

CEET Konkret 2017



Impressum

Herausgeber Matthäus Siebenhofer
Layout Annika Graftschafter
Redaktion Annika Graftschafter, Daniela Painer
Lektorat Annika Graftschafter, Daniela Painer
Titelbild Siebbodenkolonne
Die Rechte liegen beim Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

© 2017 Verlag der Technischen Universität Graz
www.ub.tugraz.at/Verlag

ISBN 978-3-85125-580-5

DOI 10.3217/978-3-85125-580-5



Dieses Werk ist lizenziert unter einer
Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz.
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://www.dnb.de> abrufbar.





Inhalt

Editorial	3
Co- Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl und Erdölraffinationsintermediaten	4
Design of Taylor-Couette Disc Contactors for application in bioseparations	6
Reactive separations for process intensification	8
DoE based Process Parameter Screening of Esterification in Emulsified Systems	10
A study of supported liquid membrane to isolate carboxylic and hydroxyl carboxylic acid	12
Application of Graph Theory to Customized Detailing of Process and Plant Simulation	14
A data-based modular modeling concept for a holistic approach to highly cross-linked plants	16
A Discrete Modeling Approach for the 3D-Ising Cluster Variation Approximation	18
Thermodynamik der Kristallisation und der Adsorption von linearen und verzweigten Molekülen	20
Wässrige Zweiphasensysteme basierend auf hyperverzweigten Polymeren	24
Spin-Off E ² T erhebt sich	26
Edelmetallfreie Katalysatorentwicklung für die Alkalische Brennstoffzelle	28
Ethanol-Dampfreformierung für den Einsatz in einem Brennstoffzellensystem	30
Entwicklung langzeitstabiler Lufterlektroden für Zink-Luft Fließbatterien	32
Sicherheitsrelevante Untersuchungen an Lithium-Ionen-Zellen – Thermische Schädigung und ihre Folgen	34
Entwicklung und elektrochemische Charakterisierung Phosphat-toleranter Katalysatoren für die Sauerstoff Reduktionsreaktion in HT-PEFCs	36
Nachhaltiges Konzept zur dezentralen Wasserstoffproduktion	38
Highlights der Forschungsgruppe „Brennstoffzellen und Wasserstoffsysteme“	40
Brennstoffzellen Workshop	43
Brennstoffzellen Sommerakademie	44
ERASMUS+ sowie weitere internationale Aktivitäten 2017	45
"The European Summer School in High Pressure Technology (ESS-HPT 2017)"	46
"Ein herbstlicher Konferenz-Marathon"	47
Familiäres und allerlei Statistik	48
Veröffentlichungen	49
Lehrveranstaltungen	54
MitarbeiterInnen	56

Editorial

Für das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnologien geht ein erfolgreiches Jahr zu Ende und wir wollen eine Tradition weiterführen über den Fortschritt der Forschung in der CEET Konkret zu berichten.

Zunächst einmal freuen wir uns, dass in diesem Jahr fast dreißig Studierende ihre Masterarbeit an unserem Institut erfolgreich abgeschlossen haben. Des Weiteren haben vier Dissertant/-innen das Rigorosum erfolgreich absolviert und jetzt verantwortungsvolle Position in der Wirtschaft und in der Wissenschaft gefunden. Auch die höchsten akademischen Lorbeeren, in Form einer Habilitation, wurden von Herrn PD Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger erreicht.

Es ist uns auch 2017 gelungen mehrere geförderte Forschungsprojekte einzuwerben. Hierbei wollen wir besonders hervorheben, dass wir diese Forschungsprojekte nicht nur einwerben, sondern dass unsere Forschung auch vielfach ausgezeichnet wurde. Besonders hervorheben wollen wir hier den Staatspreis für Mobilität durch den die Arbeitsgruppe Brennstoffzelle von Assoc. Prof. Viktor Hacker ausgezeichnet wurde. Darüber hinaus wurden einige Mitarbeiter/-innen des Institutes noch mit Preisen auf Landesebene sowie mit Vortragspreisen auf Konferenzen ausgezeichnet.

In der Forschung haben sich die Arbeitsgruppen am Institut erfolgreich weiterentwickelt. Mit Freude dürfen wir Sie auf die Kurzbeiträge in diesem CEET Konkret 2017 verweisen. Wir haben mit hoher Intensität und mit Erfolg an der internationalen wissenschaftlichen Positionierung unseres Institutes gearbeitet. Wir waren unter anderem auf vielen wichtigen internationalen Konferenzen sowie bei den jeweiligen Fachausschüssen in Deutschland mit einer Vielzahl an Vorträgen und Posterbeiträgen vertreten. Wir haben es geschafft unsere Arbeiten in mehr als zwanzig international anerkannten, peer-reviewed Journalen zu publizieren.

Diese großartige Leistung ist das Ergebnis konsequenter Arbeit in Forschung und Lehre eines hochmotivierten Teams.

Obwohl die Rahmenbedingungen immer schwieriger werden, haben wir der Wirtschaft unsere Expertise auch 2017 mit Engagement, Flexibilität, Termintreue und hohem technischen Standard zur Verfügung gestellt.

Besonders erfreulich ist, dass mehrere Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Institutes im Jahr 2017 neben der intensiven Arbeit Zeit für die Familiengründung gefunden haben. So konnten wir uns dreimal über Mitarbeiternachwuchs freuen.

Matthäus Siebenhofer

Tim Zeiner

Co- Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl und Erdölraffinationsintermediaten

Klara Treusch, Nikolaus Schwaiger, Anna Huber, Berndt Hammerschlag, Julia Außerleitner

Einleitung

Die Hydrodeoxygenierung (HDO) von Pyrolyseöl stellt eine Möglichkeit zur Herstellung biogener Treibstoffe zweiter Generation dar. Zur Herstellung von Pyrolyseöl wird lignocellulose Biomasse (zum Beispiel Holz) mit kurzen Aufheizraten unter Sauerstoffausschluss erhitzt. Dadurch entstehen keine Verbrennungsprodukte, sondern Biokohle, Gas (CO , CO_2 , H_2 und $\text{C}_1\text{-C}_4$ Kohlenwasserstoffe) und Pyrolyseöl. Der Name Pyrolyseöl ist irreführend, da es sich dabei um eine polare braune Flüssigkeit mit einem hohen Sauerstoff- und Wassergehalt sowie einem niedrigen pH-Wert von ca. 2 handelt. Pyrolyseöl kann nicht direkt einem Treibstoff beigemischt werden, daher ist ein weiterer Verarbeitungsschritt notwendig. Eine Möglichkeit zur Aufwertung ist die Hydrodeoxygenierung, wobei Sauerstoff mithilfe von Wasserstoff unter hohen Drücken und bei hoher Temperatur in Form von Wasser abgespalten wird.

Am ICVT wird seit Herbst 2015 an der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl (FPP Öl) geforscht. Flüssigphasenpyrolyseöl entsteht bei der Pyrolyse in einem flüssigen Wärmeträger [1]. Dadurch wird einerseits ein guter Wärmeübergang und somit eine hohe Aufheizrate garantiert, andererseits werden unpolare Biomassefragmente ins Trägeröl gelöst. Zusätzlich wird das Trägeröl gecrackt. Diese Effekte werden beim bioCRACK Prozess [2, 3] genutzt. Als Trägeröl wird ein Erdölraffinationsintermediat (Vakuum Gas Öl) verwendet, wodurch gleichzeitig mit dem FPP Öl ein Rohöl mit biogenem Anteil entsteht. Die HDO von FPP Öl wurde bereits erfolgreich durchgeführt. In Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung des Prozesses wird nun an der Co- Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl und Erdölraffinationsintermediaten geforscht.

Versuchsdurchführung

Die Hydrodeoxygenierung wird in einem Rohrreaktor mit einem Durchmesser von 3/8 Zoll bei 120 bar durchgeführt. Beheizt wird der Reaktor mit einem elektrischen Heizmantel (Abb. 1, links). Die Länge der beheizten Zone beträgt 30 cm. Der Reaktor ist mit einem $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator von Alfa Aesar gefüllt. Der Katalysator wird inline 3 h bei 400°C mit Di-tertiärbutyl-disulfid sulfidiert, um seine Aktivität zu erhöhen. Der Reaktor wird über 2 Flüssigpumpen für Sulfidierungsmittel und Feed sowie einen Massflowcontroller für Wasserstoff gespeist. Repräsentativ für Erdölraffinationsintermediate wird hydriertes heavy gas oil (HGO) verwendet. Dabei handelt es sich um eine hochhydrierte schwere Dieselfraktion.

2-stufige HDO

Die Hydrodeoxygenierung wird in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt (HDO 1) wird FPP Öl zur Stabilisierung und Hydrophobierung bei 300°C und $\text{LHSV } 1 \text{ h}^{-1}$ mild hydriert. Im zweiten Schritt (HDO 2) werden 10 wt.% des hydrierten FPP Öls mit 90 wt.% HGO gemischt (Abb. 1, rechts). Der zweite Schritt der HDO findet bei 400°C und $\text{LHSV } 1 \text{ h}^{-1}$ statt. Die Versuchszeit beträgt für beide Stufen je 36 h.



Abb. 1: links: Reaktor mit Heizmantel; rechts: Feed für HDO 2

Ergebnisse

Durch die milde HDO können Sauerstoff- und Wassergehalt des FPP Öls deutlich gesenkt werden. Nach der zweiten Stufe wird ein Produkt erzeugt, das sich in seinen Eigenschaften kaum von HGO unterscheidet (Tab. 1). Dichte und Viskosität werden durch den Einsatz von FPP Öl und Crack-Reaktionen von HGO gesenkt und den Eigenschaften von Benzin und Diesel

angenähert. Die biogene Kohlenstoffbilanz ist in Abb. 2 gezeigt. In der ersten Stufe werden 53,8 % des biogenen Kohlenstoffs in die organische Produktphase transferiert. Der Kohlenstofftransfer von HGO und hydriertem LPP Öl in der zweiten Stufe beträgt 96,4 %. Insgesamt werden 48,9 % des im LPP Öl enthaltenen Kohlenstoffs in Treibstoff umgewandelt. Über die 2-stufige HDO wird ein Treibstoffgemisch mit 8,1% biogenem Kohlenstoffanteil erzeugt.

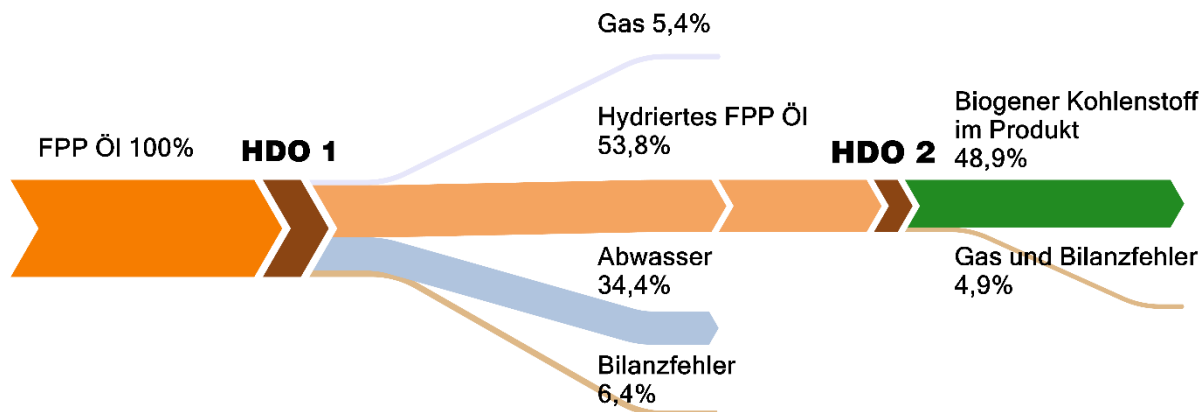


Abb. 2: biogene Kohlenstoffbilanz über die beiden Prozessschritte

		FPP Öl	HGO	HDO 1	HDO 2	Diesel	Benzin
Wassergehalt	[wt.%]	57,0	0,0	3,1	0,017	<0,02	<0,05
Unterer Heizwert	[MJ/kg]	7,4	43,6	34,1	43,4	42,6	41,0
Dichte	[kg/m³]	1092	808	914	793	820-845	720-775
Viskosität	[mPa·s]	3,5	13,6	6,1	4,5	2,0-4,5	<0,5
Kohlenstofftransfer	[%]	-	-	53,8	96,4	-	-
Kohlenstoff	[wt.%]	22,3	85,4	72,0	85,1	85,9	88,7
Biogener Kohlenstoff/ Kohlenstoff gesamt	[wt.%]	100	0	100	8,1	-	-
Wasserstoff	[wt.%]	9,4	14,6	11,1	14,6	13,3	11,3
Sauerstoff (Differenz)	[wt.%]	67,8	0,0	16,5	0,0	<1	0,0
Stickstoff	[wt.%]	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Tab.1: Eigenschaften der Produkte sowie Kohlenstofftransfer (HDO 1 und HDO 2) im Vergleich zu Edukten, Benzin und Diesel

Literatur

- [1] Schwaiger, N. et al., 2011: Liquid and Solid Products from Liquid-Phase Pyrolysis of Softwood, Bioenergy Resource, 4, 294-302
- [2] Ritzberger, J. et al., 2014: The bioCRACK Process – A Refinery Integrated Biomass-to-Liquid Concept to Produce Diesel from Biogenic Feedstock,

Chemical Engineering Transactions, 39, 1189-1194

- [3] Treusch, K. et al., 2017: Diesel Production from lignocellulosic feed: the bioCRACK process, R.Soc. open sci. 4: 171122.

Fragen und Anregungen bitte an:
Dipl.-Ing. Klara Treusch
Tel.: +43 (316) 4009 - 1516
E-Mail: treusch@tugraz.at

Design of Taylor-Couette Disc Contactors for application in bioseparations

Annika Grafschafter

Introduction

In recent years environmental consciousness in industry has increased significantly. A global change of raw materials from fossil to biogenic feedstocks has become inevitable [1]. Unfortunately, downstream processing in the biorefinery largely suffers from poor economics. Target constituents do not show up in appropriate concentration for simple isolation technologies, they may suffer from deficiency in chemical and thermal stability, and they may be sensitive to mechanical stress or contain high amounts of solids. In separation and isolation of value added products from low grade aqueous feed, solvent extraction and reactive extraction have established as basic unit operations. Nevertheless, the utilization of renewable biogenic resources induces new demands to apparatus design, particularly when implemented in a continuous process. The Taylor-Couette Disc Contactor (TCDC), a liquid-liquid extraction column, has proven suitable for applications in bioseparations due to the simple design of the rotating internals. The internals of the TCDC are similar to the design of the Rotating Disc Contactor (RDC) but without stator rings and with increased shaft diameter and disc diameter. The design prevents from formation of hydrodynamic dead zones, crud accumulation and fouling [2]. The increased shaft diameter and the increased disc diameter engender a similar flow pattern compared to banded two-phase flow of Taylor-Couette Reactors (TCR), as schematically shown in Fig. 1. The design of multiphase flow equipment is not an extraordinary task if it is possible to predict the specific mass transfer area. The mass transfer area is giving access to the basic design of the plug flow reactor (PFR) and the continuous stirred tank reactor (CSTR) cascade. Since design rules for the prediction of drop size distribution, Sauter mean diameter and dispersed phase hold-up for the TCDC have not been available, correlations for the prediction of these parameters have been developed via dimensional analysis. [3, 4]

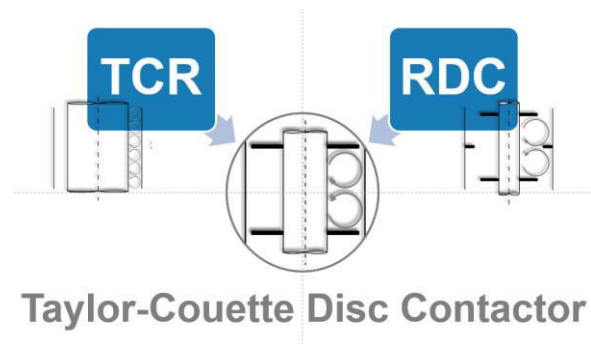


Fig. 1: The Taylor-Couette Disc Contactor is a combination of a Taylor-Couette Reactor (TCR) and a Rotating Disc Contactor (RDC)

Experimental

The drop size distribution [5], the dispersed phase hold-up and the residence time distribution were determined in a pilot plant scale TCDC with 1 m active column height and a diameter of 0.1 m. The experiments were performed in dual phase operation without mass transfer with the system ShellSol-T/water, with ShellSol-T being the dispersed phase. The drop size distribution was monitored with an optical probe (SOPAT GmbH) at varying rotational speed and varying total hydraulic load. In addition, the influence of the rotational speed and the hydraulic load on the averaged phase hold-up was determined by monitoring the static pressure of the column. Therefore, the rotational speed of the rotor was increased stepwise and the change of the axial position of the phase interface was monitored. The Bodenstein number was determined via residence time distribution by measuring the electrical conductivity of a sodium chloride tracer along the column height and the on-set of several TCDC flow regimes was determined.

