

SkaSim – Skalierbare HPC-Software für molekulare Simulationen in der chemischen Industrie

Jadran Vrabec^{1,*}, Martin Bernreuther², Hans-Joachim Bungartz³, Wei-Lin Chen⁴, Wilfried Cordes⁵, Robin Fingerhut¹, Colin W. Glass², Jürgen Gmehling⁵, René Hamburger⁶, Manfred Heilig⁷, Mattias Heinen¹, Martin T. Horsch⁸, Chieh-Ming Hsieh⁹, Marco Hülsmann^{10,11}, Philip Jäger¹², Peter Klein⁶, Sandra Knauer¹², Thorsten Köddermann^{10,11}, Andreas Köster¹, Kai Langenbach⁸, Shiang-Tai Lin⁴, Philipp Neumann¹³, Jürgen Rarey⁵, Dirk Reith^{10,11}, Gábor Rutkai¹, Michael Schappals⁸, Martin Schenk¹⁰, Andre Schedemann⁵, Mandes Schönherr¹³, Steffen Seckler³, Simon Stephan⁸, Katrin Stöbener⁶, Nikola Tchipev³, Amer Wafai², Stephan Werth⁸, Hans Hasse⁸

Der vorliegende Übersichtsartikel berichtet über Fortschritte in der molekularen Modellierung und Simulation mittels massiv-paralleler Hoch- und Höchstleistungsrechner (HPC). Im SkaSim-Projekt arbeiteten dazu Partner aus der HPC-Community mit Anwendern aus Wissenschaft und Industrie zusammen. Ziel dabei war es mittels HPC-Methoden die Vorhersage von thermodynamischen Stoffdaten in Bezug auf Effizienz, Qualität und Zuverlässigkeit weiter zu optimieren. In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Themen bearbeitet: Atomistische Simulation der homogenen Gasblasenbildung, Oberflächenspannung klassischer Fluide und ionischer Flüssigkeiten, Multikriterielle Optimierung molekularer Modelle, Weiterentwicklung der Simulationscodes *ls1 mardyn* und *ms2*, atomistische Simulation von Gastrennprozessen, molekulare Membran-Strukturgeneratoren, Transportwiderstände und gemischttypenspezifische Bewertung prädiktiver Stoffdatenmodelle.

Schlagwörter: Thermodynamische Stoffdaten, Molekulare Simulation, Molekulardynamik, Monte-Carlo

¹ Universität Paderborn, Lehrstuhl für Thermodynamik und Energietechnik, Warburger Str. 100, 33098 Paderborn, Deutschland.

² HLRS Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart, Nobelstraße 19, 70569 Stuttgart, Deutschland.

³ Technische Universität München, Institut für Informatik, Boltzmannstraße 3, 85748 Garching, Deutschland.

⁴ National Taiwan University, Department of Chemical Engineering, No. 1, Section 4, Roosevelt Rd, 10617 Taipei City, Taiwan.

⁵ DDBST GmbH, Marie-Curie-Straße 10, 26129 Oldenburg, Deutschland.

⁶ Fraunhofer-Institut für Techno- und Wirtschaftsmathematik ITWM, Fraunhofer-Platz 1, 67663 Kaiserslautern, Deutschland.

⁷ BASF SE, Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen/Rhein, Deutschland.

⁸ Technische Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik, Erwin-Schrödinger-Straße 44, 67663 Kaiserslautern, Deutschland.

⁹ National Central University, Department of Chemical & Material Engineering, No. 300, Zhongda Road, 320 Taoyuan City, Taiwan.

¹⁰ Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Fachbereich Elektrotechnik, Maschinenbau und Technikjournalismus, Grantham-Allee 20, 53757 Sankt Augustin, Deutschland.

¹¹ Fraunhofer-Institut für Algorithmen und Wissenschaftliches Rechnen SCAI, Schloss Birlinghoven, 53757 Sankt Augustin, Deutschland.

¹² Eurotechnica GmbH, An den Stücken 55, 22941 Bargteheide, Deutschland.

¹³ CRAY Inc. Germany, Nobelstr. 19, 70569 Stuttgart, Deutschland.

SkaSim – Scalable HPC Software for Molecular Simulation in the Chemical Industry

This article outlines advances in molecular modeling and simulation using massively parallel high-performance computers (HPC). In the SkaSim project, partners from the HPC community collaborated with users from science and industry. The aim was to optimize the prediction of thermodynamic substance data in terms of efficiency, quality and reliability using HPC methods. In this context, various topics were dealt with: atomistic simulation of homogeneous gas bubble formation, surface tension of classical fluids and ionic liquids, multicriteria optimization of molecular models, the development of the molecular simulation codes *ls1 mardyn* and *ms2*, atomistic simulation of gas separation processes, molecular membrane structure generators, transport resistors and the evaluation of predictive property data models based on specific mixture types.

Keywords: Thermodynamic data, Molecular Simulation, Molecular dynamics, Monte-Carlo

1 Einleitung

Die wirtschaftliche und ökologische Bedeutung der genauen Kenntnis thermodynamischer Stoffdaten wie Phasengleichgewichte, Oberflächenspannung oder Transportgrößen fluider Reinstoffe und Gemische ist immens. Zuverlässige Stoffdaten sind die Grundlage der Entwicklung und Verbesserung von Produktionsprozessen in der chemischen Industrie und werden darüber hinaus in zahlreichen anderen Feldern benötigt, z.B. bei der Entwicklung neuer Technologien der Energiespeicherung und -wandlung.

Aufgrund ihrer starken physikalischen Basis hat die molekulare Modellierung und Simulation eine große Vorhersagekraft und liefert ausgezeichnete Stoffdaten. Dadurch lässt sich der Umfang der benötigten Experimentaldaten erheblich reduzieren; so reichen wenige Datenpunkte um die molekularen Modelle zu parametrieren, die wiederum ein breites Spektrum thermodynamischer Eigenschaften über einen weiten Zustandsbereich vorhersagen können [1,2]. Auch durch die intelligente simulationsgestützte Regelung von Anlagen lassen sich Einsparpotentiale realisieren, sofern die Genauigkeit der Modelle und der Simulationsergebnisse bekannt ist und den quantitativen Anforderungen der Ingenieurpraxis genügt [3,4].

Das massiv-parallele Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HPC) ist eine wesentliche Antriebskraft für die Weiterentwicklung und die praktische Nutzung molekularer Methoden. Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) veröffentlichte am 29. Oktober 2007 eine Bekanntmachung, die den Grundstein einer langjährigen Förderung rund um das strategische Thema HPC legte. Diese Ausschreibung bezog sich auf „HPC-Software für skalierbare Parallelrechner“, war im Förderprogramm „IKT 2020 – Forschung für Innovationen“ verankert und ist als HPC-1-Call bekannt. Darin wurden von 2008 bis 2012 insgesamt 14 Projekte im Umfang von ca. 18 Millionen Euro gefördert. Der nachhaltige Erfolg dieser Projekte führte zu einer Reihe nachgelagerter Ausschreibungen, HPC-Calls 2 bis 5. Beim jüngst abgeschlossenen HPC-3-Call lautete das Thema „Anwendungsorientierte HPC-Software für skalierbare Parallelrechner“, in dessen Rahmen neun Projekte im Umfang von ca. 11 Millionen Euro gefördert wurden. Darunter befand sich das Projekt „SkaSim – Skalierbare HPC-Software für molekulare Simulationen in der chemischen Industrie“, über das im vorliegenden Artikel eine Übersicht gegeben wird. Weitere Schwerpunkte des HPC-3-Calls waren Software für den Betrieb von Hochleistungsrechnern (vier Projekte) und die Energieeffizienz von Rechenzentren (drei Projekte), sowie ein Projekt zur CFD-Simulation. Arbeiten im Rahmen der HPC-Calls 4 und 5 finden derzeit noch statt, wobei in beiden insgesamt 16 Projekte gefördert werden. Diese Reihe von HPC-Calls hat die Forschungslandschaft rund um das Höchstleistungsrechnen in Deutschland durch mehr als 50 Projekte mit einem Volumen von ca. 60 Millionen Euro maßgeblich geprägt.

Im Projekt SkaSim arbeiteten Partner aus der HPC-Community mit Anwendern aus Wissenschaft und Industrie zusammen. Das Bundesrechenzentrum HLRS, das in Stuttgart den Cray-Petaflop-Rechner Hazel Hen betreibt, leitete die Erforschung höchstskalierender molekularer Simulation. Beteiligt waren ferner ein ausgewiesener Lehrstuhl der TU München aus dem Bereich des wissenschaftlichen Rechnens, eine forschungsstarke Fachhochschule aus dem Raum Bonn und jeweils ein Lehrstuhl aus den Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Kaiserslautern und der Universität Paderborn, die mit ihren langjährigen Arbeiten das Gebiet der anwendungsorientierten molekularen Simulation in Deutschland entscheidend mit geprägt haben. Als weitere Forschungseinrichtungen beteiligten sich die Fraunhofer-Institute ITWM in Kaiserslautern und SCAI in St. Augustin an SkaSim. Die Industriepartner kamen sowohl von der HPC-Seite, vertreten durch den Supercomputerhersteller Cray, als auch aus der deutschen chemischen Industrie: BASF, DDBST und Eurotechnica. Für die Industriepartner sind thermodynamische Stoffeigenschaften von hoher Bedeutung. Daher sind sie zunehmend daran interessiert, experimentelle Arbeiten mit modernen Simulationsmethoden zu kombinieren. Eurotechnica ist als KMU auf die Zulieferung von Stoffdaten und Methoden für deren Ermittlung spezialisiert. DDBST ist das führende Unternehmen an der Schnittstelle von Stoffdatenbanken und Stoffdatenabschätzung für industrielle Anwendungen. Das Projekt SkaSim begann im Juli 2013 und endete im Juni 2016, umfasste ein rundes Dutzend Partner und verfügte über ein Budget von über 2 Millionen Euro.

Im Umfang, in dem die chemische Industrie verlässliche Stoffdaten benötigt, sind „Experimente nicht möglich, zu zeitaufwändig oder zu teuer“ [5], was genau im Fokus des HPC-3-Calls stand. Hauptziel des SkaSim-Projekts war

daher die „Steigerung von Effizienz, Qualität und Zuverlässigkeit der mit Hoch- und Höchstleistungsrechnern erzielbaren Ergebnisse“ [5]. Sowohl was die Modellqualität und die Simulationsmethodik als auch ihre Implementierung betrifft, konnten maßgebliche Fortschritte erreicht werden. Die im vorliegenden Übersichtsartikel vorgestellten Ergebnisse von SkaSim sind thematisch eng miteinander verknüpft und werden in Anlehnung an die bearbeiteten verfahrenstechnischen Schwerpunkte diskutiert.

