



ProcessNet Jahrestagung, 8 - 10 September 2009, Mannheim

Transportkoeffizienten von Alkoholen und Wasser: Molekulare Simulation und Messungen mit der Taylor-Dispersions Methode

Gabriela Guevara-Carrión¹, Jadran Vrabec², Carlos Nieto-Draghi³,
Hans Hasse¹

¹ Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD)

Technische Universität Kaiserslautern (D)

² Thermodynamik und Energietechnik (ThEt),

Universität Paderborn (D)

³ Institut Français du Pétrole (IFP), Rueil-Malmaison (F)

Molekulare Simulation

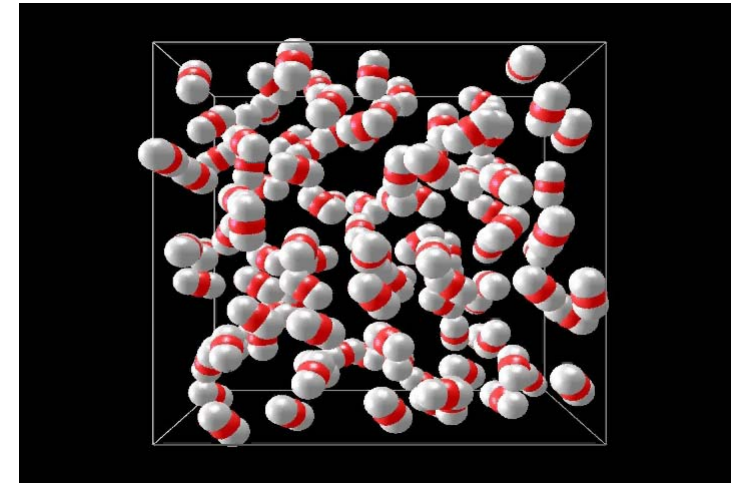
- Ziel

Berechnung makroskopischen Verhaltens
aus molekularen Wechselwirkungen

- Molekulardynamik (MD)

Lösung der Bewegungsgleichungen

- ✓ statische Eigenschaften
- ✓ dynamische Eigenschaften



- Methoden zur Ermittlung von Transportgrößen

- ✓ Gleichgewichts-MD (EMD)

- Green-Kubo Methode

- D_i , D_{ij} , η

- ✓ Nichtgleichgewichts-MD (NEMD)

- Reverse BD - NEMD

- λ

Molekulare Modelle

Starre United-Atom Mehrzentren Lennard-Jones (LJ) Modelle

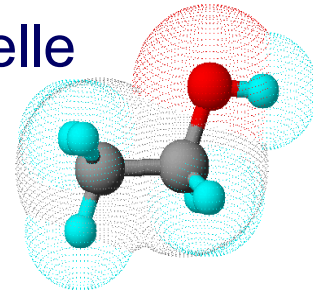
Modellierung der Wasserstoffbrücke über Punktladungen

Mischungen: Ungleiche LJ Parameter

→ Lorentz- Berthelot

$$\sigma_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$



• Parameter	Methanol	Ethanol	Wasser
✓ geometrische Parameter	3	5	SPC/E Berendsen et al., 1987
✓ Lennard-Jones Parameter	4	6	TIP4P Jorgensen et al., 1983
✓ Punktladungsparameter	2	2	TIP4P 2005 Abascal & Vega, 2005

Anpassung der Parameter an :

- ✓ Dampfdruck
- ✓ Siededichte
- ✓ Kritische Temp.

**Keine Transport-
eigenschaften!**

EMD: Green-Kubo Formalismus

Gleichgewichts-
Schwankung \rightarrow $F_i = \sum_j L_{ij} Y_j$ \rightarrow Mikroskopisches
Mikroskopischer Fluss Gleichgewicht

Transportkoeffizienten \leftrightarrow Autokorrelationsfunktionen

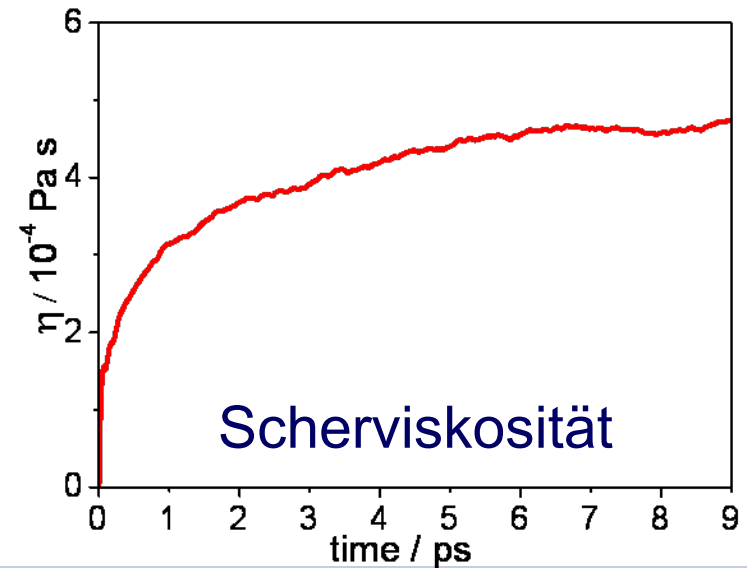
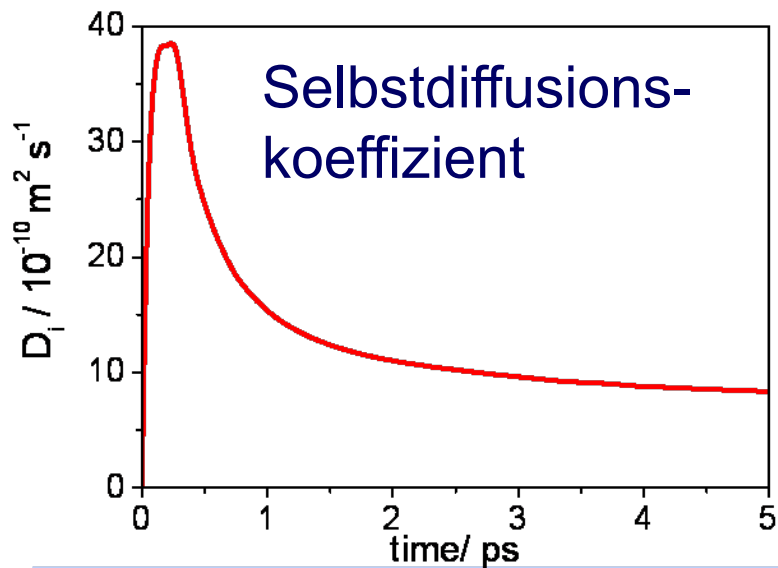
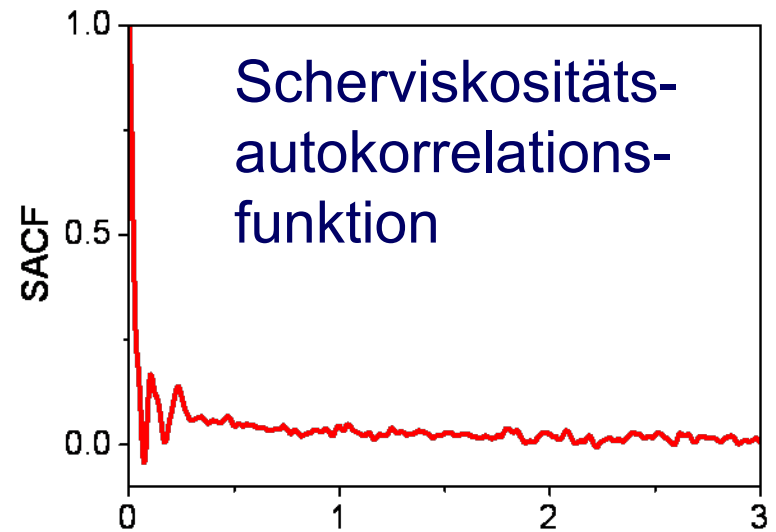
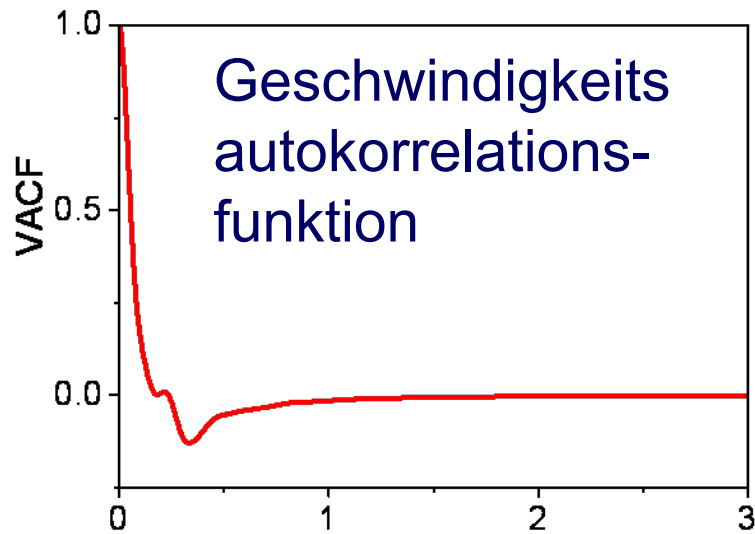
- Selbstdiffusion $D_i = \frac{1}{3N_i} \int_0^\infty dt \left\langle \sum_i^N v_i(0) \cdot v_i(t) \right\rangle$

