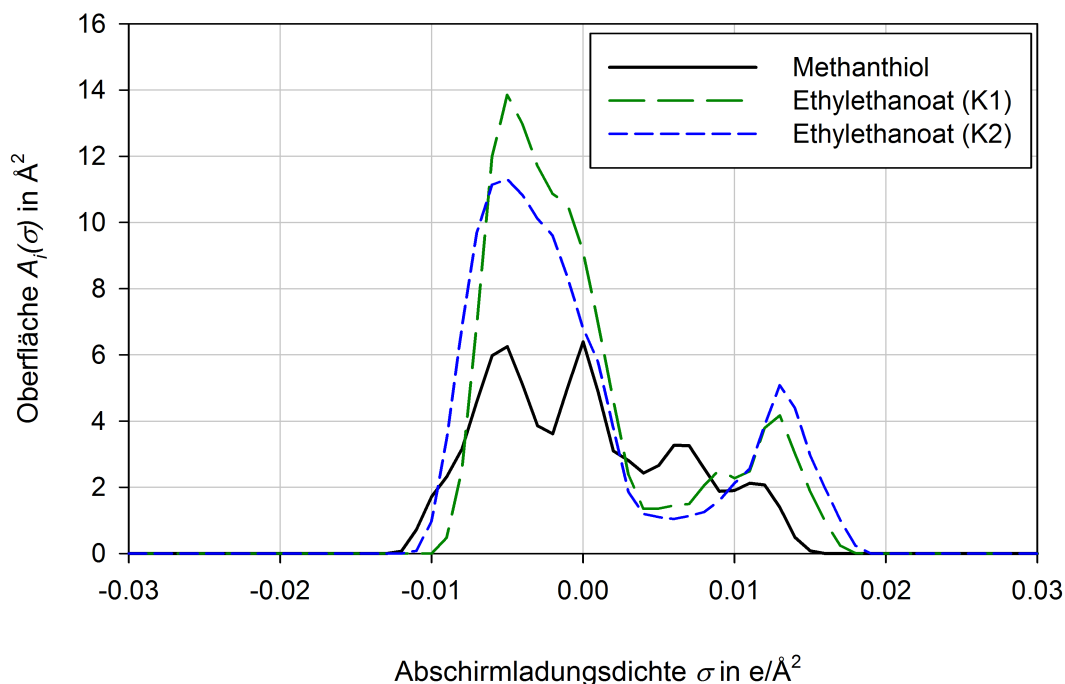


Abbildung A.25: σ -Profil von Ethylethanoat verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

1-Chlor-1,2-difluorethan Abbildung A.26 zeigt die σ -Profile von 1-Chlor-1,2-difluorethan (Rang 25) und Methanthiol.

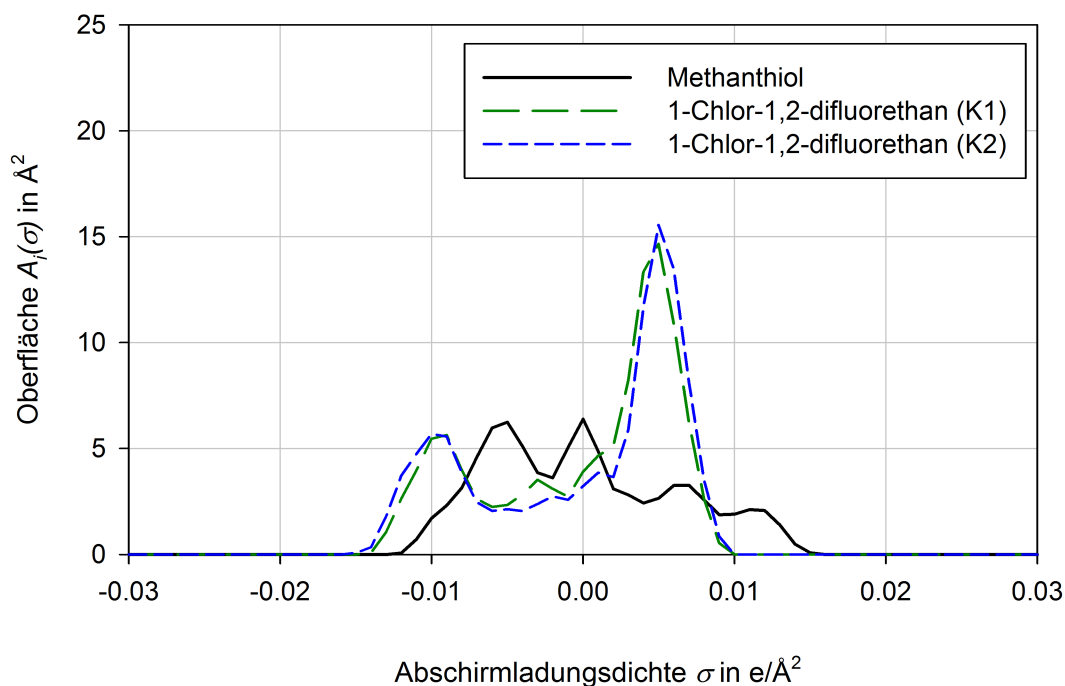


Abbildung A.26: σ -Profil von 1-Chlor-1,2-difluorethan verglichen mit dem σ -Profil von Methanthiol.

