

Test und Weiterentwicklung der Methoden COSMO-RS(OI) und COSMO-SAC sowie Entwicklung einer Gruppenbeitragsabschätzung für Sigma-Profile

J. Rarey* (Vortragender), Tiancheng Mu**
Dana Constantinescu*, Jürgen Gmehling*

- * Technische Chemie, Fakultät V, Institut für Reine und Angewandte Chemie, Universität Oldenburg, 26111 Oldenburg
- ** Department of Chemistry, Renmin University of China, 100872, Beijing, China

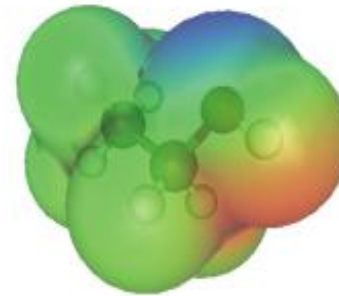
- Basic Idea of COSMO-RS Type Models
- Test of COSMO-RS(OI) and COSMO-SAC
 - Test Procedure
 - Some Results
- Development and Test of GC-COSMO Methods
- Conclusion

- **COSMO-Calculation** (A. Klamt) –quantum chemical calculation inside a cavity in an ideal conductor leads to shielding surface charges:

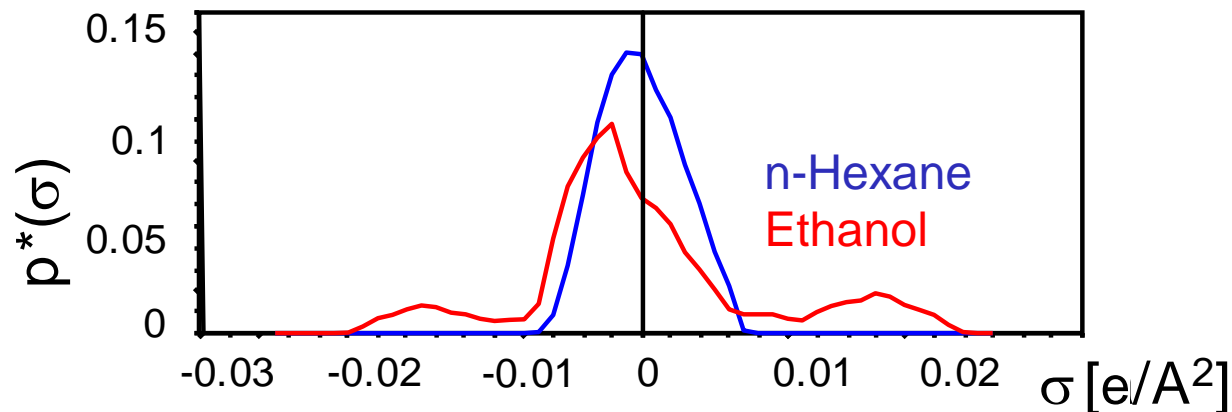
n-Hexane



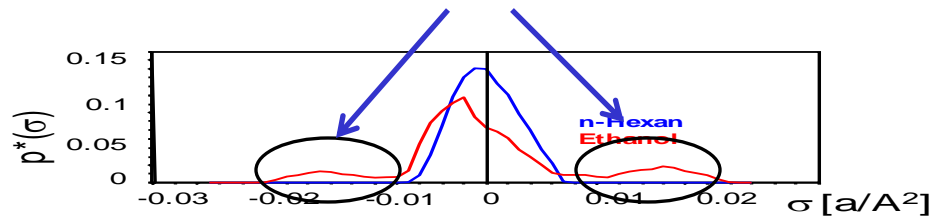
Ethanol



- Charge averaging and calculation of the shielding charge density distribution on the molecular surface leads to the so-called σ -Profile.



- **COSMO-RS** (A. Klamt) – electrostatic "charge missfit" interactions and calculation of the probability of inter-segment contacts leads to chemical potentials of the surface segments in pure components and mixtures via
 - quasichemical approximation (UNIQUAC, UNIFAC)
 - solution of a set of self consistent equations (SCE)
 - explicite quasichemical (Guggenheim)
- **Hydrogen "Bonds"** are approximated by assuming especially high interaction energies between segments of very high and very low shielding charge (on all or some atom types).

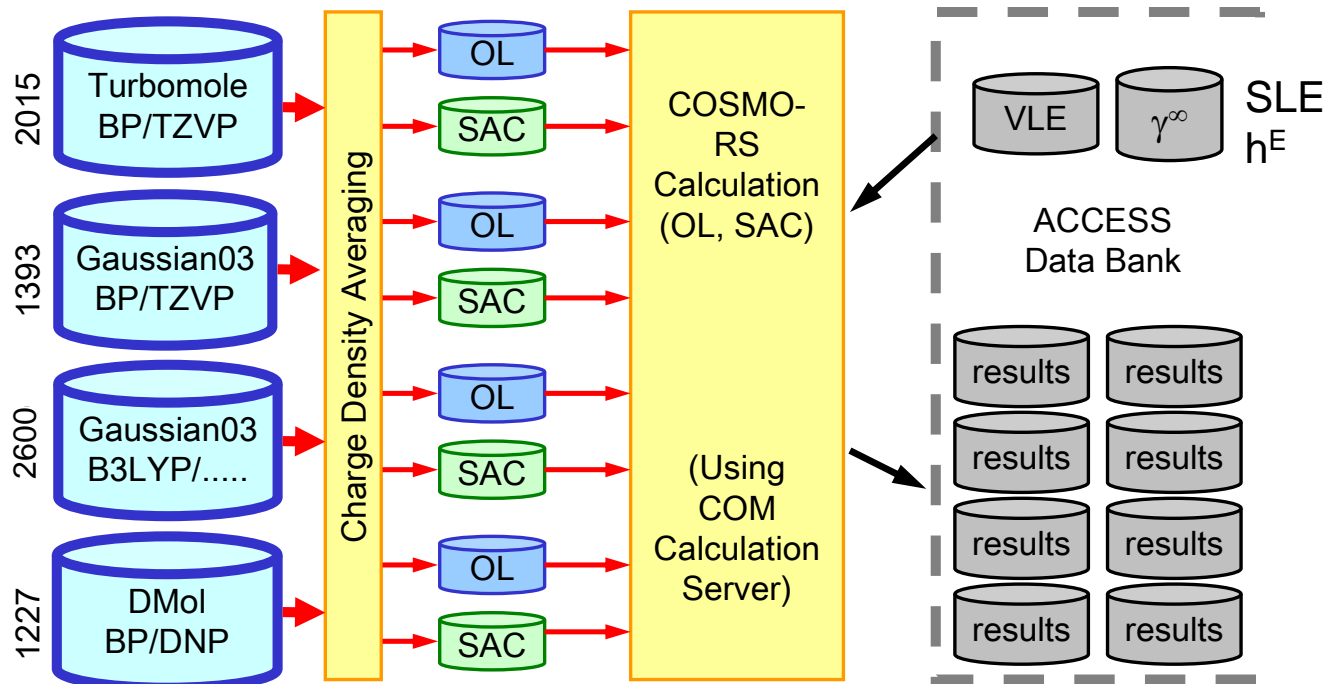


- **Dispersive Interactions** are often not taken into account in mixture property calculation.

- Results of group contribution methods can be improved "locally" for individual types of mixtures.
- Modification of COSMO-RS type models affects nearly all results.
- Fast and detailed test procedure required.
- Implemented and applied to COSMO-RS(OL)* und COSMO-SAC**.
- COSMO-RS (A. Klamt) could not be tested.

* Gresemann, H.; Gmehling, J. Performance of a Conductor-like Screening Model for Real Solvents in Comparison to Classical Group Contribution Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44(5), 1610-1624.