- Binäre Maxwell-Stefan Transportdiffusion $D_{12} = \frac{x_2}{3N_1} \left(\frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{M_2 x_2} \right)^2 \int_0^\infty dt \left\langle \sum_{i=1}^{N_1} v_i(0) \cdot \sum_{j=1}^{N_1} v_j(t) \right\rangle$

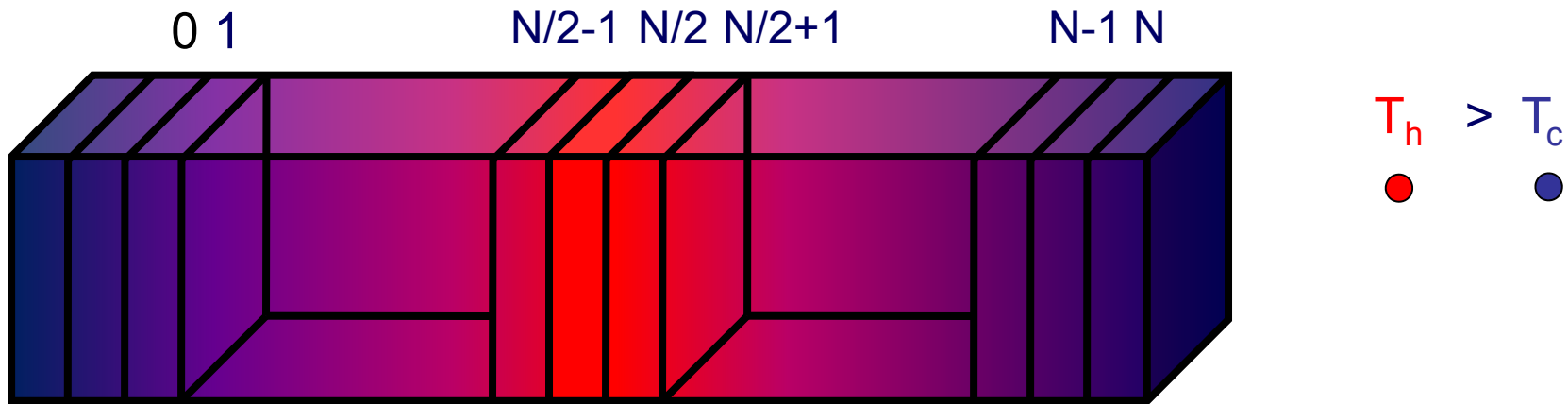
- Scherviskosität $\eta_s = \frac{1}{V k_B T} \int_0^\infty dt \left\langle J_P^{xy}(t) \cdot J_P^{xy}(0) \right\rangle$

$$J_p^{xy} = \sum_{i=1}^N m_i \cdot v_i^x \cdot v_i^y - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^x \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}^y}$$

Korrelationsfunktionen



Nichtgleichgewichtsmethode (NEMD)

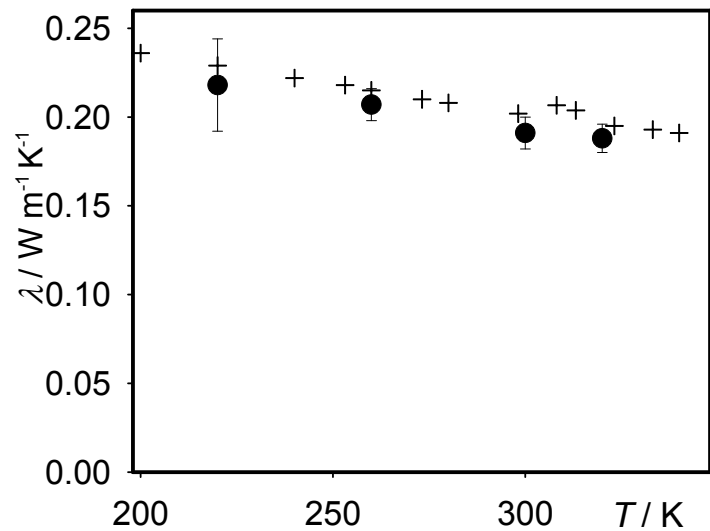
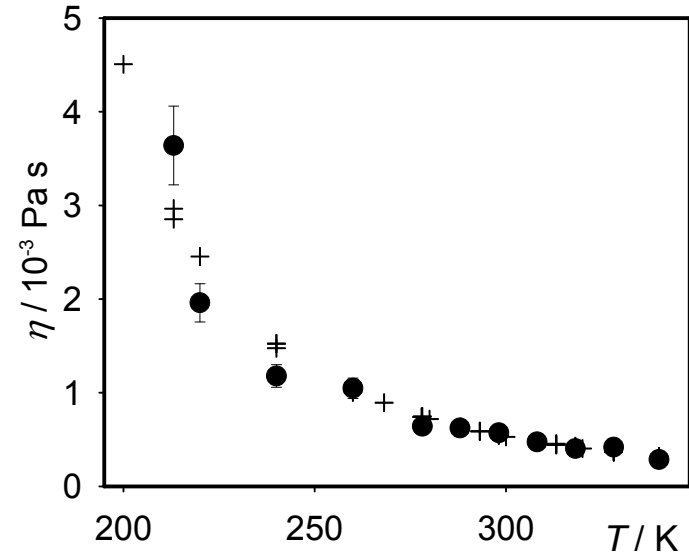
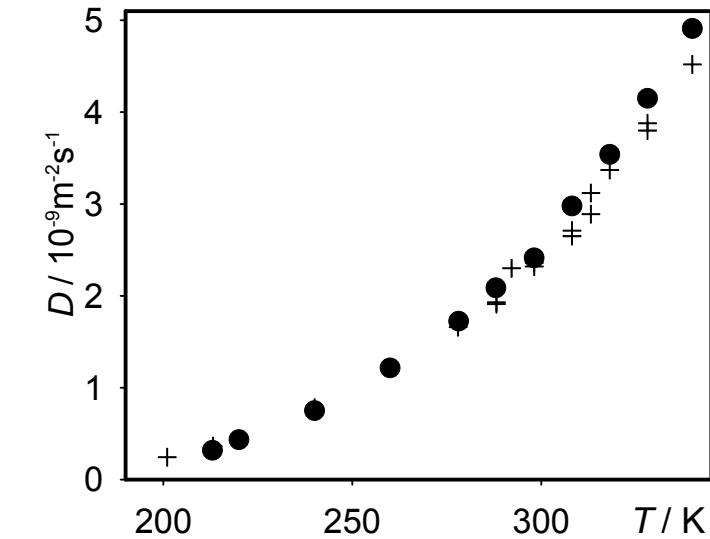


