

Vorausberechnung thermodynamischer Daten mit molekularer Simulation

Die Vorausberechnung thermodynamischer Daten ist in der chemischen Industrie an vielen Stellen von Bedeutung. Mit Hilfe von theoretischen Methoden ist es heute möglich, thermodynamische Stoffdaten nicht nur in der Gasphase, sondern auch in der flüssigen Phase zu berechnen. Zu den in diesem Zusammenhang am häufigsten benötigten Größen gehören Henry-Konstanten, Aktivitätskoeffizienten und Reaktionsenergien. Bei Fragen der Löslichkeit oder bei Trennproblemen ist es oft erforderlich, nach einem speziell für ein bestimmtes System geeigneten Lösungsmittel zu suchen. Oftmals ist auch die Kenntnis von Stoffdaten einer Substanz erforderlich, deren Messung schwierig oder gar unmöglich ist. Hier setzen theoretische Methoden an, mit Hilfe derer die gesuchten Eigenschaften ohne Kenntnis von experimentellen Daten abgeschätzt werden können.

Prinzip:

Die physikalische Beschreibung molekularer Systeme gelingt mit den Methoden der Quantenmechanik. Damit ist es möglich, Strukturen und Energien von Molekülen zu berechnen, ohne auf experimentelle Daten angewiesen zu sein. Die sehr rechenaufwändigen Methoden finden heute dank leistungsfähiger Computer eine breite Anwendung. Mit Hilfe quantenmechanischer Methoden können thermodynamische Eigenschaften wie Wärmekapazitäten und Reaktionsenergien für die Gasphase berechnet werden.

Die für die Berechnung der Zustandssumme im Rahmen der Näherung für das ideale Gas benötigten Energiezustände können über die Betrachtung einzelner, nicht miteinander wechselwirkender Moleküle erhalten werden. Ein Übergang zur flüssigen Phase ist mit Hilfe des sog. „Conductor-like Screening Model for Real Solvents“ möglich. Hier wird ausgehend von den einzelnen Molekülen die Zustandssumme für die Flüssigkeit aus Kontaktwechselwirkungen von Molekül-Oberflächenfragmenten errechnet. Dadurch sind auch Berechnungen von Flüssig-Flüssig- und Flüssig-Gas-Gleichgewichten möglich.

Anwendungsbeispiel 1: Aktivitätskoeffizienten

Aktivitätskoeffizienten werden in der chemischen Industrie standardmäßig mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden abgeschätzt. Darüber hinaus ist es aber auch möglich, diese Werte auf der Basis quantenmechanischer Berechnungen zu erhalten. In diesem Fall existieren keine Restriktionen bezüglich der molekularen Struktur, so dass man die gewünschten Stoffdaten auch für Moleküle berechnen kann, für die es keine Gruppenbeiträge gibt.

Abbildung 1 zeigt die Fehlerverteilung berechneter Aktivitätskoeffizienten für 350 unterschiedliche binäre Systeme bestehend aus Alkanen und Alkenen gelöst in Alkoholen. Mit einem bei der AQura GmbH im Bereich Computational Chemistry entwickelten, molekülklassenbasierten Ansatz ist es möglich, eine Vorhersagegenauigkeit zu erzielen, die besser als die der klassischen Gruppenbeitragsmethode UNIFAC ist.

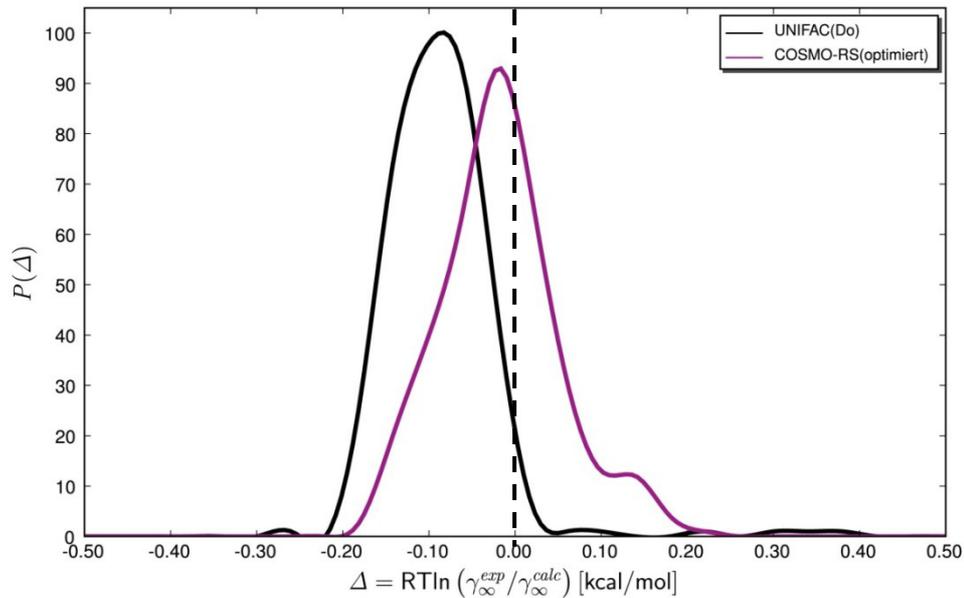


Abbildung 1: Fehlerverteilung $P(\Delta)$ berechneter Aktivitätskoeffizienten für Systeme bestehend aus Alkanen und Alkenen gelöst in Alkoholen. Verglichen wird die Standard-Methode UNIFAC mit einer hauseigenen, optimierten Methode.