Results and discussion

Experimental data of the drop size distribution of the 0.1 m diameter TCDC were correlated with Log. Nor-

mal, Gaussian and Weibull drop size distribution functions. The characterizing parameters of these functions, representing the variance (parameter a) and mean (parameter b) of the probability distribution functions, were determined and via dimensional analysis correlations for the prediction of the parameters were derived (Eq. 1 and Eq. 2). The values of the parameter A and d and the exponent c_1 for the investigated distribution functions at varying rotational speed are summarized in Tab. 1. The constant $G = 0.41$ comprises the dimensionless geometric data of the TCDC column and the physical data of the system ShellSol-T/water. Fig. 2 depicts a representative operating point of the experimental data as well as the distribution functions evaluated with Eq. 1 and Eq. 2. [4]

$$a = A \left[G \left(\frac{d_R^2 g \Delta \rho}{\sigma} \right)^{c_1} \right] n + d \quad (1)$$

$$b = A \left[G \left(\frac{d_R^2 g \Delta \rho}{\sigma} \right)^{c_1} \right] n + d \quad (2)$$

	Log. Normal		Gaussian		Weibull	
	a	b	a	b	a	b
A	0.06	-30.51	-7.4	-24.6	-0.30	-30.75
c_1	0.16	0.64	0.48	0.67	0.29	0.64
d	-0.06	6744.3	999	6592	9.10	6905.7

Tab. 1: Values of the constant parameters A, d and the exponent c_1 for the characteristic parameter a and b of the Log. Normal, Gaussian and Weibull probability distribution function [4]

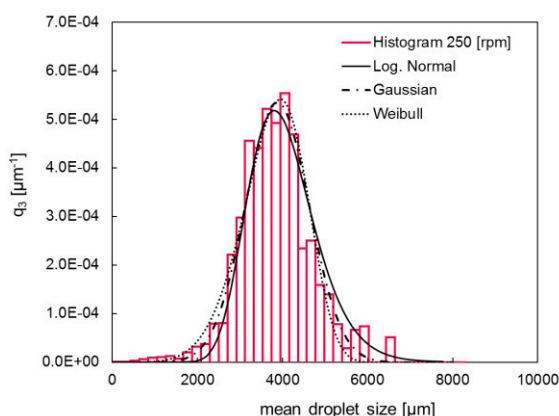


Fig. 2: Experimental drop size distribution compared with Log. Normal, Gaussian and Weibull distribution function, mean and variance calculated with empirical correlations [4]

The dispersed phase hold-up was investigated for different operation conditions and an empirical correlation for the prediction of the hold-up was developed too. With the hydrodynamic data of the Sauter mean

diameter and dispersed phase hold-up, the mass transfer area can be calculated which gives access to the basic design of the plug flow reactor (PFR) and the continuous stirred tank reactor (CSTR) cascade. Mass transfer experiments and the determination of the residence time distribution confirms CSTR cascade operation when exceeding a critical rotational speed.

Conclusion

The utilization of renewable biogenic resources induces new demands on separation technologies. The Taylor-Couette Disc Contactor, a stirred liquid-liquid phase contactor without stator rings, is expected to meet the requirements of intensive phase contact without dead zones and crud formation. It is intended to suffice the needs of harsh operation conditions in liquid-liquid phase contact, as for example high particle load in the feed. The reliable prediction of drop size distribution and dispersed phase hold-up are important basics for the design of liquid-liquid phase contactors. By applying correlations for the drop size distribution, the Sauter mean diameter as well as the dispersed phase hold-up were developed. Comparison with experiments shows sufficient accuracy. The outcome of this investigation provides a simple tool for the basic and quick design of the TCDC. [3, 4]

Literature

- [1] D. Cascaval, A.-I. Galaction, Hem. Ind. 2004, 58 (9), 375–386. DOI: 10.2298/HEMIND0409375C
- [2] E. Aksamija, Ph.D. Thesis, 2015.
- [3] A. Graftschafter, E. Aksamija, M. Siebenhofer, Chem. Eng. Technol. 2016, 39 (11), DOI: 10.1002/ceat.201600191
- [4] A. Graftschafter, M. Siebenhofer, Chemie Ing. Tech. 2017, 4, DOI: 10.1002/cite.201600142
- [5] E. Aksamija, C. Weinländer, R. Sarzio, M. Siebenhofer, Sep. Sci. Technol. 2015, 50 (18), 2844–2852. DOI: 10.1080/01496395.2015.1085406

Questions and remarks to:

Annika Graftschafter

Tel.: +43 (316) 873 - 4799

E-Mail: a.graftschafter@tugraz.at

Reactive separations for process intensification

Daniela Painer, Susanne Lux

Motivation

For a sustainable change in raw material supply, industry will have to shift from fossil based to biobased feedstock. At present economic competitiveness of biobased processes is challenging. New processes are needed and existing processes have to be adapted to the special needs of biobased processes. Complete utilization of biomass is an important goal too, including the recovery and isolation of low value bulk byproducts. Recovery and isolation steps must become energy and cost effective to obtain competitiveness for biobased low value bulk chemicals.

In pulp production, carboxylic acids and hydroxycarboxylic acids besides lignin and hemicellulose are unintendedly produced during wood valorisation. These byproducts are nearly exclusively used for thermal energy production. Before incineration the black liquor must be thickened via evaporation. The volatile carboxylic acids, formic acid and acetic acid are removed from the black liquor with the water vapor. The condensate needs further treatment to remove the acids. Industrially this condensate treatment is performed via reactive extraction followed by several vacuum and entrainer distillation steps for solvent regeneration and product isolation [1]. Fig. 1 shows the impressive apparatus demand for solvent regeneration. Combined with the high energy demand of the distillation steps, it is obvious that the solvent regeneration shows high potential for improvement.

From solvent regeneration via distillation an aqueous mixture of acetic acid and formic acid is obtained. The challenge in further separation is to overcome a binary high boiling azeotrope between formic acid and water and a ternary saddle point azeotrope.

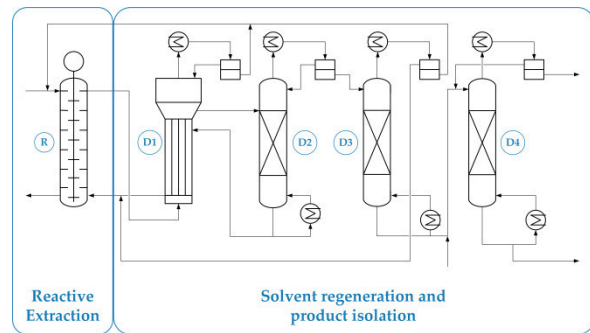


Fig. 1: Industrially applied condensate treatment for recovery of low molecular weight carboxylic acids via reactive extraction and distillation for solvent regeneration and product isolation. Adapted from [1]

Process Intensification - Solver

Reactive separations are suitable to deal with azeotropic mixtures. By changing the substance properties via chemical conversion the azeotropes may be easily bypassed. Additionally the chemical conversion may increase the market value of the components.

Reactive distillation with methanol is appropriate for separation of acetic acid, formic acid and water [2, 3]. To simplify downstream processing solvent regeneration by reactive distillation was investigated. Methanol is admixed to the laden solvent and the low boiling methyl esters are continuously withdrawn with the distillate which enables complete conversion of constituents as well as complete regeneration of the solvent. The regenerated solvent with the reaction water is fed to the extraction column thus closing the solvent loop. The reaction water is removed via the raffinate phase of the extraction step. Fig. 2 gives an overview of the process.

For boosting reaction rates a strong acidic catalyst was added. 4-Dodecylbenzenesulfonic acid (4-DBSA) was chosen due to its high catalytic activity which is comparable with sulfuric acid. The alkyl substituent of 4-DBSA prefers the solvent phase. During extraction

4-DBSA is kept in the solvent phase by adduct formation with the reactive extractant. Latter interaction does suppress emulsion formation. In the reactive distillation step 4-DBSA is released from the adducts because of increased temperature and can act as a catalyst for esterification of acetic acid and formic acid with methanol.

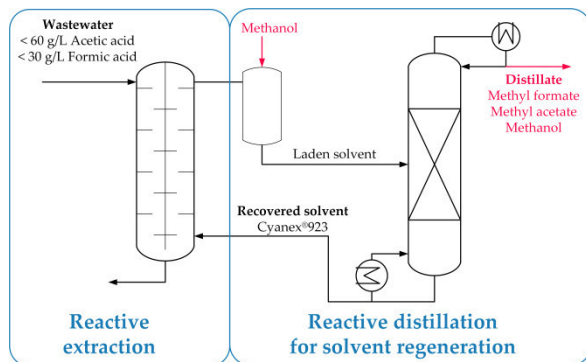


Fig. 2: Black liquor condensate treatment for recovery of low molecular weight carboxylic acids by reactive extraction and reactive distillation for solvent regeneration [4]

Proof of concept

Batch reactive distillation experiments were performed to proof the concept for solvent regeneration via reactive distillation. To provide sufficient methanol for complete esterification, a molar ratio of methanol to both acids of 2 was chosen.

Fig. 3 shows the yields of methyl ester collected in the distillate during reactive distillation and compares uncatalyzed and catalyzed experiments. Formic acid esterification proceeds faster compared to acetic acid esterification because of less steric hindrance and smaller inductive effect. Methyl formate is the low boiling component in the mixture and therefore it is removed first via the distillate, shifting the reaction equilibrium to the product side. Uncatalyzed reactive distillation experiments show high conversion of formic acid (95 %) but only limited acetic acid conversion of 19 %. To provide high solvent regeneration, the reaction rate of both acids was accelerated by admixing 5 wt. % of 4-DBSA to the solvent phase. The admixture of the catalyst yielded in complete conversion of formic acid and highly enhanced conversion of acetic acid. Methyl acetate yield of catalyzed reactive distillation was 88 %. No emulsion formation was observed during experiments.

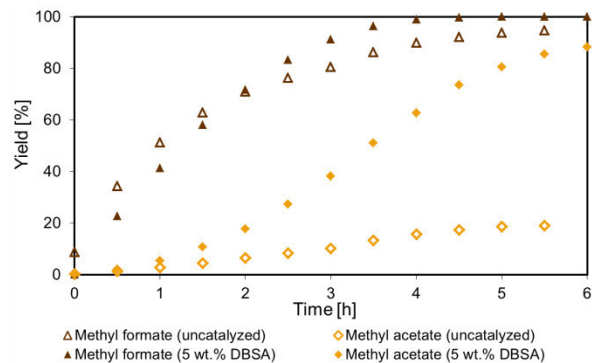


Fig. 3: Yield of methyl formate and methyl acetate in batch reactive distillation for solvent regeneration by reactive distillation with methanol; uncatalyzed vs. catalyzed conversion with 5 wt. % 4-DBSA in the solvent phase (70 wt. % Cyanex®923 in *n*-undecane); molar ratio of methanol to both acids=2; Data from [4]

Summary

Reactive separations are highly effective for the recovery of acetic acid and formic acid from aqueous effluents. The combination of reactive extraction and reactive distillation for solvent regeneration was proven applicable. Efficient recovery of constituents as well as simplified downstream processing was obtained from intensifying the acid isolation process. Additionally a higher market value was generated by chemical conversion during isolation.

Literature

- [1] Kanzler, W., Schedler, J. 1981: Verfahren zur Extraktion von Essigsäure, Ameisensäure, gegebenenfalls Furfurol. European Patent 0036406 A1.
- [2] Painer, D., Lux, S., Siebenhofer, M. 2015: Recovery of formic acid and acetic acid from waste water using reactive distillation. Separation Science and Technology 50, 2930-2936.
- [3] Hobbs, C.C., Bedford, J.A. 1972: Separation of formic acid from acetic acid. US Patent 3660483
- [4] Painer, D., Lux, S., Siebenhofer, M. 2017: Solvent recovery via reactive distillation to intensify bio-based chemical production from waste effluents. Separation Science and Technology.

Questions and remarks to:

Daniela Painer

Tel.: +43 (316) 873 - 7474

E-Mail: d.painer@tugraz.at

DoE based Process Parameter Screening of Esterification in Emulsified Systems

Andreas Toth, Susanne Lux

Introduction

To facilitate esterification of carboxylic acids (e.g. acetic acid) in highly dilute aqueous environment (e.g. in bio-based effluents), hybrid processes concepts are proposed. The high water excess, usually beyond 90 wt.-%, prevents significant conversion rates. Process intensification offers different routes of action to increase yield and rate of reaction. This can be achieved by combining I,I-extraction of the carboxylic acid from the aqueous carrier phase and heterogeneous catalysis of conversion in the solvent phase at elevated temperature. Several routes are applicable [1], of which I,I-extraction of acetic acid (A) with the reactive solvent *n*-octanol (B) is subject of this project. The process principle is shown in Fig. 1.

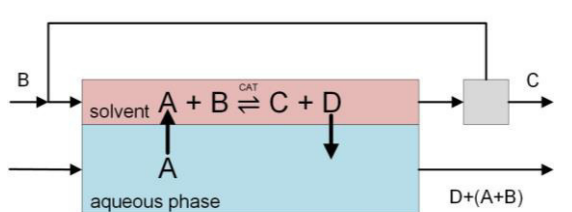


Fig. 1: Process route according to [1]; extraction of acetic acid (A) into the solvent phase, which contains the *n*-octanol (B) and a catalyst; catalytic conversion of the acid in the solvent phase to ester (C) and water (D) with in-situ back-extraction of the reaction water

For modeling mass transfer with esterification in a biphasic system as well as for the prediction of conversion, the significance of process parameters has to be quantified and reaction kinetics need to be determined. The experimental effort was optimized by design of experiments.

Experimental Investigations

Minimization of the experimental effort was achieved by setting up an appropriate set of experiments through design of experiments (DoE). This DoE was developed with the commercial DoE-software MODDE[®] Pro 12, Umetrics. The process parameters

listed in Tab. 1 were identified as the most influential parameters based on previous investigations. For all experimental runs a feed concentration of acetic acid of 60 g L⁻¹ was used. Esterification was carried out in a stirred batch reactor for a fixed reaction time of 3 h. Selected runs were subject of long-term experiments. The solvent phase, consisting of *n*-octanol diluted in *n*-undecane, was spiked with the catalytically active surfactant 4-dodecylbenzenesulfonic acid (4-DBSA). The thus induced emulsification was utilized to increase the mass transfer area to obtain quasi-homogeneous state. For analysis emulsions were split by centrifugation.

parameter (factor)	range
temperature	25 – 60 °C
phase ratio (solvent:aqueous)	0.5 – 2
stoichiometric ratio (alcohol:acid)	0.5 – 1.5
catalyst load	0.015 – 0.06 mol mol ⁻¹
stirrer speed	300 – 475 rpm

Tab. 1: List of investigated process parameters included in the design of experiments with the chosen parameter ranges

All samples were analyzed by gaschromatography with a Shimadzu GC-2010 Plus and a Phenomenex ZB-Wax[®]Plus column with a length of 60 m, an inner diameter of 0.32 mm and a film thickness of 0.50 μm. While the determination of water was done with a thermal conductivity detector, the remaining components were analyzed with a flame ionization detector.

Results

Supplementary to the overall acetic acid conversion (X_{HAC}), the separation efficiency (SE) and the total organic carbon content of the aqueous phase (TOC) were determined.

In single stage batch experiments with the catalyst 4-DBSA conversion rates of 45 % were obtained. To rate the influence of emulsification on conversion, experiments with the catalyst hydrochloric acid (non emulsifying operation conditions) were performed too. As shown in Fig. 2, emulsification is crucial for high conversion rate. For same catalyst concentration (H^+ -ion concentration) conversion by emulsification yields fourfold conversion of non emulsified operation. In 2-stage operation with fresh solvent phase in each experiment, conversion can be increased to 78%. This results suggests mixer-settler cascade operation.

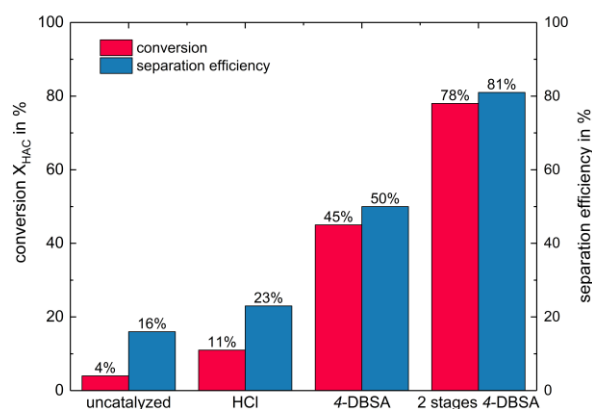


Fig. 2: Comparison of acetic acid conversion (X_{HAC} ; red) and separation efficiency (blue) for uncatalyzed, HCl-catalyzed and 4-DBSA-catalyzed single-stage and 2-stage esterification; $T=60^{\circ}C$, ambient pressure

As indicated by the hatched bars in Fig. 3 conversion and separation efficiency are comparable for same reaction time. To isolate the driving force for phase transfer of acetic acid by reactive enhancement in the solvent phase the reaction time was extended to 12 h. This quadrupling of the reaction time yielded an insignificant increase of conversion and separation efficiency for low phase ratio ($O:W=0.5$) as shown in the left section of Fig. 3. Phase equilibrium of the solvent phase constituents with the remaining acetic acid of the aqueous carrier was therefore obtained.

When raising the phase ratio to $O:W=2$ overall conversion of 74% and a separation efficiency of 75% is obtained to suffice the equilibrium criterion, as indicated by the right section of Fig. 3. This increase confirms driving force control of the process. Driving force limitation can either be overcome by increasing reaction time for elevated $O:W$ ratio, or by applying multi-stage operation. Optimized solvent composition may nearly shift conversion rate towards irreversible reaction with complete product removal from the aqueous

phase. To figure out the intensifying impact: The basic task was to separate dilute acetic acid from aqueous carrier by extraction with esterification in the solvent phase.

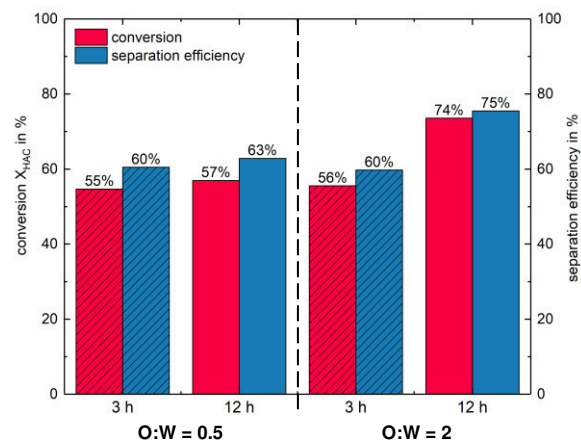


Fig. 3: Comparison of acetic acid conversion (X_{HAC} ; red) and separation efficiency (blue) for 3 h and 12 h reaction time with minimum ($O:W=0.5$) and maximum phase ratio ($O:W=2$); 1.5 molar excess of alcohol, $0.06 \text{ mol mol}^{-1}$ 4-DBSA, 300 rpm and $T=60^{\circ}C$ at ambient pressure

TOC values were in the range of 3 g L^{-1} for all experiments, indicating low solubility of the extract phase in the raffinate.

Summary

Investigation of the intensification potential of process parameters for I,I-extraction with chemical conversion in the solvent phase by utilizing design of experiments gave access to the identification of impact and interaction of parameters on yield and conversion of acetic acid separation into a nonpolar solvent (*n*-undecane) by chemical conversion in the solvent phase with the reactive “modifier” *n*-octanol. Emulsification is crucial for high process performance. Temperature, catalyst and stoichiometric ratio of the reactants have a high impact on reaction kinetics, yield and conversion.

References

- [1] A. Toth, S. Lux, in *CEET Konkret 2016*, Verlag der Technischen Universität Graz. Graz 2016.

