

KURZFASSUNGEN

26. – 28. September 2018
Universität Kassel

Thermodynamik-Kolloquium 2018

www.processnet.org/Thermodynamik2018



Thermodynamik-Kolloquium, 26. – 28.09.2018

Universität Kassel

Wednesday, 26 September 2018

Seite

Hörsaal III – Session I

Hörsaal IV – Session II

13:30 – 14:00 *Begrüßung durch die Vorsitzenden und Verleihung der WATT-Preise*

Hörsaal III – Plenarsitzungen

Chair: S. Enders, ¹KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe/D

- | | | |
|---------------|---|----|
| 14:00 – 14:45 | Hierarchical Modeling in Porous Media: From Solute–Surface Interactions to Macroscale Transport
<u>U. Tallarek</u> ¹
¹ Philipps-Universität Marburg, Marburg/D | 19 |
| 14:45 – 15:30 | Experimentelle Stoffdatenforschung für technische Anwendungen mit hohem Genauigkeitsanspruch
<u>M. Richter</u> ¹
¹ Ruhr-Universität Bochum, Bochum/D | 20 |

15:30 – 16:00 *Kaffeepause*

Hörsaal III – Session I

Transportgrößen

Chair: H. Hasse, TU Kaiserslautern/D

- | | | |
|---------------|---|----|
| 16:00 – 16:25 | Vorhersage von Selbstdiffusion und binären Diffusionskoeffizienten mittels Entropieskalierung und PC-SAFT
<u>J. Mele</u> ¹ ; M. Hopp ¹ ; A. Bardow ² ; J. Gross ¹
¹ Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Stuttgart/D; ² RWTH Aachen University, Aachen/D | 21 |
| 16:25 – 16:50 | Vorhersage von Selbstdiffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten: Der fehlende Baustein Darken-basierter Diffusionsmodelle
<u>L. Wolff</u> ¹ ; S. Jamali ² ; T. Becker ² ; O. Moulτος ² ; T. Vlugt ² ; A. Bardow ¹
¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Aachen/D; ² Engineering Thermodynamics, Delft University of Technology, Delft/NL | 22 |
| 16:50 – 17:15 | Bestimmung der Volumenviskosität einfacher Fluide mittels atomistischer Simulation
<u>R. Chatwell</u> ¹ ; E. Baumhögger ² ; J. Vrabec ¹
¹ Universität Paderborn, Paderborn/D; ² Universität Paderborn, Thermodynamik und Energietechnik/D | 23 |

17:15 – 17:40	Schwingquarzviskosimeter für Flüssigkeiten unter hohen Drücken <u>C. Junker</u> ¹ ; K. Meier ² ; A. Laesecke ³ ¹ Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg/D; ² Helmut-Schmidt-Universität, Hamburg/D; ³ NIST National Institute of Standards and Technology, Boulder/USA	25
17:40 – 18:05	Influence of Liquid Structure on Fickian Diffusion in Binary Mixtures of n-Hexane and Carbon Dioxide Probed by Dynamic Light Scattering, Raman Spectroscopy, and Molecular Dynamics Simulations T. Klein ¹ ; W. Wu ¹ ; M. Rausch ¹ ; C. Giraudet ¹ ; <u>T. Koller</u> ¹ ; A. Fröba ¹ ¹ Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Erlangen/D	26
Hörsaal IV – Session II Energieumwandlungen Chair: S. Kabelac, Leibniz Universität Hannover /D		
16:00 – 16:25	Physikalische Modellierung eines Strom-Wärme-Strom-Speichersystems <u>M. von der Heyde</u> ¹ ; G. Schmitz ¹ ¹ Technische Universität Hamburg, Hamburg/D	27
16:25 – 16:50	Örtlich getrennte Dis- und Synproportionierung für ein Luftkonditionierungskonzept in Theorie und Praxis <u>C. Koller</u> ¹ ; T. Bergmann ¹ ; S. Danesi ¹ ; D. Hebecker ² ¹ Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Winterthur/CH; ² Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale)/D	28
16:50 – 17:15	Einfluss einer externen Prozessfluideinspritzung auf die Thermo- und Fluidodynamik in Mehrphasenpumpen <u>M. Lottis</u> ¹ ; S. Wagner ¹ ; M. Deeb ¹ ; A. Luke ¹ ¹ Universität Kassel – Technische Thermodynamik, Kassel/D	29
17:15 – 17:40	Exergoökonomische Untersuchung eines Prozesses zur Polygeneration mit HCCI Motor: Methodik, Sensitivitätsanalyse und Resultate <u>D. Schröder</u> ¹ ; A. Güngör ² ; R. Hegner ¹ ; B. Atakan ¹ ¹ Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Thermodynamik, Duisburg/D; ² Ege University, Department of Mechanical Engineering, Bornova/TR	30
17:40 – 18:05	Untersuchung einer effizienten Sektorenkopplung am Beispiel der Stadt Rostock <u>M. Hübel</u> ¹ ; J. Nocke ¹ ; J. Prause ¹ ; R. Wittenburg ¹ ; J. Reiser ¹ ; E. Hassel ¹ ¹ Universität Rostock, Rostock/D	31
18:05 – 20:00	Posterparty mit Bier und Brezeln	

Thursday, 27 September 2018

Hörsaal III – Session I

Fluide Grenzflächen

Chair: T. Zeiner, Technische Universität Graz/A

- 09:00 – 09:25 **Static and Dynamic Properties of Interfaces in Lennard-Jones Systems** 32
K. Langenbach¹; M. Heier¹; M. Lautenschläger¹; S. Stephan¹;
F. Diewald²; J. Liu³; R. Müller²; W. Chapman³; H. Hasse¹
¹ TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD),
Kaiserslautern/D; ² TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für
Technische Mechanik, Kaiserslautern/D; ³ Department of
Chemical and Biomolecular Engineering (CHBE), Rice
University, Houston, TX/USA
- 09:25 – 09:50 **Entwicklung einer prädiktiven Dichtegradiententheorie mit Anwendung auf die Oberflächeneigenschaften von Nanotropfen** 33
P. Rehner¹; J. Gross¹
¹ Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik
und Thermische Verfahrenstechnik, Stuttgart/D
- 09:50 – 10:15 **Die Modellierung der zeitabhängigen Grenzflächeneigenschaften in Reaktivsystemen mit Flüssig-Flüssig Entmischung** 34
A. Danzer¹; S. Enders²
¹ KIT Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik,
Karlsruhe/D; ² KIT, Institut für Technische Thermodynamik
und Kältetechnik, Karlsruhe/D
- 10:15 – 10:40 **Simultaneous Gradient Theory Estimation of Interfacial Tension and Density Profiles for Mixtures** 35
S. Quiñones Cisneros¹
¹ F-Thermo Services GmbH, Köln/D

Hörsaal IV – Session II

Energieumwandlungen

Chair: B. Atakan, Universität Duisburg-Essen/D

- 09:00 – 09:25 **ORC auf Achse: Integriertes Design von ORC-Prozess und Arbeitsmittel zur Nutzung transienter LKW-Abgaswärme** 37
D. Tillmanns¹; J. Petzschmann¹; J. Schilling¹; C. Gertig¹; A.
Bardow²
¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen
University, Aachen/D; ² RWTH Aachen University, Lehrstuhl
für Technische Thermodynamik/ Forschungszentrum Jülich,
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-10), Aachen/D
- 09:25 – 09:50 **The Heat is on: Experimenteller Funktionsnachweis der thermochemischen Wärmetransformation im 1 kW-Maßstab** 38
J. Stengler¹; M. Wild¹; C. Brack¹; M. Linder¹
¹ Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR),
Stuttgart/D

09:50 – 10:15	Von kleinskaligen Experimenten zur verlässlichen Vorhersage der Leistung großskaliger Adsorptionskältemaschinen <u>S. Graf</u> ¹ ; S. Eibel ¹ ; F. Lanzerath ¹ ; A. Bardow ² ¹ RWTH Aachen University, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Aachen/D; ² RWTH Aachen University, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik/ Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-10), Aachen/D	39
10:15 – 10:40	Einfluss der binären Wechselwirkungsparameter in PC-SAFT auf die Performance einer Absorptionskältemaschine <u>H. Rudolph</u> ¹ ; S. Enders ² ¹ Global Energy Interconnection Research Institute Europe GmbH, Berlin/D; ² Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Karlsruhe/D	40
10:40 – 11:10	<i>Kaffeepause</i>	
Hörsaal III – Session I Biothermodynamik Chair: J. Groß, Universität Stuttgart/D		
11:10 – 11:35	Modellbasierte Auswahl von Hilfsstoffen zur Stabilisierung pharmazeutischer Wirkstoffe in tiefeutektischen Mischungen <u>F. Wolbert</u> ¹ ; C. Brandenbusch ¹ ; G. Sadowski ¹ ¹ TU Dortmund, Lehrstuhl für Thermodynamik, Dortmund/D	41
11:35 – 12:00	Vorhersage der Glastemperatur von Copolymeren mit einer Zustandsgleichung <u>M. Roericht</u> ¹ ; S. Enders ² ¹ KIT Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe/D; ² KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe/D	42
12:00 – 12:25	Co-nonsolvency and Salting out of Poly(N-isopropylacrylamide) Studied by All-Atom Molecular Dynamics Simulations <u>E. Garcia</u> ¹ ; A. Damone ¹ ; H. Hasse ¹ ¹ Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern/D	43
12:25 – 12:50	Vorhersage von Co-Solute-Einflüssen auf Reaktionsgleichgewicht und Michaelis-Konstante enzymkatalysierter Reaktionen <u>A. Wangler</u> ¹ ; C. Held ¹ ; G. Sadowski ¹ ¹ TU Dortmund, Lehrstuhl für Thermodynamik, Dortmund/D	44

Hörsaal IV – Session II

Stoffeigenschaften

Chair: J. Vrabec, Universität Paderborn/D

- 11:10 – 11:35 **Ab initio-Berechnung thermophysikalischer Eigenschaften gasförmiger Wasser-Kohlendioxid-Mischungen** 45
R. Hellmann¹
¹ Universität Rostock, Rostock/D
- 11:35 – 12:00 **EOS-LNG: Eine neue Fundamentalgleichung für die genaue Berechnung von Stoffdaten verflüssigter Erdgase** 46
M. Thol¹; R. Span¹; E. May²; E. Lemmon³; M. Richter¹
¹ Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, /D; ² Fluid Science and Resources Division, University of Western, Perth/AUS; ³ Applied Chemicals and Materials Division, NIST, Boulder (CO)/USA
- 12:00 – 12:25 **Die Kombination von Multifluid-Gemischmodellen mit UNIFAC und COSMO-SAC** 47
A. Jäger¹; E. Mickoleit¹; I. Bell²; C. Breitkopf¹
¹ TU Dresden, Professur für Technische Thermodynamik, Dresden/D; ² National Institute of Standards and Technology, Boulder/USA
- 12:25 – 12:50 **Eine neue Referenzgleichung für die Viskosität von Isobutan** 48
S. Herrmann¹; H. Kretzschmar¹; E. Vogel²
¹ Hochschule Zittau/Görlitz, Zittau/D; ² Universität Rostock, Rostock/D

12:50 – 14:00 *Mittagspause in der Mensa*

Hörsaal III – Session I

Elektrolyte

Chair: G. Sadowski, TU Dortmund /D

- 14:00 – 14:25 **Influence of fixed partial atomic charges on selected observables in molecular mechanics and molecular dynamics simulations** 49
M. Schenk¹; K. Kirschner¹; D. Reith¹
¹ Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Sankt Augustin/D
- 14:25 – 14:50 **Calculation of Thermodynamic Properties of Mixtures with the Predictive Electrolyte Model COSMO RS ES: Improvements for Solubility Calculations of Salts in Low Permittivity Systems** 50
S. Müller¹; C. Taeschler²; A. Klein²; I. Smirnova¹
¹ TUHH Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Hamburg/D; ² Lonza AG, Visp/CH
- 14:50 – 15:15 **Struktur-Eigenschafts-Beziehungen binärer Gemische einer ionischen Flüssigkeit und 1-Propanol** 51
J. Kiefer¹; M. Stuckenholz¹; C. Rullich¹; B. Rathke¹
¹ Universität Bremen, Bremen/D

15:15 – 15:40	Experimental study on the adsorption of non-ionic surfactants in aqueous lithium bromide solution at reduced pressure <u>F. Lonardi</u> ¹ ; A. Luke ¹ ¹ Universität Kassel – Technische Thermodynamik, Kassel/D	52
---------------	---	----

Hörsaal IV – Session II

Grundlagen

Chair: R. Span, Ruhr-Universität Bochum/D

14:00 – 14:25	Zustandsgleichungen für magnetokalorische Materialien S. Kabelac ¹ ; <u>M. Loth</u> ¹ ¹ Leibniz Universität Hannover, Institut für Thermodynamik, Hannover/D	53
14:25 – 14:50	Quantenmechanik-basierte Vorhersage von PCP-SAFT-Parametern für assoziierende Moleküle <u>S. Kaminski</u> ¹ ; K. Leonhard ¹ ¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Aachen/D	54
14:50 – 15:15	Röntgen-Computertomographie zur Untersuchung von Phasenwechselmaterialien T. Kohler ¹ ; J. Schmalen ¹ ; <u>K. Müller</u> ¹ ¹ Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Erlangen/D	55
15:15 – 15:40	Kirkwood-Buff integration: a promising route to entropic properties? <u>R. Fingerhut</u> ¹ ; J. Vrabec ² ¹ University of Paderborn, Paderborn/D; ² Universität Paderborn, Paderborn/D	56

15:40 – 16:10 Kaffeepause

Hörsaal III – Session I

Adsorption

Chair: R. Dohrn, Bayer AG, Leverkusen/D

16:10 – 16:35	Sorption Kinetics of CO₂, CH₄ and O₂ on Cellulose-based Hydrochars for Carbon Conversion Modelling <u>C. Wedler</u> ¹ ; A. Arami-Niya ² ; G. Xiao ² ; R. Span ¹ ; E. May ² ; M. Richter ¹ ¹ Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum/D; ² Fluid Science & Resources Division, Department of Chemical Engineering, The University of Western Australia, Perth/AUS	58
16:35 – 17:00	Comprehensive Study of Adsorption on Planar Walls in Dispersive Systems with Molecular Dynamics Simulations <u>M. Heier</u> ¹ ; K. Langenbach ¹ ; H. Hasse ¹ ¹ TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD), Kaiserslautern/D	59

17:00 – 17:25	Untersuchung der Mehrkomponentenadsorption an Aktivkohle mithilfe der modifizierten Dichte-Funktional-Theorie <u>J. Butz</u> ¹ ; S. Enders ² ¹ KIT Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe/D; ² KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe/D	60
17:25 – 17:50	Untersuchung der Vorhersagefähigkeit eines Helmholtz-Energie-Funktional für Tropfensysteme und Adsorptionsisothermen mithilfe der klassischen Dichtefunktionaltheorie <u>E. Sauer</u> ¹ ; J. Groß ¹ ¹ Universität Stuttgart, Stuttgart/D	61

Hörsaal IV – Session II

Industrielle Anwendungen

Chair: M. Kleiber, thyssenkrupp Industrial Solutions AG, Bad Soden/D

16:10 – 16:35	Vorhersage des Hochdruck- und Lösungsmiteleinflusses auf das Reaktionsgleichgewicht einer organokatalytischen Reaktion <u>M. Knierbein</u> ¹ ; L. Bittorf ¹ ; T. Weinbender ² ; O. Reiser ² ; C. Held ¹ ; G. Sadowski ¹ ¹ TU Dortmund, Lehrstuhl für Thermodynamik/D; ² Universität Regensburg, Institut für Organische Chemie, Regensburg/D	62
16:35 – 17:00	NEAT – NMR Spectroscopy 7ot he7 Estimation of Activity Coefficients of Target Components in Poorly Specified Mixtures <u>F. Jirasek</u> ¹ ; J. Burger ² ; H. Hasse ¹ ¹ Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), University of Kaiserslautern, Kaiserslautern/D; ² Chair of Chemical Process Engineering, Technical University of Munich, Straubing/D	63
17:00 – 17:25	Henry-Konstante von Edelgasen in Wasser, Methanol, Ethanol und Propan-2-ol mittels Experimenten und molekularer Simulation <u>P. Nikolaychuk</u> ¹ ; M. Linnemann ¹ ; Y. Munoz ¹ ; A. Köster ¹ ; E. Baumhögger ¹ ; J. Vrabec ¹ ¹ Universität Paderborn, Paderborn/D	64
17:25 – 17:50	Thermodynamic data and conceptual design of a process 7ot he7 recovery of furfural and acetic acid from sugar-containing solutions <u>N. Galeotti</u> ¹ ; H. Hasse ¹ ; J. Burger ² ¹ TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD), Kaiserslautern/D; ² TU München, Professur für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik, Straubing/D	65
18:00 – 19:00	<i>Gemeinsame Geschäftssitzung der Thermodynamik-Fachgruppe und des VDI-GEU Fachausschusses (nicht öffentlich)</i>	
19:30 – 23:00	<i>Geselliger Abend in der Alten Bräuerkirche Kassel (gesonderte Anmeldung erforderlich) Eigene Anreise!</i>	

Friday, 28 September 2018

Hörsaal III – Session I

Tropfen

Chair: S. Enders, KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe/D

- | | | |
|---------------|---|----|
| 09:00 – 09:25 | Charakterisierung der Verdunstung von frei fallenden Tropfen aus variierten Ethanol-Alkan-Gemischen mittels Raman-Spektroskopie
<u>T. Hillenbrand</u> ¹ ; D. Brüggemann ¹
¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT), Universität Bayreuth, Bayreuth/D | 66 |
| 09:25 – 09:50 | Vorhersage von Tropfenkoaleszenz mittels dynamischer Dichtefunktionaltheorie
<u>R. Stierle</u> ¹ ; J. Groß ¹
¹ Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, Stuttgart/D | 67 |
| 09:50 – 10:15 | Numerische Simulation der flüssig-flüssig Entmischung
<u>P. Zimmermann</u> ¹ ; T. Zeiner ¹
¹ TU Graz, Graz/A | 68 |
| 10:15 – 10:40 | Simultaneous Determination of Multiple Transport Properties from the Analysis of Non-Equilibrium Fluctuations by Shadowgraphy
<u>W. Wu</u> ¹ ; <u>C. Giraudet</u> ¹ ; A. Fröba ¹
¹ Lehrstuhl für Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP), Department für Chemie- und Bioingenieurwesen (CBI) und Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (F, Erlangen/D | 69 |

Hörsaal IV – Session II

Verbrennung

Chair: D. Brüggemann, Universität Bayreuth/D

- | | | |
|---------------|--|----|
| 09:00 – 09:25 | Einfluss von Aluminiumdiethylphosphinat als flammenhemmendes Additiv auf die Entflammbarkeit von ultra-hochmolekularem Polyethylen
<u>S. Lau</u> ¹ ; M. Gonchikzhapov ¹ ; A. Paletsky ² ; A. Shmakov ² ; O. Korobeinichev ² ; T. Kasper ¹ ; B. Atakan ¹
¹ Universität Duisburg – Essen, Duisburg/D; ² Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk/RUS | 70 |
| 09:25 – 09:50 | Pilot-Injection Strategies for Heavy Fuel Oil Operation to Reduce Emissions of Large Diesel Engines
<u>B. Stengel</u> ¹ ; <u>E. Hassel</u> ² ; B. Prof. Dr.-Ing. Buchholz ¹ ; I. Dr.-Ing. Najjar ³
¹ Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock/D; ² Universität Rostock, Rostock/D; ³ Universität Rostock, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Rostock/D | 71 |

09:50 – 10:15	Einsatz eines Hochgeschwindigkeitsmesssystems zur Bestimmung der Wärmefreisetzungszone in einer instationären Flamme <u>R. Pan</u> ¹ ; U. Retzer ² ; L. Zigan ³ ; S. Will ³ ¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Erlangen/D; ² Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, FAU Erlangen, Erlangen/D; ³ Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Erlangen/D	72
10:15 – 10:40	Kinetische Untersuchung der partiellen Oxidation von Ozon/Sauerstoff/Erdgas-Gemischen im ultrafetten Bereich <u>D. Kaczmarek</u> ¹ ; T. Kasper ¹ ; B. Atakan ¹ ¹ Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Thermodynamik, Duisburg/D	73
10:40 – 11:10	Kaffeepause	
Hörsaal III – Plenarsitzungen Chair: A. Bardow, RWTH Aachen University/D		
11:10 – 11:55	Skalierbare Gasphasensynthese funktionaler Nanopartikel: Von grundlegenden Experimenten bis zur Prozessentwicklung <u>C. Schulz</u> ¹ ¹ Universität Duisburg-Essen, Duisburg/D	74
11:55 – 12:40	Bildgebende laserbasierte Verfahren zur Temperatur- und Konzentrationsbestimmung in reaktiven Strömungen <u>L. Zigan</u> ¹ ¹ Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen/D	75
12:40 – 13:25	<i>Abschluss und Preisverleihungen für den besten Vortrag und das beste Poster und Vortrag des MEGA-WATT Preisträgers/in</i>	
13:25 – 13:30	<i>Ende des Thermodynamik-Kolloquiums 2018</i>	

Posterprogramm:

- P 01 **Studies of Phase Equilibria and Batch Distillation with Benchtop NMR Spectroscopy** 77
A. Friebe¹; K. Münnemann¹; E. von Harbou¹; H. Hasse¹
¹ TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD), Kaiserslautern/D
- P 02 **Modeling the Influence of Mixed Electrolytes on Adsorption and Prediction of Elution Profiles in Hydrophobic Interaction Chromatography** 78
N. Galeotti¹; E. Hackemann¹; J. Kreußner²; H. Hasse¹
¹ TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD), Kaiserslautern/D; ² TU Kaiserslautern, Kaiserslautern/D
- P 03 **Eine Mikrofluidik-Plattform mit konfokaler Raman-Spektroskopie zur vollständig automatisierten Messung von Flüssig-flüssig-Gleichgewichten** 79
J. Thien¹; L. Reinhold¹; C. Flake¹; T. Brands¹; H. Koß¹; A. Bardow¹
¹ RWTH Aachen University, Aachen/D
- P 04 **Instationäres Verhalten sensibler thermo-elektrischer Pumpspeicher** 80
K. Theimert¹
¹ Universität Duisburg-Essen, Krefeld/D
- P 05 **Berechnung der Solubilisierung von Alkanen in Mizellen** 81
S. Rauh¹; S. Enders²
¹ KIT Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe/D; ² KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe/D
- P 06 **Phasengleichgewichte ternärer Polymerlösungen** 82
D. Kruppa¹; S. Enders²
¹ KIT Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe/D; ² KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe/D
- P 07 **Thermophysical Properties of Ethanol + Gasoline Fuel Blends wide range of Temperatures and at High Pressures** 83
J. Safarov¹; E. Hassel²
¹ Universität Rostock, Rostock/D; ² Universität Rostock, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Rostock/D
- P 08 **Thermophysical Properties and Reactions in Mixtures of Iron(III)nitrate-nonahydrate and n-Alkanols** 84
M. Kohns¹; H. Hasse¹; A. Keller²
¹ Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern/D; ² TU Kaiserslautern, Kaiserslautern/D
- P 09 **Development of a Transferable Force Field for Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers (OME)** 85
A. Kulkarni¹; E. Garcia¹; S. Stephan¹; A. Damone¹; H. Hasse¹
¹ Technische Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik, Kaiserslautern/D

- P 10 **Gesucht und gefunden: die Nadel „Wasser“ im Raman-Heuhaufen** 86
C. Flake¹; J. Thien¹; N. Rische¹; H. Koß¹; A. Bardow¹
¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Aachen/D
- P 11 **Viskositäts- und Dichtemessungen von Methan und Ethan über einen weiten Temperatur- und Druckbereich** 87
K. Humberg¹; M. Richter¹; R. Span¹
¹ Ruhr-Universität Bochum / Lehrstuhl für Thermodynamik, Bochum/D
- P 12 **Experimentelle Untersuchung und thermodynamischer Vergleich der zeotropen Gemische Isobutan/ Propen und Isobutan/Pentan als potentielle Ersatzfluide in Wärmepumpen** 88
V. Venzik¹
¹ Universität Duisburg-Essen, Duisburg/D
- P 13 **Eine Störungstheorie für dipolare Fluide** 89
M. Theiss¹; J. Groß¹
¹ Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Stuttgart/D
- P 14 **Eine neue Fundamentalgleichung für n-Octan** 90
R. Beckmüller¹; M. Thol¹; E. Lemmon²; R. Span¹
¹ Ruhr-Universität Bochum, Bochum/D; ² Applied Chemicals and Materials Division, NIST, Boulder (CO)/USA
- P 15 **Eine neue Fundamentalgleichung für das binäre Gemisch Kohlendioxid und Argon** 91
T. Neumann¹; S. Herrig¹; M. Thol¹; R. Span¹
¹ Ruhr-Universität Bochum / Lehrstuhl für Thermodynamik, Bochum/D
- P 16 **Ein neues Modell für gemischte Gashydrate konsistent zu vielparametrischen Zustandsgleichungen relevant für CCS** 92
S. Hielscher¹; B. Semrau¹; A. Jäger²; V. Vinš³; C. Breitkopf²; R. Span¹
¹ Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Thermodynamik, Bochum/D; ² TU Dresden, Professur für Technische Thermodynamik, Dresden/D; ³ Institute of Thermomechanics 110t he CAS, Prag/CZ
- P 17 **Reaction Monitoring with Different Rapid-Mixing NMR Setups** 93
R. Behrens¹; E. von Harbou¹; H. Hasse¹; A. Jones²; G. Lloyd-Jones²
¹ Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern/D; ² The University of Edinburgh, Edinburgh/UK
- P 18 **Modellprädiktive Regelung von Gebäudeenergiesystemen mit Luft/Wasser-Wärmepumpe und elektrischem sowie thermischem Energiespeicher** 94
S. Kuboth¹; F. Heberle¹; A. König-Haagen¹; D. Brüggemann¹
¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT), Zentrum für Energietechnik (ZET), Universität Bayreuth, Bayreuth/D
- P 19 **Modellbildung und experimentelle Verifikation für die Quellung von Polymerverkapselungen bei Mechatronikkomponenten** 95
P. Krenn¹; G. Kaufmann¹; P. Zimmermann¹; T. Zeiner¹; M. Fischlschweiger²
¹ TU Graz / Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Graz/A; ² Ottronic Regeltechnik GmbH, Zeltweg/A

- P 20 **Optimizing Lennard-Jones parameters by coupling nano- and macro- scale target data using user-guided numerical algorithms** 96
R. Strickstock¹
¹ Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, St. Augustin/D
- P 21 **Vorhersage des Flüssig-Flüssig Gleichgewichtes von Ionischen Flüssigkeiten und Wasser bzw. organischen Lösungsmitteln** 97
M. Bülow¹
¹ TU Dortmund, Lehrstuhl für Thermodynamik, Dortmund/D
- P 22 **Langzeittests zu den Auswirkungen von Bioethanol als Ottokraftstoffadditiv auf Kraftstoffdampfdruckhaltesysteme (KDRS)** 98
M. Göbel¹; E. Schieferstein²
¹ Universität Siegen, Siegen/D; ² Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik UMSICHT, Oberhausen/D
- P 23 **Interfacial mass transfer of different target components in liquid-liquid extraction systems** 99
R. Nagl¹; J. Alonso-Collada Aza¹; P. Zimmermann¹; T. Zeiner¹
¹ Technische Universität Graz, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Graz/A
- P 24 **Cononsolvency of poly-N-isopropylacrylamide microgels in water-methanol mixtures: Insights from microfluidic studies** 100
K. Nothdurft¹; D. Müller²; T. Brands²; A. Bardow²; W. Richtering¹
¹ Institut für Physikalische Chemie, RWTH Aachen University, Aachen/D;
² Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Aachen/D
- P 25 **Thermodynamische Modellierung von eutektischen Gemischen als Phasenwechselmaterialien für Latentwärmespeicher** 101
S. Pinnau¹; C. Grau Turuelo¹; C. Bretkopf¹
¹ Technische Universität Dresden, Institut für Energietechnik, Dresden/D
- P 26 **Interfacial Tension and Viscosity of Liquid-Liquid Systems by Surface Light Scattering (SLS)** 102
T. Klein¹; T. Prucker¹; T. Koller¹; A. Fröba¹
¹ Lehrstuhl für Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP), Department für Chemie- und Bioingenieurwesen (CBI) und Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (F, Erlangen/D
- P 27 **Development of a Shadowgraph Including a Guarded Soret Cell 12ot he12 Determination of Multiple Transport Properties** 103
W. Wu¹; M. Rausch¹; C. Giraudet¹; A. Fröba¹
¹ Lehrstuhl für Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP), Department für Chemie- und Bioingenieurwesen (CBI) und Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (F, Erlangen/D

- P 28 **Lösungsmittelleffekte bei einer Ruthenium-katalysierten Ringschlussreaktion in einer oberflächenmodifizierten beta-Cristobalit-Mesopore** 104
H. Kraus¹; J. Rybka²; U. Tallarek²; N. Hansen¹
¹ Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Stuttgart/D; ² Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Germany, Marburg/D
- P 29 **Thermodynamische Analyse eines neuartigen A-CAES Anlagenkonzepts unter besonderer Berücksichtigung der Interaktion von Turbo- und Kolbenmaschinen** 105
M. Hadam¹
¹ Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Bochum/D
- P 30 **Kaffee Kochen mit kaltem Kaffee? Zum Potenzial der Adsorptionswärmetransformation** 106
M. Engelpracht¹; S. Graf¹; A. Bardow²
¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Aachen/D; ² Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University / Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-10), Forschungszentrum Jülich, Aachen/D
- P 31 **Pressure-accelerated dynamics – Reaktive molekulardynamische Untersuchung der Niedertemperaturverbrennung von Pentan bei hohen Drücken** 107
L. Krep¹; W. Kopp¹; L. Kröger¹; M. Döntgen²; K. Leonhard¹
¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Aachen/D; ² Molecular Science, Department of Chemistry, University of Helsinki, Helsinki/FIN
- P 32 **Messung der Dichte und Schallgeschwindigkeit von wasserstoffhaltigen, binären Gasgemischen im Temperaturbereich von (250 bis 453) K bei Drücken bis 20 Mpa** 108
C. Scholz¹; A. Maurer¹; M. Richter¹; R. Span¹
¹ Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Thermodynamik, Bochum/D
- P 33 **Raman Spectroscopy ¹³ot he¹³ Investigation of Solvation under Confinement** 109
G. Lipinski¹; K. Jeong²; P. Stanwix²; M. Petermann¹; E. May²; M. Richter¹
¹ Ruhr-Universität Bochum, Bochum/D; ² The University of Western Australia, Perth/AUS
- P 34 **Taudichtemessung von fluiden Gemischen – Interpretation von Oberflächenphänomenen mittels Molekulardynamiksimulation** 110
C. Tietz¹; M. Richter¹
¹ Ruhr-Universität Bochum, Bochum/D
- P 35 **Thermodynamic Property Measurements of (Hydrogen + Carbon Dioxide) Mixtures using a Microwave Re-entrant Cavity Resonator** 111
G. Tsankova¹; Y. Leusmann¹; E. May²; R. Span¹; M. Richter¹
¹ Ruhr-Universität Bochum, Bochum/D; ² The University of Western Australia, Perth/AUS

- P 36 **Surface phenomena on porous and nonporous media near dew points of pure fluids and their mixtures** 112
X. Yang¹; K. Moritz¹; M. Richter¹; R. Kleinrahm¹
¹ Ruhr-Universität Bochum, Bochum/D
- P 37 **Bestimmung von Adsorptionsisothermen in geometrisch und chemisch inhomogenen Poren mit Hilfe der PC-SAFT Zustandsgleichung und klassischer Dichtefunktionaltheorie** 113
J. Eller¹
¹ Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Stuttgart/D
- P 38 **Viscosity of Ionic Liquids using Rheometry Technology** 114
J. Safarov¹; A. Guluzade²; G. Huseynova²; K. Suleymanli²; M. Bashirov²; E. Hassel¹
¹ Institute of Technical Thermodynamics, University of Rostock, Rostock/D; ² Department of Heat Energy, Azerbaijan Technical University, Baku/AZ
- P 39 **Entwicklung einer prädiktiven Betriebsstrategie für eine Fernwärme- und Fernkälteversorgung** 115
P. Warsaw¹; J. Oltmanns¹; F. Dammel¹; P. Stephan¹
¹ Technische Universität Darmstadt, Institut für Technische Thermodynamik, Darmstadt/D
- P 40 **Transferable Anisotropic United-Atom Mie (TAMie) Kraftfeld: Transporteigenschaften aus Gleichgewichts-MD-Simulationen** 116
M. Fischer¹; G. Bauer¹; J. Groß¹
¹ Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, Stuttgart/D
- P 41 **Die Mischung macht's: Integrierter Entwurf von ORC-Prozess und Arbeitsmittelgemisch mit PC-SAFT** 117
J. Schilling¹; M. Entrup¹; M. Hopp²; J. Groß²; A. Bardow³
¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Aachen/D; ² Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, Stuttgart/D; ³ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University / Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-10), Forschungszentrum Jülich, Aachen/D
- P 42 **Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen in langkettigen Alkanlösungen mittels thermogravimetrischer Analyse** 118
S. Lau¹; Y. Khramova¹; T. Kasper¹; B. Atakan¹
¹ Universität Duisburg-Essen, Duisburg/D
- P 43 **Schallgeschwindigkeitsmessungen in flüssigem Isopentan** 119
A. El Hawary¹; K. Meier²; S. Mirzaev³
¹ Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg/D; ² Helmut-Schmidt-Universität, Hamburg/D; ³ Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent/UZ

- P 44 **Molekuldynamische Untersuchungen stark eutektischer Lösungsmittel** 120
J. Baz¹; V. Ferrario²; J. Pleiss²; N. Hansen¹
¹ Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Stuttgart/D; ² Universität Stuttgart, Institut für Biochemie und Technische Biochemie, Stuttgart/D
- P 45 **Experimentelle Untersuchung biologisch relevanter wässriger Mischungen mittels dynamischer Lichtstreuung und Implementierung eines Auswertalgorithmus** 121
D. Markthaler¹; D. Schneider²; M. Fischer³; N. Hansen³
¹ Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, Stuttgart/D; ² University of Stuttgart, Stuttgart/D; ³ Universität Stuttgart, Stuttgart/D
- P 46 **Viscosity Prediction for Natural Gas and Other Light Fluids of Industrial Interest** 122
S. Quiñones Cisneros¹
¹ F-Thermo Services GmbH, Köln/D
- P 47 **Numerische Untersuchung von Phasengleichgewichten bei der Injektion und Verbrennung in Flüssigkeitsraketenantrieben** 124
C. Traxinger¹; M. Pfitzner²
¹ Universität der Bundeswehr München, Neubiberg/D; ² Universität der Bundeswehr München – Institut für Thermodynamik, Neubiberg/D
- P 48 **Prediction of activity coefficients by combining molecular dynamics simulations with machine learning** 125
J. Gebhardt¹; S. Riniker²; N. Hansen¹
¹ Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Stuttgart/D; ² ETH Zürich, Laboratorium für Physikalische Chemie, Zürich/CH
- P 49 **Auslegung und Aufbau einer Kohlenwasserstoff-ORC-Anlage kleiner Leistung** 126
F. Theede¹; A. Luke²
¹ Universität Kassel – Technische Thermodynamik, Kassel/D; ² Universität Kassel, Kassel/D
- P 50 **Bestimmung des thermischen Akkommodationskoeffizienten an keramischen Oberflächen** 127
D. Bayer-Buhr¹; R. Wulf¹; U. Groß¹; T. Fieback¹
¹ TU Bergakademie Freiberg, Freiberg/D
- P 51 **Einfluss der Oberfläche auf die Thermofluidynamik zweiphasiger Strömungen von Propan** 128
S. Fries¹; A. Luke¹
¹ Universität Kassel – Technische Thermodynamik, Kassel/D
- P 52 **Phasenverhalten lipidbasierter, pharmazeutischer Formulierungen** 129
J. Brinkmann¹; F. Huxoll¹; C. Lübbert¹; G. Sadowski¹
¹ Technische Universität Dortmund, Dortmund/D
- P 53 **Freie Energie Methoden zur Bestimmung von Phasengleichgewichten mit Feststoffen** 130
G. Bauer¹; J. Groß²
¹ Institute of Thermodynamics and Thermal Process Engineering, University of Stuttgart, Stuttgart/D; ² University of Stuttgart, Stuttgart/D

- P 54 **Thermophysical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate** 131
J. Safarov¹; D. Uysal Ziraman²; A. Aliyev³; E. Hassel⁴
¹ Universität Rostock, Rostock/D; ² Gazi University, Ankara/TR; ³ Azerbaijan Technical University, Department of Heat Energy, Baku/AZ; ⁴ University of Rostock, Institute of Technical Thermodynamics, Rostock/D
- P 55 **Modellierung und Simulation des Erstarrungsvorganges beim Themit-Schweißen von Schienen** 132
R. Kewalramani¹; I. Riehl¹; T. Fieback¹
¹ Technische Universität Bergakademie Freiberg / Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Freiberg/D
- P 56 **Konzept zur Dehydrierung eines chemischen Wasserstoffträgers unter Verwendung eines Brenners** 133
J. Bollmann¹; L. Zigan¹; S. Will¹
¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, FAU Erlangen, Erlangen-Tennenlohe/D
- P 57 **Hochtemperatur-Sorptionsmessungen von H₂ in Alu-Schmelze** 134
S. Mensi¹; T. Fieback¹
¹ Technische Universität Bergakademie Freiberg / Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Freiberg/D
- P 58 **Berechnung von Grenzflächeneigenschaften für Mischungen bei der tertiären Erdölförderung** 135
J. Hajjar¹
¹ KIT Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe/D
- P 59 **Zyklusstabilität von Speicherkapazität und Freisetzungskinetik des Wasserstoffspeichers N-Ethylcarbazol** 136
N. Heublein¹; M. Stelzner²; T. Sattelmayer¹
¹ Technische Universität München, Lehrstuhl für Thermodynamik, Garching/D; ² Technische Universität München, Garching/D
- P 60 **Chemisches Gleichgewicht des Wasserstoffspeichers N-Ethylcarbazol** 137
M. Stelzner¹; N. Heublein²; T. Sattelmayer²
¹ Technische Universität München, Garching/D; ² Technische Universität München, Lehrstuhl für Thermodynamik, Garching/D
- P 61 **Modellierung und Simulation des Anfahrprozesses von Kohlekraftwerken mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung** 138
T. Marx-Schubach¹; G. Schmitz¹
¹ Technische Universität Hamburg, Hamburg/D
- P 62 **Phase separation and crystallization in pharmaceutical formulations** 139
C. Lübbert¹
¹ Technische Universität Dortmund, Dortmund/D
- P 63 **An empirical correlation 16ot he16 void fraction at critical heat flux close 16ot he wall for subcooled flowboiling of a low boiling refrigerant** 140
M. Bruder¹; T. Sattelmayer²
¹ Technische Universität München, Lehrstuhl für Thermodynamik, Garching/D; ² Technische Universität München, Garching bei München/D

- P 64 **WATT Studienpreis: NMR-spectroscopic Study of Reaction Kinetics in Carbon Dioxide-loaded Aqueous Amine Solutions** 141
M. Dyga¹; R. Behrens¹; E. Steimers¹; E. von Harbou¹; H. Hasse¹
¹ Technische Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik, Kaiserslautern/D
- P 65 **Untersuchung der luftseitigen Strömung und Wärmeübertragung in Lamellenrohrwärmeübertragern** 142
D. Kulkarni¹; I. Riehl¹; T. Fieback¹
¹ Technische Universität Bergakademie Freiberg / Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Freiberg/D
- P 66 **First Demonstration of Acoustic Speed of Sound and Viscosity Measurements Using a Re-Entrant Cavity** 143
E. Drews¹
¹ Ruhr-Universität Bochum, Bochum/D
- P 67 **WATT Studienpreis - Integriertes Design von Prozess, Arbeitsmittel und Anlagenstruktur eines Organic Rankine Cycles auf Basis der PC-SAFT Zustandsgleichung** 144
C. Horend¹; J. Schilling¹; A. Bardow²
¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Aachen/D; ² Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University / Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-10), Forschungszentrum Jülich, Aachen/D
- P 68 **WATT Studienpreis: Einfluss unterschiedlicher Wasserstoffherstellungsverfahren auf Carbon Footprints und Kosten ausgewählter chemischer Prozesse und Prozessketten** 145
A. Gedik¹; A. Bode²; S. Kabelac¹; T. Marquardt¹
¹ Leibniz Universität Hannover, Institut für Thermodynamik, Hannover/D; ² BASF SE, Ludwigshafen am Rhein/D

Kurzfassungen der **Vorträge**

Hierarchical Modeling in Porous Media: From Solute–Surface Interactions to Macroscale Transport

*Prof. Dr. Ulrich Tallarek, Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Strasse 4, 35032 Marburg (tallarek@staff.uni-marburg.de)*

The ability to simulate transport properties like diffusion and hydrodynamic dispersion as well as performance metrics, e.g., retention and selectivity, in hierarchically porous materials is a key to understand and tailor functional devices. It addresses continuous-flow reactors, desalination membranes, battery electrodes, or fixed-bed adsorption and separation columns.

