

Bericht für die Max-Buchner-Forschungstiftung

Kennziffer: 3673
Antragsteller: Dr.-Ing. Patrick Zimmermann
Einrichtung: Technische Universität Graz
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Inffeldgasse 25C, 8010 Graz

Publikationen im Projekt:

[1] P. Zimmermann, Chem. Eng. Sci., in preparation.

Nichtlokale Dichtefunktionaltheorie für Isomere

1. Einleitung

Die verfahrenstechnische Auftrennung von Isomer-Gemischen, die zum Beispiel als Produkt einer Reaktion auftreten können stellt wegen der ähnlichen Stoffeigenschaften der Isomere eine große Herausforderung dar.. Eine Auftrennung per Destillation oder Extraktion ist wegen der ähnlichen Stoffeigenschaften nicht möglich. Neben der Kristallisation ist die Adsorption ein Verfahren das diese Auftrennung ermöglicht. Für die Auslegung und Optimierung eines auf Adsorption basierenden Verfahrens werden Adsorptionsisothermen und Durchbruchkurven benötigt. Die experimentelle Bestimmung dieser ist aber häufig durch die mangelnde kommerzielle Verfügbarkeit der reinen Isomere erschwert oder nicht möglich. Ziel dieses Projekts war daher die Entwicklung eines Modells, welches zur Vorhersage der Adsorptionsisothermen herangezogen werden kann und gleichzeitig als Basis für die spätere Entwicklung einer dynamischen Theorie zur Berechnung von Durchbruchkurven dient. Dazu wurde die Dichtefunktionaltheorie [1] (DFT) mit der Lattice-Cluster-Theorie [2,3] LCT kombiniert. . Mit dem in diesem Projekt verfolgten Ansatz können sowohl die Oberflächenspannungen der homologen Reihe als auch derer binärer Mischungen quantitativ vorhergesagt werden. Die Oberflächenspannungen

der Isomere lassen sich qualitativ vorhersagen. Unter Berücksichtigung eines externen Potentials lassen sich in der Folge die Adsorptionsisothermen beschreiben.

2. Theorie

Ursprünglich für Polymere entwickelt [2], ist die LCT unter Beibehaltung der an lineare Stoffe angepassten Parameter für die Gitterplatzgröße und die Wechselwirkungsenergie in der Lage die Stoffeigenschaften verzweigter Moleküle durch die Änderung von Architekturparametern vorherzusagen [2,3]. Die Dichtefunktionaltheorie ermöglicht unter Verwendung eines geeigneten thermodynamischen Modells die orts aufgelöste Beschreibung von fluiden Grenzflächen oder von Fluiden in porösen Medien. Die Dichteverläufe werden dabei durch Minimierung des großen thermodynamischen Potentials berechnet. Hierbei kann das thermodynamische Modell auf Basis der lokalen Dichte (local density approach - LDA) oder einer aus der Umgebung gewichteten Dichte ausgewertet werden [4] (weighted density approach - WDA). Da der LDA zu Sprüngen in der Nähe des Phasenübergangs von der Flüssigkeit zum Dampf führt [5] wurde die LCT in diesem Projekt mit einem gewichteten Dichteanatz [6] (WDA) kombiniert. Als Gewichtsfunktion wurde die Normalverteilung angenommen, für deren Varianz eine Temperaturabhängigkeit angesetzt wurde. Der

Ausdruck für die Varianz wurde dabei an experimentelle Oberflächenspannungen [7,8,1] von n-Pentan angepasst und für alle weiteren untersuchten Stoffe konstant gehalten. Um die Adsorption zu beschreiben wurden die Parameter des Lennard-Jones Potentials als externes Potential an Monte-Carlo Simulationen für n-Pentan [9] angepasst und für iso-Pentan qualitativ vorhergesagt. Auf dieser Basis konnte auch das Adsorptionsverhalten des binären Systems bestimmt werden.