Questions and remarks to:

Andreas Toth

Tel.: +43 (316) 873 - 7460

E-Mail: andreas.toth@tugraz.at

A study of supported liquid membrane to isolate carboxylic and hydroxyl carboxylic acid

Nuttakul Mungma, Moon-hyun Gil, Marlene Kienberger

Introduction

Lactic acid plays an essential role in the future bio-based economy. It serves as monomer for polylactic acid (PLA) synthesis, which is of increasing interest due to the replacement of petroleum-based plastic. Rising polylactic acid as well as lactic acid has been reported to be up to 20% per year [1]. Commercially lactic acid is produced by microbial fermentation of renewable carbohydrate substrates. The production process and especially the downstream processing requires a significant amount of neutralizing agent and generate a large amount of gypsum as disposal waste. Moreover, the acidification during fermentation causes inhibition of the microorganism.

Liquid membrane permeation with supported membranes can serve as in-situ technology for lactic acid recovery. It has many advantages over the liquid-liquid extraction, such as no limitation in the aqueous/organic phase ratio; little solvent loss characterizes liquid membrane permeation, while large solvent amount can be avoided [2]. Further, emulsion formation stabilized by cell debris during liquid-liquid extraction can be avoid with the tested set up [3]. By in-situ extraction of lactic acid from the fermentation broth, the inhibition of microorganism can be prevented. In liquid membrane permeation extraction and back-extraction occur at the same time. By optimization of the liquid membrane a high degree of separation can be reached.

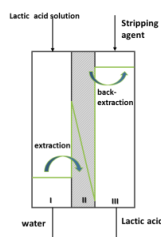


Fig. 1: Schematic drawing of the liquid membrane permeation process; the green line indicates the mass transfer

Approach

The present work aims at the selective recovery of formic acid, acetic acid and lactic acid from fermentation broth by liquid membrane permeation. The used liquid membrane permeation unit was developed against the background of heavy metal recycling [4]. Previously conducted phase equilibrium studied a liquid membrane consisting of the reactive extractant tri-*n*-octylamine, the modifier 1-octanol and the diluent *n*-undecane [5]. After having investigated the phase equilibria the transfer in the liquid membrane unit was performed.

The liquid membrane unit consists of two 95 ml chambers. As support layer a commercially available polyethylene sheet was used. The support layer was impregnated with the liquid membrane prior to the experiment by ultrasonication for 30 min. This procedure ensures complete wetting and discharge any air from the porous support layer. The aqueous feed phase contains either lactic acid, formic acid or acetic acid with an initial concentration 1 mol/L or a multi-acid mixture of all acids. The receiving phase was prepared by 1 mol/L sodium hydrogen carbonate (NaHCO₃). The experiments lasted in the maximum 24 hours. To determine the acid concentration in the feed and the receiving phase, samples were taken each hour, and analyzed subsequently with HPLC.

Results

The phase equilibria measurements performed in order to maximize the mass transfer suggest a liquid membrane composition of 60wt% TOA in *n*-undecane. Hence, the transfer to the liquid membrane unit uses this composition. Fig. 2 shows the concentration curve for the feed and the receiving phase. It is noted, that the lactic acid concentration in the feed phase decreases gradually and the concentration of the acid in

the receiving phase increases in the same manner. Almost 17% of the initial lactic acid concentration was extracted into the receiving phase after 24 hours.

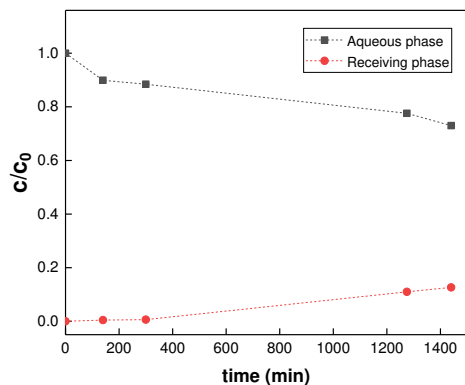


Fig. 2: Time courses of lactic acid concentration in aqueous and receiving phase $c_{\text{acid, initial}} = 1 \text{ mol/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$; ambient pressure.

Since, the fermentation broth contains not only lactic acid but formic acid and acetic acid as by-products, a multi-acid feed was investigated too. To determine the efficiency of the recovered acid, the recovery rate was calculated according to Eq. 1.

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{c_{\text{rev}}}{c_{\text{in}}} \quad (1)$$

where c_{rev} is the acid concentration in the receiving phase and c_{in} refers to the acid initial concentration.

Fig. 3 shows the extraction efficiency of lactic acid, formic acid and acetic acid in dependence on the time. As can be seen, the acids were recovered following their pK_a value. The pK_a value of formic acid is 3.75, for lactic acid it is 3.86 and acetic acid has a pK_a value of 4.75. The highest recovery rate was found for formic acid with 21% after 24 hours.

Conclusion

This work uses supported liquid membrane permeation for the selective isolation of lactic acid, formic acid and acetic acid from the stimulated fermentation broth. The highest recovery of lactic acid was achieved using a liquid membrane consisting of 60% TOA in *n*-undecane. However, with the multi-acids feed, formic acid is preferentially extracted in comparison with lactic acid and acetic acid.

The next steps in this research project are the improvement of selectivity for the three acids. Therefore, different reactive extractants will be used and a process for the selective isolation will be suggested.

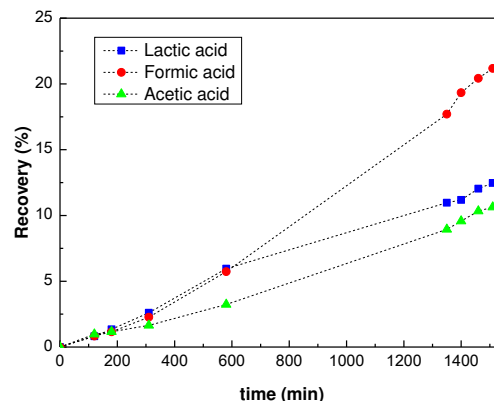


Fig. 3 Acids recovery percentage by time. $c_{\text{lactic acid, initial}} = 0.2 \text{ mol/L}$, $c_{\text{formic acid, initial}} = 0.6 \text{ mol/L}$, $c_{\text{acetic acid, initial}} = 0.3 \text{ mol/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$; ambient pressure

Literature

- [1] J. Davis, "Lactic Acid Market size worth over \$6 billion by 2024," Global Market Insights, Inc., 2016.
- [2] P. K. Parhi, "Supported liquid membrane principle and its practices: A short review," J. Chem., vol. 2013, 2013.
- [3] M. Kienberger, M. Hackl, and M. Siebenhofer, "Emulsion prevention with supported liquid membrane permeation," Chem. Eng. Technol., Nov. 2017.
- [4] M. Siebenhofer, H. Noll, and M. Fritz, "Liquid Membrane Permeation with Supported Liquid Membranes and their Application in Li-ion Battery Recycling," Sep. Sci. Technol., vol. 50, no. 18, pp. 2937–2947, 2015.
- [5] N. Mungma, M. Kienberger, and M. Siebenhofer, "Isolation of carboxylic acids and hydroxycarboxylic acids by liquid-liquid extraction," in 12th Minisymposium Verfahrenstechnik Conference Proceedings, 2017.

Questions and remarks to:

Nuttakul Mungma, M.Sc

Tel.: +43 (316) 8737461

E-Mail: n.mungma@tugraz.at

Application of Graph Theory to Customized Detailing of Process and Plant Simulation

Florian Pöllabauer, Thomas Wallek

Motivation

The use of commercial process simulation tools is state of the art in chemical engineering (see Fig. 1). Their applications range from simple mass balances in basic or conceptual design to real-time optimization during operation, case studies for retrofit of existing equipment or assessment of alternative operating modes of existing compound systems, like refineries.

Because in every stage of chemical engineering projects simulation models are developed for a specific purpose, model re-use or integration of plant models into enterprise or site-wide models pose a challenge.

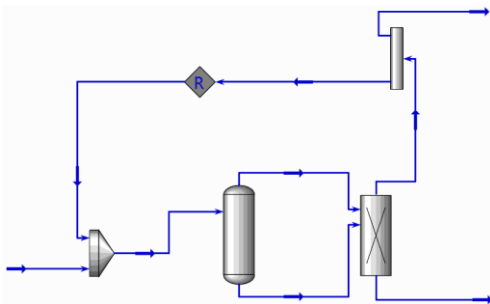


Fig. 1: Basic flowsheet in KBC Petro-SIM™

Especially if utility supply is to be analyzed in addition to production plants, a holistic approach is required. By adding these additional points of consideration, the models themselves need to be simplified, which implies the question of how to conceptualize a model that is as accurate as required, but as simple as possible.

This work aims at systematically describing the impacts of severe model simplifications on prediction quality and proposes a novel decision support for model simplification based on graph theory. [1]

Approach

Previous work has developed a graph theoretic methodology for the reduction and optimization of the modeling depth of flowsheet models. [2]

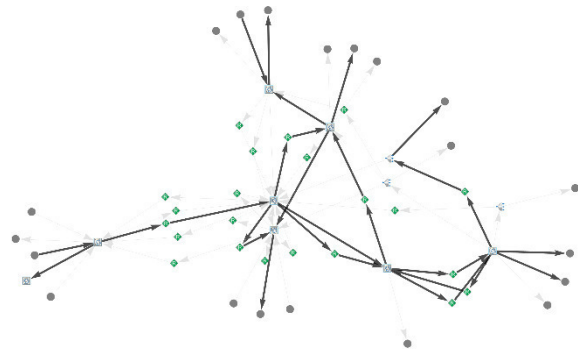


Fig. 2: Skeletal reduction of a flowsheet graph inspired from reaction mechanism reduction [3]. gray links: mass flow below threshold, black links remain in simplified graph

This simplification strategy is extended and validated using the real industrial application of integrating an ethylene plant model into a refinery wide model.

Graph theory provides a very general framework for the representation of networks, in the present case applied to networks of unit operations in chemical plants. In this case all unit operations or aggregated black boxes are considered as nodes whereas any streams of mass, energy or information are regarded as links.

Common simplification strategies are based on aggregating nodes (unit operations) or identifying main links, that remain in a simplified graph. This can be achieved by 1.) using the mass flow as additional information as weight of edges and removing edges with a weight below a threshold value (see Fig. 2) or by 2.) weighting the edges according to their similarity to a reference main product of the plant (see Fig. 3).

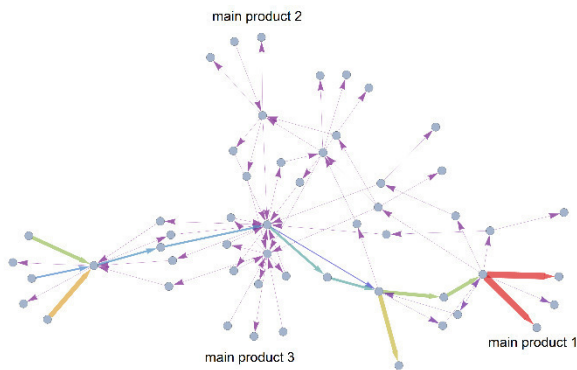


Fig. 3: Visualisation of main product cuts in a graph. Node style shows the type of unit operation, link style indicates the contribution of the representing stream to a main product

Based on these graphs, additional key figures are calculated and combined to a complexity measure that can be used as a target criterion of a simplification algorithm.

Methodology

In order to rate modeling alternatives, representative subflowsheets are selected, for which all suitable permutations in the modelling concept of each unit operation (e.g., rigorous column, shortcut column or component splitter) are investigated. For all these models j graphs are generated in Wolfram Mathematica using an interface to KBC Petro-SIM™. In addition to standard graph measures, cycles and paths are searched and categorized for each graph. Along these cycles and paths, statistics that rate unit operations according to costs (number of MESH-equations) and benefits (rating of information obtained) of the simulation are applied. This procedure yields a set of n graph measures m comprising standard graph measures and chemical engineering expert knowledge. Assuming that a linear combination of these measures

$$C_j = \sum_{i=1}^n m_{i,j} \cdot w_i$$

approximates the costs of solving the flowsheet, which are represented by the calculation time, the investigated models are compared manually according to the expected simulation costs. The resulting set of inequalities $C_j > C_{j+1}$ is then solved for the weights w_i using linear programming. For validation, a test sequence is carried out with all models, where the calculation time as well the deviation from real operating

data is monitored. It is shown that a linear combination of graph measures is capable of predicting influences of model set up on calculation time and prediction quality. The effective use of the methodology is demonstrated by an exemplary flowsheet (Fig. 4).

Conclusion

The developed algorithm yields simplification proposals comparable to those of experienced professional engineers, providing a decision support for model set-up of large-scale flowsheet models.

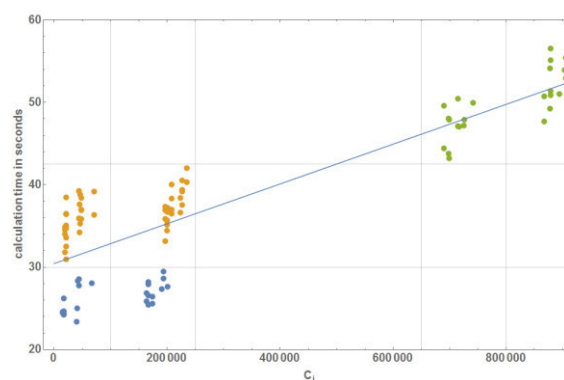


Fig. 4: Calculation times of a feed variation test sequence for 96 modelling alternatives of a C3 splitter flowsheet plotted versus a complexity measure obtained from linear programming

Literature

- [1] Barabasi, A.L., 2016: Network Science, Cambridge University Press.
- [2] Pöllabauer, F.; Bachmann, G.; Wallek, T., 2017: Application of graph theory to process design and analysis. ESAT conference, Bucharest.
- [3] Lu, T.; Law, C.K., 2005: A directed relation graph method for mechanism reduction, Proceedings of the Combustion Institute, 30(1), 1333 – 1341

Questions and remarks to:

Florian Pöllabauer

Tel.: +43 (316) 873 – 4988

E-Mail: florian.poellabauer@tugraz.at

A data-based modular modeling concept for a holistic approach to highly cross-linked plants

Fabian Zapf, Florian Pöllabauer, Thomas Wallek

Motivation

Commercial simulation tools provide a variety of state-of-the-art methods utilized by chemical engineers. They are covering a wide range of applications from simple mass balances in basic or conceptual design via case studies for retrofitting of existing equipment to assessments of alternative operating modes and real-time optimization during operation. However, commercial simulation tools are approaching their limits regarding stability and CPU time when it comes to simulation of whole production sites comprising both production plants and utilities. Furthermore, the key issues in modeling of single production plants are essentially different from those of whole sites, because the latter require a broader horizon and holistic thinking, beyond the sensitivities of individual plants.

Approach

The modeling concept presented in this paper aims at finding answers for site-wide integration issues, in particular addressing the overlap between production plants and utilities, using the example of a petroleum refinery as illustrated in Fig. 1

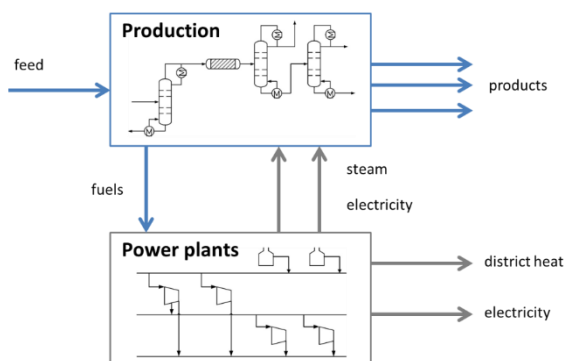


Fig. 1: linkage between production and power plants

Examples for such issues comprise take-in / take-out scenarios of whole plants, severe adaptations of the assets to long-term market perspectives, and production shifts between electricity and fuel production according to external needs, like power grid or district heat demands.

For such particular applications a data-based modeling concept has been developed previously [1, 2] which uses real measurement data from the process control system (PCS) for the regression of linear functions describing both product distribution and utility demands as a function of the feed.

$$P_j = b_{0,j} + b_{1,j}F_1 + b_{2,j}F_2 + \dots + b_{n,j}F_n$$

A typical system of linear functions describing each plant system is illustrated in Fig. 2.

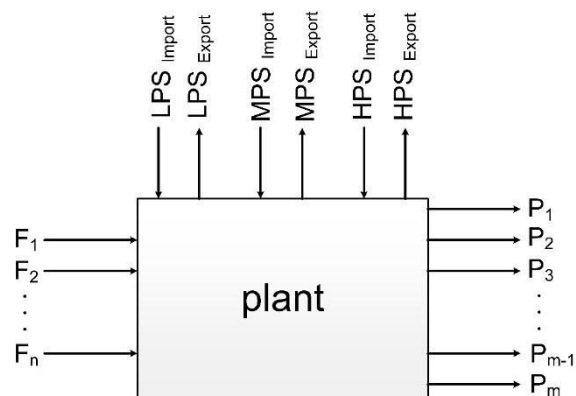


Fig. 2: typical LP-model of a production plant

For classifying different operating modes, identifying stable runs or seasonal changes, a preprocessing data filter algorithm is used. As a constraint for regression, the inherent fulfillment of the mass balance for each plant is considered, which can be seen as a kind of data reconciliation while flexibly allowing the minimization of relative or absolute deviations depending

on the characteristics of the main streams of interest. This is a unique feature of the presented approach, compared to common tools used in planning and scheduling. Fig. 3 shows an exemplary regression result for the MPS demand of a plant, where all those regression constraints are fulfilled.

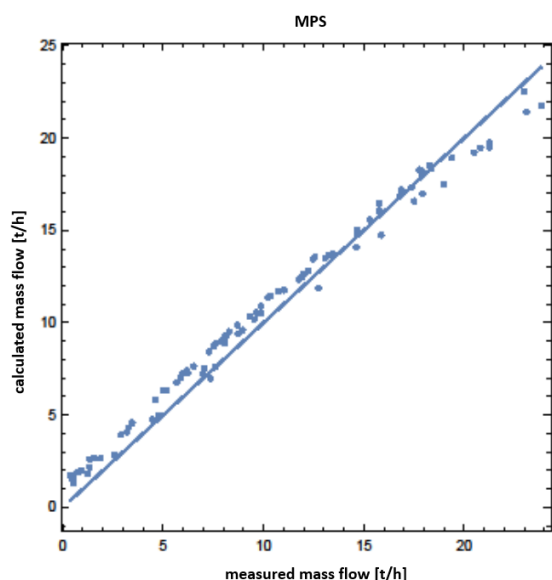


Fig. 3: model for the MPS demand of a plant

The resulting functions are then combined to a mixed-integer linear program (MILP) in an overall Wolfram Mathematica application with linkage to the PCS database and a commercial simulation tool.