2 Massiv-parallele Molekulardynamik-Simulation der Gasblasenbildung

In Kooperation mit dem Industriepartner BASF wurden insbesondere die molekulare Simulation der Gasblasenbildung in metastabilen Flüssigkeiten und die molekulare Modellierung der Oberflächenspannung betrachtet. Mit dem Programm *ls1 mardyn* [6] wurden hochskalierbare Molekulardynamik-Simulationen (MD) der Gasblasenbildung durch homogene Nukleation in metastabilen Flüssigkeiten durchgeführt. Dabei wurde die Bildung von CO₂-Gasblasen analysiert; eine zuverlässige modellgestützte Regelung solcher Nukleationsvorgänge ist insbesondere für die Produktion von Schaumstoffen von Interesse [7,8]. MD-Simulationen mit bis zu 10⁸ Wechselwirkungszentren wurden bei Temperaturen von 220 und 280 K durchgeführt, und die Entwicklung der Gasblasenpopulation analysiert (Abb. 1). Im Vergleich zur klassischen Nukleationstheorie (CNT) nach Blander und Katz [9] zeigt sich, dass die CNT die Nukleationsrate in reinem metastabilen flüssigen CO₂ bei niedrigen Temperaturen etwa um einen Faktor 10³ unterschätzt, bei hohen Temperaturen dagegen etwa um einen Faktor 10³ überschätzt [10].

Eine einfache Korrektur der CNT, etwa alleine durch Annahme einer größenabhängigen Oberflächenspannung, genügt daher nicht [10,11]. Vorhersagen sind in Verbindung mit der Dichtegradiententheorie [7,12] und der PC-SAFT-Zustandsgleichung [7,13] möglich, wenn der kinetische Beitrag zur Nukleationsrate an die Ergebnisse der vorliegenden MD-Simulationen angepasst wird [10,14]. Aus dieser Verbindung von Dichtegradiententheorie, molekularer Zustandsgleichung und molekularer Simulation konnte in SkaSim eine hybride Nukleationstheorie als neuartiger theoretischer Ansatz entwickelt werden [10].

3 Molekulare Simulation der Oberflächenspannung realer Fluide

Für ausgewählte industrierelevante Gemische wurde die Oberflächenspannung sowie die innere nanoskopische Struktur der Phasengrenze untersucht. Da die Oberflächenspannung die Nukleationsrate exponentiell beeinflusst [9], ist es entscheidend, sie auf der Modellebene möglichst genau wiederzugeben und die verbleibenden Unsicherheiten zuverlässig zu quantifizieren. Die innere Struktur der Phasengrenze kann sich durch Anreicherungseffekte nichttrivial auf den Wärme- und Stoffübergang in Nichtgleichgewichten auswirken. Bei den mit dem Industriepartner BASF als vorrangig relevant identifizierten Systemen handelte es sich um Gemische von Kohlenstoffdioxid, Chlorwasserstoff und Toluol; sowohl das ternäre System als auch die binären Randsysteme wurden betrachtet. Molekulare Modelle für die Reinstoffe waren aus Vorarbeiten verfügbar. Noch nicht verfügbare Modellparameter für die ungleiche Wechselwirkung wurden an je einen experimentellen Wert der Henry-Konstante angepasst [15].

Neben der MD-Simulation wurde auch hier die Dichtegradiententheorie in Kombination mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung [7] als zusätzliche Modellierungsebene eingesetzt. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen gut miteinander überein und stützen sich dadurch gegenseitig [15]. Auf dieser Grundlage kann die Oberflächenspannung der Gemische belastbar vorhergesagt werden. Eine signifikante Anreicherung an der Phasengrenze (Abb. 2) ergibt sich sowohl für CO₂ als auch HCl in Gemischen mit Toluol [15].

4 Multikriterielle Optimierung molekularer Modelle einfacher Fluide

Ansätze für die quantitativ zuverlässige multikriterielle Optimierung molekularer Modelle, speziell zur hochgenauen Simulation der Oberflächenspannung, wurden im Rahmen des SkaSim-Projekts zunächst am Beispiel des Lennard-

Jones-Fluids (mit zwei Modellparametern) etabliert [16] und anschließend auf das Mie-6-Modell (mit drei Parametern) sowie die Modellklasse 2CLJQ (mit vier Parametern) verallgemeinert [17,18]. Dem liegt eine hochparallele Vorgehensweise zugrunde, da die Oberflächenspannung im gesamten relevanten Bereich des Parameterraums mehrerer Modellklassen hierbei zunächst durch eine große Zahl nebenläufiger Einzelsimulationen mit dem Code *ls1 mardyn* erfasst und auf dieser Grundlage korreliert wurde [19,20].

Die Oberflächenspannung von CO₂ war für die Kooperation mit dem Industriepartner BASF im Rahmen des SkaSim-Projekts von besonderem Interesse. Die Mengen der rationalen Kompromisse zwischen der Genauigkeit für Eigenschaften des homogenen Fluids und der Genauigkeit für Grenzflächeneigenschaften wurden daher für die Modellierung von CO₂ durch Mie-6-Kraftfelder [18] bzw. 2CLJQ-Kraftfelder [18,19,21] vollständig charakterisiert und durch die jeweiligen Pareto-Fronten wiedergegeben. Für den mehrdimensionalen Fall wurde eine zweidimensionale Darstellungsform durch selbstorganisierte Patchplots (Abb. 3) entwickelt [17]. Es wurde gezeigt, dass im Vergleich zu den aus der Literatur verfügbaren Kraftfeldern, die die Oberflächenspannung im Schnitt um etwa 20% überschätzen [20,22], deutliche Verbesserungen erzielt werden können. Eine gezielte Optimierung molekularer Modelle im Hinblick auf einen bestimmten Anwendungsfall kann auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse nach Bedarf innerhalb weniger Minuten erfolgen [16,17], wodurch sich die Ausgangsposition für einen Einsatz der molekularen Simulation als Standardtechnik im industriellen und industrienahen Umfeld weiter verbessert hat.

5 Weiterentwicklung der Simulationscodes *ls1 mardyn* und *ms2*

Zwei für das Projekt zentrale Software Pakete sind die Codes *ls1 mardyn* und *ms2*, die gemeinsam von mehreren der Projektpartnern entwickelt werden und für akademische Nutzer frei verfügbar sind. Diese Codes wurden in SkaSim sowohl als Werkzeuge eingesetzt, als auch gezielt weiterentwickelt.

Für dispersiv und polar wechselwirkende molekulare Modelle mit mehreren Wechselwirkungszentren wurde der langreichweitige Korrekturterm für den Fall einer planaren Grenzfläche in *ls1 mardyn* optimiert [21,23]. Durch eine Kombination der Integration über das Dichteprofil normal zur Grenzfläche nach Janeček [24] mit einer Winkelmitelung über die Orientierung der Moleküle nach Lustig [25] kann die planare Oberflächenspannung selbst dann noch mit hoher Genauigkeit berechnet werden, wenn der Abschneideradius auf bis zu 1 nm gesenkt wird [21], vgl. Abb. 4. Hierdurch lässt sich eine deutliche rechentechnische Effizienzsteigerung erzielen. Weitere Optimierungen von *ls1 mardyn* umfassten innovative Algorithmen zur Shared-Memory-Parallelisierung [26] und Lastverteilung [27], um aktuellste heterogene Großrechnerarchitekturen zu unterstützen.

Der Code *ms2* [28] wurde um Simulationsmethoden unter Berücksichtigung innerer Freiheitsgrade erweitert, u.a. um die Integration der Bewegungsgleichungen bei gezielter Ausschaltung thermodynamisch unbedeutender Vibrationsfreiheitsgrade mit den Methoden SHAKE [29] und QShake [30]. MD-Simulationen molekularer Modelle mit inneren Freiheitsgrade können auf diesem Weg mit einem vergleichbaren Integrationszeitschritt wie für starre Modelle durchgeführt werden – in der Größenordnung von Femtosekunden (fs). Das Skalierungsverhalten wird durch die neuen Features nicht beeinträchtigt. Für die simulative Berechnung des chemischen Potentials wurde die thermodynamische Integration über einen Ordnungsparameter $0 \leq \lambda \leq 1$ implementiert [31]; dieser Parameter skaliert nichtlinear das Wechselwirkungspotential eines neu einzusetzenden Moleküls. Dadurch können Phasengleichgewichte erstmals auch für vergleichsweise große Moleküle in sehr dichten Flüssigkeiten mit der Grand Equilibrium Methode simuliert werden. Ein wesentlicher Schritt zur Entwicklung molekularer Modelle mit inneren Freiheitsgraden auf dem gleichen quantitativ zuverlässigen Niveau, das zuvor nur für starre molekulare Modelle erreichbar war, ist damit bewältigt.

6 Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten im Kontakt mit Gasen bei hohem Druck

Das Bestreben nach Leistungssteigerung und Erhöhung der Effizienz breitet sich in allen Industriezweigen aus. So wird z.B. in der Energieversorgungskette nicht nur die Rohstoffgewinnung von Erdöl und Erdgas durch das

Ausbeuten von nahezu erschöpften Quellen, sondern auch die chemische Speicherung der erzeugten Energie durch die Nutzung von anthropogenem Kohlendioxid und Wasserstoff vorangetrieben. Dabei wird in Prozessbedingungen weit ab von atmosphärischen Temperaturen und Drücken vorgedrungen, die auf Grund der damit verbundenen technologischen Risiken gründlich untersucht werden müssen, bevor sie in die industrielle Praxis integriert werden können. Hierzu müssen z.B. Stoffeigenschaften von ionischen Flüssigkeiten (IL) in Kontakt mit Gasmischungen unter extremen Bedingungen bestimmt werden.