We resolve this issue by pore-scale simulations of advection, diffusion, sorption and partitioning using a multiscale reconstruction approach that provides realistic models of the surface chemistry (thus, of liquid-phase organization on the single pore level) and 3D morphology of macropore and mesopore spaces in hierarchical (here, macro-mesoporous) materials. Molecular dynamics simulations take account for pore shape, surface functionalization, liquid phase composition, and solute structure and quantify solvent/solute distribution and mobility on the single mesopore level. The mesopore network is reconstructed by electron tomography to serve as model for simulations of hindered diffusion of (finite-size) solutes using a random-walk approach. This leads to accurate hindrance factor expressions for diffusion that improve expressions based on an idealized pore geometry. The combination of molecular dynamics and random-walk simulations offers access to long-time diffusion coefficients, which cover the impact of the surface chemistry, solvent composition, and solute structure, as well as the entire, complex mesopore space morphology (geometry and topology).

The effective dynamics on the mesopore level (diffusion, retention, selectivity) is then coupled with advection–diffusion in the macropore space of hierarchically structured materials, e.g., the interstitial macropores in a packing of particles or the flow-through macropores in a monolith. Fluid flow is simulated using the lattice-Boltzmann method. The model further takes care of solvent and solute exchange between the stagnant pools in the mesopores and flowing fluid in the macropores. In this way diffusion, sorption, and partitioning in the mesopores is connected to the fluid flow dynamics in the macropores, which allows to calculate effective dispersion coefficients for solvent and solutes. These coefficients can be studied systematically as a function of the flow velocity under variation of surface modification, solvent composition, solute structure as well as mesopore space and macropore space characteristics (e.g., porosity, pore size distribution), adjusted via experimental preparation schemes or in a computational materials design.

Experimentelle Stoffdatenforschung für technische Anwendungen mit hohem Genauigkeitsanspruch

Markus Richter

Ruhr-Universität Bochum, Bochum/Germany

Die genaue Kenntnis thermodynamischer Zustandsgrößen von reinen fluiden Stoffen und Stoffgemischen ist für viele wissenschaftliche und technische Aufgabenstellungen von grundlegender Bedeutung. In der Forschung werden Stoffdaten unter anderem für die Untersuchung physikalischer Zusammenhänge und zur entsprechenden Entwicklung von Modellen benötigt. Für die Industrie sind Stoffdaten eine wesentliche Grundlage zur Auslegung von Prozessen und Apparaten, wobei mithilfe der Prozesssimulation komplexe energie- und verfahrenstechnische Anlagen entwickelt und optimiert werden können. Die Qualität solcher Simulationen hängt allerdings sehr stark von der Genauigkeit der verfügbaren Stoffdaten ab.

Zur Bereitstellung genauer Werte der thermodynamischen Eigenschaften von Fluiden dienen Zustandsgleichungen. Dabei haben sich sowohl in wissenschaftlichen als auch in technischen Anwendungsbereichen empirische Fundamentalgleichungen in Form der freien Energie etabliert. Die Genauigkeit solcher Gleichungen beruht im Wesentlichen auf der Qualität der bei der Erstellung der Gleichung zugrunde gelegten Messwerte thermodynamischer Zustandsgrößen.

In der Praxis existieren viele technische Anwendungen mit hohem Genauigkeitsanspruch an die Stoffdaten; so z.B., wenn es darum geht, einen Prozess exakt zu kontrollieren, den Wirkungsgrad zu verbessern oder einen Stoffstrom abzurechnen. Als ein typisches Beispiel kann hier die Wertschöpfungskette für verflüssigtes Erdgas (Liquefied Natural Gas = LNG), deren Glieder die Verflüssigung, der Transport und die Wiederverdampfung sind, betrachtet werden. Vor diesem Hintergrund wird im Vortrag exemplarisch auf den umfangreichen Abrechnungsvorgang von LNG und auf die problematische Feststoffbildung in der LNG-Produktion detaillierter eingegangen. Dabei spielt die Tatsache, dass die LNG-Wirtschaft häufig zunächst experimentelle Stoffdaten mit nachvollziehbarer Unsicherheitsabschätzung anstelle von berechneten Daten fordert, eine wesentliche Rolle. Im Bereich des Gastransportes gibt es weitere Beispiele für technische Anwendungen mit hohem Genauigkeitsanspruch, insbesondere, wenn sicherheitsrelevante und die Gasqualität betreffende Aspekte betrachtet werden.

Vorhersage von Selbstdiffusion und binären Diffusionskoeffizienten mittels Entropieskalierung und PC-SAFT

J. Mele, M. Hopp, J. Gross, Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik

Die Kenntnis über binäre Diffusionskoeffizienten D_{ij} ist für eine zuverlässig Auslegung von Prozessausrüstung wesentlich. Selbstdiffusionskoeffizienten D^{self} und Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung D^0 sind Bestandteile vieler Ansätze zur Berechnung von D_{ij} .

Rosenfeld [1] entdeckte eine monovariablen Abhängigkeit zwischen Transportgrößen und der residuellen Entropie. In Kombination mit einer Zustandsgleichung, hier PC-SAFT [2], bietet Rosenfeld's Entropieskalierung eine beeindruckend einfache Beschreibung und akkurate Vorhersage von D^{self} . Für alle verfügbaren Stoffsysteme im gesamten fluiden Zustandsraum zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von D^{self} zwischen Berechnung und Experiment.

Die meisten Ansätze der Literatur zur Berechnung von D^0 sind Variationen der Stokes-Einstein (SE) Gleichung [3]. Trotz der teils harschen Annahmen in Bezug auf die molekulare Spezies, die die Grundlagen der SE Gleichung bilden, führen einige der Ansätze für D^0 zu zufriedenstellenden Ergebnissen für viele Stoffsysteme. Allerdings ist, trotz meist spezifischer Gleichungen für verschiedene Stoffgruppen, häufig die Kenntnis vieler weiterer Stoffgrößen notwendig.

Wir stellen hier einen neuen Ansatz zur Berechnung von D^0 vor, der einzig auf der Selbstdiffusion D^{self} und der Viskosität η der beteiligten Stoffe basiert. Sowohl D^{self} als auch η [4] werden mit Hilfe der Entropieskalierung berechnet. Um die Ungenauigkeiten von SE bei gelösten Gasen auszugleichen, erweitern wir unseren Ansatz außerdem um eine Funktion der residuellen Entropie. Wir zeigen vielversprechende Ergebnisse für D^0 für Mischungen diverser Stoffgruppen.

Referenzen

- [1] Y. Rosenfeld, Phys. Rev. A, 15 (1977) 2545-2549
- [2] J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res., 40 (2001) 1244-1260
- [3] A. Einstein, Annalen der Physik 17 (1905) 549–560
- [4] O. Lötgering-Lin, J. Gross, Ind. Eng. Chem. Res., 54 (2015) 7942-7952

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG) für finanzielle Unterstützung im Projekt GR 2948/2-2.

Vorhersage von Selbstdiffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten:

Der fehlende Baustein Darken-basierter Diffusionsmodelle

L. Wolff¹, S. H. Jamali², T. M. Becker², O. A. Moulton², T. J. H. Vlugt², A. Bardow¹;

¹*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT), RWTH Aachen, Aachen;*

²*Engineering Thermodynamics, Process & Energy Department, Faculty of
Mechanical, Maritime and Materials Engineering, Delft University of Technology,
Leeghwaterstraat 39, 2628CB Delft, Niederlande*

Kurzfassung

Die Kenntnis von Diffusionskoeffizienten ist von oft entscheidender Bedeutung, z. B. zur Auslegung von Reaktions- und Trennprozessen. Die experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ist jedoch aufwändig und zeitintensiv. Daher werden (semi-)empirische Modelle benötigt, die auf Basis weniger Daten eine schnelle Vorhersage von Diffusionskoeffizienten ermöglichen. Grundlage für viele semi-empirische Modelle ist die Darken-Gleichung, die aus der statistischen Mechanik herleitbar ist. Die Darken-Gleichung ist bisher jedoch nur eingeschränkt für praktische Anwendungen einsetzbar, da sie die Kenntnis konzentrationsabhängiger Selbstdiffusionskoeffizienten erfordert. Konzentrationsabhängige Selbstdiffusionskoeffizienten sind jedoch nur für wenige Stoffsysteme verfügbar.

In dieser Arbeit wird ein semi-empirisches Modell zur Vorhersage konzentrationsabhängiger Selbstdiffusionskoeffizienten vorgestellt. Zur Ableitung des Modells wurden molekulardynamische Simulationen nicht-idealer Gemische durchgeführt. Dadurch konnte auf einen vollständigen Datensatz an thermodynamischen Eigenschaften zurückgegriffen werden.

Das neue Modell wurde anhand experimenteller Daten validiert. Im Vergleich zu etablierten Modellen konnte der mittlere relative Fehler von 10 % auf 5 % halbiert werden. Damit ermöglicht das neue Modell die zuverlässige Vorhersage von Diffusionskoeffizienten auf Basis der Darken-Gleichung.

Bestimmung der Volumenviskosität einfacher Fluide mittels atomistischer Simulation

R.S. Chatwell, E. Baumhögger und J. Vrabec,

Thermodynamik und Energietechnik, Universität Paderborn, Paderborn

Ein wesentlicher Fortschritt in aktuellen strömungsmechanischen Fragestellungen kann erzielt werden, wenn *beide* in der Feldbeschreibung vorkommende Viskositätsparameter hinreichend gut bekannt sind. Während die Scherviskosität μ_s präzise vermessen werden kann und eine entsprechend gute Datenbasis existiert, liegen für die Volumenviskosität μ_b nur bei wenigen Fluiden in sehr eingeschränktem Temperatur- und Druckbereich Messdaten unbekannter Genauigkeit vor.

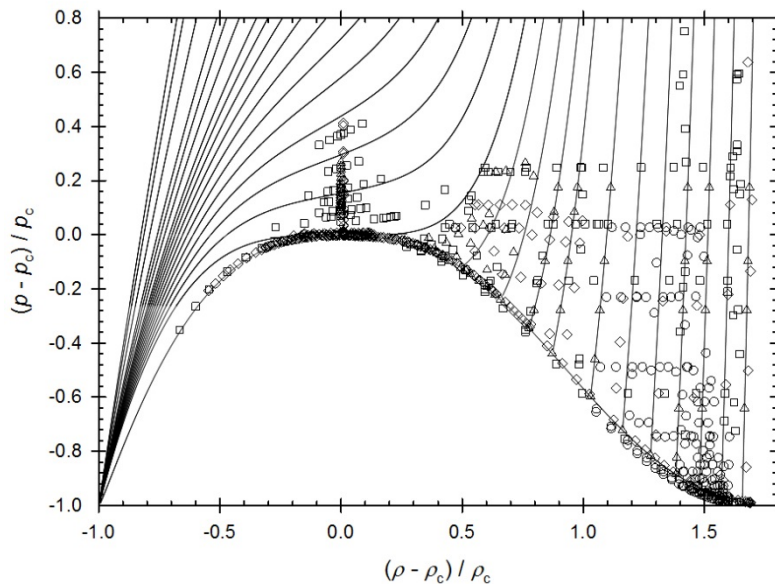


Bild 1: Darstellung sämtlicher bis dato publizierter Messdaten für Neon, Argon, Krypton und Xenon im Einheitsraum, wobei die mit „c“ indizierten Werte für den kritischen Punkt stehen.

Die Volumenviskosität lässt sich über den Green-Kubo Formalismus mittels atomistischer Simulation bestimmen. Hierzu wird die Autokorrelationsfunktion $B_{ACF, sim}(t)$ über einen finiten Zeitraum entlang der Phasenraumtrajektorie ausgewertet. Da die Volumenviskosität einatomiger Stoffe alleinig über die Strukturrelaxation vorgegeben wird, erfordert ihre präzise Bestimmung im gasförmigen Zustand das Sampling eines möglichst langen Segments der Trajektorie, wodurch $B_{ACF, sim}(t)$ zu oszillieren beginnt und eine eindeutige Festlegung von μ_b nicht mehr möglich wird. Die Strukturrelaxation kann als Überlagerung zweier

Relaxationsmodi unterschiedlicher Geschwindigkeit modelliert werden, wobei die zugehörige Autokorrelationsfunktion $B_{ACF,relax}(t)$ einer gestreckten Exponentialfunktion entspricht. Der Relaxationsansatz stellt dabei den Zeitmittelwert der simulativ bestimmten Autokorrelationsfunktion dar. Die Volumenviskosität ergibt sich daraus als uneigentliches Zeitintegral

$$\mu_{b,sim.} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V}{k_B T} \int_0^t dt [B_{ACF,relax.}(t)] . \quad (1)$$

Die publizierten Messdaten, dargestellt in Bild (1), wurden ausgewertet und aufwendig konsolidiert. Unvollständige und unsichere Datensätze wurden durch atomistische Simulationen, respektive dem Formalismus in (1), komplettiert und ergänzt, so dass sich ein eindeutiges und konsistentes Bild der Volumenviskosität als Funktion des thermodynamischen Zustands ergibt.

Schwingquarzviskosimeter für Flüssigkeiten unter hohen Drücken

Clemens Junker und Karsten Meier,

Institut für Thermodynamik

Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg

Arno Laesecke,

vormals National Institute of Standards and Technology, Boulder, U.S.A.

Es wurde ein neuartiges Schwingquarzviskosimeter zur absoluten Messung der Viskosität von Flüssigkeiten unter hohen Drücken bis zu 100 MPa entwickelt. Als Viskositätssensor dient ein piezoelektrischer Quarzzylinder von 50 mm Länge und 3 mm Durchmesser. Der Kristall ist von vier Elektroden in Quadrupolanordnung umgeben und wird mit einem sinusförmigen Wechselstrom zu Torsionsschwingungen angeregt. Die viskose Reibung in der Grenzschicht an der Kristalloberfläche bewirkt eine Erhöhung der Dämpfung der Schwingung und Verringerung der Resonanzfrequenz des Kristalls im Vergleich zur Schwingung im Vakuum. Dieser Effekt wird genutzt, um die Viskosität des Messfluides zu bestimmen. Da die Zylindergeometrie sehr genau vermessen werden kann, ist keine Kalibrierung mit einem Referenzfluid erforderlich. Somit können absolute Messungen durchgeführt werden.

Hierfür wurden erstmalig fundierte Analysen des elektrischen Feldes im Sensor und der mechanischen Schwingung des anisotropen Quarzkristalls durchgeführt. Die hierdurch gewonnenen Erkenntnisse wurden zur Entwicklung eines neuartigen Sensors verwendet. Der neue Sensor zeigt im Vakuum eine sechsmal höhere Schwingungsgüte als in der Literatur beschriebene Sensoren. Darüber hinaus wurde die Arbeitsgleichung des Schwingquarzviskosimeters verbessert.

Der Viskositätssensor ist in einem Druckbehälter untergebracht, welcher in einem Umlaufthermostaten thermostatisiert wird. Resonanzfrequenz und Bandbreite der Kristallschwingung werden durch die Messung des komplexen Leitwertes in der Nähe der Resonanz mit einem Impedanzanalysator ermittelt. Die Messunsicherheiten (95%-Konfidenzintervall) betragen 2,1 mK für die Temperatur und 10 kPa für den Druck. Erste Validierungsmessungen mit Toluol stimmen innerhalb von 1 % mit den besten Literaturdaten für Toluol überein.

Influence of Liquid Structure on Fickian Diffusion in Binary Mixtures of *n*-Hexane and Carbon Dioxide Probed by Dynamic Light Scattering, Raman Spectroscopy, and Molecular Dynamics Simulations

Tobias Klein, Wenchang Wu, Michael H. Rausch,

Cédric Giraudet, Thomas M. Koller, and Andreas P. Fröba

Institute of Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP),

Department of Chemical and Biological Engineering (CBI) and

Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT),

Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nürnberg (FAU), Erlangen, Germany

Depending on the chemical and structural characteristics of the components in a binary liquid mixture, strongly varying trends for the concentration dependency of the Fick diffusivity can be observed. Deviations from ideality with a linear concentration dependency are obvious in the presence of molecules having associative groups or forming hydrogen bonds. This study contributes to the understanding how the liquid structure in a binary mixture containing weakly associative *n*-hexane ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$) and carbon dioxide (CO_2) molecules influences the Fickian diffusion.

For the characterization of molecular diffusion, light scattering experiments and molecular dynamics (MD) simulations at macroscopic thermodynamic equilibrium were combined. Absolute values for the Fick diffusivity measured by dynamic light scattering with uncertainties down to 1% ($k = 2$) revealed a decreasing trend with increasing CO_2 mole fractions up to about 70 mol%, which agrees with our simulation results. The molecular impacts on the Fickian diffusion were analyzed by MD simulations, where kinetic contributions related to the Maxwell-Stefan (MS) diffusivity and structural contributions quantified by the thermodynamic factor were studied separately. Both the MS diffusivity and the thermodynamic factor indicate the decrease of Fickian diffusion compared to an ideal mixture behavior. Radial distribution functions from MD simulations as well as a significant blue-shift of the CH-stretching modes of $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ identified by Raman spectroscopy show that the slowing-down of the diffusion is caused by a structural organization in the binary mixtures over a broad concentration range in the form of self-associated $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ and CO_2 domains. These networks start to form close to the infinite dilution limits and seem to have their largest extent at a solute-solvent transition point at about 70 mol% of CO_2 .

Physikalische Modellierung eines Strom-Wärme-Strom-Speichersystems

Michael von der Heyde, Technische Universität Hamburg, Deutschland

Gerhard Schmitz, Technische Universität Hamburg, Deutschland

Strom-Wärme-Strom-Speichersysteme sind eine vielversprechende Technologie-Option zur ökonomischen Integration hoher Anteile fluktuierender Erneuerbarer Energien in das elektrische Energiesystem. In dem öffentlich geförderten Forschungsprojekt „Future Energy Solution“ wird ein solches Speichersystem entwickelt und als Versuchsanlage gebaut. Die thermische Energie wird in einer mit Luft durchströmten Schüttung aus Steinen gespeichert. Die Umwandlung der elektrischen in thermische Energie erfolgt über eine Widerstandsheizung, die Rückverstromung über einen Dampfkraftprozess. Die elektrische Speicherkapazität der Versuchsanlage beträgt etwa 30 MWh, die Ausspeicherleistung 1,5 MW.

Während der Ein- und Ausspeicherprozess bewusst auf bekannte Technologie zurückgreift, sind das Verhalten des Hochtemperatur-Schüttgut-Wärmespeichers und sein Zusammenwirken mit den restlichen Komponenten des Speichersystems bisher nicht ausreichend untersucht. Dies gilt im Besonderen aufgrund der horizontalen Durchströmung des Speichers und der langen Stillstands-Zeiten sowie flexiblen Betriebsweise, welche sich aus den Anforderungen an Stromspeicher ergibt.

Daher wurde das gesamte Energiespeichersystem in Modelica abgebildet. Wesentlichen Einfluss auf das Temperaturfeld im Speicher haben dabei die Druckverlustkoeffizienten und effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung, sowie der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Luft und Stein. Diese wurden mittels Diskrete-Elemente-Methode und Partikel-Aufgelöster-CFD-Simulation berechnet. Damit muss nicht auf empirische Korrelationen zurückgegriffen werden. Die Validierung des Speichermodells erfolgt anhand von Messdaten.

Der Beitrag stellt das Modell vor und zeigt erste Ergebnisse für die Versuchsanlage. Dabei werden die Möglichkeiten und Grenzen des Modells diskutiert.

Örtlich getrennte Dis- und Synproportionierung für ein Luftkonditionierungskonzept in Theorie und Praxis

Claudio Koller¹, Dr.-Ing. Thomas Bergmann, Serena Danesi (Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Winterthur/Schweiz), Prof. Dr.-Ing. habil. em. Dietrich Hebecker² (Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg/Deutschland)

Im Rahmen des Horizon2020-Projekts „H-DisNet“ (Nr. 695780) werden an der ZHAW Untersuchungen zu thermochemischen Netzwerken, einer sorptionsgestützten Alternative zu Fernwärmesystemen, gemacht. Dabei werden Grundlagenuntersuchungen an Stoffsystemen sowie am systematischen Anlagendesign durchgeführt. Weiterhin werden verschiedene Demonstrationsanlagen realisiert, wie z.B. die Luftklimatisierung in einem Gewächshaus der Meyer Pflanzkulturen AG (bei Zürich). Hier wird nicht wie üblich das gesamte Gewächshaus klimatisiert, sondern für jeden Pflanztisch ein spezifisches Mikroklima durch einen temperierten Sorptionsprozess erzeugt. Neben einer erheblichen Einsparung an Kühl- und Heizenergie sollen dabei ideale Bedingungen für das Orchideenwachstum in unterschiedlichen Entwicklungsphasen erreicht werden. Für die Demonstration stehen 30 Pflanztische auf 640 m² Gewächshausfläche zur Verfügung, welche durch neun Absorptionswäscher mit konditionierter Luft versorgt werden.

Neben den wäscherspezifischen Kennzahlen und dem Anlagendesign sollen im Vortrag die Ergebnisse aus dem praktischen Anlagenbetrieb mit unterschiedlichen Arbeitsstoffen mitgeteilt werden. Als neuartiges Stoffgemisch wird eine wässrige Lösung von Ammoniumnitrat und Calciumnitrat untersucht.

Weitere Themenbereiche zur Diskussion:

- Verschiedene Anlagenvarianten zur Regeneration thermochemischer Fluide (Eindampf- und Verdunstungsprozess, Kaskadenprozesse)
- Solarthermische Regeneration
- Anwendung bei Niedertemperaturtrocknungsprozessen

¹ claudio.koller@zhaw.ch

² dietrich.hebecker@iw.uni-halle.de

Einfluss einer externen Prozessfluideinspritzung auf die Thermo- und Fluidodynamik in Mehrphasenpumpen

Marian Lottis, Stefan Wagner, Mohammad Deeb, Andrea Luke

Universität Kassel, Fachgebiet Technische Thermodynamik, Kassel, Deutschland

Zur Förderung von Flüssig-Gasgemischen werden in der Prozesstechnik Mehrphasenschraubenspindelpumpen eingesetzt, da diese ebenfalls für Gemische mit hohen Gasanteilen geeignet sind. Für die Förderung solcher Gemische erfolgt die Entwicklung eines neuen Kühlkonzepts, indem das Prozessfluid in flüssiger Phase extern in die Förderkammer eingespritzt wird. Neben der Regulierung des Thermomanagements trägt dies zur Spaltabdichtung bei, so dass der effektiv geförderte Volumenstrom steigt. Zu berücksichtigen sind dabei komplizierte Sorptionseffekte, da das Fluid zumeist gesättigt vorliegt.

Zur Untersuchung der Thermo- und Fluidodynamik einer solchen Mehrphasenpumpe wird neben Versuchen im Technikumsmaßstab ein transparentes Förderkammermodell der Pumpe / des Kompressors mit externer Fluideinspritzung entwickelt und in Betrieb genommen. Das Förderkammermodell ermöglicht erste optische Voruntersuchungen hinsichtlich der Fluidodynamik in den Spalten durch Variation verschiedener Parameter (Einspritzrichtung, Anzahl und Art der Einspritzdüsen, Fluideigenschaften des Prozessfluides, Sorptionseffekte etc.). Im vorliegenden Beitrag werden Konstruktion, Peripherie und erste experimentelle Ergebnisse des Modells vorgestellt.

Exergoökonomische Untersuchung eines Prozesses zur Polygeneration mit HCCI Motor: Methodik, Sensitivitätsanalyse und Resultate

D. Schröder, A. Güngör**, R. Hegner*, B. Atakan**

**Universität Duisburg-Essen, IVG - Thermodynamik, D-47048 Duisburg*

***Ege University, Department of Mechanical Engineering, TR-35100 Bornova, Izmir*

Abstract

Brennstoffreiche Verbrennungsprozesse in Motoren können in Energiesystemen zur Polygeneration von Basischemikalien wie Synthesegas zusammen mit Arbeit und Wärme genutzt werden. In dieser Arbeit wird an einem solchen System mit einem Motor mit homogener Kompressionszündung (HCCI) – welches zuvor in Python/Cantera im Hinblick auf die Reaktionskinetik und Thermodynamik modelliert wurde – eine exergoökonomische Untersuchung durchgeführt und durch eine globale Sensitivitätsanalyse ergänzt. In der vorangegangenen Untersuchung wurde Wasserstoff als Hauptprodukt gewählt, dessen Konzentration in einem Wassergas-Shift Reaktor erhöht und in einer Wasserstoffmembran vom Abgas getrennt. Es stellte sich heraus, dass das Abgasrückführungsverhältnis ein entscheidender Parameter für die Ergebnisse der thermodynamischen Analyse ist.

Nun wird dessen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses untersucht und zu einer exergoökonomischen Untersuchung ergänzt, für die in den letzten Jahrzehnten verschiedene Methoden entwickelt wurden. Dies beinhaltet unterschiedliche Varianten zur Aufteilung der Kosten eines Exergiestroms sowie Exergieverluststroms. Bewertungskriterien wie der exergoökonomische Faktor und die relative Kostendifferenz werden angewendet. Die Ergebnisse werden bezüglich ihres Einflusses auf die Produktkosten untersucht, um die bestmögliche Evaluierungsmethode für das System zu definieren. Anhand einer globalen Sensitivitätsanalyse konnte gezeigt werden, dass die Produktkosten nur von wenigen Komponentenkosten, dem Zinssatz, der Lebensdauer und den Vollaststunden stark abhängt, wobei die Produktkosten primär durch das Abgasrückführungsverhältnis bestimmt werden. Der höchste Exergieverluststrom und die höchsten hierdurch verursachten Kosten treten im Motor auf. Um die Produktkosten zu senken, sollten die Investitionskosten der Wasserstoffmembran und des Reaktors reduziert oder durch einen kostengünstigeren Trennprozess ersetzt werden. Die Lebensdauer und die Vollaststunden des Systems sollten erhöht werden. Der berechnete Wasserstoffpreis von 2,73 bis 4,84 €/kg bei Abgasrückführungsraten bis 45 % ist für einen wirtschaftlichen Betrieb des Systems vielversprechend.

Untersuchung einer effizienten Sektorenkopplung am Beispiel der Stadt Rostock

Moritz Hübel, Jens Hinrich Prause, Raphael Wittenburg, Jens Reiser, Jürgen Nocke, Egon Hassel, Universität Rostock, Rostock/Deutschland;

Die Umstellung bestehender Energieversorgungsstrukturen von einer konventionellen Struktur auf Basis fossiler Brennstoffe hin zu einer regenerativen bringt neue Herausforderungen für die Abstimmung der Energiebereitstellung im Verhältnis zum Bedarf. Neben der häufig diskutierten Nutzung großtechnischer Speicher stellt hierbei zunehmend die engere Kopplung der unterschiedlichen Energiesektoren einen möglichen Lösungsansatz zur effizienteren Integration regenerativer Energie dar. Auf Basis ermittelter Verbrauchs- und Erzeugungsdaten wurde ein Referenzszenario erstellt, das den derzeitigen Zustand des Rostocker Energiesystems abbildet. Davon ausgehend wurde ein Zukunftsszenario für das Jahr 2050 unter der Maßgabe entwickelt, dass das Minimalziel eines 80-prozentigen Anteils erneuerbarer Energien an der Stromerzeugung erreicht wird. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Zielszenarios, mit einem erneuerbaren Anteil an der Stromerzeugung in der Lage ist, das CO₂-Emissionsziel für das Jahr 2050 zu erreichen. Die Nutzung von Sektorenkopplungstechnologien, wie Power-to-Heat, Power-to-Gas und Elektromobilität, ist dafür zwingend notwendig.

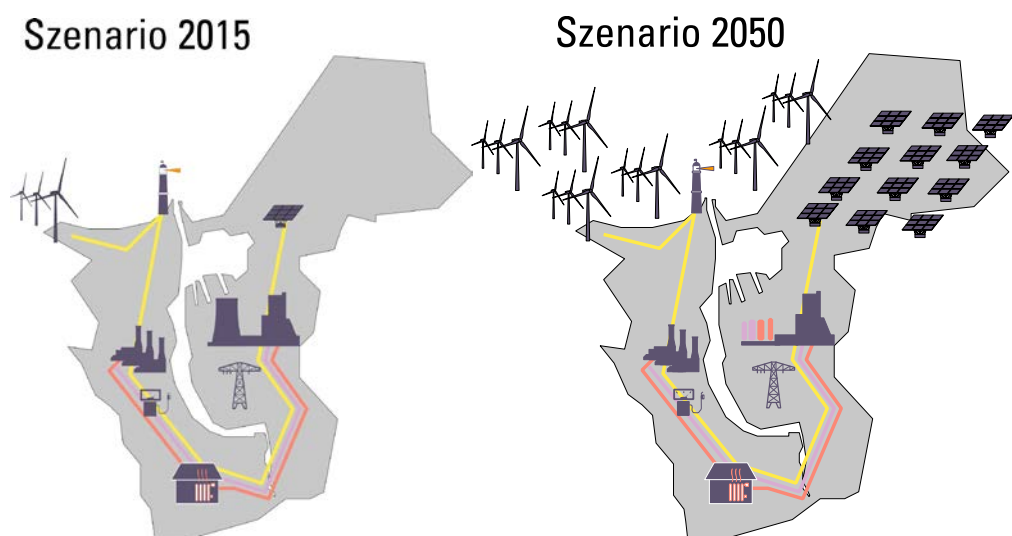


Abbildung 1: Aktuelles und Zukünftiges Energiesystem zur Versorgung der Stadt Rostock

Static and Dynamic Properties of Interfaces in Lennard-Jones Systems

K. Langenbach¹, M. Heier¹, M. Lautenschläger¹, S. Stephan¹, F. Diwald², J. Liu³,
R. Müller², W.G. Chapman³, H. Hasse¹

¹ *Laboratory of Engineering Thermodynamics(LTD), University of Kaiserslautern*

² *Institute of Applied Mechanics, University of Kaiserslautern*

³ *Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University, Houston*

Interfaces play an important role in many natural and industrial processes. At the interface between two phases, thermodynamic properties, such as the density, change with high gradients over only a few nanometers. Due to lacking spatial resolution, experimental studies of the resulting profiles are difficult. However, different methods are available, with which they can be predicted, namely: molecular simulation, density functional theory (DFT), and density gradient theory (DGT). They differ in the level of detail of the description and in their predictive power. With these methods, also macroscopic properties can be determined: static properties such as the interfacial tension or adsorption isotherms, but also dynamic properties such as transport resistances at interfaces. It is highly interesting to compare the predictions from the different methods, as an agreement of independent predictions supports their credibility.

However, such a comparison requires a consistent basis to start from for all methods. In this contribution, the Lennard-Jones truncated and shifted fluid (LJTS) with a cut-off radius of 2.5σ is used as such a basis. A variety of scenarios, with gas-liquid, liquid-solid, and gas-solid interfaces was studied for this fluid. They include planar vapor-liquid interfaces, stability of droplets, coexistence of droplets, solid interfaces to liquid/gas, and wetting in static and dynamic scenarios. Molecular dynamics simulations were carried out and compared to results from DGT and DFT respectively. These were obtained from the PeTS equation of state and the corresponding PeTS-i functional, respectively, which yield excellent descriptions of the properties of the LJTS fluid for the states that are relevant for studies of such interfaces [1]. DGT+PeTS is applied not only in a one-dimensional version but also connected to a phase field simulation code that enables, e.g. studies of different wetting phenomena. For vapor-liquid interfaces all methods agree very well. DFT and molecular simulation, however, show more structuring directly at the interface. A remarkable agreement for dynamic properties between the phase field simulations (i.e. DGT) and molecular simulation is found for droplets on solid walls.

[1] M. Heier, S. Stephan, J. Liu, W.G. Chapman, H. Hasse, K. Langenbach, Mol. Phys. (2018), DOI: 10.1080/00268976.2018.1447153.

Entwicklung einer prädiktiven Dichtegradiententheorie mit Anwendung auf die Oberflächeneigenschaften von Nanotropfen

Philipp Rehner, Joachim Gross

*Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik,
Universität Stuttgart, Stuttgart, Deutschland*

Die Thermodynamik von Nanotropfen spielt eine Rolle in technischen und natürlichen Prozessen, bei denen Nukleationsereignisse zu beobachten sind. Entscheidend ist dabei insbesondere der Einfluss der Oberfläche auf die thermodynamischen Eigenschaften des Tropfens. Eine häufig getroffene Annahme, die Oberflächenenergie über die bekannte Oberflächenspannung einer ebenen Grenzfläche zu berechnen, versagt, wenn die kritischen Tropfen bei der Nukleation im Nanometerbereich liegen.

Dichtegradiententheorie bietet eine Möglichkeit Grenzflächeneigenschaften von ebenen und gekrümmten Grenzflächen zu berechnen, benötigt aber in der Regel experimentelle Daten zur Bestimmung des Einflussparameters. Wir stellen eine prädiktive Dichtegradiententheorie (pDGT) vor, bei der der Einflussparameter lokal als Funktion der Dichte und der Temperatur berechnet wird. Die pDGT basiert auf nichtlokaler Dichtefunktionaltheorie und der PCP-SAFT Zustandsgleichung[1,2] und erhält deren Prädiktivität und Genauigkeit bei geringerer mathematischer und numerischer Komplexität.

Wir wenden die pDGT an auf die Vorhersage von Grenzflächeneigenschaften von Nanotropfen an. Dabei kann die Oberflächenspannung des Tropfen direkt als Funktion der Tropfengröße berechnet werden, oder über eine Reihenentwicklung nach Helfrich[3].

Literatur

- [1] Gross, J. & Sadowski, G.: Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2001**, 40, 1244-1260
- [2] Gross, J. & Vrabec, J.: An equation-of-state contribution for polar components: Dipolar molecules, *AIChE Journal*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, **2006**, 52, 1194-1204
- [3] Helfrich, W.: Elastic Properties of Lipid Bilayers: Theory and Possible Experiments, *Zeitschrift für Naturforschung C*, **1973**, 28

Die Modellierung der zeitabhängigen Grenzflächeneigenschaften in Reaktivsystemen mit Flüssig-Flüssig Entmischung

A. Danzer, S. Enders, KIT, Karlsruhe, Deutschland

Die Grenzflächeneigenschaften in Flüssig-Flüssig-Systemen können prinzipiell mit der modifizierten Dichtegradiententheorie [1] in Kombination mit einem geeignetem Modell für die Aktivitätskoeffizienten berechnet werden. Bisher erfolgten diese Berechnungen im Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht [2,3] und somit kann dieser Ansatz nur für die physikalische Extraktion angewendet werden. Im Falle der Reaktivextraktion muss neben dem Phasengleichgewicht auch noch das Reaktionsgleichgewicht berücksichtigt werden. Weiterhin muss die Kinetik der chemischen Reaktion beschrieben werden, die zum Superpositionszustand, also der Überlagerung von Phasen- und Reaktionsgleichgewicht, führt. Im Rahmen dieses Beitrages wird eine neue Theorie entwickelt, die es erlaubt das Phasengleichgewicht, die Kinetik und Thermodynamik der chemischen Reaktion, sowie die Grenzflächeneigenschaften in jedem Zeitschritt, zu berechnen. Diese neue theoretische Vorstellung wird exemplarisch am Beispiel der Veresterungsreaktion 1-Hexanol + Essigsäure $\rightleftharpoons$ Wasser + Hexylacetat demonstriert.

Die Realitäten in den beiden koexistierenden Phasen werden mit dem NRTL-Ansatz berücksichtigt, wobei die notwendigen Modellparameter ausschließlich an die binären Randsysteme angepasst wurden. Das Reaktionsgleichgewicht unter Berücksichtigung der Aktivitäten konnte dabei mit dem gleichen Parametersatz beschrieben werden. Die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes wurde durch einen formalkinetischen Ansatz erfasst. Durch Anwendung dieser Modellvorstellungen innerhalb der modifizierten Dichtegradiententheorie gelang es die Grenzflächeneigenschaften während der Einstellung des chemischen Gleichgewichtes vorherzusagen. Aufgrund der sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeit ist eine experimentelle Überprüfung der berechneten zeitabhängigen Grenzflächenspannungen mittels der Spinning-Drop Methode möglich. Zusätzlich erlaubt die Theorie eine örtliche Auflösung der Grenzschicht zu jedem Zeitschritt.

[1] S. Enders, K. Quitzsch, Langmuir 14 (1998) 4606-4614.

[2] T. Grunert, H. Rudolph, S. Enders, Zeitschrift für Physikalische Chemie 227 (2013) 1–16.

[3] T. Grunert, S. Enders, Fluid Phase Equilibria 381 (2014) 46–50.

Simultaneous Gradient Theory Estimation of Interfacial Tension and Density Profiles for Mixtures

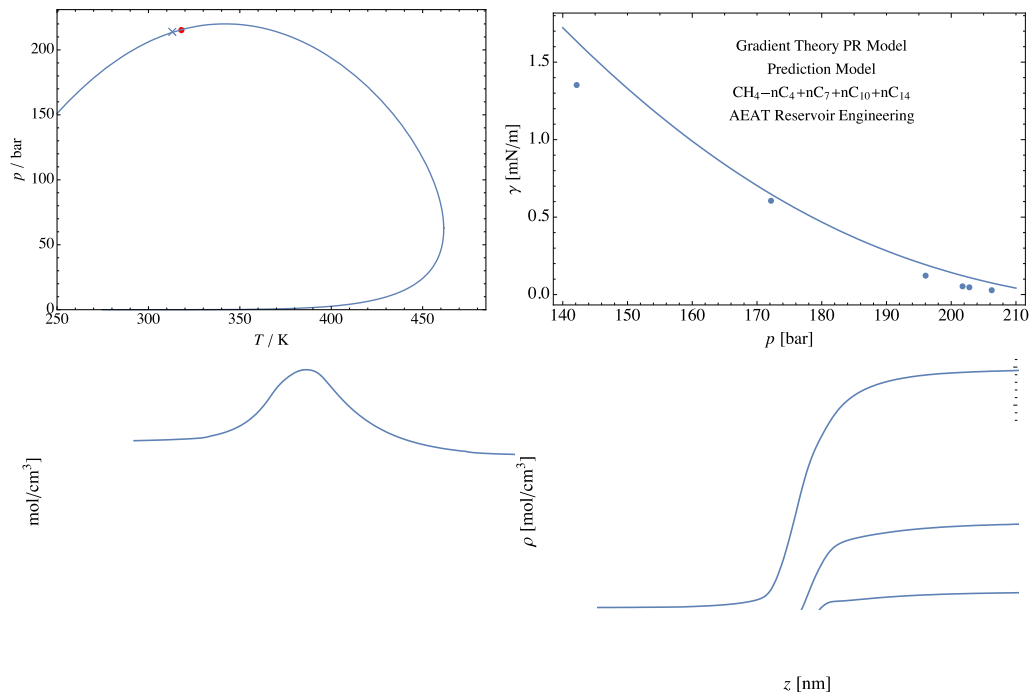
Sergio E. Quiñones-Cisneros^{1,2}, Eder L. Granados-Bazán¹, Ulrich K. Deiters¹

¹*Institute of Physical Chemistry, University of Cologne, Luxemburger Str. 116, 50939 Cologne, Germany.*

²*F-Thermo Services, Zülpicher Str. 58b, 50674 Cologne, Germany.*

Interfacial properties, such as surface or interfacial tension, have recently acquired a renewed interest, particularly for multicomponent mixtures, as they are relevant for a wide variety of applications: from oil and gas production to emulsions and detergents. The density profiles of the species across coexisting phases may show preferential accumulation (adsorption), and this is directly related to the interfacial profiles and tension. Among other approaches, the gradient theory is one of the most widely accepted approaches, provided the interface density profiles, as well as the influence parameters, are known or can be estimated in a robust manner. From a calculation perspective, it is in the estimation of the density profiles where the application of the method may run into several obstacles that are not always easy to overcome, such as numerical convergence problems.