** Lin, S. T.; Sandler, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41(5), 899-913

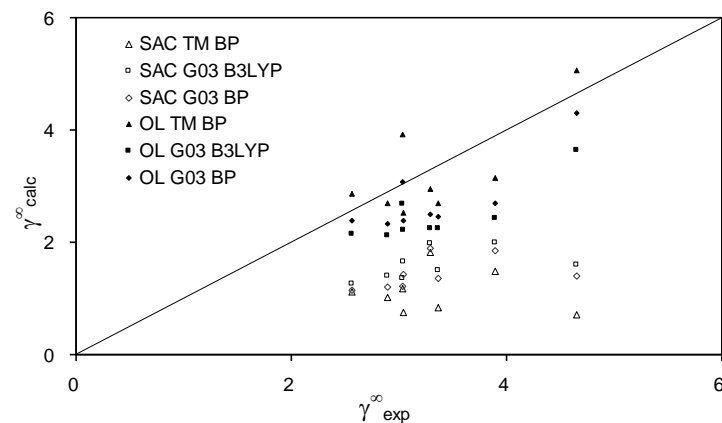


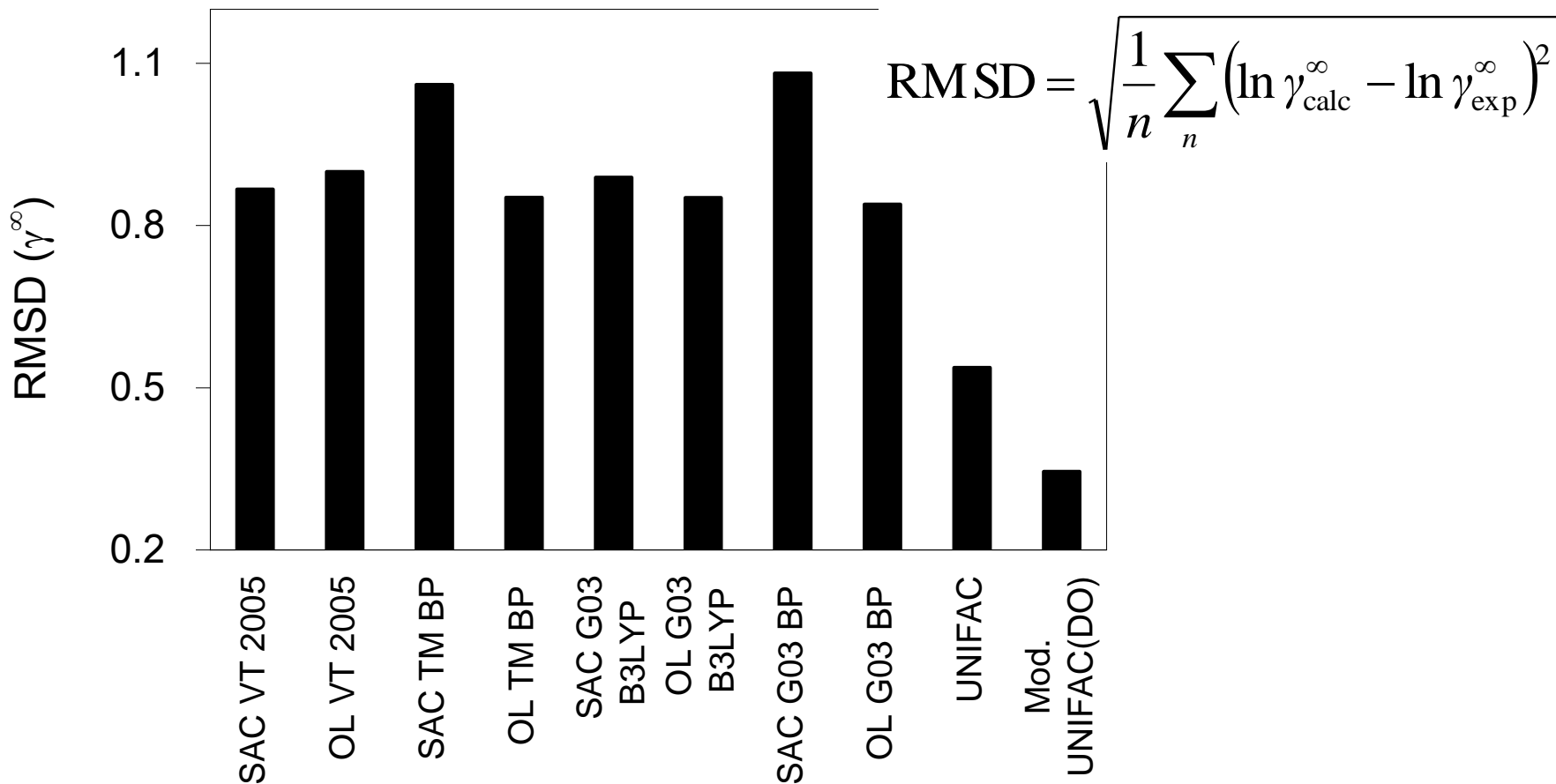
Mu, TC.
 Rarey, J. R.
 Gmehling, J.

Performance of
 COSMO-RS with
 Sigma Profiles from
 Different Model
 Chemistries.

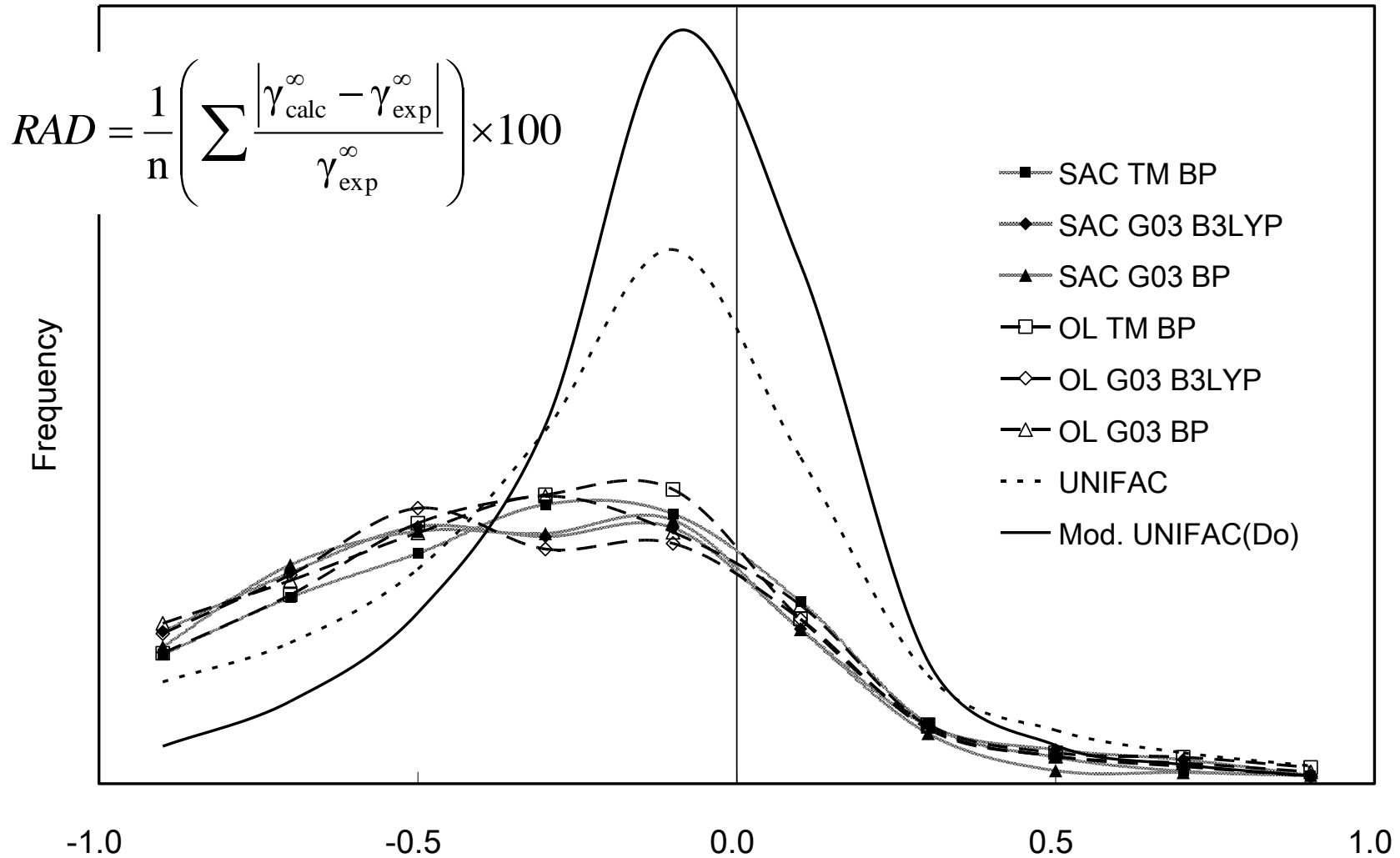
Ind. Eng. Chem. Res.
2007, 46, 6612-6629