„Normale“ NEMD: Vorgabe $\Delta T \rightarrow$ Ermittlung des Wärmeflusses

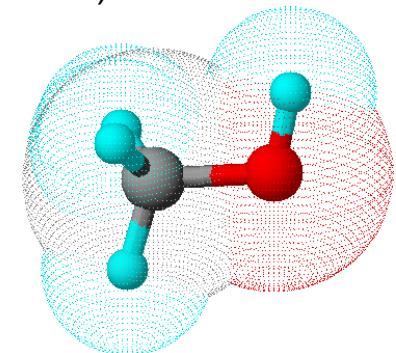
„Reverse“ NEMD: Vorgabe des Wärmeflusses \rightarrow Ermittlung ΔT



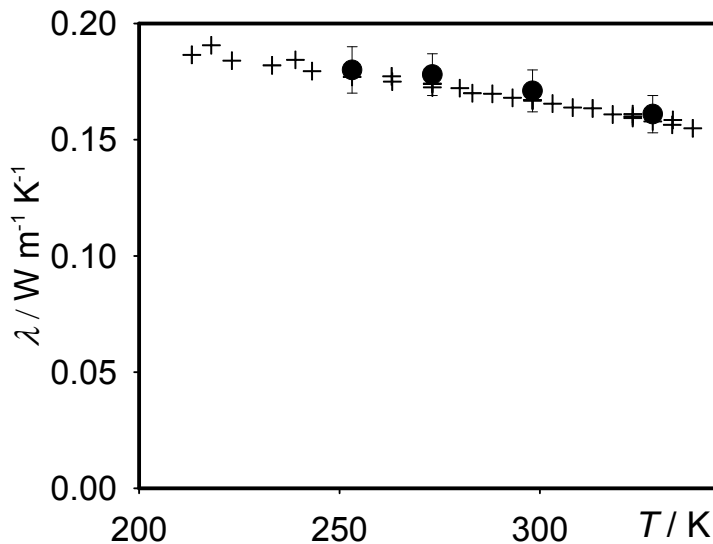
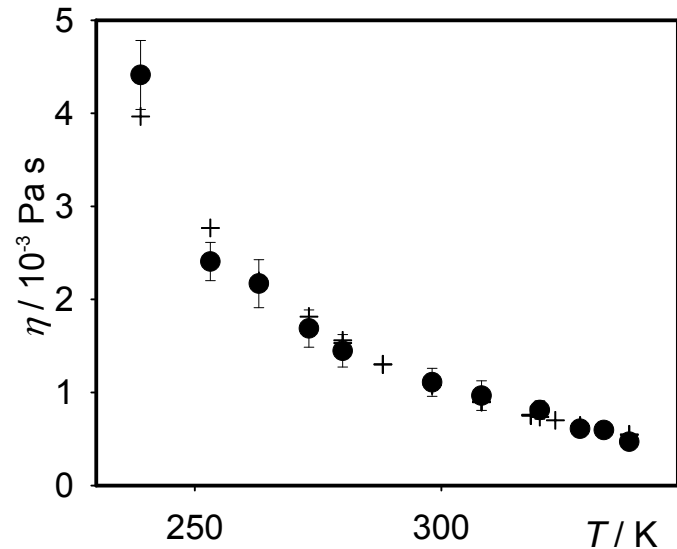
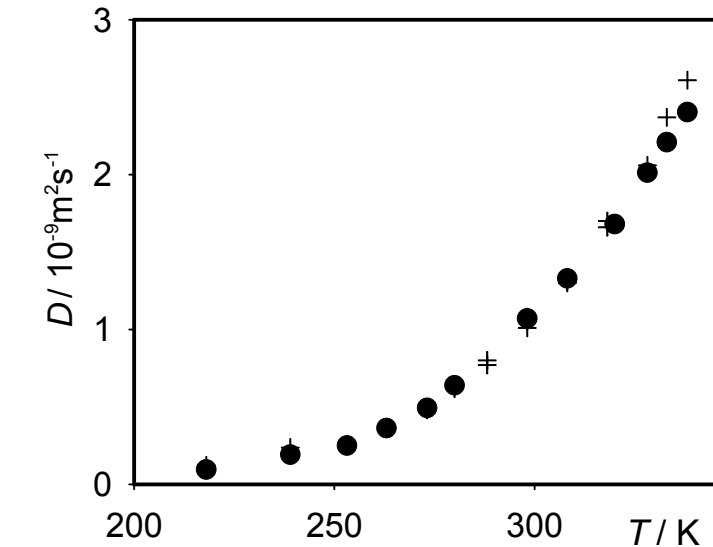
Vorhersagen Transportkoeffizienten Methanol



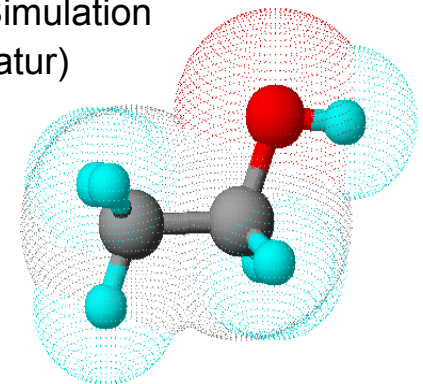
● Vorhersage MD Simulation
 + Experiment (Literatur)