In a recent related work, we have already proposed an alternative theory for the calculation of multicomponent interfacial profiles. In our approach, the interfacial integration must follow a minimum-effort path that is well-defined for any rational EoS, such as the cubic or SAFT EoS. This has resulted in a robust procedure that simultaneously yields the interfacial tensions as well as the density profiles of all components. We are now presenting the application of the approach for the actual direct calculation of the interfacial tension in any general multicomponent fluid system. The approach is demonstrated with cubic and SAFT type EoS on a purely predictive mode for both non-polar and associating compounds and, to this point, makes no use of binary sensitive parameters, other than the ones normally use in the EoS for proper phase behaviour description. The ideas explored in this work are further illustrated and also confirmed by molecular simulation results. In addition, we show how different types of phase behaviour, as described by the EoS, affect the interfacial tension and the corresponding density profiles.



PR EoS Gradient theory phase behaviour and IFT predictions for a synthetic oil mixture (mole composition: 80% methane, 14% butane, 4% heptane, 1.4% decane and 0.6% tetradecane). Note: the densities profiles are calculated at 100 bar and 313.15 K.

ORC auf Achse: Integriertes Design von ORC-Prozess und Arbeitsmittel zur Nutzung transienter LKW-Abgaswärme

D. Tillmanns¹, J. Petzschmann¹, J. Schilling¹, C. Gertig¹ und A. Bardow^{1,2};

¹Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT), RWTH Aachen University, Aachen;

²Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-10), Forschungszentrum Jülich, Jülich;

Ein Organic Rankine Cycle (ORC) erzeugt aus Niedertemperaturwärme Strom. Zur effizienten Umwandlung können sowohl der ORC-Prozess als auch das darin verwendete Arbeitsmittel auf die spezifische Anwendung maßgeschneidert werden. Bisherige Ansätze zum integrierten Design von ORC-Prozess und Arbeitsmittel beschränken sich dabei in der Regel auf stationäre Anwendungen, z.B. Geothermie. Zunehmend rücken aber auch ORC-Anwendungen in den Fokus, die stark transienten Bedingungen unterliegen wie die Abwärmenutzung von LKWs.

In dieser Arbeit wird daher eine Methode zum integrierten Design von ORC-Prozess und Arbeitsmittel unter Berücksichtigung transienter Bedingungen vorgestellt. Diese Methode basiert auf dem Ansatz des „Continuous-Molecular Targeting-Computer-aided Molecular Design“ (CoMT-CAMD) [1,2]. Dieser Ansatz verwendet die PC-SAFT-Zustandsgleichung als thermodynamisches Modell. In PC-SAFT wird ein Arbeitsmittel durch Reinstoffparameter charakterisiert, die direkt als Freiheitsgrad in der Prozessoptimierung dienen. Bislang war CoMT-CAMD auf stationäre Prozesse beschränkt. Zur Berücksichtigung von transienten Bedingungen wird das Prozessmodell um dynamische Modelle der ORC-Komponenten erweitert. Die Modellierung erfolgt in Modelica. Das resultierende Optimalsteuerungsproblem liefert ein optimales Arbeitsmittel sowie eine optimale Prozessführung für vorgegebene transiente Bedingungen.

Die vorgestellte Methode wird auf ein Fallbeispiel angewendet, in dem ein ORC die Effizienz eines LKW steigert. Zur optimalen Nutzung der transient anfallenden Abgasströme identifiziert die transiente CoMT-CAMD-Methode zuverlässig optimale Arbeitsmittel und ORC-Prozesse.

[1] Lampe *et al.*, *Comp. & Chem. Eng.* 81, 2015, 278-287.

[2] Tillmanns *et al.*, *Energy Procedia*, 129, 2017, 97 - 104.

Wir danken der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsarbeiten (BA 2884/4-2).

The Heat is on: Experimenteller Funktionsnachweis der thermochemischen Wärmetransformation im 1 kW-Maßstab

Jana Stengler, Moritz Wild, Christian Brack, Marc Linder

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)

Institut für Technische Thermodynamik, Pfaffenwaldring 38-40, 70659 Stuttgart

Das aus der Literatur bereits seit Jahrzehnten grundsätzlich bekannte Prinzip der Wärmetransformation verspricht im Vergleich zu thermisch betriebenen Wärmepumpen deutlich höhere Nutztemperaturen [1]. Die auch „chemische Wärmepumpen“ genannten Systeme basieren auf dem Einsatz einer umkehrbaren Gas-Feststoff-Reaktion und sind somit ein Spezialfall der thermochemischen Energiespeicherung, bei dem die Hin- und Rückreaktion auf verschiedenen Temperaturniveaus ablaufen: Im Vergleich zur endothermen Beladungsreaktion findet die exotherme Entladungsreaktion bei einer höheren Temperatur statt; die in der Reaktion gespeicherte thermische Energie wird somit in Bezug auf ihr Temperaturniveau „aufgewertet“.

Geeignete Stoffsysteme, die im Gramm-Maßstab experimentell untersucht wurden, sind in der Literatur beschrieben [2]. Allerdings sind diese Ergebnisse zumeist nicht direkt übertragbar auf großskalige thermochemische Reaktoren. Ein möglicher „show stopper“ für hohe thermische Belade- und Entladeleistungen ist vor allem der schlechte Wärmetransport innerhalb der Feststoffschüttung. So sind in der Literatur bislang nur wenige Systeme in technisch relevanter Größenordnung bei gleichzeitig hohen spezifischen thermischen Leistungen (kW/kg) beschrieben. In unserer Arbeit untersuchen wir ein Salzhydrat in Hinblick auf seine Eignung für Wärmetransformationsprozesse im Temperaturbereich von 180 °C bis 300 °C. Die Reaktionstemperatur wird über die Variation des Drucks des gasförmigen Reaktionspartners im Bereich von 1 kPa bis 0,6 MPa Wasserdampf eingestellt.

Im Rahmen des Beitrags möchten wir die technologischen Aspekte des thermodynamischen Prozesses der Wärmetransformation diskutieren und insbesondere unsere aktuellen experimentellen Ergebnisse zur thermochemischen Wärmetransformation im 1 kW-Maßstab vorstellen.

[1] K. Stephan, „Der Wärmetransformator - Grundlagen und Anwendungen“, Chemie Ing. Tech., 1988.

[2] M. Richter, E.-M. Habermann, E. Siebecke, M. Linder, „A systematic screening of salt hydrates as materials for a thermochemical heat transformer“, Thermochem. Acta, 2017.

Von kleinskaligen Experimenten zur verlässlichen Vorhersage der Leistung großskaliger Adsorptionskältemaschinen

Stefan Graf^a, Sebastian Eibel^a, Franz Lanzerath^a, André Bardow^{a,b}

^aLehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University

^bInstitut für Energie- und Klimaforschung (IEK-10), Forschungszentrum Jülich

Adsorptionskältemaschinen (AKM) stellen Kälte aus Abwärme oder Solarenergie bereit und reduzieren so den Bedarf an fossilen Energieträgern und Emissionen von Treibhausgasen. Allerdings ist die Anschaffung von AKM teuer, da sie in ihrer Leistung beschränkt sind. Die Leistung von AKM hängt maßgeblich vom Gleichgewicht und Wärme- und Stofftransport des eingesetzten Sorptionsmaterials und des Kältemittels (Stoffpaarung) ab. Daher werden verbesserte Stoffpaarungen entwickelt.

Die Bewertung neuer Stoffpaarungen für den Einsatz in AKM gestaltet sich schwierig: Während die Gleichgewichtseigenschaften mit standardisierten Messgeräten bestimmt werden können, hängen die Wärme- und Stofftransportmechanismen stark vom Apparate-Design der großskaligen AKM ab. Der Aufbau und die Durchführung von Experimenten an einer großskaligen AKM ist sehr zeit- und kostenaufwändig. Gleichzeitig stehen bei innovativen Materialien oftmals nur kleine Proben des Sorptionsmaterials zur Verfügung, die keine großskaligen Experimente erlauben.

Um neue Stoffpaarungen für AKM frühzeitig bewerten zu können, wird eine Methodik vorgestellt, die einfache, kleinskalige Experimente mit dynamischen Modellen kombiniert. Hierdurch können Wärme- und Stofftransportkoeffizienten bestimmt werden. Die Wärme- und Stofftransportkoeffizienten werden genutzt, um ein dynamisches Modell der großskaligen AKM zu parametrieren. Dieses Modell erlaubt die Vorhersage von Leistungskennzahlen der AKM. Die vorgeschlagene Methodik wird experimentell an einer großskaligen AKM validiert. Es zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung, mit Abweichungen im Bereich der Messunsicherheit des Experiments. Die vorgestellte Methodik schlägt somit eine Brücke von kleinskaligen Experimenten hin zur Modellierung großskaliger AKM und erlaubt die effiziente ganzheitliche Bewertung von Stoffpaarungen.

Einfluss der binären Wechselwirkungsparameter in PC-SAFT auf die Performance einer Absorptionskältemaschine

Hendryk Rudolph^{1,2}, Sabine Enders²,

¹*Global Energy Interconnection Research Institute Europe GmbH, Berlin/Deutschland*

²*Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe/Deutschland*

Absorptionskältemaschinen können einen wichtigen Beitrag zur verbesserten Energieeffizienz in der Industrie liefern. Eine Möglichkeit der Verbesserung dieser Maschinen ist eine geschickte Auswahl des Arbeitspaares. In diesem Zusammenhang wird immer wieder der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten (IL) diskutiert, die sich mit der Kombination verschiedener Ionen quasi maßschneidern lassen. Um ein umfangreiches Screening zu umgehen, lassen sich mittels PC-SAFT¹ erste Vorhersagen zur Performance der Absorptionskältemaschinen machen². Die benötigten Parameter für die PC-SAFT Gleichung können an Reinstoffmesswerte angepasst werden. Für die Mischung werden diese Parameter mit Mischungsregeln kombiniert. Abweichungen von der Mischungsregel können dabei über den sogenannten binären Wechselwirkungsparameter in die Gleichungen einfließen. Diese sind durch Anpassung an experimentelle Werte der Mischung zu gewinnen. Um eine schnelle Auswahl für ein Arbeitspaar zu gewährleisten wäre es wünschenswert, dass diese aufwendigen Messungen umgangen und die Berechnungen ausschließlich mit Parametern aus Reinstoffdaten durchgeführt werden. Um den Einfluss der Wechselwirkungsparameter zu bestimmen wurde die IL [BMIM][BF₄] mit Ethanol und Methanol als Kältemittel untersucht. Die Wechselwirkungsparameter wurden experimentelle Daten³ angepasst. Anschließend wurde die Temperatur im Verdampfer und die Effizienz der Kältemaschine mit angepassten, gedämpften und verstärkten Wechselwirkungsparametern berechnet um den Einfluss sichtbar zu machen. Es zeigt sich, dass der Einfluss der Wechselwirkungsparameter nicht zu vernachlässigen ist und auch für ähnliche Mischungen sehr unterschiedlich ausfallen kann.

¹ J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 5510–5515.

² H. Rudolph, "Bereitstellung thermodynamischer Daten für die Auswahl des Arbeitspaares bei Absorptionskältemaschinen.", Dissertation (2017), KIT.

³ A.L. Revelli, F. Mutelet, J.N. Jaubert, J. Chem. Thermodyn. 42 (2010) 177-181.

Modellbasierte Auswahl von Hilfsstoffen zur Stabilisierung pharmazeutischer Wirkstoffe in tiefeutektischen Mischungen

Friederike Wolbert, Christoph Brandenbusch, Gabriele Sadowski

TU Dortmund, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen,

Lehrstuhl für Thermodynamik, Emil-Figge-Str. 70, 44227 Dortmund

Etwa 90% der neu entwickelten pharmazeutischen Wirkstoffe (active pharmaceutical ingredients APIs) besitzen eine niedrige Wasserlöslichkeit (zum Teil kleiner als von Granit) und liegen als Reinstoffe kristallin vor. Eine Strategie, die damit verbundene langsame Auflösungskinetik im Körper zu überwinden, ist die Formulierung von APIs mit unterschiedlichen Hilfsstoffen in so genannten therapeutischen tief-eutektischen Mischungen (THEDES). Durch die richtige Auswahl eines solchen Hilfsstoffes kann in THEDES der Schmelzpunkt der Mischung bis unter Raum- bzw. Körpertemperatur gesenkt werden, so dass eine flüssige Formulierung vorliegt. Derzeit erfolgt die Identifikation geeigneter Hilfsstoffe aufgrund eines mangelnden mechanistischen Verständnisses nahezu ausschließlich nach dem Trial-and-Error-Prinzip.

Ziel dieser Arbeit war es daher, geeignete API/Hilfsstoff-Kombinationen basierend auf ihren Reinstoffeigenschaften (Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie) und den über thermodynamische Modelle zugänglichen Aktivitätskoeffizienten (in diesem Falle UNIFAC) in der Mischung zu identifizieren. Als Modell APIs dienten Lidocain, Ibuprofen und Phenyllessigsäure. Als Hilfsstoffe wurden unter anderen Thymol, Vanillin und Laurinsäure betrachtet. Die entsprechenden THEDES wurden mit Hilfe einer Kugelmühle hergestellt und die gegenseitige Löslichkeit von API und Hilfsstoff mit der dynamischen Differenzkalorimetrie untersucht. Die Messungen stimmten sehr gut mit den UNIFAC-Vorhersagen überein.

Damit konnte gezeigt werden, dass der experimentelle Aufwand zur Identifizierung von geeigneten API/Hilfsstoff Kombinationen durch thermodynamische Modelle drastisch reduziert werden und das Hilfsstoff-Screening in Zukunft wesentlich effizienter gestaltet werden können.

Vorhersage der Glasstemperatur von Copolymeren mit einer Zustandsgleichung

Margarete Roericht, Sabine Enders

Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, KIT, Karlsruhe, D

Die Anwendungs- und Verarbeitungsmöglichkeiten von Polymeren hängen von der jeweiligen Glasstemperatur (T_G) ab. Im Falle von Copolymeren (z.B. statistisches Polyacrylnitril + Polystyren Copolymer (SAN)) hängt diese wiederum in komplexer Weise von der chemischen Zusammensetzung ab. Entsprechend der Generalized Entropy Theory (GET) [1,2] ist die Glasstemperatur mithilfe der Entropiedichte aus einer thermischen Zustandsgleichung, wie beispielsweise die Sanchez-Lacombe Zustandsgleichung (SL-EOS) [3], zugänglich. Für die Berechnungen der Glasstemperatur reiner Homopolymere werden die Reinstoffparameter der gewählten EOS benötigt und im Falle von Copolymeren die entsprechenden Parameter der zugrundeliegenden Homopolymere. Für Polyacrylnitril (PAN) liegen aufgrund der thermischen Instabilität keine zuverlässigen PVT-Messungen über einen großen Temperaturbereich vor. Die notwendigen Reinstoffparameter für PAN konnten aus thermodynamischen Daten [4] für SAN extrahiert werden. Mit dieser Vorgehensweise gelang es die Glasstemperatur als Funktion der Zusammensetzung von SAN in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus der Literatur [5] vorherzusagen, wobei T_G durch ein Maximum läuft.

In Falle von Polymermischungen, wie beispielsweise SAN + PMMA, werden die zusätzlich auftretenden Konzentrationsfluktuationen mittels des Kirkwood-Buff Formalismus [6,7] berücksichtigt. Somit ergibt sich die Möglichkeit die Glasstemperatur als Funktion der Zusammensetzung der Polymermischung zu berechnen. Ein Vergleich mit experimentellen Daten wird detailliert diskutiert.

- [1] J. Dudowicz, K.F. Freed, J.F. Douglas, Adv. Chem. Physics 137 (2008) 125.
- [2] M. Roericht, K. Taufertshöfer, S. Enders, Mol. Phys. in Vorbereitung.
- [3] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, J. Phys. Chem. 80 (1976) 2352.
- [4] G. Dlubek, J. Pionteck, D. Kilburn, Macromol. Chem. Phys. 205 (2004) 500.
- [5] D. Li, J. Gao, Q. An, G. Liu, L. Yang, J. Therm. Anal. Calorim. 63 (2001) 69.
- [6] J. Dudowicz, J.F. Douglas, K.F. Freed, J. Chem. Phys. 140 (2014) 244905.
- [7] J. Dudowicz, J.F. Douglas, K.F. Freed, J. Chem. Phys. 141 (2014) 234903.

Co-nonsolvency and Salting out of Poly(N-isopropylacrylamide)

Studied by All-Atom Molecular Dynamics Simulations

Edder J. García, Angelo Damone, and Hans Hasse.

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), University of Kaiserslautern,

Studying equilibrium properties of polymers in solution by all-atom molecular simulations is challenging because adequate sampling is rarely achieved [1]. In this work, we present a new molecular simulation scenario that mitigates this problem. In the new scenario, two periodic polymer molecules are studied in a pure solvent or a mixture. Then, the aggregation process of the polymer chains is studied by taking into account only intermolecular collapse. Finally, umbrella sampling is applied for calculating the free energy profile along the collapsing path. Despite taking into account only intermolecular collapse, the scenario preserves the essential physics of the polymer aggregation processes, which allows studying relevant phenomena, such as the co-nonsolvency and salting out.

Co-nonsolvency is an intriguing phenomenon in which a given polymer is soluble in two pure solvents but insoluble in a mixture of the solvents. The molecular mechanism of cononsolvency is a matter of intense debate. As an example, we study the cononsolvency of the well-known system Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) in water + methanol mixtures. The new simulation scenario is used to determine the range of methanol concentration where the aggregation of the polymer occurs. We show that the preferential binding of methanol molecules on the polymer chain plays an essential role in the cononsolvency. Two types of aggregated structures are observed: polymer-polymer direct-contact structures and methanol-intermediated structures.

In addition, we study the salting-out effect of NaCl, NaF, and NaI on PNIPAM in water. The free energy profiles are determined for PNIPAM in water + salt mixtures at temperatures between 280 and 330 K. We show that the new simulation scenario reproduces the experimental tendency of anions to reduce the temperature at which PNIPAM collapses.

[1] Y. Kang, H. Joo, J.S. Kim *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 13184-13192.

Vorhersage von Co-Solute-Einflüssen auf Reaktionsgleichgewicht und Michaelis-Konstante enzymkatalysierter Reaktionen

Anton Wangler¹, Christoph Held¹, Gabriele Sadowski¹

¹Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Dortmund, E-Mail: anton.wangler@tu-dortmund.de

Das Reaktionsgleichgewicht und die Michaelis-Konstante sind Grundlage für das Verständnis enzymkatalysierter Reaktionen bei *in vivo* Prozessen sowie für biotechnologische Produktionsschritte. Viele technisch genutzte enzymkatalysierte Reaktionen werden in gepufferten wässrigen Lösungen durchgeführt, um das Reaktionsmedium so einfach wie möglich zu halten und Kosten bei der Aufarbeitung zu vermeiden. Um die Komplexität zellulärer Medien abzubilden und dadurch potentiell Vorteile zu gewinnen, wurde bereits der Einfluss von Co-Soluten (z.B. Salze oder Crowder) auf Gleichgewichtslage (K_x) oder Michaelis-Konstanten (K_M) untersucht. Dabei wurde oft ein großer Einfluss auf K_x und K_M festgestellt, ohne jedoch quantitative Erklärungsansätze zu liefern, die Vorhersagen zu Co-Solut-Effekten auf diese Reaktionsparameter erlauben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Reduktionen von Ketonen (Acetophenon, 2-Butanon und 2-Pentanon) katalysiert durch eine Alkoholdehydrogenase 270 untersucht. Dabei wurden zunächst K_x -Werte und K_M -Werte in Puffer bei 25°C und 1 bar gemessen. Aus K_x und K_M wurden mit Hilfe von ePC-SAFT vorhergesagten Aktivitätskoeffizienten die Gleichgewichtskonstanten K_a für die drei Reaktionen und die aktivitätsbasierte Michaelis-Konstanten K_M^a ^[1] für die beteiligten Substrate berechnet. Basierend auf K_a und K_M^a wurde dann der Co-Solut-Einfluss auf K_x und K_M vorhergesagt und mit experimentellen Daten validiert.

Es konnte somit zum ersten Mal gezeigt werden, dass mit Hilfe von ePC-SAFT Einflüsse des Reaktionsmediums auf Gleichgewicht und Kinetik enzymkatalysierter Reaktionen vorhergesagt werden können, ohne dass experimentelle Daten zu Reaktand-Co-Solut Mischungen nötig sind^[2]. Zudem bedeutet die Güte der Vorhersagen, dass Enzym-Co-Solut Wechselwirkungen für die Michaelis-Konstanten der untersuchten Reaktionen keine Rolle spielen.

[1] J. Pleiss, Trends in Biotechnology 2017, 35, 379-382.

[2] A. Wangler, R. Canales, C. Held, T. Q. Luong, R. Winter, D. H. Zaitsau, S. P. Verevkin, G. Sadowski, Phys. Chem. Chem. Phys. 2018, 20, 11317-11326.

***Ab initio*-Berechnung thermophysikalischer Eigenschaften gasförmiger Wasser-Kohlendioxid-Mischungen**

Robert Hellmann

Institut für Chemie, Universität Rostock

Durch die Fortschritte in der Computertechnologie ist es heutzutage möglich, thermophysikalische Eigenschaften einfacher molekularer Fluide und Fluidgemische mit hoher Genauigkeit auf Basis zwischenmolekularer Potentialhyperflächen vorherzusagen. Vor allem Transporteigenschaften können oft nur mit großen Unsicherheiten experimentell bestimmt werden, so dass sich hier computergestützte Berechnungen als sinnvolle Alternative anbieten.

Der zweite Kreuzvirialkoeffizient und drei wichtige Transporteigenschaften im Limit kleiner Gasdichte (Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, binärer Diffusionskoeffizient) von Wasser-Kohlendioxid-Mischungen wurden für Temperaturen von bis zu 2000 K berechnet. Dazu wurden die statistische Thermodynamik und die klassisch-mechanische kinetische Theorie molekularer Gasmischungen in Kombination mit hochgenauen *ab initio*-Paarpotentialen verwendet. Während die Genauigkeit der berechneten Werte des zweiten Kreuzvirialkoeffizienten vergleichbar ist mit der der besten experimentellen Daten, wird für die Transporteigenschaften die Genauigkeit der berechneten Werte als deutlich höher als die der wenigen vorhandenen Daten eingeschätzt.

EOS-LNG: Eine neue Fundamentalgleichung für die genaue Berechnung von Stoffdaten verflüssigter Erdgase

Monika Thöl¹, Roland Span¹, Eric F. May², Eric W. Lemmon³, Markus Richter¹

¹*Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum, Deutschland*

²*Fluid Science & Resources Division, University of Western Australia, Perth, Australia*

³*Applied Chemicals and Materials Division, NIST, Boulder, CO, USA*

In der Gasindustrie ist die Kenntnis thermodynamischer Stoffeigenschaften eine zentrale Voraussetzung für eine sichere und effiziente Auslegung von Prozessen sowie für die Abrechnung von Stoffströmen. Zum Beispiel ist die im Erdgashandel gelieferte Energie abhängig vom Volumen bzw. dem Volumenstrom, dem Brennwert und der Dichte. Damit ist die genaue Kenntnis der Dichte bei gegebener Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Erdgasgemisches ein wesentliches Element der Wertschöpfungskette. Da es keine robusten und ausreichend genauen Geräte für die Dichtemessung in jedem Prozessschritt gibt, werden für diesen Zweck typischerweise Zustandsgleichungen verwendet.

In den letzten Jahrzehnten hat die Verschiffung von Erdgas in verflüssigter Form (LNG) an Bedeutung gewonnen. Da die bestehenden thermodynamischen Modelle in der Literatur jedoch vor allem für die Bedingungen in Erdgasleitungen optimiert wurden, müssen derzeit neue Modelle entwickelt werden, die die genaue Berechnung von thermodynamischen Stoffdaten bei tiefen Temperaturen (ca. 90 K bis 180 K mit Drücken bis zu 10 MPa) ermöglichen. Aktuelle Untersuchungen zeigen, dass die GERG-2008 Zustandsgleichung für von Kunz und Wagner (2012), die internationaler Standard für Erdgase ist, hochgenaue LNG-Dichtemessungen nicht innerhalb der experimentellen Unsicherheit von $\leq 0,05\%$ reproduzieren kann.

Daher wurde in dieser Arbeit ein neues Gemischmodell im Form der Helmholtz-Energie entwickelt. Mit dieser Gleichung lassen sich alle thermodynamischen Stoffeigenschaften aus Kombinationen von Ableitungen nach den natürlichen Variablen berechnen. Obwohl der Fokus auf die genaue Wiedergabe der Stoffdaten im LNG Bereich gelegt wurde, ist gleichzeitig sichergestellt worden, dass auch alle übrigen Stoffdaten in anderen Zustandsbereichen mit ähnlicher Qualität wie mit der GERG-2008 wiedergegeben werden können.

Kunz und Wagner (2012): „The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures”, J. Chem. Eng. Data 57, 3032

Die Kombination von Multifluid-Gemischmodellen mit UNIFAC und COSMO-SAC

Andreas Jäger¹, Erik Mickoleit¹, Ian H. Bell² und Cornelia Breitkopf¹

¹Professur für Technische Thermodynamik, TU Dresden, 01069 Dresden

²National Institute of Standards and Technology, Boulder 80305-3337, CO, USA

Für die genaue Beschreibung der Stoffdaten von Gemischen mit vielparametrischen Zustandsgleichungen ist das Multifluid-Gemischmodell als Stand der Wissenschaft zu betrachten. Dieses Modell wurde ursprünglich von Lemmon und Tillner-Roth [1] entwickelt und in den Folgejahren erfolgreich von Kunz und Wagner [2] zur Beschreibung typischer Erdgasgemische und von Gernert und Span [3] zur Beschreibung von Gemischen mit Kohlenstoffdioxid eingesetzt.

Für die Anpassung der Parameter des Multifluid-Gemischmodells sollten typischerweise Daten in ausreichender Quantität und Qualität zur Verfügung stehen. Falls genügend experimentelle Daten verfügbar sind, kann die Departure Function des Modells angepasst werden, deren mathematische Struktur a priori nicht bekannt ist und sich erst durch die Anpassung an die experimentellen Daten ergibt. Eine prädiktive Berechnung von Stoffdaten ist mit diesem Modell nur unter Vernachlässigung der Departure Function möglich, indem Standardmischungsregeln verwendet werden. Die prädiktiven Qualitäten des Modells sind für die Beschreibung vieler Gemische nicht ausreichend.

Um das Multifluid-Gemischmodell besser prädiktiv nutzen zu können, wird eine theoretisch basierte Struktur für die Departure Function vorgeschlagen, welche die Kombination des Multifluid-Gemischmodells mit einem beliebigen Modell der Exzess-Gibbs-Energie (g^E) ermöglicht [4]. In dieser Arbeit wird das neue Gemischmodell vorgestellt und Ergebnisse der Kombination des Multifluid-Gemischmodells mit den g^E -Modellen UNIFAC [5] und COSMO-SAC [6] diskutiert. Besonders bei den betrachteten azeotropen Gemischen erzielt das neue Modell deutlich bessere Ergebnisse als das Multifluid-Gemischmodell mit Standardmischungsregeln.

[1] E.W. Lemmon, R. Tillner-Roth, Fluid Phase Equilibria 165 (1999) 1–21.

[2] O. Kunz, W. Wagner, J. Chem. Eng. Data 57 (2012) 3032–3091.

[3] J. Gernert, R. Span, J. Chem. Thermodyn. 93 (2016) 274–293.

[4] A. Jäger, I.H. Bell, C. Breitkopf, Fluid Phase Equilibria 469 (2018) 56–69.

[5] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, AIChE J. 21 (1975) 1086–1099.

[6] S.-T. Lin, S.I. Sandler, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 899–913.

Eine neue Referenzgleichung für die Viskosität von Isobutan

Dr.-Ing. Sebastian Herrmann, Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Kretzschmar,

Fachgebiet Technische Thermodynamik, Hochschule Zittau/Görlitz, Zittau

Prof. Dr. rer. nat. Eckhard Vogel, Institut für Chemie, Universität Rostock, Rostock

Genaue thermophysikalische Eigenschaften von industriell bedeutenden Fluiden sind eine Grundvoraussetzung für die Dimensionierung von Apparaten in der Energie- und Verfahrenstechnik. Dabei ist die Unsicherheit der Transportgrößen, verglichen mit der für thermodynamische Eigenschaften, oftmals recht groß, insbesondere in der Nähe des kritischen Punktes. Für die Viskosität von Isobutan wird von der Referenz-Datenbank des NIST [Version 9.1, Lemmon et al. (2013)] eine Korrelation von Vogel et al. (2000) empfohlen, die nicht das nahe kritische Gebiet beschreibt. Vogel et al. nutzten eine Zustandsgleichung von Younglove und Ely (1987) für die Generierung ihrer Korrelation, wohingegen die Referenz-Datenbank des NIST für Isobutan die Referenzzustandsgleichung von Bücker und Wagner (2006) zur Berechnung der Dichte empfiehlt.

Mit neuen präzisen Viskositätsmesswerten von Herrmann et al. (2015), die mit einem Schwingdrahtviskosimeter in Kombination mit einer Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage in größeren fluiden Bereichen und auch im nahe kritischen Gebiet bestimmt wurden, ist die Datensituation so verbessert worden, dass eine neue Viskositätskorrelation generiert werden konnte. Diese berücksichtigt die Erhöhung der Viskosität im nahe kritischen Gebiet und löst gleichzeitig die aktuell bestehende Inkonsistenz zwischen Referenzzustandsgleichung und Viskositätskorrelation.

Die neue Formulation der Viskosität wurde mit Hilfe des Strukturoptimierungsverfahrens nach Setzmann und Wagner (1989) unter Nutzung der als primär klassifizierten Datensätze erstellt. Neben dem Beitrag für das nahe kritische Gebiet wurden die Beiträge zur Viskosität im Limit von Nulldichte und für die Anfangsdichteabhängigkeit separat, letzterer mit Unterstützung der kinetischen Theorie, behandelt und der Bereich hoher Dichten durch einen Ansatz gemäß thermodynamischer Skalierung korreliert. Abschließend wurde die neue Formulation mit berechneten Werten für frühere Viskositätskorrelationen verglichen und hinsichtlich ihres Extrapolationsverhaltens untersucht.

Influence of fixed partial atomic charges on selected observables in molecular mechanics and molecular dynamics simulations

*Martin R. Schenk, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Grantham-Allee 20,
53757 St. Augustin, Germany;*

*Karl N. Kirschner, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Grantham-Allee 20,
53757 St. Augustin, Germany;*

*Dirk Reith, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Grantham-Allee 20,
53757 St. Augustin, Germany;*

Coulombic interactions between atoms are strongly contributing to the results of molecular mechanics calculations and molecular dynamics simulations. A standard approach in approximating the electron density distribution of molecules is the assignment of partial atomic charges (PACs) to the atomic nuclei of the molecule. While their concept is easy to understand, the development of PACs for force fields and subsequent use in molecular simulations is an active research area. The performance of a PAC set is dependent on its development and the optimization process of the entire force field. In most simulation tools, the choice of the PAC set is independent from the chosen force field. This leads to examples of simulations where the charge set used in independent applications differs from the one that was used in the force-field development process. The understanding of how different charge sets affect the observables of molecular simulations is therefore crucial.

In this systematic study, we investigate the influence of seven popular PAC sets on relative potential energies of internal degrees of freedom, and selected physico-chemical molecular dynamics properties. We chose seven chemically diverse molecules with different degrees of polarity and in multiple conformations to compare the performance of the different PAC approaches. The PAC sets have been chosen by importance within the Amber community and their accessibility. As an extreme case for comparison, we also performed computations on a set where all charges are set to zero.

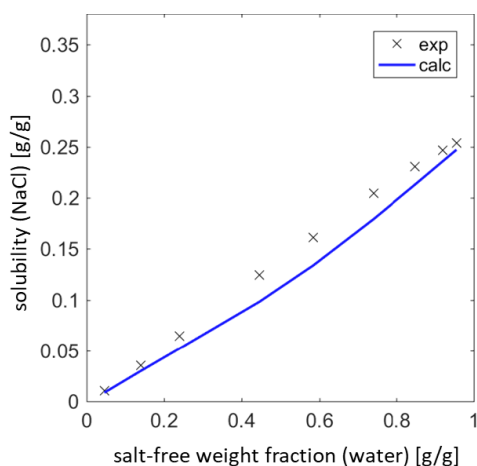
This study was performed by means of our Comprehensive Optimization Force-Field Environment (COFFE), which allows the creation, optimization and validation of force-field parameters in a semi-automated, user-driven workflow.

Calculation of Thermodynamic Properties of Mixtures with the Predictive Electrolyte Model COSMO-RS-ES: Improvements for Solubility Calculations of Salts in Low Permittivity Systems

Simon Müller¹, Christoph Taeschler², Andreas Klein², Irina Smirnova¹

(simon.mueller@tuhh.de / +49 40 42878 3642)¹ Institute of Thermal Separation Processes, Hamburg University of Technology, Hamburg, Germany; ² Lonza AG, Visp, Switzerland

Electrolyte systems are of high importance for a variety of processes in the industry and are especially relevant for a number of new technologies and the development of efficient separation processes. Whereas these systems are important, mixtures including organic solvents ranging until low permittivities are less studied. Furthermore, most of the models rely on large numbers of parameters reducing the predictive character of the model.



To calculate phase equilibria without prior knowledge of the properties of the different systems a predictive model such as COSMO-RS is needed. The commercially available version of the model (COSMOthermX) has already previously been shown to be modifiable to describe mean ionic activity coefficients in water and in mixtures of solvents, being able to even predict salt induced phase separations [2].

In our group an own version of the model (COSMO-RS-ES) has been implemented to be able to further improve the description of electrolyte systems. This opens more possibilities to test different

Fig. 1: Prediction of solubility of NaCl in mixtures of water and glycerol

descriptions of the important interactions that govern electrolyte systems. The model has been applied for liquid-liquid equilibrium calculations showing good agreement with experimental data [3]. It has previously been shown to be capable of calculating solid-liquid-equilibria (SLE) of salts in mixtures of solvents (e.g. Fig. 1). Furthermore, an inclusion of Gibbs free energies of transfer of ions was previously shown to improve the general performance of the model.

In this study, the model is evaluated on the calculation of thermodynamic properties for electrolyte systems with particular interest on the calculation of solubilities in systems with low permittivity. Because of the higher tendency of ions to form ion-pairs in these systems, a new way is proposed to include this effect into the model.

References

- [1] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224-2235 (doi: 10.1021/j100007a062)
- [2] T. Ingram, T. Gerlach, T. Mehling, I. Smirnova, *Fluid Phase Equilibria* **2011**, 314, 29–37 (doi: 10.1016/j.fluid.2011.09.021)
- [3] T. Gerlach, S. Müller, I. Smirnova, Development of a COSMO RS based electrolyte model for the calculation of phase equilibria in electrolyte systems, *AIChE J.*, **2017** (doi:10.1002/aic.15875)

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen binärer Gemische einer ionischen Flüssigkeit und 1-Propanol

Johannes Kiefer, Marcus Stuckenholz, Claudia C. Rullich, Bernd Rathke, Universität Bremen, Bremen/Deutschland

Mischungen ionischer Flüssigkeiten (ILs) mit organischen Lösungsmitteln sind unter akademischen und industriellen Gesichtspunkten hochinteressant. Neben der Optimierung der makroskopischen Eigenschaften eines Fluids durch Wahl der geeigneten Molekülstruktur bietet die Verwendung von Gemischen durch ihre variable Zusammensetzung einen weiteren Freiheitsgrad. Eine solche Mischung kann sich wie eine ideale Lösung verhalten, in der Regel weichen die Mischungseigenschaften jedoch deutlich vom idealen Verhalten ab. Solche nichtidealen Gemische sind aus praktischer Sicht besonders interessant, da sie Eigenschaften ermöglichen, die außerhalb des Bereichs der beiden reinen Substanzen liegen. Die makroskopischen Eigenschaften einer Lösung werden dabei durch die Wechselwirkungen auf molekularer Ebene, z.B. durch Wasserstoffbrücken und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, bestimmt. Folglich unterstützt eine molekularspektroskopische Analyse das Verständnis des Mischungsverhaltens wesentlich.

In dieser Arbeit werden die binären Mischungen der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat ($C_4mimTfO$) charakterisiert, mit dem Ziel deren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen besser zu verstehen. Makroskopisch werden die Gemische hinsichtlich ihres Dampf-flüssig-Phasenverhaltens mit Hilfe eines Mikroebuliometers untersucht. Um das Systemverständnis auf molekularer Ebene zu unterstützen werden Infrarot- und Raman-Spektroskopie eingesetzt. Eine Kombination verschiedener Datenauswertetechniken ermöglicht es dabei, ein vollständiges Bild der molekularen Wechselwirkungen innerhalb der Mischung zu erhalten, welches Rückschlüsse auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erlaubt.

Experimental study on the adsorption of non-ionic surfactants in aqueous lithium bromide solution at reduced pressure

Federico Lonardi, Andrea Luke

Universität Kassel, Fachgebiet Technische Thermodynamik, Kassel, Deutschland

Absorption chillers are able to supply a cooling demand with negligible electrical power consumption compared to vapor compression chillers, being driven by low-temperature waste heat. On the other side, they are still characterized by high costs and sizes and, thus, have to be further optimized. The absorber, which is often designed as a falling film apparatus with a horizontal tube bundle, has been widely recognized as the bounding device of absorption chillers because of its low heat and mass transfer coefficients. The surface tension of the working solution is reduced, if small quantities of alcoholic surfactants are added. This leads in turns to an increased wettability of the tube bundle and to local turbulences in the falling film (so-called Marangoni convection). The coupled heat and mass transfer is enhanced as a consequence. Nevertheless, the influence of several parameters on this enhancement mechanism has yet to be fully understood.

The aim of this work is to investigate experimentally the kinetic of adsorption of different alcoholic additives in aqueous lithium bromide solution. For this purpose, several non-ionic surfactants are chosen based on their molecular structure and vapor pressure and then added to the lithium bromide solution in different concentrations. The static and dynamic surface tension is then measured according to the pendant drop method. The surface excess concentration of the surfactant at the vapor-liquid interface is hereafter calculated with a Gibbs isotherm. The measurements are carried out in a vacuum cell, which enables to measure the surface tension in a saturated atmosphere at reduced pressure, thus representing the real working conditions of the absorber.

Zustandsgleichungen für magnetokalorische Materialien

*Maximilian Loth, Stephan Kabelac, Leibniz Universität Hannover, Institut für
Thermodynamik, Hannover/Deutschland*

Durch das zunehmende Interesse an der Nutzung des magnetokalorischen Effektes zur Kühlung auch im Bereich des Raumtemperatur-Niveaus wird derzeit intensiv an neuen magnetokalorischen Materialien geforscht. Für die thermofluiddynamische Auslegung der „Aktiven Magnetischen Regeneratoren (AMR)“, die typischerweise den magnetokalorischen Effekt in eine praktische reale Kälteanlage umsetzen, werden belastbare Zustandsgleichungen für das jeweilige magnetokalorische Material benötigt. Wenn es gelingt, diese Zustandsgleichungen hinreichend physikalisch zu unterlegen, könnten diese Gleichungen ihrerseits zu einer gezielten Weiterentwicklung der Werkstoff-Legierungen für magnetokalorische Materialien beitragen. Aus thermodynamischer Sicht geht der Aufbau der Zustandsgleichung, wie bei Fluiden, von der zugrundeliegenden Fundamentalgleichung für die Innere Energie und des Materials aus. Hierbei muss zum einen zwischen der Energie des (inneren) magnetischen Feldes $\vec{H}_{\text{int}}$ und der den magnetischen Dipolmomenten zuzuordnenden Magnetisierung M_{Mag} des Feststoffes unterschieden werden. Zudem müssen zur eindeutigen Beschreibung des Zustands des Festkörpers neben der Temperatur und der Dichte weitere innere Variable definiert werden, welche die Zusammensetzung und Größe der lokalen Kristallstruktur zumindest indirekt beschreiben.

In dem Vortrag werden literaturbekannte Zustandsgleichungen zur Beschreibung von Materialien mit einem Phasenübergangsverhalten (paramagnetisch zu ferromagnetisch) zweiter Ordnung (z.B. Gadolinium) sowie der technisch interessanteren Materialien mit Phasenübergängen 1. Ordnung (wie z.B. Lanthan/Eisen/Silizium (LaFeSi)-Legierungen) vorgestellt und diskutiert. Hierbei wird insbesondere die thermodynamische Konsistenz betrachtet, die zur Überprüfung von Messdaten von großer Bedeutung ist. Übliche Messverfahren werden auf deren Möglichkeit zur Bereitstellung von Datensätzen, die eine Integration der Fundamentalgleichung zur kanonischen Zustandsgleichung ermöglichen, überprüft. Das Vorgehen wird an einem Beispiel der LaFeSi-Legierung veranschaulicht.