A.5 Verwendete Datensätze aus der Dechema Chemistry Data Series

Die in der nachfolgenden Tabelle A.1 dargestellten Datensätze aus der Dechema Chemistry Data Series [34] werden für die Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors in Kapitel 6 verwendet. Die Datensätze werden für diese Arbeit zufällig aus der Dechema Chemistry Data Series ausgewählt (vergleiche Abschnitt 6.3.3). In Spalte I ist der erste zufällig ausgewählte Datensatz für das jeweilige Gemisch dargestellt, in Spalte II der zweite zufällig ausgewählte Datensatz usw.

Tabelle A.1: Für die Berechnung des thermodynamischen Korrekturfaktors in Kapitel 6 verwendete Datensätze.

Gemisch	Datensatz			
	I	II	III	IV
1-Chlorbutan – Heptan	Vol. I, Part 6b, S. 104	Vol. I, Part 6c, S. 450	Vol. I, Part 6c, S. 457	Vol. I, Part 6d+e, S. 548
Benzen – Cyclohexan	Vol. I, Part 6a, S. 204	Vol. I, Part 6a, S. 220	Vol. I, Part 6a, S. 230	Vol. I, Part 6c, S. 215
Benzen – Heptan	Vol. I, Part 6b, S. 120	Vol. I, Part 6b, S. 129	Vol. I, Part 6b, S. 145	Vol. I, Part 6d+e, S. 574
Benzen – Methylbenzen	Vol. I, Part 7, S. 279	Vol. I, Part 7, S. 285	Vol. I, Part 7, S. 294	Vol. I, Part 7a+b, S. 176
Cyclohexan – Methylbenzen	Vol. I, Part 6a, S. 278	Vol. I, Part 6a, S. 283	Vol. I, Part 6a, S. 288	Vol. I, Part 6a, S. 291
Cyclohexan – Propan-1-ol	Vol. I, Part 2a, S. 579	Vol. I, Part 2a, S. 580	Vol. I, Part 2a, S. 582	Vol. I, Part 2a, S. 583
Ethanol – Benzen	Vol. I, Part 2a, S. 398	Vol. I, Part 2a, S. 407	Vol. I, Part 2a, S. 418	Vol. I, Part 2a, S. 426
Ethanol – Cyclohexan	Vol. I, Part 2a, S. 428	Vol. I, Part 2a, S. 432	Vol. I, Part 2a, S. 436	Vol. I, Part 2a, S. 441
Ethanol – Methylbenzen	Vol. I, Part 2a, S. 468	Vol. I, Part 2a, S. 472	Vol. I, Part 2a, S. 475	Vol. I, Part 2a, S. 478
Hexan – Benzen	Vol. I, Part 6a, S. 534	Vol. I, Part 6a, S. 542	Vol. I, Part 6a, S. 550	Vol. I, Part 6d+e, S. 434
Hexan – Ethanol	Vol. I, Part 2a, S. 445	Vol. I, Part 2a, S. 450	Vol. I, Part 2a, S. 453	Vol. I, Part 2a, S. 457
Hexan – Hexadekan	Vol. I, Part 6a, S. 614	Vol. I, Part 6a, S. 615	Vol. I, Part 6a, S. 616	Vol. I, Part 6a, S. 618
Hexan – Propan-1-ol	Vol. I, Part 2a, S. 584	Vol. I, Part 2a, S. 585	Vol. I, Part 2c, S. 548	Vol. I, Part 2e, S. 485
Methanol – Propan-1-ol	Vol. I, Part 2a, S. 118	Vol. I, Part 2a, S. 119	Vol. I, Part 2c, S. 94	Vol. I, Part 2e, S. 90
Propan-1-ol – Butan-1-ol	Vol. I, Part 2a, S. 539	Vol. I, Part 2e, S. 456	Vol. I, Part 2e, S. 457	Vol. I, Part 2e, S. 458
Propan-1-ol – Methylbenzen	Vol. I, Part 2a, S. 591	Vol. I, Part 2a, S. 592	Vol. I, Part 2c, S. 556	Vol. I, Part 2e, S. 492
Propan-1-ol – Wasser	Vol. I, Part 1, S. 285	Vol. I, Part 1, S. 292	Vol. I, Part 1, S. 302	Vol. I, Part 1, S. 311
Propanon – Butan-1-ol	Vol. I, Part 2b, S. 140	Vol. I, Part 2b, S. 141	Vol. I, Part 2f, S. 134	Vol. I, Part 2f, S. 136
Propanon – Cyclohexan	Vol. I, Part 3 + 4, S. 210	Vol. I, Part 3 + 4, S. 212	Vol. I, Part 3 + 4, S. 214	Vol. I, Part 3b, S. 188
Propanon – Tetrachlormethan	Vol. I, Part 3 + 4, S. 80	Vol. I, Part 3 + 4, S. 83	Vol. I, Part 3 + 4, S. 85	Vol. I, Part 3 + 4, S. 81
Propanon – Wasser	Vol. I, Part 1, S. 232	Vol. I, Part 1, S. 234	Vol. I, Part 1, S. 246	Vol. I, Part 1a, S. 190
Tetrachlormethan – Benzen	Vol. I, Part 7, S. 2	Vol. I, Part 7, S. 16	Vol. I, Part 7, S. 30	Vol. I, Part 7a+b, S. 4
Tetrachlormethan – Butan-1-ol	Vol. I, Part 2b, S. 135	Vol. I, Part 2d, S. 146	Vol. I, Part 2d, S. 147	Vol. I, Part 2f, S. 109
Tetrachlormethan – Cyclohexan	Vol. I, Part 6a, S. 139	Vol. I, Part 6a, S. 144	Vol. I, Part 6a, S. 148	Vol. I, Part 6d+e, S. 196
Tetrachlormethan – Ethanol	Vol. I, Part 2a, S. 276	Vol. I, Part 2a, S. 278	Vol. I, Part 2a, S. 279	Vol. I, Part 2a, S. 280
Tetrachlormethan – Propan-1-ol	Vol. I, Part 2c, S. 472	Vol. I, Part 2a, S. 509	Vol. I, Part 2a, S. 512	Vol. I, Part 2a, S. 516
Trichlormethan – Benzen	Vol. I, Part 7, S. 64	Vol. I, Part 7, S. 69	Vol. I, Part 7, S. 75	Vol. I, Part 7, S. 83
Trichlormethan – Tetrachlormethan	Vol. I, Part 8, S. 60	Vol. I, Part 8, S. 56	Vol. I, Part 8, S. 59	Vol. I, Part 8, S. 61