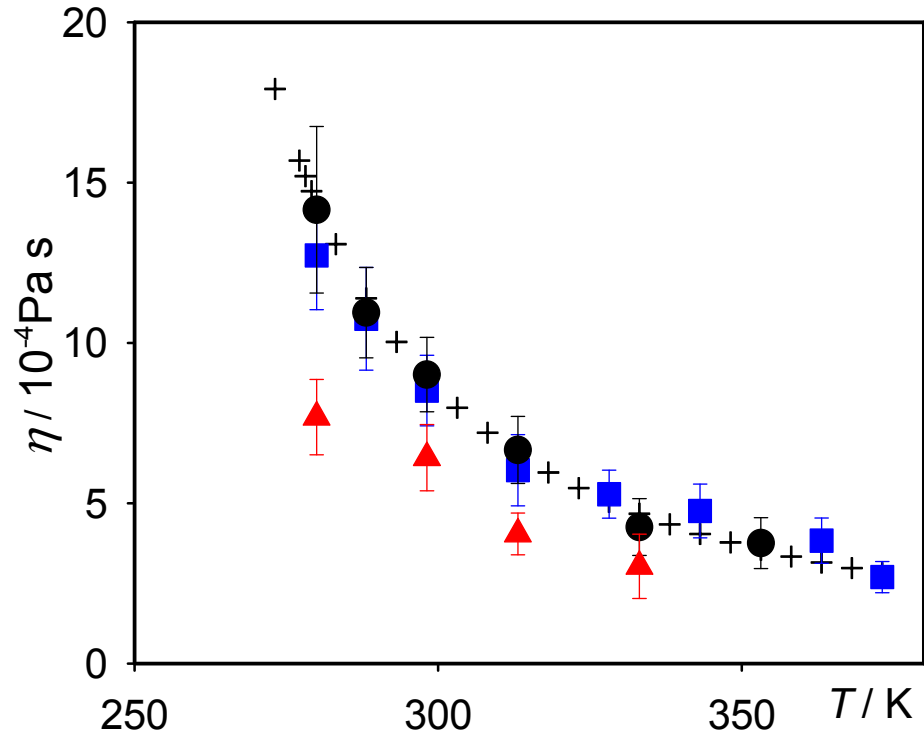
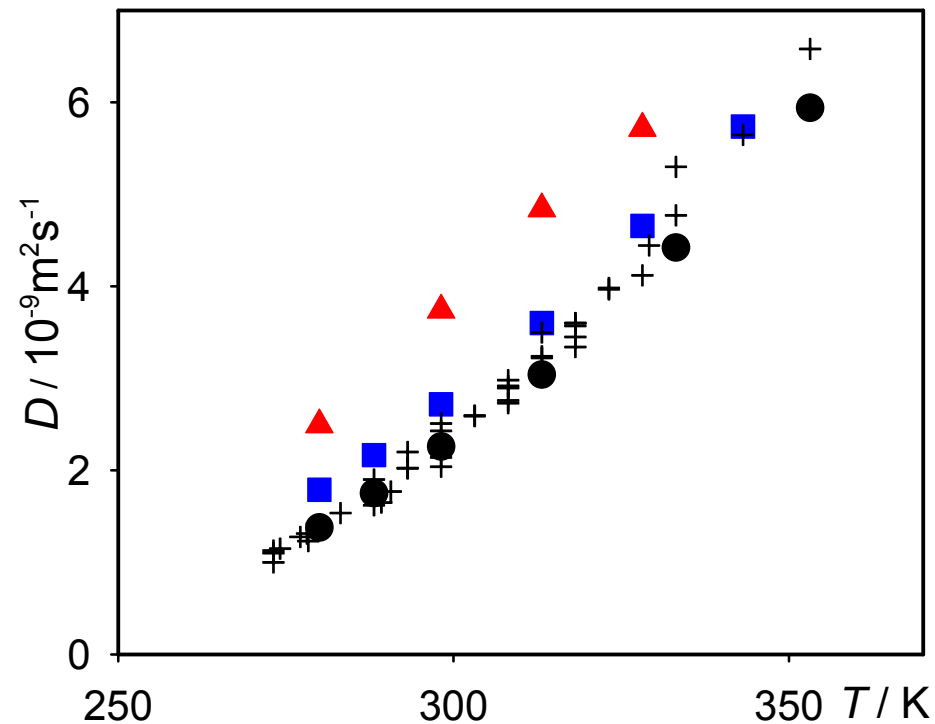
Vorhersagen Transportkoeffizienten Ethanol



- Vorhersage MD Simulation
- + Experiment (Literatur)

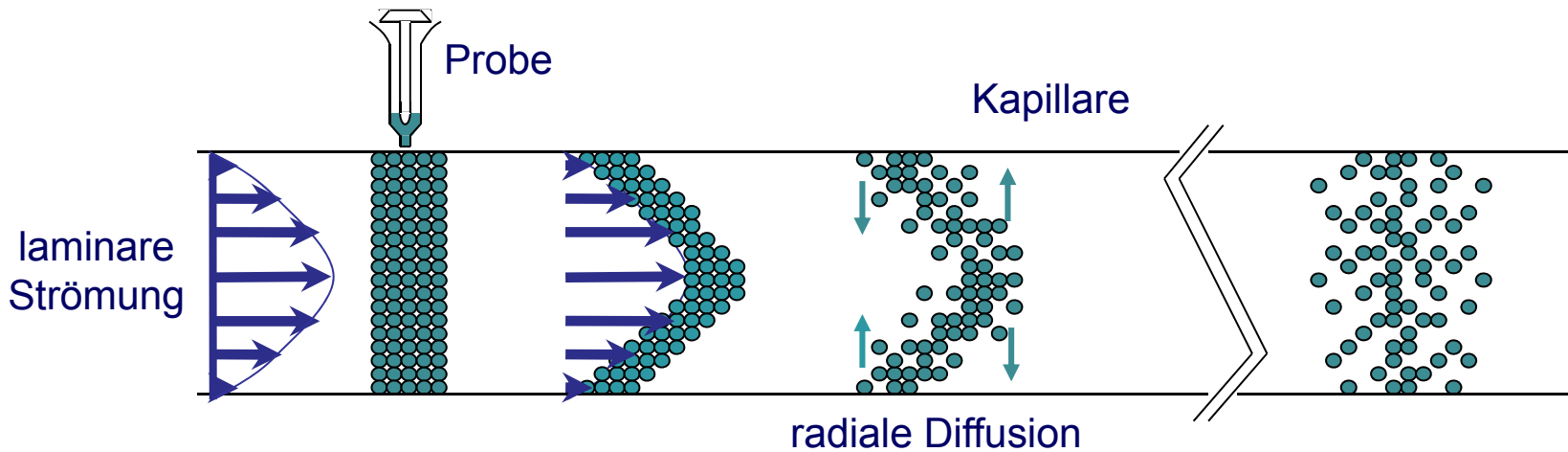


Vorhersagen Transportkoeffizienten Wasser



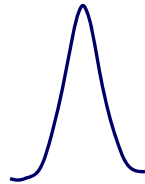
- ▲ Vorhersage Simulation SPCE Modell
- Vorhersage Simulation TIP4P Modell
- Vorhersage Simulation TIP4P_2005 Modell
- + Experiment (Literatur)

