

J. Rarey\* ( Vortragender ), Tiancheng Mu\*\*, Dana Constantinescu\*, Jürgen Gmehling\*

\* Technische Chemie, Fakultät V, Institut für Reine und Angewandte Chemie, Universität Oldenburg, 26111 Oldenburg

\*\* Department of Chemistry, Renmin University of China, 100872, Beijing, China

## **Test und Weiterentwicklung der Methoden COSMO-RS(OI) und COSMO-SAC sowie Entwicklung einer Gruppenbeitragsabschätzung für Sigma-Profile**

Voraussetzung für die Entwicklung, Auslegung und Optimierung von chemischen Prozessen, Trennanlagen und anderen Anwendungen von industrieller Bedeutung ist die Kenntnis der thermophysikalischen Eigenschaften der reinen Stoffe sowie eine zuverlässige Beschreibung des realen Verhaltens (Phasengleichgewichte, Exzessgrößen) von Multikomponentensystemen. Bekannte Modelle für derartige Anwendungen, wie z. B. der Berechnung von Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Gibbsschen Exzessenthalpie, sind Wilson, NRTL, UNIQUAC. Sind keine experimentellen Daten in ausreichender Anzahl und Qualität verfügbar, erfolgt die Modellierung des realen Verhaltens zumeist mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden. Eine der am häufigsten angewandten Gruppenbeitragsmethoden zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten ist die UNIFAC-Methode. Eine Weiterentwicklung ist das Modified UNIFAC (Dortmund)-Modell.

Trotz der Leistungsfähigkeit, Geschwindigkeit sowie einfachen Anwendbarkeit, besitzen Gruppenbeitragsmethoden den Nachteil, dass sie zur Optimierung der Gruppenwechselwirkungsparameter experimentelle Daten benötigen. Diese Datenbasis ist jedoch oftmals, wie z.B. für reaktive Systeme nicht vorhanden, so dass keine Vorhersage dieser Systeme möglich ist.

Mit dem von A. Klamt entwickelten COSMO-RS Modell steht seit einiger Zeit eine vielversprechende quantenchemische Vorhersagemethode für Phasengleichgewichte von Multikomponentensystemen zur Verfügung. Das COSMO-RS Modell kombiniert dabei zur Berechnung des chemischen Potentials die Ergebnisse einer quantenchemischen COSMO-Rechnung nach der Dichtefunktionaltheorie mit Methoden der statistischen Thermodynamik.

Im Vortrag werden Ergebnisse einer differenzierten Analyse der öffentlich zugänglichen Modellvarianten COSMO-SAC und COSMO-RS(OI) anhand verschiedener Datentypen und einer sehr breiten Datenbasis (Dortmunder Datenbank) vorgestellt. Diese ermöglichen dem Anwender eine Abschätzung des vermutlichen Fehlers für das jeweils betrachtete Gemisch.

Auf der Basis der vorliegenden Analyse wurden Erweiterungen der Methode vorgeschlagen und teilweise bereits implementiert und überprüft. Dazu gehört eine verbesserte Beschreibung der dispersiven Wechselwirkungen bei der Berechnung des realen Gemischverhaltens.

Da bei dem überwiegenden Anteil der technisch relevanten Moleküle die Gültigkeit des Gruppenbeitragskonzepts durch die Ergebnisse der UNIFAC und mod. UNIFAC-Methoden bestätigt werden konnte, sollten sich in diesen Fällen auch die für die Berechnungen mit den Methoden COSMO-RS(OI) und COSMO-SAC erforderlichen Oberflächenladungsdichte-Profile auf diese einfache Weise abschätzen lassen. Dies führt zu einer erheblichen Ersparnis an Rechenzeit, speziell im Fall großer Moleküle.

Bei diesen Methoden kann eine im Vergleich zur UNIFAC-Methode deutlich differenzierte Gruppendifinition verwendet werden, da nur Parameter für die jeweilige Gruppe angepasst werden müssen. Bei der UNIFAC Methode werden Binärparameter benötigt, deren Anzahl mit der Zahl unterschiedlicher Strukturgruppen stark ansteigt.

Ergebnisse umfangreicher Test von Rechnungen mit abgeschätzten Profilen werden im Vortrag ebenfalls diskutiert.