Die Verbindung zwischen Experiment und MD-Simulation ermöglicht für kommerzielle Stoffdatenlieferanten eine optimierte und standardisierbare Dienstleistung für ein breites Anwendungsspektrum. Beispielhaft wurden in SkaSim Stoffdaten von zwei IL in einer Gasatmosphäre durch Labormessungen ermittelt und parallel dazu mittels MD-Simulationen vorhergesagt:

- Dichte der reinen IL
- Grenzflächenspannung zwischen den IL und Kohlendioxid sowie Methan
- Sorption von Kohlendioxid sowie Methan in die IL
- Selbst-Diffusionskoeffizienten der Gase in der IL

Zur experimentellen Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen IL und den Gasen wurde die Methode des hängenden Tropfens (pendant drop) angewendet. Dabei wird am Ende einer Kapillare ein Tropfen erzeugt und aus der sich ergebenden Tropfenkontur die Grenzflächenspannung berechnet. Der Tropfen wurde von komprimiertem Gas umgeben, dessen Druck über einen Kompressor eingestellt werden kann (Abb. 5). Des Weiteren wurde die Dichte der reinen IL mit dem Biegeschwinger vermessen. Der Stofftransport wurde gravimetrisch unter Verwendung einer Magnetschwebewaage ermittelt, die nach dem Prinzip von Archimedes arbeitet. Durch Entkopplung der Analysewaage von der Messzelle über Magneten sind Messungen bei hohen Drücken möglich. Es wurde die Massenänderung der flüssigen Probe durch Einlösen von Gas über der Zeit erfasst.

In MD-Simulationen spielen Kraftfelder, welche die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen oder Atomgruppen beschreiben, eine zentrale Rolle. Kraftfelder für die IL mussten im Vorfeld optimiert, d.h. so parametrisiert werden, dass die Simulation Stoffdaten, wie z.B. Dichte und Selbst-Diffusionskoeffizienten, bei verschiedenen Temperaturen und Drücken gut wiedergibt. Hierzu wurde im Rahmen von SkaSim eine Optimierungssoftware aus Vorarbeiten [32] für hochparallele Anwendungen weiterentwickelt und eingesetzt. Sie enthält sowohl Algorithmen für eine globale Vorooptimierung als auch für eine anschließende lokale Feinjustierung und minimiert eine quadratische Fehlerfunktion zwischen simulierten und experimentellen Stoffdaten. Da Simulationen rechenintensiv sind, müssen effiziente und parallelisierbare numerische Optimierungsmethoden angewandt werden.

Sowohl der globale Vorooptimierer CoSMoS als auch die lokalen Optimierungspakete GROW und SpaGrOW wurden in eine neue generische modulare Programmstruktur integriert. Diese ermöglicht eine Parallelisierung über verschiedene Kraftfeldparametersätze. Simulationen verschiedener Stoffe und Ensembles zu verschiedenen Temperaturen und Drücken können nebenläufig stattfinden [33]. Ein Austausch des Optimierungsalgorithmus, des Optimierungsproblems und der zu minimierenden Zielfunktion sowie der Nebenbedingungen kann dank einer modularen Struktur leicht und schnell realisiert werden. Außerdem ist die Schnittstelle zu neuen Simulationstools einfach implementierbar. Die Programmstruktur ist objektorientiert und in vier Ebenen unterteilt: Generische Optimierung, Kraftfeldparametrisierung, Parallelisierung und Simulation. Die ersten beiden Ebenen beziehen sich auf allgemeine Optimierungsprobleme und können auf weitere nichtlineare restringierte Optimierungsprobleme angewendet werden. Die letzten beiden Ebenen beziehen sich konkret auf die Durchführung molekularer Simulationen zur Minimierung der Fehlerfunktion.

Im Rahmen von SkaSim wurden Kraftfelder für überkritisches CO₂ und verschiedene IL entwickelt, neben anderen industriell relevanten Stoffen wie fluorierte Alkohole und Lösungen von Erdalkalisalzen [34]. Am Beispiel CO₂ kann der Rechenaufwand gut veranschaulicht werden. Es wurden überkritische Dichten zu den Temperaturen 313 und 333

K sowie zu den Drücken 50, 70 und 100 bar optimiert. Während der Optimierung wurden jeweils sieben Parametersätze parallel evaluiert, was bei zwei Temperaturen und drei Drücken zu 42 nebenläufigen Simulationen pro Iteration führte. Da MD-Simulationen selbst ebenfalls parallelisierbar sind, konnten diese wiederum auf 32 Rechenkernen nebenläufig ausgeführt werden. Insgesamt kamen pro Iteration über 1 000 Rechenkerne gleichzeitig zum Einsatz, was die Notwendigkeit von HPC motiviert.

Im Falle der Kraftfeldparametrierung der IL wurden als Modelldaten Dichten und Selbst-Diffusionskoeffizienten bei drei Temperaturen verwendet und das resultierende Kraftfeld in Bezug auf die Scherviskosität bei anderen Temperaturen – sowohl im Reinstoff als auch in Lösung mit Wasser und Chloroform – evaluiert. Die mit dem Kraftfeld simulierte Scherviskosität wurde mit experimentellen Referenzdaten verglichen, wobei eine gute Übereinstimmung festgestellt werden konnte (Abb. 6).

Diese Kraftfelder bilden die notwendige Basis für den Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Stoffdaten, welche Relevanz für Eurotechnica in Bezug auf den Einsatz der MD-Simulation in der Praxis haben. Abb. 7 zeigt eine Konfiguration aus der MD-Simulation einer IL im Kontakt mit CO₂ bei 70 bar.

Es wurde u. a. die Grenzflächenspannung von IL gegen Methan sowie gegen CO₂ gemessen und berechnet, wobei die Ergebnisse sehr gut übereinstimmen. Des Weiteren wurde die druckabhängige Konzentration von CO₂ in der IL-Phase betrachtet. Laut MD-Simulation nimmt die Konzentration linear mit dem Druck zu bis der Taupunkt erreicht wird, ab dem die Konzentration langsamer ansteigt. Experimentell wurde ein Wert mit der Magnetschwebewaage bei 6 MPa und 298 K bestimmt, der sehr gut zu den vorhergesagten Werten passt [35]. Die Genauigkeit der Simulation ist ausreichend und die Möglichkeit, Eigenschaften zu simulieren, die mit erheblichem experimentellem Aufwand oder großen Unsicherheiten behaftet sind, wird in der Zukunft dazu führen, dass die MD-Simulation in der Praxis der Eurotechnica eingesetzt werden wird.

7 Simulation von Gastrennprozessen: von der Nanoskala zur Prozesssimulation

Erst in den letzten Jahrzehnten wurde die Gastrennung in industriellen Anwendungen ein wichtiger Prozessschritt; wissenschaftliche Untersuchungen in diesem Umfeld datieren allerdings zurück bis ins 19. Jahrhundert. Membranbasierte Trennprozesse spielten etwa in der Entwicklung und Validierung der Maxwellschen kinetischen Gastheorie eine herausragende Rolle. Heutige industrielle Anwendungen sind breit gefächert und finden sich in der Abtrennung von Kohlendioxid oder auch in der Aufreinigung von technischen Gasen.

Prädiktive Beschreibungen Membran-basierter Gastrennprozesse können als ein Musterbeispiel für Multiskalen-Modelle angesehen werden. Die Gastrennung zeichnet sich aus durch ein subtiles Geflecht von Abhängigkeiten zwischen der Wechselwirkung von Gasmolekülen auf der Nanoskala mit dem Polymer-Basismaterial, der Morphologie des Membranmaterials (insbesondere der Porengrößenverteilung) auf der Mikrometerskala bis hin zu Prozessen in industriellen Anlagen auf der Makroskala. In SkaSim wurden Methoden, Softwaretools und Simulations-Workflows weiterentwickelt um die Entwicklung von Membranen im Sinne des Computational Materials Engineering durch den Einsatz von HPC zu unterstützen.

Die Initialisierung molekularer Simulationen stellt eine große Herausforderung dar, wenn komplexe Szenarien und langsame oder seltene Vorgänge betrachtet werden. Aufgrund der kurzen Zeitschritten von etwa 1 fs können nur wenige Mikrosekunden simuliert werden. Deshalb sind molekulare Strukturmodell-Konstruktionen für die Initialisierung notwendig, die hinreichend nahe an realen molekularen Strukturen in thermodynamisch metastabilen Zuständen liegen. Dies gilt insbesondere für die hier untersuchten PVDF-Membranstrukturen, die in Realität durch Phasenübergänge auf der Zeitskala von Stunden hergestellt werden. Es müssen also alternative Ansätze gefunden werden, die metastabile Zustände von Polymermembranen atomistisch zu konstruieren.

Ein Ansatz Polymer-Membranen für molekulare Simulationen von Gastrennprozessen zu konstruieren basiert auf einer Monte-Carlo-Methode, die auf einfachen kubischen Gittern arbeitet. Mit Hilfe eines *self-avoiding random walk* [36] können Polymerketten stochastisch mit rechtwinkligen Bindungswinkeln erzeugt und nachträglich mit Hilfe einer MD-Simulation nachäquilibriert [37] werden. Dieser Ansatz wurde hier wesentlich weiter entwickelt: Das

kubische Gitter wurde ersetzt durch ein Diamantgitter, sodass der Zufallsprozess automatisch die korrekten Bindungswinkel für Polymerketten berücksichtigt [38]. Dies bewirkt, dass die nachträgliche dynamische Äquilibration schneller erfolgt, da sterische Effekte, die das Erreichen eines energetisch günstigen Zustands erschweren, deutlich reduziert werden. Die neue Methode berücksichtigt weiterhin die Florytheorie [39] für die End-zu-End-Distanz eines Polymermoleküls im Festkörper. Nach dieser ist der mittlere quadratische Abstand der Enden einer Polymerkette proportional zur Kettenlänge und dem Quadrat der Bindungslänge.

Das gewählte Basispolymer zur Membran-Herstellung, PVDF, kondensiert im realen Herstellungsprozess als gemischte Phase; unter typischen Randbedingungen sind ca. 55% Volumenanteil kristallin, ca. 45% amorph. Molekulare Simulationen eines solchen Zustands stellen allerdings eine besondere Herausforderung dar, da ein neuer Freiheitsgrad, die Kristallinität und deren Orientierung zur Membranoberfläche, korrekt abgebildet werden muss. Wie Abb. 8 zeigt, sind in der kristallinen Phase Kanäle „offen“, die zu einem Sieb-Effekt für die Gasmoleküle genutzt werden können, falls dichte Membranen ohne Poren hergestellt werden, sodass in der stochastischen Modellierung die kristallinen Phasen mit zu berücksichtigen sind. Dies geschieht durch Definition von Ausschlussvolumina, eine stochastische Besetzung von Positionen auf einem Diamantgitter und die nachträgliche Einfügung von kristallinem Material. Analog wurden Polymermembranmodelle mit Poren aufgebaut. In der dann nachfolgenden dynamischen Äquilibration hat sich herausgestellt, dass mit diesem Ansatz mechanisch stabile Polymerstrukturen mit atomistischer Auflösung in der Simulation dargestellt werden können. Es besteht des Weiteren die Möglichkeit die Oberfläche zu funktionalisieren.