Application

The benefits of this integrated approach are demonstrated by a real-life business case, in particular a take-in / take-out scenario of a hypothetical plant within the framework of the existing assets. The impact of such a major change in the utility system can be immediately evaluated for various operating conditions. By coupling the Mathematica application with the PCS database, the boundary conditions for the dynamic simulation of the steam supply system can be determined. This can either be done by using PCS data and its adaptations as a basis for several operating conditions or by creating a completely new operation mode using the MILP-program. However, the workflow always follows the way shown in Fig. 4.

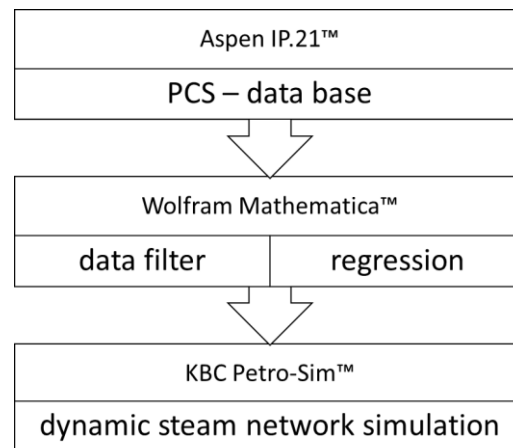


Fig. 4: workflow of the modelling concept

The simulation results are then evaluated to detect inadequate operating conditions of the steam network as unwanted condensation, reverse flows, high pressure losses or other bottlenecks.

Conclusion

In this way, the proposed model allows a comprehensive evaluation of large-scale, site-wide changes. Its capability of predicting the new product mix as well as the mandatory evaluation of the utility system of the hole site allows a fast and economic evaluation of various business cases. In this way it can serve as a decision support tool for long-term strategic landmark decisions.

References

- [1] Pöllabauer, F.; Bachmann, G.; Wallek, T. A data-based modeling concept for highly cross-linked plants. SSCHE conference, The High Tatras, 2016
- [2] Pöllabauer, F.; Bachmann, G.; Wallek, T. A holistic approach for energy optimization of highly cross-linked plants using the example of a refinery. CHISA conference, Prague, 2016

Questions and remarks to:

Fabian Zapf

E-Mail: fabian.zapf@tugraz.at

A Discrete Modeling Approach for the 3D-Ising Cluster Variation Approximation

Christoph Mayer, Thomas Wallek

Discrete Modeling

Discrete modeling is a concept to establish thermodynamics on Shannon entropy expressed by variables that characterize discrete states of individual molecules in terms of their interacting neighbors in a mixture [1-3]. To put this into practice for condensed-phase lattice fluids, this paper further develops an approach proposed by Vinograd [4], which features discrete Markov chains for a sequential lattice construction and the rigorous use of Shannon information as thermodynamic entropy. The development comprises (1) improved accuracy compared to Monte-Carlo data and (2) extension from a two-dimensional to a three-dimensional Ising lattice.

Sequential Lattice Construction

Lattice Modeling as introduced by Vinograd [4] is based on the sequential construction of a lattice in terms of a discrete Markov chain, using conditional probabilities to account for adding a new site on condition that one or more nearest neighbors of the new site are already present due to previous insertions, as illustrated in Fig. 1.

The resulting cluster is picked out as a representative part of the system and the basis for thermodynamic modeling. Such clusters can be treated as statistically

independent subsystems, yet account sufficiently for cooperative effects due to molecular interactions inside the cluster. Because this construction yields an asymmetric lattice, the average of all possible construction directions is evaluated to generate symmetric cluster probabilities.

Constrained Minimization

The internal energy and the Shannon entropy of the system are formulated on the basis of these conditional probabilities. Using the Shannon entropy equivalent to the thermodynamic entropy, the Helmholtz free energy can be determined. The equilibrium of the mixture is calculated via a constrained minimization of the Helmholtz free energy.

$$S = -N k_B \sum_{b,c,d} p_{b-c-d} \sum_a p_{a|b-c-d} \ln p_{a|b-c-d}$$

$$U = N \sum_{b,c,d} p_{b-c-d} \sum_a p_{a|b-c-d} (\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{ac} + \varepsilon_{ad})$$

The conditional probabilities can more vividly be rewritten in terms of probabilities of pairwise interactions which are also used by the quasi-chemical approximation by Guggenheim.

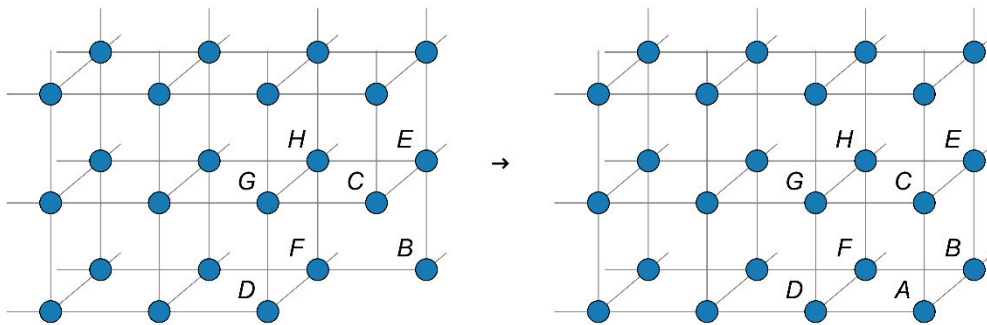


Fig. 1: Addition of site A to the simple cubic lattice system.

Results

In Fig. 2, the developed model for the three-dimensional simple cubic lattice is compared to Monte-Carlo data, and the quasi-chemical approximation by Guggenheim is given as a reference.

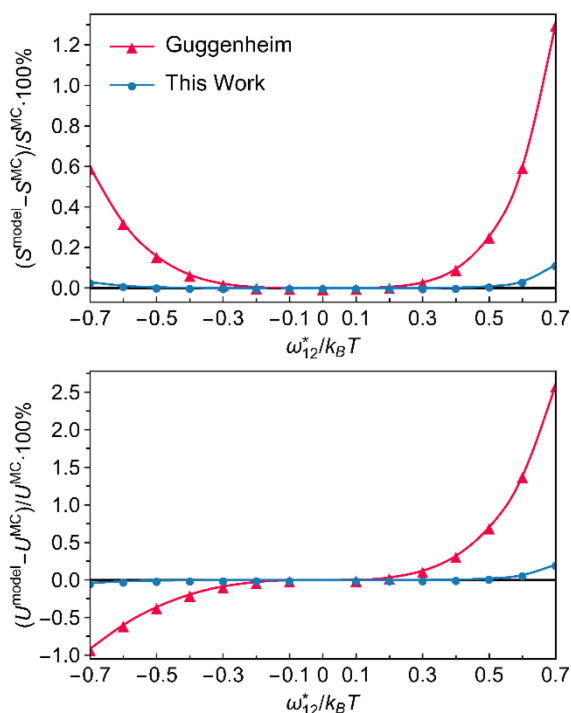


Fig. 2: Relative deviation for the entropy, S , and the internal energy, U , between the models and Monte-Carlo (MC) data for a simple cubic lattice with 50^3 sites at a global composition of $x_1 = 0.3$. $\omega_{12}^*/k_B T$ is the dimensionless interchange energy.

Conclusion and Outlook

The resulting model outperforms the quasi-chemical approximation proposed by Guggenheim, a frequently used reference model, notably in the region of high repulsive energies near the miscibility gap. This encouraging result suggest that the proposed modeling concept can be further developed to create more realistic g^E -models for chemical engineering applications.

Current research focuses on the extension of the model from spherical molecules with uniform surface properties to dice-like molecules, which allows the consideration of multiple interaction sites of equal size, as the first step towards modeling more complex molecules. This extension is depicted in Fig. 3.



Fig. 3: A cluster of dice representing a two-component system of molecules with multiple interaction sites, where each site can represent a different energetic property.

In this context, an exciting feature of the discrete model using conditional probabilities is that the remaining contact sites are fixed, once a molecule has been inserted in a particular orientation. In this way, the model intrinsically introduces a kind of geometric information which can distinct between isomeric molecular configurations, such as those of stretched or angled charge distributions on the surface.

References

- [1] Pflieger, M., Wallek, T., Pfennig, A. Constraints of Compound Systems: Prerequisites for Thermodynamic Modeling Based on Shannon Entropy. *Entropy* 2014, 16, 2990–3008.
- [2] Pflieger, M., Wallek, T., Pfennig, A. Discrete Modeling: Thermodynamics Based on Shannon Entropy and Discrete States of Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 4643–4654.
- [3] Wallek, T., Pflieger, M., Pfennig, A. Discrete Modeling of Lattice Systems: The Concept of Shannon Entropy Applied to Strongly Interacting Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 2483–2492.
- [4] Vinograd, V.L., Perchuk, L.L. Informational Models for the Configurational Entropy of Regular Solid Solutions: Flat Lattices. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 15972–15985.

Questions and remarks to:

Thomas Wallek

Tel.: +43 (316) 873 – 7966

E-Mail: thomas.wallek@tugraz.at

Thermodynamik der Kristallisation und der Adsorption von linearen und verzweigten Molekülen

Patrick Zimmermann^{1,2}, Thomas Goetsch², Sabine Enders¹, Tim Zeiner²

1 Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruher Institut für Technologie

2 Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz

Sonderforschungsbereich In-Prompt

Der Sonderforschungsbereich SFB/TR63 InPROMPT – Integrierte chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen widmet sich der Erforschung effizienter Produktionsprozesse auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Dabei wird die Veredelung langkettiger Olefine und Oleoverbindungen als biobasierte Ausgangsstoffe verfolgt. Dies geschieht durch eine Anbindung funktioneller Gruppen mit Hilfe der Katalyse, z. B. Hydroesterifizierung von Ölsäuremethylestern zu Diestern (siehe Abb. 1). Dabei wird ein Schwerpunkt

auf die Analyse neuartiger Phasensysteme gelegt, so dass die Reaktion homogen katalysiert ablaufen kann und der Katalysator zurückgewonnen werden kann. Nach der Katalysatorrückgewinnung kann das Produkt weiter aufbereitet werden, wobei im speziellen die Trennung von Isomeren eine Herausforderung darstellt, sollte das Produkt zum Beispiel im weiteren Verlauf polymerisiert werden. Die Monomerreinheit ist dabei ein entscheidender Faktor für die Polymereigenschaften. Untersucht wurde daher die Möglichkeit der Trennung von Isomeren mittels Kristallisation oder Adsorption. Die Kristallisation erfolgt dabei aus alkoholischer Lösung, während bei der Adsorption lediglich das Isomergemisch vorliegt.

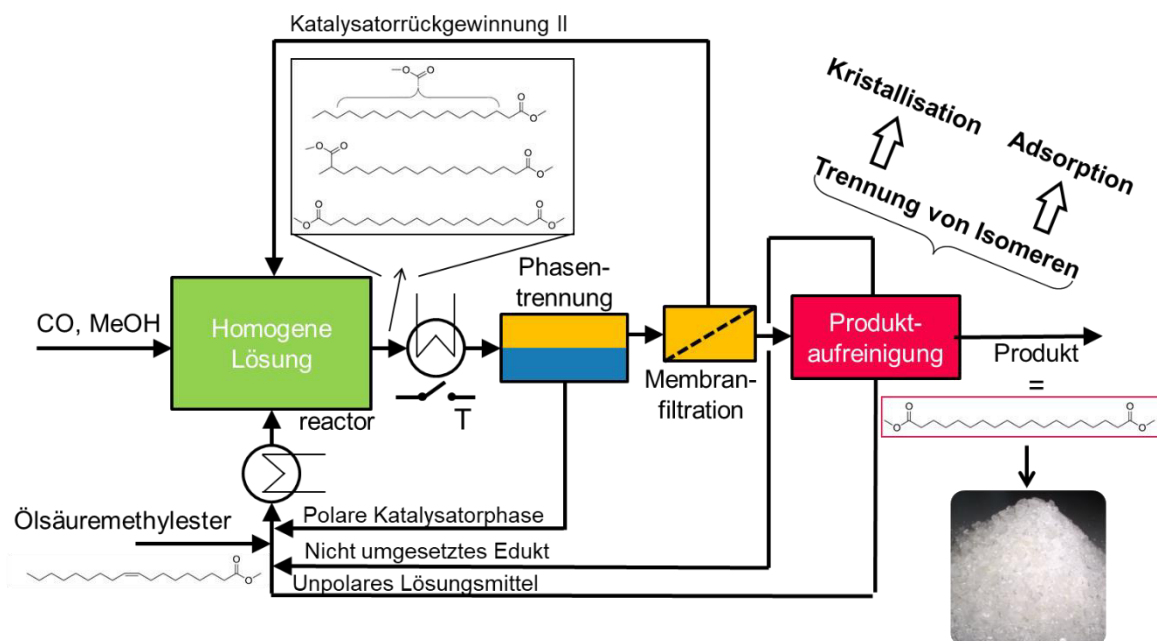


Abb. 1: Schematisches Prozessflussbild für integrierte chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen

Trennung von Isomeren

Zur Unterstützung der Prozessentwicklung und -führung können thermodynamische Modelle herangezogen werden, um den experimentellen Aufwand zu reduzieren oder Zustände im Prozess schnell abzuschätzen. Bei der Auslegung von Trennprozessen für Isomergemische kann jedoch schon die kommerzielle Verfügbarkeit der Isomere in ausreichender Reinheit eine Herausforderung darstellen. Für gewöhnlich werden Modellparameter an experimentelle Daten von Phasengleichgewichten, wie z.B. der Dampfdruckkurve von Reinstoffen, angepasst. Diese experimentellen Daten können jedoch nicht gewonnen werden, wenn die benötigten Stoffe nicht in ausreichender Reinheit verfügbar sind. Daher wurde hier eine alternative, modellbasierte Methodik untersucht, mit dem Ziel, die Eigenschaften der verzweigten Moleküle vorherzusagen. Im Fall der Kristallisation kann es durch die Anwesenheit eines polaren Lösungsmittels nach der Reaktion zu einer Überlagerung eines flüssig-flüssig-Phasengleichgewichts (LLE) mit einem fest-flüssig-Phasengleichgewicht (SLE) kommen (Abb. 2). Für die Prozessentwicklung müssen die zu Grunde liegenden Phasengleichgewichte und insbesondere das sich ergebende SLLE bekannt sein. Herkömmliche Modelle stoßen hier an ihre Grenzen, da sie ohne Reinstoffdaten nicht parametrierbar werden können.



Abb. 2: Überlagerung der Mischungslücke mit einem SLE bei der Hydroesterifizierung [1].

Bei der Adsorption stößt man auf ähnliche Schwierigkeiten, wenn es nicht möglich ist, die zur Prozessentwicklung benötigten Adsorptionsisothermen der zu trennenden Gemische zu messen. Neben der Verfügbarkeit der Isomere kann auch der Aufwand an Zeit und Material zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen (gerade von Gemischen) ein Problem sein. Daher ist sowohl für die Kristallisation als auch für die Adsorption ein thermodynamisches Modell wünschenswert, welches die Vorhersage von Isomereigenschaften ermöglicht.

schenswert, welches die Vorhersage von Isomereigenschaften ermöglicht.

Eine Theorie mit der die Molekülstruktur zu berücksichtigt werden kann ist die Lattice Cluster Theorie [2] (LCT). Innerhalb der LCT werden die Moleküle in Segmente unterteilt und die Zustandssumme der auf einem Gitter platzierten Segmente ausgewertet, so dass sich die Helmholtz-Energie als Funktion der Gitterkoordinationszahl z , der Wechselwirkungsenergie ϵ , und der Molekülstruktur ergibt. Im kompressiblen Fall kommt die Größe eines Gitterplatzes σ als Parameter hinzu. Die untersuchte Methodik ist schematisch in Abb. 3 dargestellt. Experimente mit linearen Molekülen dienen dazu, die anpassbaren Parameter der LCT (ϵ und ggf. σ) zu bestimmen um dann für Isomere lediglich die am Molekül ablesbaren Architekturkoeffizienten zu ändern, womit eine Vorhersage derer thermodynamischen Eigenschaften erfolgen kann. Da die LCT alleine keine Moleküle mit funktionellen Gruppen beschreiben kann, wurde in einem ersten Schritt die Kristallisation von Alkan-Alkanisomer-Alkohol-Gemischen und die Adsorption von Alkanen und Alkanisomeren untersucht.

Um im Falle der Vorhersage des SLLE die Selbstassoziation des Alkohols zu berücksichtigen, wurde das Chemical Association Lattice Model [3] mit der LCT verknüpft [4, 5]. Bei der Berechnung des SLE wurde dabei Auskristallisierung als Reinstoff angenommen. Die Vorhersage der Adsorptionsisothermen erfolgte durch Einsetzen der mit LCT berechneten Helmholtz-Energie in die Dichtefunktionaltheorie [6, 7] (DFT).

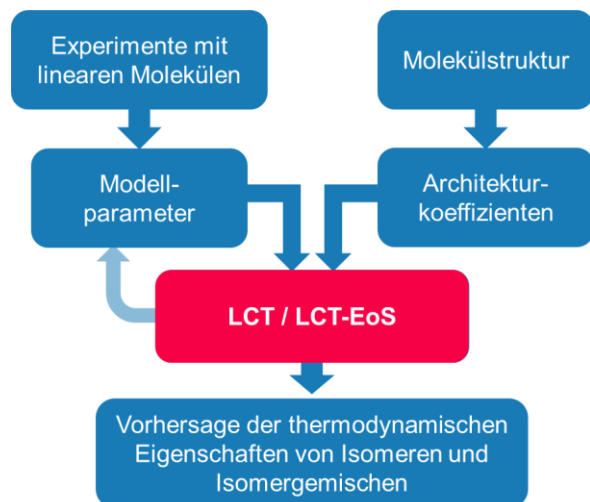


Abb. 3: Methodik zur Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften von linearen und verzweigten Molekülen.