A.6 Komponenten

In Tabelle A.2 sind alle in dieser Arbeit auftretenden Komponenten mit zusätzlichen Informationen zusammengefasst.

Tabelle A.2: Zusammenfassung aller in dieser Arbeit auftretenden Komponenten. Sämtliche Zusatzinformationen sind aus dem NIST Chemistry WebBook [80] entnommen.

Name	CAS Nummer	Molmasse $\bar{M}/\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	Summenformel
1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluoro-N,N-bis(nonafluorobutyl)butan-1-amin	311-89-7	671.09	C ₁₂ F ₂₇ N
1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoethan	76-13-1	187.38	C ₂ Cl ₃ F ₃
1,1'-Bicyclohexyl	92-51-3	166.30	C ₁₂ H ₂₂
1,1'-Methylendibenzen	101-81-5	168.23	C ₁₃ H ₁₂
1,2,3-Propantriyl-tributanoat	60-01-5	302.36	C ₁₅ H ₂₆ O ₆
1,2-Dimethoxyethan	110-71-4	90.12	C ₄ H ₁₀ O ₂
1,2-Dimethylbenzen	95-47-6	106.17	C ₈ H ₁₀
1,2-Epoxyethan	75-21-8	44.05	C ₂ H ₄ O
1,3-Dimethylbenzen	108-38-3	106.17	C ₈ H ₁₀
1,4-Dimethylbenzen	106-42-3	106.17	C ₈ H ₁₀
1,4-Dioxan	123-91-1	88.11	C ₄ H ₈ O ₂
1-Chlor-1,2-difluoethan	338-64-7	100.50	C ₂ H ₃ F ₂ Cl
1-Chlorbutan	109-69-3	92.57	C ₄ H ₉ Cl
1-Chloro-2-fluoroethan	762-50-5	82.51	C ₂ H ₄ ClF
1-Methyl-2-pyrrolidon	872-50-4	99.13	C ₅ H ₉ NO
1-Methylnaphthalin	90-12-0	142.20	C ₁₁ H ₁₀
1-Propanamin	107-10-8	59.11	C ₃ H ₉ N
2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethyl-1,3,5,7,2,4,6,8-tetroxatetrasiloxan	556-67-2	296.62	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄
2,5,8,11-Tetraoxadodecan	112-49-2	178.23	C ₈ H ₁₈ O ₄
2-Methylpropanal	78-84-2	72.11	C ₄ H ₈ O
2-Propanamin	75-31-0	59.11	C ₃ H ₉ N
3-Aminoprop-1-en	107-11-9	57.09	C ₃ H ₇ N
3-Chlorprop-1-in	624-65-7	74.51	C ₃ H ₃ Cl
3-Methoxy-1-propen	627-40-7	72.11	C ₄ H ₈ O
3-Methoxy-1-propin	627-41-8	70.09	C ₄ H ₆ O
3-Nitro-1-propen	625-46-7	87.08	C ₃ H ₅ NO ₂
4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on	108-32-7	102.09	C ₄ H ₆ O ₃
Azolidin	123-75-1	71.12	C ₄ H ₉ N
Benzen	71-43-2	78.11	C ₆ H ₆
Butan	106-97-8	58.12	C ₄ H ₁₀
Butan-1-ol	71-36-3	74.12	C ₄ H ₁₀ O
Butan-2-on	78-93-3	72.11	C ₄ H ₈ O
Butanal	123-72-8	72.11	C ₄ H ₈ O