Solute	Solvent	Number of data points	$\Delta\gamma_{rel}^\infty$ %
n-Alkanes	n-Alkanes	4	5.65
Saturated HC	Saturated HC	72	11.30
Alkanes (non-cyclic)	Alkanes (non-cyclic)	21	4.99
Alkanes (non-cyclic)	Alkanes (cyclic)	23	18.15
Alkanes (cyclic)	Alkanes (non-cyclic)	17	12.47
Aromatic HC	Aromatic HC	34	13.30
Saturated HC	Aromatic HC	143	16.17
Hydrocarbons (HC)	Aromatic HC	229	16.57
Alkenes (HC)	Alkenes (cyclic C=C)	7	10.76
Alkenes (cyclic C=C)	Alkenes (HC)	7	10.88
Alkenes (cyclic C=C)	Alkenes (cyclic C=C)	4	16.76
Alkenes	Alkenes	10	8.44





RMSD between experimental and calculated γ^{∞} based on COSMO-RS(OI) and COSMO-SAC with σ profiles from different model chemistries as well as UNIFAC and modified UNIFAC(DO), 6189 data points.



Frequency of RAD of γ^{∞} calculated with different models, 7123 data points

Automatic Component Classification via Group Contribution and Automatic Structure Analysis

check combinatorial part

3 n-Alkanes	3 n-Alkanes
2 Saturated HC	2 Saturated HC
4 Alkanes (non-cyclic)	4 Alkanes (non-cyclic)

cyclic - non-cyclic (different disperion)

4 Alkanes (non-cyclic)	5 Alkanes (cyclic)
5 Alkanes (cyclic)	4 Alkanes (non-cyclic)
5 Alkanes (cyclic)	5 Alkanes (cyclic)

aromatic compounds

6 Aromatic HC	6 Aromatic HC
6 Aromatic HC	2 Saturated HC
2 Saturated HC	6 Aromatic HC

dienes

7 Alkenes (HC)	7 Alkenes (HC)
7 Alkenes (HC)	8 Alkenes (cyclic C=C)(HC)
8 Alkenes (cyclic C=C)(t)	7 Alkenes (HC)
8 Alkenes (cyclic C=C)(t)	8 Alkenes (cyclic C=C)(HC)

alkane-aromatic systems

1 Hydrocarbons (HC)	6 Aromatic HC
6 Aromatic HC	1 Hydrocarbons (HC)

non polar - polar

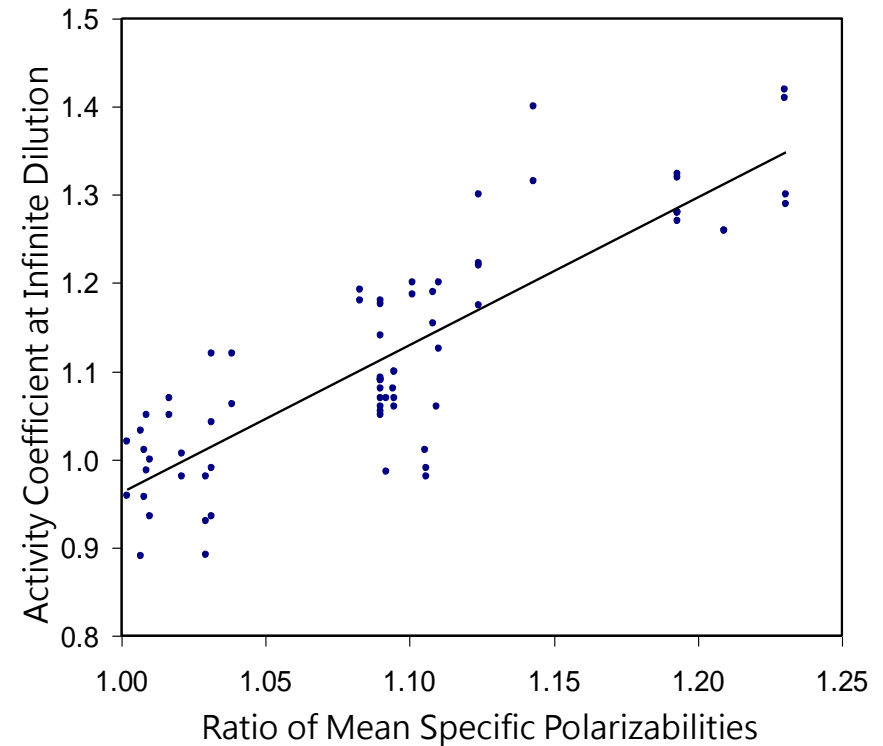
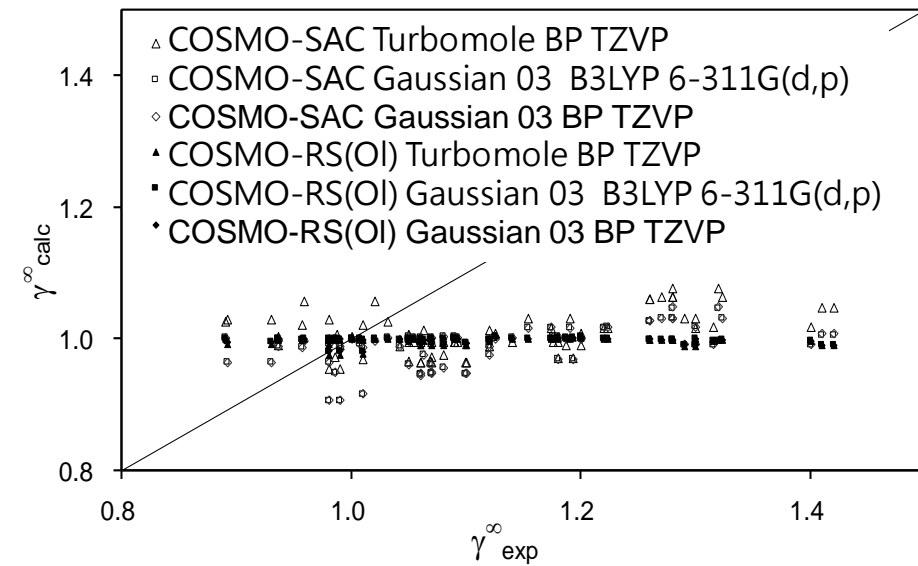
1 Hydrocarbons (HC)	11 Alcohols (HC)
11 Alcohols (HC)	1 Hydrocarbons (HC)
1 Hydrocarbons (HC)	20 Ketones(HC, no ==O)
20 Ketones(HC, no ==O)	1 Hydrocarbons (HC)
1 Hydrocarbons (HC)	21 Ketones(HC, ==O)
21 Ketones(HC, ==O)	1 Hydrocarbons (HC)
6 Aromatic HC	11 Alcohols (HC)
11 Alcohols (HC)	6 Aromatic HC

Solute	Solvent	Number of Data points	$\Delta\gamma_{rel}^{\infty}$ %
n-Alkanes	n-Alkanes	4	5.65
Saturated HC	Saturated HC	72	11.30
Alkanes (non-cyclic)	Alkanes (non-cyclic)	21	4.99
Alkanes (non-cyclic)	Alkanes (cyclic)	23	18.15
Alkanes (cyclic)	Alkanes (non-cyclic)	17	12.47
Aromatic HC	Aromatic HC	34	13.30
Saturated HC	Aromatic HC	143	16.17
Hydrocarbons (HC)	Aromatic HC	229	16.57
Alkenes (HC)	Alkenes (cyclic C=C)	7	10.76
Alkenes (cyclic C=C)	Alkenes (HC)	7	10.88
Alkenes (cyclic C=C)	Alkenes (cyclic C=C)	4	16.76
Alkenes	Alkenes	10	8.44