Abb. 9 zeigt wie die Membranstruktur in der Initialisierung einer Gastrennungssimulation genutzt wird. Links der Membran wird in der Initialisierung der Gastrennungssimulation ein Gasgemisch aus HCl und einer fluorierten Komponente angesetzt. Ein Kolben (linker Rand der Simulation) stellt einen einstellbaren Druck sicher. Rechts der Membranstruktur war zunächst Vakuum, der rechte Kolben repräsentiert einen Druck nahe bei null [40]. Abb. 9 zeigt deutlich den Trennvorgang der beiden Gase unter dem angelegten äußeren Druck. Während links der Membran im Bereich hoher Drücke Konzentrationen von jeweils ca. 0.5 mol mol^{-1} vorliegen, sind rechts der Membran deutlich mehr HCl-Moleküle zu beobachten, sodass sich der gewünschte Trenneffekt auch einstellt. Der Vorteil dieser Simulation ist die direkte Beobachtbarkeit und Korrelation von nanoskaligen Membranparametern mit der Permeabilität. Mit Hilfe dieser Simulation konnten molekülspezifische Permeabilitäten simuliert werden, die als Funktion der Membran vorliegen. Diese material- und gasabhängigen Transportparameter bilden die Basis der nachfolgenden Prozesssimulation (Abb. 10).

10 Gemischttypenspezifische Bewertung prädiktiver Stoffdatenmodelle

Prädiktive Stoffdatenmodelle für das reale Verhalten flüssiger Gemische wie die Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC, PSRK oder VTPR sind für die Synthese und Auslegung chemischer Verfahren von großer Bedeutung. Mit der Verfügbarkeit leistungsfähiger Rechner können auch Methoden der Quantenchemie und der molekularen Simulation zur Stoffdatenabschätzung herangezogen werden. Für ihren Einsatz ist die Kenntnis der zu erwartenden Abweichungen der Modelle für die verschiedenen Einsatzbereiche von großer Bedeutung. Daher wurde ein Verfahren zur differenzierten chemischen Klassifizierung von Komponenten aus der Molekülstruktur mit Stofffamilien entwickelt. Für mehr als 17 000 Gemischttypen finden sich Daten zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (VLE) und weitere Stoffdaten in der Dortmunder Datenbank (DDB). Durch die gemischttypenspezifische Auswertung der Abweichungen zwischen Vorausberechnung und Experiment können dem Anwender die leistungsfähigsten Modelle für die im Prozess vorliegenden Gemischttypen empfohlen werden. Neben fast 390 000 VLE-Datenpunkten wurden auch ca. 90 000 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zur Überprüfung der Modelle herangezogen.

Bei computergestützten Modellierungsverfahren und Simulationsmethoden ist man in hohem Maße darauf angewiesen, die Gültigkeit der Grundannahmen der Simulationsrechnung für das betrachtete Stoffsystem sicherzustellen. Effektiv kann dies im Vergleich mit experimentellen Resultaten von vergleichbaren Systemen

überprüft werden, da sich ansonsten Abweichungen zur Realität ergeben können, die in vielen Fällen auch extrem groß sein können.

Dazu erfolgte die Implementierung zweier Versionen einer Abschätzmethode für das reale Verhalten flüssiger Mischungen: COSMO-SAC 2010 [41] und COSMO-SAC-dsp [42]. Diese Modelle wurden gemeinsam mit den Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und mod. UNIFAC anhand von mehr als 29 000 experimentellen Datenpunkten für den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (ACT) und ca. 140 000 VLE-Datenpunkten verifiziert, für die Modellrechnungen möglich waren. Im Gegensatz zu den gebräuchlichen Methoden erfordert COSMO-SAC aufwendige quantenchemische Rechnungen im Vorfeld der Anwendung. Bei DDBST wurden solche Rechnungen für 4 435 Stoffe durchgeführt, die mehrere Jahre CPU-Zeit auf Systemen mit 8 bis 16 parallelen Prozessen unter Verwendung einer semiempirischen Dichtefunktionaltheorie erforderten.

In Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen der Autoren der beide Modelle (Prof. Shiang-Tai Lin, NTU, Taiwan und Prof. Chieh-Ming Hsieh, NCU, Taiwan) erfolgte die endgültige Implementierung und Überprüfung von COSMO-SAC 2010 sowie COSMO-SAC-dsp in die DDB.

Abb. 11 zeigt typische globale Resultate des Tests anhand der VLE-Daten für 5 Methoden (UNIFAC [43], mod. UNIFAC [44], COSMO-SAC [45], COSMO-SAC 2010 [41] und COSMO-SAC-dsp (2013) [42]). Die Kurven beschreiben den Prozentsatz der Datensätze, für die eine relative Druckabweichung größer als der Abzissenwert gefunden wurde. So lag die Abweichung im Falle der Methode mod. UNIFAC (Do) bei nur 10% der Daten oberhalb von etwa 11%.

Summarische Vergleiche wie in der obigen Abbildung werden häufig zum Vergleich von Modellen herangezogen, sind allerdings für den Ingenieur bei der Auswahl der Methode nur begrenzt von Nutzen, da man daraus nur wenig auf die Abschätzgenauigkeit im Falle eines spezifischen Systems schließen kann. So erzielt man mit Hilfe des Raoultischen Gesetzes für ideale Mischungen im Falle von Gemischen einander sehr ähnlicher Verbindungen perfekte Resultate, obwohl es in der Abbildung oben das bei weitem schlechteste Modell wäre. Die Tatsache, dass das Raoultische Gesetz in der Praxis in einigen Fällen problemlos eingesetzt wird, liegt insbesondere daran, dass man auch ohne tiefgehende Chemiekennntnisse die Ähnlichkeit von Stoffen zumeist leicht erkennt.

Die Schlussfolgerung daraus ist, dass der Ingenieur die Anwendbarkeit einer Abschätzmethode für das spezifische Gemisch aufgrund der Resultate für vergleichbare Gemische beurteilen sollte. Neben der Aussage zur Anwendbarkeit beinhaltet die Kenntnis der Abweichung bei ähnlichen Gemischen noch einen weiteren Vorteil, da man davon ausgehen kann, dass die systematische Abweichung bei vergleichbaren (ähnlichen) Gemischen in etwa gleich groß ist. Dies erlaubt eine einfache empirische Korrektur des Abschätzergebnisses.

Aufgrund der Komplexität der chemischen Eigenschaften industriell verwendeter Komponenten eignet sich zur Aussage über die Ähnlichkeit zweier Stoffe (Zugehörigkeit zur gleichen Stofffamilie) kein einfacher Strukturvergleich.

In Vorarbeiten wurde zur Eingruppierung einer Komponente in Stofffamilien ein von Nannoolal *et al.* [46] entwickeltes Verfahren eingesetzt, das auf einer Liste von im Molekül enthaltenen Strukturgruppen und Strukturmerkmalen basiert. Die Liste der Strukturgruppen wurde einer Gruppenbeitragsmethode entnommen und verfügt nur über Gruppen für Moleküle, für die auch die abzuschätzenden Daten experimentell vorlagen. Dadurch ist diese Methode nur begrenzt für die Familienerkennung geeignet.

Im Rahmen des SkaSim-Projekts wurde deshalb eine erweiterte Gruppenliste mit 328 Gruppen erarbeitet, mit der 99.9% der Komponenten der DDB zerlegt werden können. Aus den im Molekül gefundenen Gruppen und Strukturmerkmalen kann auf die Zugehörigkeit zu 481 funktionellen Hauptfamilien sowie 377 Stofffamilien mit mehr als einer spezifischen funktionellen Gruppe geschlossen werden. Die Beziehung der Stofffamilien zueinander lässt sich zum Teil stoffklassenspezifisch durch eine Baumstruktur darstellen, bei der die Familien nach oben hin immer unspezifischer werden. Abb. 12 stellt dies am Beispiel der Carbonylverbindungen dar.

Tab. 1 zeigt die Temperaturabweichungen (VLE) für zwei Modelle und verschiedene Familienkombinationen. Auf der Grundlage systematischer Analysen wurden Darstellungen entwickelt, anhand derer sich die Qualität der

Methoden leichter erkennen lässt [47]. Abb. 13 zeigt die Temperaturabweichung von UNIFAC bei der Vorhersage von isobaren VLE.

Für den Anwender der Methode ist immer jeweils der Ausschnitt der Resultate relevant, der das bei ihm vorliegende Gemisch behandelt. Es ergibt sich der folgende Workflow:

1. Eingabe des Stoffsystems (Gemisch), für welches das Verhalten abgeschätzt werden soll.
2. Automatische ad-hoc Erkennung der Familienzugehörigkeit der beteiligten Komponenten aus der in der DDB gespeicherten Molekülstruktur und der gespeicherten Familiendefinitionen. Bei neuen Komponenten kann diese in einem grafischen Editor gezeichnet werden.
3. Zusammenstellung und Darstellung der Abweichungen der unterschiedlichen Modelle bei den relevanten Familienkombinationen.
4. Modellempfehlung mit Angabe der zu erwarteten Abweichung.

Die hier entwickelten Komponentenklassifizierungen ermöglichen vielfältige weitere Verbesserungen in verschiedenen Arbeitsabläufen.

11 Zusammenfassung

Die genaue Kenntnis thermodynamischer Stoffdaten wie Phasengleichgewichte, Oberflächenspannungen oder Transportgrößen ist von zentraler Bedeutung für die Entwicklung und Verbesserung von Industrieprozessen, wie z.B. die Energietechnik oder die chemischen Industrie. Die Auslegung und Optimierung von fluidbasierender Verfahren ist nur mit Kenntnis der Stoffdaten möglich. Die klassische Ermittlung erfolgt dabei experimentell. Dennoch sind trotz langjährigem Einsatz, häufig nur sehr wenig Stoffdaten vorhanden, da viele Experimente aus sicherheitsrelevanten Aspekten (toxisch, explosiv etc.) zu kritisch oder aufwendig sind. Eine Alternative zum klassischen Vorgehen bietet die molekulare Modellierung und Simulation, die aufgrund ihrer starken physikalischen Basis eine große Vorhersagekraft hat und ausgezeichnete Stoffdaten liefert. Mit der weiterhin exponentiell fortschreitenden Entwicklung von Rechnern stehen diese Methoden stark im Fokus, da sie den Umfang der benötigten Experimentaldaten erheblich reduzieren. Ein zentraler Punkt ist hierbei die Parametrierung molekularer Modelle, welche sich schon mit wenigen Datenpunkten realisieren lässt.

