

Molekulardynamiksimulation der Nukleation von CO₂

Martin Horsch,¹ Kai Langenbach,^{1,2} Stephan Werth,¹ Stefan Eckelsbach,³
Jadran Vrabec³ und Hans Hasse¹

¹*Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Kaiserslautern*

²*Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University*

³*Thermodynamik und Energietechnik, Universität Paderborn*

ProcessNet- und DECHEMA-Jahrestagung
Aachen, 15. September 2016



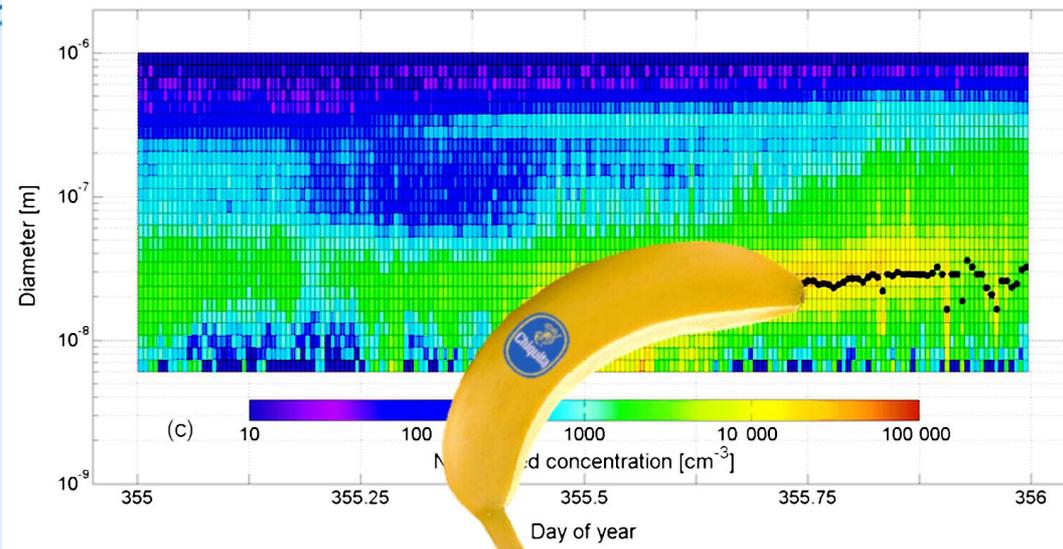
**Computational
Molecular Engineering**

Entstehung nanodisperser Phasen



(aktuelle Arbeit, Visualisierung mit *vmd*)

Aerosole in der Atmosphäre Budapest, 21. Dezember 2014



Salma *et al.*, *Atm. Chem. Phys.* **16** (2016) 7837

Nukleationstheorie

Nukleation ist ein aktivierter Vorgang \rightarrow Nukleationsrate $J \sim \exp(-\Delta A^* / kT)$

Klassische Nukleationstheorie¹⁻³ (CNT)

Kapillaritätsapproximation: **Oberflächenspannung nanodisperser Phasen** wird durch den Wert für eine planare Phasengrenze angenähert.

Der **thermodynamische Faktor** $\exp(-\Delta A^* / kT)$ ergibt sich aus dem Maximum der freien Bildungsenergie $\Delta A(V) \rightarrow$ kritisches Volumen V^* .

$$\Delta A(V) = aV^{2/3} - gV \quad \text{für } a = \gamma \sqrt[3]{36\pi}, \quad g = p^{\text{sat}}(T) - p$$

$$V^* = \left(\frac{2a}{3g} \right)^3$$

$$\Delta A^* = \frac{gV^*}{2}$$

¹M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119** (1926) 277.

²Ya. B. Zel'dovič, *Ж. Эксп. Теор. Физ.* **12** (1942) 525.

³M. Blander, J. L. Katz, *J. Stat. Phys.* **4** (1972) 55.

Nukleationstheorie

Nukleation ist ein aktivierter Vorgang \rightarrow Nukleationsrate $J \sim \exp(-\Delta A^* / kT)$

Klassische Nukleationstheorie (CNT)

Kapillaritätsapproximation: **Oberflächenspannung nanodisperser Phasen** wird durch den Wert für eine planare Phasengrenze angenähert.

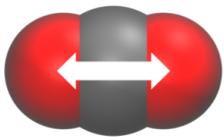
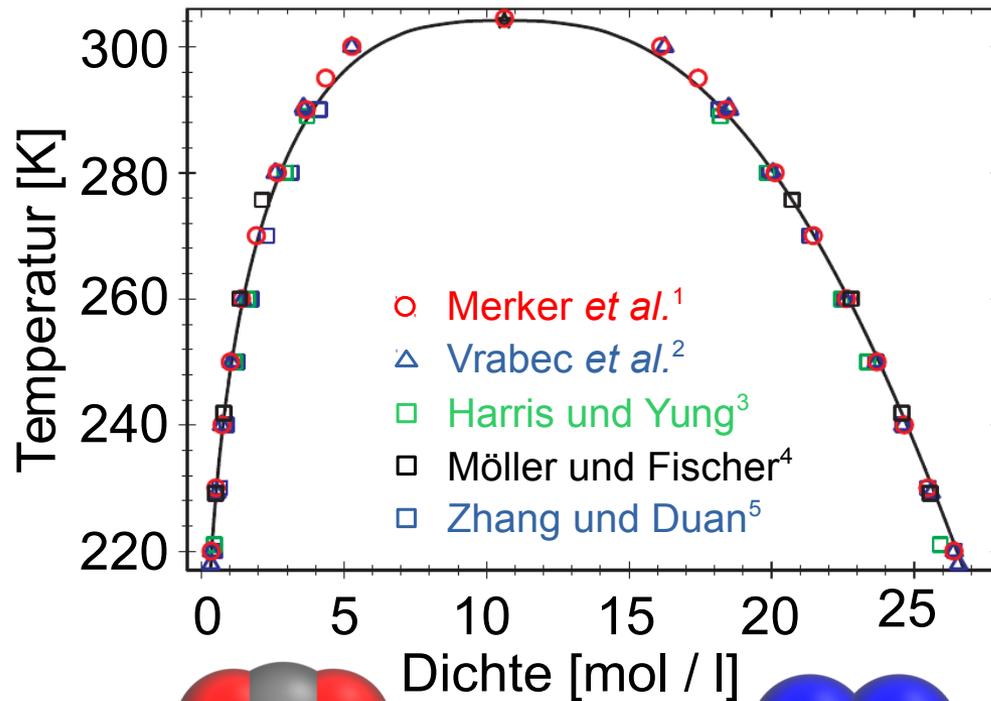
Der **thermodynamische Faktor** $\exp(-\Delta A^* / kT)$ ergibt sich aus dem Maximum der freien Bildungsenergie $\Delta A(V) \rightarrow$ kritisches Volumen V^* .

Der **kinetische Faktor** J_0 ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie.

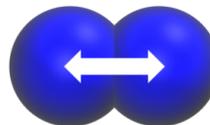
$$\text{Nukleationsrate } J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta A^*}{kT}\right)$$

Molekulare Modellierung von CO₂

Vergleich von Literaturmodellen

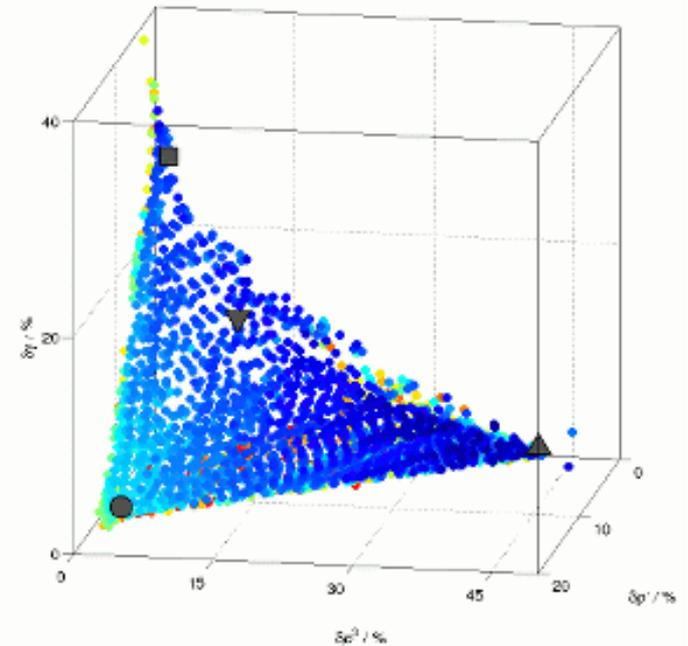


3CLJQ (Merker *et al.*¹)