Grundlagen Taylor-Dispersion

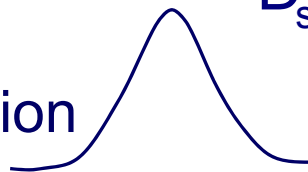


Konzentrationsverteilung

schnelle Diffusion



langsame Diffusion



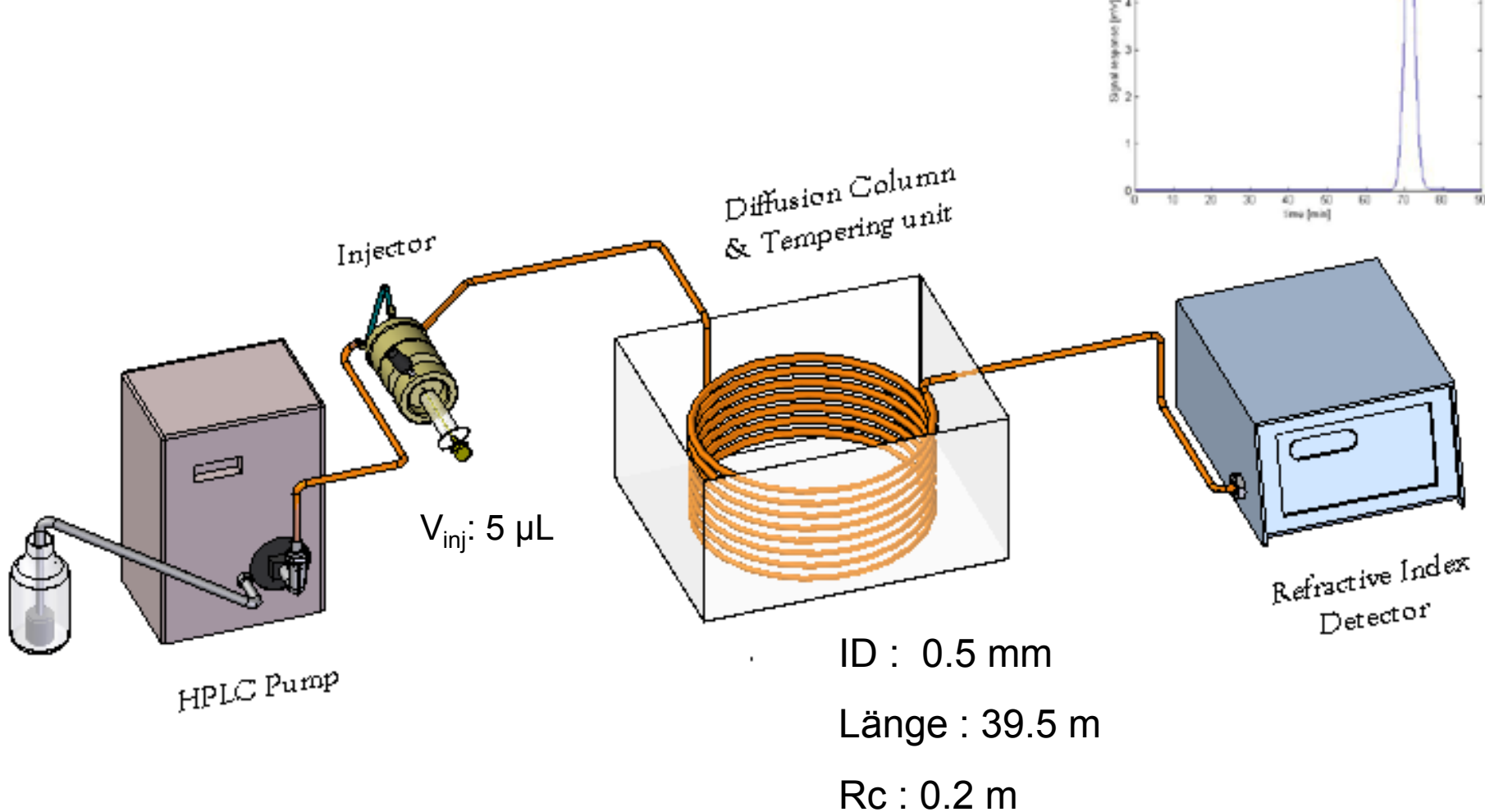
$$D_{\text{schmall}} > D_{\text{breit}}$$

Taylor's Lösung

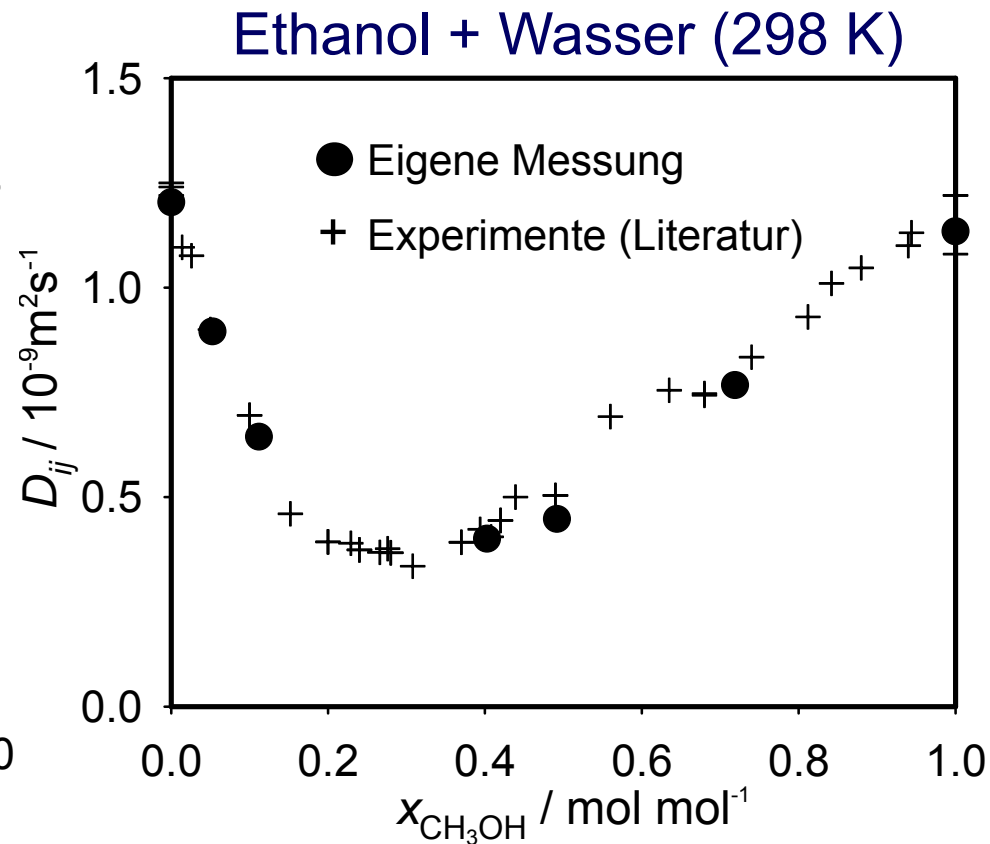
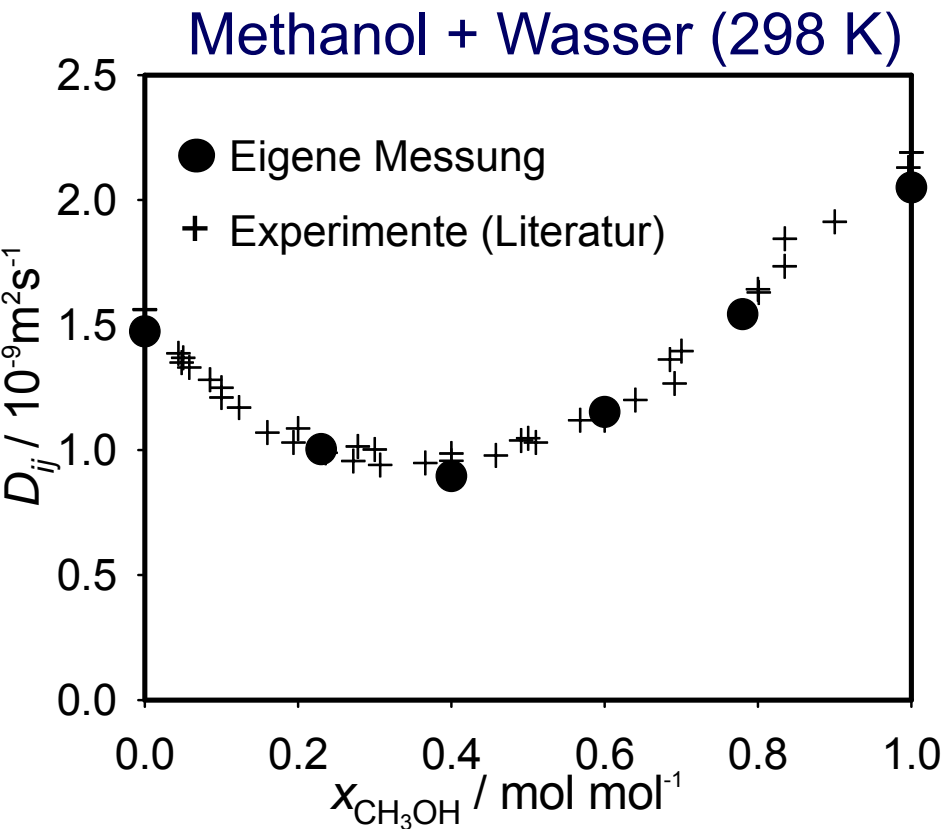
$$\bar{c}_i(t) = \frac{V_i c_i}{2\pi R^2} \frac{1}{\sqrt{(\pi k t)}} \exp\left(\frac{-L^2 \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2}{4kt}\right)$$