2. Ergebnisse

Der erste Schritt besteht in der Anpassung des Parameters des WDA, der die Breite des Fensters über welches die Dichte gemittelt, bestimmt. Die Parameter der LCT sind aus der Literatur bereits bekannt [3]. Die Varianz der Normalverteilung wurde mit $\psi^2 = \frac{\psi_0}{T}$ angesetzt und der Parameter ψ_0 an experimentelle Oberflächenspannungen von n-Pentan angepasst (Abb. 1). Mit der Theorie kann in der Folge die Oberflächenspannung für weitere Temperaturen berechnet werden, wobei sich eine sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment ergibt.

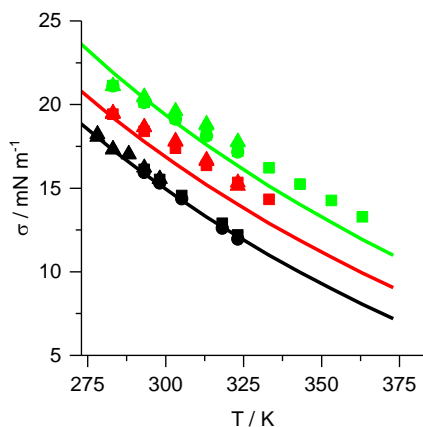


Abbildung 1: Oberflächenspannungen von n-Pentan (schwarz), n-Hexan (rot) und n-Heptan (grün); Linien: LCT+DFT mit WDA [1]; Vierecke [7], Kreise [8] und Dreiecke [1]: experimentelle Daten.

Durch Änderung der anhand der Molekülstruktur abzählbaren Architekturparameter der LCT können darüber hinaus die Oberflächenspannungen für n-Hexan und n-Heptan quantitativ gut vorhergesagt werden (Abb. 1). Eine alleinige Änderung der

Architekturparameter ermöglicht Vorhersage der Oberflächenspannungen der Isomere. Diese Vorhersage ist jedoch im Fall der Pentane qualitativ, da die LCT den Einfluss der Molekülstruktur bei kleinen Moleküle nur unzureichend vorhersagen kann (Abb. 2). Durch die Berücksichtigung weiterer Terme innerhalb der LCT kann die Vorhersagequalität für kleine Moleküle jedoch verbessert werden [3].

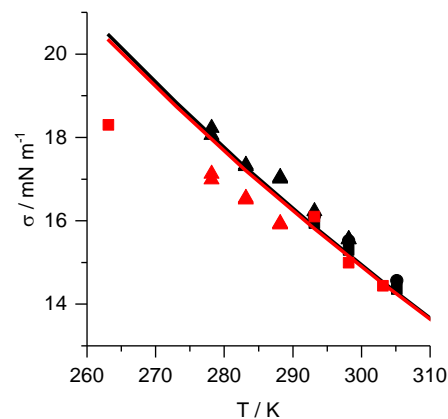


Abbildung 2: Oberflächenspannungen von n-Pentan (schwarz) und iso-Pentan (rot); Linien: LCT+DFT mit WDA [1]; Vierecke [7], Kreise [8], Dreiecke [1]: experimentelle Daten.

Werden größere Moleküle wie zum Beispiel Oktan angenommen, verbessert sich die Vorhersagequalität hinsichtlich des Abstandes zwischen den Isomeren erheblich (Abb. 3).

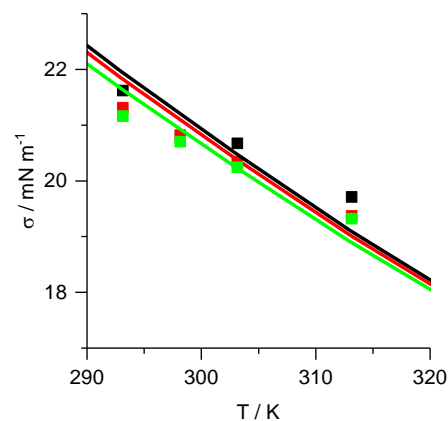


Abbildung 3: Oberflächenspannungen von n-Oktan (schwarz), 3-Methylheptan (rot) und 2,3,4-Trimethylpentan; Linien: LCT+DFT mit WDA [1]; Symbole: Experimente [7].