2CLJQ (Vrabc *et al.*²)

Pareto-Front für 2CLJQ-Modelle



■ 2CLJQ-Modell, Vrabc *et al.*²

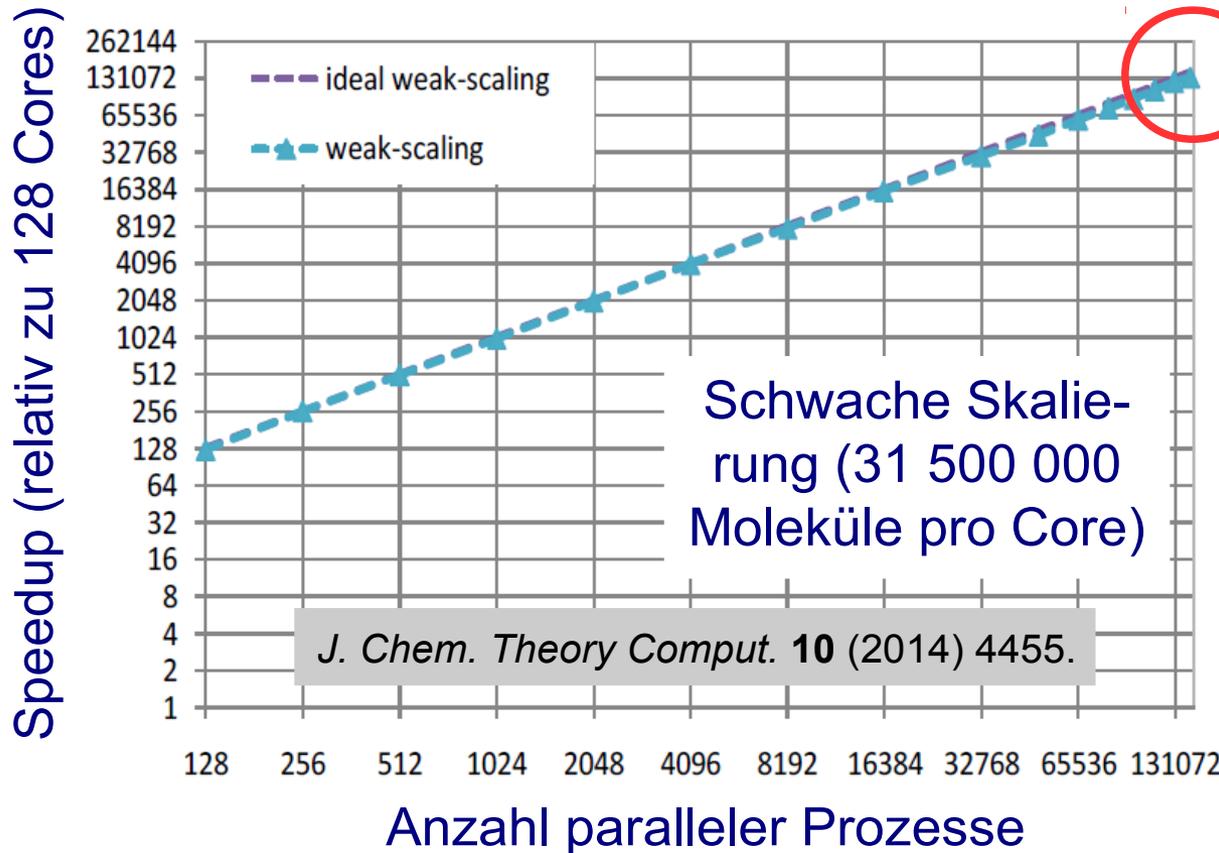
³*J. Chem. Phys.* **99** (1995) 12021.

⁴*Fluid Phase Equilib.* **100** (1994) 35.

⁵*J. Chem. Phys.* **122** (2005) 214507.

¹*J. Chem. Phys.* **132** (2010) 234512. ²*J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 12126.

Massiv-parallele MD-Simulation



Bis zu $N = 4 \cdot 10^{12}$
auf SuperMUC

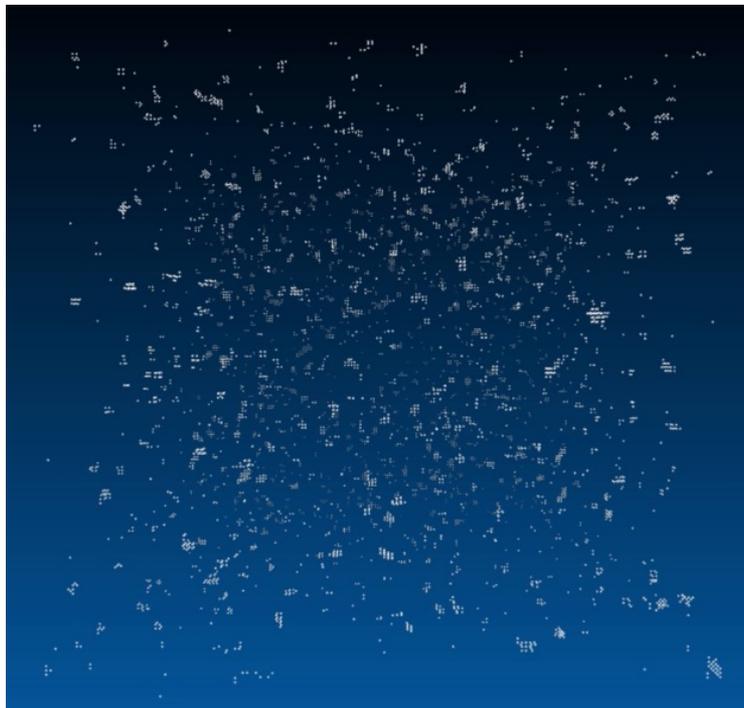


<http://www.ls1-mardyn.de/>

MD-Weltrekord mit Simulation eines homogenen flüssigen Zustandspunkts.

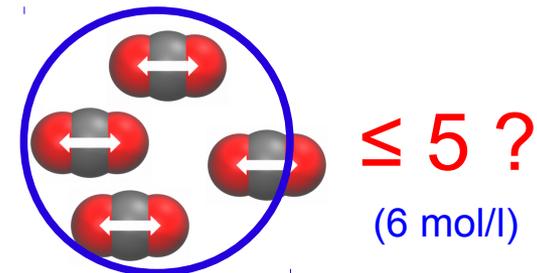
MD-Simulation der Gasblasenbildung

CO₂ bei 220 K und 22.6 mol/l



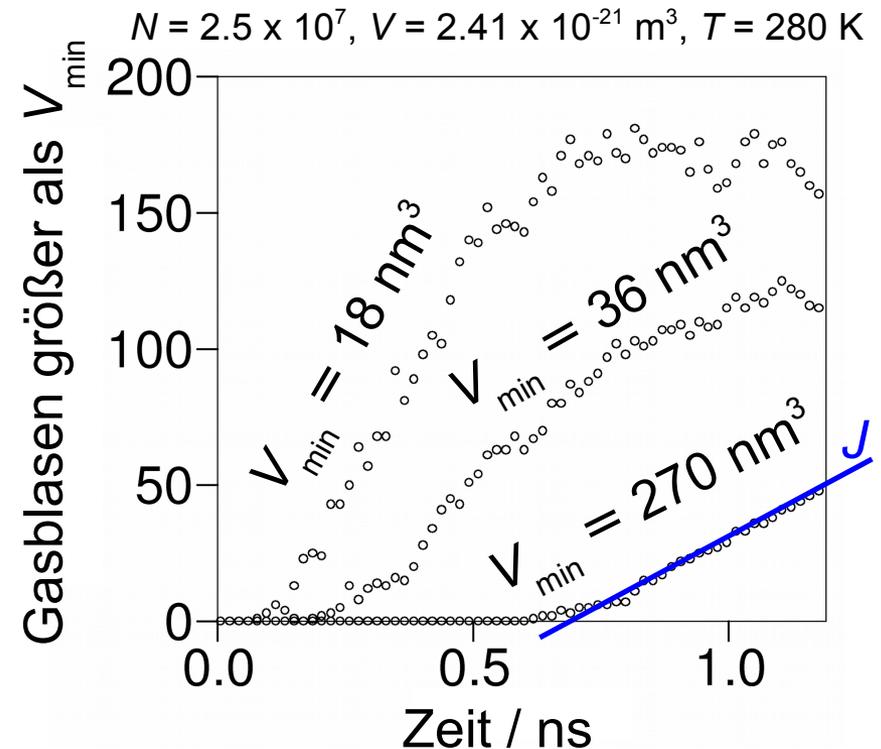
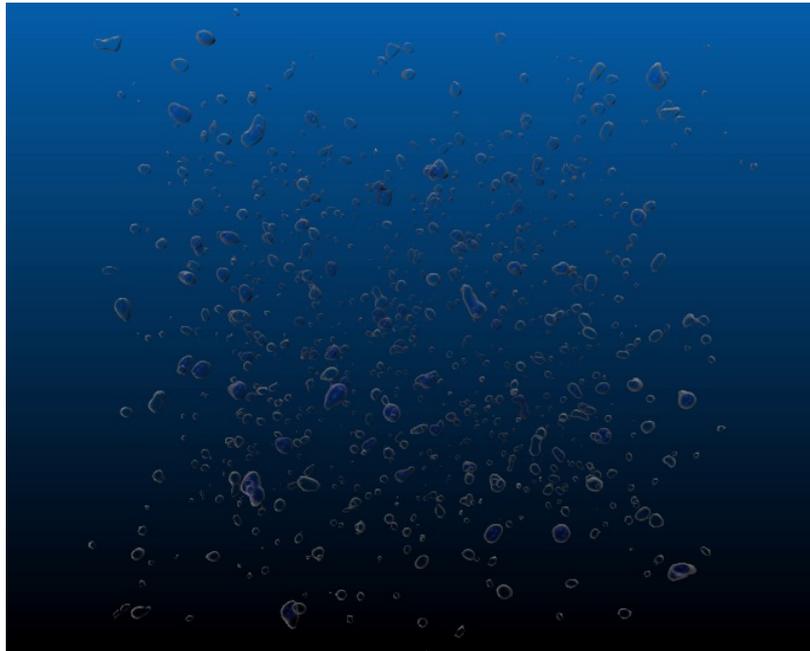
Homogene Nukleation in
 metastabilem flüssigem CO₂:
 Simulationen auf dem gesamten
 Cluster *hermit* (HLRS, Stuttgart).