Quantenmechanik-basierte Vorhersage von PCP-SAFT-Parametern für assoziierende Moleküle

Sebastian Kaminski, Kai Leonhard

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen

Stoffdaten werden in vielen Bereichen der chemischen Industrie benötigt. Vor allem bei bio-basierten Wertschöpfungsketten ist es aufgrund der Fülle an möglichen Molekülen nicht vertretbar jedes einzelne Molekül zu vermessen. Abhilfe schaffen Vorhersagemethoden, wie Gruppenbeitragsmethoden, Zustandsgleichungen mit Parametern aus Gruppenbeitragsmethoden oder das auf Quantenmechanik basierende COSMO-RS. Mit *predictive PCP-SAFT* [1] wurde eine Methode zur Quantenmechanik-basierten Vorhersage für Parameter der PCP-SAFT Zustandsgleichung für nicht-assoziierende Moleküle vorgestellt.

In dem hier vorliegenden Beitrag wird eine Erweiterung von *predictive PCP-SAFT* auf assoziierende Moleküle präsentiert. Die für assoziierende Moleküle zusätzlich benötigten Parameter der PCP-SAFT-Gleichung werden auf Basis von COSMO Abschirmladungen berechnet. Im Gegensatz zu anderen Vorhersagemodellen der Assoziationsparameter, die größtenteils auf dem Ansatz von Wolbach & Sandler [2] basieren, wird bei der hier vorgestellten Methode das Assoziationsschema (Anzahl von Wasserstoffbrückendonoren und –akzeptoren) automatisch ermittelt und muss nicht vorgegeben werden. Weiterhin werden lediglich monomolekulare quantenmechanische Berechnungen benötigt. Eine Anwendung auf Gemische und sogar Kreuzassoziation mit nicht-selbstassoziierenden Molekülen ist ohne jegliche Anpassung möglich.

Literatur

[1] Van Nhu, Singh, Leonhard, Quantum Mechanically Based Estimation of Perturbed-Chain Polar Statistical Associating Fluid Theory Parameters for Analyzing Their Physical Significance and Predicting Properties *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 5693-5701

[2] Wolbach, Sandler, Using Molecular Orbital Calculations to Describe the Phase Behavior of Hydrogen-Bonding Fluids *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 4041-4051

Röntgen-Computertomographie zur Untersuchung von Phasenwechselmaterialien

Tobias Kohler, Jakob Schmalen, Karsten Müller

Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik,

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen/Deutschland

Latentwärmespeicher nutzen einen Phasenwechsel, um thermische Energie nahezu isotherm zu speichern. Besonders häufig bedient man sich dabei des Übergangs von fester zu flüssiger Phase.

Salzhydrate (z. B. Magnesiumchloridhexahydrat) sind interessante Kandidaten für die latente thermische Energiespeicherung bis ca. 120 °C. Der Wärmeübergang in diesen Systemen birgt jedoch einige Herausforderungen, welche vor dem Einsatz in großskaligen Anlagen genauer analysiert werden müssen. Die Hauptprobleme sind die Hysterese zwischen der Be- und Entladetemperatur des Speichers sowie die Phasentrennung von Wasser und Salz, was zu einer dauerhaften Absenkung der Schmelztemperatur führen kann. Ein häufig unterschätztes Problem ist die Änderung der Dichte beim Schmelz- beziehungsweise Kristallisationsvorgang. Bei Magnesiumchloridhexahydrat liegt diese beispielsweise bei etwa 8 %. In der Folge kommt es zur Bildung von Hohlräumen während der Erstarrung.

Die Effekte während des Erstarrungs- und Schmelzvorgangs im Inneren eines auf Magnesiumchloridhexahydrat basierenden thermischen Energiespeichers wurden mittels Röntgen-Computertomographie untersucht. Es kann gezeigt werden, dass dieses Salzhydrat keine Hysterese zwischen Be- und Entladevorgang aufweist. Auch die Phasenseparation, bzw. die Abspaltung von Kristallwasser, lässt sich für dieses System nicht beobachten. Dies entspricht der gemessenen über mehrere Zyklen konstanten Entladetemperatur des Wärmeträgerfluids. Der Volumenunterschied zwischen der festen und flüssigen Phase stellt jedoch ein großes Problem dar, welches sich stark auf den Wärmeübergang auswirkt.

Verschiedenen Effekte auf die Effizienz des Speichers lassen sich mittels Computertomographie analysieren. Sowohl berippte als auch unberippte Rohre wurden untersucht. Die Modellierung von Wärmeübergang und Phasenverteilung innerhalb des Systems lässt sich mit Hilfe der gewonnen Erkenntnisse deutlich besser mit der Realität in Einklang bringen.

Kirkwood-Buff integration: a promising route to entropic properties?

Robin Fingerhut, Jadran Vrabec,

Universität Paderborn, Paderborn, Deutschland

Entropic properties of liquids can be obtained by Kirkwood-Buff integration (KBI) on the basis of their microscopic structure, if sampled in the Grand canonical ensemble. It is then straightforward to obtain otherwise challenging activity coefficients γ_i or thermodynamic factors Γ_{ij} . Many-body molecular simulation naturally provides detailed information on radial distribution functions (RDF), however, primarily for other ensemble types. Therefore, 67 years after it was conceived, it is still not fully clear how to fruitfully apply KBI in an efficient manner.

To study the strengths (and weaknesses) of KBI, we implemented it into our massively-parallel molecular simulation tool *ms2*. Parallelization of KBI in *ms2* was essential because all contemporary hardware relies on this concept. Due to parallelization and adequate implementation (no *if* statements), the computational effort for KBI is minor. KBI is sampled by *ms2* on the fly and thus, time-consuming post processing is completely avoided.

This work focuses on RDF corrections and the extrapolation to macroscopic size, where all ensemble types become equal. Based on the known issues (asymptotical RDF behavior, finite system size effects), KBI was done with different RDF: 1. standard RDF; 2. RDF corrected as suggested by Ganguly and van der Vegt [1] (vdV); 3. vdV correction with a subsequent vertical shift by multiplication. Moreover, Krüger et al. [2] developed an integral correction for better KBI convergence in the NVT ensemble.

We examined the performance of different KBI approaches by comparing the thermodynamic factor Γ , partial molar volumes v_i and isothermal compressibility β_T of binary liquid mixtures. These properties were determined for a set of mixtures, carried out with MD NVT simulations. The thermodynamic factor Γ from KBI was evaluated with the well-known NRTL, UNIQUAC, Wilson and PC-SAFT model predictions. The partial molar volume v_i and isothermal compressibility β_T derived from KBI was straightforwardly compared with results from independent NPT ensemble simulations. For our study, four different liquid binary Lennard-Jones (LJ)

mixtures with differing number of particles $N = 4000, 8000$ and 16000 were assessed to study the system size dependence. Subsequently, the KBI performance of four real liquid binary mixtures with $N = 4000$ molecules is discussed. These real mixtures were chosen from ideal to non-ideal mixing behavior up to a mixture with liquid-liquid equilibrium (LLE) phase separation.

This work shows that RDF corrections have a strong impact on the KBI performance. The integral correction should be applied and the extrapolation to macroscopic system size may lead to improved results. Thermodynamic factor Γ and partial molar volume v_i derived from KBI are promising, whereas the isothermal compressibility β_T is challenging. A pronounced difference in KBI performance between LJ and real mixtures was found.

- [1] P. Ganguly and N. F. A. Van Der Vegt, "Convergence of sampling Kirkwood-Buff integrals of aqueous solutions with molecular dynamics simulations," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 9, no. 3, pp. 1347–1355, 2013.
- [2] P. Krüger, S. K. Schnell, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, T. J. H. Vlugt, and J. M. Simon, "Kirkwood-Buff integrals for finite volumes," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 2, pp. 235–238, 2013.

Sorption Kinetics of CO₂, CH₄ and O₂ on Cellulose-based Hydrochars for Carbon Conversion Modelling

*Carsten Wedler¹, Arash Arami-Niya², Gongkui Xiao², Roland Span¹, Eric F. May²,
Markus Richter¹*

¹Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, 44801 Bochum, Germany

*²Fluid Science & Resources Division, Department of Chemical Engineering, The
University of Western Australia, 6009 Perth, Australia*

In common carbon conversion models, effective diffusion coefficients are considered to describe the gaseous mass transport of reactive gases in porous char particles. These coefficients describe a combination of different diffusion processes, such as Knudsen and bulk diffusion. Conventionally, the effective diffusion is determined considering the porosity and tortuosity of the solid char. The tortuosity describes the ratio between the actual pathways to the depth in the pores and includes possible constriction of the pores. However, this ratio is not accessible by experiment. When applying carbon conversion models, the tortuosity is the parameter, which is widely used to fit the calculated intrinsic reaction rate to the real reaction rate measured in combustion experiments.

In this work, the determination of sorption equilibria and kinetics by measuring the sorption with a volumetric sorption analyzer is presented. Thus, in consideration of Fick's second law of diffusion, the sorption kinetic provides the effective diffusion coefficient. As a result, porosity and tortuosity are no longer required and the effective diffusion coefficient can be determined directly.

Using this sorptive approach, effective diffusion coefficients and sorption equilibria of carbon dioxide, methane and oxygen on synthetic hydrochars were determined. These measurements were conducted in a temperature range between (0 and 150) °C at pressures up to 115 kPa. The hydrochars were synthesized from cellulose via hydrothermal carbonization. To see an influence of mineral composition behavior on diffusion and sorption behavior, the raw hydrochars were doped with silica and iron. The temperature dependencies of the effective diffusion are also discussed based on the conducted measurements.

Comprehensive Study of Adsorption on Planar Walls in Dispersive Systems with Molecular Dynamics Simulations

Michaela Heier, Kai Langenbach, Hans Hasse

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), University of Kaiserslautern

Both the contact angle of a droplet on a wall and the adsorption of the fluid at the wall depend on the fluid-wall interactions. For dispersive systems, our group has recently carried out a systematic molecular dynamics study which has yielded quantitative information on the dependence of the macroscopic contact angle on the temperature and the strength of the fluid-wall interaction [1]. That study is extended here to adsorption, so that a comprehensive quantitative picture of both wetting and adsorption and their relation in dispersive systems is obtained. The studied system consists of Lennard-Jones truncated and shifted (LJTS) sites which are used both for representing the fluid and the wall. It is shown in [1] that the results are generic and also hold for other dispersive systems.

Adsorption from vapor and supercritical gas phases at the wall is studied. Density profiles, adsorption isotherms, and adsorption layer thicknesses are determined for temperatures from the triple point up to three times the critical temperature of the fluid. The strength of the fluid-wall interaction is systematically varied and chosen such that the resulting contact angles range between 0° and 180° , i.e. total wetting and no wetting. For sub-critical adsorption isotherms for which the contact angle exceeds a certain threshold, the surface excess is finite at the vapor pressure of the fluid and the adsorption isotherm continues into the metastable range of the fluid without droplet formation. Only at large super-saturations, droplet formation occurs. In all cases with total wetting, the adsorption isotherms diverge to infinity at the vapor pressure of the fluid due to condensation. In some cases between partial and total wetting, a so-called “wetting transition” is observed, i.e. a jump in the adsorption isotherm. For temperatures above the critical temperature of the fluid, droplet formation is no issue and all adsorption isotherms show the expected dependencies.

[1] S. Becker, H.M. Urbassek, M.T. Horsch, H. Hasse: Contact Angle of Sessile Drops in Lennard-Jones Systems, *Langmuir*, 30 (2014) 13606 - 13614.

Untersuchung der Mehrkomponentenadsorption an Aktivkohle mithilfe der modifizierten Dichte-Funktional-Theorie

Julian Butz, Sabine Enders, KIT, Karlsruhe, Deutschland

Bei der Extraktion einer Komponente aus einem engsiedenden Gemisch ist die Adsorption oft das Mittel der Wahl. Besonders interessant sind thermodynamisch begründete Theorien, bei denen die energetischen Wechselwirkungsparameter an die Reinstoffadsorption an nicht porösen Oberflächen angepasst werden können. Sind diese Parameter bestimmt, so muss für das poröse Adsorbens nur noch die Porengrößenverteilung bestimmt werden. Die physikalische Beschreibung der Adsorption kann beispielsweise unter Verwendung der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) [1,2] durchgeführt werden. Diese beschreibt mithilfe eines externen Potentials in Kombination mit einer Zustandsgleichung (EOS) die Adsorption. Die einfachste Form der DFT ist die lokale DFT, dessen Beschreibung allerdings im Bereich der Porenkondensation keine gute Übereinstimmung mit Realität ergibt, da die fluide Grenzfläche örtlich nicht aufgelöst werden kann. Erweiterungen des lokalen Ansatzes auf einen nichtlokalen Ansatz mithilfe von Gewichtsfunktionen führen zur nichtlokalen DFT, die zu guten Übereinstimmungen mit dem Experiment führt [3,4]. Der Rechenaufwand ist durch die Minimierung des kompletten Dichteprofiles zu jedem Iterationsschritt sehr hoch.

Es soll gezeigt werden, dass das Hinzufügen eines einfachen Gradiententerms, wie er bereits aus der Dichte-Gradienten-Theorie für fluide Grenzflächen bekannt ist [5,6], zu einer starken Verbesserung des lokalen DFT-Ansatzes bei der Adsorption führt. Als Zustandsgleichung wird die PC(P)-SAFT EOS verwendet [7,8]. Nachdem die Porengrößenverteilung aus der Reinstoffadsorption bekannt ist [9], kann die Adsorption der Mischung in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus der Literatur [10,11] vorhergesagt werden.

- [1] C. Ebner, W.F. Saam, D. Stroud, *Physical Review A* 14 (1976) 2264-2273.
- [2] C. Lastoskie, K.E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4786-4796.
- [3] L. A. Mitchell, B.J. Schindler, G. Das, M.C. dos Ramos, C. McCabe, P.T., Cummings, M.D. LeVan. *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 1457-1463.
- [4] G. Shen, X. Lu, X. Ji, *Fluid Phase Equilibria* 382 (2014) 116–126.
- [5] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258-267.
- [6] C. I. Poser, I. C. Sanchez, *Macromolecules* 14 (1981) 361-370.
- [7] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244-1260.
- [8] J. Gross, J. Vrabec, *AIChE J.* 52 (2006) 1194-1204.
- [9] P. L. Walker Jr., *Chemistry and Physics of Carbon* 6, Marcel Dekker, Inc., New York (1970).
- [10] R. Reich, W.T. Ziegler, K.A. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19 (1980) 336-344.
- [11] Y. He, J.H. Yun, N. A. Seaton, *Langmuir* 20 (2004) 6668-6678.

Untersuchung der Vorhersagefähigkeit eines Helmholtz-Energie-Funktional für Tropfensysteme und Adsorptionsisothermen mithilfe der klassischen Dichtefunktionaltheorie

Elmar Sauer, Joachim Groß, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, Stuttgart

Die klassische Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine leistungsstarke und genaue Methode zur prädiktiven Berechnung von Adsorptionszuständen und flüssig-fluiden Grenzflächen. Entscheidend für die Qualität der Vorhersage ist das verwendete Modell für das Helmholtz-Energie-Funktional. Das in dieser Arbeit untersuchte Funktional ist konsistent zur PC-SAFT¹ Zustandsgleichung und besteht im Wesentlichen aus drei Beiträgen:

- die Fundamental Measure Theory² für Harte-Kugel Systeme,
- der Kettenbeitrag³ als Erweiterung von Harte-Kugel auf Harte-Ketten
- der Dispersionsbeitrag⁴, der mithilfe einer Weighted Density Approximation den Dispersionsterm der PC-SAFT Zustandsgleichung berücksichtigt

Trotz der Einfachheit des dispersiven Beitrags zeigten sich gute Ergebnisse⁴ für fest-fluide und flüssig-fluide Grenzschichten.

Das Ziel der Arbeit ist eine erweiterte Evaluierung der Vorhersagefähigkeit des Helmholtz-Energie-Funktional. Dazu werden Nanotropfen in Kontakt mit glatten Wänden mithilfe der DFT berechnet. Resultierende Dichteprofile und Kontaktwinkel werden mit Ergebnissen aus Monte-Carlo Molekularsimulationen bewertet. Zudem werden Vergleiche mit experimentell bestimmten Kontaktwinkeln gezeigt. In einer weiteren Bewertung werden Adsorptionsisothermen schlitzförmiger und zylindrischer Poren per DFT, Monte-Carlo Simulation und Ideal Adsorbed Solution Theory⁵ berechnet und verglichen.

Referenzen

- [1] Gross, J., & Sadowski, G. (2001). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (4), 1244-1260
- [2] Roth, R., Evans, R., Lang, A., & Kahl, G. (2002). *J. Phys.-Condens. Mat.*, 14(46), 12063
- [3] Tripathi, S., & Chapman, W. G. (2005). *J. Chem. Phys.*, 122, 094506
- [4] Sauer, E., & Gross, J. (2017). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56 (14), 4119-4135
- [5] Myers, A. L., & Prausnitz, J. M. (1965). *AIChE J.*, 11(1), 121-127

Vorhersage des Hochdruck- und Lösungsmiteleinflusses auf das Reaktionsgleichgewicht einer organokatalytischen Reaktion

Michael Knierbein¹, Lukas Bittorf¹, Thomas Weinbender², Oliver Reiser²,

Christoph Held¹, Gabriele Sadowski¹

¹Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Dortmund, 44227 Dortmund

²Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg, 93053 Regensburg

Es ist bekannt, dass Lösungsmittel, Temperatur und Druck einen deutlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Umsatz einer chemischen Reaktion in der Flüssigphase bewirken können. Während der Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Umsatz für viele chemische Reaktionen bekannt ist, wurde der Druckeinfluss bei Reaktionen in der Flüssigphase jedoch bislang nur selten betrachtet.

In dieser Arbeit wurde der Hochdruck- und Lösungsmiteleinfluss auf die Additionsreaktion von Diethylmalonat und Nitrostyrol untersucht. Ziel der Arbeit war es, Hochdruck- und Lösungsmiteleinfluss auf die Gleichgewichtslage vorherzusagen. Hierfür wurde zunächst die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_{th} bestimmt. Weiterhin wurde das Standardreaktionsvolumen $\Delta^R v^0$ bestimmt, welches die Druckabhängigkeit von K_{th} beschreibt.

Basierend auf diesen thermodynamischen Standarddaten wurde anschließend der Hochdruck- und Lösungsmiteleinfluss auf den Gleichgewichtsumsatz der betrachteten Reaktion vorhergesagt. Dabei hat ein prädiktives Lösungsmittelscreening mit PC-SAFT gezeigt, dass von den untersuchten Lösungsmitteln n-Hexan den höchsten Gleichgewichtsumsatz bewirkt. Zudem wurde mit PC-SAFT vorhergesagt, dass der Gleichgewichtsumsatz durch einen Druckanstieg von 1 bar auf 8.000 bar deutlich gesteigert werden kann.

Motiviert durch diese Vorhersagen wurde dann der Einfluss des Lösungsmittels n-Hexan sowie des Druckes bis 8.000 bar auf das Reaktionsgleichgewicht vermessen. Mit diesen Daten konnten die PC-SAFT Vorhersagen quantitativ validiert werden. Dies bedeutet, dass PC-SAFT Lösungsmiteleinflüsse und Druckeinflüsse auf Reaktionsgleichgewichte vorhersagen und somit zur Optimierung von Upstream-Prozessen eingesetzt werden kann.

NEAT – NMR Spectroscopy for the Estimation of Activity Coefficients of Target Components in Poorly Specified Mixtures

Fabian Jirasek¹, Jakob Burger², Hans Hasse¹

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), University of Kaiserslautern

²Chair of Chemical Process Engineering, Technical University of Munich, Straubing

Poorly specified mixtures, of which the composition is only partially known, are common in bioprocess engineering but also important in many other fields of process engineering. Dealing with such mixtures in process design is challenging. A typical separation task in such cases is that a target component, of which the concentration is known, has to be removed from a liquid mixture, of which the composition is not or only partially known. In this work, a new method to predict the activity coefficient of the target component in that situation is presented. It is based on an NMR spectroscopic analysis that yields information on the nature and concentration of chemical groups in the mixture. The determination of species concentrations is, however, not required. Using the NMR spectroscopic data on the groups in the mixture, the activity coefficient of the target component can be predicted by the UNIFAC group contribution method. The new method is tested using a large variety of model mixtures as examples, which are inspired by fermentation broths and of the type target component + side components + water. The ability of the new method to predict effects like the influence of the nature and concentration of the side components or the concentration of the target component on the activity coefficient of the target component is systematically investigated. Surprisingly good agreement is found even for complex mixtures. The new method has broad applications and can be developed further in several directions.

Henry-Konstante von Edelgasen in Wasser, Methanol, Ethanol und Propan-2-ol mittels Experimenten und molekularer Simulation

Nikolaychuk P. A., Linnemann M., Muñoz-Muñoz Y. M., Köster A., Baumhögger E., Vrabec J., Universität Paderborn, Paderborn/Deutschland.

In diesem Bericht werden die experimentell bestimmte Henry-Konstante für Lösungen von Edelgasen in Propan-2-ol bei 360, 420 und 480 K, sowie die simulierte Henry-Konstante für die Lösungen von Edelgasen in Wasser, Methanol, Ethanol und Propan-2-ol bei Temperaturen im Bereich von 50% bis 95% der kritischen Temperaturen des Lösungsmittels diskutiert.

Der experimentelle Aufbau für die Gaslöslichkeitsmessungen und das experimentelle Verfahren wurden zuvor beschrieben [*J. Chem. Eng. Data*, 2014, **59**, 28–38].

Die molekularen Modelle für die Edelgase bestehen aus einer einzigen Lennard-Jones-Site. Deren Parameter ϵ und σ wurden für Argon, Krypton und Xenon [*J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 12126–12133] über Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte der Reinstoffe und für Helium und Neon über die Maxima der zweiten Virialkoeffizienten angepasst. Die molekularen Modelle für die Alkohole bestehen aus Lennard-Jones United-Atom-Sites für die Methyl-, Methylen-, Methantriyl- und Sauerstoffgruppen. Punktladungen befinden sich auf dem Kohlenwasserstoff und den Sauerstoff-Lennard-Jones-Sites sowie an der Kernposition des Hydroxyl-Wasserstoffs. Der Literatur entnommen wurden die Potentialparameter der Molekülmodelle für Wasser [*J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 234505], Methanol [*J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 16664–16674], Ethanol [*Fluid Phase Equilib.*, 2005, **223**, 134–143] und Propan-2-ol [*Chem. Lett.*, 2017, **46**, 990–991].

Die Simulationsprozedur und -Details wurden zuvor beschrieben [*J. Mol. Liquids*, 2007, **135**, 170–178]. Die Simulationen wurden mit der Software *ms2* [*Comput. Phys. Commun.*, 2014, **185**, 3302–3306] auf der „Hazel hen“ Maschine des Höchstleistungsrechenzentrums Stuttgart durchgeführt.

Thermodynamic data and conceptual design of a process for the recovery of furfural and acetic acid from sugar-containing solutions

Nadia Galeotti¹, Hans Hasse¹, Jakob Burger²

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), University of Kaiserslautern

²Chair for Chemical Process Engineering, Technical University of Munich, Straubing

Industrial biotechnological processes often suffer from high production costs and high energy consumption. This is because bio-based processes typically involve the handling of complex diluted aqueous solutions from which the desired products have to be separated during downstream processing. Within the EU Horizon 2020 project “PRODIAS – Processing Diluted Aqueous Systems” novel energy- and cost-efficient methods for the downstream processing of bio-based products are developed. One example studied in PRODIAS is the downstream processing of solutions containing C5 and C6 sugars obtained from hydrolysis of woody biomass. The downstream process comprises a sequence of physical and chemical process steps, which include the removal and recovery of side-components like acetic acid and furfural.

In the present work, the removal and recovery of acetic acid and furfural from the aqueous solution containing xylose and glucose is studied. A process concept based on evaporation and distillation is presented. For modeling the evaporation step knowledge of vapor-liquid (VLE) and solid-liquid-liquid equilibria (SLLE) in the system (water + acetic acid + furfural + xylose + glucose) is needed. A systematic experimental study of these thermodynamic properties was carried out. Particular attention is given to the influence of the sugars on the partition coefficient of acetic acid and furfural. A thermodynamic model is developed and used for the conceptual design of the downstream process.

Charakterisierung der Verdunstung von frei fallenden Tropfen aus variierten Ethanol-Alkan-Gemischen mittels Raman-Spektroskopie

Thomas Hillenbrand und Dieter Brüggemann,

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT),

Bayreuth Engine Research Center (BERC), Universität Bayreuth

Erneuerbare Kraftstoffe eröffnen in der Umstrukturierung der heutigen Mobilität eine unmittelbar verfügbare Alternative. Aufgrund des Potentials, NO_x-Emissionen bei gleichzeitiger Steigerung der Motorleistung, der Klopffestigkeit, des Füllungsgrades und der Senkung des Kraftstoffverbrauchs zu verringern, kommt der Beimischung von Ethanol in dieser Betrachtung eine besondere Bedeutung zu.

Obwohl bereits Gemische aus fossilen Kraftstoffen und Ethanol eingesetzt werden, ist die auftretende komponentenweise Verdunstung ethanolhaltiger Gemische experimentell bisher unzulänglich charakterisiert. Deshalb wird in diesem Beitrag die Verdunstung von Ethanol-Alkan-Gemischen an Tropfen quantitativ untersucht. Es wird ein hochauflösender Raman-Spektroskopie-Aufbau mit einem schnellen Trigger-System kombiniert, um die Zusammensetzung der Gasphase an frei fallenden Tropfen eindimensional in Tropfenfallrichtung örtlich und zeitlich zu analysieren. Um eine Vergleichbarkeit zur innermotorischen Kraftstoffzerstäubung zu gewährleisten, werden Tropfen mit einem Durchmesser von weniger als 60 µm verwendet. Charakterisiert werden sowohl Einzeltropfen als auch Tropfenketten unter Kaltstartbedingungen.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen das Auftreten einer komponentenweisen Überführung in die Gasphase. Zusätzlich lässt sich unter geeigneten Bedingungen eine starke Verarmung der leichter flüchtigen Komponente am Tropfenrand folgern. Diese Verarmung vermindert die Ausprägung der komponentenweisen Verdunstung und hat somit einen starken Einfluss auf das Verdunstungsverhalten und die motorische Gemischbildung. Die Verarmung zeigt zudem eine deutliche Abhängigkeit von Temperatur, Fallstrecke und Gemischzusammensetzung.

Die Messungen werden zudem an einem Spray reproduziert, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zur motorischen Anwendung zu prüfen.

Vorhersage von Tropfenkoaleszenz mittels dynamischer Dichtefunktionaltheorie

Rolf Stierle, Joachim Gross,

*Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik,
Universität Stuttgart, Stuttgart, Deutschland*

Phasenerfall und Koaleszenzverhalten sind in zahlreichen Prozessen und Trennoperationen von Bedeutung. Für deren Vorhersage werden thermodynamische Modelle für Phasengrenzflächen benötigt. Unter Verwendung der dynamischen Dichtefunktionaltheorie (DDFT) [1] in Verbindung mit den Helmholtzenergiefunktionalen der PC-SAFT Zustandsgleichung soll ein prädiktives Modell zur Vorhersage des Koaleszenzverhaltens von Dampf-Flüssigkeitssystemen entwickelt werden.

Vorgestellt werden Vorhersagen für Koaleszenzereignisse zweier rotations-symmetrischer Tropfen in umgebender Gasphase. Die Modellierung erfolgt mittels DDFT in zweidimensionalen Zylinderkoordinaten. Dabei stehen besonders die Grenzflächeninteraktion sowie der hierdurch verursachte Stofftransport im Fokus. Diese Modellierung erlaubt die zeitliche Analyse von Dichte und Gradient des chemischen Potentials, als Triebkraft des Koaleszenzprozesses.

[1] A.J. Archer: *Dynamical density functional theory for molecular and colloidal fluids: A microscopic approach to fluid mechanics*, J. Chem. Phys. 130 (2009), 014509

Numerische Simulation der flüssig-flüssig Entmischung

Patrick Zimmermann, Tim Zeiner, Technische Universität Graz, Graz/Österreich

In der Prozessentwicklung und -optimierung einer flüssig-flüssig Extraktionsanlage kommen häufig CFD-Simulationen zum Einsatz. Hierbei werden üblicherweise Populationsbilanzen verwendet, um Tropfengrößenverteilungen zu berücksichtigen. Diese werden entweder aus Messungen übernommen oder mit empirischen Ansätzen berechnet, die von den Grenzflächen- und Transporteigenschaften abhängen.

Für eine physikalische Beschreibung der Tropfen- und Grenzflächeneigenschaften wurde in der Literatur [1, 2] diffusionsgetriebene Entmischung unter Verwendung der Dichtegradiententheorie (DGT) thermodynamisch modelliert. Mit der DGT können Größen wie die Oberflächenspannung theoretisch bestimmt und Konzentrationsprofile normal zur Grenzfläche berechnet werden [3]. Auch die Impulsbilanz wurde zur Beschreibung konvektiven Transports gelöst [2]. Dabei wurden einfache thermodynamische Ansätze, wie ein linearisiertes chemisches Potential oder die Flory-Huggins Theorie unter Berücksichtigung temperaturunabhängiger Wechselwirkungsparameter eingesetzt. Das zugrunde liegende flüssig-flüssig Gleichgewicht kann damit leider nicht korrekt wiedergegeben werden. Deshalb wurde in dieser Arbeit ein CFD Modell entwickelt, mit dem die Flüssig-Flüssig Entmischung auf Basis der DGT und des NRTL-Modells simuliert werden kann. Dadurch kann das Tropfenverhalten orts aufgelöst beschrieben werden.

Durch Einsatz der DGT und konsistenter Thermodynamik werden für die Beschreibung des Stoffaustauschs keine empirischen Korrelationen mehr benötigt. Es werden Massen-, Impuls- und Energiebilanz für ein homogen durchmisches System gelöst und die Entmischung dynamisch berechnet. Durch Vorgabe zweier Tropfen als Startbedingung kann ebenso Tropfenkoaleszenz simuliert werden.

Es wird der Einfluss verschiedener Parameter auf die Transporteigenschaften untersucht, einschließlich Temperatur-Quenching durch Heizen oder Kühlen und Konvektion. Dabei wird Tropfenbildung und -koaleszenz ohne vereinfachende Annahmen berücksichtigt, welche für gewöhnlich bei der CFD-Simulation von Mehrphasensystemen vorausgesetzt werden.

[1] K. Kruber, M. Krapoth, T. Zeiner, Fluid Phase Equilib., 440, 2017, 54-63.

[2] E.B. Nauman, D. Q. He, Chem. Eng. Sci., 56, 2001, 1999-2018.

[3] H. Kahl, S. Enders, Fluid Phase Equilib., 172, 2000, 27-42.

Simultaneous Determination of Multiple Transport Properties from the Analysis of Non-Equilibrium Fluctuations by Shadowgraphy

Wenchang Wu, Cédric Giraudet, and Andreas P. Fröba

Institute of Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP),

Department of Chemical and Biological Engineering (CBI) and

Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT),

Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nürnberg (FAU), Erlangen, Germany

In numerous industrial and natural processes with fluid mixtures, heat, mass, and momentum transfer occur simultaneously. For the detailed description of such processes, thermal diffusivity, mass diffusivity, thermodiffusion coefficient, and kinematic viscosity have to be known at relevant conditions. These transport properties are often determined independently within different setups.

In the present contribution, we demonstrate the applicability of quantitative shadowgraphy for the determination of the named transport properties within a single experiment under steady state conditions. In a Soret experiment, the application of a macroscopic temperature gradient to a binary mixture leads not only to the formation of a concentration gradient, but also to intense hydrodynamic fluctuations that extend over the entire size of the system. The dynamics of these so-called non-equilibrium fluctuations (NEFs) is driven by diffusion of heat and mass as well as by viscous forces, confinement, and on Earth, buoyancy. To resolve the dynamics of those NEFs over a large spatial scale, a stack of images acquired in the near-field using a shadowgraph apparatus is analyzed with the so-called differential dynamic algorithm. The latter consists of a 2D fast Fourier-transform of all possible differences between images within the stack. The dynamic structure factor containing the information on the relaxation behavior of NEFs between few micrometers and few centimeters is calculated by performing an azimuthal average of the Fourier power spectra. From the mean lifetimes of NEFs arising from fluctuations in temperature, concentration, and velocity at different wavelengths, the thermal diffusivity, mutual diffusivity, thermodiffusion coefficient, and kinematic viscosity can be determined. For a test of the technique as well as of the optical setup installed at AOT-TP, first results are shown for reference systems, e.g., for mixtures consisting of 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene and *n*-dodecane.

Einfluss von Aluminiumdiethylphosphinat als flammenhemmendes Additiv auf die Entflammbarkeit von ultra-hochmolekularem Polyethylen

Sascha Lau², Munko Gonchikzhapov², Alexander Paletsky¹, Andrey Shmakov¹, Oleg Korobeinichev¹, Tina Kasper², Burak Atakan²

¹Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk 630090, Russia

²Universität Duisburg-Essen, Lotharstr. 1, D-47057 Duisburg

Polymere haben nützliche Eigenschaften, wie zum Beispiel ein geringes Gewicht, chemische Beständigkeit oder die leichte Verarbeitbarkeit machen Polymere zu flexiblen Materialien, die in den unterschiedlichsten Bereichen Anwendung finden.

Allerdings sind Polymere relativ leicht entflammbar, weswegen flammenhemmende Additive in die Polymermatrix eingebracht werden. Es hat sich in der Vergangenheit gezeigt, dass besonders phosphorhaltige Substanzen sehr vielversprechende Flammenhemmer (FH) sind, die sowohl in der kondensierten Phase als auch in der Gasphase den gewünschten Effekt erzielen. Die genaue Wirkungsweise von FH sind noch nicht hinreichend untersucht, in der Regel ist auch nicht klar, ob die Wirkung in der Gasphase erfolgt oder nur in der kondensierten Phase. Hierzu soll hier ein Beitrag geleistet werden.

Um den Einfluss eines phosphorhaltigen FH auf die Entflammbarkeit von Polymeren zu untersuchen, wurde das phosphorhaltige Flammenschutzmittel Aluminiumdiethylphosphinat (AlPi) in ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) gemischt. In Brandtests zeigt sich, dass bereits ein geringer FH-Anteil (1,5 Gew.-%) eine deutliche Reduktion der Flammentemperatur bewirkt. Durch visuelle Untersuchung der Flamme ist zu erkennen, dass AlPi für eine Verkohlung der Polymeroberfläche sorgt, was zeigt, dass der FH in der kondensierten Phase wirkt. Ebenfalls ist eine Verschiebung des Flammenleuchtens vom blauen ins grüne Emissionsspektrum zu beobachten, was auf eine Reaktion des FH mit den Produkten der Polymerverbrennung in der Gasphase hinweist. Die mittels Molekularstrahl-Probennahme mit folgender massenspektrometrischer Analyse untersuchte, örtlich aufgelöste Flammenstruktur zeigt die Wechselwirkung der Hauptzersetzungsprodukte des FH mit den Produkten der Polymerverbrennung. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Zersetzung des FH sowohl in der kondensierten Phase als auch teilweise in der Gasphase stattfindet.

Pilot-Injection Strategies for Heavy Fuel Oil Operation to Reduce Emissions of Large Diesel Engines

A Stengel, B.; Najar, I.; Buchholz, B., Hassel, E.

*University of Rostock, Institute of Piston Machines and Internal Combustion Engines,
Institute of Technical Thermodynamics*

As exhaust emissions and fuel consumption restrictions are getting more stringent for maritime applications in Emission Controlled Areas, engine manufacturer are forced to adapt combustion processes from automotive sector to reduce emissions. One technique common in on-road vehicles is the application of multiple injections to reduce emissions. In this study, we investigated the potential of pilot-injections for maritime diesel engines using distillate fuel and heavy fuel oil.

Engine tests were performed using the single cylinder research engine 1 VDS 18/15. The common-rail injection system of the engine contains an injector with integrated fuel reservoir to reduce pressure waves. For the high-viscous fuel the fuel path was heated to maintain an injection viscosity of 10 cSt. Engine tests were performed at different loads with varying pilot-injection duration and dwell timing using DF (diesel fuel, EN590) and HFO (heavy fuel oil, RMH700). Injection behavior of the test fuels was investigated using an injection rate analyzer.

Results showed that both fuels lead to similar opening delays, however, closing delays were increased with HFO leading to higher injection quantities, especially at rail pressures below 1,600 bar. Engine test results revealed that HFO tends to produce up to twice as much NO_x emissions as DF at loads ≤ 50 % due to increased ignition delays leading to higher ratios of premixed combustion. With pilot-injection, NO_x emissions could be decreased depending on timing and duration by up to 25 % (DF) respectively 43 % (HFO) at 25 % engine load.

Einsatz eines Hochgeschwindigkeitsmesssystems zur Bestimmung der Wärmefreisetzungszone in einer instationären Flamme

Rongchao Pan¹, Ulrich Retzer^{1,2}, Lars Zigan^{1,2}, Stefan Will^{1,2}

¹*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT),*

²*Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)*

Im Rahmen dieser Untersuchung wird eine technische Flamme charakterisiert, die für die Nanopartikelsynthese eingesetzt wird. Für die Partikelbildung ist vor allem die Zone der Wärmefreisetzung relevant, jedoch ist die Interaktion des turbulenten Strömungsfeldes mit der Flamme noch nicht verstanden. Hierzu werden Untersuchungen an einer instationären, nicht-vorgemischten Flamme durchgeführt, um die Flammenfrontdicke und –krümmung zeitaufgelöst zu bestimmen. Zur Bestimmung der primären Wärmefreisetzung wird günstig die Verteilung des Hydroxyl-Radikals (OH) und des Formaldehyd-Moleküls (CH₂O) herangezogen. In dieser Arbeit wird zur Anregung der Spezies ein Hochgeschwindigkeitsmesssystem verwendet, welches die simultane Detektion von OH und CH₂O mittels planarer laserinduzierter Fluoreszenz (PLIF) in Flammen ermöglicht. Es wird ein speziell für Hochgeschwindigkeitsanwendungen hergestellter Farbstofflaser durch einen im Burst-Modus betriebenen Nd:YAG Laser gepumpt, um eine Wellenlänge von 283 nm zu erzeugen. Für die simultane Anregung von CH₂O ist eine Frequenzverdreifung des Nd:YAG Lasers nötig. Durch den Burst-Modus werden hohe Frequenzen bei gleichzeitig hohen Einzelpulsenergien ermöglicht (z.B. 283 nm: ~2.2 mJ/Puls, 355 nm: >100 mJ/Puls bei 7.5 kHz). Mit einer bildverstärkten CMOS-Hochgeschwindigkeitskamera in Kombination mit einem Image-Doubler werden die LIF-Signale simultan erfasst. Es wird die zeitliche lokale Verdickung, aber auch die Einschnürung der Flamme herausgearbeitet, wobei eine große Streckung zur lokalen Flammenlöschung führen kann. Somit kann die Aufenthaltszeit der Partikelvorläufer in der Flamme bestimmt werden, welche die Nanopartikelbildung steuert.

Kinetische Untersuchung der partiellen Oxidation von Ozon/Sauerstoff/Erdgas-Gemischen im ultrafetten Bereich

*Dennis Kaczmarek, Tina Kasper, Burak Atakan, Thermodynamik,
Universität Duisburg-Essen*

Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von fossilen Energieträgern erlangen Effizienz und Flexibilität in der Energieumwandlung - auch im Hinblick auf den stark forcierten Ausbau erneuerbarer Energien - eine immer wichtigere Rolle. Eine mögliche Alternative zu herkömmlichen Energiewandlungsprozessen könnte ein Polygenerationsprozess sein mit der Fähigkeit, Arbeit, Wärme und Nutzchemikalien je nach Bedarf bereitzustellen. Untersuchungen haben beispielsweise gezeigt, dass ein solcher Prozess in HCCI-Verbrennungsmotoren realisiert werden kann und dass dieser einen höheren exergetischen Wirkungsgrad aufweist als vergleichbare Einzelprozesse. Bei Erdgas (EG), dessen Hauptbestandteil Methan ist, besteht jedoch das Problem, dass es relativ reaktionsträge ist, sodass geringe Mengen an reaktiven Spezies in das Reaktionsgemisch hinzugegeben werden müssen, um eine Selbstzündung im HCCI Motor zu realisieren. Neben bereits untersuchten Additiven wie Dimethylether und n-Heptan könnte Ozon (O_3) ein geeigneter Kandidat sein, um den Umsatz des Brennstoffes einzuleiten. Um zunächst die zugrundeliegende Reaktionskinetik zu verstehen, werden O_2/O_3 /EG-Gemische in einem Strömungsreaktor unter brennstoffreichen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Die Experimente erfolgen zunächst bei atmosphärischem Druck, Temperaturen zwischen 200 und 700 °C und Äquivalenzverhältnissen zwischen 2 und 20. Für die Analyse des Produktgases ist der Strömungsreaktor an ein Flugzeitmassenspektrometer gekoppelt.