$\Delta\gamma_{rel}^{\infty}$ % for different binary hydrocarbon systems

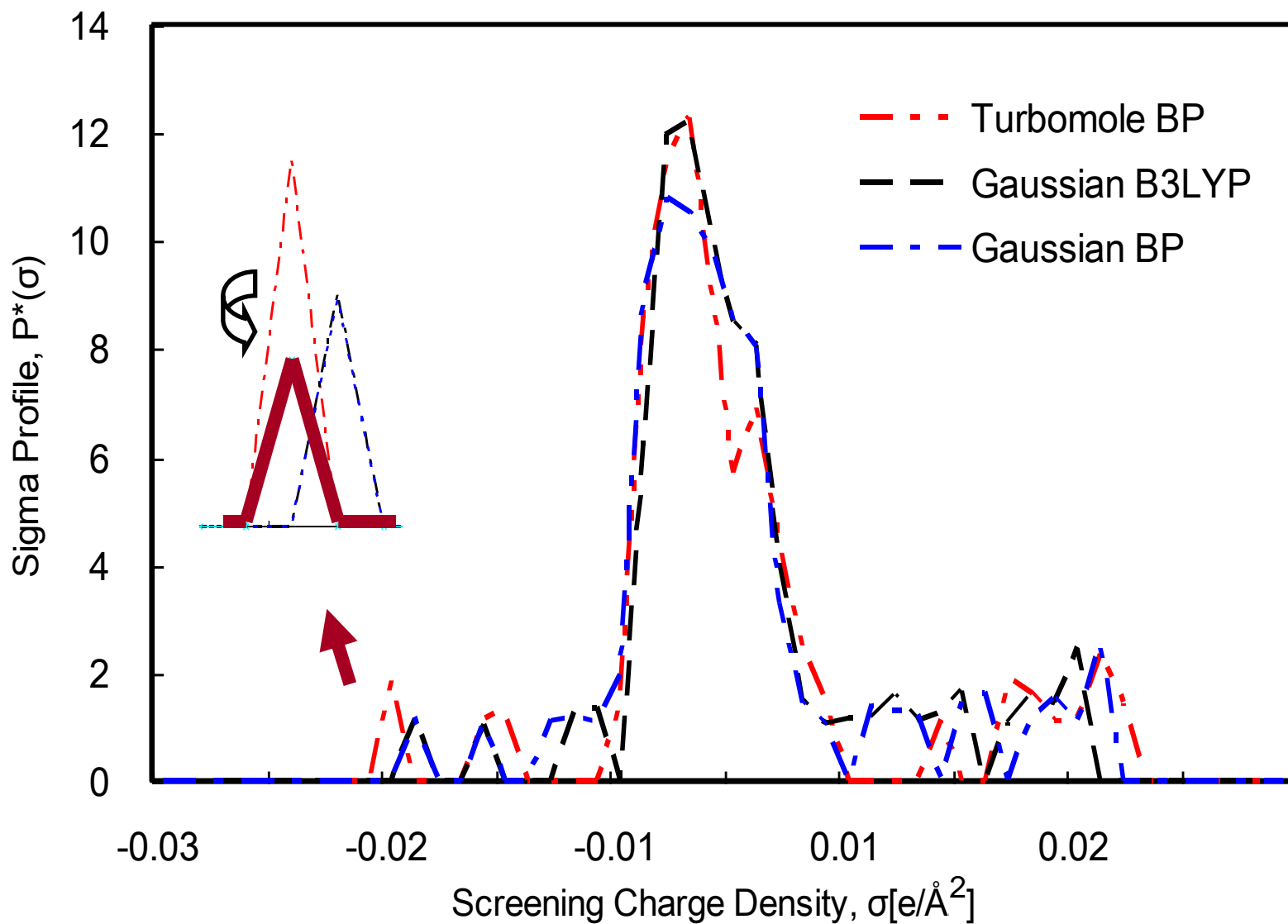
$$\Delta\gamma_{rel}^{\infty} \% = \frac{1}{n} \left(\sum \frac{|\gamma_{calc}^{\infty} - \gamma_{exp}^{\infty}|}{\gamma_{exp}^{\infty}} \right) \times 100$$

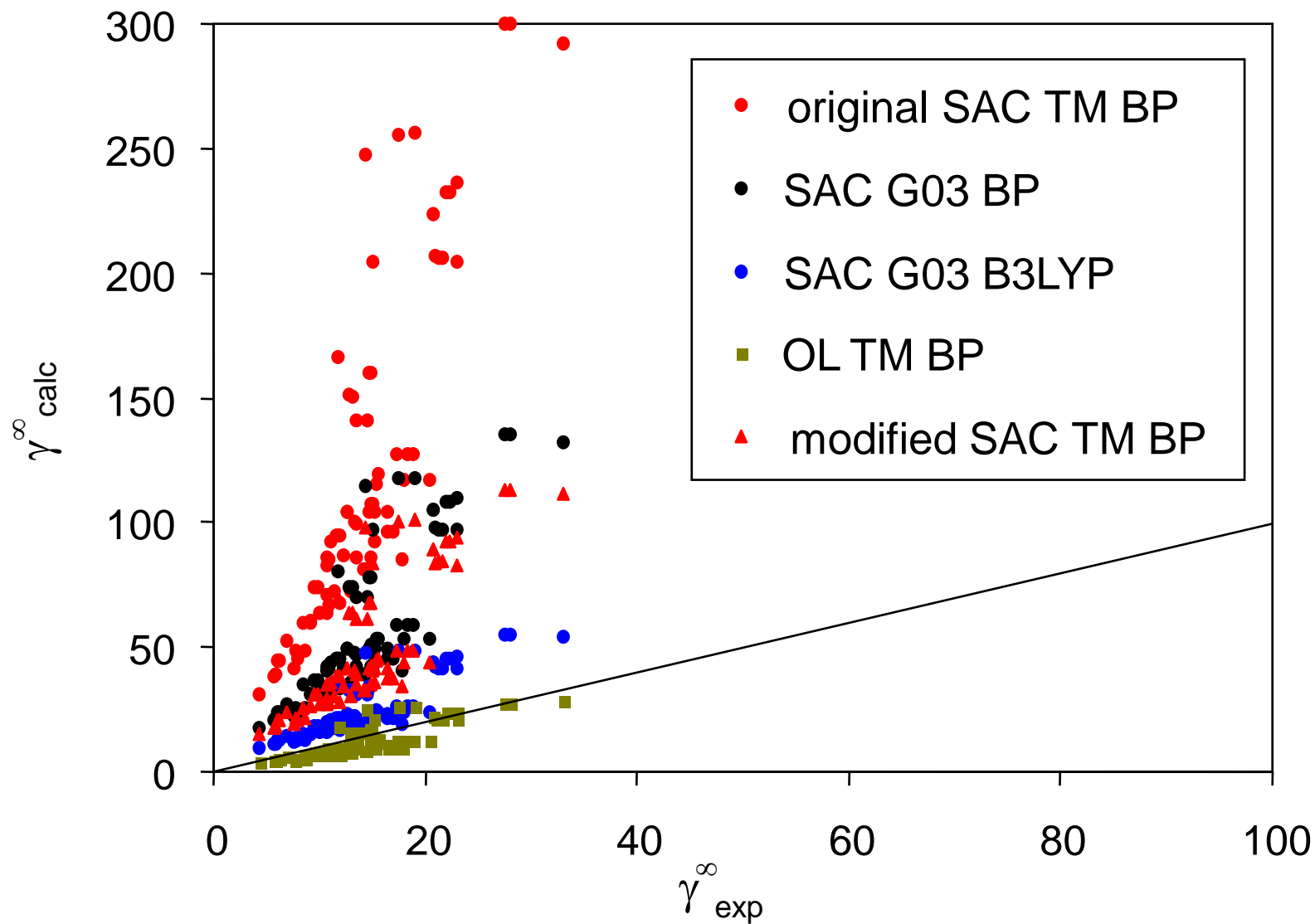
HC – components containing only the elements C and H