Auswertung der lokalen Dichte:



Gasphase wird detektiert, wenn
 fünf oder weniger Moleküle sich
 in einem Radius von 6.9 Å um
 einen Gitterpunkt befinden.

MD-Simulation der Gasblasenbildung

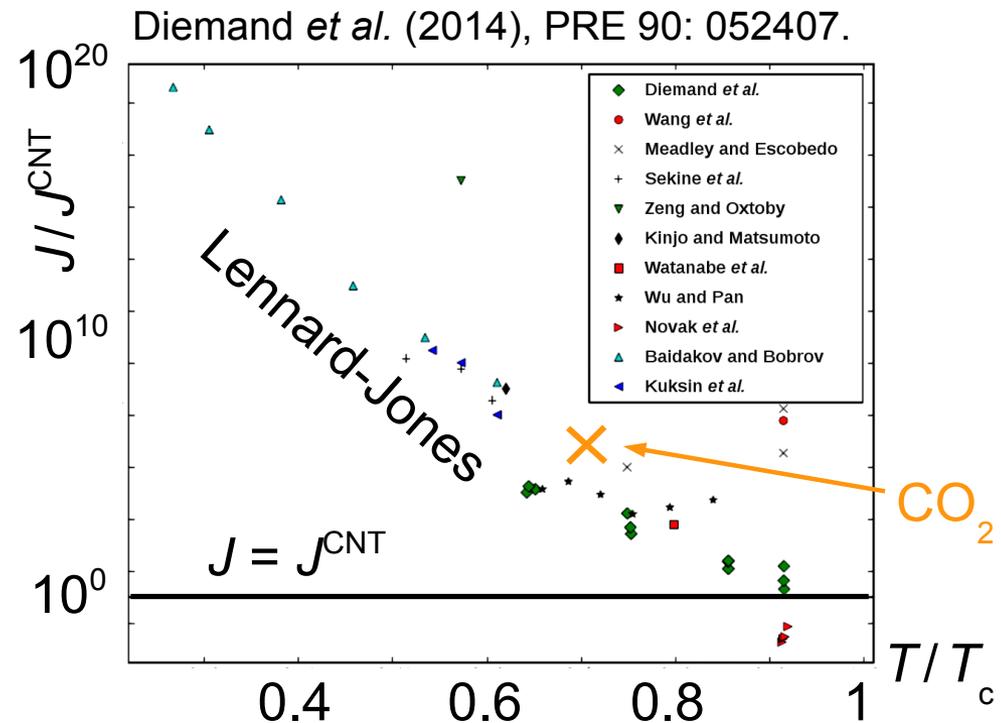
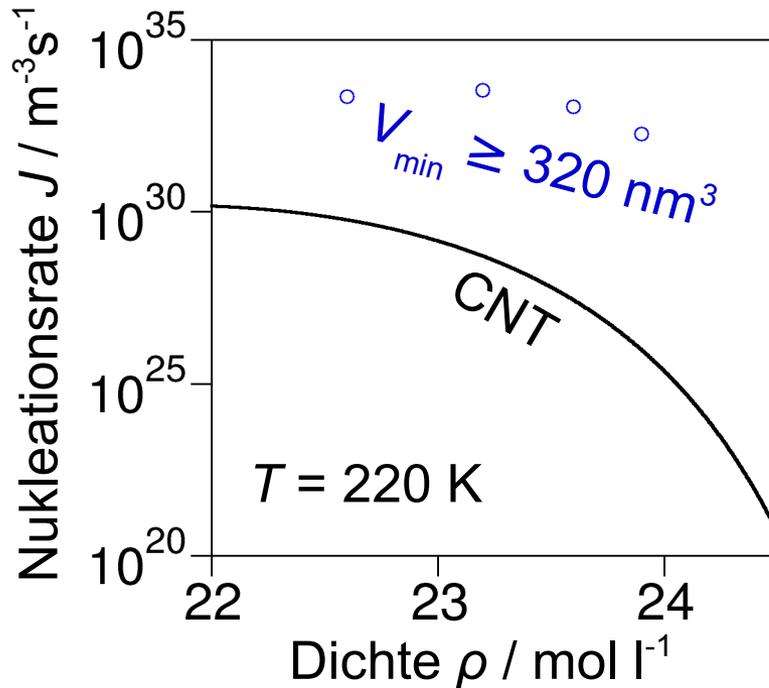


Auswertung der MD-Simulationen nach Yasuoka and Matsumoto:¹ J als Bildungsrate von Gasblasen, die deutlich überkritisch, aber um Größenordnungen kleiner sind als das Gesamtvolumen.

¹*J. Chem. Phys.* **109** (1998) 8463.