Überlagerung von fest-flüssig- und flüssig-flüssig-Gleichgewicht

Zur Berechnung der dem SLLE zu Grunde liegenden Phasengleichgewichte wurde ein ternäres System aus einem linearen Alkan, einem verzweigten Alken und einem Alkohol betrachtet. Die Parametrierung des thermodynamischen Modells bestehend aus LCT und CALM erfolgte anhand des binären Systems lineares Alkan und Alkohol und einer theoriebasierten Abschätzung des Wechselwirkungsparameters zwischen verzweigten Alkan und Alkohol. Auf Basis der bekannten (und gut von der Theorie vorhergesagten) binären Randsysteme konnte dann das Phasendiagramm des ternären Systems vorhergesagt werden.

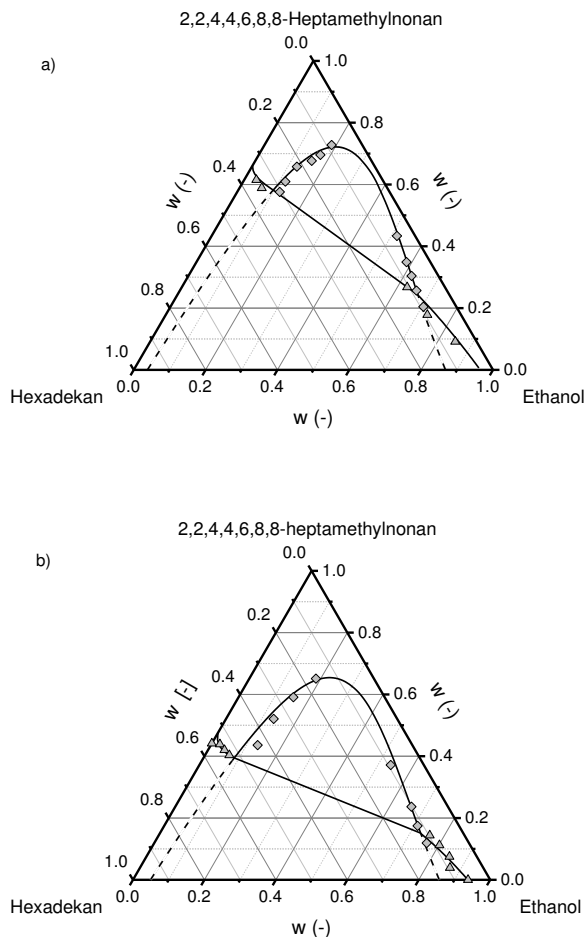


Abb. 4: Vergleich des vorhergesagten (durchgezogene Linien: stabile Gleichgewichte; gestrichelte Linien: metastabile Gleichgewichte) und experimentelles Phasenverhalten (LLE (Rauten) und SLE (Dreiecke)) im System n-Hexadecan + 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan + Ethanol bei zwei verschiedenen Temperaturen (a) $T=278.15\text{ K}$ und b) $T=283.15\text{ K}$.

Abb. 4 zeigt das ternäre Phasenverhalten für das System Hexadecan + 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan + Ethanol für zwei verschiedene Temperaturen, wobei für die ternäre Mischung keine Daten aus der Literatur zur Verfügung standen. Deshalb wurden die Phasengleichgewichte mit Hilfe einer Analytik basierend auf der Gaschromatographie und der DSC vermessen. In Abb. 4 ist zu erkennen, dass die Vorhersage der Überlagerung des LLEs mit dem SLE für ternäre Mischungen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten ist.

Adsorption von Isomeren

Um Adsorptionsisothermen von verzweigten Molekülen und Isomer-Gemischen vorherzusagen, muss die kompressible Version der LCT verwendet werden. Mit der DFT konnten nun für verschiedene Drücke Dichteprofile in Schlitzporen berechnet werden, woraus die Adsorptionsisothermen folgen. Im Fall einer binären Feedmischung werden Temperatur und Druck konstant gehalten und die Feedphase variiert. Analog zur Destillation kann der Trenneffekt in McCabe - Thiele - Darstellung veranschaulicht werden. Dabei wird die Differenz der Konzentration zwischen adsorbierter und Feedphase gegen die Konzentration einer Feedphase aufgetragen. In der Abb. 5 ist exemplarisch der Einfluss der Temperatur bei gegebener Porenweite auf den Trenneffekt dargestellt.

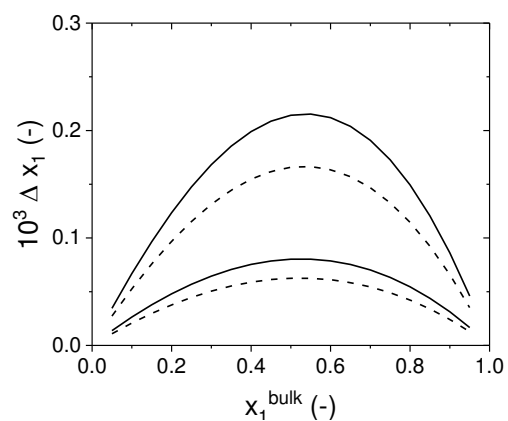


Abb. 5: Berechneter Trenneffekt für eine äquimolare Mischungen von n-Hexan + 3-Methylpentan (unten) und von n-Hexan + 2,3-Dimethylbutan (oben) bei $T=273\text{ K}$ (gestrichelte Linien) und $T=293\text{ K}$ (durchgezogene Linien) und einer Porenweite von 20 \AA .

Es zeigt sich, dass für die Trennung eine hohe Temperatur gewählt werden sollte.

In der Abb. 6 ist der Einfluss der Porenweite und der Wechselwirkungsenergie zwischen der Wand und dem Fluid dargestellt. Mit kleiner werdenden Poren nimmt erwartungsgemäß die Trenneffektivität zu. Der größte Einfluss auf die Trenneffektivität hat die Wand-Fluid Wechselwirkung. Dieser Effekt ist umso bemerkenswerter, da sowohl n-Alkane als auch die Isomere die gleiche Dispersionswechselwirkungsenergie aufweisen.

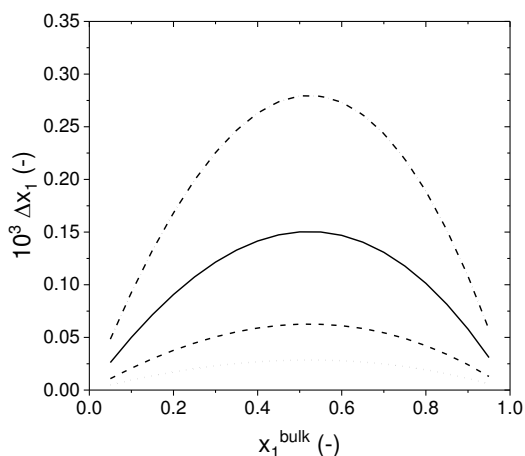


Abb. 6: Berechneter Trenneffekt für eine äquimolare Mischung von n-Hexan + 3-Methylpentan bei $T = 293$ K und verschiedenen Porengrößen (durchgezogene Linie: 10 Å; gestrichelte Linie: 20 Å; gepunktete Linie: 40 Å) und verdoppelter Wand-Fluid-Wechselwirkungsenergie bei 10 Å (Strich-Punkt-Linie).

Zusammenfassung

Innerhalb des vorgestellten Teilprojektes des SFB/Transregio InPROMPT wurden die thermodynamischen Grundlagen für die Trennung von Isomeren mittels der Kristallisation und der Adsorption erarbeitet. Mit Hilfe der LCT in der inkompressiblen Version konnten fehlende Parameter für die binären Randsysteme mit verzweigten Molekülen bestimmt werden. Mittels dieser Strategie konnten die Phasendiagramme (LLE und SLE) für die ternären Systeme lineares Alkan + verzweigtes Alkan + polares Lösungsmittel (Methanol und Ethanol) in sehr guter Übereinstimmung mit eigenen Experimenten vorhergesagt werden.

Weiterhin wurde eine theoretische Methode, basierend auf der LCT und Dichtefunktionaltheorie entwickelt, mit deren Hilfe der geringe Trenneffekt bei der Adsorption erstmalig untersucht werden kann. Die durchgeführten

Modellrechnungen zeigen, dass nur eine Trennung in der flüssigen Phase sinnvoll ist.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs Transregio 63 (TRR63) *Integrierte chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen*.

Literatur

- [1] G. Schembecker, K. Wohlgemuth, Persönliche Mitteilung, 2013.
- [2] Freed, K. F., 1985: New lattice model for interacting, avoiding polymers with controlled length distribution. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 18(5), S. 871-887.
- [3] Browarzik, D., 2005: Phase-equilibrium calculations for non-aqueous and aqueous associating systems using continuous thermodynamics. *Fluid Phase Equilibria*. 230(1), S. 143-152.
- [4] Goetsch, T., Zimmermann, P., van den Bongard, R., Enders, S., Zeiner, T., 2016: Superposition of Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria of Linear and Branched Molecules: Binary Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55(42), S. 11167-11174.
- [5] Goetsch, T., Zimmermann, P., van den Bongard, R., Enders, S., Zeiner, T., 2017: Superposition of liquid-liquid and solid-liquid equilibria of linear and branched molecules: Ternary Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, S. 417-423.
- [6] Zimmermann, P., Goetsch, T., Zeiner, T., Enders, S., 2016: Prediction of adsorption isotherms of n-aldehydes mixtures using density functional theory in combination with Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 424, S. 173-181.
- [7] Zimmermann, P., Goetsch, T., Zeiner, T., Enders, S., 2017: Modelling of adsorption isotherms of isomers using density functional theory. *Molecular Physics*, 115(9), S. 1389-1407.

Fragen und Anregungen bitte an:

Patrick Zimmermann

Tel.: +43 (316) 873 - 7464

E-Mail: patrick.zimmermann@tugraz.at

Wässrige Zweiphasensysteme basierend auf hyperverzweigten Polymeren

Andres Kulaguin Chicaroux, Tim Zeiner

Wässrige Zweiphasensystem

Ein wässriges Zweiphasensystem (engl. Aqueous Two-Phase System (ATPS)) ist ein ternäres, wässriges System mit einer möglichst großen Mischungslücke. ATPS werden eingesetzt, um Biomoleküle voneinander zu trennen. Die zu trennenden Biomoleküle verteilen sich auf die beiden koexistierenden Phasen, die aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen. ATPS können gebildet werden, wenn zwei hydrophile, aber inkompatible Komponenten in Wasser in einer bestimmten Konzentration gelöst werden. Beispiele für diese phasenbildenden Komponenten sind zwei Polymere, ein Polymer und ein Salz oder ein Alkohol und ein Salz. Für die Aufreinigung von Proteinen kommen meist ein ATPS, bestehend aus zwei Polymeren oder einem Polymer und einem Salz zum Einsatz. Diese weisen allerdings einige Nachteile auf. Amphiphile Proteine weisen eine schlechte Löslichkeit in salzhaltigen ATPS auf, da Salze die Proteinaggregation fördern. Salze bewirken eine Abschirmung der Proteine von den Adsorptionsplätzen bei der chromatographischen Trennung vom phasenbildenden System. Ein weiteres Problem stellt die Regenerierung der salzhaltigen Phase dar. Bei der Verwendung von salzfreien polymerhaltigen Systemen tritt das Problem der relativ hohen Viskosität auf. Kumar et al. [1] schlugen die Verwendung „smarter“ Polymere vor, die einerseits spezielle funktionelle Gruppen aufweisen und andererseits keine denaturierende Effekte auf Biomoleküle haben. Im Rahmen dieses Projektes wurde die Anwendbarkeit von hyperverzweigten Polymeren als ein „smartes“ Polymer zur Bildung wässriger Zweiphasensysteme überprüft. Interessant an der Verwendung hyperverzweigter Polymere ist die niedrige Viskosität dieser Polymere in Schmelze und in Lösung und die große Anzahl an verschiedenen funktionellen Gruppen, die an die Polymere angebracht werden können. Die niedrige Viskosität hat ihren Ursprung in der verzweigten Struktur des hyperverzweig-

ten Polymers, da dieses nicht wie ein lineares Polymer verschlaufen kann. Hyperverzweigte Polymere haben eine gute Bioverträglichkeit und eine hohe thermische und chemische Stabilität. Exemplarisch wurde die Bildung eines ATPS bestehend aus Dextran T40 und einem hyperverzweigten Polymer (HB) untersucht (ATPS 1). Dieses ATPS wurde mit einem klassischen ATPS gebildet aus PEG8000 und Dextran (ATPS 2) verglichen. Als thermodynamisches Modell wurde in diesem Projekt die Lattice Cluster Theorie (LCT) [2] in Kombination mit der Wertheim Theorie [3] verwendet. Mit Hilfe der LCT kann die Struktur der Moleküle direkt in der Helmholtz-Energie berücksichtigt werden. Durch die Kombination mit der Wertheim Theorie kann auch der Einfluss polarer Gruppen auf das Phasenverhalten betrachtet werden.

Phasenverhalten der untersuchten ATPS

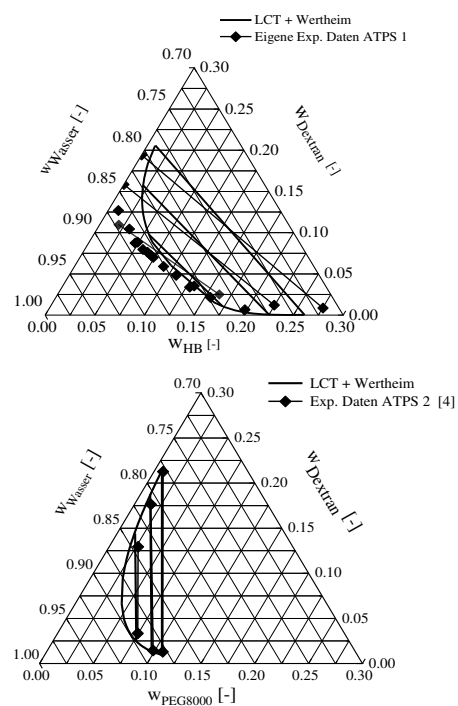


Abb. 1 Oben: ATPS 1: HB-Dextran T40 bei 298.15K; Unten ATPS 2: PEG8000-Dextran T40 bei 298.15K [5].

Abb.1 zeigt das Phasenverhalten der beiden ATPS. Mit dem thermodynamischen Modell konnte das ATPS 2 in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten berechnet werden. Für die Berechnung des Phasenverhaltens von ATPS 1 wurden die gleichen Modellparameter für Dextran und Wasser verwendet. Die Abweichungen zwischen den experimentellen Daten und der Modellierung mit der LCT, kombiniert mit der Wertheim Theorie, ist durch die Polydispersität des HB zu erklären. Durch Vergleich der beiden ATPS erkennt man, dass für die Bildung des ATPS 1 eine hohe Konzentration an HB benötigt wird.

Viskositätsvergleich der ATPS

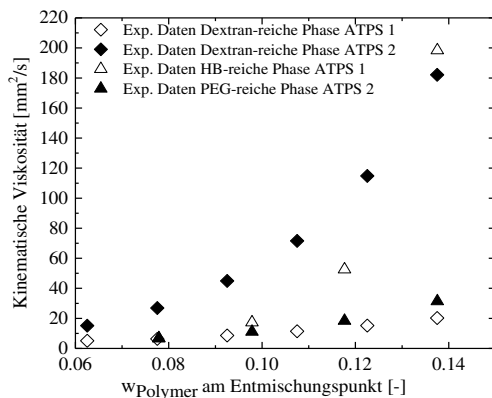


Abb. 2: Vergleich der kinematischen Viskosität der Phasen des ATPS 1 und des ATPS 2 bei 298.15 K [5].

Die unterschiedlichen Mengen an phasenbildenden Polymeren haben auch einen Einfluss auf die kinematische Viskosität der beiden Phasen der jeweiligen ATPS (siehe Abb. 2). Bei Vergleich der kinematischen Viskosität von ATPS 1 und ATPS 2 kann man feststellen, dass die Dextran-reiche Phase in ATPS 2 die höchste kinematische Viskosität hat. Im Vergleich dazu hat die Dextran-reiche Phase in ATPS 1 eine sehr geringe Viskosität. Dies kann auf die höhere Dextran-Konzentration in ATPS 2 und auf die Zugabe der hypervernetzten Polymere zurückgeführt werden. Durch die verzweigte Struktur können diese viskositätssenkend wirken. Dies erklärt auch die relative geringe kinematische Viskosität der HB-reichen Phase in ATPS 1, obwohl das HB hier relativ hoch konzentriert vorliegt.

Ausblick

In der Fortsetzung dieses Projektes wird angestrebt, die bisherigen Erkenntnisse über das Phasenverhalten wässrigen Zweiphasensystemen, basierend auf hypervernetzten Polymeren und linearen Polymeren, auf den diffusiven Stoffübergang zu erweitern. Hierbei wird das thermodynamische Modell für beide ATPS mit der Dichtegradiententheorie [6] kombiniert und darauf aufbauend der Stoffdurchgang [7] modelliert.

Danksagung

Diese Arbeiten wurden durch die Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, ZE 990/1-2) gefördert.

Literatur

- [1] Kumar, A., Srivastava A., Galaev, I. Y., Mattiasson B., 2007: Smart polymers: Physical forms and bio-engineering applications, Progress in Polymer Science. 32, S. 1205-1237.
- [2] Dudowicz, J., Freed, K. F., 1991: Effect of Monomer Structure and Compressibility on the Properties of Multicomponent Polymer Blends and Solutions: 1. Lattice Cluster Theory of Compressible Systems. Macromolecules. 24, S. 5076-5095.
- [3] Wertheim, M. S. (1984). Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. Journal of statistical physics, 35, 19-34.
- [4] Forciniti, D., Hall, C.K., Kula, M.R., 1991: Influence of polymer molecular weight and temperature on phase composition in aqueous two-phase systems, Fluid Phase Equilibria., 61, S.243-262.
- [5] Kulaguin Chicaroux, A., Zeiner, T., 2014: Novel aqueous two-phase system based on a hyperbranched polymer, Fluid Phase Equilibria, 362, S. 1-10.
- [6] Cahn, J. W., Hilliard, J. E. (1958). Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. The Journal of chemical physics, 28, 258-267.
- [7] Kruber, K. F., Krapoth, M., Zeiner, T., 2017: Interfacial mass transfer in ternary liquid-liquid systems. Fluid Phase Equilibria, 440, S. 54-63.