Erste Ergebnisse zeigen, dass O_3 bereits bei Temperaturen ab 250 °C zu O_2 und O zerfällt. Im Vergleich zu reinen EG-Mischungen konnte die Reaktionsstarttemperatur dadurch um etwa 300 °C reduziert werden. Zudem konnte der EG-Umsatz nahezu verdoppelt und die Bildung von nützlichen Chemikalien, wie z.B. Synthesegas und Methanol, durch die Zugabe von O_3 in das Reaktionsgemisch deutlich erhöht werden. Zudem konnten Peroxide bis C_3 identifiziert werden, die für das Verständnis der ablaufenden Reaktionen und damit für die Entwicklung von Reaktionsmechanismen für die ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen eine zentrale Rolle spielen.

Skalierbare Gasphasensynthese funktionaler Nanopartikel: Von grundlegenden Experimenten bis zur Prozessentwicklung

Christof Schulz

*IVG, Institut für Verbrennung und Gasdynamik – Reaktive Fluide und
CENIDE, Center for Nanointegration Duisburg-Essen,
Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Germany*

Die Gasphasensynthese von Nanopartikeln ermöglicht die Erzeugung von hochreinen Materialien mit gut kontrollierten Eigenschaften in kontinuierlichen Strömungsprozessen. Es ist eine etablierte Technologie für einige (meist anorganische) Rohstoffe mit mehr oder weniger spezifischen Materialeigenschaften. Die Verbesserung des Prozessverständnisses und der Prozesssteuerung bietet jedoch die Möglichkeit, hochspezialisierte Technologien im Labormaßstab für die Herstellung einzigartiger Materialien im industriellen Maßstab zu entwickeln. Nanopartikel mit einstellbarer Zusammensetzung und Größenverteilung sind für eine Vielzahl von Anwendungen von Interesse, beispielsweise für die Energieumwandlung und -speicherung. Für die Synthese von Materialien mit gewünschten Eigenschaften müssen die Reaktionsbedingungen gut kontrolliert und die zugrundeliegenden Prozesse verstanden werden. Die Zersetzungskinetik von verdampften Prekursoren sowie die Reaktionsmechanismen von Zersetzung, Clusterbildung und Partikelkeimbildung sowie die mögliche Wechselwirkung mit dem Trägergas und der Flammenchemie sind Voraussetzung für eine gezielte Synthese von Materialien. Kinetik-Experimente werden in Stoßwellenreaktoren mit optischer und massenspektrometrischer Detektion von Zwischen- und Produktspezies durchgeführt. Strömungsreaktoren, die mit laserbasierter Detektion von Temperatur- und Spezieskonzentrationen sowie Molekularstrahl-Probenahmetechniken ausgestattet sind, ermöglichen eine detaillierte Untersuchung der Partikelbildungsprozesse. Die auf Simulation und Experimenten basierende Skalierung in den Pilotmaßstab hilft schließlich, die Durchführbarkeit neuer Technologien und ihre Anwendung auf Massenmärkten vorzubereiten.

Bildgebende laserbasierte Verfahren zur Temperatur- und Konzentrationsbestimmung in reaktiven Strömungen

Lars Zigan

*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT),
Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT),
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)*

Die Weiterentwicklung energieverfahrenstechnischer Systeme erfordert die Kenntnis der lokalen Größen Temperatur, Konzentration und Geschwindigkeiten, die möglichst orts- und zeitaufgelöst vorliegen müssen. Für Grundlagenuntersuchungen und Prozessoptimierungen bieten sich dabei optische Messmethoden an, um mehrere Parameter gleichzeitig zu erfassen. Aktuelle bildgebende Methoden basieren auf der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) oder der Laser-induzierten Phosphoreszenz (LIP), die speziell für komplexe reaktive Strömungen weiterentwickelt werden. Mit der LIF-Methode kann durch eine systematische Nutzung von zwei Spurstoffen (Tracern), die mit zwei Laserlichtquellen angeregt werden, unter Nutzung von zwei Kameras eine echte Multi-Parameter-Bestimmung realisiert werden. Hiermit ist es möglich sowohl die Temperaturverteilung als auch die Gasverteilung von zwei Spezies (z.B. Brenngas und Luft) gleichzeitig zweidimensional zu messen. Diese Methode wurde auch für die Untersuchung von Sprühvorgängen eingesetzt, z.B. für die Charakterisierung von Mischungstemperatur und Dampfkonzentrationen in Ethanolsprays. Die LIF-Methode kann auch unter sehr harschen überkritischen Bedingungen (z.B. 60 bar, 800 K, wie sie auch im Dieselmotor vorherrschen) genutzt werden. Dabei konnten beispielsweise Temperaturunterschiede im Spray von über 150 K durch Verdampfungskühlung gegenüber der Umgebung festgestellt werden. Mit LIP werden in ähnlicher Weise inerte Partikel statt der Gastracer eingesetzt, mit denen neben der Geschwindigkeitsverteilung (mittels Particle Image Velocimetry (PIV)) auch die lokale Temperatur der Gasphase aufgelöst werden kann. Diese neuartige Methode kann v.a. auch für Hochtemperaturanwendungen (über 1000 K) genutzt werden. Eingesetzt wird diese Messtechnik teilweise schon in Verbrennungssystemen, sie ist aber auch übertragbar auf vielfältige Hochtemperatur-Anwendungen in der Verfahrenstechnik, wie z.B. in chemischen Reaktoren.

Kurzfassungen der **Poster**

Studies of Phase Equilibria and Batch Distillation with Benchtop NMR Spectroscopy

*Anne Friebel, Kerstin Münnemann, Erik von Harbou, Hans Hasse,
Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), University of Kaiserslautern*

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is a valuable tool for the investigation of complex liquid multicomponent systems [1-2]. It can resolve even chemically similar compounds and, in contrast to optical spectroscopy, no calibration is needed for determining the composition of the mixture. Furthermore, process can be investigated in-situ with NMR spectroscopy. Standard high-field NMR spectrometers require superconducting electromagnets that are cryogenically cooled. These instruments are expensive and sensitive and require a special laboratory infrastructure. Recently, compact benchtop NMR spectrometers have become available. They use permanent magnets with a medium field strength which still enables taking spectra that are well-suited for quantitative evaluation [3]. These benchtop NMR spectrometers are comparatively inexpensive, flexible, and robust, and have the potential to be used for the monitoring of industrial processes in the future.

In this work, two examples for the application of benchtop NMR spectrometers in thermodynamic studies are presented. The first application is the determination of liquid-liquid equilibria (LLE). Using benchtop NMR spectroscopy, the composition of both phases can be determined in a very simple manner by changing the position of the sample tube in the bore of the spectrometer. The results agree very well with literature LLE data for different ternary test systems. In a second application, the benchtop NMR spectrometer was connected to a laboratory batch distillation unit and was used for continuously monitoring the liquid phase composition. Different ternary mixtures were studied and the results were compared to results obtained from conventional sampling and GC analysis. Excellent agreement was found. The resulting residue curves describe the vapor-liquid equilibrium in the studied ternary system and are an interesting alternative to studies with conventional vapor-liquid equilibrium measurements.

[1] A. Brächer et al., Chem Eng J, 336, 518-530 (2018).

[2] A. Friebel et al., Fluid Phase Equilibria, 438, 44-52 (2017).

[3] F. Dalitz et al., Appl Magn Reson, 45, 411-425 (2014).

Modeling the Influence of Mixed Electrolytes on Adsorption and Prediction of Elution Profiles in Hydrophobic Interaction Chromatography

Nadia Galeotti, Eva Hackemann, Hans Hasse

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), University of Kaiserslautern

Proteins are often purified using chromatographic techniques in which the properties of the aqueous solvent are controlled by adding salts. The influence of the addition of single salts has been studied intensively, while much less is known on the effect of mixed salts. Therefore, a systematic study on the influence of single and mixed salts on protein adsorption was carried out using different model systems (see below). Unexpected synergetic behavior was observed.

The studied solutes are lysozyme, bovine serum albumin and poly(ethyleneglycol) (PEG). The salts are sodium chloride, ammonium sulfate, sodium sulfate, ammonium chloride and their mixtures. A 25 mM sodium phosphate buffer was used to adjust the pH value to 7. The adsorbent is Toyopearl PPG-600M, a mildly hydrophobic resin. Adsorption equilibrium isotherms were measured at 298 K with a fully automated liquid handling station and elution profiles were measured at 298 K with an Äkta chromatographic system.

A mathematical model is developed, that describes the influence of the salts on the adsorption. The model accounts for the influence of the different single ions and their cross-interactions. Using the model, adsorption isotherms can be predicted for different ionic strengths and different salts, including also salt mixtures. The model enables the identification of promising salt mixtures for chromatographic separations. Moreover, a simple equilibrium stage model was developed for the prediction of elution profiles. It enables the identification of suitable salt gradients for separations.

Eine Mikrofluidik-Plattform mit konfokaler Raman-Spektroskopie zur vollständig automatisierten Messung von Flüssig-flüssig-Gleichgewichten

*Julia Thien, Lasse Reinpold, Carsten Flake, Thorsten Brands, Hans-Jürgen Koß und
André Bardow*

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University

Verlässliche experimentelle Daten für Flüssig-flüssig-Gleichgewichte (LLE) bilden eine wichtige Grundlage für die chemische Industrie, z.B. bei der Auslegung von Extraktionskolonnen. Da die Vermessung von LLE-Daten mit konventionellen Messmethoden zeit- und materialaufwendig ist, besteht besonders für ein Screening neuer Stoffsysteme ein Bedarf an effizienteren Messmethoden.

Daher wurde von den Autoren jüngst ein neuer Versuchsaufbau für die Vermessung von LLE-Daten präsentiert.¹ Der Aufbau kombiniert die Vorteile der Mikrofluidik mit denen der Raman-Spektroskopie: kurze Diffusionswege im Mikrokanal reduzieren die Zeit für die Gleichgewichtseinstellung und den Probenverbrauch; die Raman-Spektroskopie ermöglicht dabei die simultane Konzentrationsmessung aller Komponenten im Mikrokanal. Dieser Versuchsaufbau wurde bereits erfolgreich am ternären System Cyclohexan-Methanol-Toluol validiert. Allerdings kann nur ein Gleichgewichtspunkt pro Experiment vermessen werden. Die gesamte Versuchszeit limitieren somit Probenvorbereitung und Einlaufzeiten.

In dieser Arbeit wird daher die vollständige Automatisierung der Mikrofluidik-Plattform für LLE-Messungen präsentiert. Im automatisierten Versuchsaufbau werden die Reinstoffe unabhängig voneinander dosiert und in einem Mikromischer vorgemischt. Durch Anpassung der Volumenstromverhältnisse der Reinstoffströme ist nun das komplette Phasendiagramm zugänglich. Mit dieser Verbesserung ist es insbesondere auch möglich, in einem Versuch mehrere Datenpunkte zu vermessen, die sowohl für die Kalibration als auch für die Flüssig-flüssig-Gleichgewichts-Messung dienen. Da die händische Probenvorbereitung entfällt und nur noch eine einzige Einlauf-Periode nötig ist, werden Aufwand, Versuchszeit und Probenverbrauch drastisch reduziert.

Der entwickelte Aufbau erlaubt somit die hocheffiziente Vermessung von Flüssig-flüssig-Gleichgewichten und demonstriert das Potenzial der Kombination von Mikrofluidik und Spektroskopie für die Bestimmung von Stoffdaten.

¹Thien, J., Peters, C., Brands, T., Koß, H.-J., & Bardow, A. (2017). Efficient Determination of Liquid–Liquid Equilibria Using Microfluidics and Raman Microspectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56(46), 13905-13910.

Instationäres Verhalten sensibler thermo-elektrischer Pumpspeicher

Katinka Theimert, Prof. Dr. Susanne Staude (Hochschule Ruhr-West)

Prof. Dr. Burak Atakan (Universität Duisburg-Essen),

Thermo-elektrische Pumpspeicher (Pumped heat electricity storage PHES) nutzen das Prinzip der Wärmepumpe um ein Arbeitsfluid zu komprimieren und mit diesem ein thermisches Speichermedium zu erhitzen. So kann während der Zeit, in welcher mehr elektrische Energie produziert als benötigt wird, ein entsprechender thermischer Speicher geladen werden. Ist der Bedarf an elektrischer Energie größer als die Produktion, kann die gespeicherte Wärmeenergie bspw. durch einen Organic-Rankine-Cycle wieder in elektrische Energie umgewandelt werden. Bereits bestehende Arbeiten beschäftigen sich überwiegend mit quasi-stationärer Prozessbetrachtung mit Hauptaugenmerk auf der Fluidwahl[1] oder dem Systemaufbau [2]. Da aber insbesondere wetterabhängige regenerative Energiequellen mitunter eine hohe Volatilität aufweisen, sollte auch das instationäre Verhalten des PHES untersucht werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Methodik zur Bestimmung der Anlaufzeiten eines PHES unter Beachtung der thermischen Masse der zugehörigen Komponenten. Betrachtet werden soll ein einfaches System, welches die Umgebung als Wärmequelle und einen Feststoffspeicher zur Speicherung der thermischen Energie nutzt. Zunächst wird die Wärmeübertragung des Fluids auf den Speicher unter Berücksichtigung von Druckverlust und basierend auf dem sich ändernden Wärmeübergangskoeffizienten während des Phasenwechsels sowie die Temperaturentwicklung innerhalb des Speichermediums vorgestellt. Modelliert werden zwei isentrope Kreisprozesse sowie gesondert der sensible Speicher mithilfe der Finite-Volumen-Methode. So wird letztendlich eine optimierte Speicherauslegung entsprechend den Anforderungen durch unterschiedliche Lastprofile abgeschätzt. Darüber hinaus wird eine Methodik zur Ermittlung von Anlaufzeiten für sensible Speichersysteme entwickelt.

Literatur

1. Roschkosch D, Atakan B (Hrsg) (2017) Pumped heat electricity storage: potential analysis and ORC requirements. Elsevier Ltd.
2. Dietrich A, Dammel F, Stephan P (2016) Exergoeconomic Analysis of a Pumped Heat Electricity Storage System with Concrete Thermal Energy Storage. Int. J. Thermo 19(1):43. doi:10.5541/ijot.5000156078

Berechnung der Solubilisierung von Alkanen in Mizellen

Sebastian Rauh, Sabine Enders, KIT, Karlsruhe, Deutschland

Eine wesentliche Aufgabe bei der Entwicklung von Formulierungen besteht darin, die Wasserlöslichkeit von hydrophoben Stoffen signifikant zu erhöhen. Eine Möglichkeit hierfür ist die Solubilisierung in von Tensidmolekülen gebildeten Aggregaten, die auch Mizellen genannt werden. Die gebildeten Mizellen bilden einen hydrophoben Kern, der aus dem hydrophoben Molekülanteil der Tensidmoleküle besteht, der für die weitere Solubilisierung hydrophober Moleküle zur Verfügung steht. Für pharmazeutische Formulierungen oder in der Lebensmittelindustrie bieten sich biologisch abbaubare Tenside basierend auf Kohlenhydraten an.

Für die Entwicklung von Formulierungen stellt sich die Frage, wie viele Moleküle eine gebildete Mizelle aufnehmen kann, und wie diese Aufnahme beeinflusst werden kann. Diese Fragen können prinzipiell mit einem detaillierten Mizellbildungsmodell [1] beantwortet werden. Innerhalb dieses Modells kann die Mizellform- und Mizellgröße, sowie die kritische Mizellbildungskonzentration von wässrigen Tensidlösungen vorhergesagt werden [2]. Mit diesem Modell [1] wurde bisher der Einfluss von polaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise kurzkettigen Alkoholen, auf den Mizellbildungsprozess theoretisch untersucht [3].

In diesem Beitrag wird das Modell [1] für die Berechnung der Solubilisierung von vier linearen Alkanen (C_5 - C_8) in Mizellen aus n-Octyl- β -D-Glucopyranosid in einer wässrigen Lösung angewendet. Unter Verwendung der multiplen Gleichgewichtsbedingung erhält man eine zweidimensionale Verteilungsfunktion für den Molenbruch eines Aggregates, bestehend aus g Tensidmolekülen und j Solubilisatmolekülen. In dieses Modell fließen thermodynamischen Gemischeigenschaften (z.B. Wasserlöslichkeit, Grenzflächenspannung) der Octylkette und Wasser, sowie des Solubilisates und Wassers, ein. Zunächst erfolgte eine Sensitivitätsanalyse dieser Gemischeigenschaften auf die berechnete Solubilisierungskapazität. Das Modell sagte voraus, dass die Temperatur nur einen sehr geringen Einfluss auf die Solubilisierungskapazität hat. Sie steigt linear mit der Tensidkonzentration, jedoch muss sich die Tensidkonzentration oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration befinden. Mit steigendem effektiven Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe steigt auch die Anzahl der solubilisierten Moleküle pro Mizelle.

[1] R. Nagarajan, E. Ruckenstein, Langmuir 7 (1991) 2934-2969.

[2] S. Enders, D. Häntzschel, Fluid Phase Equilibria 153 (1998) 1-21.

[3] S. Enders, H. Kahl, Fluid Phase Equilibria 261 (2007) 221-229.

Phasengleichgewichte ternärer Polymerlösungen

David Kruppa, Sabine Enders, KIT, Karlsruhe, Deutschland

Dünne Polymerfilme spielen in vielen Anwendungen, wie beispielsweise in der Elektronik, in der Medizintechnik, in der Textilherstellung und im 3-D-Druck eine wichtige Rolle. Bei der Herstellung von Polymerfilmen werden die Lösungsmittel bzw. die Lösungsmittelgemische verdampft. Ein Beispiel ist die Trocknung von Polyvinylacetat (PVAc), wobei das Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Methanol besteht [1,2]. Für die Optimierung des Trocknungsvorganges ist die Kenntnis der zugrundeliegenden Phasengleichgewichte notwendig.

Im Rahmen dieses Beitrages werden die Phasengleichgewichte der drei binären Randsysteme und des ternären Systems berechnet und mit Daten aus der Literatur verglichen. Die Berechnung erfolgt mit dem Koningsveld-Kleintjens Model [3] und der Antoine-Gleichung für die Beschreibung der Dampfdrücke der reinen Lösungsmittel. Die Modellparameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Lösemitteln und dem Polymer erfolgte anhand von gemessenen Dampfdrücken der Polymerlösung [4,5]. Für das Lösungsmittelgemisch dienten Flüssig-Dampf Gleichgewicht (VLE) Messungen [6,7] für die Anpassung der Modellparameter. Mit den an die binären Randsysteme angepassten Parametern konnte das Phasenverhalten des ternären Systems in sehr guter Übereinstimmung mit den wenigen in der Literatur [1] vorhandenen experimentellen Daten vorhergesagt werden.

Die nun zur Verfügung stehenden Aktivitätskoeffizienten eröffnen eine Möglichkeit zur Berechnung des thermodynamischen Faktors zur Bestimmung der Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten. Dabei zeigte sich, dass die Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten deutlich kleiner sind als die Fick'schen Diffusionskoeffizienten. Der thermodynamische Faktor zeigt eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit und läuft beispielsweise für die beiden, binären Polymerlösungen bei einer Polymerkonzentration von etwa 20% durch ein Minimum.

- [1] W. Schabel, P. Scharfer, M. Kind, I. Mamaliga, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 2254.
- [2] D. Siebel, P. Scharfer, W. Schabel, J. Appl. Polym. Sci. 133 (2016) 25.
- [3] R. Koningsveld, L.A. Kleintjens, Macromolecules 4 (1971) 637.
- [4] I. Mamaliga, W. Schabel, M. Kind, Chem. Eng. Proc. Proc. Intensification 43 (2004) 753.
- [5] R. Saure, E.U. Schlünder, Chem. Eng. Proc. Proc. Intensification 34 (1995) 305.
- [6] P. Oracz, G. Kolasinska, Fluid Phase Eq. 35 (1987) 253.
- [7] J.H. Oh, K.J. Han, D.B. Won, S.J. Park, Fluid Phase Eq. 209 (2003) 215.

Thermophysical Properties of Ethanol + Gasoline Fuel Blends

wide range of Temperatures and at High Pressures

Javid Safarov, Egon Hassel

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Rostock, Germany.

e-mail: egon.hassel@uni-rostock.de

Using of various alternative additives to gasoline or diesel fuel there is a progressive interest in the last years a due to the impact of the transportation sector on greenhouse gas and human health, and limited petroleum sources.

The price of traditional fuel is increasing every day. Alternative energy sources such as solar, wind energy, bio-diesel and biogas are becoming very important in many countries. Ethanol has been proposed as an alternative to conventional gasoline or diesel fuels and using of them dramatically increased during the last years.

That is why it is so important to have reliable knowledge of thermophysical properties of the fuel under high pressures, such as density, vapor pressure, viscosity, speed of sound, heat capacity etc. would allow modelling, understanding, and optimizing the processes in an internal combustion engine.

A new method for the analysis of thermophysical properties of substances at high pressures and over wide range of temperature was developed by our research group. This work is an application of that method to ethanol + gasoline fuel blends. The (p, ρ, T) properties at $T = (263.15 \text{ to } 468.15) \text{ K}$, pressures up to $p = 140 \text{ MPa}$, vapor pressure at $T = (274.15 \text{ to } 468.15) \text{ K}$, heat capacity at $T = (253.15 \text{ to } 468.15) \text{ K}$ and ambient and saturated pressures were measured experimentally.

An equation of state for fitting of the (p, ρ, T) data of ethanol + gasoline fuel blends has been developed as a function of pressure, temperature and concentration. The various thermophysical properties of ethanol + gasoline fuel blends, such as isothermal compressibility, isobaric thermal expansibility, thermal pressure coefficient, internal pressure, specific heat capacities at constant pressure and volume, speed of sound, isothermal exponent were calculated at high pressures up to 140 MPa and temperatures, in which the (p, ρ, T) properties were studied experimentally.

The excess molar volumes V_m^E of ethanol + gasoline fuel blends were calculated using the experimental values of investigated solutions. The molecular mass of gasoline, which is necessary for these calculations, was used as the recommendations of various literatures.

Thermophysical Properties and Reactions in Mixtures of Iron(III)nitrate-nonahydrate and n-Alkanols

Alexander Keller, Maximilian Kohns, Hans Hasse

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), University of Kaiserslautern

Mixtures of iron(III)nitrate-nonahydrate and n-alkanols are used as precursor solutions in spray flame processes for the production of nanoparticles. The products of these processes are heavy metal oxide nanoparticles which have a wide range of applications. Little is known so far on the thermophysical properties of the precursor solutions that are needed for the design and simulation of spray flame synthesis processes.

Therefore, in the present work the density, viscosity, and the heat conductivity of binary mixtures of iron(III)nitrate-nonahydrate with different n-alkanols (ethanol, 1-propanol and 1-butanol) were studied experimentally at temperatures between 293 K and 333 K. Also the salt solubility was investigated. Furthermore, it was found that in these solutions chemical reactions occur, even at low temperatures. They were studied with different methods including NMR spectroscopy.

The observations are distinctly more complex than those made in similar studies of simple salts like NaCl. The results are presented and discussed qualitatively. Understanding the complex qualitative behavior is a prerequisite for developing a physico-chemical model of these mixtures, which will be done in future work.

Development of a Transferable Force Field for Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers (OME)

*Aditya M. Kulkarni, Edder J. García, Simon Stephan, Angelo Damone, Hans Hasse
Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), University of Kaiserslautern*

Poly(oxymethylene) dimethyl ethers (OMEs) are oligomers with the general structure $\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$. They are highly interesting novel synthetic fuels and have also other potential applications e.g. as solvents for CO_2 capture [1, 2]. It is interesting to use molecular simulation for predicting thermodynamic properties of the different OMEs. Unfortunately, the available transferable force fields are not suited for this. Therefore, in the present work, a new transferable united atom force field for OME was developed.

The OMEs are modeled as flexible multi-center Lennard-Jones (LJ) chains with partial charges, where the LJ sites stand either for CH_3 , CH_2 or O. Quantum chemical calculations were carried out to provide a sound basis for the molecular geometry and point charges. The quantum calculations show that the edge and the center groups have different geometry and electrostatic interactions. Then, the Lennard-Jones parameters were fitted to reproduce the experimental saturated vapor pressure, liquid density, and enthalpy of vaporization.

For oligomers like OME, the determination of accurate data on the vapor pressure from molecular simulations is a particularly challenging task. Different programs and methods were compared. For optimizing the force field, simulations were carried out using configurational-bias Monte-Carlo method in the Gibbs Ensemble. But even this method breaks down for high liquid densities, where insertions become extremely inefficient. This implies that for low temperatures, this method is not feasible for calculation of vapor pressure data. At such low temperatures, the vapor pressure was determined from an extrapolation based on the Clausius-Clapeyron equation, which needs only the saturated densities and the enthalpy of vaporization as input [3].

[1] N. Schmitz *et al.* Ind. Eng. Chem. Res. 54 (2015) 6409-6417.

[2] N. Schmitz *et al.* Fuel. 185 (2016) 67-72.

[3] P. Ungerer *et al.* J. Chem. Phys. 112 (2000) 5499-5510.

Gesucht und gefunden: die Nadel „Wasser“ im Raman-Heuhaufen

Carsten Flake, Julia Thien, Niklas Rische, Hans-Jürgen Koß und André Bardow

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University

Die Raman-Spektroskopie ist ein leistungsstarkes Werkzeug der Prozessanalyse, mit der in-situ und nicht-invasiv Probenzusammensetzungen quantitativ bestimmt werden können. Einen weiteren Vorteil bietet die Raman-Spektroskopie für wässrige Systeme: Da Wasser ein nur schwach ausgeprägtes Raman-Signal besitzt, ist es ein geeignetes Lösungsmittel in der Raman-Spektroskopie, denn es überlagert nicht die Peaks der Analyten. Ist Wasser jedoch selbst Analyt, wird die geringe Empfindlichkeit der Raman-Spektroskopie gegenüber Wasser zum Problem. Für viele wässrige Systeme, z. B. in der Flüssig-flüssig-Extraktion, ist aber eine genaue Quantifizierung auch geringer Wasserkonzentrationen mit der Raman-Spektroskopie notwendig. Daher wurden hierzu verschiedene Lösungsansätze in der Literatur vorgestellt.

In dieser Arbeit wird ein systematisches Vorgehen für die Quantifizierung von Wasser abgeleitet, das insbesondere erlaubt, auch geringste Wassermengen genau zu bestimmen. Das Vorgehen nutzt dabei die Kenntnis über im Gemisch vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen. Existieren keine Wasserstoffbrücken zwischen dem Wasser und dem Gemischpartner, wird die Intensität des Wasser-Peaks zur direkten Quantifizierung des Wassers genutzt. Dabei wird eine konzentrationsabhängige Formänderung des Peaks berücksichtigt. Existieren Wasserstoffbrücken zwischen Wasser und Gemischpartner, erfolgt eine indirekte Quantifizierung: Die Wasserstoffbrücken führen zur Verschiebung von Peaks im Spektrum der Gemischpartner abhängig von der Wasserkonzentration. Diese Peak-Verschiebungen werden zur Wasserquantifizierung genutzt.

In dieser Arbeit wurden die binären Systeme Wasser-Toluol, Wasser-Butanon und Wasser-Aceton untersucht. Es konnten Wassergehalte ab 0.01 mol-% mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Mit dem vorgeschlagenen Vorgehen ist es somit möglich, auch geringe Mengen des schwach Raman-aktiven Wassers in Gemischen zu quantifizieren.

Viskositäts- und Dichtemessungen von Methan und Ethan über einen weiten Temperatur- und Druckbereich

Kai Humberg, Markus Richter, Roland Span

Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

Im Rahmen eines aktuellen DFG-Projektes wird die dynamische Viskosität von drei Stickstoff-Kohlendioxid-Gemischen und drei Methan-Ethan-Gemischen sowie von den jeweiligen reinen Stoffen in einem weiten Temperatur- und Dichtebereich gemessen. Die Messdaten sollen zur Weiterentwicklung und Validierung bestehender Viskositätsmodelle insbesondere für Gasgemische beitragen. Neben Messungen mit einem für geringe Gasdichten ausgelegten Rotationsviskosimeter¹ wurden bei höheren Dichten nun mit einer modifizierten kombinierten Viskositäts-Dichte-Messanlage erste Messungen an den Reinstoffen Methan und Ethan durchgeführt.

Die Viskosität wird mithilfe dieser Messanlage durch die Bestimmung der Abklingrate eines schwebenden und antriebslos rotieren zylindrischen Körpers in einer abgeschlossenen Messzelle ermittelt². Durch Messungen relativ zu Helium werden ein systematischer Offset im Bereich der Nulldichteviskosität korrigiert und die Messunsicherheiten reduziert. Die Dichtemessungen erfolgen in derselben Messzelle gemäß dem Ein-Senkkörper-Verfahren (basierend auf dem klassischen archimedischen Auftriebsprinzip) in Verbindung mit einer Magnetschwebekupplung und einem wägetechnischen Kompensationsprinzip. Wir präsentieren Ergebnisse von Messungen, die in einem Temperaturbereich von (253,15 bis 473,15) K bei Drücken bis zu 20 MPa durchgeführt wurden. Eine sehr gute Übereinstimmung für die Viskositäts- und Dichtemesswerte mit Referenzwerten wurde festgestellt. Das Poster veranschaulicht die Messprinzipien und die Ergebnisse der ersten durchgeführten Messungen mit der modifizierten Viskositäts-Dichte-Messanlage.

Literatur

1. K. Humberg, M. Richter, J.P.M. Trusler, R. Span, Measurements and modeling of the viscosity of (nitrogen + carbon dioxide) mixtures at temperatures from (253.15 to 473.15) K with pressures up to 2 MPa. J. Chem. Thermodyn. 120 (2018), 191-204.
2. C. Evers, H. W. Lösch, W. Wagner, An Absolute Viscometer-Densimeter and Measurements of the Viscosity of Nitrogen, Methane, Helium, Neon, Argon, and Krypton over a Wide Range of Density and Temperature. Int. J. Thermophys. 23 (2002), 1411-1439.

Experimentelle Untersuchung und thermodynamischer Vergleich der zeotropen Gemische Isobutan/ Propen und Isobutan/Pentan als potentielle Ersatzfluide in Wärmepumpen

Valerius Venzik, Burak Atakan

Lehrstuhl für Thermodynamik, IVG, Universität Duisburg-Essen; Duisburg

Zeotrope Fluidgemische werden zur Zeit insbesondere aus theoretisch-thermodynamischen Erwägungen als Arbeitsfluide in Kreisprozessen stark diskutiert, welche ein hohes Potential aufweisen, die bisherigen Kältemittel zu ersetzen, und deren Effizienz zu erhöhen. Neben einer Vielzahl von theoretischen Arbeiten, die meist nur auf einfachen thermodynamischen Modellen beruhen, existieren auch zahlreiche experimentelle Studien, die allerdings meist nur ein einzelnes Gemisch- bzw. Stoffsystem betrachten. Aufgrund der unterschiedlichen Versuchsanlagen, ist eine direkte Vergleichbarkeit und eine globale Bewertung nur eingeschränkt möglich. Zur Bewertung des Einflusses des Temperaturgleits auf den Wärmepumpenprozess, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Stoffsysteme (Isobutan/ Propen und Isobutan/ Pentan), aufgrund des ähnlich großen Temperaturgleits, ausgewählt und experimentell untersucht. Die Untersuchung der Gemische erfolgte hierbei unter Einhaltung anwendungsbezogener äußerer Randbedingungen (Temperaturniveaus der Wärmesenke bzw. Wärmequelle), wobei innere Prozessgrößen (Verdampfungs-temperatur $T_L = 0 - 6 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Verdichterdrehzahl ($n = 1500 \text{ min}^{-1}$ und 2100 min^{-1}) variiert wurden. Die Hauptbewertungskriterien sind die abgeführte Wärme und die Leistungszahl. Zur detaillierten Analyse werden außerdem Exergieverluste einzelner Komponenten sowie der Gütegrad herangezogen und gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die erreichten Leistungszahlen der Fluidgemische stark unterschiedlich sind. Außerdem ist deutlich zu erkennen, dass die Effizienz des Verdichters sowie eine möglichst große Kondensationsenthalpie maßgebende Faktoren für eine hohe Leistungszahl sind, wobei der Einfluss des Temperaturgleits eine eher untergeordnete Rolle einnimmt. Beim Ziel, die Wärmesenke von $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erwärmen, wird die höchste Leistungszahl stets mit dem Stoffsystem Isobutan/Propen erreicht (zwischen 3,96 und 4,27). Im direkten Vergleich mit dem Stoffsystem Isobutan/Pentan, ist sowohl die Leistungszahl als auch der abgeführte Wärmestrom vom Gemisch Isobutan/ Propen um jeweils 51% und 53 % höher.

Eine Störungstheorie für dipolare Fluide

M. Theiss, J. Groß

Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik,
Universität Stuttgart

Fluidtheorien für Elektrolytlösungen die auf Ansätzen der statistischen Thermodynamik basieren (Integral- bzw. Störungstheorien) verwenden meist ein stark vereinfachtes molekulares Modell [1]. In diesem wird das Lösungsmittel nicht in seinen molekularen Eigenschaften aufgelöst, sondern stark vereinfacht als dielektrisches Kontinuum dargestellt. Dadurch sind Fluidtheorien meist auf den Bereich geringer Ionenkonzentrationen beschränkt. Theorien, die die molekularen Eigenschaften des Lösungsmittels in Form von polaren Molekülen berücksichtigen sind mathematisch aufwändig. Deshalb existiert bisweilen kein fluidtheoretischer Ansatz, der in der Lage ist, die thermodynamischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen über einen weiten Zustandsbereich zufriedenstellend vorherzusagen.

In den vergangenen Jahren wurde in unserer Arbeitsgruppe eine neuartige Störungstheorie entwickelt, die als molekulares Modell eine Mischung aus geladenen und dipolaren Hartkugeln verwendet [2]. Es wurde zunächst eine Störungstheorie dritter Ordnung entwickelt. Diese konvergiert jedoch nur für schwache Dipoldichten und ist nicht in der Lage Referenzdaten aus Molekularsimulationen für höhere Ladungs- und Dipoldichten genau wiederzugeben [3]. Aus diesem Grund wurde die bestehende Theorie für dipolare Hartkugeln um die Terme der vierten Ordnung erweitert [4].

In diesem Beitrag wird eine Störungstheorie für rein dipolare Fluide vorgestellt, die ausgehend von dem Modell dipolarer Hartkugeln, Referenzdaten für das Stockmayer-Fluid (Fluide mit Lennard-Jones- und idealem Dipolpotential) vorhersagen kann.

Referenzen

- [1] Lloyd L. Lee, Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids, 1988
- [2] F. Drunsel, W. Zmpitas, J. Groß, J. Chem. Phys. **141**, 054103 (2014)
- [3] F. Drunsel, J. Groß, Fluid Phase Equilib. **430**, 195 (2016)
- [4] M. Theiss, J. Groß, J. Chem. Phys. eingereicht (2018)

Eine neue Fundamentalgleichung für n-Octan

Robin Beckmüller¹, Monika Thol¹, Eric Lemmon² und Roland Span¹

¹Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum; Deutschland

²National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO 80305, USA

Die genaue Kenntnis thermodynamischer Stoffdaten ist ein fundamentaler Aspekt in der Entwicklung und Optimierung energie- und verfahrenstechnischer Prozesse. Auf hohem Genauigkeitsniveau erfolgt die Bereitstellung thermodynamischer Stoffdaten für vergleichsweise gut vermessene Stoffe heute in der Regel durch vielparametrische empirische Fundamentalgleichungen.

In dieser Arbeit wird eine Zustandsgleichung für n-Octan präsentiert. n-Octan ist der achte Vertreter aus der homologen Reihe der n-Alkane und gehört somit zu den aliphatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Dieses Alkan und seine verzweigten Isomere sind elementare Bestandteile von Kraftstoffen und Schmierölen. Des Weiteren ist n-Octan ein typisches Spurenelement in herkömmlichen Erdgasgemischen. Für zukünftige Untersuchungen von Erdgasgemischen ist die hochgenaue Beschreibung der beteiligten Reinstoffe von essentieller Bedeutung. Die derzeitige Referenzgleichung für n-Octan von Span und Wagner [1] basiert auf einer generalisierten funktionalen Form für nicht polare Fluide, für deren Anpassung nur wenige kalorische Daten verwendet wurden. Basierend auf modernen Anpassungstechniken wurde eine neue Zustandsgleichung für n-Octan optimiert, die die verfügbaren Daten innerhalb ihrer experimentellen Unsicherheit wiedergibt. Über 7300 Datenpunkte aus 358 Publikationen bildeten die neue Datengrundlage für den Entwicklungsprozess. Der Gültigkeitsbereich der resultierenden Zustandsgleichung erstreckt sich von der Tripelpunkttemperatur $T_{tr} = 216.37 \text{ K}$ bis $T_{max} = 730 \text{ K}$ mit einem maximalen Druck von $p_{max} = 980 \text{ MPa}$. Ein korrektes physikalisches Verhalten, welches besonders wichtig für den Einsatz in Gemischmodellen ist, wurde durch die Analyse zahlreicher thermodynamischer Eigenschaften sichergestellt.

[1] Span R., Wagner W., *Int. J. Therm. Physics*, 2003, 24: 41-109

Eine neue Fundamentalgleichung für das binäre Gemisch Kohlendioxid und Argon

Tobias Neumann, Stefan Herrig, Monika Thol und Roland Span

Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Deutschland

Die Verringerung der Konzentration von Treibhausgasen in der Atmosphäre ist von globaler Bedeutung. International wird „carbon capture and storage“ (CCS) als eine der Schlüsseltechnologien zur schnellen Reduktion von Kohlendioxid-Emissionen betrachtet. Diese Technologie beinhaltet Prozesse zur Abscheidung und zum Transport von Kohlendioxid mit Verunreinigungen sowie zu deren sicheren geologischen Speicherung. Die Kenntnis von thermodynamischen Stoffeigenschaften, wie homogenen Dichten oder Gas-Flüssig-Gleichgewichten ist die Voraussetzung für die Entwicklung von sicheren und effizienten Systemen. Für ein möglichst genaues und realistisches Prozessdesign werden die notwendigen Stoffeigenschaften solcher komplexer Systeme auf Basis von vielparametrischen empirischen Zustandsgleichungen berechnet.

Die vorgestellte empirische Zustandsgleichung wurde in Form der Helmholtz Energie entwickelt. Wie in der GERG-2008¹ für Erdgase angewendet, basiert auch dieses Modell auf den Zustandsgleichungen der Reinstoffe, einem „corresponding states“ Ansatz mit bis zu vier anpassbaren Parametern pro binärem System und einer optionalen „departure function“, welche mehrere anpassbare Parameter enthält.

Für das Gemisch bestehend aus Kohlendioxid und Argon wurden an der Ruhr-Universität Bochum und am SINTEF Energy Research Institut hochgenaue experimentelle Stoffdaten gemessen. Dabei wurden Dichte-, Schallgeschwindigkeits- und Phasengrenzdaten erhoben. Obwohl dieses Gemisch bereits durch eine binär spezifische Funktion von Gernert und Span (2016)² als Teil des Gleichungspakets „equation of state for combustion gases and combustion gas like mixtures“ (EOS-CG) beschrieben wurde, ermöglichten die neuen Datensätze eine signifikante Verbesserung des Gemischmodells. Das neue Modell ist im gesamten Zustandsgebiet gültig und weist ein korrektes Extrapolationsverhalten auf.

Im Rahmen der Arbeit an der neuen Gleichung wurde ein Tool entwickelt, das die Visualisierung der Helmholtz Energie eines Gemischs, der Beiträge einzelner Terme des Modells und deren Ableitungen in dreidimensionalen Diagrammen ermöglicht. Dies führte zu einem verbesserten Verständnis der Einflüsse von einzelnen Parametern oder Termen auf die Helmholtz Energie eines binären Gemischs, bzw. auf deren Ableitungen und damit auf die berechneten Stoffdaten.