Tabelle A.2: (Fortsetzung)

Name	CAS Nummer	Molmasse \bar{M} / $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	Summenformel
Chlorbenzen	108-90-7	112.56	C ₆ H ₅ Cl
cis-1,2-Dimethylcyclohexan	2007-01-4	112.21	C ₈ H ₁₆
Cyclohexan	110-82-7	84.16	C ₆ H ₁₂
Cyclohexanol	108-93-0	100.16	C ₆ H ₁₂ O
Cyclohexylamin	108-91-8	99.17	C ₆ H ₁₃ N
Decan-1-ol	112-30-1	158.28	C ₁₀ H ₂₂ O
Dichlormethan	75-09-2	84.93	CH ₂ Cl ₂
Dimethylsulfoxid	67-68-5	78.13	C ₂ H ₆ OS
Dodecane	112-40-3	170.33	C ₁₂ H ₂₆
Ethan	74-84-0	30.07	C ₂ H ₆
Ethanol	64-17-5	46.07	C ₂ H ₆ O
Ethansäure	64-19-7	60.05	C ₂ H ₄ O ₂
Ethoxyethan	60-29-7	74.12	C ₄ H ₁₀ O
Ethylbenzen	100-41-4	106.17	C ₈ H ₁₀
Ethylethanoat	141-78-6	88.11	C ₄ H ₈ O ₂
Ethylmethanoat	109-94-4	74.08	C ₃ H ₆ O ₂
Helium	7440-59-7	4.00	He
Heptan	142-82-5	100.20	C ₇ H ₁₆
Heptan-1-ol	111-70-6	116.20	C ₇ H ₁₆ O
Hexadecafluorheptan	335-57-9	388.05	C ₇ F ₁₆
Hexadecan	544-76-3	226.44	C ₁₆ H ₃₄
Hexafluorbenzol	392-56-3	186.05	C ₆ F ₆
Hexan	110-54-3	86.18	C ₆ H ₁₄
Hexan-1-ol	111-27-3	102.17	C ₆ H ₁₄ O
Hexan-2,5-dion	110-13-4	114.14	C ₆ H ₁₀ O ₂
Hexan-2-on	591-78-6	100.16	C ₆ H ₁₂ O
Hexan-3-on	589-38-8	100.16	C ₆ H ₁₂ O
Kohlenstoffdioxid	124-38-9	44.01	CO ₂
Kohlenstoffdisulfid	75-15-0	76.14	CS ₂
Methan	74-82-8	16.04	CH ₄
Methanol	67-56-1	32.04	CH ₄ O
Methoxybenzol	100-66-3	108.14	C ₇ H ₈ O
Methylbenzen	108-88-3	92.14	C ₇ H ₈
Methylcyclohexan	108-87-2	98.19	C ₇ H ₁₄
Methylethanoat	79-20-9	74.08	C ₃ H ₆ O ₂
Methylmethanoat	107-31-3	60.05	C ₂ H ₄ O ₂
N,N-Dimethylacetamid	127-19-5	87.12	C ₄ H ₉ NO
N,N-Dimethylmethanamid	68-12-2	73.09	C ₃ H ₇ NO
N,N-Dimethylpropanamid	758-96-3	101.15	C ₅ H ₁₁ NO
Nitrobenzen	98-95-3	123.11	C ₆ H ₅ NO ₂
Nitroethan	79-24-3	75.07	C ₂ H ₅ NO ₂

Tabelle A.2: (Fortsetzung)