Fragen und Anregungen bitte an:

Tim Zeiner

Tel.: +43 (316) 873 - 7482

E-Mail: tim.zeiner@tugraz.at

Spin-Off E²T erhebt sich

Christoph Grimmer, Stephan Weinberger, Florian Gebetsroither

Idee

Am Institut wird in der Arbeitsgruppe von Prof. Viktor Hacker an Technologien zur Energieumwandlung bzw. Energiespeicherung gearbeitet. Dass diese Aktivität äußerst erfolgreich ist, kann neben unzähligen internationalen Publikationen nun auch wirtschaftlich durch die Ausgründung des Spin-Offs E²T – Efficient Energy Technology GmbH gezeigt werden.

Die wissenschaftlichen Mitarbeiter Christoph Grimmer, Stephan Weinberger und Florian Gebetsroither haben den Sprung in die Selbstständigkeit gewagt und wie sich zeigt wurden sie am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik optimal vorbereitet. Angeboten wird ein Kleinstkraftwerk namens SolMate, welches aus Photovoltaik und dazugehörigem Speicher besteht und künftig elektrische Energie für Privathaushalte am Balkon erzeugen wird. Durch einfaches Anstecken an einer gewöhnlichen Steckdose ist SolMate vollständig installiert.

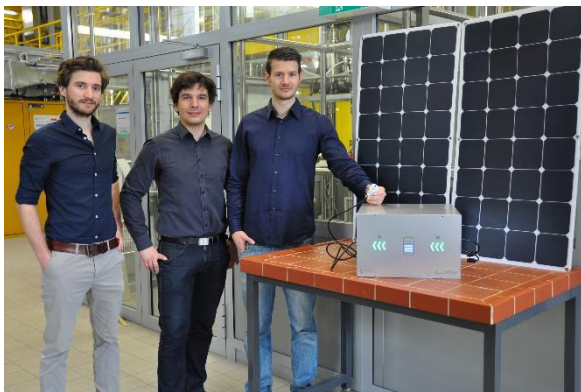


Abb. 1: Das Gründerteam von E²T v.r.n.l.: Florian Gebetsroither, Stephan Weinberger, Christoph Grimmer.

Im Dezember des Vorjahres startete das Gründerteam die Aktivitäten rund um E2T, die Gründung der GmbH folgte im April und im Juli die Übersiedelung in den hiesigen Inkubator Sciencepark Graz am Gelände Neue Technik.

Technologie

Basis der Ausgründung ist eine am Institut entwickelte Messtechnologie, welche es erlaubt den aktuellen Stromverbrauch eines Haushalts von der Steckdose aus abzuschätzen. Diese Technologie wurde in enger Kooperation mit der Technischen Universität Graz zum europäischen Patent angemeldet.

Bei der Patentierung handelt es sich um die intelligente Auswertung einer hochfrequenten Impedanzmessung am Stromnetz, welche es ermöglicht den Leistungsbedarf an der Phase der Schukosteckdose abzuschätzen.

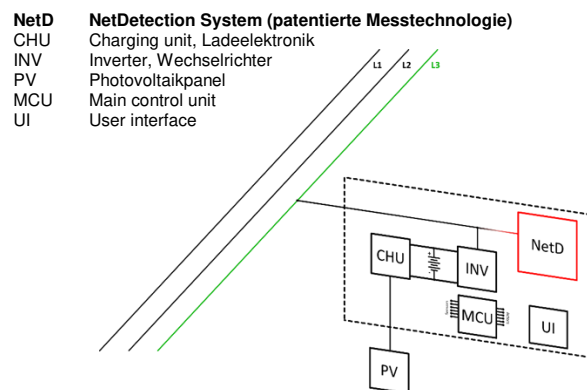


Abb. 2: Funktionsblockdiagramm des Kleinstkraftwerkes SolMate.

Das finale Produkt besteht aus einigen elektronischen Standardkomponenten wie zum Beispiel einem herkömmlichen Li-Ionen Akku (in Abb. 2 dargestellt) sowie der patentierten Messtechnologie NetDetection.



Produkt

Aus Kundensicht handelt es sich um die hochinnovative Möglichkeit von modernen Technologien wie Photovoltaik zu profitieren, auch ohne die nötigen Dachflächen wie es der Stand der Technik momentan verlangt.

Technische Voraussetzung für das Produkt ist eine kleine sonnenexponierte Fläche von etwa 2 m² sowie einer gewöhnlichen Steckdose im Außenbereich. Das Produkt SolMate wird am Balkon oä. angebracht und eingesteckt. Sobald Sonne scheint wird Strom produziert und im Akku zwischengespeichert. Wenn im eigenen Haushalt elektrischer Strom gebraucht wird, wird das vom Gerät erkannt und die entsprechende Leistung über die Steckdose zurück gespeist. So fallen teure Installationskosten weg, vorhandene Stromleitungen im Haushalt werden verwendet, erneuerbare Energie kann auch in (Miet)Wohnungen genutzt werden und 25% des eigenen Strombedarfs können am eigenen Balkon erzeugt werden.

Literatur

- [1] Weinberger, S., Grimmer, C., Gebetsroither, F. & Hacker, V.; Verfahren und Vorrichtung zum Ermitteln eines Grundlastprofils eines Haushaltsnetzes; EP17157044.3-1568; 21 Feb 2017.

Fragen und Anregungen bitte an:

Dr. Christoph Grimmer

Tel.: +43 (664) 255 62 72

E-Mail: christoph@e2t.at



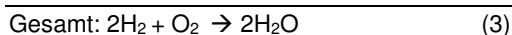
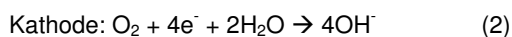
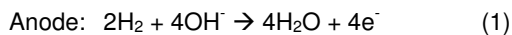
SolMate – Bringt Sonne ins Haus !

Edelmetallfreie Katalysatorenentwicklung für die Alkalische Brennstoffzelle

Ilena Grimmer, Maximilian Grandi, Clemens Bender, Birgit Pichler, Anna Stark, Viktor Hacker

Grundlagen

Brennstoffzellen wandeln chemische Energie direkt in elektrische Energie um. An der Anode wird Wasserstoff oxidiert (HOR) und an der Kathode wird Sauerstoff reduziert (ORR) (siehe Formeln 1-3).



Die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen unterscheiden sich in Brennstoff, Operationstemperatur oder Elektrolyt:

- Alkalische Brennstoffzelle (AFC)
- Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle (PEMFC)
- Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle (HT-PEMFC)
- Festoxidbrennstoffzelle (SOFC)
- Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (MCFC)
- Direkt-Brennstoffzellen (DMFC, DEFC, etc.)

Die alkalische Brennstoffzelle (AFC) ist die älteste kommerziell verwendete Brennstoffzelle - sie wurde bereits in den 1960er Jahren für Weltraummissionen zur Bordstrom- und Wasserversorgung genutzt.

Durch die Entwicklung saurer Polymerelektrolytmembranen in den 1980er Jahren wurde der Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkt weg von der AFC hin zur PEMFC verlegt. Der alkalische Elektrolyt in einer AFC bringt allerdings einige Vorteile mit sich, wie etwa

die die Möglichkeit des einfacheren Einsatzes von edelmetallfreien Katalysatoren.

Als Elektrolyt wird kostengünstiges Kaliumhydroxid verwendet [1-2].

Im Zuge des AFC Projektes, welches in Kooperation mit internationalen Partnern durchgeführt wird, werden edelmetallfreie Katalysatoren entwickelt. Mit den synthetisierten Katalysatoren werden Elektroden hergestellt und für die Anwendung in AFC Systemen optimiert.

Auch heute wird noch größtenteils Platin als Katalysator in alkalischen Brennstoffzellen verwendet. Nur 6% der publizierten Fachliteratur bezüglich Anionen Austauschermembran Brennstoffzellen, AEMFCs, verwenden Platin-freie Katalysatoren [3].

Im Projekt werden Oxide des Perowskit Typs (ABO_3) als Sauerstoffreduktionskatalysatoren verwendet. Diese Katalysatoren werden synthetisiert, physikalisch charakterisiert und in Elektroden vermessen.

Experimentelles und Ergebnisse

Es wurde unter anderem ein LaSrMnO_3 Katalysator über das Sol-Gel Verfahren synthetisiert. Dazu wurden die gewünschten Metallsalze gelöst (Abb. 1 oben) und verarbeitet. Abb. 1 unten zeigt die Ergebnisse der physikalischen Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgendiffraktometrie (XRD). Es wurde ein Katalysator mit der Summenformel $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ hergestellt.

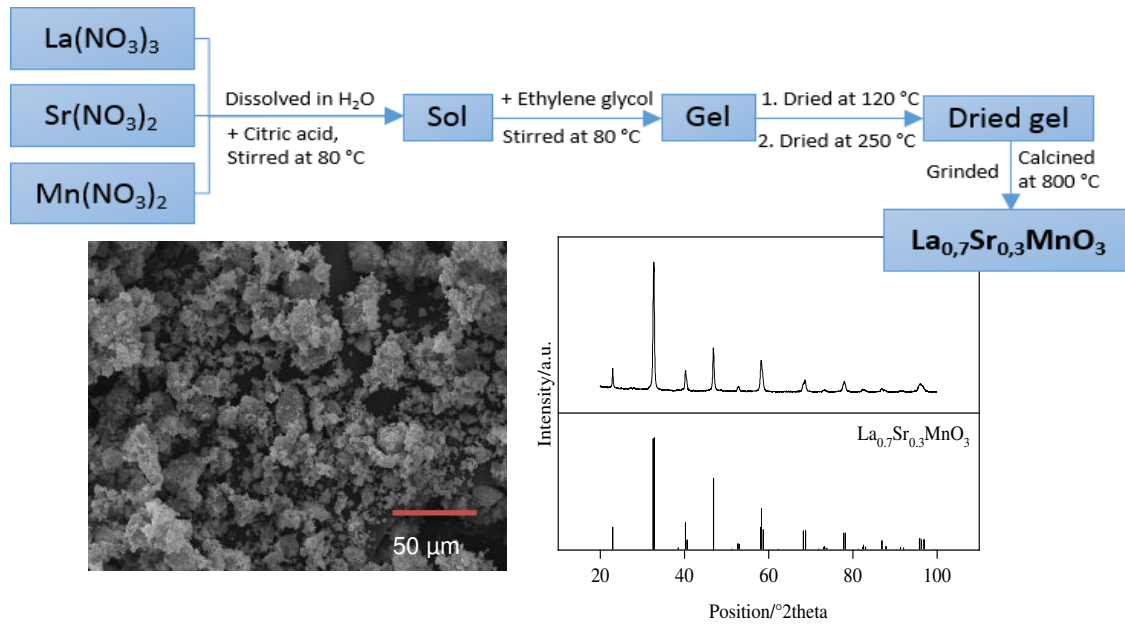


Abb. 1: Oben: Katalysatorsynthese: Sol-Gel Verfahren, unten links: REM Bild des fertigen Katalysators, unten rechts: XRD Ergebnis [4]

Abb. 2 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie (I-U-Kennlinie) einer Halbzelle mit dem hergestellten $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ basierten Katalysator. Die Messung wurde im 3-Elektroden-Aufbau (Arbeitselektrode, Referenzelektrode und Gegenelektrode) durchgeführt. Die aktive Fläche der Elektrode betrug 4 cm^2 und wurde mit einem Gasfluss von $15 \text{ ml O}_2 \text{ min}^{-1}$ betrieben. Die Betriebstemperatur des Elektrolyten betrug $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

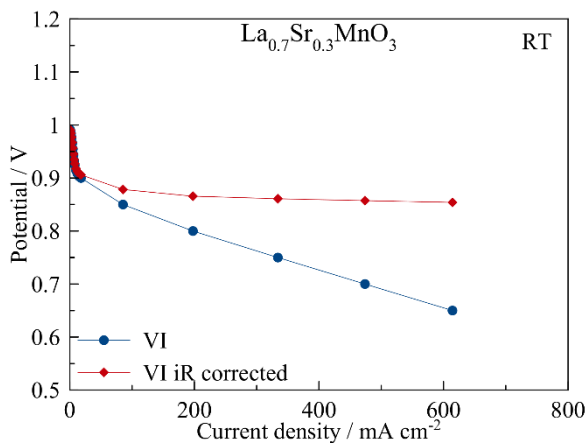


Abb. 2: Strom-Spannungs-Kennlinie $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ Kathode

Die Kathode erreichte hohe Stromdichten von über 600 mA cm^{-2} bei einem Potential von 600 mV gegen die reversible Wasserstoffelektrode als Referenzelektrode. Durch Korrektur des internen Widerstands der Messung konnte dieselbe Stromdichte bei einem Potential von 870 mV erreicht werden.

Literatur

- [1] Hacker, V., Schenk, A., Fraser, S.D., Kordesch, K., 2015: Cells and Stacks. Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.
- [2] Hacker, V., Schenk, A., Mitsushima, S., Takuto, A., Ota, K., 2016: Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells. Verlag der Technischen Universität Graz.
- [3] Deckel, D., 2017: Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. J. Pow. Sour.
- [4] Grimmer I. et al., 2017: Ethanol tolerant precious metal free cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells, Elect. Acta 228

Projektpartner

Das Projekt wird in Zusammenarbeit mit Apollo Energy Systems durchgeführt.

Fragen und Anregungen bitte an:

Ilona Grimmer
 Tel.: +43 (316) 873 – 8798
 E-Mail: ilona.grimmer@tugraz.at

Viktor Hacker
 Tel.: +43 (316) 873 – 8780
 E-Mail: viktor.hacker@tugraz.at

Ethanol-Dampfreformierung für den Einsatz in einem Brennstoffzellensystem

Karin Malli, Viktor Hacker

Einleitung

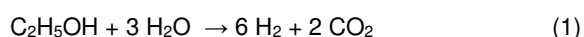
Die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen bildet einen wichtigen Bestandteil von stationären und mobilen Brennstoffzellensystemen und trägt zu deren kommerziellen Etablierung bei [1]. In den Systemen werden MCFCs, SOFCs und HTPEMFCs eingesetzt. Diese Brennstoffzellentypen stellen geringere Anforderungen (siehe Tab.1) an die Reinheit des Brenngases und sind dadurch direkt mit einem Reformer koppelbar. In der Anwendung versorgt die Reformereinheit die Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Synthesegas definierter Zusammensetzung. Dies vereinfacht die Prozesskontrolle und erlaubt den Einsatz unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe.

	<i>HTPEMFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
<i>CO₂</i>	20%	-	-
<i>CO</i>	3%	-	-
<i>NH₃</i>	1%	1–3%	3 %
<i>Schwefel gesamt</i>	4 ppm	0,5 ppm	1 ppm
<i>Halogene</i>	4 ppm	1 ppm	5 ppm

Tab. 1 Anforderungen verschiedener Hochtemperatur-Brennstoffzellen an das Brenngas [2].

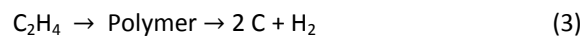
Als flüssiger Kohlenwasserstoff stellt Ethanol einen attraktiven Energieträger für den Einsatz im Reformer-Brennstoffzellensystem dar. Ethanol besitzt eine hohe volumetrische Energiedichte, ist leicht verfügbar und einfach zu lagern. Aus ökologischer Sicht ist er erneuerbar und besitzt eine geringe Toxizität.

Die Reformierung von Ethanol erfolgt nach Reaktionsgleichung (1).



Neben den thermodynamischen Produkten (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 und H_2O) können auch Kohlenwasserstoffe

wie Acetaldehyd, Ethen und Ethan als Zwischen- und Nebenprodukte entstehen, die zur Verkokung und damit zur Alterung des Systems führen [3, 4]. Die wichtigsten Reaktionen der Verkokung sind in Reaktionen 2 – 7 beschrieben.



Aktivität und Selektivität des Katalysators entscheiden sowohl über die Qualität des Brenngases als auch über die Lebensdauer des Reformer-Brennstoffzellensystems. Temperatur, Dampf-zu-Kohlenstoffverhältnis (S/C) sowie Raumgeschwindigkeit sind hierbei wichtige Betriebsparameter, deren Einfluss auf die katalytische Reformierung am ICVT untersucht wird.

Experimentelles

Die Versuchsdurchführung erfolgt in dem in Abb. 1 schematisch dargestellten Teststand. In einem eigens für die Untersuchungen konzipiertem Rohrreaktor werden die zylindrischen Katalysatoren (Abb. 2) platziert. Der Rohrreaktor wird mit einem Klapprohfen beheizt. Eine Zahnradpumpe dosiert den Feed-Strom, der mittels Verdampfer kontinuierlich dem Reaktor zugeführt wird. Das Reformat wird im Gegenstrom-kondensator von der Flüssigphase getrennt und online mit einem microGC analysiert. Der Produktgasfluss wird mit Hilfe von Stickstoff, der mit 30 ml min^{-1} dem Feed-Strom als

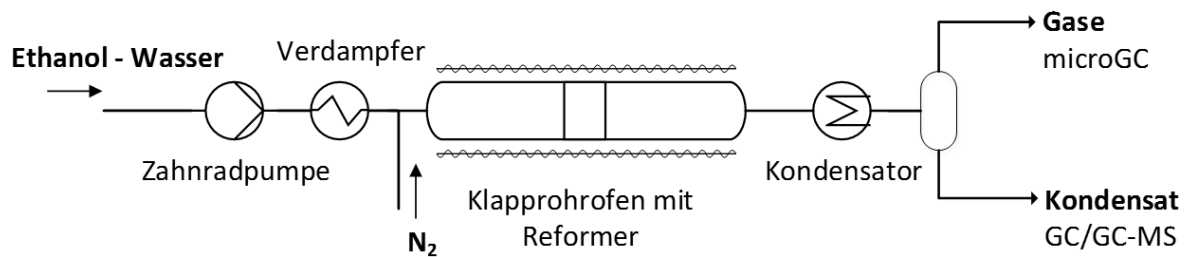


Abb. 1: Schematischer Aufbau des Teststandes für die Untersuchung von Katalysatoren für die Dampfreformierung von Ethanol.

interner Standard beigemischt wird, berechnet. Das Kondensat wird mittels GC-MS auf Rückstände von organischen Komponenten untersucht, während der Ethanol-Umsatz im GC ermittelt wird. Diese umfangreichen Analysen ermöglichen es, das Entstehen von Kohlenwasserstoffen genau zu detektieren und die Aktivität des Katalysators zu beurteilen. Dadurch gelingt es die Gefahr von Verkokung durch Optimierung der Betriebsparameter zu senken und den optimalen Betriebspunkt für das nachgeschaltete Brennstoffzellensystem zu ermitteln.



