

Berichte aus der Thermodynamik

Mahendra Singh

**Quantenmechanische Berechnung
der Dispersionsenergie in Fluiden Systemen und
Anwendung in Zustandsgleichungen**

Quantum Mechanical Computation of the Dispersion Energy
in Fluid Systems and Application in Equations of State

Shaker Verlag
Aachen 2010

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2009)

Copyright Shaker Verlag 2010

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-9096-2

ISSN 0946-0829

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Abstract

Thermodynamic properties are the main requirements of phase equilibrium calculations for process development in the chemical industry. These properties can be obtained either from expensive experiments or by using a predictive thermodynamic model. One such model is the PCP-SAFT equation of state (EOS). This EOS is based on a theoretical foundation that describes its parameters as a measure of the molecular interactions both for pure components and fluid mixtures. For mixtures, it requires combination rules that are necessary to determine the unlike-pair interaction parameters. These combination rules are often of empirical origin and therefore require at least one adjustable binary parameter that is usually incorporated into the dispersion parameter combination rule. The model is then no more predictive. In this study, it is shown how such EOS models can be made predictive by using a quantum mechanically derived dispersion combination rule. This rule uses static and dynamic polarizabilities and is based on well defined approximations for the dispersion interaction.

Quantum chemical calculations are performed to determine static as well as dynamic polarizabilities and further to calculate the dispersion coefficients for a set of molecules used in equation of state applications. The effect of the basis sets and quantum chemical levels on the accuracy of the computed properties is thus studied. The main focus is to find methods that provide a reasonable compromise between accuracy and efforts for medium sized molecules which are typical for equation of state applications. Various different methods used to calculate the dispersion coefficients are compared. Finally, the accuracy of a recent extrapolation method by Cybulski and Haley is assessed for the dispersion coefficient in combination with medium sized basis sets to make it applicable for the targeted molecules. This approach is also applied to compute the deviation of the unlike dispersion-interaction coefficient from the geometric mean combination rule which we call "dispersion non-ideality". It is found that due to cancellations of errors, the accuracy of the "dispersion non-ideality" is much higher than the calculation of absolute dispersion coefficients.

The predictive performance of the PCP-SAFT EOS with quantum mechanically determined pure compound properties (multipole moments and polarizability) along with the newly derived combination rule is checked by calculating phase equilibrium behavior. Further, the predictive performance of four methods: a slightly modified PCP-SAFT (PC-SAFTP2), VTPR4P-CRS, PSRK and COSMO-RS, is also checked by calculating Henry's constant.

Zusammenfassung

Thermodynamische Eigenschaften sind die entscheidenden Eingangsgröße in der Phasengleichgewichtsthermodynamik die für die Prozessentwicklung in der chemischen Industrie bedeutsam ist. Diese Eigenschaften können entweder durch kostspielige Experimente oder durch Nutzung eines prädiktiven thermodynamischen Modells erhalten werden. Ein solches Modell ist die PCP-SAFT Zustandsgleichung, die auf einer theoretischen Grundlage basiert, deren Parameter ein Maß der molekularen Interaktionen für Reinstoffe und flüssige Mischungen bilden. Für Mischungen sind Kombinationsregeln erforderlich, um die binären Interaktionsparameter festzulegen. Diese Kombinationsregeln haben häufig einen empirischen Ursprung und erfordern folglich mindestens einen anpassbaren binären Parameter, der normalerweise in die Dispersionsparameter-Kombinationsregel einfließt. Das Modell ist dann nicht prädiktiv. In dieser Studie wird gezeigt, wie solche Zustandsgleichungsmodelle prädiktiv gemacht werden können, indem man eine quantenmechanisch abgeleitete Dispersions-Kombinationsregel verwendet, die statische und dynamische Polarisierbarkeiten nutzt und auf genau definierten Näherungen für die Dispersionsinteraktion basiert.

Es werden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um die statischen sowie dynamischen Polarisierbarkeiten und die Dispersions-Koeffizienten für eine Reihe von Molekülen zu berechnen, die in der Zustandsgleichung benutzt werden. Die Effekte des gewählten Basissatzes und des quantenmechanischen Modells auf die Genauigkeit der berechneten Eigenschaften werden studiert. Der Hauptfokus soll dabei auf dem Auffinden von Methoden liegen, die einen angemessenen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Aufwand für mittelgrosse Moleküle zur Verfügung stellen, die für die Zustandsgleichung-Anwendungen typisch sind. Unterschiedliche Methoden zur Berechnung der Dispersionskoeffizienten werden verglichen. Anschließend wird die Genauigkeit einer neuen Extrapolationmethode von Cybulski und Haley für den Dispersionskoeffizienten für mittelgroße quantenmechanische Basissätzen ermittelt und diese Methode auf die hier interessierenden Moleküle angewendet. Die gleiche Näherung wird auch angewendet, um die Abweichung des Dispersionskoeffizienten der Gemische von der ansonsten gebrauchten Kombinationsregel, die wir „Dispersions-Nicht-Idealität“ nennen, zu berechnen. Dabei wird beobachtet, dass wegen der gegenseitigen Aufhebung von Fehlern, die Genauigkeit der „Dispersion-Nicht-Idealität“ viel höher als die des berechneten absoluten Dispersionskoeffizienten ist.

Die Vorhersagen, basierend auf quantenmechanischen Berechnungen von Reinstoffeigenschaften zusammen mit der neuen Kombinationsregel, stellen eine bedeutende Verbesserung der ursprünglichen PCP-SAFT Kombinationsregel dar. Anschließend wurde die Güte der Vorhersage von Henry-Konstanten von vier Methoden, eine leicht modifizierte PCP-SAFT (PC-SAFTP2), VTTPR4P-CRS, PSRK und COSMO-RS, überprüft. Die PSRK-Methode liefert die besten Ergebnisse im Vergleich zu allen anderen Methoden. Aber, diese Methode benötigt Gruppe-Interaktion parameter die nicht für alle Systeme verfügbar sind. In diesem fällen, ist die PC-SAFTP2 Methode wird für die Berechnung der Henry-Konstante zu bevorzugen.