$$k = \frac{R^2 L^2}{48 \tau^2 D_F}$$

Taylor-Dispersionsanlage



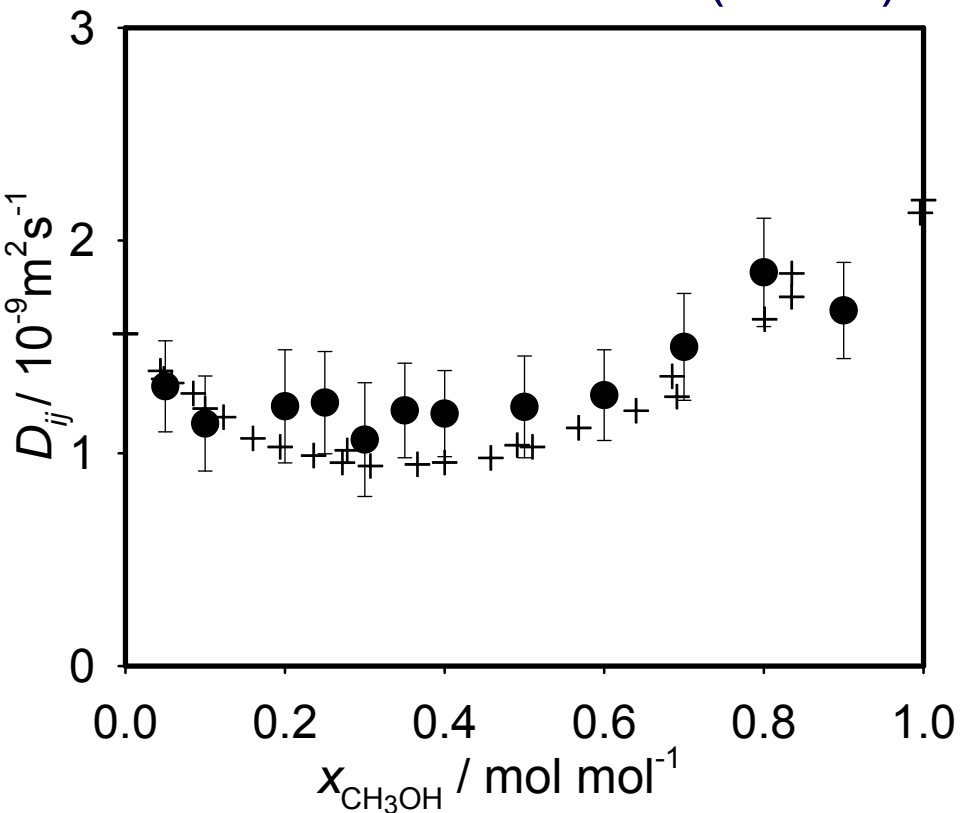
Ficksche Diffusionskoeffizienten aus Taylor-Dispersions Messungen (I)



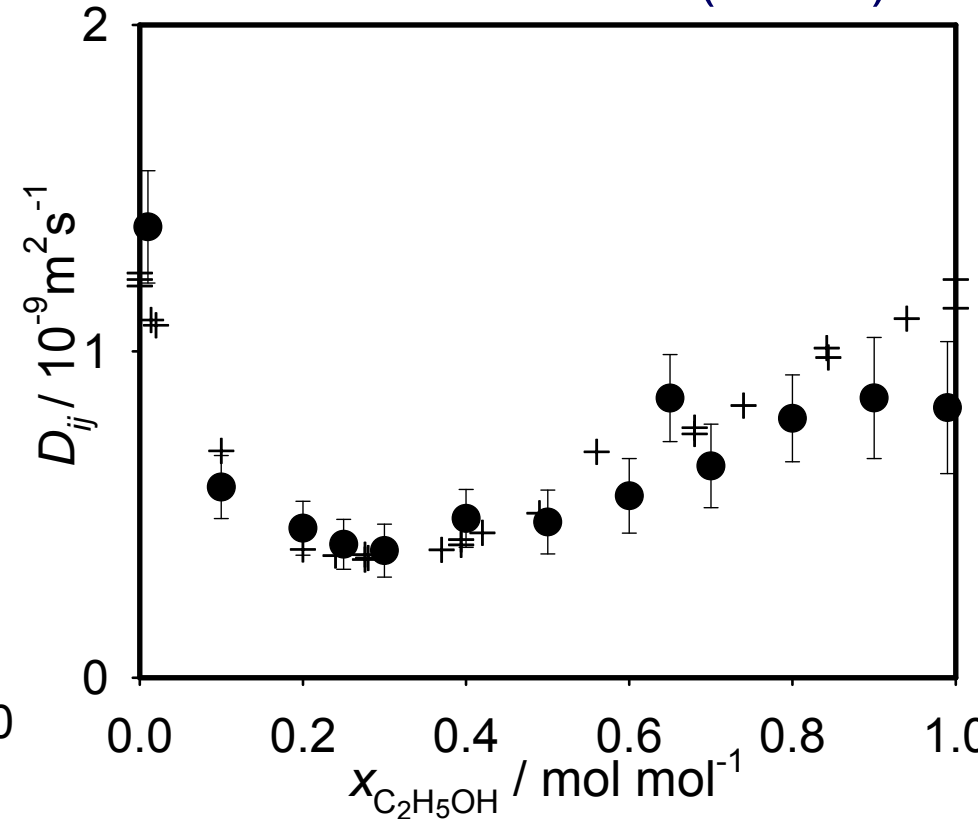
Ficksche Diffusionskoeffizienten

Vergleich Experiment mit Vorhersage

Methanol + Wasser (298 K)