Abb. 2: Katalysator für die Ethanol-Dampfreformierung auf metallischem Trägermaterial.

Diese umfangreichen Analysen ermöglichen es, das Entstehen von Kohlenwasserstoffen genau zu detektieren und die Aktivität des Katalysators zu beurteilen. Dadurch gelingt es, die optimalen Betriebsbedingungen zu charakterisieren. Sowohl die Synthesegaszusammensetzung kann für die Anwendung optimal bereitgestellt werden als auch die Gefahr von Verkokung gesenkt werden.

Ausblick

Die Charakterisierung und Bestimmung des optimalen Betriebspunktes mehrerer Katalysatoren steht kurz vor dem Abschluss. Nun wird in weiterer Folge der für den

Prozess am besten geeignete Katalysator mit einem Ethanol-Kraftstoff (E95) untersucht werden. In den bevorstehenden Experimenten wird der Einfluss der enthaltenen Begleitstoffe (Schwefel, Alkane, Halogene) auf den Katalysator untersucht werden. Hierdurch werden wichtige Erkenntnisse zum Katalysatorverhalten unter Einsatz eines anwendungsnahen Kraftstoffes ermittelt werden. Diese Untersuchungen werden ergänzende Daten für ein Reformer-Brennstoffzellensystem liefern.

Literatur

- [1] Lawlor, V., Reissig, M., Makinson, J., et al., 2016: SOFC System for Battery Electric Vehicle Range Extension: Results of the First Half of the Mestrex Project, Biobased Future, Vol.78 - 1, S. 191-195.
- [2] Voitic, G., Malli, K., Schenk, A., Hacker, V., 2016: Reformierung von biobasierten Kohlenwasserstoffen, Biobased Future, Nr.6, S. 15.
- [3] Rabenstein, G., 2010: Ethanolreformierung zur Wasserstoffproduktion für Brennstoffzellen. Doktorarbeit, Technische Universität Graz, Graz.
- [4] Sharma, Y., Kumar A., Prasad R., et al., 2017: Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.74, S. 89-103.

Fragen und Anregungen bitte an:

Karin Malli

Tel.: +43 (316) 873 - 8796

E-Mail: karin.malli@tugraz.at

Entwicklung langzeitstabiler Lufterlektroden für Zink-Luft Fließbatterien

Birgit Pichler, Viktor Hacker

Motivation

Batteriesysteme sind als sogenannte Brückenspeicher zur Zwischenspeicherung von Elektrizität aus fluktuierenden Energiequellen wie Wind- und Solarkraftwerke sehr gut geeignet. Allerdings sind die Kosten der herkömmlichen Batterietechnologien im Verhältnis zur Speicherkapazität oft zu hoch (z.B. Li-Ionen) oder sie sind umwelttechnisch problematisch (wie Bleibatterien und NiCd-Batterien) [1].

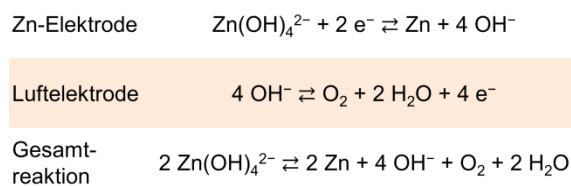


Abb. 1: Chemische Reaktionen in einer Zink-Luft-Fließbatterie: Ladereaktion von links nach rechts.

Wiederaufladbare Zink-Luft Batterien zeichnen sich durch die hohe theoretische Energiedichte und kostengünstige und umweltfreundliche Materialien aus und können für stationäre Anwendung als einfach aufgebaute Fließbatterie konzipiert werden. Dabei wird nur ein Aktivmaterial, Zn(OH)_4^{2-} , in einem externen Tank gespeichert. Der zweite Reaktand – Sauerstoff – wird aus der Luft entnommen. Die chemischen Reaktionen in einer Zink-Luft Fließzelle sind in Abb. 1 zusammengefasst.

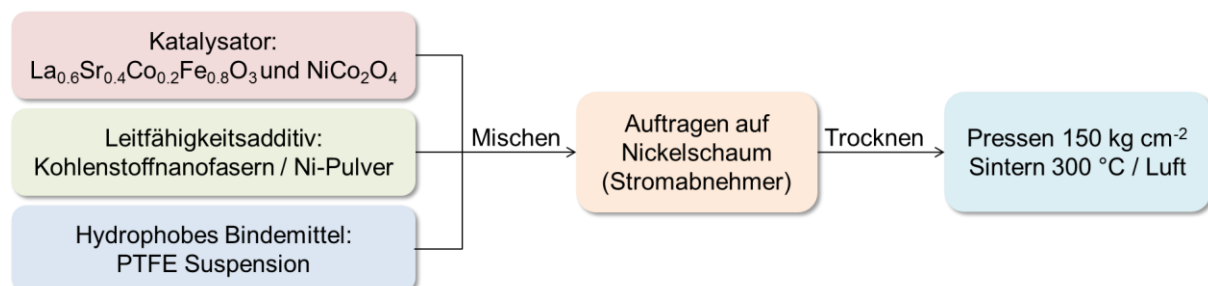


Abb. 2: Schema der Elektrodenherstellung, wobei zwei verschiedene Oxidkatalysatoren für die Lade- und Entladereaktion verwendet werden.

Experimentelles

Das Projekt *Luziflow* beschäftigt sich mit der Entwicklung der einzelnen Komponenten der Zink-Luft-Fließbatterie. Neben Untersuchungen zur dendritfreien Zinkabscheidung und von pH-neutralen Elektrolyten, steht vor allem die Entwicklung energieeffizienter und langzeitstabiler Lufterlektroden im Fokus [1].

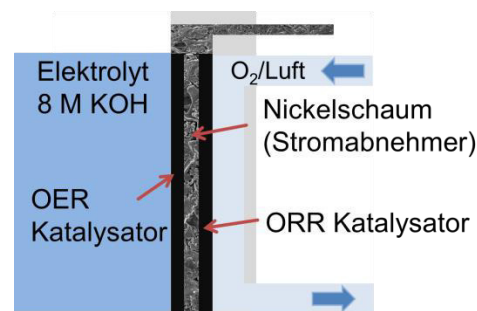


Abb. 3: Messaufbau und Zusammensetzung der Elektrode. Während der Messung wird die Elektrode rückseitig mit Pressluft versorgt.

Für die Katalyse der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) beim Laden sowie der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) beim Entladen werden edelmetallfreie Oxidkatalysatoren wie Perovskite (ABO_3) und Spinelle (AB_2O_4) verwendet. Der leicht skalierbare Elektrodenherstellungsprozess ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Der schematische Elektroden- und Messaufbau ist in Abb. 3 abgebildet [1, 2].

Die Charakterisierung der Lufterlektroden erfolgt mittels Langzeitzyklisierung bei $\pm 50 \text{ mA cm}^{-2}$ in 8 M KOH und bei Raumtemperatur in klassischer Drei-Elektroden Anordnung mit Zink als Referenzelektrode. Der Potentialverlauf über die Zeit und die Potentialdifferenz zwischen Laden und Entladen geben dabei Aufschluss über die Langzeitstabilität der Elektrode bzw. über die Aktivität des Katalysators gegenüber der Sauerstoffumsetzung. Außerdem wird nach jeweils 100 Zyklen eine ORR/OER-Polarisationskurve aufgenommen um auch die Leistung bei anderen Stromstärken zu ermitteln.

Ergebnisse

Abb. 4 zeigt Polarizationskurven einer bi-katalysierten Lufterlektrode mit 4 cm^2 über den Verlauf einer Langzeitzyklisierung. Die OER-Potenziale bleiben über den ganzen Messzeitraum von über 650 h (~4 Wochen) stabil bei unter 2 V vs. Zn/Zn^{2+} .

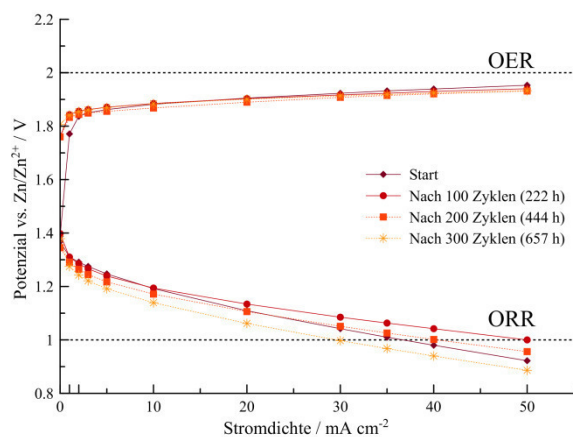


Abb. 4: Polarizationskurven für ORR und OER, die alle 100 Lade-/Entladezyklen aufgezeichnet wurden.

Am Beginn der Messung steigt das Entladepotenzial (ORR), wobei die Elektrode nach 100 Zyklen die höchste Aktivität gegenüber der ORR zeigt. Im Gegensatz aber zu den OER-Polarisationskurven, sinken die ORR-Potenziale danach kontinuierlich über die restliche Messzeit. Mechanische Degradation, die durch die starke Blasenbildung der Ladereaktion bei der vergleichsweise hohen Stromstärke von 50 mA cm^{-2} hervorgerufen wird, lässt den Elektrolyten immer weiter in die Elektrode eindringen. Dadurch kommt es zu Limitierungen im Sauerstofftransport und schlussendlich zu verminderter Aktivität gegenüber der ORR. Durch den zu starken Leistungsverlust beträgt die Lade-/Entladeeffizienz schlussendlich weniger als 50%.

Zusammenfassung & Ausblick

Im weiteren Projektverlauf sind die fortführende Optimierung und Entwicklung der Elektroden im Bezug auf die Aktivität und die Langzeitstabilität geplant. Das Upscaling des Elektrodenherstellungsprozesses wurde bereits erfolgreich durchgeführt (siehe Abb. 5).

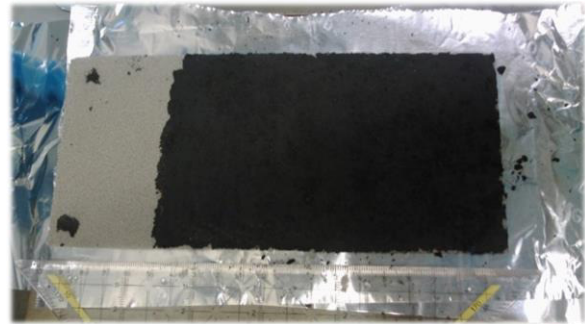


Abb. 5: Ein weiteres Projektziel ist die Charakterisierung von 100 cm^2 Elektroden (Bild) im Betrieb mit fließendem Elektrolyt.

Untersuchungen zu Degradationseffekten mittels REM, sowie Experimente mit verschiedenen Betriebsbedingungen und mit fließendem Elektrolyt sind in Vorbereitung.

Literatur

- [1] B. Pichler, S. Weinberger, L. Reščec, I. Grimmer, F. Gebetsroither, B. Bitschnau, V. Hacker, Bifunctional electrode performance for zinc-air flow cells with pulse charging, *Electrochim. Acta.* 251 (2017) 488–497.
- [2] B. Pichler, S. Weinberger, L. Reščec, V. Hacker, Development of Stable Bifunctional Air Electrodes for Zinc-Air Flow Batteries, *ECS Transactions* (2017) (In Press)

Danksagung

Das Projekt Luziflow (No. 848933) wird aus Mitteln des Klima- und Energiefonds gefördert und im Rahmen des Energieforschungsprogramms 2015 durchgeführt.

Fragen und Anregungen bitte an:
 DI Birgit Pichler
 Tel.: +43 (316) 873 - 8797
 E-Mail: birgit.pichler@tugraz.at

Sicherheitsrelevante Untersuchungen an Lithium-Ionen-Zellen – Thermische Schädigung und ihre Folgen

Michael Lammer, Alexander Königseder, Peter Gluschitz, Viktor Hacker

Auf Grund ihrer Energiedichte und Zyklenfestigkeit sind Lithium-Ionen-Akkumulatoren das Mittel der Wahl als Energiespeicher für elektrische Geräte aller Art. In jüngerer Vergangenheit wurde durch diverse Zwischenfälle das öffentliche Augenmerk auch auf das intrinsische Gefahrenpotential dieser Systeme gelenkt. Im Schadensfall kann Wärmeakkumulation innerhalb der Zelle die Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte und in weiterer Folge selbsterhaltende exotherme Reaktionen auslösen.

Im Rahmen des Projektes ISALIB wurden zylindrische Zellen des 18650-Formates untersucht [1]. Durch externen Wärmeeintrag unter kontrollierten Bedingungen wurden die Zellen in kritische Zustände überführt. Rasche Veränderungen der Zelltemperatur in Relation zur Probehaltertemperatur lassen Rückschlüsse auf endotherme und exotherme Prozesse zu. Auf Grund von quasi-adiabaten Zuständen in diesen Situationen lässt sich die aufgenommene bzw. freigesetzte Wärmemenge bestimmen [2]. Die zeitaufgelöste Aufzeichnung des Gasemissionsprofils erlaubt tiefere Einblicke in das Ausgasverhalten der Zellen. Identifizierung charakteristischer Ereignisse wie erstes Ausgasen, Übergang in die exotherme Phase sowie Beginn und finale Phase des thermischen Durchgehens bildet die Grundlage für akkurate und wiederholbare Gasprobenahme zur ex-situ-Analyse mittels micro-GC. Auf diese Weise können weitere Rückschlüsse auf das Degradationsverhalten von Li-Ionen-Akkus bei erhöhter Temperatur gezogen werden.

Experimentelles

Herzstück der Versuchsanlage ist ein beheizbarer Edelstahlrohrreaktor. Dieser wird mit N₂ gespült, um eine reproduzierbare Umgebung sicherzustellen. N₂ dient auch als Trägergas, um Produktgase zur

Probenahmestelle zu transportieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Zellen gleicher Zellchemie (LiNiCoAl-Kathode, Graphit-Anode) und unterschiedlicher Energiedichte getestet (Tab.1).

Zelle	Kapazität / Ah	Energie / J	Energie rel / %
NCR18650B	3,35	43829	-
ICR18650HE4	2,50	32416	74

Tab.1: Die untersuchten Zellen im Vergleich. Die relative Energie dient als Vergleichsparameter.

Gegenstand aller Untersuchungen ist die Charakterisierung der Zelltemperaturen und der korrespondierenden Wärmemengen. Die Zellen werden mit drei Typ-K-Thermoelementen versehen und im Probehalter verbaut. Dieser befindet sich während des Experiments im Zentrum des Rohrreaktors – darin wird die Zelle der Heizrampe von 70 W unterworfen. Abweichungen der Zelltemperatur bzw. der Heizrate von der thermischen Rampe gewährt Einblicke in endotherme und exotherme Degradationseffekte. Das erste Ausgasen entspannt das in der Zelle entstandene Gas, Abkühlung durch Joule-Thomson-Effekt und eine negative Rate ist die Folge. Erreicht und überschreitet die Rate 2 °C min⁻¹ so beginnt das thermische Durchgehen.

Um die Gesamtgasmenge zu quantifizieren werden die gasförmigen Produkte in kommunizierende Gefäße eingeleitet. Das einströmende Gas verdrängt das korrespondierende Volumen an Flüssigkeit, diese wird dann kontinuierlich ausgewogen um ein zeitaufgelöstes Emissionsprofil zu erstellen. Alternativ wird der Zellgasstrom über eine automatisierte Probenahmeverrichtung, bestehend aus Spritzenpumpe und Mehrwegeventil, geführt. Probenahme erfolgt während der charakteristischen Ereignisse, wie sie durch die thermische Auswertung für die jeweiligen Zelle identifiziert wurden. Die

Spritzenpumpe zieht dann eine bestimmte Menge Gas auf und dosiert sie über das Mehrwegeventil jeweils in ein vorbereitetes Analysegefäß. Die Proben werden im Anschluss ex-situ gaschromatographisch auf die Gase H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ und C₂H₆ untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sowie der Gasvolumensbestimmung finden sich in Tab. 2. Die Hochenergiezelle NCR18650B zeichnet sich durch deutlich größere Wärmemengen sowohl beim Joule-Thomson-Kühlen als auch beim exothermen thermischen Durchgehen aus. Auch die emittierte Gasmenge ist im Fall der Zelle NCR18650B signifikant größer. In Tab. 2 findet sich der direkte Vergleich des Ausgasverhaltens und der Wärmemengen. Die Gaszusammensetzung zu den jeweiligen Ereignissen ist in Abb.1 ersichtlich. Während NCR18650B beim ersten Ausgasen primär CO₂ freigesetzt, emittierte die Zelle ICR18650HE4 auch in dieser Phase bereits 25% H₂ und 11% C₂H₄. Das Zellgas nach dem thermischen Durchgehen bestand einer toxischen und brennbaren Mischung aus bis zu 68% CO und 27% H₂.

NCR18650B. In Heizrampenversuchen zeigte sich, dass die Niederenergiezelle deutlich weniger Gas und Wärme freisetzt. Besonders das erste Ausgasen war geprägt von signifikant kleineren Zellgasvolumina (83 cm³; 34%) und Abkühlwirkungen (-103 J; 58%).

Auch Zellen mit vergleichsweise niedriger Energiedichte reagieren in thermischen Schadensfällen katastrophal ab. Die Freisetzung von brennbaren Gasen und großen Wärmemengen stellt auch ohne Zündung ein beträchtliches Sicherheitsrisiko durch hohe Konzentrationen von toxischem CO dar.

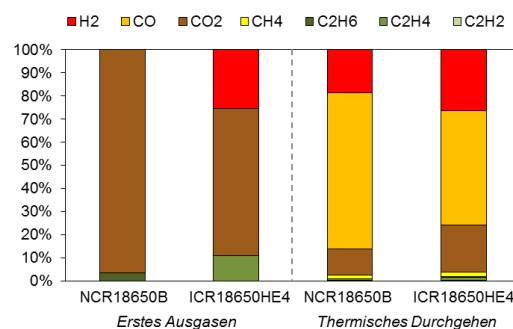


Abb. 1: Gaszusammensetzung bei erstem Ausgasen und thermischem Durchgehen.