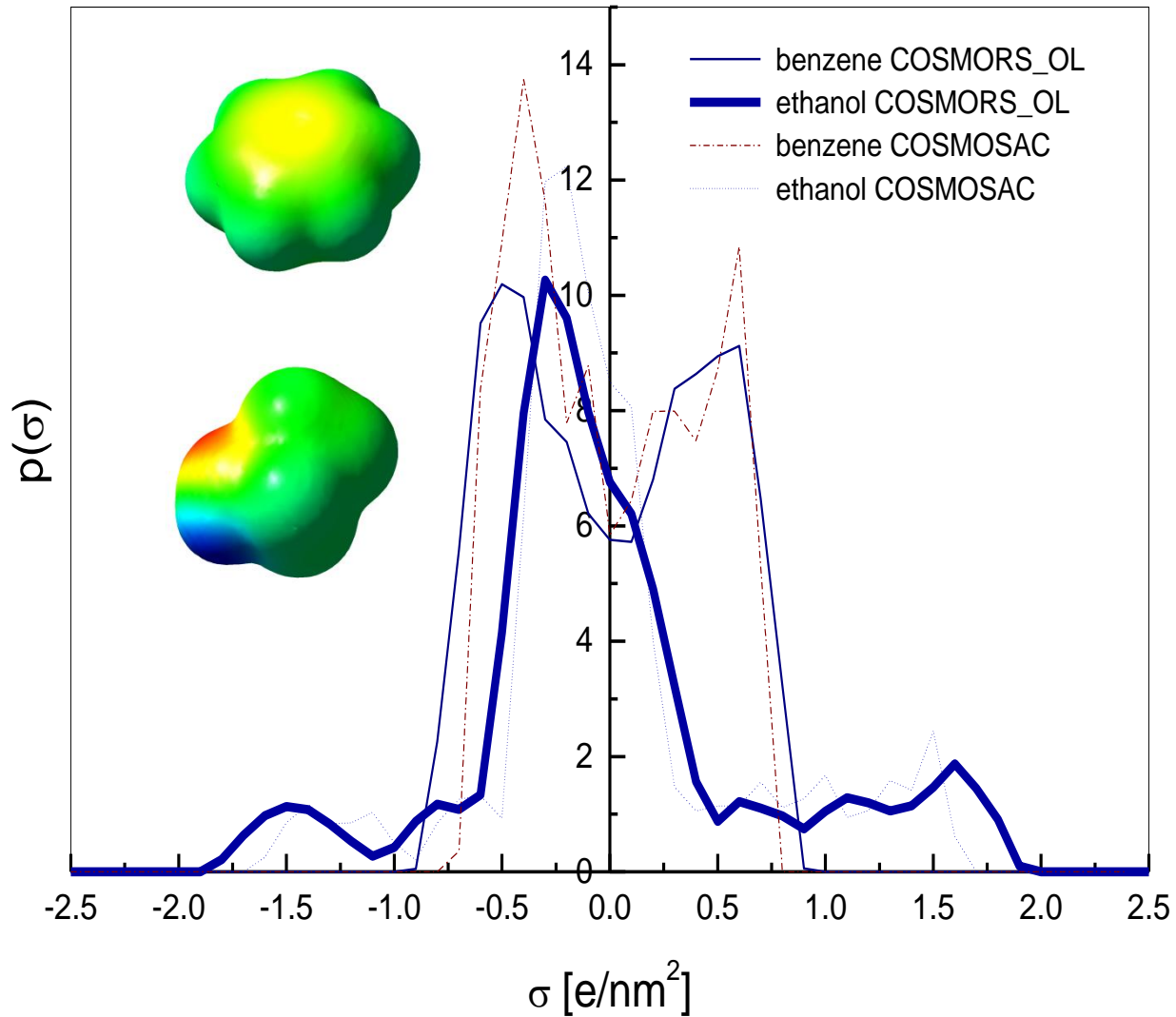


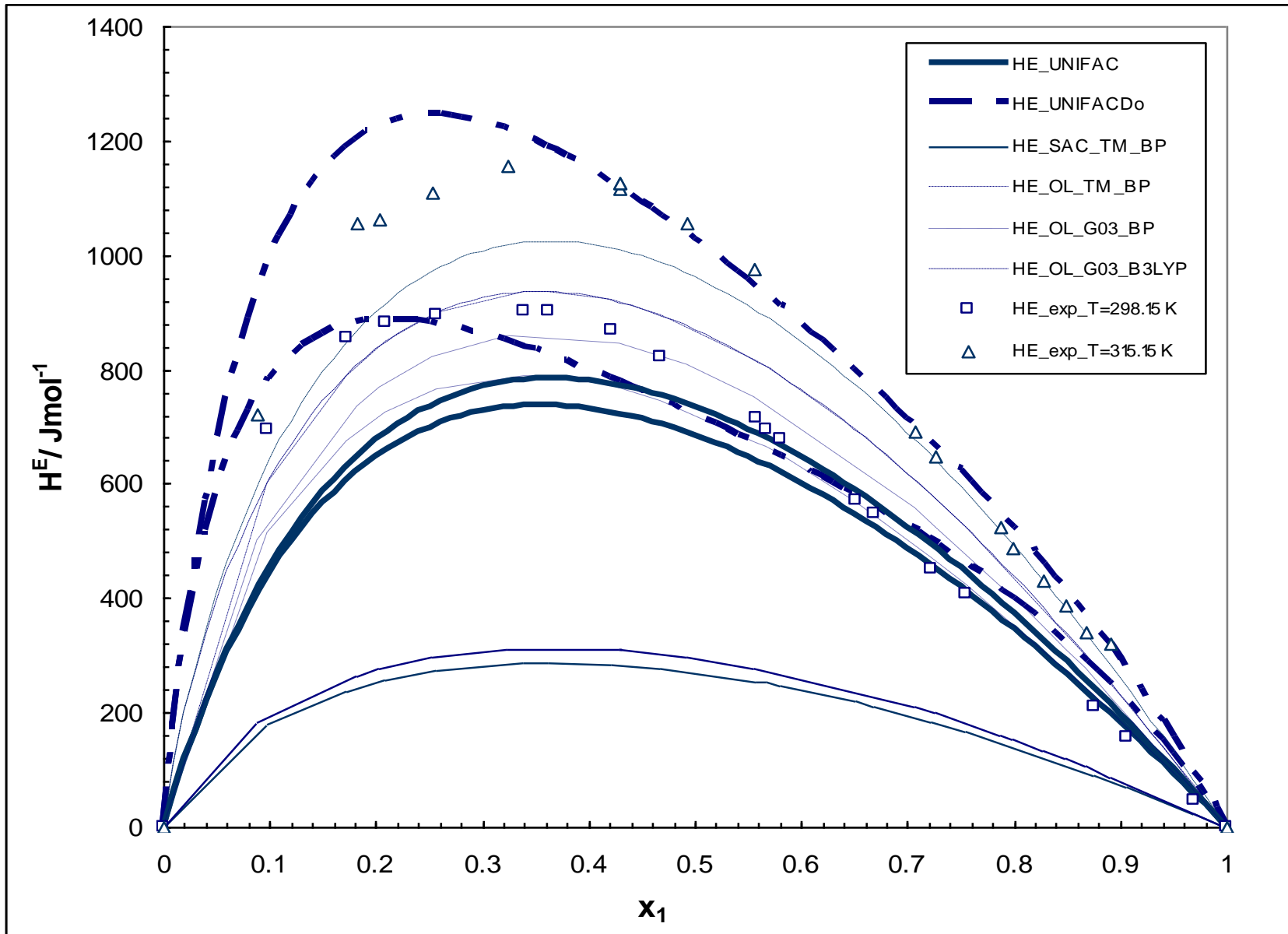
An additional term for dispersive interactions based on polarizabilities from quantummechanical calculations is currently tested.