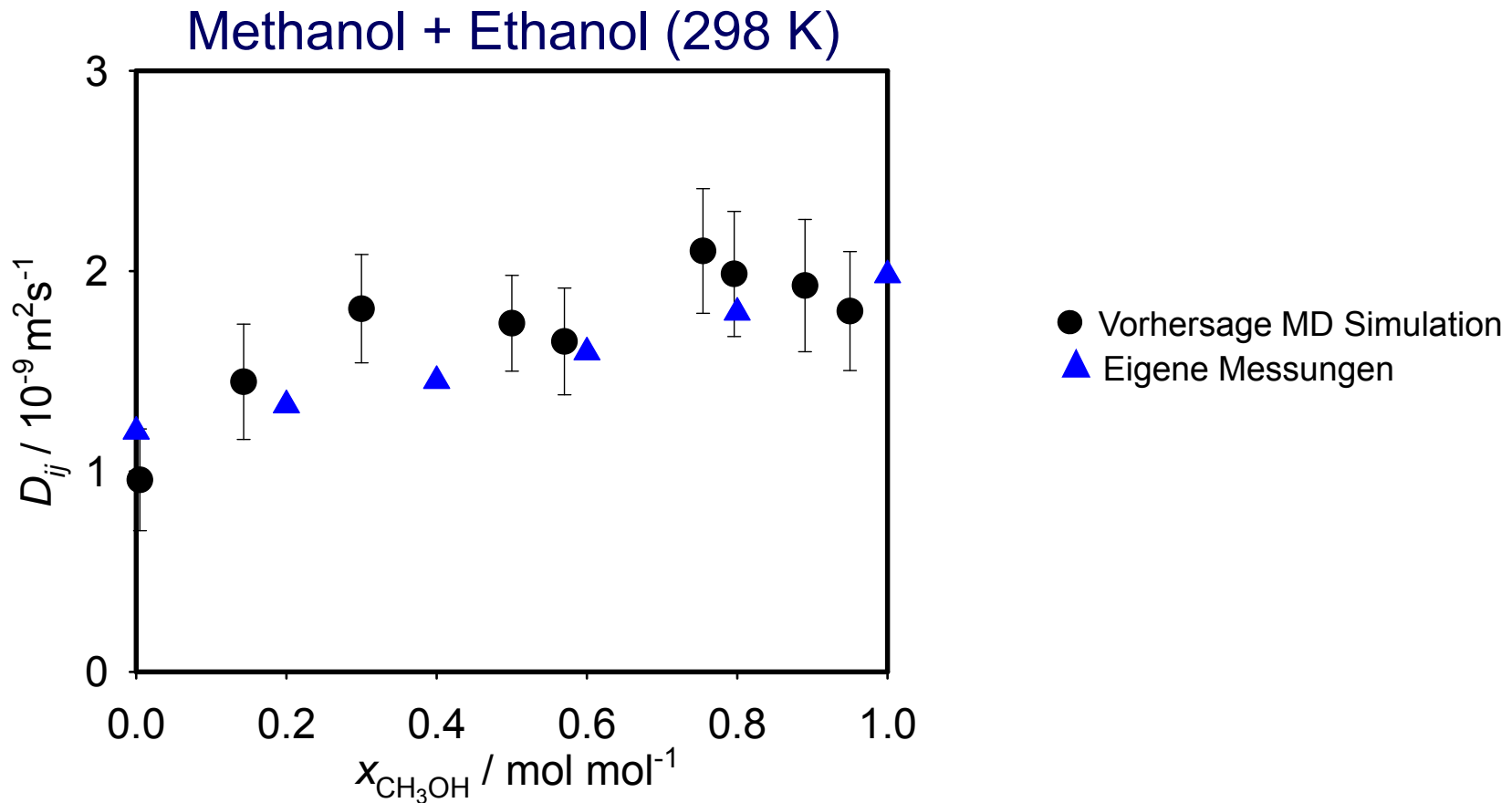


Ethanol + Wasser (298 K)



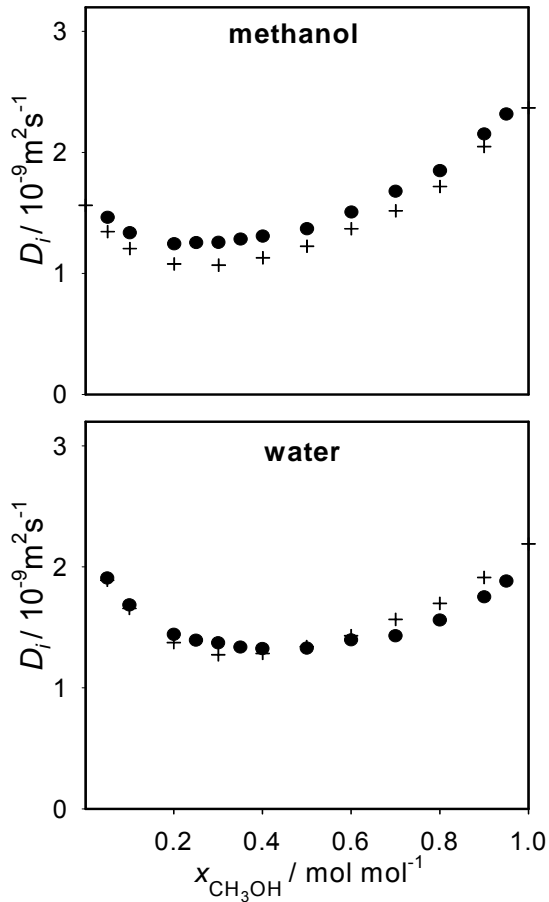
● Vorhersage MD Simulation
 + Experiment (Literatur)

Ficksche Diffusionskoeffizienten aus Taylor-Dispersions Messungen (II)