Das Projekt „SkaSim – Skalierbare HPC-Software für molekulare Simulationen in der chemischen Industrie“ hat gezeigt, dass sich massiv-parallele Hoch- und Höchstleistungsrechner für die praktische Nutzung von molekularen Simulationen hervorragend eignen. Zudem wurde hier wieder bestätigt, dass die molekulare Simulation und Modellierung ein verlässliches Vorgehen ist, um thermodynamische Stoffdaten in geringem Zeitaufwand zu prognostizieren. Dabei standen unterschiedliche Themen, wie z.B. die Erfassung von Gasblasenbildung in metastabilen Flüssigkeiten, die Vorhersage der Oberflächenspannung, die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten, Transportgrößen, multikriterielle Optimierung molekularer Modelle, Bewertung prädiktiver Stoffdatenmodelle etc., im Fokus. Ein wichtiger Aspekt war die Weiterentwicklung der Softwarepakete *ls1 mardyn* und *ms2*, welche auf massiv-parallele Rechnerarchitekturen abgestimmt sind, und sich bereits jetzt für den industriellen Einsatz eignen. Diese Softwarepakete sind für die akademische Nutzung frei verfügbar. Die „Steigerung von Effizienz, Qualität und Zuverlässigkeit der mit Hoch- und Höchstleistungsrechnern erzielbaren Ergebnisse“, das Hauptziel des SkaSim-Projekts, wurde erreicht und des Weiteren hat das Projekt erneut bestätigt, dass die Zusammenarbeit aus Wissenschaft und Industrie von großer Bedeutung ist. Nur durch die enge Kooperation der Projektpartner Bundesrechenzentrum HLRS, TU München, die Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg, TU Kaiserslautern, Universität Paderborn, Fraunhofer-Institute ITWM in Kaiserslautern und SCAI in St. Augustin, sowie der Supercomputerhersteller Cray, wie auch Partner aus der deutschen chemischen Industrie: BASF, DDBST und Eurotechnica, konnte das SkaSim-Projekt mit Erfolg abgeschlossen werden. Daher ist dieses Projekt auch eine wichtige Referenz für die Zusammenarbeit von Industrie und Wissenschaft, welche die zukünftigen Herausforderungen der chemischen Industrie und Energieversorgung bewerkstelligen muss.

Literatur

- [1] B. Eckl, J. Vrabec, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* **2008**, 274(1–2), 16–26.
- [2] J. C. Palmer, P. G. Debenedetti, *AIChE J.* **2015**, 61(2), 370–383.
- [3] H. Khajuria, E. N. Pistikopoulos, *AIChE J.* **2013**, 59(1), 120–131.
- [4] R. Oberdieck, N. A. Diangelakis, I. Nascu, M. M. Papathanasiou, M. Sun, S. Avraamidou, E. N. Pistikopoulos, *Chem. Eng. Res. Des.* **2016**, 116, 61–82.
- [5] Bundesministerium für Bildung und Forschung, Förderprogramm IKT 2020 – Forschung für Innovationen, Bekanntmachung 747, BMBF, Berlin, **2012**.
- [6] C. Niethammer, S. Becker, M. Bernreuther, M. Buchholz, W. Eckhardt, A. Heinecke, S. Werth, H.-J. Bungartz, C. W. Glass, H. Hasse, J. Vrabec, M. Horsch, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10(10), 4455–4464.
- [7] S. Enders, H. Kahl, J. Winkelmann, *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 228–229, 511–522.
- [8] Y. Sun, Y. Ueda, H. Suganaga, M. Haruki, S.-I. Kihara, S. Takishima, *J. Supercrit. Fluids* **2016**, 107, 733–745.
- [9] M. Blander, J. L. Katz, *J. Stat. Phys.* **1972**, 4(1), 55–59.
- [10] K. Langenbach, M. T. Horsch, M. Heilig, H. Hasse, *Homogeneous bubble nucleation in liquid carbon dioxide by a hybrid of molecular dynamics simulation and density gradient theory*, in Vorbereitung, **2017**.
- [11] J. Diemand, R. Angéilil, K. K. Tanaka, H. Tanaka, *Phys. Rev. E* **2014**, 90, 052407.
- [12] J. M. Garrido, M. M. Piñeiro, F. J. Blas, E. A. Müller, *AIChE J.* **2016**, 62(5), 1781–1794.
- [13] J. Groß, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40(4), 1244–1260.
- [14] V. G. Baidakov, *J. Chem. Phys.* **2016**, 144, 074502.
- [15] S. Werth, M. Kohns, K. Langenbach, M. Heilig, M. Horsch, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* **2016**, 427, 219–230.
- [16] K. Stöbener, P. Klein, S. Reiser, M. Horsch, K.-H. Küfer, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* **2014**, 373, 100–108.
- [17] K. Stöbener, P. Klein, M. Horsch, K. Küfer, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* **2016**, 411, 33–42.
- [18] S. Werth, K. Stöbener, M. Horsch, H. Hasse, *Mol. Phys.* **2017**, 125(9–12), 1017–1030.
- [19] S. Werth, M. Horsch, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* 2015, 392, 12–18.
- [20] S. Werth, M. Horsch, H. Hasse, *J. Chem. Phys.* **2016**, 144, 054702.
- [21] S. Werth, M. Horsch, H. Hasse, *Mol. Phys.* **2015**, 113(23), 3750–3756.
- [22] S. Werth, M. Horsch, H. Hasse, *J. Mol. Liq.* **2017**, 235, 126–134.
- [23] S. Werth, G. Rutkai, J. Vrabec, M. Horsch, H. Hasse, *Mol. Phys.* **2014**, 112(17), 2227–2234.
- [24] J. Janeček, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110(12), 6264–6269.
- [25] R. Lustig, *Mol. Phys.* **1988**, 65(1), 175–179.
- [26] N. Tchipev, A. Wafai, C.W. Glass, W. Eckhardt, A. Heinecke, H.-J. Bungartz, P. Neumann. *Optimized Force Calculation in Molecular Dynamics Simulations for the Intel Xeon Phi. Euro-Par 2015: Parallel Processing Workshops*, Lecture Notes in Computer Science 9523, pp. 774–785, 2015.
- [27] S. Seckler, N. Tchipev, H.-J. Bungartz, P. Neumann. *Load Balancing for Molecular Dynamics Simulations on Heterogeneous Architectures*. 2016 IEEE 23rd International Conference on High Performance Computing, pp. 101–110, 2016.

- [28] C. W. Glass, S. Reiser, G. Rutkai, S. Deublein, A. Köster, G. Guevara Carrión, A. Wafai, M. Horsch, M. Bernreuther, T. Windmann, H. Hasse, J. Vrabec, *Comput. Phys. Commun.* **2014**, 185(12), 3302–3306.
- [29] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Phys.* **1977**, 23(3), 327–341.
- [30] T. R. Forester, W. Smith, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19(1), 102–111.
- [31] G. Grochola, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120(5), 2122–2126.
- [32] M. Hülsmann, T. Köddermann, J. Vrabec, D. Reith, *Comput. Phys. Commun.* **2010**, 181, 499–513.
- [33] M. Hülsmann, K. N. Kirschner, A. Krämer, D. D. Heinrich, O. Krämer-Fuhrmann, D. Reith, S. 53–70 in R. Q. Snurr, C. S. Adjiman, D. A. Kofke (Hrsg.), *Foundations of Molecular Modeling and Simulation*, Springer, Singapur, 2016.
- [34] R. Elfgén, M. Hülsmann, A. Krämer, T. Köddermann, K. N. Kirschner, D. Reith, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2016**, 225(8), 1391–1409.
- [35] S. Knauer, M. Schenk, T. Köddermann, D. Reith, P. Jaeger, *Thermophysical Properties of Ionic Liquids at Elevated Pressures: Experiment and Modelling*, *J. Chem. Eng. Data* **2017** (eingereicht). DOI: 10.1021/acs.jced.6b00751
- [36] K. Binder (Hrsg.), *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [37] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. Skeel, L. Kale, K. Schulten, *J. Comput. Chem.* **2005**, 26(16), 1781–1802.
- [38] V.V. Dick, P. Klein, *J. Colloid Interf. Sci.* **2014**, 432, 70–76.
- [39] P. Flory, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9(8), 660–661.
- [40] H. Takaba, Y. Onumata, S. Nakao, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 054703.
- [41] C.-M. Hsieh, S. Sandler, S.-T. Lin, *Fluid Phase Equilib.* **2010**, 297(1), 90–97.
- [42] C.-M. Hsieh, S.-T. Lin, J. Vrabec, *Fluid Phase Equilib.* **2014**, 367, 109–116.
- [43] A. Jakob, H. Grensemann, J. Lohmann, J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45(23), 7924–7933.
- [44] D. Constantinescu, J. Gmehling, *J. Chem. Eng. Data* **2016**, 61(8), 2738–2748.
- [45] S.-T. Lin, S. Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41(5), 899–913.
- [46] Y. Nannoolal, J. Rarey, D. Ramjugernath, W. Cordes, *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 226(1), 45–63.
- [47] R. Fingerhut, W.-L. Chen, A. Schedemann, W. Cordes, J. Rarey, C.-M. Hsieh, J. Vrabec, S.-T. Lin, *Comprehensive Assessment of COSMO-SAC Models for Predictions of Fluid Phase Equilibria*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01360.

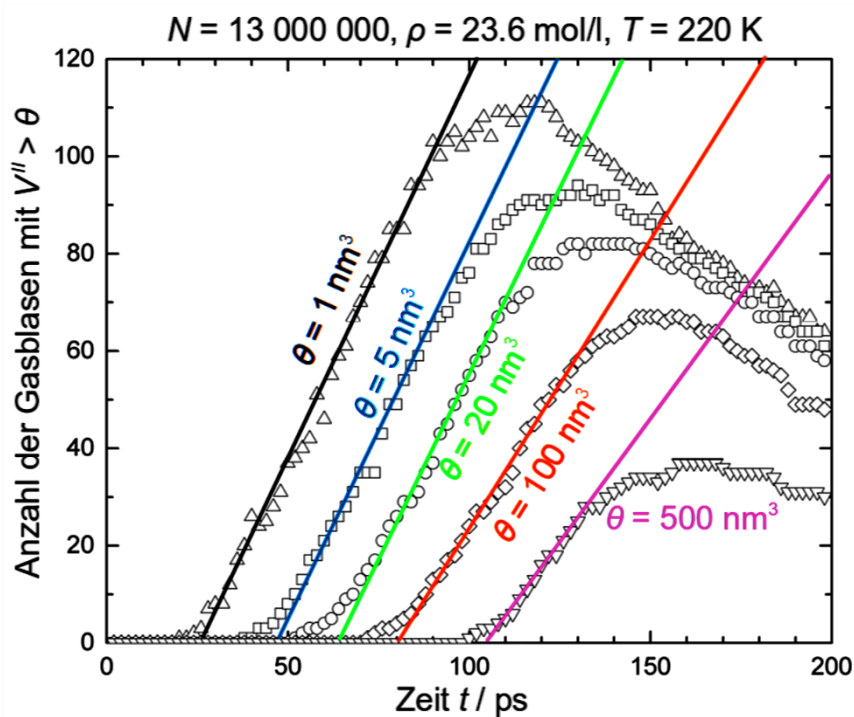


Abbildung 1. Entstehung nanoskaliger Gasblasen aus einer MD-Simulation von metastabilem flüssigem CO₂. Dargestellt ist die Anzahl der Gasblasen im System, deren Volumen V'' ein jeweils gegebenes Minimum überschreitet. Im Idealfall lassen sich drei Regimes voneinander unterscheiden: Die Relaxation des Systems im metastabilen Zustand, die quasistationäre Bildung von Gasblasen durch homogene Nukleation und die anschließende Relaxation hin zum stabilen Zustand. Die Nukleationsrate ergibt sich aus einer Analyse der Bildungsraten (Geraden) im quasistationären Regime [10].