Simulationsergebnisse und Theorie

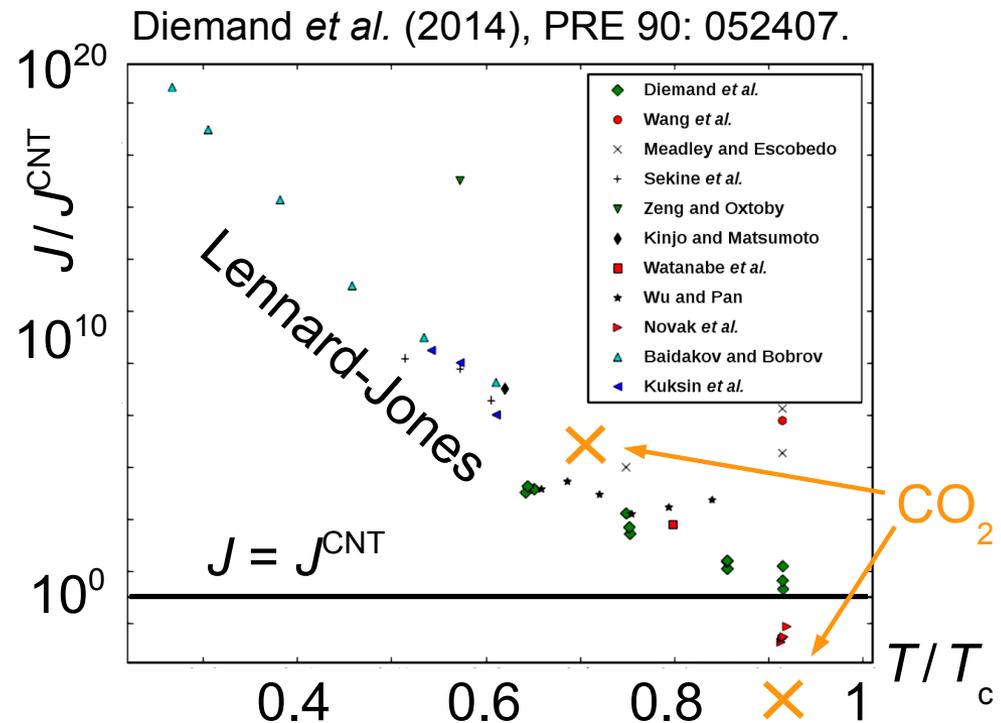
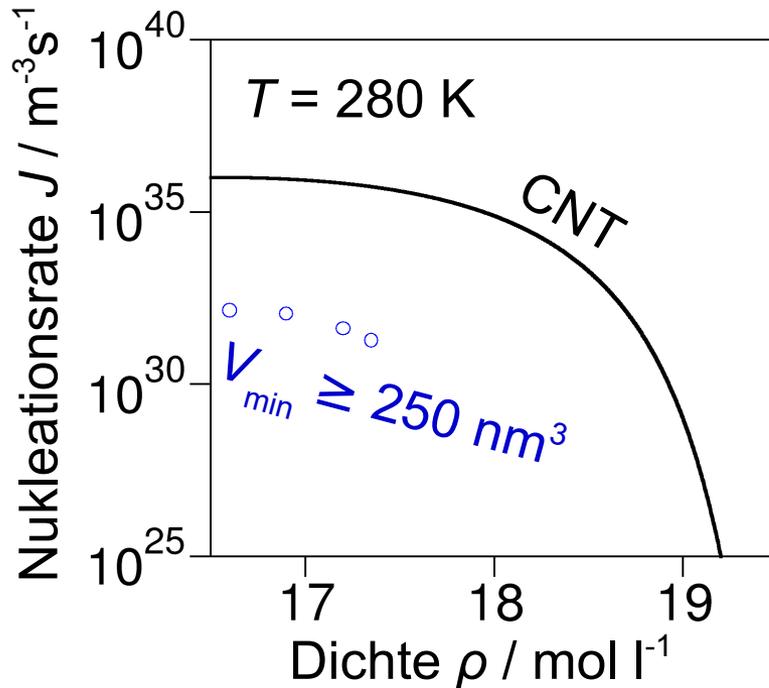
MD-Simulationen für CO₂ bei einer niedrigen Temperatur ($T = 220$ K):



Bei niedrigen Temperaturen unterschätzt die CNT die Nukleationsrate.

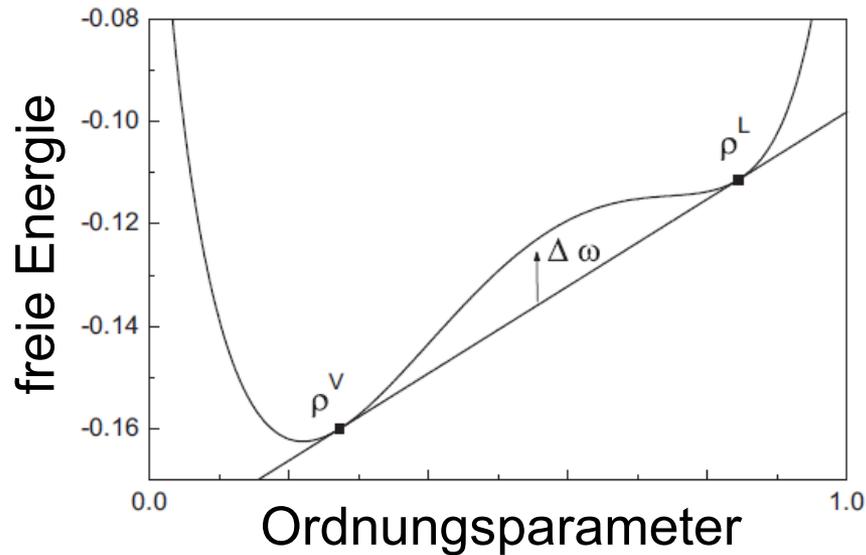
Simulationsergebnisse und Theorie

MD-Simulationen für CO_2 bei einer hohen Temperatur ($T = 280 \text{ K}$):

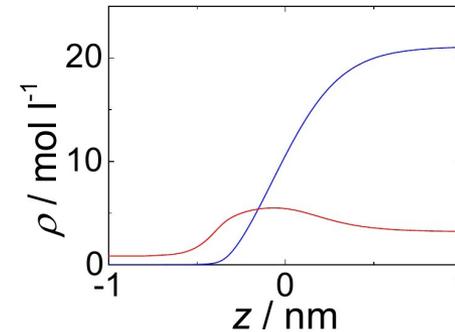


Aus der CNT folgt eine unphysikalische Temperaturabhängigkeit von J .

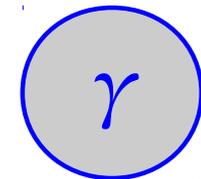
DGT + PC-SAFT



$+x(\nabla\rho)^2$
→



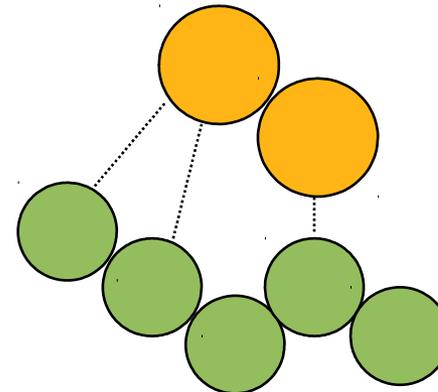
→



- [1] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Phys. Z. Sowjet.* **8** (1935) 153.
- [2] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 258.
- [3] C. I. Poser, I. C. Sanchez, *Macromol.* **14** (1981) 361.
- [4] M. P. A. Fisher, M. Wortis, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 6252.
- [5] H. Kahl, S. Enders, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 931.

Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT)

$$A = A^{\text{ideal}} + A^{\text{harte Kette}} + A^{\text{Dispersion}} + A^{\text{Assoziation}}$$



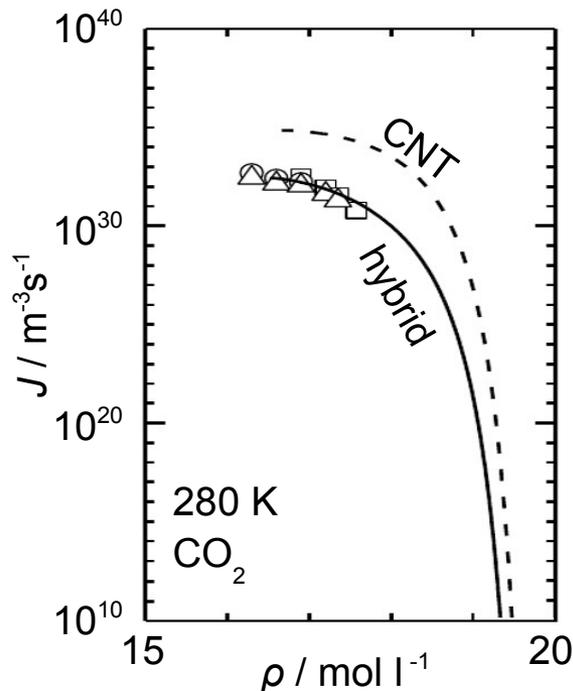
- [6] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 1244.
- [7] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 5510.

DGT + PC-SAFT + MD: Hybride Theorie

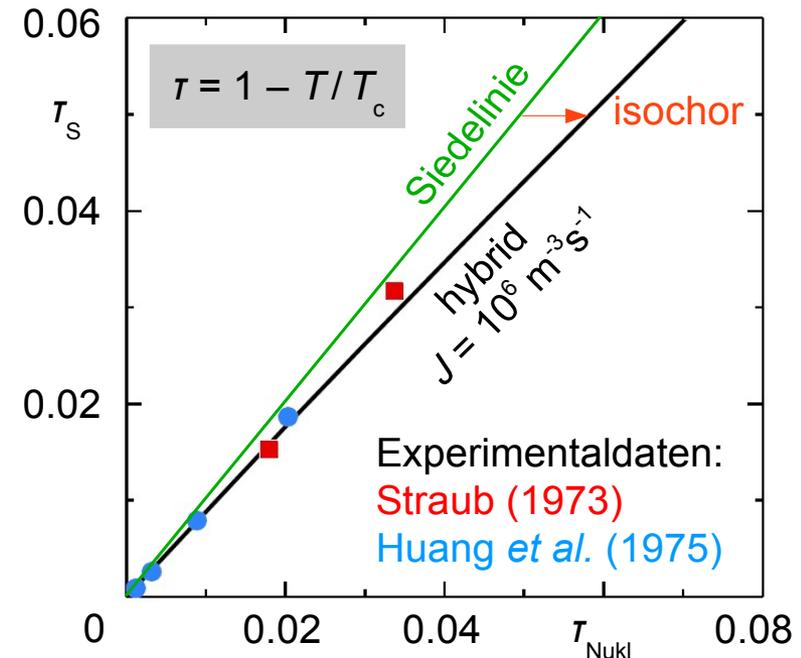
$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta A^*}{kT}\right)$$