Name	CAS Nummer	Molmasse $\bar{M}/\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	Summenformel
N-Methyl-2-propin-1-amin	35161-71-8	69.11	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$
N-Methylformamid	123-39-7	59.07	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$
Nonan-2,5,8-trion	38284-28-5	158.20	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$
Octan	111-65-9	114.23	C_8H_{18}
Octan-1-ol	111-87-5	130.23	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$
Pent-3-enal	5604-55-7	84.12	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$
Pentan-1-ol	71-41-0	88.15	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$
Pentan-2-on	107-87-9	86.13	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$
Pentan-3-on	96-22-0	86.13	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$
Phenylethen	100-42-5	104.15	C_8H_8
Piperidin	110-89-4	85.15	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$
Polyethylenglycoldibutylether (Genosorb 1843)	-	270.00	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_4\text{H}_9$
Polyethylenglycoldimethylether (Genosorb 1753)	-	280.00	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_3$
Polyethylenglycoldimethylether (Selexol)	-	280.00	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_3$
Polyethylenglycolmethylisopropylether (Sepasolv MPE)	-	320.00	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_3$
Propan	74-98-6	44.10	C_3H_8
Propan-1-ol	71-23-8	60.10	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
Propanal	123-38-6	58.08	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
Propannitril	107-12-0	55.08	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$
Propanon	67-64-1	58.08	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
Propansäure	79-09-4	74.08	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
Pyridin	110-86-1	79.10	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
Sauerstoff	7782-44-7	32.00	O_2
Schwefelwasserstoff	7783-06-4	34.08	H_2S
Stickstoff	7727-37-9	28.01	N_2
Tetrachlormethan	56-23-5	153.82	CCl_4
trans-1,2-Dimethylcyclohexan	6876-23-9	112.21	C_8H_{16}
Trichlormethan	67-66-3	119.38	CHCl_3
Wasser	7732-18-5	18.02	H_2O

Literaturverzeichnis

- [1] J. GMEHLING et al.: *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. Wiley, 2012.
- [2] J. J. CARROLL: *Henry's Law Revisited*. Chem. Eng. Prog., 95:49–56, 1999.
- [3] J. J. CARROLL: *What is Henry's Law?* Chem. Eng. Prog., 87:48–52, 1991.
- [4] G. M. KONTOGEORGIS und G. K. FOLAS: *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*. Wiley, 2010.
- [5] A. KLAMT und F. ECKERT: *COSMO-RS: A Novel and Efficient Method for the A Priori Prediction of Thermophysical Data of Liquids*. Fluid Phase Equilib., 172:43–72, 2000.
- [6] C. J. CRAMER: *Essentials of Computational Chemistry*. Wiley, 2004.
- [7] T. ENGEL und P. REID: *Physikalische Chemie*. Addison-Wesley, 2006.
- [8] F. ECKERT und A. KLAMT: *Fast Solvent Screening via Quantum Chemistry: COSMO-RS Approach*. AIChE J., 48:369–385, 2002.
- [9] S. DEUBLEIN et al.: *ms2: Ein Werkzeug zur Berechnung thermodynamischer Stoffeigenschaften mittels molekularer Simulation*. Chem. Ing. Tech., 84:114–120, 2012.
- [10] R. FRANKE et al.: *Was darf der Verfahreningenieur von COSMO-RS erwarten?* Chem. Ing. Tech., 74:85–89, 2002.
- [11] A. KLAMT et al.: *COSMO-RS: An Alternative to Simulation for Calculating Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures*. Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., 1:101–122, 2010.
- [12] A. KLAMT und G. SCHUEUERMANN: *COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, Seiten 799–805, 1993.
- [13] J. TOMASI et al.: *Quantum Mechanical Continuum Solvation Models*. Chem. Rev., 105:2999–3093, 2005.
- [14] J. TOMASI und M. PERSICO: *Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent*. Chem. Rev., 94:2027–2094, 1994.
- [15] A. KLAMT: *The COSMO and COSMO-RS Solvation Models*. WIREs Comput. Mol. Sci., 1:699–709, 2011.
- [16] A. KLAMT: *COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*. Elsevier, 2005.