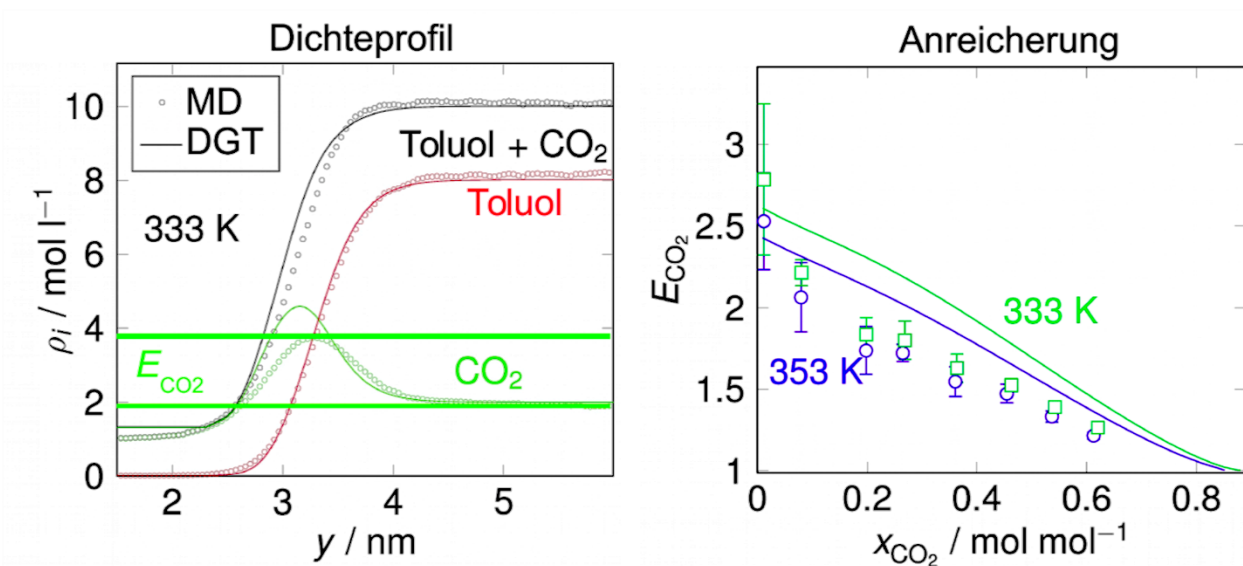


Abbildung 2. Anreicherung von CO₂ an Phasengrenzflächen in Gemischen mit Toluol aus der MD-Simulation und der Dichtegradiententheorie (DGT). Die Anreicherung ergibt sich hier als Quotient aus dem Maximum des Dichteprofils von CO₂ und der Molarität von CO₂ in der Flüssigphase; die beiden unabhängigen theoretischen Ansätze führen zu vergleichbaren Ergebnissen [15].

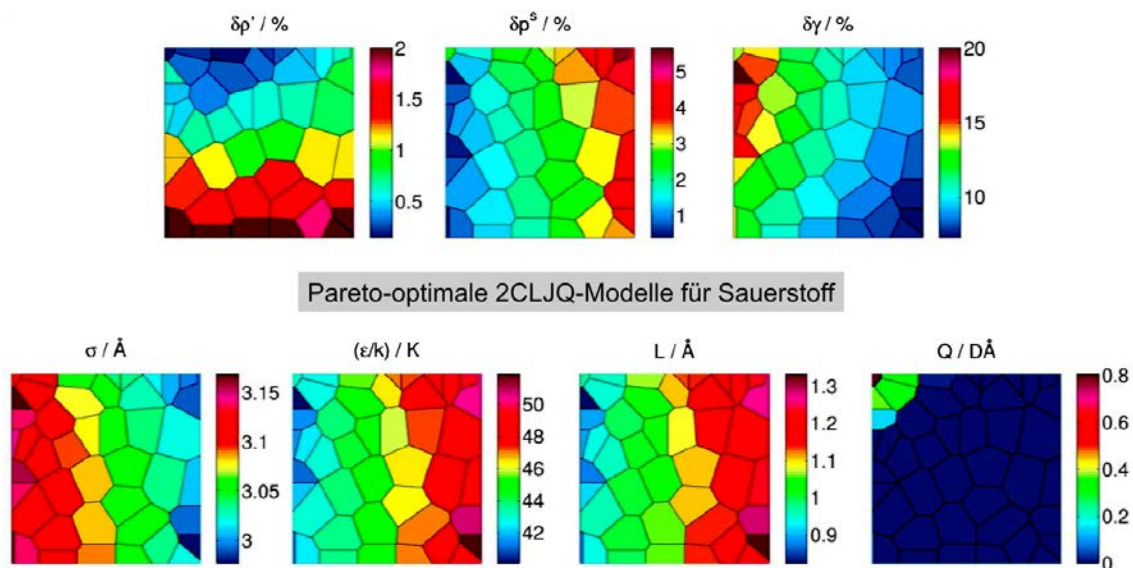


Abbildung 3. Selbstorganisierter Patchplot aus einer diskretisierten Paretofront am Beispiel der Modellierung von O_2 durch 2CLJQ-Paarpotentiale. Felder an gleicher Position entsprechen dem gleichen molekularen Modell, nur pareto-optimale Modelle sind dargestellt, die Güte der Modelle (oben) und die Parameterwerte (unten) ergeben sich aus der Farbcodierung. Der dreidimensionale Zielfunktionsraum (oben) ergibt sich hier aus der mittleren relativen Abweichung für die Siededichte, den Sättigungsdampfdruck und die Oberflächenspannung. Die Parameter des 2CLJQ-Modells (unten) spannen einen vierdimensionalen Raum auf [17].

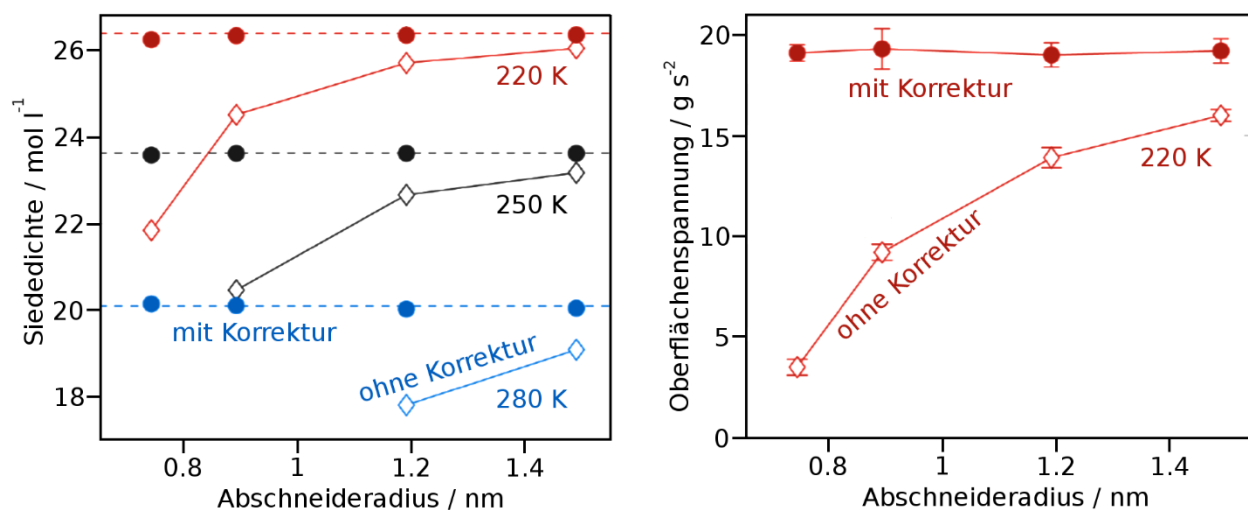


Abbildung 4. Einfluss des Abschneideradius r_c auf die in MD-Simulationen berechnete Siededichte und Oberflächenspannung für ein molekulares CO_2 -Modell. Mit der in ls1 mardyn implementierten Abschneidekorrektur lassen sich selbst für $r_c < 1$ nm keine signifikanten Abweichungen vom Grenzfall $r_c \rightarrow \infty$ erkennen [23].

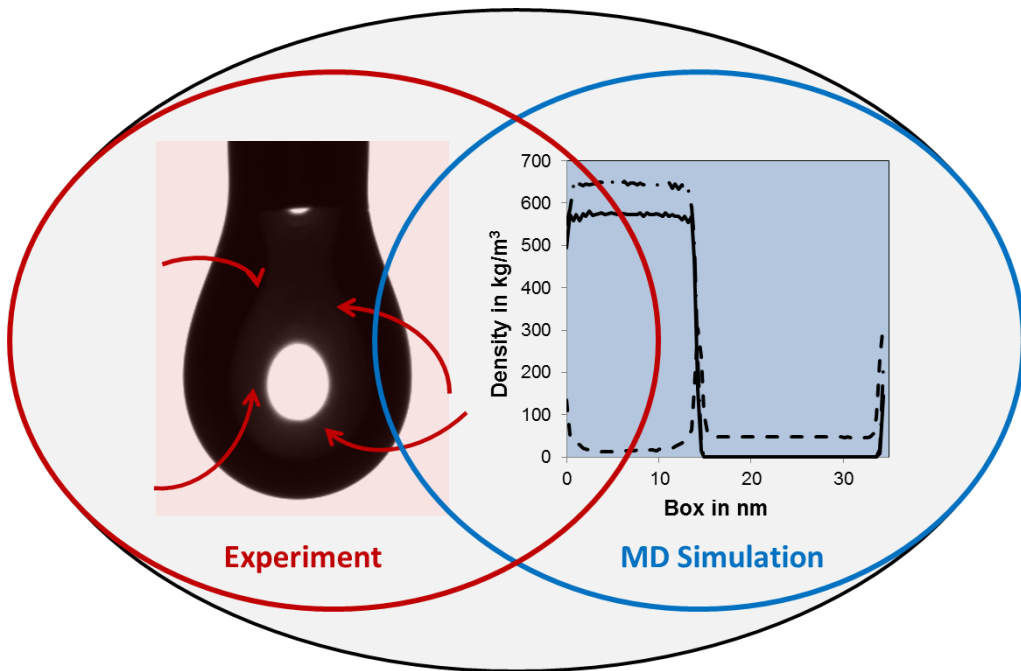


Abbildung 5: Zusammenspiel zwischen Experiment und MD-Simulation: Messmethode des hängenden Tropfens (links) und ein mit der MD-Simulation berechnetes Dichteprofil (rechts).