Da die Temperaturabhängigkeit lediglich an das n-Pentan angepasst wurde, wird der Temperaturverlauf jedoch nur qualitativ abgebildet. Mit dieser gegebenen

Parametrierung lassen sich auch die Oberflächenspannungen von binären Alkan-Gemischen quantitativ vorhersagen. Abbildung 4 zeigt die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration in der Flüssigphase des Systems n-Pentan + n-Heptan bei zwei verschiedenen Temperaturen als reine Vorhersage, die in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Werten ist.

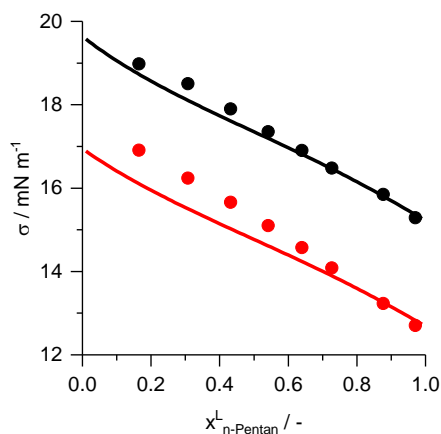


Abbildung 4: Oberflächenspannungen einer n-Pentan + n-Heptan Mischung bei 298 K (schwarz) und 318 K (rot); Linien: LCT+DFT mit WDA [1] und Symbole: Experimente [8].

Durch die vorherigen Schritte lässt sich mit der entwickelten Theorie das Gleichgewicht und die fluide Grenzfläche gut beschreiben. Befindet sich ein Fluid in einer Pore so wirken von deren Wänden Kräfte auf das Fluid die zur Adsorption führen können. Diese Kräfte können durch externe Potentiale beschrieben werden. Unter der Annahme einer Schlitzpore und nach Anpassung der Parameter des externen Potentials an eine bekannte Adsorptionsisotherme [9], können durch die in diesem Projekt entwickelte Theorie die Adsorptionsisothermen der Isomere ohne weitere Anpassungen vorhergesagt werden. Im Fall der Pentan-Adsorption funktioniert die Vorhersage der Adsorption des Iso-Pentans auf Basis der n-Pentan Parametrierung sehr gut (Abb. 5). Das lineare n-Pentan adsorbiert bei niedrigeren Drücken als das iso-Pentan, was auf sterische Hindernisse des iso-Pentans zum Eindringen in die Pore zurückzuführen ist. Auf der Basis der Reinstoffadsorption kann nun auch die Adsorption eines binären Gemisches vorhergesagt werden (Abb. 6). Leider können dazu in

der Literatur weder Monte-Carlo Simulationen noch andere Daten gefunden werden. Lediglich für ternäre Daten wurden in der Literatur Monte-Carlo Simulationen durchgeführt [9]. Aus diesen Daten folgt jedoch, dass das lineare Pentane in Mischung mit iso- und neo-Pentan zunächst adsorbiert, worauf das iso-Pentan folgt. Es wurde auch gezeigt, dass n-Pentan bei Sättigung eine höhere Dichte in der Pore aufweist als die Isomere [9]. Abbildung 6 zeigt die Vorhersage der Adsorption eines äquimolaren n-Pentan + iso-Pentan Gemisches mittels DFT+LCT und es wird deutlich, dass n-Pentan präferiert adsorbiert und im Einklang mit Erkenntnissen der Monte-Carlo Simulation [9] auch bei Sättigung eine höhere Dichte aufweist.