- [17] A. BONDI: *Van der Waals Volumes and Radii*. J. Phys. Chem., 68:441–451, 1964.
- [18] S. MAASSEN et al.: *Vorhersage von Gaslöslichkeiten und Verteilungskoeffizienten aufgrund von Molekülorbitalrechnungen (COSMO) unter Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses*. Chem.-Ing.-Tech., 67:476–479, 1995.
- [19] A. KLAMT et al.: *Refinement and Parametrization of COSMO-RS*. J. Phys. Chem. A, 102:5074–5085, 1998.
- [20] *COSMOtherm Users Manual*.
- [21] A. KLAMT: *Comments on A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model*. Ind. Eng. Chem. Res., 41:2330–2331, 2002.
- [22] J. BUDDRUS und B. SCHMIDT: *Grundlagen der Organischen Chemie*. de Gruyter, 2011.
- [23] C. JORK: *Optimierung von ionischen Flüssigkeiten als selektive Zusatzstoffe in der thermischen Trenntechnik*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2006.
- [24] A. D. BECKE: *Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior*. Phys. Rev. A, 38:3098–3100, 1988.
- [25] J. P. PERDEW und W. YUE: *Accurate and Simple Density Functional for the Electronic Exchange Energy: Generalized Gradient Approximation*. Phys. Rev. B, 33:8000–8002, 1986.
- [26] K. EICHKORN et al.: *Auxiliary Basis Sets to Approximate Coulomb Potentials*. Chem. Phys. Lett., 240:283–290, 1995.
- [27] K. EICHKORN et al.: *Auxiliary Basis Sets for Main Row Atoms and Transition Metals and Their Use to Approximate Coulomb Potentials*. Theor. Chem. Acc., 97:119–124, 1997.
- [28] A. KLAMT und F. ECKERT: *Prediction, Fine Tuning, and Temperature Extrapolation of a Vapor Liquid Equilibrium using COSMOtherm*. Fluid Phase Equilib., 260:183–189, 2007.
- [29] S. MIYAMOTO et al.: *Measurement of Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Hydrocarbon + Monocarboxylic Acid Binary Systems by a Flow-Type Apparatus*. J. Chem. Eng. Data, 45:857–861, 2000.
- [30] D. J. FRURIP et al.: *Vapor Phase Association in Acetic and Trifluoroacetic Acids. Thermal Conductivity Measurements and Molecular Orbital Calculations*. J. Am. Chem. Soc., 102:2610–2616, 1980.
- [31] T. NAKABAYASHI et al.: *Liquid Structure of Acetic Acid Studied by Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations*. J. Phys. Chem. A, 103:8595–8603, 1999.
- [32] J. MAREK und G. STANDART: *Vapor-Liquid Equilibria in Mixtures Containing an Associating Substance. I. Equilibrium Relationships for Systems with an Associating Component*. Collect. Czech. Chem. Commun., 19:1074–1084, 1954.

- [33] J. MAREK: *Vapor-Liquid Equilibria in Mixtures Containing an Associating Substance. II. Binary Mixtures of Acetic Acid at Atmospheric Pressure*. Collect. Czech. Chem. Commun., 20:1490–1502, 1955.
- [34] J. GMEHLING et al.: *Chemistry Data Series*. DECHEMA, 1991.
- [35] J. M. S. FONSECA et al.: *High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2005-2008)*. Fluid Phase Equilib., 300:1–69, 2011.
- [36] B. LARK et al.: *Excess Gibbs Energy for Binary Mixtures Containing Carboxylic Acids. 1. Excess Gibbs Energy for Acetic Acid + Cyclohexane, + Benzene, and + n-Heptane*. J. Chem. Eng. Data, 29:277–280, 1984.
- [37] N. P. MARKUZIN und L. M. PAVLOVA: *Experimental Equilibrium Data for Binary Systems and Calculation of the Dimerization Constant of Acetic Acid in the Vapor Phase*. Zh. Prikl. Khim., 44:307–310, 1971.
- [38] G. WERNER: *Die Phasengleichgewichte dampfformig-flüssig der Systeme Benzol-Essigsäure und n-Heptan-Essigsäure bei 20 °C*. J. prakt. Chem., 29:26–35, 1965.
- [39] Z. PLESNAR et al.: *Vapor-Liquid Equilibrium of the Acetic Acid + Octane Binary System at 323.15 K and 343.15 K*. J. Chem. Eng. Data, 41:799–801, 1996.
- [40] F. HOVORKA und D. DREISBACH: *Vapor Pressure of Binary Systems. I. Benzene and Acetic Acid*. J. Am. Chem. Soc., 56:1664–1666, 1934.
- [41] J. ZAWIDZKI: *Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische*. Z. Phys. Chem., 35:129–203, 1900.
- [42] D. P. MURTHY und M. V. RAGHAVACHARYA: *Vapor-Liquid Equilibria. System: Toluene-Acetic Acid*. Trans. Indian Inst. Chem. Eng., 29:26–29, 1968.
- [43] O. VILIM et al.: *Liquid-Vapor Equilibria. XI. The System Styrene-Ethylbenzene-Acetic Acid at 60 °C*. Chem. Listy, 48:989–995, 1954.
- [44] B. S. LARK et al.: *Excess Gibbs Energy for Binary Mixtures Containing Carboxylic Acids. 2. Excess Gibbs Energy for Propionic Acid + Cyclohexane and + n-Heptane*. J. Chem. Eng. Data, 30:286–288, 1985.
- [45] A. J. KIDNAY und W. R. PARRISH: *Fundamentals of Natural Gas Processing*. Taylor & Francis, 2006.
- [46] S. MOKHATAB et al.: *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*. Elsevier, 2006.
- [47] V. A. DOROGOCHINSKAYA et al.: *Distribution of Total and Mercaptan Sulfur in Crude from Tengiz Field*. Chem. Technol. Fuels Oils, 28:583–586, 1992.
- [48] S. G. KHABIBULLIN et al.: *Problems in Processing Mercaptan-Containing Petroleum Crudes*. Chem. Technol. Fuels Oils, 23:512–523, 1987.
- [49] N. K. LYAPINA et al.: *Individual Composition of Mercaptans and Disulphides of Crude Oils of the Zhanazhol Field*. Petrol. Chem. U.S.S.R., 29:165–171, 1989.