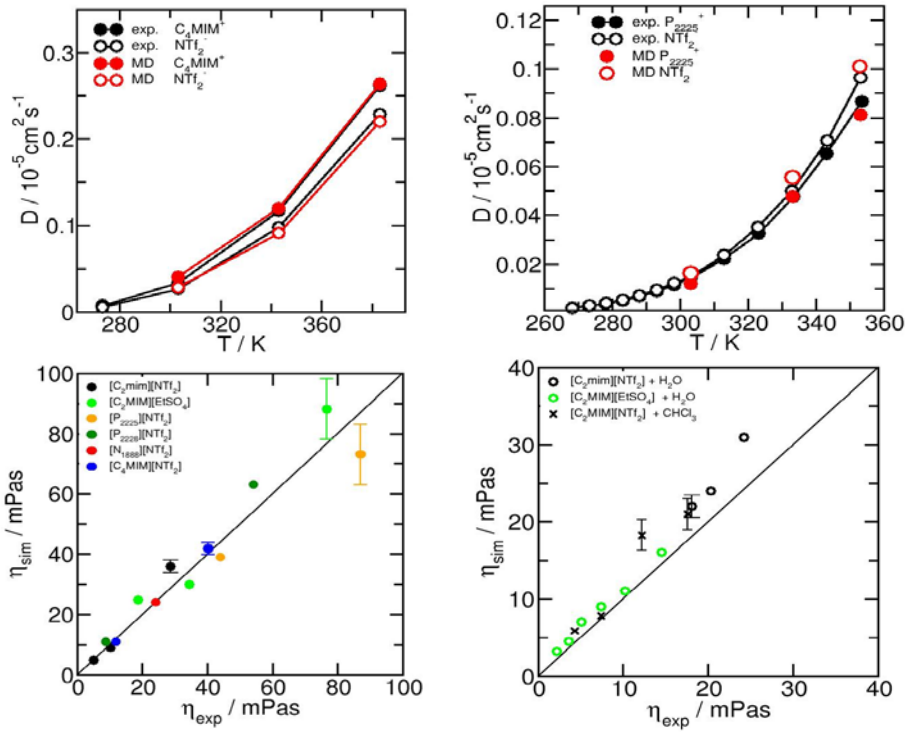


Abbildung 6: Optimierung von Selbst-Diffusionskoeffizienten von verschiedenen IL (oben) und Evaluation der resultierenden Kraftfelder in Bezug auf die Scherviskosität sowohl von reinen IL als auch von Lösungen in Wasser und Chloroform (unten).

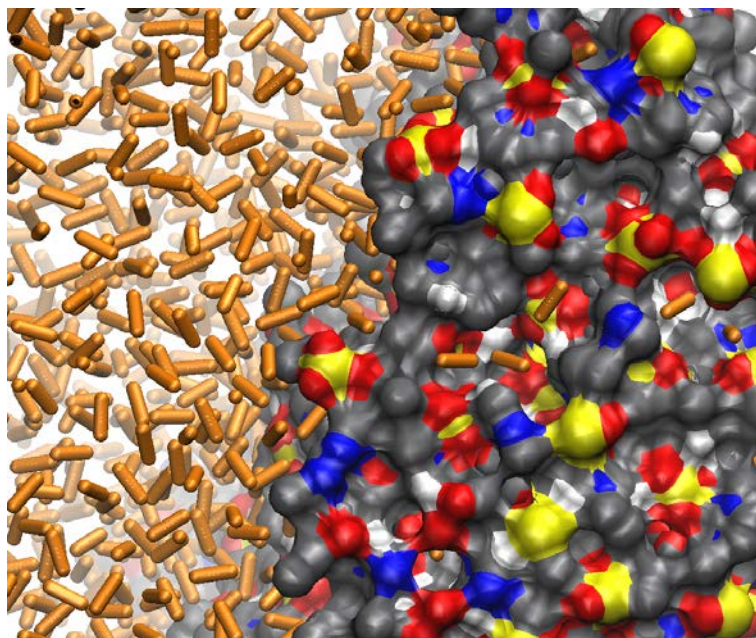


Abbildung 7: Konfiguration aus einer MD-Simulation einer IL im Kontakt mit CO₂.

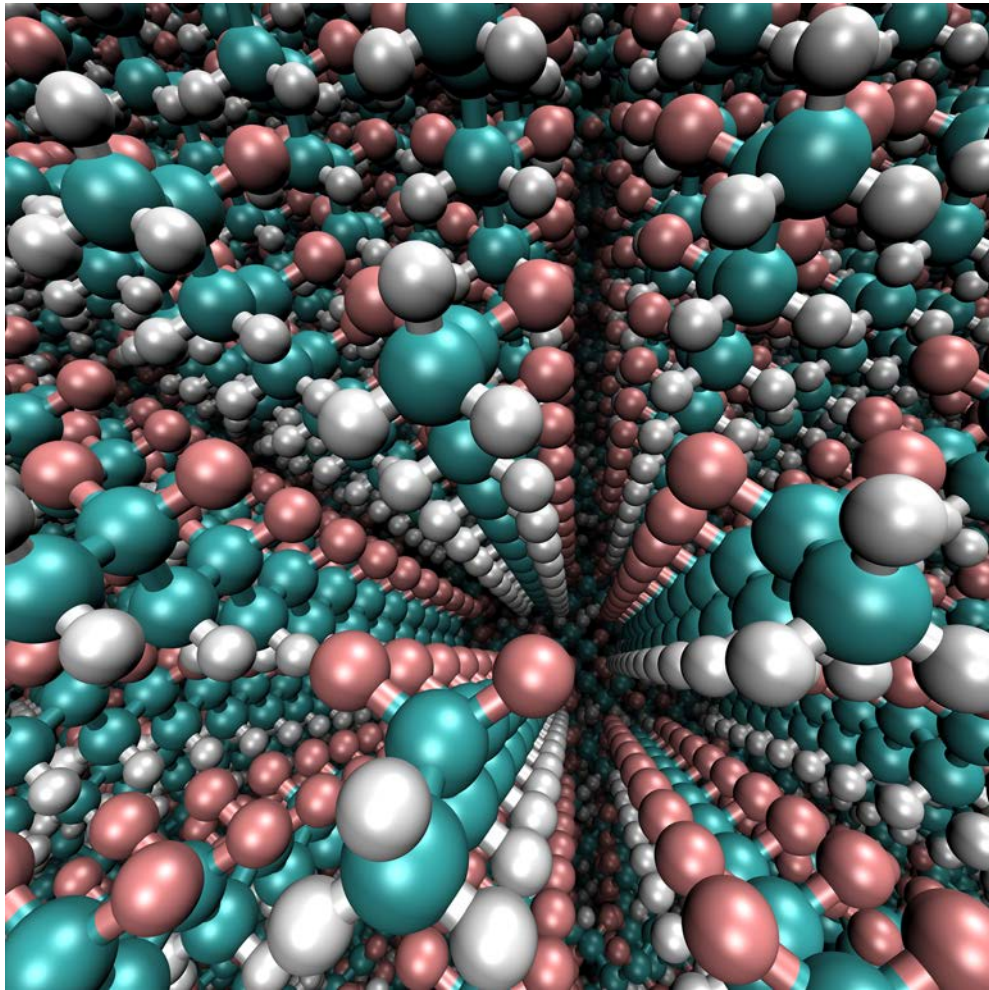


Abbildung 8: Semikristalline Struktur des Polymers PVDF: Im Innern eines kubischen Volumens von ca. 7.5 nm Kantenlänge mit in der Beta-Phase (zig-zag) kristallisiertem PVDF im Inneren eines Würfels mit einer Kantenlänge von ca. 2.8 nm (türkis: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, rosa: Fluor).

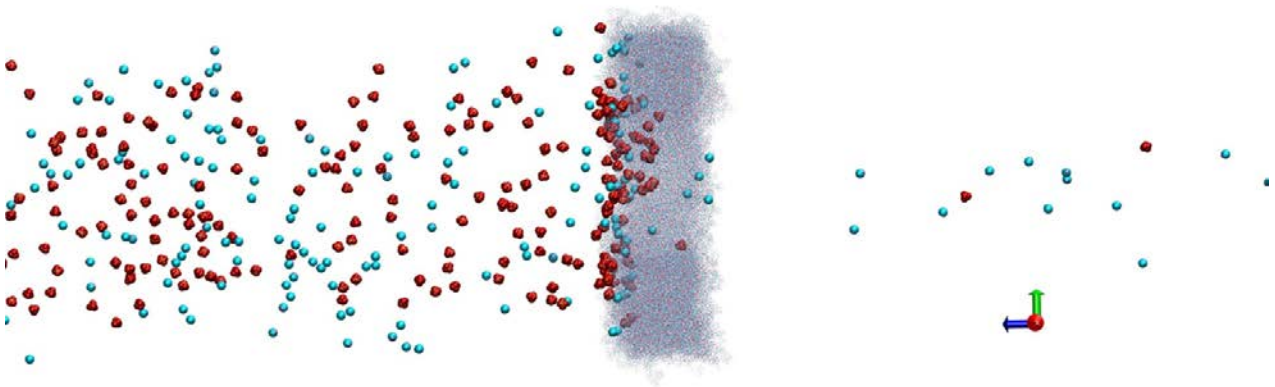


Abbildung 9: Molekulare Simulation zur Trennleistung (rot: fluorierte Komponente, blau: HCl).