thermodynamischer Faktor aus
Dichtegradiententheorie mit PC-SAFT

kinetischer Faktor aus Fit an Simulation

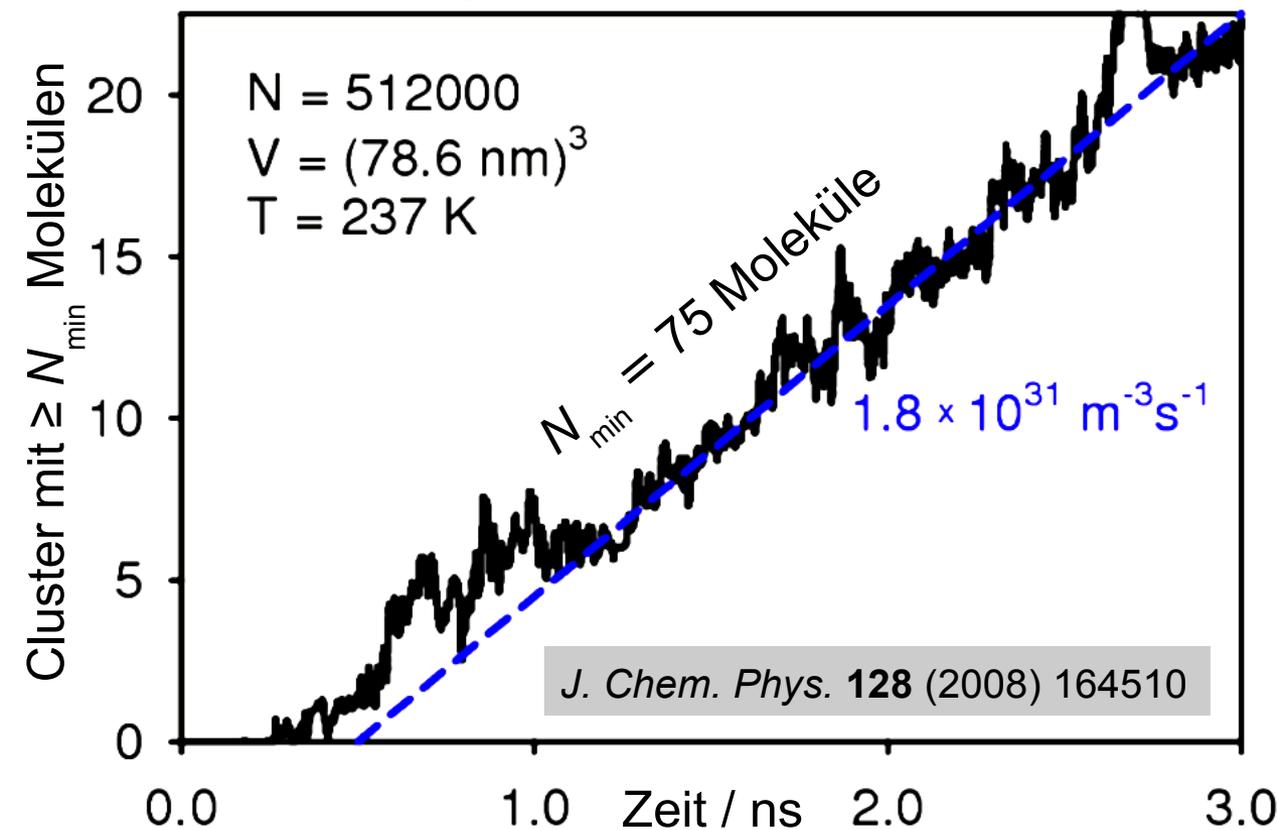


Extrapolation
durch die
hybride Theorie



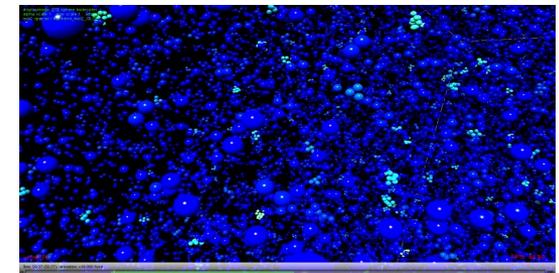
Tropfenbildung in übersättigten Dämpfen

Auswertung nach Yasuoka und Matsumoto¹



Clusterkriterium:

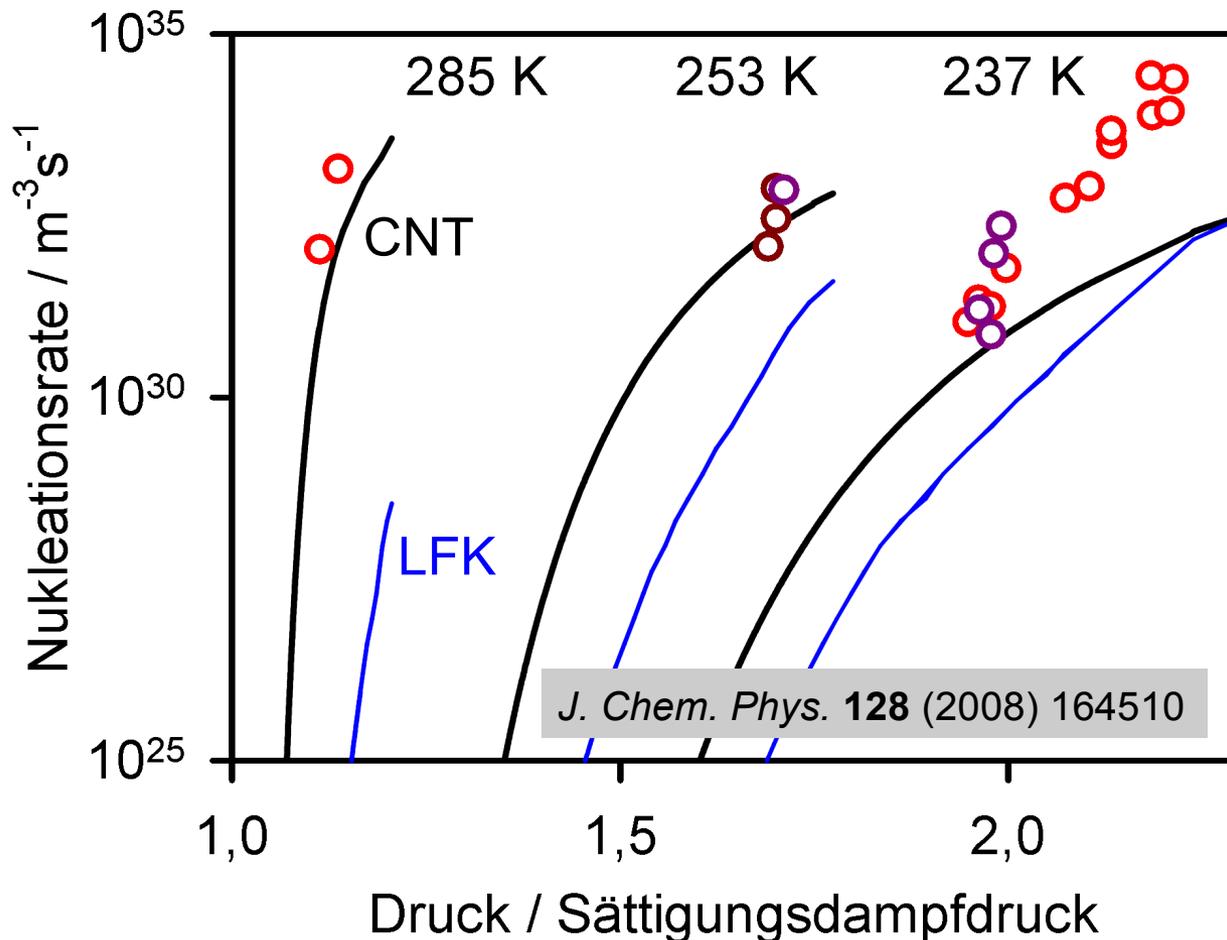
Nachbar innerhalb
eines Radius von 5.1 Å.
(Stillinger-Kriterium²)



¹*J. Chem. Phys.* **109** (1998) 8463.