¹ Kunz, O., Wagner, W., *Journal of Chemical Engineering Data* 57, 2012, 3032-3091

² Gernert, J., Span, R. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 93, 2016, 274-293

Ein neues Modell für gemischte Gashydrate konsistent zu vielparametrischen Zustandsgleichungen relevant für CCS

*Sebastian Hielscher¹, Benedikt Semrau¹, Andreas Jäger², Václav Vinš³, Cornelia
Breitkopf² und Roland Span¹*

¹*LS. f. Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum*

²*Professur f. Technische Thermodynamik, TU Dresden, 01069 Dresden*

³*Institute of Thermomechanics of the CAS, 182 00 Prague*

Gashydrate sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten für industrielle Anwendungen. Neben dem Transport von Erdgasen oder Öl durch Pipelines, bei welchem eine Bildung von Gashydraten und somit eine Verstopfung der Pipeline zu vermeiden ist, gibt es ein großes Interesse die Stoffeigenschaften und das Phasenverhalten von Hydraten bei der Verflüssigung von Erdgasen, bei der CO₂-Abscheidung und Sequestrierung in Lagerstätten und bei Methan- und Ethan-Hydraten auf dem Meeresgrund oder in Permafrostböden als potentielle Energiequelle zu verstehen. In dieser Arbeit wird ein Modell für gemischte Gashydrate (Gemische von Wasser mit mehr als einem Hydratformer) vorgestellt. Mit diesem Modell können Dreiphasengleichgewichtsdaten bis zu hohen Drücken wiedergegeben werden, bei welchen einige Gastmoleküle bekannt sind Kavitäten doppelt zu belegen. Das neue Modell nutzt eine prädiktive lineare Mischungsregel für das Hydratvolumen, für welche keine Parameter angepasst werden müssen. Dies ist für eine mögliche Erweiterung auf weitere Hydratformer von Vorteil.

Es werden Vergleiche zu experimentellen Daten für verschiedene Gemische vorgestellt, die für die vorgesehene Anwendung relevant sind. Der Einfluss von doppelt belegten Hydratkäfigen und die verbesserte Wiedergabe experimenteller Phasengleichgewichtsdaten bei Drücken, bei welchen Doppelkäfigbelegung auftritt, werden für Argon, Sauerstoff, Stickstoff und Luft gezeigt.

Des Weiteren ist aus der Literatur bekannt, dass reine Gastkomponenten, die eine bestimmte Struktur bilden, eine weitere Hydratmodifikation bilden können, wenn sie im Gemisch vorliegen [1,2]. Ein Algorithmus zur Berechnung der stabilen Hydratstruktur wurde in TREND 3.0 [3] integriert und wird in der kommenden Version verfügbar gemacht. Die Ergebnisse werden mit experimentellen Messungen verglichen.

[1] J. Shu, X. Chen, I.-M. Chou, W. Yang, J. Hu, R.J. Hemley, H. Mao, Geosci. Front. 2 (2011) 93–100.

[2] P. Babu, T. Yang, H.P. Veluswamy, R. Kumar, P. Linga, J. Chem. Thermodyn. 61 (2013) 58–63.

[3] R. Span, T. Eckermann, S. Herrig, S. Hielscher, A. Jäger, M. Thol, (2016).

Reaction Monitoring with Different Rapid-Mixing NMR Setups

Richard Behrens¹, Erik von Harbou¹, Hans Hasse¹, Ariana Jones², Guy Lloyd-Jones²

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), TU Kaiserslautern (DE),

²Lloyd-Jones Research Group, The University of Edinburgh (GB)

NMR spectroscopy is a valuable method for monitoring reaction kinetics. Recently, NMR setups based on the rapid-mixing technology were developed to facilitate *in-situ* measurements of fast reactions.

At Technische Universität Kaiserslautern a liquid-thermostatted flow NMR probe with a built-in micro-mixer was developed and successfully applied in studies of different reaction systems. First quantitative results can be obtained with this probe about two seconds after the initialization of the reaction. It is interesting to compare kinetic data obtained with that probe with data obtained in independent studies. Unfortunately such data is scarce in the literature, so that comparisons were only possible with data on comparatively slow reactions or with extrapolated data.

In the group of Prof. Lloyd-Jones at The University of Edinburgh recently a NMR setup called InsightXpress was developed. The InsightXpress is an insert for standard NMR probes with a NMR flow cell in the form of an NMR tube. A micro-mixer is installed directly on top of the NMR flow cell. First quantitative results can be obtained less than one second after the initialization of the reaction.

A research stay of R. Behrens funded by the ProcessNet Group Chemical Reaction Technology at The University of Edinburgh was used to carry out studies with the InsightXpress equipment on systems which had previously been studied with the equipment developed at Technische Universität Kaiserslautern. By studying different types of reactions with both setups information was gained on the range of application and the accuracy of both setups. At the same time, reference reactions were identified which can be used in the future for testing other NMR setups.

Modellprädiktive Regelung von Gebäudeenergiesystemen mit Luft/Wasser-Wärmepumpe und elektrischem sowie thermischem Energiespeicher

*Sebastian Kuboth, Florian Heberle, Andreas König-Haagen, Dieter Brüggemann,
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT),
Zentrum für Energietechnik (ZET), Universität Bayreuth*

Die Bereitstellung von Wärme und Kälte zur Klimatisierung von Gebäuden hat großen Anteil am deutschen Endenergiebedarf. Seit dem Jahr 2017 liegt deshalb ein Gesetz zur Einsparung von Energie und der Nutzung erneuerbarer Energien zur Wärme- und Kälteerzeugung in Gebäuden vor. Bei Wohnhäusern ist dabei insbesondere eine kombinierte Nutzung von Wärmepumpen und Photovoltaikstrom zur Deckung der thermischen Last interessant. Um die zeitliche Diskrepanz aus Verfügbarkeit der elektrischen Energie und dem Wärmebedarf zu umgehen, sind jedoch fortschrittlichere Regelungsverfahren nötig, als die bislang meist für Heizungssysteme verwendeten PID-Regler. Eine vielversprechende Möglichkeit ist die modellprädiktive Regelung, die mit Hilfe eines vereinfachten Systemmodells, Wetter- und Lastprognosen sowie mathematischen Optimierungsalgorithmen eine möglichst effiziente Betriebsweise des Systems umsetzt. Zur Analyse des Potentials der Regelungsmethode werden dynamische Simulationen in Matlab Simulink durchgeführt. Das Simulationsmodell beinhaltet dabei ein Einfamiliengebäude mit Luft/Wasser-Wärmepumpen-Heizungssystem, ein 5-Parameter PV-Modell und thermische sowie einen elektrischen Energiespeicher. Zusätzlich wurde ein Zustandsraummodell des Systems entwickelt, welches in Kombination mit nichtlinearen Optimierungsalgorithmen die Leistung der Wärmepumpe, die Lade- und Entladeleistung der Batterie und ein Stellventil zur alternativen Trinkwarmwasserbereitung regelt. Ein erster Vergleich zwischen konventionellen Reglern und dem modellprädiktiven Verfahren zeigt, dass laufende Betriebskosten um ca. 10 % reduziert werden können. Dabei kann eine Senkung des elektrischen Energiebedarfs der Wärmepumpe, eine Erhöhung des PV-Eigenverbrauchs wie auch eine Senkung von PV-Abregelungsverlusten erreicht werden. Zudem entfällt die Notwendigkeit einer elektrischen Zusatzheizung, da die thermischen Energiespeicher sowie das Gebäude frühzeitig vorgeheizt werden können und Lastspitzen somit minimiert werden.

Modellbildung und experimentelle Verifikation für die Quellung von Polymerverkapselungen bei Mechatronikkomponenten

P. Krenn¹, G. Kaufmann¹, P. Zimmermann¹, T. Zeiner¹, M. Fischlschweiger²

¹⁾ *Graz University of Technology (Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology), Graz, Österreich;*

²⁾ *Ottronic Regeltechnik GmbH, Zeltweg, Österreich;*

Zur Verkapselung und Funktionsintegration von Mechatronikkomponenten werden in Anwendungsgebieten wie Medizin- oder Fahrzeugtechnik duroplastische und thermoplastische Polymere verwendet. Eine essentielle Eigenschaft der Polymerverkapselung ist es, eine Diffusion von Fluiden an die Mechatronikkomponenten zu verhindern. Dies gilt sowohl für die Sterilisation in Sattedampf im Bereich der Medizintechnik, als auch für einen Kontakt mit Flüssigkeiten in diversen Einsatzgebieten, wie beispielsweise der Fahrzeugtechnik. Das Ziel dieses Projektes ist es, die notwendige Verkapselungsschichtdicke in Abhängigkeit spezifischer Randbedingungen wie Druck, Temperatur und Einwirkzeit zu berechnen.

Als erster Schritt wird das Quellungsverhalten modelliert. Hierzu wird als Ansatz zunächst die PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory) Zustandsgleichung verwendet [1]. Um die PC-SAFT Zustandsgleichung für die Modellierung der Quellung des Polymernetzwerkes anzuwenden, wird diese mit einem Netzwerkterm kombiniert. Als erster Ansatz wird der Netzwerkterm von Miao et al. [2] verwendet, welcher bereits erfolgreich für Hydrogele von Arndt und Sadowski [3] in PC-SAFT implementiert wurde.

Die Modellparameter sollen durch Quellung in mehreren Lösungsmitteln ermittelt werden. Die Quellung wird dabei über die Massenzunahme der Polymere bestimmt. Hier werden erste Ergebnisse dieses Projektes vorgestellt.

- [1] J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1244–1260.
- [2] B. Miao, T.A. Vilgis, S. Poggendorf, G. Sadowski, Macromol. Theory Simulations 19 (2010) 414–420.
- [3] M.C. Arndt, G. Sadowski, Macromolecules 45 (2012) 6686–6696.

Optimizing Lennard-Jones parameters by coupling nano- and macro- scale target data using user-guided numerical algorithms

Robin Strickstock¹, Marco Hülsmann^{1,2}, Dirk Reith^{1,3}, Karl Kirschner^{1,2}

¹Bonn-Rhein-Sieg University of Applied Sciences (H-BRS), Department of Electrical Engineering, Mechanical Engineering and Technical Journalism, Grantham-Allee 20, 53757 Sankt Augustin; ²Bonn-Rhein-Sieg University of Applied Sciences (H-BRS), Department of Computer Science, Grantham-Allee 20, 53757 Sankt Augustin

³Fraunhofer Institute for Algorithms and Scientific Computing (SCAI), Schloss Birlinghoven, 53757 Sankt Augustin

In this presentation we show a new approach for optimizing force-field parameters. Our example parameter set consists of the Lennard-Jones parameters of octane. The new aspect concerns the target data the parameters are fitted to. It is composed of nano- and macroscale target properties (i.e. relative conformational energies, calculated by Kirschner et al. [1] and bulk-phase density, respectively). For this purpose, an existing optimization workflow for force-field parameters called Gradient-based Optimization Workflow (GROW) [2] is extended. It is an user-guided optimization tool that uses numerical, gradient-based methods to optimize force-field parameters towards target properties. So far GROW was able to handle different types of target data, but in \textit{separated} optimizations. The extension enables GROW to handle multiple types of target properties (i.e. nano- and macroscale properties), simultaneously. We show the evaluation results of the newly implemented feature by optimizing the Lennard-Jones parameters for octane. They are fitted to the bulk-phase density (i.e. an experimental, macroscopic property) and relative conformational energies (i.e. a nanoscopic, quantum mechanical property). The optimized parameters and simulation results based on the new mixed-scale optimization are compared to published parameters and their corresponding simulation results. The latter were optimized towards the density, but not with regards to the relative conformational energies. The comparison shows a significantly increased accuracy for the reproduction of the relative conformational energies, at light cost in the accuracy of the density. Furthermore, the reproducibility of the optimization is evaluated via multiple optimizations with the same initial and boundary conditions applied. Those optimizations yield parameters and results with a very small standard deviation representing a mathematically robust optimization algorithm.

References

- [1] Karl N. Kirschner, Wolfgang Heiden and Dirk Reith. Relative electronic and free energies of octane's unique confirmations. *Molecular Physics*, 115(9-12):1155-1165, 2017.
- [2] Marco Hülsmann, Thorsten Ködderman, Jadran Vrabec and Dirk Reith. Grow: A gradient-based optimization workflow for the automated development of molecular models. *Computer Physics Communications*, 181(3):499-513, 2010.

Vorhersage des Flüssig-Flüssig Gleichgewichtes von Ionischen Flüssigkeiten und Wasser bzw. organischen Lösungsmitteln

Mark Bülow¹, Sergey P. Verevkin², Christoph Held¹

¹ *Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Dortmund, Dortmund*

² *Abteilung Physikalische Chemie, Universität Rostock, Rostock*

Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids, ILs) sind seit einiger Zeit als Alternative zu klassischen Lösungsmitteln in den Fokus der Industrie und Forschung getreten. Die Vielzahl an synthetisierbaren ILs legt die Verwendung von prädiktiven Methoden zur Auswahl passender Ausgangsstoffe nahe. Eine dieser Methoden ist die ePC-SAFT Zustandsgleichung, welche schon erfolgreich für mehrere Anwendungen mit ILs genutzt wurde [1,2]. Da ILs bspw. als Reaktionsmedium oder als Extraktionsmittel im Downstream Prozess Verwendung finden können, ist die Beschreibung des Flüssig-Flüssig Gleichgewichtes (LLEs) essenziell und steht deshalb im Mittelpunkt dieser Arbeit. ePC-SAFT wurde für die Vorhersage der LLEs mit typischen organischen Lösungsmitteln (LSM) sowie mit Wasser verwendet.

Das Ziel dieser Arbeit war es, solche LLEs quantitativ mit ePC-SAFT vorherzusagen. Dazu hebt sich diese Arbeit in zwei Strategien von bisherigen Arbeiten ab:

- 1) Für die Modellierung von Mischungen mit ILs hat sich gezeigt, dass Ion-Ion Wechselwirkungen mithilfe der Debye-Hückel Theorie gut beschrieben werden können [1]. Einer der wichtigsten Parameter dabei die dielektrische Konstante, deren Konzentrationsabhängigkeit bislang nicht berücksichtigt wurde. In dieser Arbeit wird verglichen, inwieweit eine Konzentrationsabhängigkeit der dielektrischen Konstante zu Verbesserung von ePC-SAFT Vorhersagen von LLEs IL+Wasser und IL+LSM gegenüber dem klassischen Ansatz führt.
- 2) Für die Bestimmung der Reinstoffparameter von IL-Ionen wurden bisher experimentelle Flüssigdichten von ILs verwendet. In dieser Arbeit werden nun neue Dampfdruckdaten für ILs vorgestellt. Darauf basierend wird in dieser Arbeit verglichen, wie gut sich ePC-SAFT Vorhersagen von LLEs IL+Wasser und IL+LSM durch diese neue Parametrisierung der IL-Ionen Reinstoffparameter verbessern lassen.

[1] Ji, X.; Held, C.; Sadowski, G.; Fluid Phase Equilibria 335 (2012) 64-73

[2] Klauke, K.; Zaitsau, D.H.; Bülow, M.; He, L.; Klopotoski, M.; Knedel, T.; Barthel, J.; Held, C.; Verevkin, S.P.; Janiak, C.; Dalton Transactions 47 (2018) 5083-5097

Langzeittests zu den Auswirkungen von Bioethanol als Ottokraftstoffadditiv auf Kraftstoffdampfrückhaltesysteme (KDRS)

M.U. Göbel, J.U. Keller, I. Schmitz, T. Seeger

*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (TTS), Universität Siegen, 57076 Siegen,
Germany*

K. Meller, S. Schlüter, E. Schieferstein

Fraunhofer Institut UMSICHT, 46047 Oberhausen, Germany

Die Aufgabe sogenannter »Kraftstoffdampfrückhaltesysteme (KDRS)« in Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotoren ist es, das Entweichen flüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOCs) aus den Fahrzeugtanks zu verhindern. Die EU-Biokraftstoffrichtlinie sieht vor, dass bis zum Jahr 2020 nahezu 10 % aller fossilen Kraftstoffe im Verkehr (Benzin und Diesel) durch Biokraftstoffe ersetzt werden.

Für die bisher in KDRS eingesetzte Aktivkohle (AK) ist es aber ungeklärt, ob durch ethanolhaltige Kraftstoffdämpfe bei einer Regeneration mit feuchter Spülluft im langjährigen Betrieb des Filters der Wasserdampf der Spülluft kumulierend adsorbiert wird. Das könnte die Funktionsfähigkeit des AK-Filters hinsichtlich seiner Aufnahmekapazität für Kraftstoffdämpfe beeinträchtigen. Somit ist eine Untersuchung der Aktivkohle auf ihre Eignung zur Adsorption von Bioethanol-Kraftstoffdämpfen über lange Zeiträume und unter realitätsnahen Bedingungen notwendig. Dazu ist eine gezielte Alterung der Aktivkohleproben mittels ethanolhaltigem Kraftstoff unter Messung der Durchbruchkurven, sowie der genauen Zusammensetzung der Dampfphase erforderlich.

Zu diesem Zweck wurde eine automatisierte Apparatur mit integriertem RAMAN-Detektor entwickelt. Mit dieser Technikumsanlage werden AK-Proben über verschieden lange Zeiträume gemäß Annex I der „Regulation (EC) No 692/2008“ „Determination of evaporative emissions“ zyklisch mit VOCs beaufschlagt und mit feuchter Luft regeneriert. Die Anlage wird vorgestellt und erste Ergebnisse präsentiert.

Danksagung

Gefördert durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) unter dem Förderkennzeichen 22403115 aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages. Projektträger ist die Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe (FNR).

Interfacial mass transfer of different target components in liquid-liquid extraction systems

R. Nagl, J. Alonso-Collada Aza, P. Zimmermann, T. Zeiner

Graz University of Technology, Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology, Graz, Austria

The interfacial mass transfer is an essential factor for the design of separation processes in the chemical and pharmaceutical industry. To properly understand and predict the mass transfer in liquid-liquid extraction systems, the interfacial properties of the liquid phases have to be studied.

In this work we examine the influence of the target component on interfacial properties and interfacial mass transport in ternary liquid-liquid extraction systems. For this purpose a well-documented test system for liquid-liquid extraction processes, namely H₂O/Acetone/Toluene, is chosen as reference system [1]. Here the target component, acetone, is replaced by ethanol. Ethanol is similar to acetone in size and is soluble in toluene as well as in water, but its polarity is significantly higher. Here we can compare how the interfacial properties and the equilibration time are changed. At first the liquid-liquid equilibrium of the H₂O/Ethanol/Toluene is measured. Further, the interfacial tension is determined by the spinning drop method. Both thermodynamic properties determine the mass transfer across the interface. Afterwards, the mass transfer experiments are conducted in a Nitsch cell. By comparison of the results with previously conducted mass transfer experiments with acetone as the target component [2] the influence of the different target components on the mass transfer can be estimated.

These experimental results can be used to model the interfacial mass transport applying the Density Gradient Theory (DGT) [3] coupled with Koningsveld-Kleintjens (KK) model as a g^E -Model [4]. So the influence of the different enrichment of the target components on the mass transfer can be discussed.

- [1] T. Misek, R. Berger, J. Schröter, (1985).
- [2] K.F. Kruber, M. Krapoth, T. Zeiner, Fluid Phase Equilib. 440 (2017) 54–63.
- [3] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, J.Chem.Phys. 28 (1958) 258–267.
- [4] R. Koningsveld, L.A. Kleintjens, Macromolecules 4 (1971) 637–641.

Cononsolvency of poly-N-isopropylacrylamide microgels in water-methanol mixtures: Insights from microfluidic studies

Katja Nothdurft¹, David Müller², Thorsten Brands², André Bardow², Walter Richtering¹

¹ Institute of Physical Chemistry, RWTH Aachen University, 52056 Aachen, Germany

² Institute for Technical Thermodynamics, RWTH Aachen University, 52062 Aachen, Germany

Crosslinked poly-N-isopropylacrylamide (pNIPAM) microgels adapt to their environment by a unique transition from a flexible, swollen macromolecular network to a colloidal particle. pNIPAM microgels are swollen in both, pure water and pure methanol (MeOH). However, a drastic volume loss is observed in mixture of water/MeOH over a wide composition range (0.17 – 0.4 mol% MeOH). This effect is referred to as cononsolvency. Cononsolvency couples the volume phase transition to the transport of the cosolvent into the polymeric network. Hence, the mechanism is fundamentally different from a temperature-dependent collapse. So far, the mechanisms underlying cononsolvency have not been fully elucidated.

To obtain insights on cononsolvency, microfluidics was employed to synthesize and study with pNIPAM microgels. Both equilibrium states and the volume change kinetics were studied. In equilibrium, confocal Raman spectroscopy was applied to capture spatially resolved spectra. From these spectra, the solvent composition within the polymer network can be compared to its surrounding. For the volume change kinetics, we followed the dynamics of the cononsolvency transition of pNIPAM microgels. To this end, a solvent jump from pure water to a 20 mol% MeOH/water mixture was conducted within a microfluidic channel. The dynamic response of the microgel was investigated by optical microscopy, confocal fluorescence microscopy and confocal Raman spectroscopy. The composition of the continuously changing solvent mixture was quantified by spectral analysis of the time-resolved Raman spectra using indirect hard modelling.

The developed experimental toolbox and data provide unique detailed insights into the volume phase transition due to cononsolvency.

Thermodynamische Modellierung von eutektischen Gemischen als Phasenwechselmaterialien für Latentwärmespeicher

Sebastian Pinnau, Constantino Grau Turuelo, Cornelia Breitkopf

Technische Universität Dresden, Dresden/Deutschland

Der Einsatz von thermischen Energiespeichern bietet große Potentiale zur Erhöhung der Effizienz von Energieversorgungsanlagen sowie zur Integration erneuerbarer Energien. Latentwärme- und Kältespeicher ermöglichen dabei durch die Nutzung von fest-flüssig Phasenumwandlungen hohe Speicherdichten. Es wird aber für jeden Anwendungsfall ein Phasenwechselmaterial (PCM) mit optimaler Schmelztemperatur benötigt. Die Verfügbarkeit von Reinstoffen mit passenden Eigenschaften ist stark limitiert. Eine größere Bandbreite an potentiellen PCM kann aber durch die Nutzung von eutektischen Gemischen bereitgestellt werden. Im Verbundprojekt „PCM-Screening“ sollen mittels thermodynamischer Modellierung neue eutektische Systeme auf der Basis von anorganischen Salzen und Salzhydraten für die Nutzung als PCM gefunden und in einer Datenbank verfügbar gemacht werden.

Dafür werden thermodynamische Daten aus der Literatur zusammengestellt und auf Konsistenz geprüft. Ergänzend werden für verschiedene Salzhydrate kalorimetrische Messungen zur Bestimmung von Wärmekapazitäten, Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien durchgeführt. Diese Daten bilden die Grundlage zur Modellierung der fest-flüssig Phasengleichgewichte. Die Beschreibung der Schmelze als wässrige Salzlösung erfolgt dabei mit verschiedenen g^E -Modellen wie den Pitzer-Gleichungen und Extended UNIQUAC. In dieser Arbeit werden Ergebnisse für die Modellierung der Systeme $\text{MgSO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ als ausgewählte Referenzsysteme vorgestellt. Es erfolgen ein Vergleich der berechneten Phasendiagramme mit experimentellen Daten aus der Literatur und eine Evaluierung zur Anwendbarkeit der Modelle für das Screening.



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Interfacial Tension and Viscosity of Liquid-Liquid Systems by Surface Light Scattering (SLS)

Tobias Klein, Tobias Prucker, Thomas M. Koller, and Andreas P. Fröba

Institute of Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP),

Department of Chemical and Biological Engineering (CBI) and

Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT),

Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nürnberg (FAU), Erlangen, Germany

Liquid-liquid systems consisting of two separated immiscible phases can be found in many fields of chemical and energy engineering such as extraction or homogeneous catalysis. For the modeling of liquid-liquid systems in process engineering, accurate and detailed knowledge on thermophysical properties including interfacial tension and viscosity is necessary. These properties are reflected by many dimensionless numbers of heat, mass, and momentum transfer. Besides its relevance in process engineering, the interfacial tension also influences wetting, hydrodynamics, and the stability of emulsions. The reliable experimental determination of interfacial tension for liquid-liquid systems is challenging due to the often relatively low or even vanishing absolute values.

In the present contribution, we demonstrate that surface light scattering (SLS) allows for a simultaneous determination of interfacial tension and viscosity of liquid-liquid systems. This quasi-primary method for the determination of viscosity studies the dynamics of microscopic fluctuations at phase boundaries in macroscopic thermodynamic equilibrium and is based on rigorous working equations without any need for a calibration procedure. By the SLS technique which has been established at AOT-TP and successfully applied in the last two decades for the investigation of viscosity and surface tension of various types of vapor-liquid systems, we could prove recently that the technique can also be used for an accurate study of liquid-liquid systems. For the systems methanol/*n*-decane and methanol/*n*-dodecane at saturation conditions, absolute data for the dynamic viscosity of the two liquid phases and for the liquid-liquid interfacial tension with values in the order of $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ could be accessed with total measurement uncertainties ($k = 2$) down to 2%. The measured data can serve to stimulate the further development of theoretical approaches for the description of interfacial tension and viscosity of liquid-liquid systems.

Development of a Shadowgraph Including a Guarded Soret Cell for the Determination of Multiple Transport Properties

*Wenchang Wu, Michael H. Rausch, Cédric Giraudet, and Andreas P. Fröba
Institute of Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP),
Department of Chemical and Biological Engineering (CBI) and
Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT),
Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nürnberg (FAU), Erlangen, Germany*

At present, the development of an experimental database for Soret coefficients at conditions relevant for technical applications is restricted especially by the difficult design of advection-free experiments at high temperatures and pressures.

To overcome this obstacle, we present the construction and operating procedure of a shadowgraph combined with a guarded Soret cell for measuring multiple transport properties of fluid mixtures under steady state conditions. The latter include a stationary temperature gradient resulting in a stationary concentration gradient. In the newly developed setup, thermal and mutual diffusivities, Soret coefficient, and viscosity are accessible over a wide temperature and pressure range up to 573 K and 50 MPa. The Soret cell hosts a fluid layer with a thickness of 6 mm sealed in an annulus by two parallel sapphire windows and O-rings. The temperatures at the upper and lower fluid boundaries are measured by four thermocouples and controlled by resistance heating embedded in two annuli made of brass. The latter components are in thermal contact with the outer side of the windows. The dimensions of the sample cell have been optimized with the help of finite element simulations to adjust one-dimensional gradients along the entire optical access. The sample is guarded by different measures to minimize parasitic heat flows to or from the ambience in order to prevent perturbation of the gradients in the fluid layer. With the help of a levelling system, the gradients are aligned parallel to the gravity field. When steady state is reached, series of images of the shadow of a collimated low coherence light beam passing through the optical access are acquired with a high speed camera. The image intensity distributions map the refractive index fluctuations and are analyzed with the differential dynamic algorithm to retrieve their structure function. By the analysis of the temporal correlation function for fluctuations with wavelengths ranging between 7 μm and 2 cm, the mentioned properties can be derived. The functionality of the apparatus was confirmed with the help of reference systems.

Lösungsmittelleffekte bei einer Ruthenium-katalysierten Ringschlussreaktion in einer oberflächenmodifizierten β -Cristobalit-Mesopore

Hamzeh Kraus¹, Julia Rybka², Ulrich Tallarek², Niels Hansen¹

¹ *Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik,
Universität Stuttgart, D-70569 Stuttgart, Deutschland*

² *Philipps-Universität Marburg, D-35032 Marburg, Deutschland*

Das Verhalten von Lösungsmittelmolekülen in Mesoporen ist von großem Interesse für viele Prozesse, wie der Katalyse, Adsorption und der Chromatographie. Mittels molekulardynamischer (MD) Simulationen kann ein detailliertes Bild der Verteilung und Dynamik von Molekülen an Fest-Flüssig-Grenzflächen auf molekularer Ebene erhalten werden. So konnten Simulationen in alkyl-modifizierten Silica-Poren zeigen, dass Moleküle an der Oberfläche dieser Poren schneller diffundieren können als in der entsprechenden Lösungsmittelzusammensetzung im Zentrum der Pore [1].

In dieser Arbeit wird der Einfluss des Confinements und des Porendurchmessers auf Produktivität und Selektivität bei der Ringschlussreaktion von Dec-9-en-1-yl undec-10-enoate an dem Ruthenium-Zentrum eines Grubbs-Hoveyda Katalysators mittels MD untersucht. Dabei wird eine zylindrische, mit Epoxidgruppen modifizierte β -Cristobalit-Modelpore bei verschiedenen Zusammensetzungen der fluiden Phase bestehend aus Edukten, Produkten und Lösungsmittelmolekülen betrachtet. Die Analyse von Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Molekülgruppen und der Ausrichtung des Katalysators zeigen den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel.

Referenzen

- [1] Rybka, J., Hölzel, A., Tallarek, U. (2017). Surface Diffusion of Aromatic Hydrocarbon Analytes in Reversed-Phase Liquid Chromatography. *J. Phys. Chem. C*, 121, 17907-17920.

Thermodynamische Analyse eines neuartigen A-CAES Anlagenkonzepts unter besonderer Berücksichtigung der Interaktion von Turbo- und Kolbenmaschinen

Markus Hadam, Marcus Budt

*Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Osterfelder Str. 3, 46047 Oberhausen/Deutschland*

Adiabate Druckluftenergiespeicher (A-CAES) gelten im Zuge der Energiewende als vielversprechende Technologie zur Integration des steigenden Anteils fluktuierender erneuerbarer Energien in das Stromnetz. Bisher entwickelte Anlagenkonzepte weisen jedoch ähnlich hohe Investitionskosten wie Pumpspeicherkraftwerke auf und sind i. d. R. auf spezielle Standortbedingungen angewiesen.

Im Rahmen des durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie geförderten Verbundvorhabens » KompEX LTA-CAES modular « wird daher ein A-CAES Anlagenkonzept erforscht, welches auf vier neuartigen Ansätzen zur Überwindung der bisherigen Hemmnisse basiert. Ein modularer Aufbau soll die Stückzahlkosten durch dann mögliche Serienfertigung senken, niedrige Speichertemperaturen ermöglichen kurze Anfahrzeiten und damit die Teilnahme an lukrativen Strommärkten. Zur Senkung der Investitionskosten werden mit Pumpturbinen vergleichbare, umkehrbar betreibbare Maschinensätze entwickelt und durch eine Kombination von Turbo- und Kolbenmaschinen wird eine hohe Anpassungsfähigkeit an unterschiedlichste Druckluftspeichervolumen generiert.

Zur thermodynamischen Analyse dieser neuen Anlagenverschaltung wird eine in abgeschlossenen Vorarbeiten entwickelte Modelica-Modellkomponentenbibliothek weiterentwickelt, um dynamische Gesamtanlagensimulationen unter Berücksichtigung realer Stoffdaten feuchter Luft durchführen zu können. Mit Hilfe des Anlagenmodells sollen thermodynamische Effekte, insbesondere in Bezug auf die Interaktion von Turbo- und Kolbenmaschinen, untersucht werden. Perspektivisch sollen eine Auslegungsmethodik entwickelt und für den Betrieb notwendige regelungstechnische Maßnahmen identifiziert werden.

Mit diesem Posterbeitrag sollen der aktuelle Stand des Gesamtanlagenmodells und erste Simulationsergebnisse vorgestellt werden.

Kaffee Kochen mit kaltem Kaffee?

Zum Potenzial der Adsorptionswärmetransformation

Mirko Engelpracht^a, Stefan Graf^a, André Bardow^{a,b}

^aLehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University

^bInstitut für Energie- und Klimaforschung (IEK-10), Forschungszentrum Jülich

Etwa 50% des europäischen Energieverbrauchs dient der Bereitstellung von Wärme, hiervon entfallen allein 27% auf die industrielle Wärmebereitstellung zwischen 100°C und 400°C. Gleichzeitig fallen große Mengen industrieller Abwärme an, allerdings häufig auf Temperaturen unterhalb von 100°C, sodass sie nicht direkt nutzbar sind.

Um die anfallende Abwärme nutzbar zu machen, kann diese exergetisch durch Wärmetransformation aufgewertet werden. Dazu eignen sich insbesondere Adsorptionswärmetransformatoren (AWT), da diese umweltfreundliche Stoffpaare besitzen und im Gegensatz zu Kompressionswärmetransformatoren lediglich thermische Energie als Antrieb benötigen.

In experimentellen Untersuchungen eines AWT wurde bereits demonstriert, dass Wärme von 3°C auf 35°C aufgewertet werden kann [1]. Mit statischen Modellen eines AWT wurde gezeigt, dass Wärme von 80°C auf 120°C aufgewertet werden kann [2]. Dabei wurde insbesondere der Einfluss von Prozesstemperaturen auf die Leistungszahl (COP) herausgearbeitet. Allerdings ist in der Praxis häufig die Leistungsdichte (SHP) ebenso kritisch. Die Leistung eines AWT limitieren maßgeblich Wärme- und Stofftransportwiderstände, die daher für eine vollständige Bewertung von AWT berücksichtigt werden müssen.

Zur Quantifizierung von Leistungszahl COP und Leistungsdichte SHP wird in dieser Arbeit eine vollständige AWT-Anlage in der objektorientierten Programmiersprache Modelica dynamisch modelliert. Das Modell erfasst sowohl den Einfluss von Prozesstemperaturen und Zykluszeiten, als auch von Adsorberdesign und Stoffpaar auf den COP und SHP.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass ein AWT effizient Abwärme von 80°C auf 120°C aufwerten kann: Für das Stoffpaar AQSOA Z02/Wasser beträgt der erreichbare COP 20% und SHP 60 W/kg. Das entwickelte Simulationsmodell ermöglicht somit die detaillierte Analyse und Verbesserung von AWT.

[1] M.M. Tokarev, L.G. Gordeeva, A.D. Grekova, Y.I. Aristov *Appl Energ* 211 (2018) 136-145.

[2] A. Frazzica, B. Dawoud, R.E. Critoph *Heat Powered Cycles Conference*, Nottingham, UK (2016)

Pressure-accelerated dynamics – Reaktive molekulardynamische Untersuchung der Niedertemperaturverbrennung von Pentan bei hohen Drücken

L. Krep¹, W. A. Kopp¹, L. C. Kröger¹, M. Döntgen^{1,2}, K. Leonhard¹

¹*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen, Deutschland*

²*Molecular Science, Department of Chemistry, University of Helsinki, Finland*

Reaktive molekulardynamische (rMD) Simulationen bieten die Möglichkeit, ohne Vorwissen die zugrunde liegenden Reaktionsnetzwerke technischer Prozesse wie z. B. der Verbrennung neuer Brennstoffe *in-silico* zu charakterisieren. Eine der größten Herausforderungen auf dem Gebiet der rMD Simulationen ist die begrenzte simulierbare Zeitspanne von einigen Nanosekunden, die zur Analyse vieler Prozesse um mehrere Größenordnungen zu klein ist.

Hier wird am Beispiel von Pentan gezeigt, dass es durch die Wahl geeignet hoher Drücke und Temperaturen möglich ist, Reaktionen mit enthalpischen und entropischen Barrieren zu beschleunigen. Zu diesem Zweck wurden über 100 Simulationen mit dem ReaxFF-Force Field bei Drücken von 900 bis 3500 bar und Temperaturen von über 1000 K analysiert. Dabei wurden für die Niedertemperaturverbrennung charakteristische Reaktionen wie die Oxidation des Pentylnradikals und des Hydroperoxidpentylnradikals, die interne Wasserstoffabstraktion des Peroxidpentans sowie weitere sekundäre Nebenreaktionen beobachtet.

Damit rückt die molekulardynamische Untersuchung ganzer Verbrennungsmechanismen noch unbekannter Brennstoffe in erreichbare Nähe. Die beschriebene Methodik ist nicht nur auf die Niedertemperaturverbrennung beschränkt, sondern kann immer dann von Nutzen sein, wenn sich durch eine Erhöhung der Dichte entropische Barrieren verringern lassen.

Messung der Dichte und Schallgeschwindigkeit von wasserstoffhaltigen, binären Gasgemischen im Temperaturbereich von (250 bis 453) K bei Drücken bis 20 MPa

Christian Scholz, Alexander Maurer, Markus Richter, Roland Span

Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum, Germany

Bei der Systemintegration von erneuerbaren Energien kann eine zeitliche Flexibilisierung durch die Umwandlung von überschüssigem Strom zu Wasserstoff erreicht werden, der direkt ins Erdgasnetz eingespeist wird. Lokal und temporär können dadurch hohe Wasserstoffkonzentrationen auftreten.

In diesem Zusammenhang zeigte eine Überprüfung der verwendeten thermodynamischen Stoffdatenmodelle, dass für signifikant höhere Wasserstoffanteile u.a. ein besonderer Optimierungsbedarf für das binäre Stoffsystem ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) besteht. Für die Entwicklung genauer Fundamentalgleichungen für Gemische dienen genaue Messdaten für die Dichte und Schallgeschwindigkeit der jeweiligen Reinstoffe und binären Systeme als Basis. Deshalb wurden bei Temperaturen von (250 bis 453) K und Drücken bis zu 20 MPa genaue Dichte- und Schallgeschwindigkeitsmessungen an mehreren ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) Gasgemischen mit Wasserstoffkonzentrationen zwischen (0,05 und 0,75) durchgeführt. Die relative, kombinierte, erweiterte Messunsicherheit ($k = 2$) wird derzeit mit 0,15 % in der Dichte und 0,10 % in der Schallgeschwindigkeit abgeschätzt.

Für die Messungen der Dichte wurde das auf dem klassischen archimedischen Auftriebsprinzip basierende Ein-Senkkörper Verfahren in Verbindung mit einer Magnetschwebekupplung und einem wägetechnischen Kompensationsprinzip eingesetzt [1]. Die Schallgeschwindigkeit wurde mit zwei Kugelresonatoren bestimmt, wobei die gemessene Frequenz der vier niedrigsten radialen symmetrischen Resonanzmodi für Gase verwendet wurde. Der erste Resonator ist in einem separaten Druckbehälter angeordnet und wird über ein Flüssigkeitsbad thermostatisiert. Der zweite Resonator ist als Druckbehälter ausgelegt und wird über eine mehrstufige Schirmung elektrisch beheizt.

Der Posterbeitrag umfasst die Präsentation der Apparaturen und Messverfahren sowie die erzielten Messergebnisse. Die generierten (p, ρ, T, x) und (p, c, T, x) Datensätze werden außerdem mit der GERG-2008 Zustandsgleichung [2] verglichen.

Literatur

- [1] Wegge, R. (2016): Thermodynamic Properties of the (Argon + Carbon Dioxide) System: Instrument Development and Measurements of Density and Speed of Sound. Dissertation, Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2016.
- [2] Kunz, O., Wagner, W. The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: An expansion of GERG-2004. J. Chem. Eng. Data 57 (2012), 3032-3091.

Raman Spectroscopy for the Investigation of Solvation under Confinement

Gregor Lipinski (1), Kwanghee Jeong (2), Paul Stanwix (2), Marcus Petermann (1),

Eric May (2), Markus Richter (1)

(1) Ruhr-Universität Bochum, Bochum/Germany

(2) The University of Western Australia, Perth/Australia

Raman spectroscopy is a non-invasive measurement technique that has a broad variety of applications, including the compositional analysis of fluid mixtures¹. In combination with a microscope, it can be used to investigate sorption phenomena in porous media on a quantitative and semi-quantitative level. This can be utilized for investigations of gas separation and purification processes, which is a fundamental but also application-oriented contribution to solvation science. Ionogels are three-dimensional polymer networks consisting of an ionic liquid and an aerogel². The possibility to employ different tailor-made ionic liquids in the synthesis of the ionogel makes them highly tunable selective materials with a large surface area. This makes them ideally suited to the development of improved and novel gas separation processes. Against this background, the separation performance of three silica-based imidazolium ionogels was investigated using an equimolar H₂ + CO₂ gas mixture to shed light on sorption processes and solvation in a confined environment. To realize the isothermal experiments at a temperature of 293.15 K, a custom made high-pressure cell was used in connection with a Raman microscope. Pressures up to 50 bar were applied during the investigations. Here we present first results that show some characteristic differences of the three ionogels under study in terms of their gas separation performance. The results also provide insights into the distribution of CO₂ and H₂ within the ionogel during sorption process.