Sigma Profile of Ethanol (SAC-Type Averaging)









Charge misfit contribution:

$$E_{\text{mf}}(\sigma, \sigma') = \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2$$

Hydrogen bonding contribution:

$$E_{\text{hb}}(\sigma, \sigma') = a_{\text{eff}} c_{\text{hb}}(T) \min \left\{ 0, \max[0, \sigma_{\text{acc}} - \sigma_{\text{hb}}] \min[0, \sigma_{\text{don}} + \sigma_{\text{hb}}] \right\}$$

$$\text{with } \sigma_{\text{acc}} = \max[\sigma, \sigma'] \quad \text{and} \quad \sigma_{\text{don}} = \min[\sigma, \sigma']$$

Total segment interaction energy:

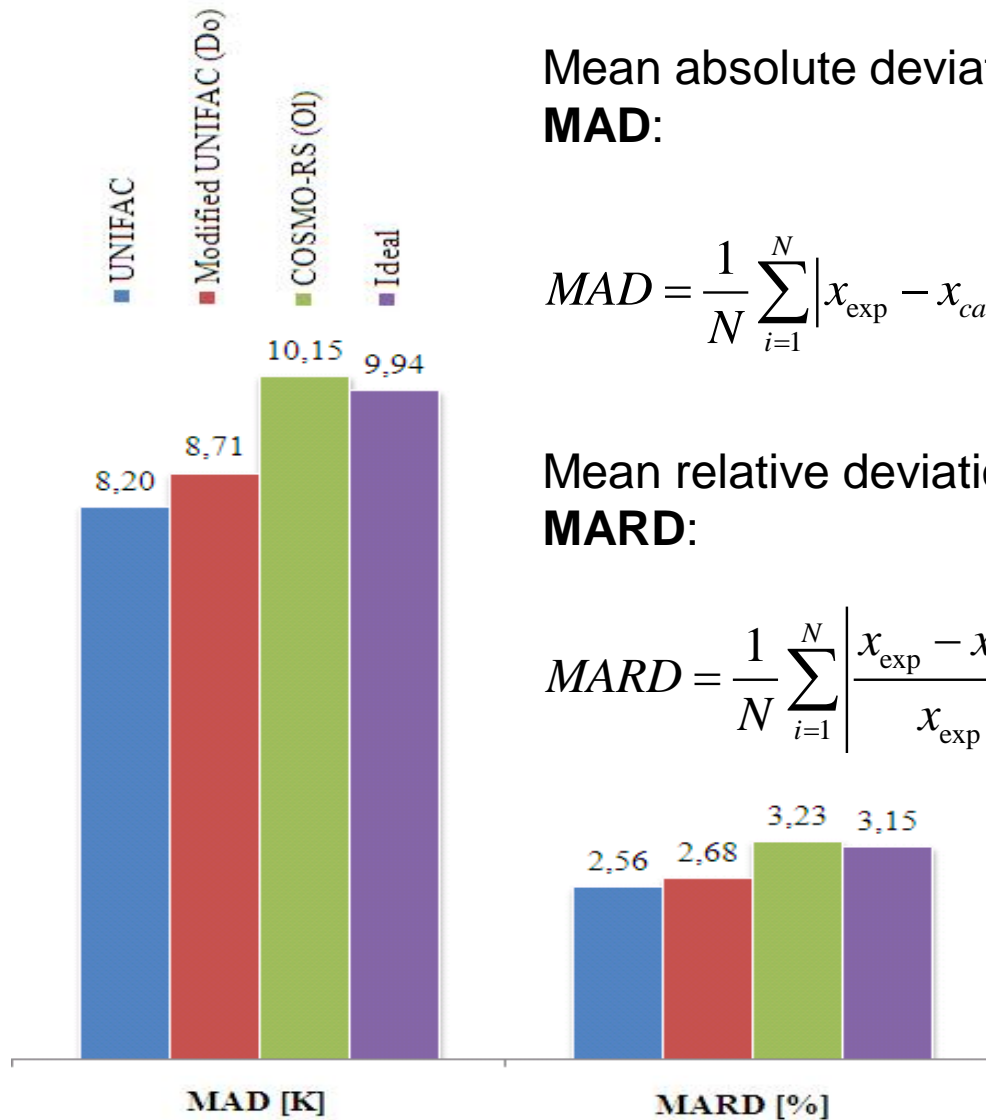
$$e(\sigma, \sigma') = E_{\text{mf}}(\sigma, \sigma') + E_{\text{hb}}(\sigma, \sigma')$$

COSMO-RS (OI):

$$c_{\text{HB}}(T) = \left(14137 \cdot \max(0, 1 - 1.552 + 1.552 \frac{298.15\text{K}}{T}) \right) \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \frac{\text{\AA}^4}{e^2}$$

COSMO-SAC:

$$c_{\text{HB}}(T) = 85580 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \frac{\text{\AA}^4}{e^2}$$



Mean absolute deviation
MAD:

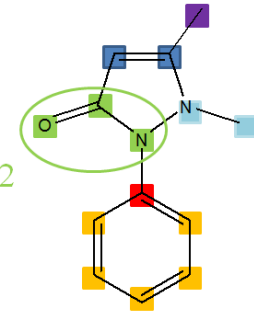
$$MAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_{exp} - x_{calc}|$$

Mean relative deviation
MARD:

$$MARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_{exp} - x_{calc}}{x_{exp}} \right|$$

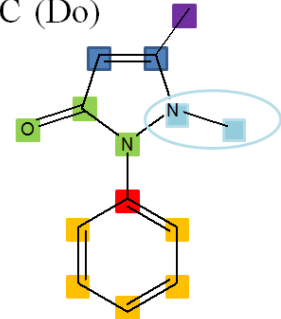
UNIFAC

- 1 x CH3
- 1 x CH=C
- 1 x CON(CH2)2
- 1 x CH3N
- 1 x AC
- 5 x ACH



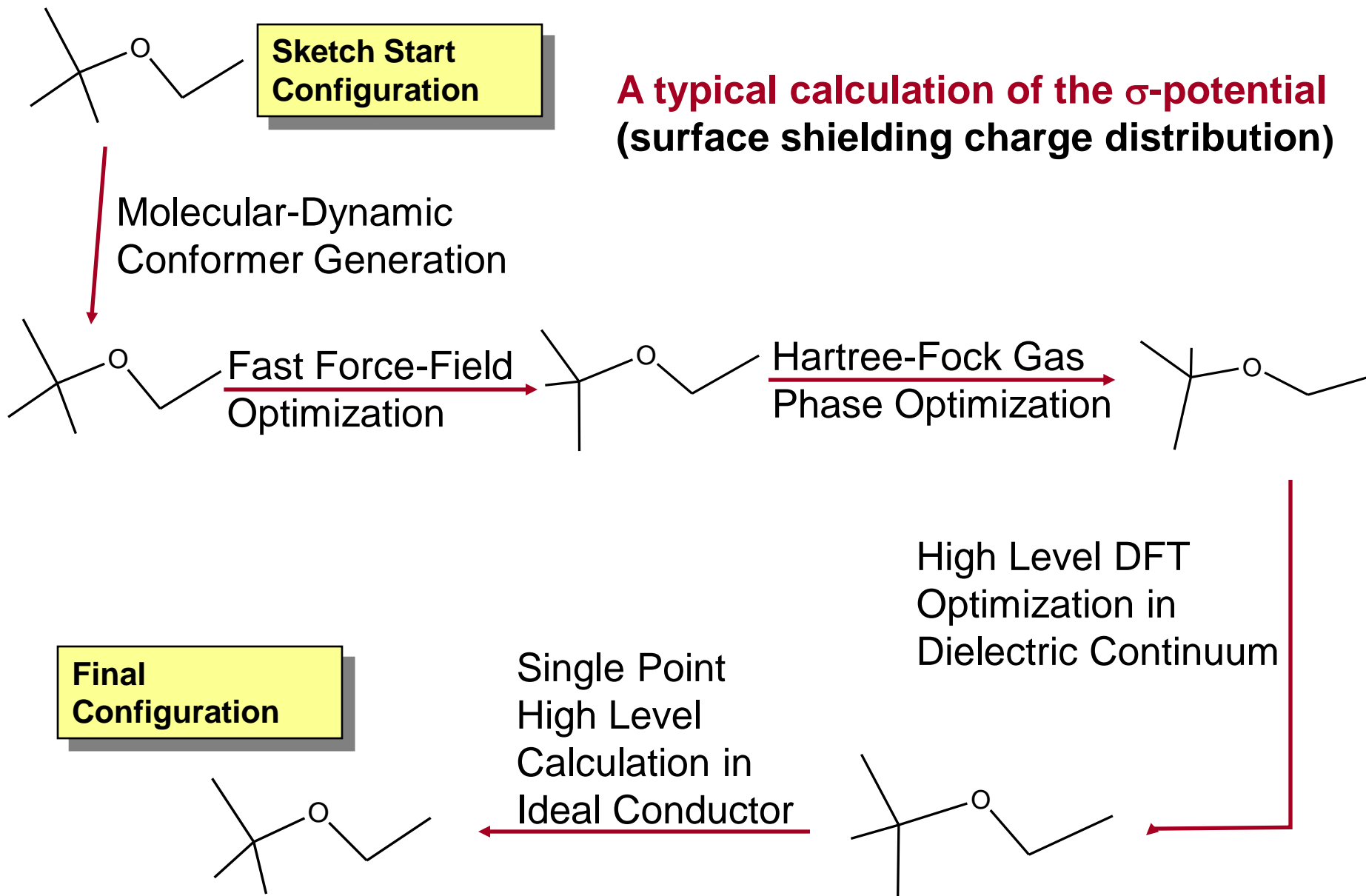
Mod. UNIFAC (Do)