- [50] A. K. SHARIPOV: *Mercaptans from Gas Condensates and Crude Oils*. Chem. Technol. Fuels Oils, 38:280–285, 2002.
- [51] X. ZHAO et al.: *Acid Gas Injection for a Waste Stream with Heavy Hydrocarbons and Mercaptans*. Sour Gas and Related Technologies, Seiten 143–152, 2012.
- [52] V. A. LYUBIMENKO und I. M. KOLESNIKOV: *Distribution of Total and Mercaptan Sulfur in Close-Cut Gasoline Fractions of Crude Oil of Various Compositions*. Chem. Technol. Fuels Oils, 49:141–147, 2013.
- [53] J. H. ZHANG et al.: *A Study on the Desulfurization Performance of Solvent UDS for Purifying High Sour Natural Gas*. Pet. Sci. Technol., 29:48–58, 2010.
- [54] A. DE ANGELIS: *Natural Gas Removal of Hydrogen Sulphide and Mercaptans*. Appl. Catal., B, 113–114:37–42, 2012.
- [55] A. M. MAZGAROV et al.: *A Selective Treatment of Various Oils and Gas Condensates to Remove Light Mercaptans and Hydrogen Sulfide*. Proceedings of the World Petroleum Congress, 15:877–881, 1998.
- [56] B. BURR und L. LYDDON: *A Comparison of Physical Solvents for Acid Gas Removal*. 87th Annual Convention Proceedings, 2008.
- [57] A. KOHL und R. NIELSEN: *Gas Purification*. Gulf Publishing, 1997.
- [58] W. WOLFER et al.: *Solvent Shows Greater Efficiency in Sweetening of Gas*. Oil Gas J., 78:66–70, 1980.
- [59] D. LÜDECKE und C. LÜDECKE: *Thermodynamik*. Springer, 2000.
- [60] R. BLACHNIK (Herausgeber): *Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band 3: Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale*. Springer, 1998.
- [61] P. G. T. FOGG und W. GERRARD: *Solubility of Gases in Liquids*. Wiley, 1991.
- [62] R. C. REID et al.: *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, 1988.
- [63] K. SATTLER: *Thermische Trennverfahren*. Wiley, 2001.
- [64] H.-W. HÄRING (Herausgeber): *Industrial Gases Processing*. Wiley, 2008.
- [65] B. JUDD: *Mercaptan Removal Rate Exceeds 99% at Canadian Gas Plant*. Oil Gas J., 91:81–83, 1993.
- [66] S. A. NEWMAN: *Acid and Sour Gas Treating Processes*. Gulf Publishing, 1985.
- [67] H. S. WU und S. I. SANDLER: *Use of Ab Initio Quantum Mechanics Calculations in Group Contribution Methods. 1. Theory and the Basis for Group Identifications*. Ind. Eng. Chem. Res., 30:881–889, 1991.
- [68] H. S. WU und S. I. SANDLER: *Use of Ab Initio Quantum Mechanics Calculations in Group Contribution Methods. 2. Test of New Groups in UNIFAC*. Ind. Eng. Chem. Res., 30:889–897, 1991.
- [69] R. WITTIG: *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Erweiterung der Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC (Dortmund)*. Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2002.