References

1. J. Kiefer, *Energies* 8, 3165 (2015)
2. J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, *Chem. Soc. Rev.* 40, 907 (2011)

Taudichtemessung von fluiden Gemischen – Interpretation von Oberflächenphänomenen mittels Molekulardynamiksimulation

Christopher Tietz und Markus Richter

Ruhr-Universität Bochum, Bochum/Germany

Phasengleichgewichte von fluiden Gemischen spielen in zahlreichen wissenschaftlichen und industriellen Prozessen eine zentrale Rolle und sind daher ein wichtiger Bereich der thermodynamischen Stoffdatenforschung. Zur Optimierung bestehender Stoffdatenmodelle sind genaue Messdaten in der Nähe und entlang von Phasengrenzkurven erforderlich. Allerdings treten bei der Vermessung der Taulinie innerhalb einer Messapparatur typischerweise Oberflächenphänomene wie Adsorption und Kapillarkondensation auf, die eine Veränderung der Zusammensetzung verursachen und somit die Messwerte verfälschen. Im Rahmen unserer Emmy Noether-Gruppe haben wir bisher Dichtemessungen an binären Gemischen entlang von Isothermen durchgeführt, wobei Daten von niedrigen Drücken mit steigendem Druck bis hin zur Taulinie aufgenommen wurden. Die Ergebnisse lassen drei unterschiedliche Gebiete vermuten: (1) Adsorption bei hinreichendem Abstand zur Taulinie; (2) Kapillarkondensation bzw. Vorkondensation und Oberflächenbenetzung sowie (3) Kondensation in der Bulkphase. Wir nehmen an, dass der tatsächliche Taupunkt innerhalb des zweiten Gebietes liegt. Derzeit werden weitere, gezielte Dichtemessungen durchgeführt, um die genannten Effekte besser zu verstehen. Das übergeordnete Ziel ist es, ein empirisches Modell zu entwickeln, das die verfälschenden Auswirkungen von Oberflächenphänomenen insofern berücksichtigt, dass die Messergebnisse korrigiert werden können. An dieser Stelle erwarten wir von der Molekulardynamiksimulation einen wichtigen Beitrag für das qualitative Verständnis der Sorptionseffekte auf atomistischer Ebene. Dies wird uns voraussichtlich dabei helfen, den tatsächlichen Taupunkt zu identifizieren. Zudem wird auf Basis der Oberflächenselektivität eine Vorhersage zur Veränderung der Zusammensetzung der Bulkphase ermöglicht. Für diese Untersuchungen wurden zunächst verschiedene vereinfachte Systeme modelliert, die es möglich machen, den Einfluss der verschiedenen Phänomene besser voneinander abzugrenzen und zu quantifizieren. Unser Posterbeitrag veranschaulicht die ersten Simulationsergebnisse.

Thermodynamic Property Measurements of (Hydrogen + Carbon Dioxide) Mixtures using a Microwave Re-entrant Cavity Resonator

Gergana Tsankova (1), Yvonne Leusmann (1), Eric May (2), Roland Span (1),

Markus Richter (1)

(1) Ruhr-Universität Bochum, Bochum/Germany

The University of Western Australia, Perth/Australia

For efficient and safe design as well as operation of processes within the CCS chain (Carbon Capture and Storage), reliable knowledge of the thermodynamic properties of gas mixtures rich in carbon dioxide is essential. With this background, we present results of our ongoing research, which aims to experimentally determine dew points, dielectric permittivities and molar densities of binary mixtures containing carbon dioxide using a microwave re-entrant cavity resonator. Dew point measurements on two (hydrogen + carbon dioxide) mixtures with carbon dioxide mole fractions of (0.95 and 0.75) were carried out over the temperature range from (250 to 294) K with pressures up to 7 MPa. The expanded uncertainty ($k = 2$) in the measured dew point temperature is between (0.033 and 0.131) K and from (0.0086 to 0.0297) MPa for the dew point pressure. The experimental dew point temperatures and pressures had relative deviations from values calculated with the GERG-2008 equation of state of Kunz and Wagner¹ of up to 0.1% and 2.5%, respectively. For the same two binary gas mixtures, dielectric permittivities were measured at $T = (273.06, 293.05 \text{ and } 313.18)$ K and pressures up to 8.1 MPa. In this temperature range, further measurements were taken in the vicinity of the dew line (approximately 2.5 K away from the phase boundary). The measured dielectric permittivities were used to determine mixture molar densities using the method developed by Tsankova et al.². Based on a comparison of the densities determined from the dielectric permittivity measurements with accurate reference data measured using a two-sinker magnetic-suspension densimeter³, the relative expanded combined uncertainty ($k = 1.73$) in the density data determined in this work was estimated to be 0.3%. The new density data deviate from values predicted using the GERG-2008 equation of state by less than -1.0% .

References

1. Kunz, O.; Wagner, W., J. Chem. Eng. Data 57 (2012), 3032-3091.
2. Tsankova, G.; Stanwix, P. L.; May, E. F.; Richter, M., J. Chem. Eng. Data 62 (2017), 2521-2532.
3. Ben Souissi, M. A.; Kleinrahm, R.; Yang, X.; Richter, M., J. Chem. Eng. Data 62 (2017), 2973-2981.

Surface phenomena on porous and nonporous media near dew points of pure fluids and their mixtures

*Xiaoxian Yang, Katharina Moritz, Reiner Kleinrahm, Markus Richter
Ruhr-Universität Bochum, Bochum/Germany*

Phase equilibria of fluid mixtures are important in numerous scientific and industrial applications. Therefore, accurate data, particularly along the dew line, are needed to improve model predictions. But close to the dew line, sorption effects can distort the composition and introduce systematic errors in the measurement. In this work, surface phenomena such as adsorption and capillary condensation on porous and non-porous media were investigated near dew points of pure fluids and fluid mixtures. Measurements were conducted using a commercial gravimetric sorption analyzer with simultaneous density measurement, which is based on a magnetic-suspension balance. The sorption analyzer was modified to obtain significantly lower measurement uncertainties. Three solid sinkers (non-porous media) with the same sized surface-to-volume ratio but with different surface roughness and the Zeolite 13X (porous media) were selected as the adsorbents. We present the study of ethane, carbon dioxide, and the binary mixture (0.2003 ethane + 0.7997 carbon dioxide). Measurements were carried out along the $T \approx 283.15$ K isotherm with pressure-increasing steps up to the dew-point pressure p_s and then reversed with pressure-decreasing steps. The distorted measurement results of density implied a significant impact of surface phenomena, which can be divided into three hypothesized regions: (1) surface adsorption of single layer or a few layers at pressures lower than $0.85 \cdot p_s$; (2) multi-layer surface adsorption followed by the beginning of capillary condensation up to $0.995 \cdot p_s$; (3) domination of capillary condensation up to p_s . Measurement results of the adsorption on both porous and non-porous media supported the hypothesis of these three distinct regions of surface phenomena. To correct the distorted experimental densities of binary mixtures, an empirical correction method was developed.

Bestimmung von Adsorptionsisothermen in geometrisch und chemisch inhomogenen Poren mit Hilfe der PC-SAFT Zustandsgleichung und klassischer Dichtefunktionaltheorie

Johannes Eller, Joachim Gross, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, Stuttgart/Deutschland

Das Adsorptionsverhalten spielt in vielen technischen Anwendungen eine tragende Rolle. Die PC-SAFT Zustandsgleichung [1] in Verbindung mit Dichtefunktionaltheorie ist in der Lage für Reinstoffe und Mischungen Adsorptionsisothermen prädiktiv zu berechnen.

Dabei wird die Pore bisher auf ein 1-dimensionales System in Form von Schlitz- oder Zylinderporen reduziert, wobei die Porenwände als glatt und chemisch homogen betrachtet und deren Wechselwirkung auf das Fluid als ortsabhängiges externes Potential, z.B. Steele Potential für graphitartige Wände, modelliert werden.

Die spezifischen Poreneigenschaften, wie Oberflächenbeschaffenheit (Wandrauhigkeit) und chemische Inhomogenitäten (aktiven Zentren, Verunreinigungen), oder komplexere Geometrien (Kreuzungen, Verästelungen) wurden bisher nicht berücksichtigt.

Diese Eigenschaften sollen modellhaft in einer 2-dimensionalen Dichtefunktionaltheorie berücksichtigt und ihr Einfluss auf die Adsorptionsisotherme untersucht werden.

Dabei werden Schlitzporen mit Oberflächenrauhigkeiten und Verunreinigungen, sowie Kreuzungen zwischen Schlitzporen mit unterschiedlichen Porendurchmessern modelliert.

[1]: Gross, Joachim, and Gabriele Sadowski. "Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules." *Industrial & engineering chemistry research* 40.4 (2001): 1244-1260.

Viscosity of Ionic Liquids using Rheometry Technology

Aytekin Guluzade^a, Gulyaz Huseynova^a, Khagani Suleymanli^a,

Javid Safarov^b, Mahir Bashirov^a, Egon Hassel^b

^a Department of Heat Energy, Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan

^b Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Rostock, Germany.

e-mail: javid.safarov@uni-rostock.de

Room temperature ionic liquids (IL's) are salts that are liquids at ambient temperatures and have a stable liquid range. They have been suggested as potentially "green" replacements for conventional organic solvents since they are non-volatile, nonflammable, thermal stable, and recyclable. They are claimed to be useful as heat transfer fluids in solar heating and absorption refrigerating systems. Their applications are successful also in fuel, solar cells, as lubricants and biological reactions media. Beside these, ionic liquids also apply in separation technologies, as liquid crystals, templates for the synthesis of mesoporous, nano-materials etc.

The thermophysical and transport properties of ionic liquids are very interesting from above discussed application possibilities point of view. In this presentation, we will inform the new viscosity values of 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate [EMIM][MeSO₃], 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate [EMIM][TFO] and 1-butyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate [BMIM][FAP] at wide range of temperatures $T = (273.15 \text{ to } 413.15) \text{ K}$ and ambient pressure using the new stress-controlled Anton Paar Rheometer Anton-Paar MCR 302 Rheometer technology equipped with a cone-and-plate geometry. The cone angle is 1° and the cone diameter - 50 mm with a gap of 0.099 mm. The Rheometer able to detect torque values down to $\sim 0.1 \mu\text{Nm}$ and it make the measurements in rotation mode. The combined expanded uncertainty of the viscosity and temperature measurements at the 68 % confidence level with a coverage factor of $k = 2$ is estimated to be 1.5 %.

In this method the viscosity is defined as $\eta(p_0, T)/\text{mPa}\cdot\text{s} = \frac{\tau_s}{\dot{\gamma}}$, where $\dot{\gamma}(\text{s}^{-1})$ is the share rate and $\tau_s(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$ is shear stress. The share rate was constant at $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$. The samples were scatted to the down plate using disposable pipettes, and excess sample was removed before viscosity measurements were made. This installation include open cell under atmosphere conditions and after scattting of sample to the down measuring plate, it is necessary to close the top plate measuring system of cell possible quickly. To contact with the atmosphere is negative state for the evacuated sample.

The studied ionic liquids have been also measured using Anton-Paar SVM 3000 Stabinger viscometer at $T = (273.15 \text{ to } 373.15) \text{ K}$ with an combined expanded uncertainty at 68 % confidence level with a coverage factor of $k = 2$ of 0.5 %.

Obtained viscosity values are fitted using the various empiric equations. The possibly literature analysis of viscosity of investigated IL's are carried out.

Entwicklung einer prädiktiven Betriebsstrategie für eine Fernwärme- und Fernkälteversorgung

Peter Warsow, Johannes Oltmanns, Frank Dammel, Peter Stephan

Institut für Technische Thermodynamik

Technische Universität Darmstadt

Darmstädter Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik, Technische Universität Darmstadt

Auch auf lokaler Ebene kann ein entscheidender Beitrag zur Erreichung der deutschen Klimaschutzziele geleistet werden. Die TU Darmstadt hat sich die nationalen Ziele zu eigen gemacht und arbeitet daran, ihre CO₂-Emissionen bis 2050 um 80 % gegenüber 1990 zu verringern.

Fernwärme und Fernkälte spielen dabei eine wichtige Rolle, denn sie sind in der Lage, örtlich und zeitlich voneinander unabhängige Wärmequellen und Wärmesenken miteinander zu verbinden und beispielsweise Abwärme aus einem Kraft-Wärme-Kopplungs-Prozess (KWK) zur Wärme- und Kälteversorgung zu nutzen.

In diesem Beitrag wird für die Energieversorgung der TU Darmstadt eine prädiktive Betriebsstrategie entwickelt, bei der anhand eines vereinfachten Modells die erforderliche Wärmeerzeugung für einen Zeitraum von 24 Stunden vorhergesagt wird. Darauf aufbauend wird mit Hilfe eines linearen Optimierungsalgorithmus der optimale Einsatz der Erzeuger (BHKW, Spitzenlastkessel und Absorptionskältemaschine) sowie Speicher bestimmt und an das Hauptmodell übergeben. Dieses Vorgehen wird in jedem Zeitschritt wiederholt.

Ziel ist es, mit Hilfe des intelligenten Einsatzes eines thermischen Speichers und einer Absorptionskältemaschine den KWK-Anteil an Wärme- und Stromversorgung zu steigern.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die untersuchten Maßnahmen der KWK-Anteil signifikant erhöht werden kann. Dadurch können der Primärenergiebedarf sowie die CO₂-Emissionen der Energieerzeugung gesenkt werden.

Transferable Anisotropic United-Atom Mie (TAMie) Kraftfeld: **Transporteigenschaften aus Gleichgewichts-MD-Simulationen**

Matthias Fischer, Gernot Bauer, Joachim Groß

*Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik,
Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 9, 70569 Stuttgart*

Die genaue Kenntnis von Transporteigenschaften von Fluiden, wie der Viskosität η , des Selbstdiffusionskoeffizienten D und der Wärmeleitfähigkeit κ , ist eine wichtige Voraussetzung für die Auslegung und Entwicklung von verfahrenstechnischen Prozessen. Neben der Verwendung analytischer Korrelationen stellen Molekulardynamik (MD) Simulationen ein vielversprechendes Werkzeug zur Ermittlung von Stoffdaten dar. Dies gilt insbesondere für experimentell schwer zugängliche Stoffe oder Betriebspunkte. Die Güte der aus MD Simulationen bestimmten Stoffeigenschaften eines Fluides hängt dabei fundamental vom verwendeten Kraftfeld ab. In dieser Arbeit wird das *Transferable Anisotropic United-Atom Mie* (TAMie) Kraftfeld [1] verwendet, welches unter anderem für die Stoffgruppen der Alkane, Aldehyde und Ether parametrisiert wurde. Die Parameter des TAMie Kraftfeldes wurden dabei ausschließlich an experimentelle Phasengleichgewichtsdaten (PGG) angepasst. In diesem Beitrag wird das TAMie Kraftfeld hinsichtlich η , κ und D für verschiedene Stoffe untersucht. Die Berechnung erfolgt mittels Gleichgewichts-MD-Simulationen und einer Time Decomposition Auswertung der Green-Kubo Methode. Um eine Bewertung der Ergebnisse unabhängig von einzelnen experimentellen Datenpunkten zu ermöglichen, wird zur Validierung die jeweilige Korrelationsfunktion aus der Entropieskalierung genutzt [2,3]. Die residuellen Entropien (s^{res}) werden mit Hilfe der PC-SAFT Zustandsgleichung [4] bestimmt. Die simulierten Zustandspunkte werden so gewählt, dass sie gleichmäßig über den experimentell abgedeckten Bereich von s^{res} verteilt sind. Das TAMie Kraftfeld liefert ausgezeichnete Ergebnisse für Transporteigenschaften, obgleich für die Parametrisierung lediglich PGG-Daten verwendet wurden. Die Kombination von MD Simulationen und Entropieskalierung ermöglicht Vorhersagen von Transportgrößen im gesamten fluiden Bereich bei minimalem Simulationsaufwand.

[1] Hemmen, A.; Gross, J. J. Phys. Chem. B, 2015, 119, 11695–11707.

[2] Lötgering-Lin, O.; Fischer, M.; Hopp, M.; Gross, J. Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57, 4095–4114

[3] Hopp, M.; Gross, J. Ind. Eng. Chem. Res. 2017, 56, 4527–4538

[4] Gross, J.; Sadowski, G. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 1244–1260.

Die Mischung macht's: Integrierter Entwurf von ORC-Prozess und Arbeitsmittelgemisch mit PC-SAFT

*Johannes Schilling^a, Marten Entrup^a, Madlen Hopp^b, Joachim Groß^b
und André Bardow^{a,c}*

^aLehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University

*^bInstitut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik,
Universität Stuttgart*

^cInstitut für Energie- und Klimaforschung (IEK-10), Forschungszentrum Jülich

Organic Rankine Cycles (ORC) erzeugen Strom aus Niedertemperaturwärme. Um das Potential von ORCs optimal zu nutzen, ist ein gleichzeitiger Entwurf von ORC-Prozess und Arbeitsmittel notwendig. Heutige Methoden für einen solchen integrierten Entwurf fokussieren sich in der Regel auf Reinstoffe als Arbeitsmittel. Dabei bieten Gemische eine vielversprechende Alternative zur Verbesserung der Effizienz eines ORCs [1].

In dieser Arbeit wird eine Methode zum integrierten Entwurf von Prozess und Gemischen von Arbeitsmitteln vorgestellt. Die Methode beruht auf dem Ansatz des „1-stage Continuous-Molecular Targeting-Computer-Aided Molecular Design“ (1-stage CoMT-CAMD) [2]. In 1-stage CoMT-CAMD wird die PC-SAFT Zustandsgleichung als thermodynamisches Modell verwendet. Durch den computergestützten Entwurf des Arbeitsmittels (CAMD) wird das Arbeitsmittel direkt Teil der Prozessoptimierung. Das resultierende gemischt-ganzzahligen nichtlinearen Optimierungsproblems (MINLP) identifiziert die optimale Kombination aus Prozess und Arbeitsmittel. Bislang konnte diese Methode allerdings nur Reinstoffe entwerfen. In dieser Arbeit wird die CAMD-Formulierung und das Prozessmodell dahingehend erweitert, dass ein Arbeitsmittelgemisch als Freiheitsgrad des MINLPs ausgewählt werden kann. Durch diese Erweiterung lässt sich das Potenzial von Gemischen für ORCs systematisch ausnutzen.

Die resultierende Methode zum integrierten Entwurf von Prozess und Arbeitsmittelgemisch wird an einem Beispiel zum Entwurf eines ORCs zur Abwärmenutzung vorgestellt. Hier erlaubt die effiziente Methode eine systematische Analyse wann welche Gemische vorteilhaft sind und wann nicht.

[1] Colonna *et al.*, *J. Eng. Gas Turbine Power*, 137(10), 2015, 100801.

[2] Schilling *et al.*, *Mol. Syst. Des. Eng.* 2(3), 2017, 301-320.

Wir danken der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsarbeiten (BA 2884/4-2).

Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen in langkettigen Alkanlösungen mittels thermogravimetrischer Analyse

*Sascha Lau, Yulia Khramova, Tina Kasper, Burak Atakan,
Universität Duisburg-Essen, Lotharstr. 1, D-47057 Duisburg*

Die leichte Entflammbarkeit von Polymeren ist, trotz ihrer günstigen Eigenschaften, wie zum Beispiel das geringe Gewicht oder die leichte Verarbeitbarkeit, ein Problem. Um diese zu reduzieren werden zumeist eisen- oder phosphorhaltige Flammenhemmer (FH) in die Polymere gemischt, um die Entzündung zu hemmen, da sie in katalytischen Gasphasen-Rekombinationszyklen die Radikalkonzentrationen reduzieren. Damit ein solcher Mechanismus bei Polymeren zum Tragen kommt, muss der FH aus dem Polymer diffundieren und gleichzeitig mit den Zersetzungsprodukten des Polymers verdampfen. In einem Modellsystem wurde hier zunächst der Transportprozess des FH in die Gasphase untersucht werden. Die Polymermatrix wird aufgrund der chemischen Ähnlichkeit durch das langkettige Alkan Tetracosan ($C_{24}H_{50}$) ersetzt, um chemische Reaktionen wie z.B. Pyrolyse vernachlässigen zu können. Als FH-Additiv wurde hier Ferrocen verwendet werden, da dessen Wirkung als FH gut bekannt ist.

Mittels thermogravimetrischer Untersuchung wurden die Aktivitätskoeffizienten von Ferrocen in Tetracosan bestimmt, um das reale Verdampfungsverhalten zu beschreiben. Aus der vordefinierten Geometrie des Probenriegels und dessen Füllhöhe sowie der gemessenen Massenänderung pro Zeit, lässt sich über einen Ansatz, welcher sich dem 1. Fickschen Gesetz bedient, der Aktivitätskoeffizient eines Gemisches für die jeweilige Zusammensetzung und Temperatur berechnen.

Es hat sich gezeigt, dass sowohl mit sinkender Temperatur als auch mit Erhöhung des Ferrocen-Molenbruchs im Bereich von $x = 0 - 0.05$ sich eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz ergibt. Der Aktivitätskoeffizient von 1,7 für eine Temperatur von ca. 95 °C und einem Molenbruch von 0,05 zeigt dies exemplarisch. Die Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten bewirkt also, dass geringe FH-Anteile im Polymer bzw. im Paraffin schon ausreichen um merklich in der Gasphase vorzuliegen.

Schallgeschwindigkeitsmessungen in flüssigem Isopentan

Ahmed El Hawary und Karsten Meier

Institut für Thermodynamik

Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg

Sirojiddin Mirzaev

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies

Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

Sowohl als Reinstoff als auch als Komponente in Gemischen wird Isopentan als Arbeitsfluid in Kältemaschinen oder in ORC-Prozessen eingesetzt. Weiterhin wird es als Lösungsmittel und als Ausgangsstoff zur Herstellung von Isopren in der chemischen Industrie verwendet. Die genaue Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften von Isopentan ist daher von großer Bedeutung. Aktuell existieren nur wenige Literaturdatensätze für die Schallgeschwindigkeit in flüssigem Isopentan, die nur kleine Bereiche des Flüssigkeitsgebietes abdecken.

Vor diesem Hintergrund wurden mit einer am Institut vorhandenen Apparatur umfassende und genaue Messungen der Schallgeschwindigkeit in flüssigem Isopentan mit dem Puls-Echo-Verfahren durchgeführt. Die Messungen decken den Temperaturbereich von 220 K bis 420 K unter Drücken von bis zu 100 MPa ab. Die erweiterten Unsicherheiten unserer Daten (95 %-Konfidenzintervall) betragen 2,1 mK für die Temperatur, 0,007 % für den Druck und 0,03 % für die Schallgeschwindigkeit. Besonderes Augenmerk bei der Analyse der Daten wurde der Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen gewidmet. Die neuen Schallgeschwindigkeitsdaten dienen als Grundlage zur Berechnung weiterer thermodynamischer Eigenschaften von Isopentan wie der Dichte und Wärmekapazität mit der thermodynamischen Integration. Die Ergebnisse dieser Arbeit leisten einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung einer neuen Zustandsgleichung für Isopentan.

Molekulardynamische Untersuchungen stark eutektischer Lösungsmittel

Jörg Baz¹, Valerio Ferrario², Jürgen Pleiss², Niels Hansen¹

¹Institut für Technische Thermodynamik und Thermisch Verfahrenstechnik,

²Institut für Biochemie und Technische Biochemie,

Universität Stuttgart, Stuttgart, Deutschland

Die thermophysikalischen Eigenschaften stark eutektischer Lösungsmittel bieten einige Vorteile für biokatalytische Reaktionen im Vergleich zu bisher genutzten Stoffen [1]. Sie zeichnen sich beispielsweise durch einen niedrigen Dampfdruck, schwere Entflammbarkeit, sowie geringe Toxizität und biologische Abbaubarkeit aus. Durch die richtige Lösungsmittelzusammensetzung können für Reaktion und Prozessführung wichtige Faktoren beeinflusst werden. Während die Viskosität eine entscheidende Rolle für die Prozessführung spielt, sorgt eine optimal gewählte thermodynamische Aktivität des Lösungsmittels für maximale Proteinstabilität [2]. Des Weiteren kann durch die richtige Wahl der Lösungsmittelzusammensetzung das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Produkte verschoben, sowie die Löslichkeit von Substrat und Produkt beeinflusst werden. Das vereinfacht die anschließende Produktaufreinigung deutlich.

In diesem Beitrag werden statische und dynamische Stoffeigenschaften für ein auf Cholinchlorid und Glycerin basierendes, stark eutektisches Lösungsmittel mit Hilfe von molekulardynamischen Simulationen untersucht. Dabei liegt der Fokus insbesondere auf einer Optimierung des Wasseranteils im Hinblick auf Viskosität und Aktivität.

[1] S. H. Kim et al, Effect of deep eutectic solvent mixtures on lipase activity and stability, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 128, 65-72 (2016)

[2] H. Zhao, G. A. Baker and S. Holmes, Protease activation in glycerol-based deep eutectic solvents, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 72, 163-167 (2011)

Experimentelle Untersuchung biologisch relevanter wässriger
Mischungen mittels dynamischer Lichtstreuung und Implementierung
eines Auswertealgorithmus

Daniel Markthaler, David Schneider, Matthias Fischer, Niels Hansen

Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT),

Universität Stuttgart, D-70569 Stuttgart

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) stellt eine der wichtigsten Routinemethoden in der Partikelmesstechnik dar. Information über die Partikelgrößenverteilung der zu untersuchenden Probe, ergibt sich aus einer Analyse der erhaltenen Intensitäts-Korrelationsfunktion. Standardverfahren zur Auswertung von Intensitäts-Korrelationsfunktionen für polydisperse Stoffe beruhen auf einer Reihenentwicklung der zugrunde liegenden Partikel- bzw. Zerfallsratenverteilung in Form einzelner Momente bzw. Kumulanten. Ein Nachteil dieser Kumulantenmethode ist die Beschränkung auf schwach polydisperse Stoffsysteme. Die von S. W. Provencher vorgeschlagene CONTIN-Methode [1] erlaubt eine Rekonstruktion der Partikelgrößenverteilung auch im Fall ausgeprägter Polydispersität. In seiner ursprünglichen Form, wurde der Algorithmus für den allgemeinen Anwendungsfall formuliert, in welchem die zu schätzenden Größen über eine lineare Integraltransformation mit den eigentlichen (rauschbehafteten) Messgrößen verknüpft sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine reduzierte Version der CONTIN-Methode in MATLAB implementiert, welche speziell auf die Anwendung in der dynamischen Lichtstreuung fokussiert. Diese vereinfachte Formulierung sollte die Analyse von DLS-Messungen vor allem für Neueinsteiger auf dem Gebiet deutlich vereinfachen. Der zweite Teil der Arbeit umfasst die Viskositätsmessung wässriger Mischungen von Trimethylamin-N-oxid (TMAO) über einen großen Temperaturbereich für biotechnologisch relevante Konzentrationen mittels DLS. Zur Validierung wurden zusätzliche Kapillarviskosimeter-Messungen durchgeführt, sowie Simulationsdaten aus einer vorangegangenen Studie herangezogen [2].

[1] S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, **27**, 1982, 229-242.

[2] D. Markthaler, J. Zeman, J. Baz, J. Smiatek, N. Hansen, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 2017, 10674-10688.

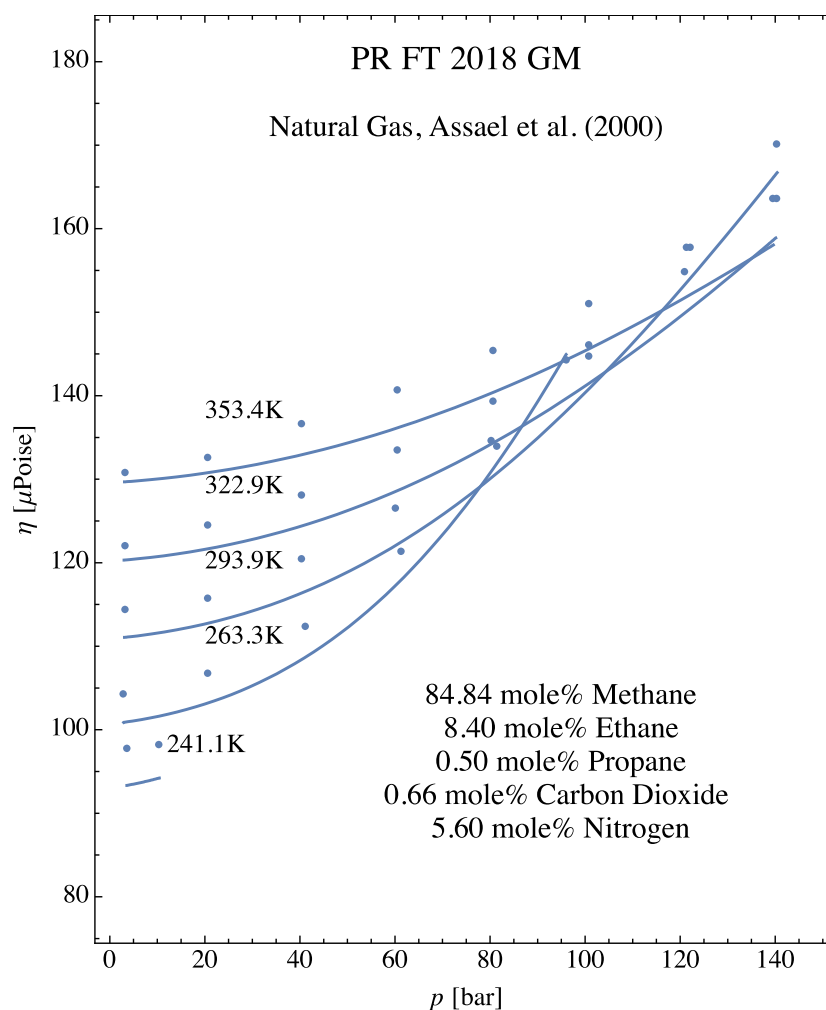
Viscosity Prediction for Natural Gas and Other Light Fluids of Industrial Interest

Sergio E. Quiñones-Cisneros^{1,2}, Ulrich K. Deiters¹

¹*Institute of Physical Chemistry, University of Cologne, Luxemburger Str. 116, 50939 Cologne, Germany.*

²*F-Thermo Services, Zülpicher Str. 58b, 50674 Cologne, Germany.*

Because of its many industrial applications, Natural gas is one of the most important light fluids. Correlating or predicting its thermophysical properties, in particular the viscosity and the density, is of paramount importance both for processing as well as for measuring (commercial) purposes. The friction theory (FT) approach has been shown to accurately represent the viscosity and density of a wide variety of hydrocarbon fluids, ranging from natural gas to heavy oil. The approach requires an Equation of State (EoS) (such as a cubic EoS) which is used as the core of the FT viscosity model. Although cubic EoS are known not to give the best volumetric predictions, the derived FT models can, in contrast, accurately correlate the fluid viscosity to the pressure as an independent variable. This provides a pragmatic, straightforward approach for the prediction of the viscosity of fluids such as natural gas. Thus, it is possible to obtain accurate viscosity predictions from a simple cubic EoS—but, if required, an advanced mathematical model, such as the GERG model, can be used to simultaneously obtain complementary density predictions to be couple with the viscosity ones. In this work, we explore the prediction capabilities of the approach as derived from minimum information, its flexibility, accuracy and straightforward application.



FT PR EoS preliminary predictions for the viscosity of a synthetic Natural Gas, using a revised version of the of the 2001 one parameter General FT model (*Fluid Phase Equilibria* **178** (2001) 1–16).

Numerische Untersuchung von Phasengleichgewichten bei der Injektion und Verbrennung in Flüssigkeitsrakentriebwerken

Christoph Traxinger und Michael Pfitzner
 Universität der Bundeswehr München – Institut für Thermodynamik
 Werner-Heisenberg-Weg 39, 85577 Neubiberg, Deutschland

Die Einspritzung und Verbrennung in Flüssigkeitsrakentriebwerken findet bei sehr hohen Drücken bis zu 250 bar statt. Der Treibstoff (Wasserstoff oder Methan) und der Oxidator (Sauerstoff) werden dabei über Koaxial-Einspritzelemente in den Brennraum injiziert, weshalb ein brennfähiges Gemisch erst in der Brennkammer entsteht. Auf Grund des hohen Druckes ist es in der numerischen Strömungssimulation Stand der Technik die Einspritzung und Verbrennung ohne Berücksichtigung möglicher Phasenzерfälle zu modellieren. Experimentelle Untersuchungen weisen jedoch darauf hin, dass dies nicht uneingeschränkt angenommen werden kann. Zwei mögliche Begründungen lassen sich für diese Tatsache heranziehen. Zum einen können in Mischungen Phasengleichgewichte bis weit über den kritischen Punkt der Reinstoffe auftreten. Zum anderen entsteht bei der Verbrennung Wasser, was zu einem nicht idealen und komplexen Verhalten des Systems auf Grund der Wasserstoffbrückenbindungen führt.

In Vorarbeiten wurden Werkzeuge implementiert und validiert, die eine numerische Untersuchung des Phasengleichgewichts in Mehrkomponentenmischungen ermöglichen. Als thermische Zustandsgleichung werden kubische Gleichungen wie beispielsweise Peng-Robinson verwendet, da diese einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Effizienz im Rahmen der numerischen Strömungssimulation darstellen. In der vorliegenden Arbeit werden diese Werkzeuge eingesetzt, um einen möglichen Phasenzерfall bei Verbrennungsvorgängen in Raketenbrennkammern zu untersuchen. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf Mischungszuständen liegen, die Wasser enthalten. Abbildung 1 zeigt eine erste Vorabuntersuchung von relevanten Mischungszuständen.

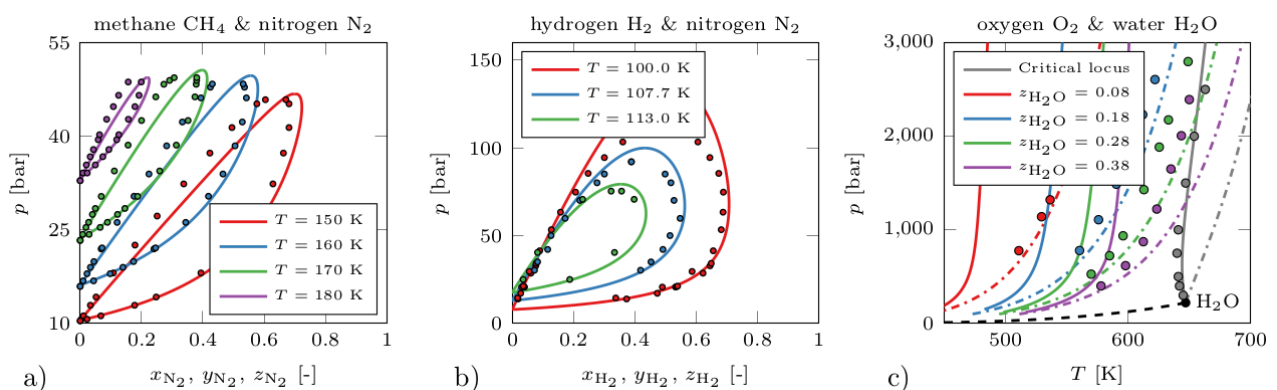


Abbildung 1: Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte von drei relevanten Systemen (Durchgezogene Linie: $k_{ij} = 0$; Strichpunktlinie: $k_{ij} = 0,3$). Die Punkte stellen experimentelle Daten aus der Literatur dar.

Prediction of activity coefficients by combining molecular dynamics simulations with machine learning

Julia Gebhardt¹, Sereina Riniker², Niels Hansen¹

¹*Institute of Thermodynamics and Thermal Process Engineering, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany;* ²*Laboratory of Physical Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich, Switzerland*

The use of machine learning (ML) techniques based on data generated by molecular dynamics simulations (MD) is an emerging field that holds promise for the efficient and accurate prediction of thermodynamic properties of interest in chemical and bio-engineering applications. In the present work the prediction of activity coefficients is investigated using an ML approach that has recently been introduced for the prediction of free-energy differences [1]. The performance of different regression methods is evaluated and the accuracy of the ML approach is compared to direct calculations of the activity coefficient [2].

- [1] S. Riniker, *Molecular dynamics fingerprints (MDFP): Machine learning from MD data to predict free-energy differences*. J. Chem. Inf. Model., 57 (2017) 726-741.
- [2] N. Hansen, P. H. Hünenberger, W. F. van Gunsteren, *Efficient combination of Environment change and alchemical perturbation within the Enveloping Distribution Sampling (EDS) scheme: Twin-system EDS and application to the determination of octanol-water partition coefficients*. J. Chem. Theory Comput. 9 (2013) 1334-1346.

Auslegung und Aufbau einer Kohlenwasserstoff-ORC-Anlage kleiner Leistung

Florian Theede, Andrea Luke

Universität Kassel, Technische Thermodynamik, Kassel, Deutschland

Zur Schonung der Ressourcen und zur Erhöhung der Energieeffizienz ist die Nutzung von Niedertemperaturwärme essentiell. Eine Möglichkeit sind Dampfprozesse, die mit Kältemitteln als Arbeitsfluid arbeiten, sog. ORC-Prozesse (Organic Rankine Cycle). Die großen Herausforderungen für die Etablierung kleiner ORC-Prozesse ist die Auswahl eines geeigneten Arbeitsfluides, die Auslegung und Entwicklung effektiver Komponenten zur Minimierung der Exergieverluste sowie die Einbindung eines funktionstüchtigen und sicheren Regelungskonzeptes. Zur Realisierung der ORC-Anlage müssen die Komponenten der Anlage und ein geeignetes Arbeitsfluid ausgewählt werden. Entscheidende Parameter sind die Temperatur und die Verfügbarkeit der Wärmequelle und der Rückkühlensenke. Durch die stufenweise Begrenzung von Kältemitteln mit hohen GWPs bilden natürliche Kältemittel in ORC-Anlagen eine Alternative.

Am Fachgebiet wird eine Laboranlage ausgelegt und aufgebaut, um experimentelle Untersuchungen an einer ORC-Anlage mit kleinen Leistungen zur Nutzung von Niedertemperaturwärme von Kältemaschinen durchzuführen. Für die Auslegung der Komponenten (u.a. Expansionsmaschine, Wärmeübertrager) und für die Fluidauswahl werden ausführliche Berechnungen mit Hilfe eines Modells durchgeführt. Verschiedene natürliche Kältemittel werden analysiert und hinsichtlich der Einflussparameter der Quellen und Senken auf den Prozess und anderen Komponenten untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass Isopentan aus den betrachteten Kältemitteln die besten Ergebnisse unter vorher definierten Kriterien erzielt. Als Komponenten für die Laboranlage werden ein Scroll-Expander, eine spezielle Schraubenspindelpumpe und Koaxialwärmeübertrager als Verdampfer und Kondensator ausgewählt. Ein spezielles Messkonzept erlaubt ausführliche, örtlich und zeitlich aufgelöste Untersuchungen des genannten ORC-Prozesses.

Bestimmung des thermischen Akkommodationskoeffizienten an keramischen Oberflächen

D. Bayer-Buhr, R. Wulf, T. Fieback, U. Groß, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Deutschland

Die Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit hochporöser Materialien ist nach wie vor ein sehr heterogenes, umfangreiches und im Hinblick auf die Notwendigkeit von Wärmedämmstoffen für energieintensive Anwendungen hochaktuelles Forschungsfeld. Hochaktuell, da sich die deutsche Bundesregierung aufgrund der allgemeinen Rohstoffknappheit engagierte Ziele zur Effizienzsteigerung u.a. mit Hilfe von technisch ausgereiften und gut erforschten Wärmedämmstoffen gesteckt hat. Umfangreich, da angepasste Wärmedämmstoffe für ein weites Feld von technischen Anwendungen mit unterschiedlichsten Energiebedürfnissen und Temperaturbereichen benötigt werden (z.B. Wärmedämmstoffe für nachhaltigen Hausbau ↔ Wärmedämmstoffe für industriellen Hochtemperatureinsatz). Heterogen, da gerade bei keramischen Wärmedämmstoffen viele Faktoren, wie z.B. die Zusammensetzung der verschiedenen Rohstoffe, die Herstellungart sowie die damit einhergehende unterschiedliche Porosität und Porengrößenverteilung die effektive Wärmeleitfähigkeit als ein Zusammenspiel der Feststoff-, „Strahlungs-“ und Gaswärmeleitfähigkeit in großem Maße beeinflussen. Mit abnehmender Porengröße gewinnt ein weiterer Faktor bei der Gaswärmeleitfähigkeit und damit bei der effektiven Wärmeleitfähigkeit an Bedeutung: der thermische Akkommodationskoeffizient α . Er beschreibt, wie effizient die Wärmeübertragung während der Kollision zwischen einem Gasteilchen und einer (Poren-)Wand stattfindet. Damit spielt er gerade bei Porengrößen im Makro- und Mesobereich – wenn der Knudseneffekt (siehe Raed) zum Tragen kommt - eine wichtige Rolle bei der Wärmeübertragung. In bestehenden Modellen wurde α vielmals gleich eins angenommen, was jedoch bisher nicht experimentell nachgewiesen wurde. Deshalb soll in diesem experimentell ausgerichteten Forschungsvorhaben der thermische Akkommodationskoeffizient an keramischen Oberflächen bestimmt werden (Messbedingungen: 10^{-4} bis 1mbar, 30°C bis 100°C/303K bis 373K). Messergebnisse an keramischen Oberflächen sind bisher nicht verfügbar.