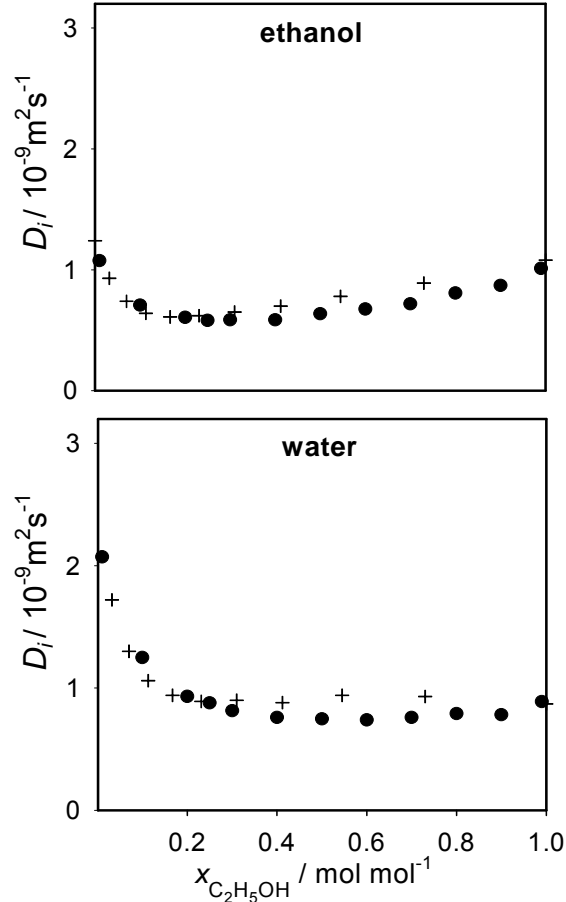


Selbstdiffusionskoeffizienten in Mischungen

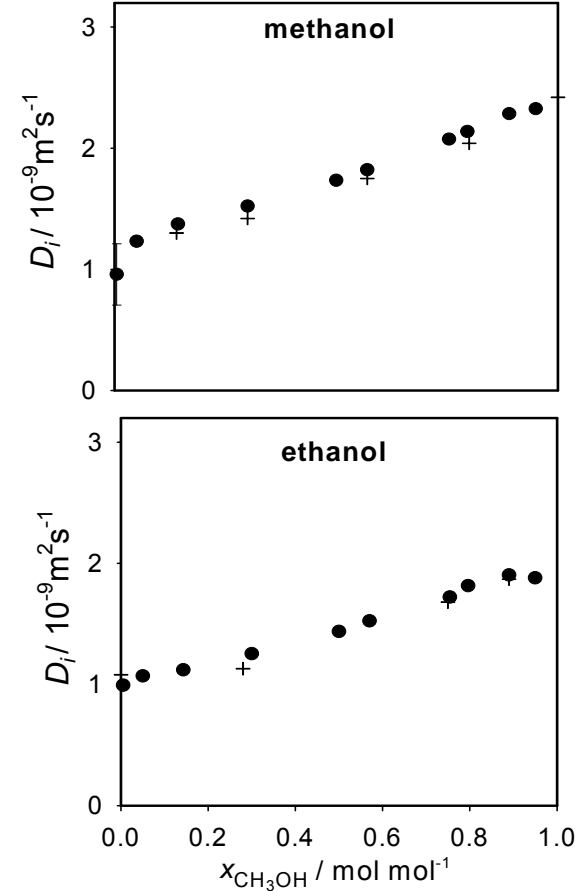
Methanol + Wasser



Ethanol + Wasser



Methanol + Ethanol

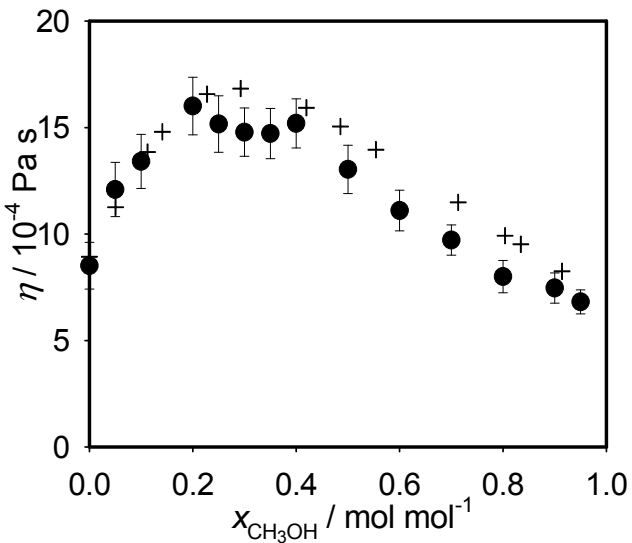


● Vorhersage MD Simulation
 + Experiment (Literatur)

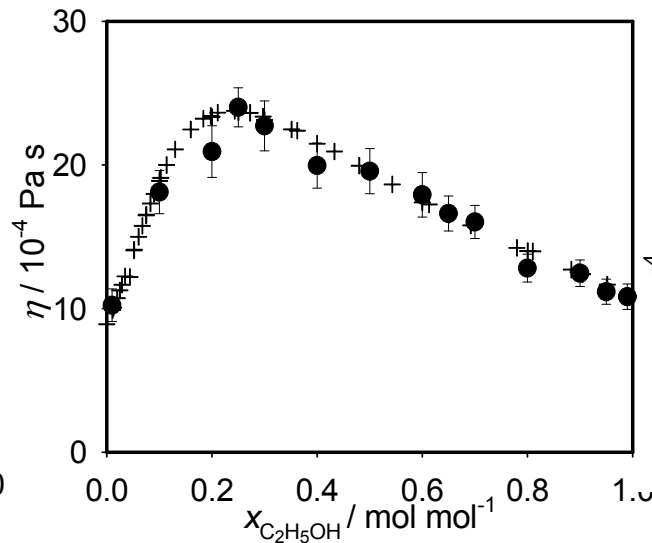
alle Angaben: 298 K

Scherviskosität von Mischungen

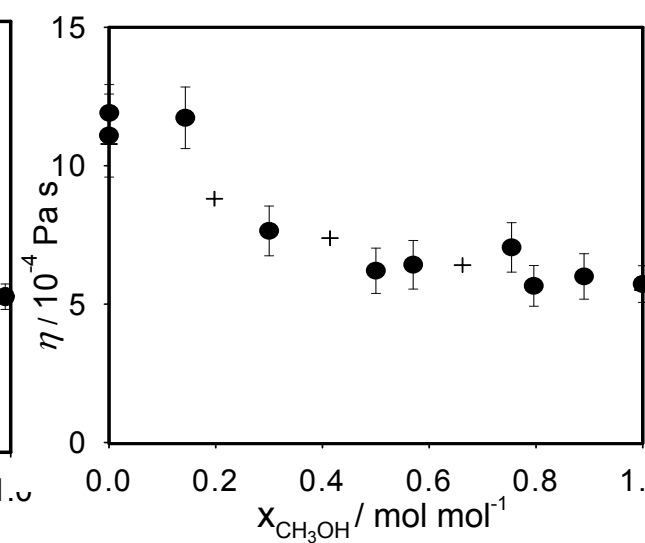
Methanol + Wasser



Ethanol + Wasser



Ethanol + Methanol



● Vorhersage MD Simulation

+ Experimente(Literatur)

alle Angaben: 298 K

Zusammenfassung

- Vorhersage von Transportkoeffizienten H-Brücken bildender Stoffe mit molekularen Simulation
- Green-Kubo MD und Reverse-NEMD Methoden
- Reinstoffe und Mischungen
- Selbstdiffusion, Transportdiffusion, Scherviskosität, Wärmeleitfähigkeit
- Sehr gute Vorhersagen mit Modellen, die nur an Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdaten angepasst wurden
- Drei Wassermodele aus der Literatur: TIP4P_2005
- Experimentelle Bestimmung von Transportdiffusionskoeffizienten mit der Taylor-Dispersionsmethode