Anwendungsbeispiel 2: Reaktionsenergien

Die Abschätzung von Wärmetönungen und Gleichgewichtslagen ist in der chemischen Industrie beispielsweise bei der Auslegung chemischer Anlagen oder bei der Planung neuer Synthesen von Bedeutung. Die Berechnung dieser physikalischen Größen kann mit Hilfe von quantenmechanischen Methoden durchgeführt werden. Dies ist besonders in Fällen hilfreich, in denen die gesuchten Größen experimentell nicht ermittelt werden können.

Abbildung 2 vergleicht berechnete und auf Basis von experimentellen Standardbildungsenergien ermittelte Reaktionsenthalpien ΔH und freie Reaktionsenthalpien ΔG für zwei Modellreaktionen. Die erste Reaktion ist die Dehydrierung von 2-Propanol zu Aceton, die zweite Reaktion ist die reduktive Aminierung von Aceton zu 2-Aminopropan. Man kann erkennen, dass die berechneten Energien im Rahmen eines Fehlers von etwa 10 kJ/mol vorhergesagt werden. Der Vorteil der zugrunde liegenden quantenmechanischen Methoden liegt darin, dass für die Berechnungen keinerlei experimentelle Daten oder thermodynamische Datenbanken benötigt werden, die Kenntnis der molekularen Struktur ist ausreichend.

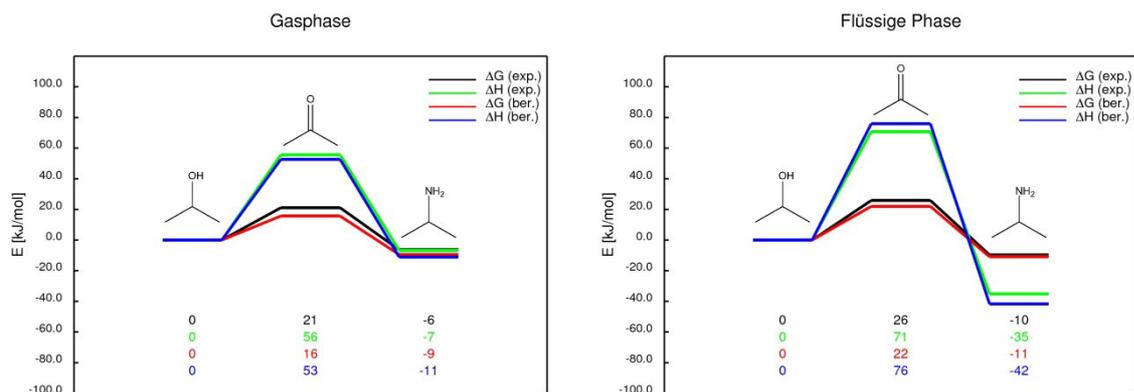


Abbildung 2: Vergleich berechneter und experimenteller Reaktionsenthalpien (ΔG und ΔH) für zwei Modellreaktionen in der Gasphase und in der flüssigen Phase.

Computational Chemistry bei der AQura GmbH:

Im Kompetenzzentrum Computational Chemistry werden Methoden der molekularen Simulation angewandt und weiterentwickelt. Durch virtuelle Experimente werden Erkenntnisse gewonnen, die experimentell nicht oder nur schwer zugänglich sind. Wie bei den analytischen Methoden auch, dienen die gewonnenen Informationen dem besseren Verständnis von chemischen Systemen und Prozessen und tragen damit zu einem erfolgreichen Innovationsprozess bei. Hauptarbeitsgebiete sind mechanistische Untersuchungen komplexer chemischer Reaktionen, die Berechnung von Stoffdaten sowie die Zuordnung gemessener IR- und NMR-Spektren zu molekularen Strukturen.

Wir sichern Ihnen ein hohes Qualitätsniveau aller Untersuchungen zu. Mit der Erfahrung aus einer langen Konzerntradition werden Ihre analytischen Aufgaben von unseren Spezialisten ideenreich und zielstrebig gelöst.

Gerne erstellen wir Ihnen für Ihre speziellen Fragen ein individuelles Angebot. Bitte sprechen Sie uns an!

AQura GmbH

Standort Marl
Paul-Baumann-Str. 1
45772 Marl

Standort Hanau
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau

www.aqura.de

Stand der Information: April 2014