²F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 1486.

Simulationsergebnisse und Theorie



Clusterkriterium:

Nachbar innerhalb
eines Radius von 5.1 Å.

(Stillinger-Kriterium)

- CNT (Feder *et al.*¹)
- LFK-Theorie²
- $N_{\min} = 75$ Moleküle
- $N_{\min} = 100$ Moleküle
- $N_{\min} = 200$ Moleküle

¹Feder *et al.*, *Adv. Phys.* **15** (1966) 111. ²Laaksonen, Ford, Kulmala, *Phys. Rev. E* **49** (1994) 5517.

Einfluss eines Trägergases: Theorie

Szenario:

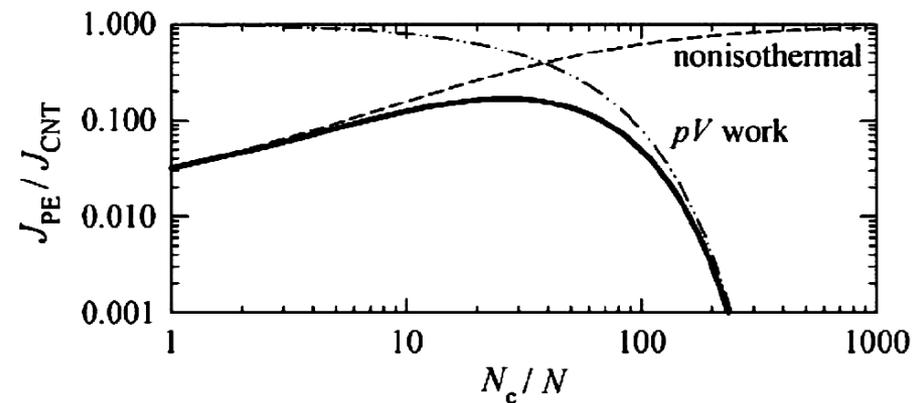
- Dampf enthält ν Komponenten
- Davon nur ein Schwersieder
- $\nu - 1$ Komponenten: Trägergas

Trägergaseffekt (Wedekind *et al.*):

- Thermalisierung $\rightarrow J$ steigt
- Volumenarbeit $\rightarrow J$ sinkt

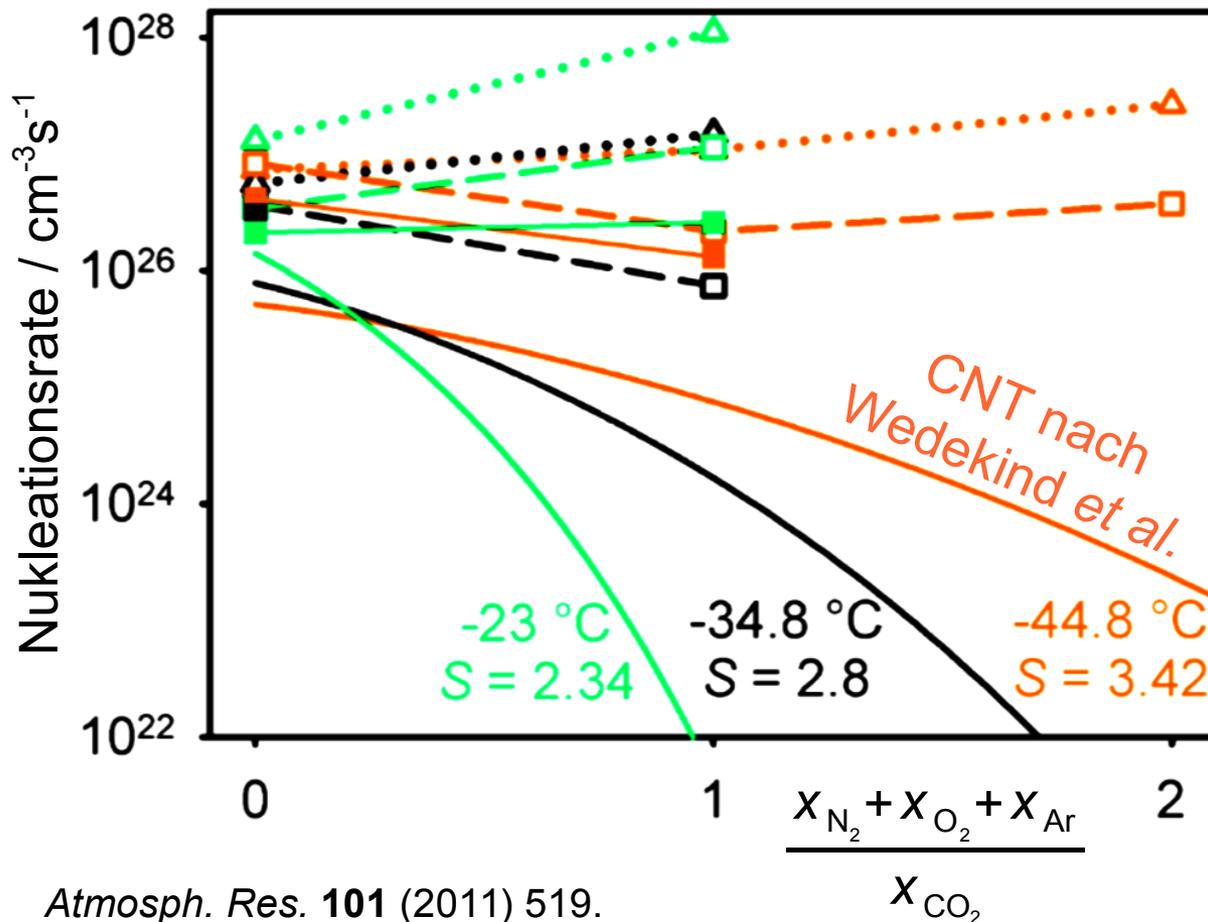
PRL **101**, 125703 (2008)

Wedekind *et al.*



$$W(Y_0) = \frac{b_{\text{PE}}^2(Y_0) \left[b_{\text{PE}}^2(Y_0 = 1) + q_{\text{PE}}^2(Y_0 = 1) \right]}{\left[b_{\text{PE}}^2(Y_0) + q_{\text{PE}}^2(Y_0) \right] b_{\text{PE}}^2(Y_0 = 1)} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{PE}}^*(Y_0 = 1) - \Delta G_{\text{PE}}^*(Y_0)}{kT} \right)$$

Tropfenbildung im System CO₂ + Luft



Quaternäres System

CO₂, N₂ und O₂ (2CLJQ)

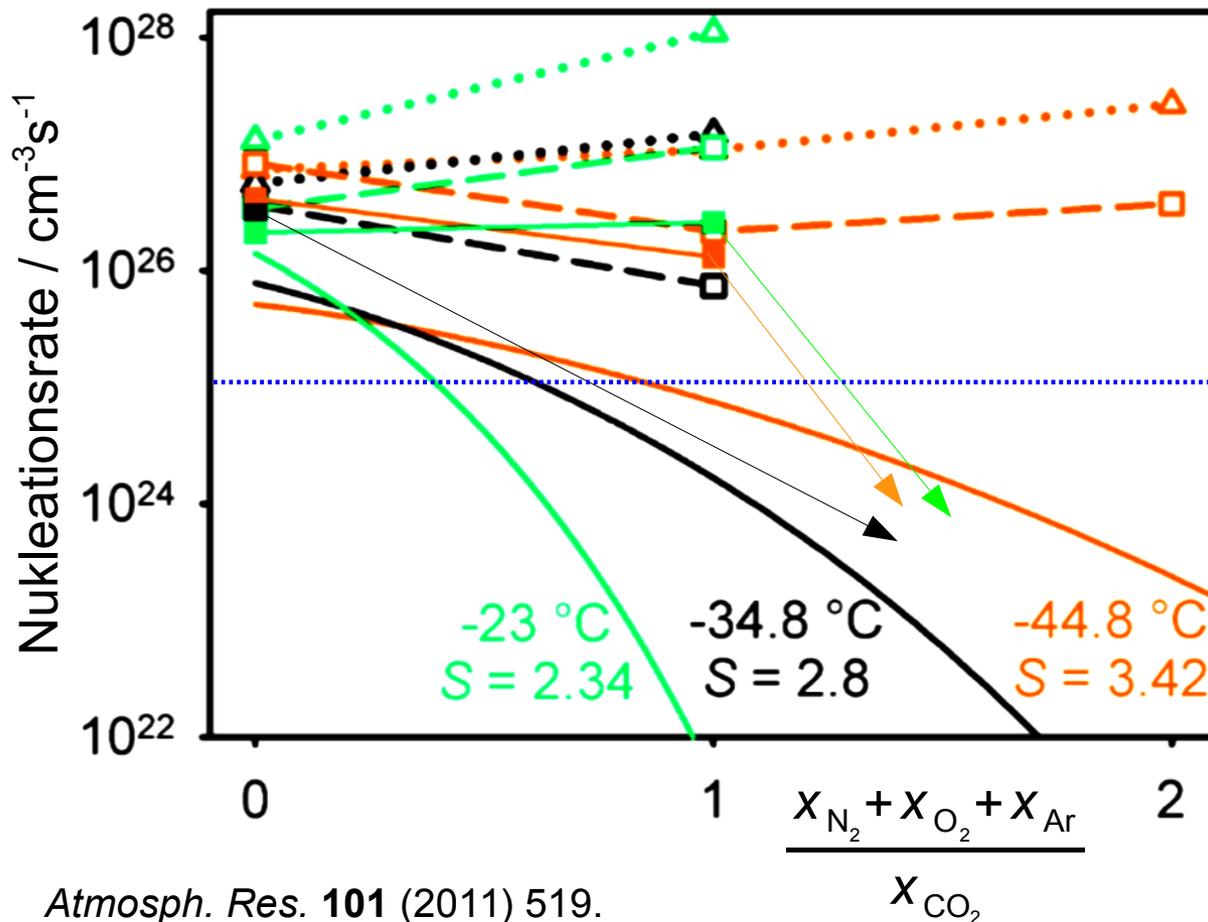
Ar (LJ)