- 1 x CH3
- 1 x CH=C
- 1 x cy-CON
- 1 x CH3NH
- 1 x AC
- 5 x ACH

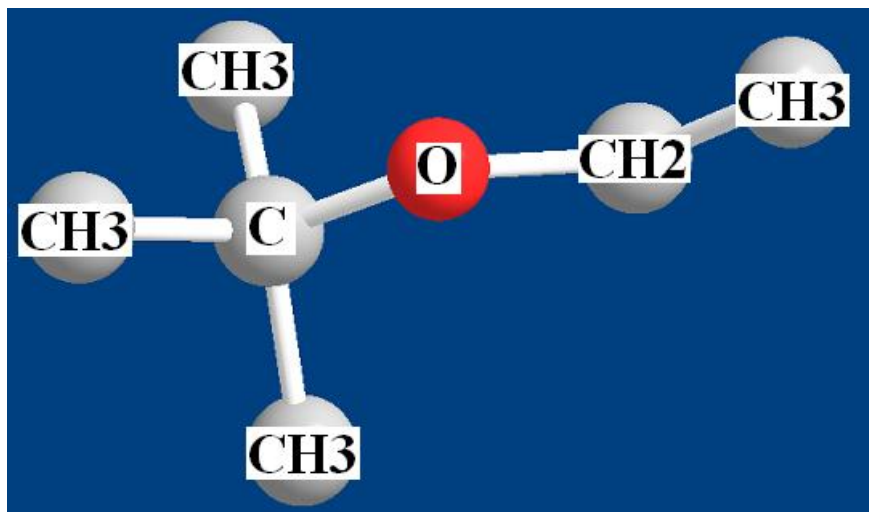
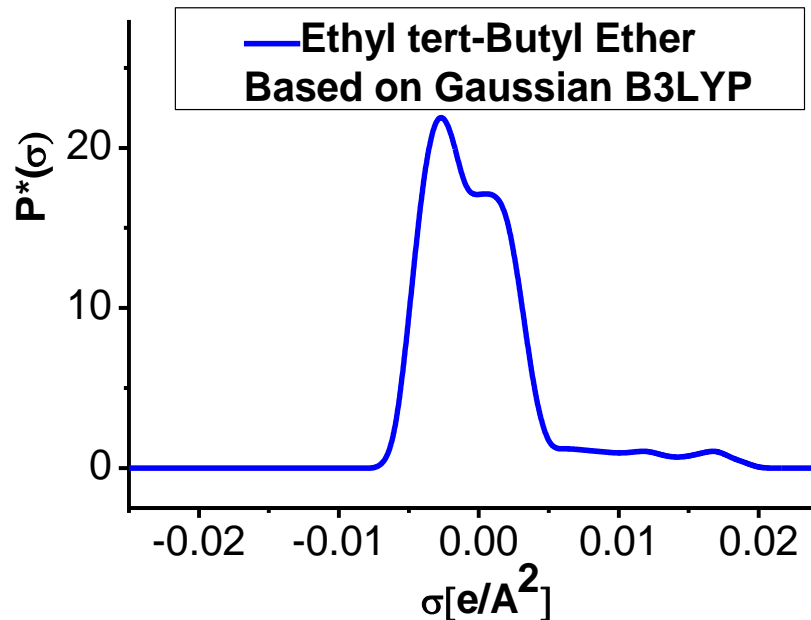
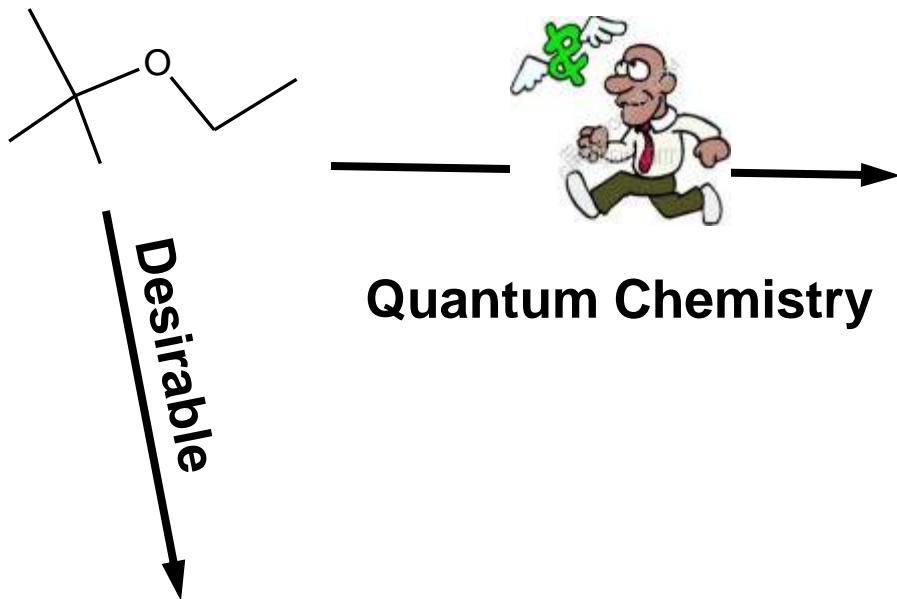


Antipyrin

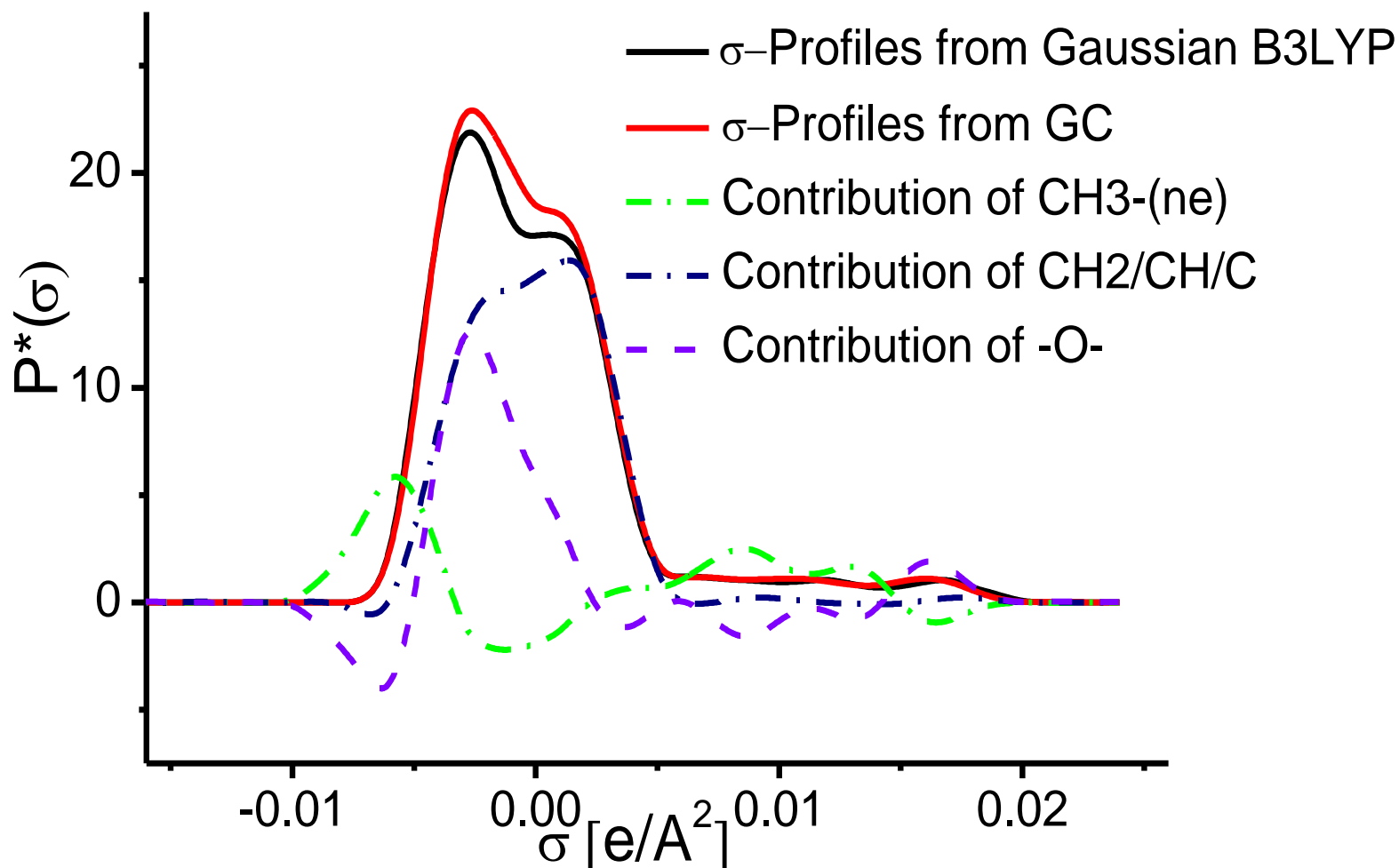
→ Inkrementation by „Cheating Approach“ leads to very good results