- [70] A. DIEDRICHS: *Evaluation und Erweiterung Thermodynamischer Modelle zur Vorhersage von Wirkstofflöslichkeiten*. Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2010.
- [71] S.-X. HOU et al.: *Vapor-Liquid Equilibria Predictions for New Refrigerant Mixtures Based on Group Contribution Theory*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46:9274–9284, 2007.
- [72] V. PAPAIOANNOU et al.: *Simultaneous Prediction of Vapour-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria (VLE and LLE) of Aqueous Mixtures with the SAFT- γ Group Contribution Approach*. *Fluid Phase Equilib.*, 306:82–96, 2011.
- [73] C. KRACHT et al.: *Development of an Enthalpy-Based Group-Contribution G_m^E Model*. *J. Chem. Thermodyn.*, 31:587–613, 1999.
- [74] S.-T. LIN und S. I. SANDLER: *Multipole Corrections to Account for Structure and Proximity Effects in Group Contribution Methods: Octanol-Water Partition Coefficients*. *J. Phys. Chem. A*, 104:7099–7105, 2000.
- [75] M. KLEIBER: *An Extension to the UNIFAC Group Assignment for Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Refrigerants*. *Fluid Phase Equilib.*, 107:161–188, 1995.
- [76] H. GRENSEMANN: *Weiterentwicklung thermodynamischer Vorhersagemodelle durch Einsatz von quantenchemischer Methoden*. Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2005.
- [77] R. S. MULLIKEN: *Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions*. *J. Chem. Phys.*, 23:1833–1840, 1955.
- [78] A. E. REED et al.: *Natural Population Analysis*. *J. Chem. Phys.*, 83:735–46, 1985.
- [79] CLARIANT GMBH: *Genosorb. Reinigung von Abluft- und Gasströmen*. Clariant GmbH, Werk Gendorf, Division Functional Chemicals, Functional Fluids/R&D, 2002.
- [80] P. J. LINSTROM und W. G. MALLARD (Herausgeber): *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
- [81] A. FICK: *Ueber Diffusion*. *Ann. Phys.*, 170:59–86, 1855.
- [82] J. C. MAXWELL: *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases. Part I. On the Motions and Collisions of Perfectly Elastic Spheres*. *Philos. Mag.*, 19:19–32, 1860.
- [83] J. C. MAXWELL: *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases. Part II. On the Process of Diffusion of Two or More Kinds of Moving Particles Among One Another*. *Philos. Mag.*, 20:21–37, 1860.
- [84] J. C. MAXWELL: *On the Dynamical Theory of Gases*. *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, 157:49–88, 1867.
- [85] J. STEFAN: *Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen*. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 63:63–124, 1871.

- [86] S. REHFELDT: *Mehrkomponentendiffusion in Flüssigkeiten*. VDI Verlag, 2009.
- [87] R. TAYLOR und R. KRISHNA: *Multicomponent Mass Transfer*. Wiley, 1993.
- [88] R. TAYLOR und H. A. KOOLJMAN: *Composition Derivatives of Activity Coefficient Models (for the Estimation of Thermodynamic Factors in Diffusion)*. Chem. Eng. Commun., 102:87–106, 1991.
- [89] F. A. L. DULLIEN und A.-F. A. ASFOUR: *Concentration Dependence of Mutual Diffusion Coefficients in Regular Binary Solutions: A New Predictive Equation*. Ind. Eng. Chem. Fundam., 24:1–7, 1985.
- [90] J. C. R. TURNER: *On the Formulation of the Diffusion Coefficient in Isothermal Binary Systems*. Chem. Eng. Sci., 30:151–154, 1975.
- [91] B. E. POLING et al.: *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, 2000.
- [92] D. BOSSE und H.-J. BART: *Prediction of Diffusion Coefficients in Liquid Systems*. Ind. Eng. Chem. Res., 45:1822–1828, 2006.
- [93] A. VIGNES: *Diffusion in Binary Solutions. Variation of Diffusion Coefficient with Composition*. Ind. Eng. Chem. Fund., 5:189–199, 1966.
- [94] K. TOCHIGI et al.: *Determination of New ASOG Parameters*. J. Chem. Eng. Jpn., 23:453–462, 1990.
- [95] D. BOSSE: *Diffusion, Viscosity, and Thermodynamics in Liquid Systems*. Dissertation, Technischen Universität Kaiserslautern, 2004.
- [96] S. A. SANNI und P. HUTCHISON: *Diffusivities and Densities for Binary Liquid Mixtures*. J. Chem. Eng. Data, 18:317–322, 1973.
- [97] D. K. ANDERSON et al.: *Mutual Diffusion in Nonideal Binary Liquid Mixtures*. J. Phys. Chem., 62:404–409, 1958.
- [98] K. R. HARRIS et al.: *Mutual and Tracer Diffusion Coefficients and Frictional Coefficients for the Systems Benzene-Chlorobenzene, Benzene-n-Hexane, and Benzene-n-Heptane at 25 °C*. J. Phys. Chem., 74:3518–3529, 1970.
- [99] D. L. BIDLACK und D. K. ANDERSON: *Mutual Diffusion in the Liquid System Hexane-Hexadecane*. J. Phys. Chem., 68:206–208, 1964.
- [100] A. Z. TASIC et al.: *Diffusion Coefficients for the Liquid System Acetone-Cyclohexane at 298.15 K*. J. Chem. Eng. Data, 26:118–120, 1981.
- [101] H. T. CULLINAN und H. L. TORR: *Diffusion in the Three-Component Liquid System Acetone-Benzene-Carbon Tetrachloride*. J. Phys. Chem., 69:3941–3949, 1965.
- [102] C. M. KELLY et al.: *Tracer and Mutual Diffusivities in the System Chloroform-Carbon Tetrachloride at 25 °C*. J. Phys. Chem., 75:3293–3296, 1971.
- [103] A. WILD: *Multicomponent Diffusion in Liquids*. VDI Verlag, 2003.
- [104] *TURBOMOLE Users Manual*.