Trägergaskomponenten
mit Zusammensetzung
wie die Erdatmosphäre

- △ $l = 50$
- $l = 100$
- $l = 150$

$$S = \frac{\rho_{CO_2}}{\rho_{CO_2, rein}''(T)}$$

Tropfenbildung im System CO_2 + Luft



Quaternäres System

CO_2 , N_2 und O_2 (2CLJQ)
Ar (LJ)

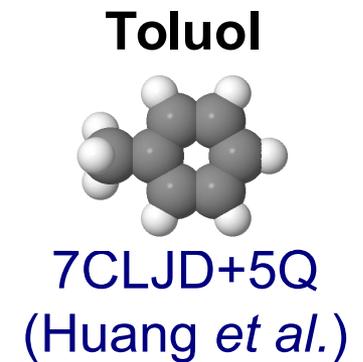
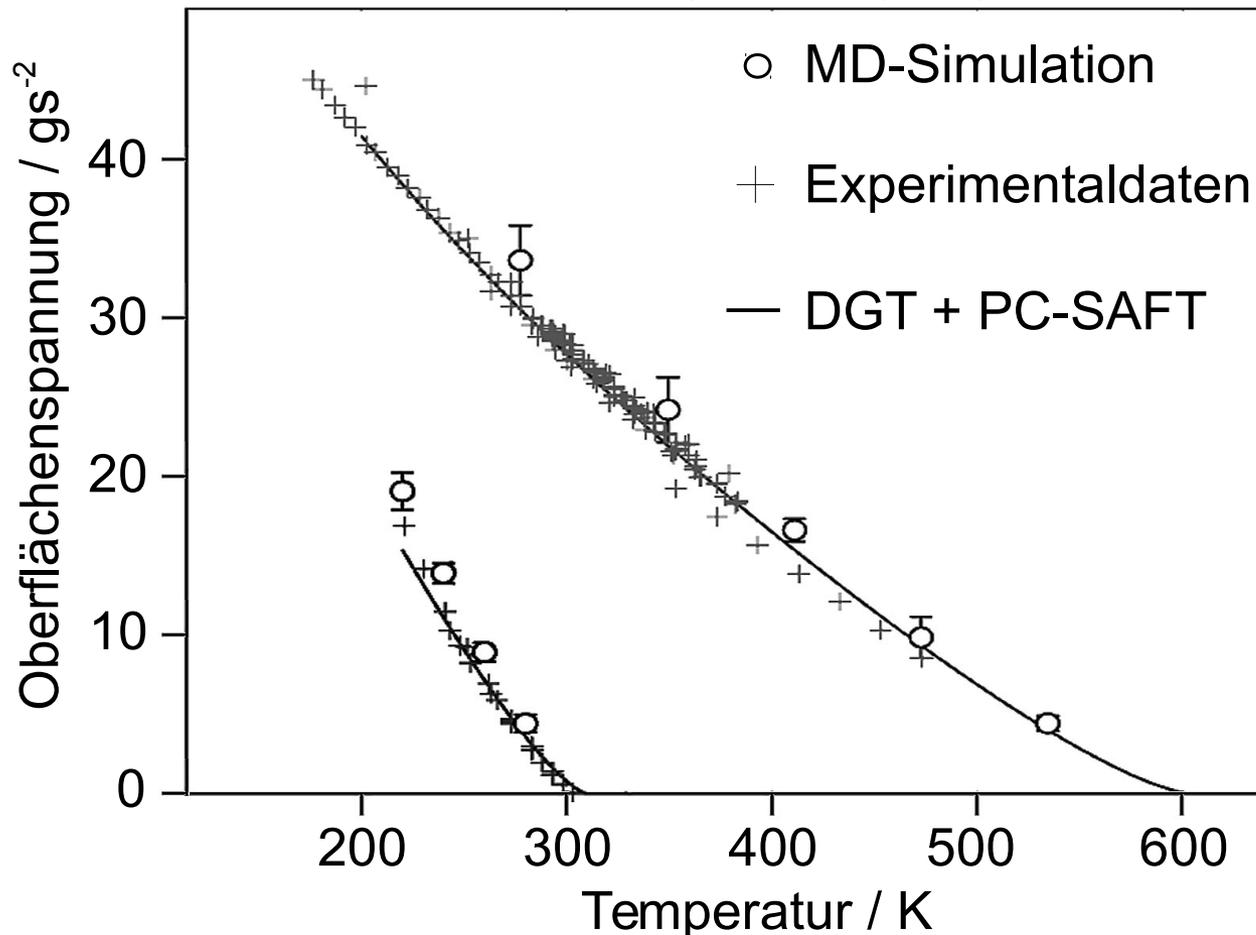
Trägergaskomponenten
mit Zusammensetzung
wie die Erdatmosphäre

\triangle	$l = 50$
\square	$l = 100$
\blacksquare	$l = 150$

Atmosph. Res. **101** (2011) 519.

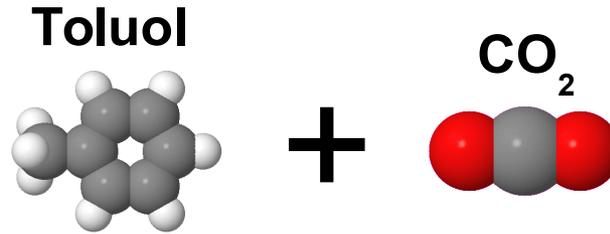
Leicht- und Schwersieder an Grenzflächen