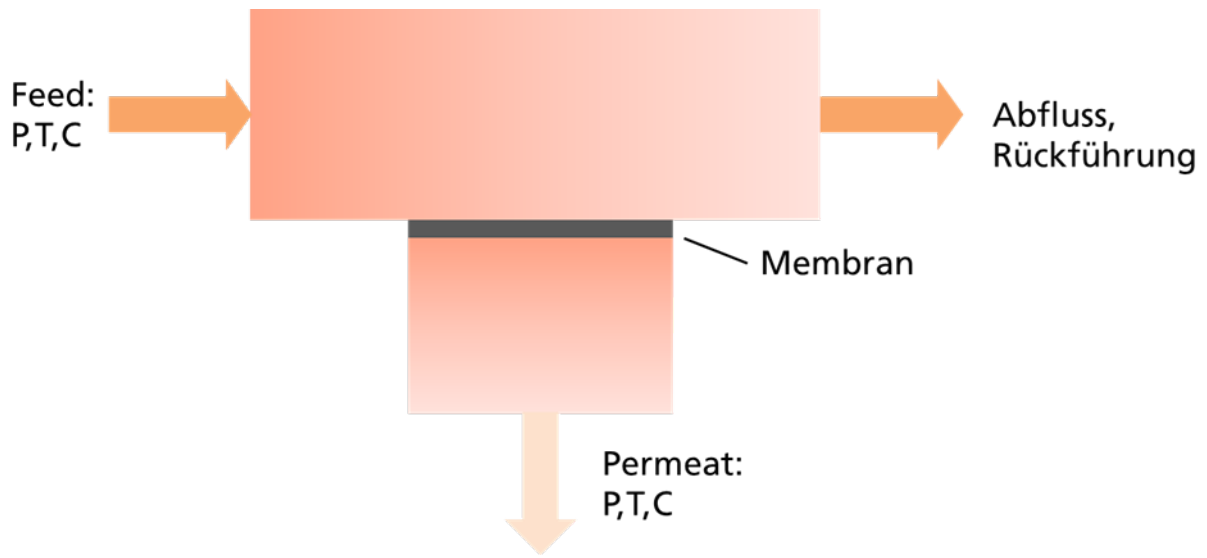


Abbildung 10: Setup für die Simulation der Effizienz eines Gastrennprozesses in der Standard-Cross-Flow-Geometrie. An Feed, Abfluss und auf der Permeatseite werden Druckrandbedingungen vorgegeben, die geometrischen Abmessungen und die Voxeldiskretisierung sind im Strukturgenerator vorzugeben.

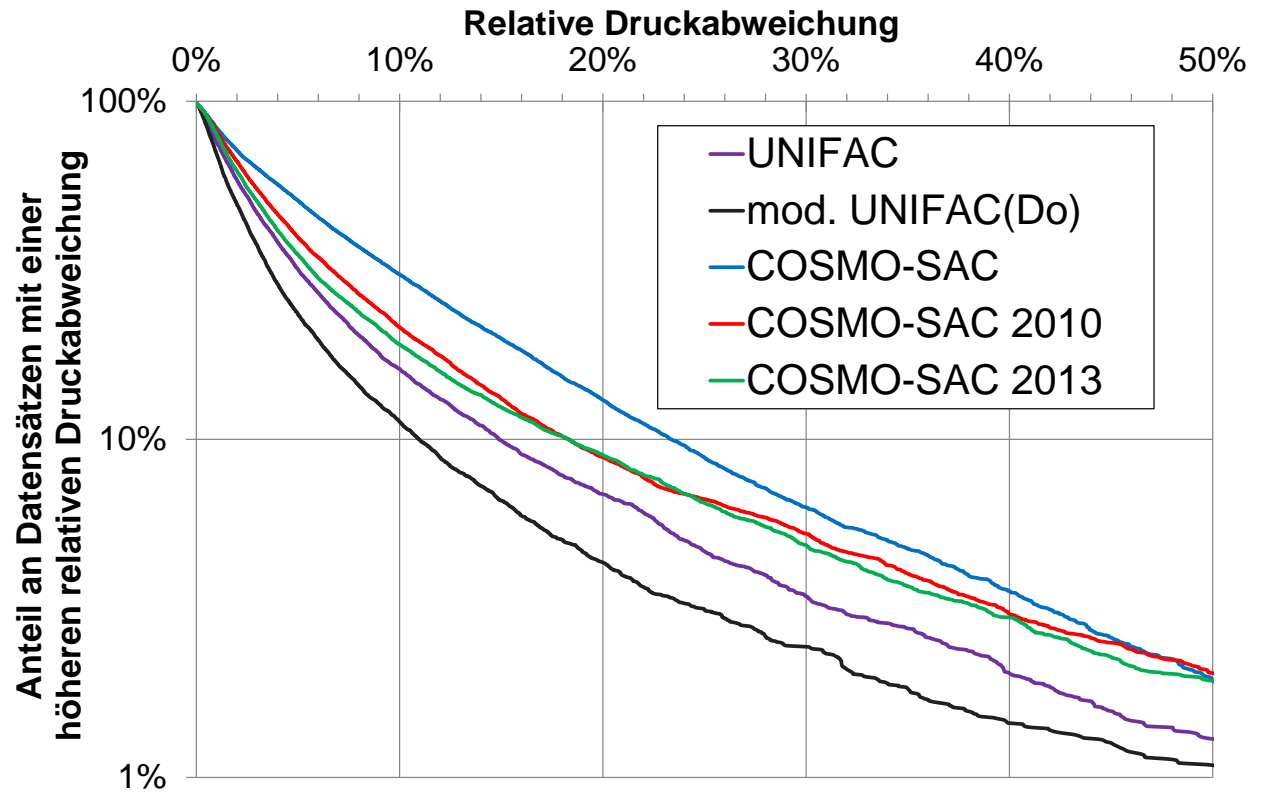


Abbildung 11: Anteil der Daten als Funktion der mittleren Druckabweichung für unterschiedliche Vorhersagemodelle.

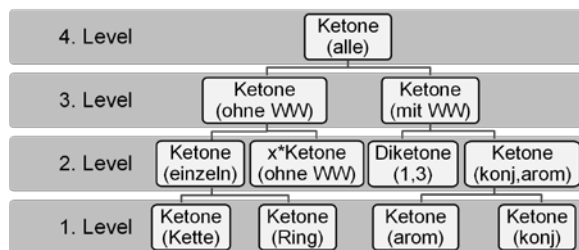


Abbildung 12: Beispielhafte Baumstruktur eines Ausschnitts der entwickelten Stoffklassifizierung (WW=Wechselwirkung; arom = an einem Aromaten; konj = konjugiert).

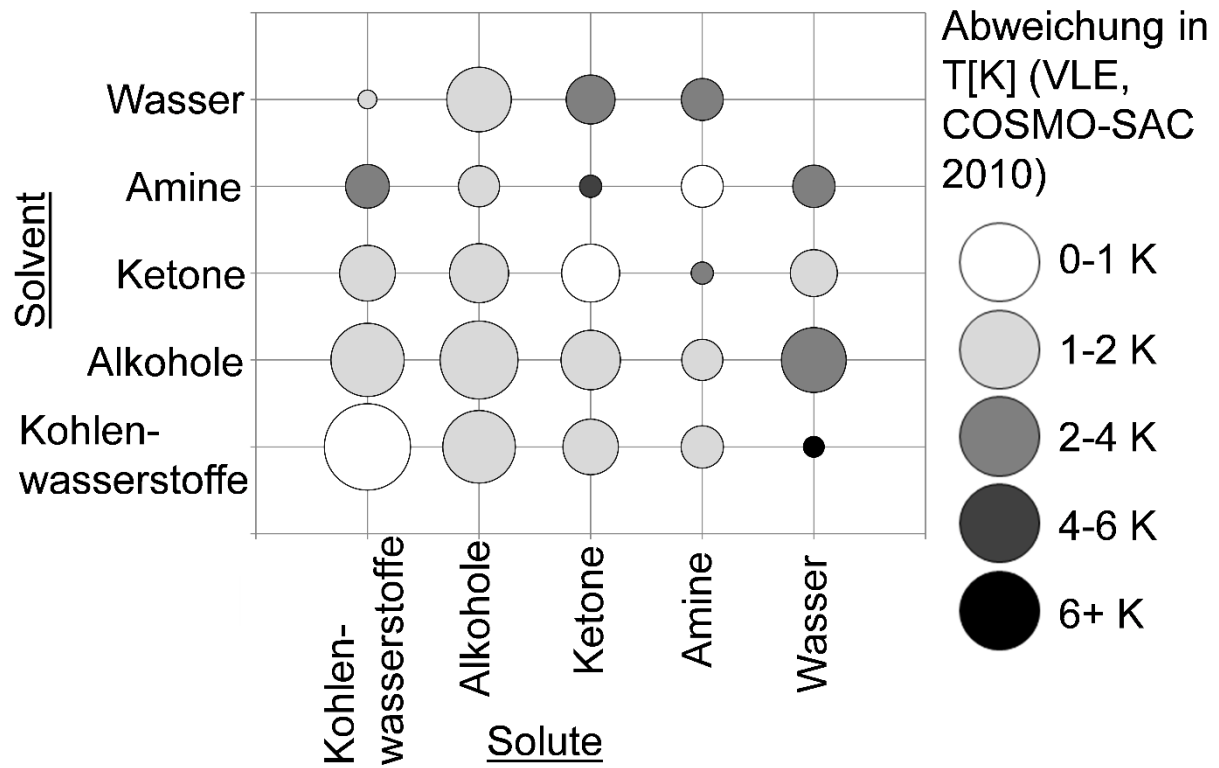


Abbildung 13: Temperaturabweichungen (isobar) von COSMO-SAC 2010 bei der Vorhersage des VLE für verschiedene Gemischttypen (die Punktgröße steht in Relation zur Anzahl der experimentellen Datenpunkte; Solvent gibt die Komponente an, die in der Flüssigphase im Überschuss vorliegt).

Solute $x < 50\%$	Solvent $x > 50\%$	Anzahl Daten- sätze	UNIFAC Mittlere absolute Abw. in T [K] (VLE)	COSMO- SAC 2010 Mittlere absolute Abw. T [K] (VLE)
Kohlenwasser- stoffe (lev4)	Ketone (Ring) (lev1)	11	2.093	2.170
“	Ketone (einzeln) (lev2)	98	1.151	1.881
“	Ketone (ohne WW) (lev3)	98	1.151	1.881
“	Ketone (alle) (lev4)	129	1.398	1.742

Tabelle 1: Mittlere Temperaturabweichungen des VLE zweier Modelle für unterschiedliche Gemischttypen.