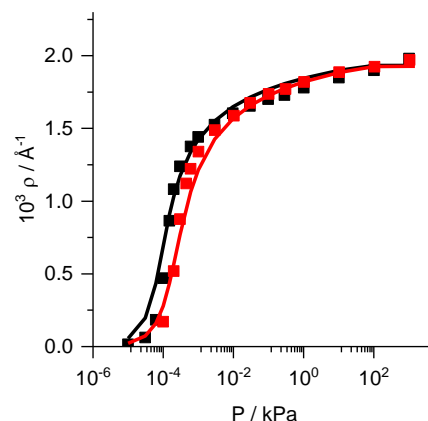


Abbildung 5: Vergleich der Adsorptionsisothermen von n-Pentan (schwarz) und iso-Pentan (rot) bei 300 K; Linien: LCT+DFT mit WDA [1]; Symbole: Monte-Carlo Simulation [9].

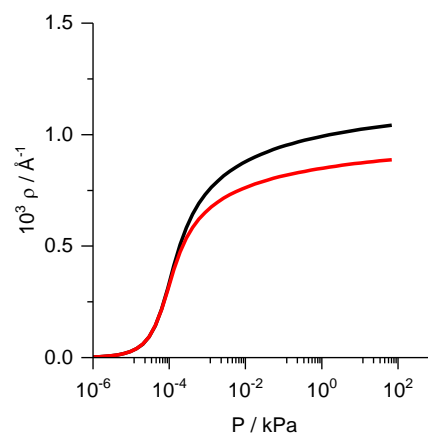


Abbildung 6: Mittels LCT+DFT mit WDA vorhergesagte Adsorptionsisothermen eines äquimolaren n-Pentan (schwarz) + iso-Pentan (rot) Gemisches bei 300 K.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Zur Vorhersage der Adsorptionsisothermen von Isomeren ist ein Modell auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und der Lattice-Cluster-Theorie (LCT) mit einem gewichteten Dichteansatz (WDA) entwickelt worden. Während mittels DFT die ortsaufgelöste Dichte eines Fluides modelliert werden kann, berücksichtigt die LCT Einflüsse der molekularen Architektur. Experimentelle Oberflächenspannungen eines linearen Alkans (n-Pentan) wurden zur Parametrierung des WDA verwendet und die Oberflächenspannungen weiterer linearer Alkane und Isomere vorhergesagt. Um Adsorptionsisothermen zu bestimmen, wurde eine Schlitzpore angenommen und die Parameter des externen Potentials an die

Adsorptionsisotherme eines linearen Moleküls angepasst. Durch Änderung der anhand der Molekülstruktur abzählbaren LCT-Architekturparameter konnten die Adsorptionsisothermen von Isomeren vorhergesagt werden. In zukünftigen Arbeiten können darauf aufbauend Theorien zur dynamischen Beschreibung der Adsorption entwickelt werden, da aufgrund des WDAs im Kontrast zum lokalen Ansatz keine Sprünge in der ortsaufgelösten Dichte mehr vorkommen. Um die Theorie der Adsorption von Mischungen zu verifizieren ist darüber hinaus eine Erweiterung auf ternäre Gemische wünschenswert.

Literatur

- [1] C. Ebner, W.F. Saam, D. Stroud, Phys. Rev. A. 14(6) (1976), 2264-2273.
- [2] K.F. Freed, J. Phys. A: Math. Gen. 18 (1985), 871-887.
- [3] P. Zimmermann, C. Walowski, S. Enders, J. Chem. Phys. 148(9) (2018), 094103.
- [4] P. Tarazona, R. Evans, Mol. Phys. 52(4) (1984), 847-857.
- [5] P. Zimmermann, T. Goetsch, T. Zeiner, S. Enders, Mol. Phys. 9(12) (2017), 1389-1407.
- [6] E. Sauer, J. Groß, Ind. Eng. Chem. Res. 56(14) (2017), 4119-4135.
- [7] J. Jasper, J. Phys. Chem. Ref. Data 1(4) (1972), 841-948.
- [8] M. Mohsen-Nia, H. Rasa, S.F.Naghbi, J. Chem. Thermodyn. 42 (2010), 110-113.
- [9] J. Jiang, S.I. Sandler, M. Schenk, B. Smit, Phys. Rev. B 72 (2005), 045447.