Fluid Phase Equilib. **427** (2016) 219

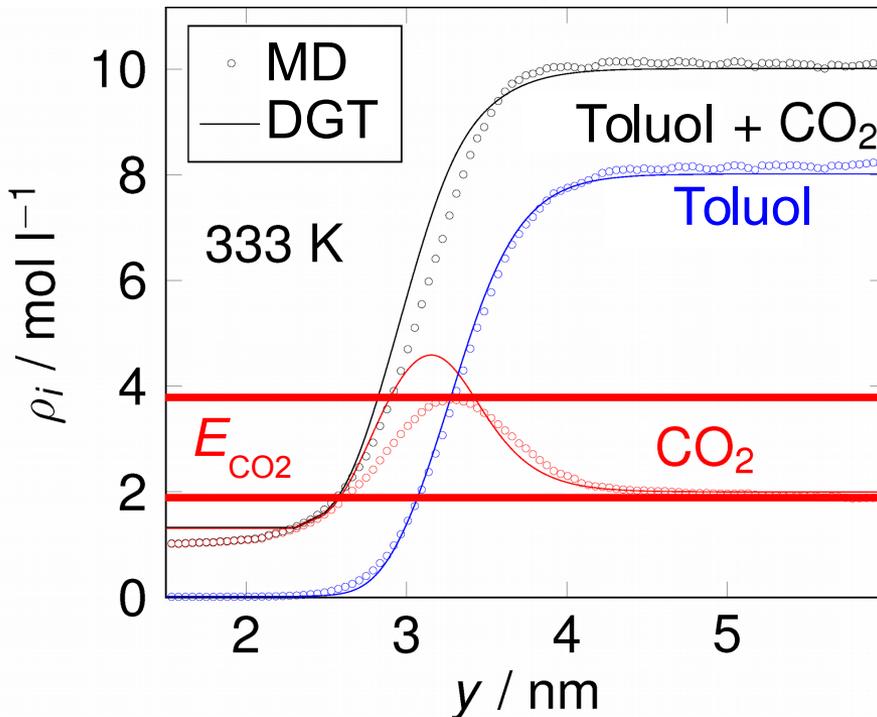


Angepasst an
VLE-Bulkdaten

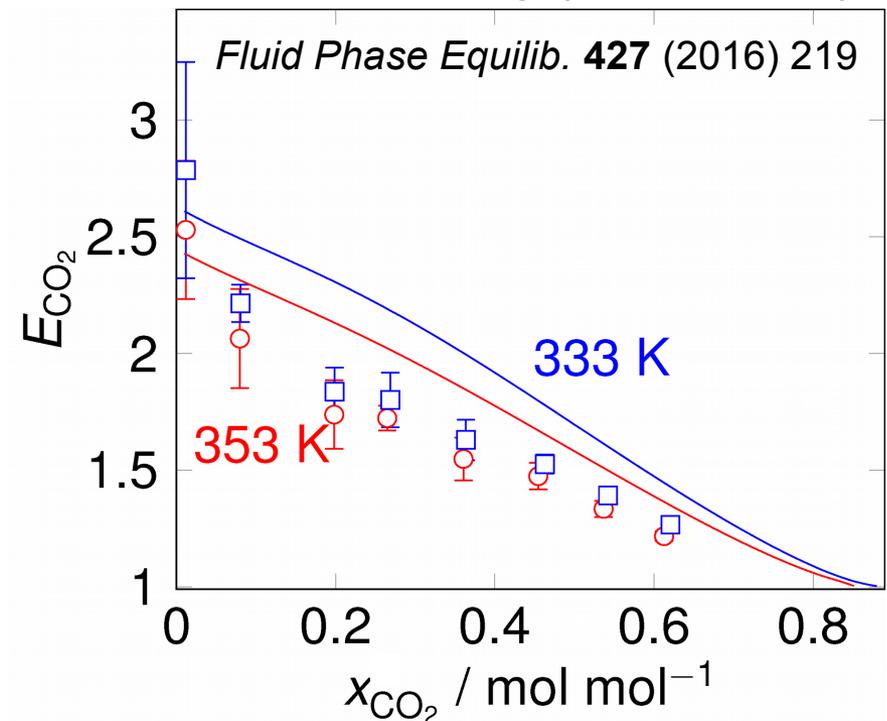
Leicht- und Schwersieder an Grenzflächen



Dichteprofil

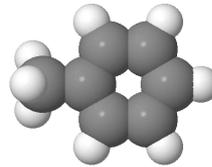


Anreicherung (enrichment)

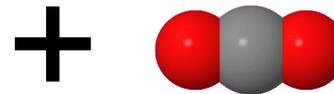


Leicht- und Schwersieder an Grenzflächen

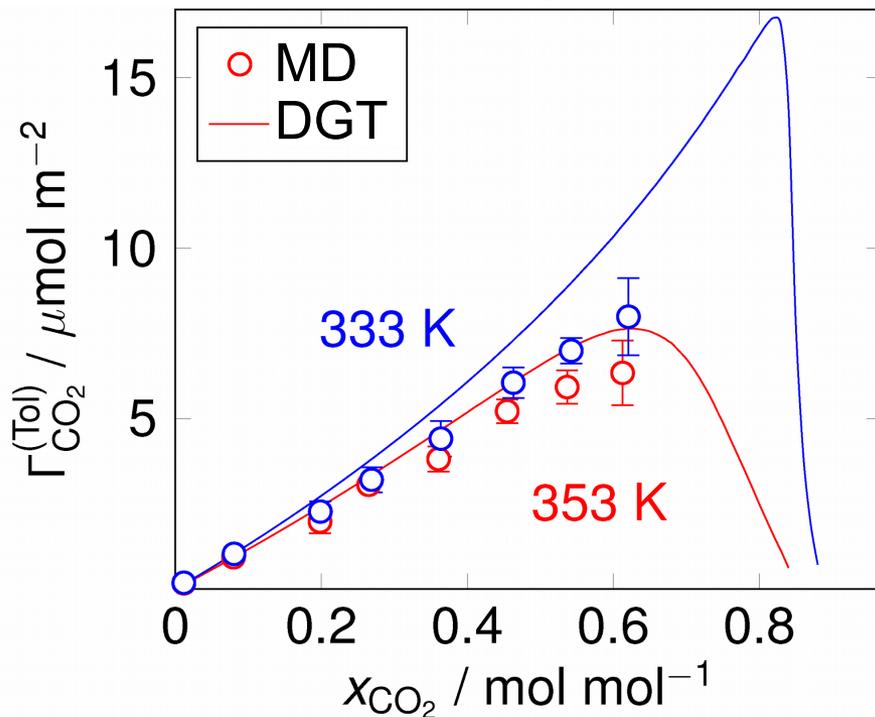
Toluol



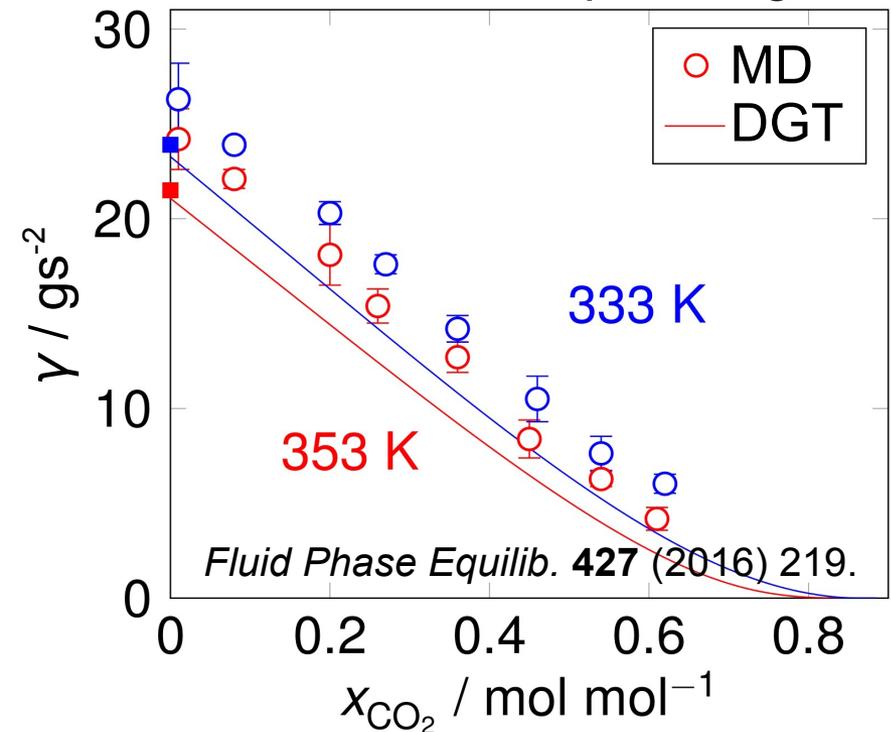
CO₂



Adsorption



Oberflächenspannung



Zusammenfassung

Homogene Nukleation von ...

- Gasblasen in einer metastabilen Flüssigphase: Versagen der CNT nach Blander und Katz, falsch vorhergesagter Temperatureinfluss. Korrektur durch hybride Theorie: DGT + PC-SAFT + MD.
- Tropfen in übersättigtem reinem Dampf: Vergleichsweise gute Übereinstimmung mit der CNT (nach Feder *et al.*).
- Tropfen in übersättigtem quaternärem Gemisch CO₂ + Luft: Versagen der CNT (nach Wedekind *et al.*). Mögliche Ursache: Anreicherung überkritischer Komponenten an der Grenzfläche.

M. Horsch, J. Vrabec, M. Bernreuther, S. Grottel, G. Reina, A. Wix, K. Schaber, H. Hasse, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 164510.

M. Horsch, Z. Lin, T. Windmann, H. Hasse, J. Vrabec, *Atmosph. Res.* **101** (2011) 519.

S. Eckelsbach, J. Vrabec, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 27195.

S. Werth, M. Kohns, K. Langenbach, M. Heilig, M. Horsch, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* **427** (2016) 219.

S. Becker, S. Werth, M. Horsch, K. Langenbach, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* **427** (2016) 476.