Einfluss der Oberfläche auf die Thermofluidodynamik zweiphasiger Strömungen von Propan

Simon Fries, Andrea Luke

Universität Kassel, Technische Thermodynamik, Kassel, Deutschland

In vielen verfahrenstechnischen Anlagen werden Gas-Flüssigkeits-Strömungen gefördert. Trotz der weit verbreiteten Anwendung sind die physikalischen Grundlagen bis heute nicht richtig verstanden, weswegen die meisten Apparate überdimensioniert werden. Hinsichtlich einphasiger Strömungen ist bereits bekannt, dass die Oberfläche und das Wandmaterial einen entscheidenden Einfluss auf den Impuls- und Massentransport haben können. Für zweiphasige Strömungen ist die Untersuchung eines solchen Einflusses bis jetzt nicht dokumentiert.

Am Fachgebiet Technische Thermodynamik ist eine Versuchsanlage aufgebaut, an denen die einphasige und mehrphasige Strömung gesättigter Kohlenwasserstoffe untersucht wird. Dazu werden unter Parametervariation des Sättigungsdruckes, der Massenstromdichte sowie des Dampfgehaltes die Strömungsform und der Druckverlust zweiphasigen Propans untersucht in horizontalen Rohren untersucht. Als Material der Rohre werden Baustahl sowie Kupfer verwendet. Die Oberflächenbeschaffenheit wird mit der Methode der Fokusvariation untersucht. Die Ergebnisse werden kritisch mit der bisherigen Fachliteratur diskutiert.

Phasenverhalten lipidbasierter, pharmazeutischer Formulierungen

*Joscha Brinkmann, Fabian Huxoll, Christian Luebbert, Gabriele Sadowski,
Lehrstuhl für Thermodynamik, Technische Universität Dortmund, Emil-Figge-Str. 70,
44227 Dortmund, Germany*

Die schlechte Wasserlöslichkeit der meisten neu entwickelten pharmazeutischen Wirkstoffe (active pharmaceutical ingredients, APIs) führt zu einer schlechten Bioverfügbarkeit. Flüssige, lipidbasierte, pharmazeutische Formulierungen (lipid-based drug delivery systems, LBDDS) umgehen den geschwindigkeitslimitierenden Auflösungsschritt des APIs im Körper und erhöhen so seine Freisetzung. Zur Erhöhung der API-Löslichkeit in LBDDS werden verschiedene Hilfsstoffe eingesetzt, um die API-Freisetzung zusätzlich zu verbessern.

In dieser Arbeit wurde die Zustandsgleichung PC-SAFT verwendet, um das Phasenverhalten von LBDDS zu beschreiben. Hierfür wurden Reinstoffparamater für häufig als Lipid verwendete Triglyceride durch Anpassung an experimentelle Reinstoffeigenschaften (Dampfdrücke und Flüssigdichten) bestimmt. Diese wurden verwendet, um die Löslichkeit der APIs Ibuprofen und Indometacin in verschiedenen Triglyceriden zu beschreiben. Für Indometacin wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie verschiedene Polymorphe nachgewiesen und deren Löslichkeit mit PC-SAFT vorhergesagt. Für Ibuprofen wurde die Löslichkeit in einem Triglycerid korreliert und auf dieser Basis die Löslichkeit in weiteren Triglyceriden der homologen Reihe richtig vorhergesagt.

Darüber hinaus konnte der Einfluss des Hilfsstoffs Ethanol auf das Phasenverhalten (Löslichkeiten, dampf-flüssig Gleichgewichte und flüssig-flüssig Gleichgewichte) der LBDDS mit PC-SAFT korrekt beschrieben werden. Bei den flüssig-flüssig Gleichgewichten konnte die anhand von Mischungsichten vorhergesagte Umkehr von unterer zu oberer Phase (und umgekehrt) durch Experimente validiert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Suche nach optimierten LBDDS mit Hilfe von PC-SAFT deutlich beschleunigen lässt.

Freie Energie Methoden zur Bestimmung von Phasengleichgewichten mit Feststoffen

Gernot Bauer¹, Joachim Groß¹

¹*Institute of Thermodynamics and Thermal Process Engineering,
University of Stuttgart, 70569 Stuttgart, Germany*

In der Literatur finden sich mehrere etablierte, robuste Simulationsverfahren um Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte zu bestimmen. Im Kontrast dazu ist die Bestimmung von Gleichgewichten, in welchen Feststoff-Phasen berücksichtigt werden, vergleichsweise aufwändig, da oft mehrere, unterschiedliche Simulationsschritte nötig sind.

In dieser Arbeit präsentieren wir ein Simulationsprotokoll zur Bestimmung von Phasenkoexistenz-Punkten unter Beteiligung von Feststoffen.

Zunächst diskutieren wir Methoden zur Bestimmung der Freien Energie von Feststoffen, basierend auf der erweiterten Einstein-Kristall-Methode [1], bei welcher die Freie Energie bezüglich eines analytisch bekannten Zustandes bestimmt wird. In unserer Studie nutzen wir sowohl Gleichgewichtssimulationen (thermodynamische Integration und Umgewichtung mittels MBAR [2]) als auch Nicht-Gleichgewichtssimulationen und vergleichen diese hinsichtlich statistischer Effizienz und Robustheit.

Ausgehend von den Freien Energien der beteiligten Phasen erläutern wir, wie mittels MBAR Abschätzungen für die Phasengleichgewichtskurve zunächst ohne weitere Simulationen getroffen werden können. Für die in dieser Studie untersuchten Feststoffe zeigt sich, dass lediglich eine einzige Iteration an kurzen, gezielten Simulationen nötig ist um die Koexistenzlinie für große Druck- und Temperaturbereiche zu bestimmen.

Referenzen:

- [1] Computational methodology for solubility prediction: Application to the sparingly soluble solutes, Li, Lunna and Totton, Tim and Frenkel, Daan, The Journal of Chemical Physics 146, (2017)
- [2] Statistically optimal analysis of samples from multiple equilibrium states Shirts, Michael R. and Chodera, John D., The Journal of Chemical Physics, 129, 124105 (2008)

Thermophysical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate

Duygu Uysal Ziraman^a, Abilgani Aliyev^b, Javid Safarov^c, Egon Hassel^c

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Gazi University, Maltepe 06570, Ankara, Turkey.

^b Department of Heat Energy, Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan.

^c Institute of Technical Thermodynamics, University of Rostock, Albert-Einstein-Str. 2, D-18059 Rostock, Germany.

Ionic liquids are salts molten at, or close to, room temperature. They are composed of tunable organic cations and organic/inorganic anions discretely and have very high enthalpies of vaporization that make them nonvolatile. Furthermore, they have high chemical, thermal, electrochemical stabilities and very good salvation ability. Also, the safety and robustness of ionic liquids together with having very long cycle life and ability to be operated at elevated temperatures creates them an excellent opportunity and making them feasible to be used as heat transfer fluids. There are also many researches about using them in refrigerating systems, separation technologies (like absorption, extraction), batteries, supercapacitors, etc. Since these “green” solvents have a wide range of applications, derivation of high quality thermophysical properties are required.

Within this scope, this work presents the new (p, ρ, T) properties in the field of thermophysical properties of ionic liquids. The new accuracy (p, ρ, T) data of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [EMIM][BF₄] at the wide range of temperature and pressure [$T=(273.15$ to $413.15)$ K and pressures [up to $p=140$ MPa] are reported with an estimated experimental relative combined standard uncertainty of $\Delta\rho/\rho=\pm(0.01$ to $0.08)$ % in density, which were investigated using a Anton-Paar DMA HPM vibration-tube densimeter. The density of [EMIM][BF₄] at ambient pressure were done using the Anton-Paar DSA 5000M density and sound velocity meter. The heat capacity at constant ambient pressure and various temperatures were measured using the differential scanning calorimeter Pyris 1.

An empiric equation of state for fitting of the (p, ρ, T) data of [EMIM][BF₄] has been developed as a function of pressure and temperature. This equation together with the heat capacity values was used for the calculation of various thermophysical properties of IL: isothermal compressibility $\kappa_T(p, T)/\text{MPa}^{-1}$, isobaric thermal expansibility $\alpha_p(p, T)/\text{K}^{-1}$, thermal pressure coefficient $\gamma(p, T)/\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}$, internal pressure $p_{\text{int}}(p, T)/\text{MPa}$, specific heat capacities $c_p(p, T)/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and $c_v(p, T)/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, speed of sound $u(p, T)/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, isentropic expansibilities $\kappa_s(p, T)$ at high pressures and temperatures.

Modellierung und Simulation des Erstarrungsvorganges beim Thermit[®]-Schweißen von Schienen

R.G. Kewalramani, I. Riehl, T. Fieback

*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik,
Technische Universität Bergakademie Freiberg*

Das Thermit[®]-Schweißverfahren ist aufgrund seiner Einfachheit, Robustheit und Portabilität ein wichtiges Verfahren zum Schweißen von Schienen. Heute wird es als ein Standardverfahren in der Bahnindustrie betrachtet. Es benötigt keine externe Wärmequelle, da es auf einer exothermen chemischen Reaktion der Thermit[®]-Portion (Eisenoxid- und Aluminium-Granulat) basiert. Das geschmolzene Metall strömt aus dem Tiegel in eine vorgewärmte Form und kühlt dort ab und erstarrt. Es entsteht ein System aus zwei nicht mischbaren Fluiden: Stahl und Schlacke.

Die Qualität der Schweißung ist abhängig von vielen Faktoren, z.B.: Vorwärmdauer, Anfangstemperatur der Schmelze nach der Thermit[®]-Reaktion, Erstarrungsgeschwindigkeit, Aufschmelztiefe, usw. Ziel dieser Untersuchung ist das bessere Verständnis der einzelnen Parameter zur effektiven Nutzung des Verfahrens.

Zur Modellierung der zwei Fluide Stahl und Schlacke wurde die „Volume-of-Fluide“ (VoF) Methode in dem Finite-Volumen-Methode (FVM) basierenden und quellcodeoffenen CFD-Programm OpenFOAM[®] angewendet. Vereinfachend wird zuerst der Erstarrungsvorgang des Stahles implementiert. Zur Modellierung des Phasenwechsels wird der häufig verwendete Enthalpie-Porositäts-Ansatz nach Voller verwendet, da das Geschwindigkeitsfeld nur in der Fluidphase aktiv und in der Festphase stark reduziert ist.

Präsentiert wird ein multiphysikalisches CFD-Modell zur Beschreibung der verschiedenen Phänomene, die während des Thermit[®]-Schweißens auftreten. Die Validierung des Modelles erfolgte anhand von Referenzfällen aus der Literatur z.B. dem Schmelzen von Gallium und der Erstarrung von flüssigem Bismut mit freier Oberfläche. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen.

Konzept zur Dehydrierung eines chemischen Wasserstoffträgers unter Verwendung eines Brenners

Jonas Bollmann, Lars Zigan, Stefan Will

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT) und

*Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT), Friedrich-
Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Germany*

Flüssige organische Wasserstoffträger (LOHC) ermöglichen die dauerhafte und sichere Speicherung von Wasserstoff durch eine chemische Bindung an ein anderes Molekül. Die Lagerung erfolgt hierbei ohne Druck, ohne erhöhte oder verringerte Temperatur und ohne zeitliche Begrenzung. In bisherigen Anlagen wird die erforderliche Wärme für die endotherme Reaktion der Freisetzung des chemisch im LOHC gebundenen Wasserstoffs meist über eine elektrische Heizung zur Verfügung gestellt. Die durchgeführten Arbeiten zeigen erstmals grundlegende Untersuchungen zur Bereitstellung der für die Dehydrierung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern benötigten Wärme durch einen Brenner mit dem Ziel der Effizienzsteigerung der gesamten Dehydriereinheit.

Zur Durchführung von grundlegenden Untersuchungen wurde eine Laboranlage konzeptioniert, konstruiert und in Betrieb genommen. Mit dieser Anlage ist es möglich den Wärmeeintrag in die Dehydriereinheit umfassend zu charakterisieren. Als Wärmequelle fungiert ein hocheffizienter und schadstoffarmer methanbetriebener Porenbrenner. Ein besonderes Augenmerk wurde auf eine skalierbare, modulare, anwenderfreundliche und kostengünstige Bauweise des Aufbaus gelegt.

Somit wurden wesentliche Voraussetzungen geschaffen, um den Wärmeeintrag in die Dehydriereinheit durch einen Porenbrenner nachzuvollziehen, ein umfassendes Verständnis des Gesamtprozesses zu erlangen und den Gesamtwirkungsgrad der Dehydrierung zu steigern.

Hochtemperatur-Sorptionsmessungen von H_2 in Alu-Schmelze

Sawssen Mensi, Tobias Fieback, Lehrstuhl für technische Thermodynamik,
Technische Universität Bergakademie Freiberg

Um die Materialeigenschaften von Gussaluminium zu optimieren und die Herstellungskosten zu reduzieren, müssen Unreinheiten im Material vermieden werden. Das wird in Bezug auf Gaseinlösungen umso schwieriger, da solche Metalle üblicherweise der Umgebungsluft z. B. während des Gießverfahrens ausgesetzt sind. Denn die Luftatmosphäre bzw. der Wasserdampf enthalten große Wasserstoff-Mengen, die in der erstarrenden Schmelze zu Porosität des Materials bzw. zur Verschlechterung der mechanischen Material-Eigenschaften beitragen. Deswegen ist die genaue Bestimmung von maximaler Löslichkeit und Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Aluminium-Schmelze bei hohen Temperaturen von großer Bedeutung. Die bisherigen experimentellen Diffusionskoeffizienten von H_2 in Aluminium-Schmelze weisen hohe Abweichung auf, die u.a. durch die Bildung der Oxidschicht auf der Alu-Probenoberfläche und der Reinheit des Aluminiums zurückzuführen ist. Dazu liegen die Temperaturen fast aller verwendeten experimentellen Methoden unterhalb des Schmelzpunkts (670°C), was nicht den Randbedingungen des Gießverfahrens entspricht.

Zur genaueren Bestimmung der maximalen Löslichkeit und der Diffusionskoeffizienten bei höheren Temperaturen wurden Sorptionsmessungen durchgeführt. Dazu wurde eine kommerzielle Thermogravimetrie-Anlage weiterentwickelt, die Temperaturen von 50°C bis zu 1700°C und Drücke von Vakuum bis 2 bar erreichen kann. Dieses Messprinzip ermöglicht eine hoch genaue kontinuierliche gravimetrische Messung unter extremen Bedingungen. Um eine oxidschichtfreie Messung durchführen zu können, wurde um den Ofen eine Glove-Box entwickelt. In dieser kann die Alu-Probe mechanisch unter Schutzgas bearbeitet und direkt in den Probentiegel eingebaut werden. Hier werden die ersten Messergebnisse präsentiert.

Berechnung von Grenzflächeneigenschaften für Mischungen bei der tertiären Erdölförderung

Joe Hajjar, KIT, Karlsruhe, Deutschland

Erdöl und Erdgas spielen für die moderne Gesellschaft eine entscheidende Rolle. Sie gehören zu den wichtigsten Energiequellen der Erde. Die Reserven für fossile Energieträger stehen jedoch durch zahlreiche Anwendungen immer weniger zur Verfügung. Daher sind neue Technologien und Techniken in Bezug auf die Erdölförderung von Nöten. Beispielsweise wird die Einspeisung von Gasen wie Kohlenstoffdioxid in die Lagerstätte dazu verwendet, um die Ausbeute zu steigern. Durch die Einspeisung in die Lagerstätte verhindert diese Technik die Freisetzung von großen Mengen an anthropogenen Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre.

Für die Transporteigenschaften von Erdöl und Erdgas und ein geeignetes Prozessdesign ist die Kenntnis der Phasengleichgewichte und Oberflächeneigenschaften wie Grenzflächenspannungen des Rohstoffs in Kontakt mit dem Triebfluid erforderlich, um eine effiziente Produktion zu gewährleisten. Daher sind experimentelle Untersuchungen von Erdöl/Gasgemische notwendig. Aufgrund der Anwesenheit von schädlichen Substanzen wie schwefelhaltigen Gasen sind jedoch experimentelle Messungen sehr teuer, zeitaufwendig und manchmal nicht möglich.

In dieser Arbeit wird eine Berechnungsmethode für die Erdöl/-gas Förderung und Aufbereitung angewendet, die das Vorhersagen des Phasenverhaltens und der Oberflächeneigenschaften von Mischungen ermöglicht [1]. Die Dichtegradiententheorie wird in Kombination mit der molekularen störungstheoretischen Zustandsgleichung (Perturbed-Chain Polar Statistical Association Fluid Theory [2]) verwendet. Sowohl Reinstoffe als auch binäre und ternäre Mischungen aus Erdöl/-gas Komponenten und Kohlenstoffdioxid werden untersucht.

Anhand dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass Berechnungen des Phasenverhaltens und der Grenzflächeneigenschaften der betrachteten Mischungen zuverlässig sind und experimentelle Daten aus der Literatur hiermit mit einer sehr guten Übereinstimmung wiedergegeben werden können. Es werden hierbei Eigenschaften, wie die Anreicherung einer Komponente in der Grenzschicht, beobachtet. Die Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung auf die berechneten Größen sind berücksichtigt.

[1] O.G. Niño-Amézquita, S. Enders, P.T. Jaeger, R. Eggers, J. Supercrit. Fluids 55 (2010) 724-734.

[2] J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1244-1260.

Zyklenstabilität von Speicherkapazität und Freisetzungskinetik des Wasserstoffspeichers N-Ethylcarbazol

Norbert Heublein, Malte Stelzner, Thomas Sattelmayer

Technische Universität München

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe können unter geeigneten Reaktionsbedingungen hydriert werden und dabei große Mengen an Wasserstoff binden. Moleküle, die unter Umgebungsbedingungen als Flüssigkeiten vorliegen und deren Grundstruktur auch nach der erneuten Freisetzung gebundenen Wasserstoffs erhalten bleibt, werden auf Grund ihrer günstigen physikochemischen Eigenschaften für die Verwendung als reversible Wasserstoffspeicher propagiert und als Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) bezeichnet.

Bei den bisher wissenschaftlich untersuchten LOHC wie Toluol, N-Ethylcarbazol oder Dibenzyltoluol handelt es sich um relativ große Moleküle, sodass vor Allem unter den Reaktionsbedingungen der Wasserstofffreisetzung neben der erwünschten Dehydrierung auch unerwünschte C-C- und C-N-Bindungstrennungen auftreten. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen ist beim technischen Einsatz von LOHC als zyklisch be- und entladene Wasserstoffspeicher somit mit der Bildung eines zunehmenden Anteils von Nebenprodukten zu rechnen, was zu einer Veränderung von Speicherkapazität und -dynamik führen kann.

Wir präsentieren die Methodik und Ergebnisse mehrerer Messreihen, im Rahmen derer der LOHC N-Ethylcarbazol über den Zeitraum von mehreren Wochen sowohl zyklisch hydriert und dehydriert, als auch stationär den typischen Reaktionsbedingungen der Wasserstofffreisetzung ausgesetzt wurde. Im Verlauf der Messreihen wurden zahlreiche Proben des LOHC genommen, durch deren qualitative und quantitative Analyse gebildete Nebenprodukte identifiziert und ihre Bildungskinetik grob modelliert werden konnten. Auf Basis des gemessenen Wasserstoffmassenstroms bei der zyklischen Hydrierung und Dehydrierung analysieren wir die Auswirkungen der gebildeten Nebenprodukte auf die Speicherkapazität und -dynamik des LOHC N-Ethylcarbazol.

WATT-Studienpreis: Chemisches Gleichgewicht des Wasserstoffspeichers

N-Ethylcarbazol

Malte Stelzner, Norbert Heublein, Thomas Sattelmayer

Technische Universität München

Die chemische Wasserstoffspeicherung (LOHC-Technologie, Liquid Organic Hydrogen Carriers) stellt einen Ansatz für eine drucklose, weitestgehend gefahrenfreie Speicherung von Wasserstoff mittels reversibler Hydrierung und Dehydrierung organischer Moleküle dar. Das Speichersystem N-Ethylcarbazol/ Dodecahydro-N-Ethylcarbazol findet Aufmerksamkeit als potenzieller Wasserstoffspeicher. Für die Prozessauslegung ist die Kenntnis der Gleichgewichtslage als Funktion von Druck und Temperatur jedoch von großem Interesse, da sie unter anderem den maximal erreichbaren Umsatz pro Reaktordurchlauf festlegt und auch für die Konzipierung der Systemintegration von LOHC-Systemen relevant ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Lage des chemischen Gleichgewichts für das oben beschriebene Stoffsystem in Abhängigkeit von Druck und Temperatur sowohl simulativ als auch experimentell bestimmt.

Einerseits muss das chemische Gleichgewicht in der flüssigen Phase betrachtet werden, andererseits muss das Phasengleichgewicht mit der Gasphase berücksichtigt werden. Ausgehend von den Fundamentalgleichungen der Thermodynamik wurde ein Gleichungssystem für den skizzierten Fall hergeleitet.

Für das Stoffsystem sind nicht alle Stoffdaten bekannt, insbesondere die Standardbildungsentropien und Mischungsgrößen. Insofern waren vereinfachende Annahmen notwendig, so etwa die der idealen Lösung. Durch nichtlineare Regression an Messdaten konnten die Standardreaktionsentropien der Hydrierungsschritte ermittelt werden. Die erhaltenen Werte liegen in der Größenordnung ähnlicher, bekannter Systeme.

Das erstellte Berechnungsmodell ist in der Lage, über den für die Dehydrierung technisch relevanten Druck- und Temperaturbereich hinweg die experimentell bestimmten Gleichgewichtszusammensetzungen des gesamten Stoffsystems mit zufriedenstellender Genauigkeit zu beschreiben.

Modellierung und Simulation des Anfahrprozesses von Kohlekraftwerken mit nachgeschalteter CO₂-Abscheidung

*Thomas Marx-Schubach, Gerhard Schmitz, Technische Universität Hamburg,
Institut für Technische Thermodynamik, Hamburg*

Projekt DYNSTART - Untersuchung des Anfahrverhaltens von Post-Combustion Capture-Anlagen

Die Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien führt zu einer Zunahme von Frequenzschwankungen im Stromnetz, was dazu führt, dass fossil befeuerte Kraftwerke flexibler betrieben werden müssen, um diese Schwankungen auszugleichen [1]. Daher erhöht sich die Anzahl der An- und Abfahrprozesse der Kraftwerke [2]. Gleichzeitig ist auch die Verringerung der CO₂-Emissionen ein sehr wichtiges Ziel in der Zukunft. Eine Möglichkeit der emissionsarmen und flexiblen Stromerzeugung ist die Nachrüstung flexibler Kraftwerke mit einer CO₂-Abscheidung und anschließender Speicherung.

Um den kombinierten Anfahrprozess untersuchen zu können, wird in diesem Beitrag ein, in der Modellierungssprache Modelica® und mithilfe der Modellbibliothek *ThermalSeparation* entwickeltes, Modell einer Post-Combustion-Abscheideanlage vorgestellt. Das Modell der Abscheideanlage wird mit einem vereinfachten Kraftwerksmodell gekoppelt, welches mithilfe der Modellbibliothek *ClaRa* vom Institut für Energietechnik der TU Hamburg entwickelt wurde. Die Regelungssysteme im Modell erlauben ein automatisiertes Anfahren des Prozesses.

Die Ergebnisse der Simulation werden anhand von ausgewählten Größen dargestellt und der Einfluss diverser Parameter, Eingangsgrößen und Regelungsstrukturen auf die Anfahrzeit und Energieeffizienz untersucht. Die Anfahrzeit der Abscheideanlage bei gleichzeitigem Anfahren des Kraftwerks beträgt ca. 3 Stunden.

[1]: Montañés et al. Identifying Operational Requirements for Flexible CCS Power Plant in Future Energy Systems. In: *Energy Procedia* 86

[2]: Bui, Mai et al. Dynamic modelling and optimisation of flexible operation in post-combustion CO₂ capture plants—A review. In: *Comp & Chem Eng* 61

Phase separation and crystallization in pharmaceutical formulations

Christian Lübbert

*Lehrstuhl für Thermodynamik, Technische Universität Dortmund, Emil-Figge-Str. 70,
44227 Dortmund, Germany*

Die Langzeitstabilität von amorphen Wirkstoff/Polymer-Formulierungen wird maßgeblich durch Wirkstoffkristallisation und amorphe Entmischung limitiert. In dieser Arbeit wurden das Phasenverhalten dieser Formulierungen (hinsichtlich Kristallisation und Entmischung) sowie die Lage der Glasübergänge experimentell mittels Heitzischmikroskopie, Differenzkalorimetrie und Raman-Spektroskopie untersucht. Die unterschiedlichen verwendeten Messmethoden lieferten übereinstimmende Ergebnisse und ein konsistentes Bild des Phasenverhaltens. Basierend auf der Modellierung der Wirkstoffkristallisation konnte auch das Auftreten von Entmischung vorhergesagt werden.

Die Langzeitstabilität von neu entwickelten pharmazeutischen Formulierungen muss durch Lagertests bei behördlich festgelegten relativen Feuchten (RH) und Temperaturen nachgewiesen werden. Der wechselseitige Einfluss von RH auf die Wassersorption, Wirkstoffkristallisation und feuchtigkeitsinduzierte Entmischung wurde vorhergesagt und in dreijährigen Langzeitstabilitätstests bei 25 °C/ 60% RH und 40 °C/ 75% RH validiert. Anhand von zeitabhängigen Wassersorptionsmessungen konnte durch Kopplung mit thermodynamischen Vorausberechnungen und Massenbilanzen die Kristallisationskinetik in diesen Formulierungen vorausgesagt werden.

Es wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass mittels thermodynamischer Vorausberechnungen zuverlässig die Langzeitstabilität von diesen pharmazeutischen Formulierungen vorhergesagt werden kann.

AN EMPIRICAL CORRELATION FOR THE VOID FRACTION AT CRITICAL HEAT FLUX CLOSE TO THE WALL FOR SUBCOOLED FLOWBOILING OF A LOW BOILING REFRIGERANT

Moritz Bruder, Thomas Sattelmayer, Lehrstuhl für Thermodynamik / Technische Universität München, Garching bei München, Deutschland

Departure from nucleate boiling (DNB) and the occurrence of critical heat flux (CHF) are still one of the most investigated phenomena in boiling heat transfer. Many conceptualizations, correlations and empirical or mechanistic models have been proposed over the last decades. The need to model CHF is of high technical relevance to for example nuclear reactor safety or the cooling of high-power electronics. Several tools have been developed to address this challenge. The underlying models of these tools are either based on mechanistic ideas or empirical models and correlations. However, despite the multitude of available models, the true mechanism leading to the departure from nucleate to film boiling remains to be fully understood. Although some tools may provide sufficient accuracy for a limited number of technical applications, their universal applicability is still limited. In the case of one of the most current boiling models in computational fluid dynamics, this could be partly attributed to an unphysical switch mechanism marking the departure from nucleate boiling based on a constant value of the local void fraction at the wall. In this study, void fraction in the immediate vicinity of a copper heater was measured in a flow boiling test rig using a refrigerant with a low boiling point for a wide range of operating parameters. It was observed that void fraction is largely influenced by inlet subcooling even at very small distances away from the heated surface and that it is far from constant. Based on these measurements, a new correlation for the void fraction close to the wall at critical heat flux was developed to improve the current predictive capabilities until a unifying model for the prediction of critical heat flux is developed. The new correlation shows good agreement with the measured void fractions close to the wall at critical heat flux.

WATT Studienpreis: NMR-spectroscopic Study of Reaction Kinetics in Carbon Dioxide-loaded Aqueous Amine Solutions

*Maximilian Dyga, Richard Behrens, Ellen Steimers, Erik von Harbou, Hans Hasse,
Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD),
Technische Universität Kaiserslautern, Germany*

The most prominent process to remove CO₂ from gas streams is the reactive absorption by the use of aqueous amine solutions, with monoethanolamine (MEA) being one of the most widely used amines. Reliable reaction kinetic models of the liquid phase are essential for the modelling of reactive absorption processes. An outstanding technique to determine the reaction kinetics in the liquid phase is NMR spectroscopy. It enables direct measurements of concentrations in the liquid phase without prior calibration. A new experimental setup was developed for stopped-flow rapid-mixing experiments with a micro-mixer NMR probe to measure the reaction kinetics in the system MEA–H₂O–CO₂. Experiments were performed at different MEA concentrations, CO₂ loadings and temperatures, covering conditions relevant for technical applications. A reaction kinetics model of our group used to model reactive absorption processes [1] was not able to describe the experimental results. Therefore, two extensions of the model were proposed and fitted to the experimental data. Best fitting results were obtained by extending the model with the direct interconversion of MEA with bicarbonate to MEA carbamate. Using the extensive experimental data, the Arrhenius parameters of the additional reaction were estimated. As a result, the extended model of this work allows reasonable estimates of reaction kinetic effects in the analysed system.

- [1] I. von Harbou: Post-combustion Carbon Capture by Reactive Absorption Using Aqueous Amine Solutions - Experiments, Modeling and Simulation, Ph.D. thesis, Technische Universität Kaiserslautern, Laboratory of Engineering Thermodynamics (2013).

Untersuchung der luftseitigen Strömung und Wärmeübertragung in Lamellenrohrwärmeübertragern

D. Kulkarni, I. Riehl, T. Fieback

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg

Lamellenrohrwärmeübertrager sind Rohrbündel, die in Kälte und Klimatechnik weite Verbreitung finden. Die Herausforderung besteht darin, den luftseitigen Wärmeübergang zu erhöhen und dabei den Druckverlust in technische vernünftigen großen zu halten. Um diese Ziel zu erreichen, werden verschiedene Lamellenformen in Lamellenrohrwärmeübertragern benutzt, z.B. glatte Lamellen, gewellte Lamellen usw. Der Wärmeübergang ist abhängig von verschiedenen Geometrieparametern, z.B. Rohrform, Lamellenform, Lamellenabstand, Rohrdurchmesser, Längsteilung, Querteilung usw. sowie von Strömungsparametern, z.B. Luftgeschwindigkeit, Luftfeuchtigkeit, Lufttemperatur usw. Für die Untersuchung dieser komplexen Strömungs- und Wärmetransportphänomene wurde ein numerisches Modell entwickelt und mit Hilfe der CFD-Software Star-CCM+ implementiert und anhand von Ergebnissen aus der Literatur und von Experimenten validiert. Für die Untersuchung des Geschwindigkeits- und Temperaturfeldes wurden glatte und gewellte Lamellen verwendet. Das gleiche Modell wurde auch in die CFD-Software OpenFOAM implementiert und angewendet.

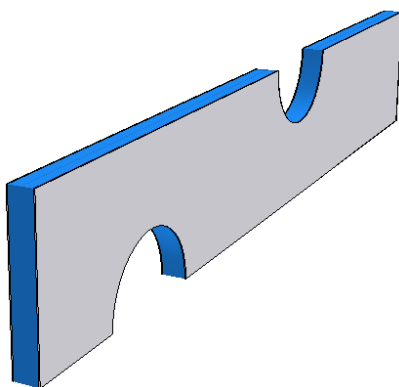


Abbildung 1: glatte Lamelle

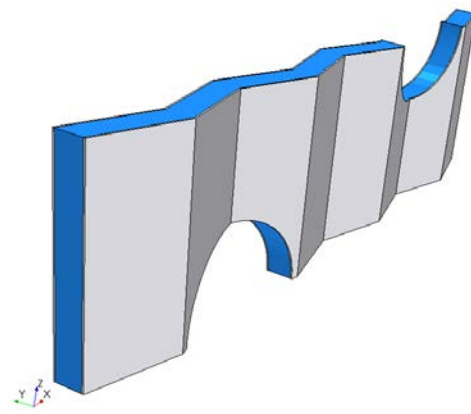


Abbildung 2: gewellte Lamelle

In der Studie werden Lamellenrohrwärmeübertrager als Luftkühler und Luftherhitzer untersucht. Die Ergebnisse stehen mit kleineren Abweichungen im Einklang mit der Literatur und den experimentellen Daten.

First Demonstration of Acoustic Speed of Sound and Viscosity Measurements Using a Re-Entrant Cavity (WATT Studienpreis)

E. Drews, Bachelorarbeit (2018), Ruhr-Universität Bochum

Measuring the thermodynamic properties of various fluids is of interest for several industrial applications. Most methods require an individual measuring cell for every property measured since measurements focus on producing high-precision data for the determination of equations of state. For industrial applications slightly less precise data is sufficient and the measurement of multiple properties using a single cell is of interest. Currently, it is possible to determine a variety of properties in re-entrant cavities using microwave transducers as shown by *Tsankova (2016)*. It could be possible to measure the speed of sound and viscosity using acoustic wavelengths in an adjusted, but geometrically similar version of the cavity, thus adding data from the classic equation of state and a transport property to the electrical parameters.

The idea was confirmed in an initial test conducted at the Ruhr-University Bochum in Germany. Commissioning and initial experiments took place at the University of Western Australia in Perth. Measurements of three pure gases, namely argon, nitrogen and helium were carried out at temperatures (304, 318 and 334) K and pressures ranging from (2 to 10) bar. The measurements were evaluated using a QCircle algorithm. The key task was to derive a working equation for the speed of sound and the viscosity. Initially, methods described by *Trusler (1991)* and *Gillis et al. (2003)* were adapted. An approach using viscosity ratios (see *Berg and Moldover (2012)*) with ab initio values for the viscosity (see *Cencek et al. (2012)*) of helium was applied.

For sound speed a maximum uncertainty of 1% in helium was determined when compared to the relevant equation of state. For viscosity measurements deviations less than 20% were achieved. Optimizing the working equation and adjusting the cavity for acoustical measurements could improve these deviations in the future.

Berg, R. F.; Moldover, M. R. (1997): Recommended Viscosities of 11 Dilute Gases at 25°C. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 41, No.4 (2012) 043104

Cencek, W; Przybytek, M.; Komasa, J.; Mehl, J. B.; Jeziorski, B.; Szalewicz, K. (2012): Effects of Adiabatic Relativistic and Quantum Electrodynamics Interactions on the Pair Potential and Thermophysical Properties of Helium. J. Chem. Phys. Vol. 136, (2012) 224303

Gillis, K. A.; Mehl, J. B.; Moldover, M. R. (2003): Theory of the Greenspan viscometer. J. Acoust. Soc. Am., Vol. 144, No. 1 (2003) 166 – 173

Trusler, J. P. M. (1991): Physical Acoustics and Metrology of Fluids. Adam Hilger, Bristol, UK (1991)

Tsankova, G. (2016): Thermodynamic Property Measurements using a Microwave Re-Entrant Cavity Resonator, Dissertation, Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum (2016).

Integriertes Design von Prozess, Arbeitsmittel und Anlagenstruktur eines Organic Rankine Cycles auf Basis der PC-SAFT Zustandsgleichung

Christian Horend^a, Johannes Schilling^a, und André Bardow^{a,b}

^a *Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University*

^b *Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-10), Forschungszentrum Jülich*

Zur Erzeugung von Strom aus Niedertemperaturwärme stellen Organic Rankine Cycles (ORC) eine vielversprechende Technologie dar. Die Effizienz eines ORCs kann dabei durch ein integriertes Design des Prozesses und dem darin verwendeten Arbeitsmittel gesteigert werden. Neben den Prozessbedingungen und dem Arbeitsmittel ist für die Auslegung eines ORCs aber auch die Anlagenstruktur entscheidend. Freiheitsgrade sind hier zum Beispiel der Einsatz eines Rekuperators oder das Anzapfen der Turbine. Um eine Wärmequelle bestmöglich ausnutzen zu können, muss daher die Wahl der Anlagenstruktur im integrierten Design berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit wird eine Methode für das integrierte Design von Prozess, Arbeitsmittel und Anlagenstruktur vorgestellt. Diese Methode basiert auf der 1-stage Continuous-Molecular Targeting-Computer-Aided Molecular Design (1-stage CoMT-CAMD) Methode [1]. Als thermodynamisches Modell wird in dieser Methode die PC-SAFT Zustandsgleichung verwendet. Bislang berücksichtigt 1-stage CoMT-CAMD allerdings nur eine im Vorfeld definierte Anlagenstruktur. Daher wird die 1-stage CoMT-CAMD Methode in dieser Arbeit durch eine ORC-Superstruktur erweitert. Dadurch kann neben den kontinuierlichen Prozessfreiheitsgraden und dem Arbeitsmittel auch der strukturelle Aufbau des ORCs durch binäre Entscheidungsvariablen als Freiheitsgrad der Optimierung berücksichtigt werden.

Die resultierende Methode wird für ein Fallbeispiel eines ORCs zur Abwärmenutzung angewendet. Dabei wird sowohl eine thermodynamische als auch thermoökonomische Optimierung des ORCs durchgeführt. Die erweiterte 1-stage CoMT-CAMD Methode führt dabei auf ein optimales Zusammenspiel von Arbeitsmittel, Prozess und Anlagenstruktur.

[1] Schilling *et al.*, *Mol. Syst. Des. Eng.* 2(3), 2017, 301-320.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsarbeiten (BA 2884/4-2).

Einfluss unterschiedlicher Wasserstoffherstellungsverfahren auf Carbon Footprints und Kosten ausgewählter chemischer Prozesse und Prozessketten

A. Gedik¹, A. Bode², S. Kabelac¹, T. Marquardt

¹Institut für Thermodynamik/Leibniz Universität, Hannover, Deutschland

² BASF SE, Ludwigshafen am Rhein, Deutschland

Wasserstoff steht nicht ausschließlich als Energieträger im Vordergrund, sondern gilt auch als Grundchemikalie für unzählige Wertschöpfungsketten in der chemischen Industrie. Die derzeitige Herstellung über die Dampfreformierung von Methan wird von CO₂-Emissionen begleitet. Für die Reduzierung des CO₂-Ausstoßes, wie im internationalen Klimaabkommen (2015) beschlossen, sind alternative Technologien zur großtechnischen Wasserstofferzeugung mit wettbewerbsfähigen Kosten und reduziertem Carbon Footprint derzeit von großem Interesse. In dieser Arbeit werden die Methan-Pyrolyse und die Wasser-Elektrolyse als Herstellungsverfahren für die Untersuchung ausgewählt. Über die Methodik der Lebenszyklusanalyse (LCA) mit der „Cradle-to-Gate“-Betrachtung werden die unterschiedlichen Technologien in Hinblick auf ihre Produktionskosten und Carbon Footprints untersucht. Der Einfluss der unterschiedlichen Verfahren auf die Produktion von Ammoniak, Harnstoff, Melaminharz, Methanol-basierte Olefine und Aromaten werden entlang der Wertschöpfungskette analysiert. Die Sensitivität des Carbon Footprints der Chemikalien auf den Carbon Footprint der für die Produktion eingespeisten Elektrizität wird berechnet. Die Daten stammen aus industriellen Datenbanken und öffentlicher Literatur. Die Wertschöpfungsketten werden in der kommerziellen Software umberto® für Stoffstrommanagement und Stoffstromanalysen modelliert, um die Material-, Energie- und Kostenflüsse zu berechnen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Produktionskosten pro Tonne Wasserstoff aus der Methan-Pyrolyse um 6,4 % und der Wasser-Elektrolyse um 385 % höher liegen als aus der Dampfreformierung von Methan. Gutschriften durch die Erzeugung von Nebenprodukten wie 240 EUR/t Kohlenstoff und 150 EUR/t Sauerstoff sind dabei berücksichtigt. Der Carbon Footprint für die Wasserstoffherstellung zeigt eine starke Abhängigkeit von dem Carbon Footprint der eingespeisten Elektrizität. Der Einfluss der unterschiedlichen Wasserstoffherstellungsverfahren nimmt entlang der Wertschöpfungskette ab.