Profiles from Group Contribution

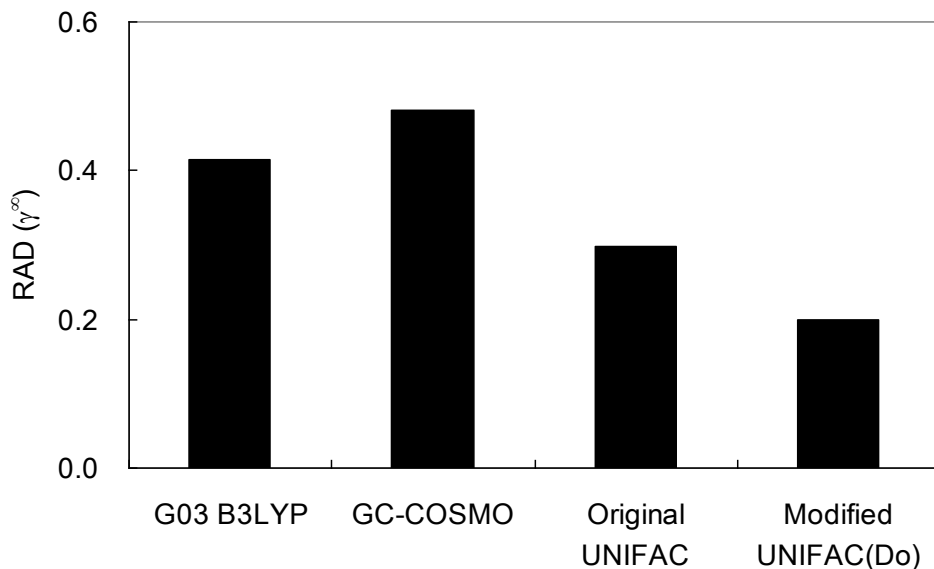


Group Contribution
 Fast and Cheap



Mu, T. C.; Rarey, J.; Gmehling, J. Group Contribution Prediction of Surface Charge Density Profiles for COSMO-RS(OI), *AIChE Journal*, **2007**, 53(12), 3231-3240

Mu, T. C.; Rarey, J.; Gmehling, J. Group Contribution Prediction of Surface Charge Density Profiles for SAC, *in preparation*



RAD between experimental and calculated γ^∞ based on different models
(12776 data points)

$\Delta\gamma_{rel} \%$		Δy_{abs}		$\Delta P_{rel} \%$		ΔT_{abs}	
1623 data sets		1623 data sets		837 data sets		786 data sets	
G03 B3LYP	GC- COSMO	G03 B3LYP	GC- COSMO	G03 B3LYP	GC- COSMO	G03 B3LYP	GC- COSMO
9.38	11.15	0.022	0.027	6.44	7.75	1.66	2.05

Deviations for VLE data sets

- Ongoing work analysing and improving the estimation of the real mixture behavior from quantum chemistry
- Partly good to acceptable results but many problems need to be addressed until standard use in industry is possible

The authors thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft SPP-1155 for financial support of the ongoing research project. We also thank the DDBST GmbH for providing the latest version of the Dortmund Data Bank for the model comparison.

J. Rarey* (Vortragender), Tiancheng Mu**, Dana Constantinescu*, Jürgen Gmehling*

* Technische Chemie, Fakultät V, Institut für Reine und Angewandte Chemie, Universität Oldenburg, 26111 Oldenburg

** Department of Chemistry, Renmin University of China, 100872, Beijing, China

Test und Weiterentwicklung der Methoden COSMO-RS(OI) und COSMO-SAC sowie Entwicklung einer Gruppenbeitragsabschätzung für Sigma-Profile

Voraussetzung für die Entwicklung, Auslegung und Optimierung von chemischen Prozessen, Trennanlagen und anderen Anwendungen von industrieller Bedeutung ist die Kenntnis der thermophysikalischen Eigenschaften der reinen Stoffe sowie eine zuverlässige Beschreibung des realen Verhaltens (Phasengleichgewichte, Exzessgrößen) von Multi-komponentensystemen. Bekannte Modelle für derartige Anwendungen, wie z. B. der Berechnung von Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Gibbsschen Exzessenthalpie, sind Wilson, NRTL, UNIQUAC. Sind keine experimentellen Daten in ausreichender Anzahl und Qualität verfügbar, erfolgt die Modellierung des realen Verhaltens zumeist mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden. Eine der am häufigsten angewandten Gruppenbeitragsmethoden zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten ist die UNIFAC-Methode. Eine Weiterentwicklung ist das Modified UNIFAC (Dortmund)-Modell.

Trotz der Leistungsfähigkeit, Geschwindigkeit sowie einfachen Anwendbarkeit, besitzen Gruppenbeitragsmethoden den Nachteil, dass sie zur Optimierung der Gruppenwechselwirkungsparameter experimentelle Daten benötigen. Diese Datenbasis ist jedoch oftmals, wie z.B. für reaktive Systeme nicht vorhanden, so dass keine Vorhersage dieser Systeme möglich ist.

Mit dem von A. Klamt entwickelten COSMO-RS Modell steht seit einiger Zeit eine vielversprechende quantenchemische Vorhersagemethode für Phasengleichgewichte von Multikomponentensystemen zur Verfügung. Das COSMO-RS Modell kombiniert dabei zur Berechnung des chemischen Potentials die Ergebnisse einer quantenchemischen COSMO-Rechnung nach der Dichtefunktionaltheorie mit Methoden der statistischen Thermodynamik.

Im Vortrag werden Ergebnisse einer differenzierten Analyse der öffentlich zugänglichen Modellvarianten COSMO-SAC und COSMO-RS(OI) anhand verschiedener Datentypen und einer sehr breiten Datenbasis (Dortmunder Datenbank) vorgestellt. Diese ermöglichen dem Anwender eine Abschätzung des vermutlichen Fehlers für das jeweils betrachtete Gemisch.

Auf der Basis der vorliegenden Analyse wurden Erweiterungen der Methode vorgeschlagen und teilweise bereits implementiert und überprüft. Dazu gehört eine verbesserte Beschreibung der dispersiven Wechselwirkungen bei der Berechnung des realen Gemischverhaltens.

Da bei dem überwiegenden Anteil der technisch relevanten Moleküle die Gültigkeit des Gruppenbeitragskonzepts durch die Ergebnisse der UNIFAC und mod. UNIFAC-Methoden bestätigt werden konnte, sollten sich in diesen Fällen auch die für die Berechnungen mit den Methoden COSMO-RS(OI) und COSMO-SAC erforderlichen Oberflächenladungsdichte-Profile auf diese einfache Weise abschätzen lassen. Dies führt zu einer erheblichen Ersparnis an Rechenzeit, speziell im Fall großer Moleküle.

Bei diesen Methoden kann eine im Vergleich zur UNIFAC-Methode deutlich differenzierte Gruppendifinition verwendet werden, da nur Parameter für die jeweilige Gruppe angepasst werden müssen. Bei der UNIFAC Methode werden Binärparameter benötigt, deren Anzahl mit der Zahl unterschiedlicher Strukturgruppen stark ansteigt.

Ergebnisse umfangreicher Test von Rechnungen mit abgeschätzten Profilen werden im Vortrag ebenfalls diskutiert.

- COSMO-SAC, COSMO-RS(OI)