ICR18650HE4 beinhaltet 26% weniger Energie als

Zelle	V _{VENT} / cm ³	V _{VENT,rel} / %	Q _{VENT} / J	Q _{VENT,rel} / %	V _{TR} / cm ³	V _{TR,rel} / %	Q _{TR} / J	Q _{TR,rel} / %
NCR18650B	244	-	-177	-	4730	-	25383	-
ICR18650HE4	83	34	-103	58	2899	61	21126	83

Tab. 2: Vergleich der Ergebnisse basierend auf dem freigesetzten Gasvolumen bei erstem Ausgasen (V_{VENT}) und thermischem Durchgehen (V_{TR}), der jeweiligen aufgenommenen (Q_{VENT}) bzw. abgegebenen Wärmemengen (Q_{TR}), die relative Gasemissionen (V_{VENT,rel}; V_{TR,rel}) und Wärmemengen (Q_{VENT,rel}; Q_{TR,rel}) in Bezug auf die Zelle NCR18650B.

Literatur

- [1] M. Lammer, A. Königseder, and V. Hacker, "Holistic methodology for characterisation of the thermally induced failure of commercially available 18650 lithium ion cells," RSC Adv., vol. 7, no. 39, pp. 24425–24429, 2017.
- [2] P. Ping, Q. Wang, P. Huang, K. Li, J. Sun, D. Kong, and C. Chen, "Study of the fire behavior of high-energy lithium-ion batteries

with full-scale burning test," J. Power Sources, vol. 285, pp. 80–89, 2015.

ISALIB ist ein Projekt in Kooperation mit dem Kompetenzzentrum – Das Virtuelle Fahrzeug, Forschungsgesellschaft mbH. und Samsung SDI Battery Systems.

Fragen und Anregungen bitte an:
 Michael Lammer
 Tel.: +43 (316) 873 - 8795
 E-Mail: michael.lammer@tugraz.at

Entwicklung und elektrochemische Charakterisierung Phosphat-toleranter Katalysatoren für die Sauerstoff Reduktionsreaktion in HT-PEFCs

Katharina Kocher, Viktor Hacker

Motivation

Hochtemperatur – Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen (HT-PEFCs) stellen vielversprechende Kandidaten für die dezentrale Energieversorgung dar, da sie direkt mit reformierten Kohlenwasserstoffen betrieben werden können.

Als Elektrolyt verwendet diese Technologie mit Phosphorsäure (H_3PO_4) dotierte Polymerelektrolytmembranen, welche hervorragende Eigenschaften für die spezielle Anwendung in Brennstoffzellen bieten. Allerdings limitiert die Anwesenheit von Phosphorsäure die katalytische Aktivität des Platinkatalysators (Pt/C) auf der Kathodenseite gegenüber der Sauerstoff Reduktionsreaktion (engl. Oxygen Reduction Reaction, ORR) erheblich [1]. Dies ist auf die Adsorption unterschiedlicher Phosphatspezies an der Katalysatoroberfläche zurückzuführen, wodurch katalytisch aktive Zentren blockiert werden.

Eine Möglichkeit diese Phosphatadsorption zu schwächen ist die Funktionalisierung von Pt/C mit Polyanilin (PANI). Dabei bildet PANI einen schützenden Film um Pt/C und verhindert somit die durch Phosphationen verursachte Oberflächenbedeckung der Platinpartikel. Infolgedessen zeigen PANI funktionalisierte Platinkatalysatoren (Pt/C@PANI; Abb.1) eine erhöhte Stabilität in der sauren Umgebung einer HT-PEFC. Gleichzeitig führen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Pt/C- und PANI-Orbitalen zu einer erhöhten katalytischen Aktivität des Katalysators [2].

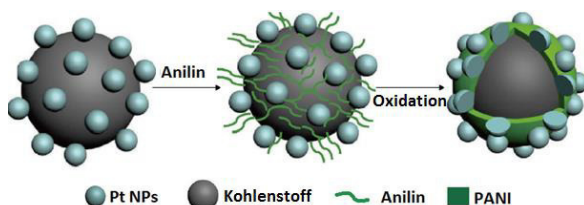


Abb. 1: Schematische Darstellung der Pt/C@PANI Synthese

Experimentelles

Pt/C@PANI Katalysatorpartikel wurden durch eine oxidative Polymerisation von Anilin auf Pt/C synthetisiert [1]. Um den Einfluss von PANI auf die Stabilität und Aktivität in phosphorsäurehaltigem Elektrolyten zu untersuchen, wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen PANI-Anteilen (30 und 10 Gewichts-%) hergestellt. Jeder Katalysator hatte einen Metallgehalt von 50 Gewichts-%.

Die ex-situ Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte mittels RDE Methode, wobei ein Standard 3-Elektroden Setup verwendet wurde. Zur Bestimmung der Massenaktivität (MA) und der ORR Aktivität der jeweiligen Katalysatoren, wurden Cyclovoltammogramme in stickstoff- und sauerstoffgesättigtem Elektrolyten gemessen. Der Einfluss von PANI auf die Aktivität des Katalysators in Anwesenheit von Phosphationen wurde überprüft, indem jeder Katalysator auch in 1 mM und 5 mM Phosphorsäure in $HClO_4$ charakterisiert wurde [3].

Resultate

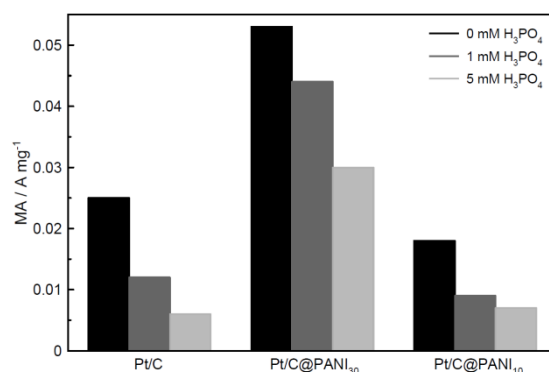


Abb. 2: MA von Pt/C@PANI mit 30 wt% und 10 wt% im Vergleich zu reinem Pt/C bei unterschiedlichen Konzentrationen von Phosphorsäure im Elektrolyten

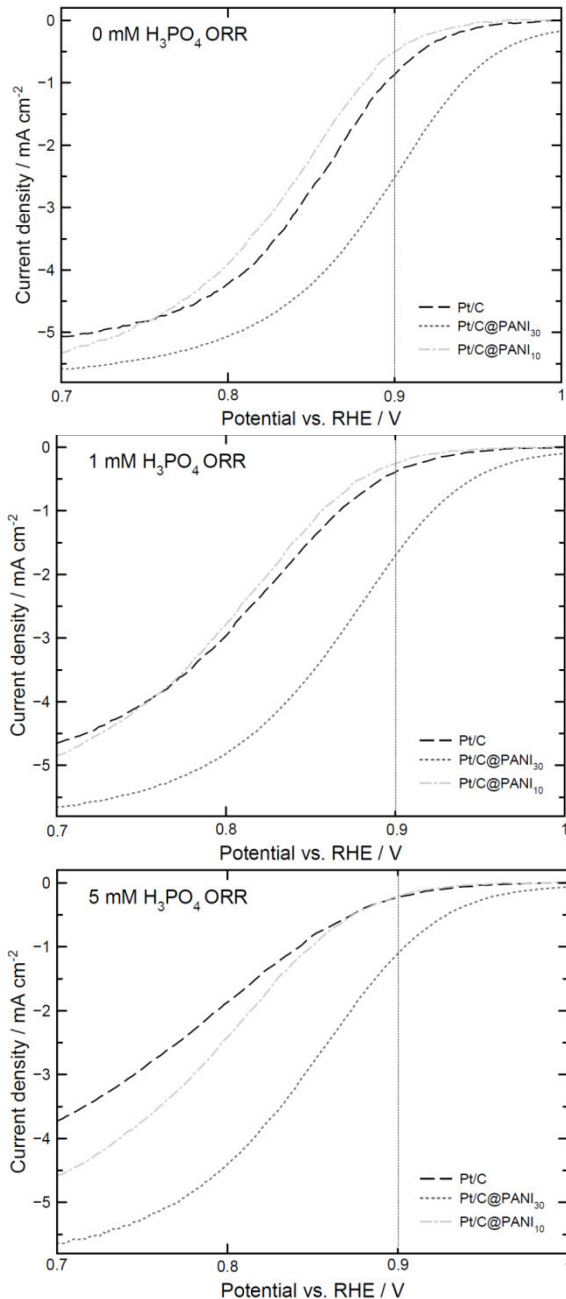


Abb. 3: ORR Aktivitätsdaten der Katalysatoren bei unterschiedlichen Konzentrationen von Phosphorsäure im Elektrolyten: a) Vergleich von Pt/C, Pt/C@PANI₃₀ und Pt/C@PANI₁₀ ohne Phosphorsäure, b) Pt/C, Pt/C@PANI₃₀ und Pt/C@PANI₁₀ in 1 mM Phosphorsäure und c) Pt/C, Pt/C@PANI₃₀ und Pt/C@PANI₁₀ in 5 mM Phosphorsäure. Zoom in den relevanten Potentialbereich.

Fazit

Durch die Funktionalisierung des Platinkatalysators mit PANI konnten mittels einer oxidativen Polymerisationsreaktion Katalysatoren hergestellt werden, die in der Anwesenheit von Phosphationen im Elektrolyten aktiver und stabiler waren als pure Platinkatalysatoren. Selbst in reinem Elektrolyten wurde im Falle von Pt/C@PANI₃₀ durch intermolekulare Wechselwirkungen

gen eine Erhöhung der MA von mehr als 50% erreicht. Im Vergleich zu reinem Pt/C. Pt/C@PANI₁₀ betreffend, ist die PANI Konzentration zu gering um eine ausreichende Schutzhülle um die Nanopartikel zu bilden, sodass die Adsorption von Phosphationen in diesem Fall nicht verhindert werden konnte, was zur niedrigsten MA der drei Proben führte. Dadurch empfiehlt sich eine weitere Analyse unterschiedlicher PANI Anteile um das optimale Verhältnis zwischen Pt und PANI zur Vermeidung der Phosphatadsorption zu finden.

Ausblick

Um die wirklichen Anwendungen dieser Katalysatoren in HT-PEFCs zu erforschen, werden ausgehend von den Resultaten dieser ex-situ Messungen, Membran-Elektroden-Einheiten gefertigt und Langzeittest unter realen Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle durchgeführt.

Literatur

- [1] S. Gamper, A. Schenk, C. Bender, K. Kocher and V. Hacker: 2nd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells, Graz (Österreich), 31.08.2016.
- [2] S. Chen et al.: Journal of the American Chemical Society, Volume 134 (2012), 13252-13255.
- [3] K. Kocher, C. E. A. Bender, V. Hacker: 3rd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells, Yokohama (Japan), 23.08.2017.

Die dargestellten Arbeiten wurden im Rahmen des FFG Projektes MEA Power durchgeführt und aus den Mitteln des Klima- und Energiefonds gefördert.

Fragen und Anregungen bitte an:
 Katharina Kocher
 Tel.: +43 (316) 873 - 8793
 E-Mail: katharina.kocher@tugraz.at

Viktor Hacker
 Tel.: +43 (316) 873 - 8780
 E-Mail: viktor.hacker@tugraz.at

Nachhaltiges Konzept zur dezentralen Wasserstoffproduktion

Robert Zacharias, Sebastian Bock, Viktor Hacker

Energieträger Wasserstoff

Der Energieträger Wasserstoff hat das Potential Energie effizient zu speichern und emissionsfreien Strom über Brennstoffzellen zu erzeugen. Voraussetzung für die Umsetzbarkeit von mobilen Systemen ist eine flächendeckende Verfügbarkeit von nachhaltig produziertem Wasserstoff an Tankstellen.



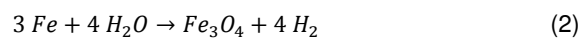
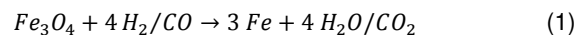
Abb. 1: Schematische Darstellung der dezentralen nachhaltigen Wasserstoffproduktion

Die dezentrale Produktion und Speicherung von Wasserstoff aus lokal verfügbaren, erneuerbaren Rohstoffen mittels eines Chemical Looping Hydrogen Prozesses unter Verwendung eisenbasierten Sauerstoffträgermaterialien stellt eine Kosten- und Ressourcen schonende Alternative dar:

- Eisen ist ein völlig ungiftiges und kostengünstiges Speichermedium.
- Die erreichte volumetrische Speicherdichte ist höher als bei kommerziell verfügbaren 700 bar Drucktanks und flüssigem Wasserstoff.
- Eisen besitzt eine hohe gravimetrische Speicherdichte von 4,8 Gewichtsprozent.
- Der Speicher kann mit verschiedensten Medien wie Wasserstoff, Biogas, Ethanol oder Biodiesel beladen werden.
- Die einfache Entladung des Speichers mit Wasserdampf führt bei entsprechender Verfahrensführung zur Freisetzung von Hochdruck-Wasserstoff.

Im Projekt HyStORM wird der Eisen-Dampf Prozess auf die Möglichkeit der Erzeugung und Speicherung

von Hochdruckwasserstoff aus verschiedenen Biokraftstoffen erster und zweiter Generation untersucht.



Schon im 19. Jahrhundert wurde dieses Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff für Luftschiffe eingesetzt. Aus diesem einstufigen, ineffizienten Prozess, der im Hochofen mit Kohle betrieben wurde, entstand im Rahmen der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten an der TU Graz im Rahmen eines Christian Doppler Labors und eines Research Studios Austria (FFG) ein effizientes Verfahren basierend auf erneuerbaren Energieträgern [1-3]. Das Verfahren wird vom Kooperationspartner RGH2 zum kommerziellen Produkt weiterentwickelt.

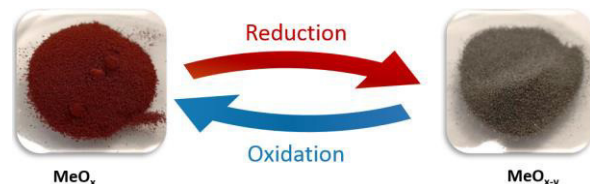


Abb. 2: Schematische Darstellung des Chemical Looping Prozesses zur Herstellung von Wasserstoff aus metallbasierten Sauerstoffträgern

Der zyklische Prozess basiert auf der Umsetzung von erneuerbaren Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Biogas, im Dampfreformer unter Zugabe von Wasserdampf zu einem Synthesegas reich an Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Das Synthesegas reduziert bei Temperaturen zwischen 600-1000°C eine eisenbasierte Kontaktmasse. Im nachfolgenden Prozessschritt wird durch die Oxidation der reduzierten Kontaktmasse hochreiner Wasserstoff erzeugt. Durch Verschließen des Systems und den dadurch herbeigeführten Druckaufbau kann Hochdruckwasserstoff mit bis 50 bar bereitgestellt werden [4]. Die Koppelung und Integration aller Prozessschritte in der kompakten Festbettreaktorein-

heit erlaubt dabei den Bau von kleinen effizienten Anlagen.

Experimentelle Untersuchungen

Die experimentelle Durchführung im Rahmen des Projektes umfassen die grundlegende Materialentwicklung zur Verbesserung der Reaktivität und Stabilität der eingesetzten Kontaktmassen sowie die Charakterisierung des Prozesses in Festbettreaktoren verschiedener Größen. Durch die Beifügung stabilisierender hochschmelzender Oxide über unterschiedliche Synthesewege konnte bereits eine wesentliche Verbesserung der Stabilität erreicht werden. Die Reaktivität der Mischungen wird zuerst in ex-situ Lebensdauertests über eine hohe Zyklenanzahl nachgewiesen. Dazu werden im Labormaßstab verschiedene Synthesemethoden erprobt und mit thermogravimetrischer Analyse (TGA) die Massenänderung über die Oxidations- und Reduktionszyklen bestimmt (Abb. 3).

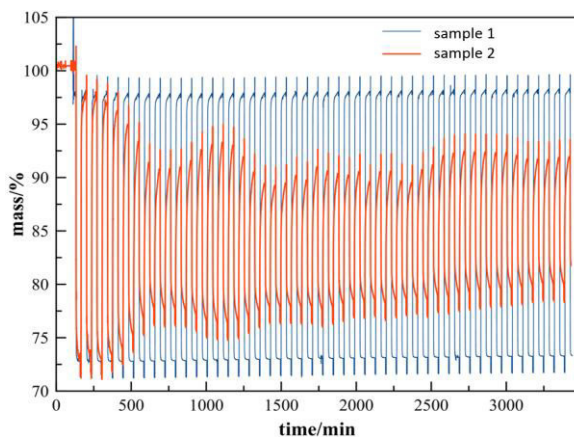


Abb. 3: Charakterisierung der Kontaktmassenstabilität mittels Thermogravimetrie: Darstellung einer Probe mit instabiler Wasserstoffproduktion (rote Kurve) im Vergleich mit einer verbesserten stabilisierten Zusammensetzung (blaue Kurve)

Im nächsten Schritt werden ausgewählte Materialkombinationen in Laborsystemen auf Sauerstoffaustauschkapazität, die mechanische Stabilität und die Erzeugung von Druckwasserstoff hin untersucht. Dazu werden mehrere charakteristische Synthesegasmischungen nachgebildet, um die Reduktion mit Gasen aus erneuerbaren Rohstoffen darzustellen. Durch eine geeignete Prozessführung eignet sich das Verfahren auch ausgezeichnet für die Erfassung eines reinen Kohlendioxidstroms (Carbon Capture and Storage).

Zur Verwendung der Kontaktmasse in Reaktoren ist es notwendig diese zu pelletieren, da beim Einsatz von Pulvern der Druckverlust im Reaktor durch die größere Länge und die höheren Durchflüsse zu groß werden würde. Aus diesem Grund wurde parallel ein Teststand zur Ermittlung der Zyklenstabilität von pelletierter Kontaktmasse aufgebaut.



Abb. 4: Laboraufbau zur Analyse des Gesamtsystems ©ICVT, TU Graz

Auszeichnung des Projekts

Als Anerkennung der engen Kooperation mit der Industrie und der wissenschaftlichen Leistung wurde die Arbeitsgruppe Brennstoffzellen und Wasserstoffsysteme im Mai 2017 mit dem HOUSKA - Anerkennungspreis und Publikumspreis 2017 ausgezeichnet.

Im November konnte Prof. Viktor Hacker von Bundesminister Mag. Jörg Leichtfried den **Staatspreis Mobilität 2017** im Gebiet „Forschen. Entwickeln. Neue Wege weisen.“ entgegennehmen. Im feierlichen Rahmen wurden im Museum für angewandte Kunst in Wien die Awards in Anwesenheit politischer und wirtschaftlicher Vertreter vergeben. Das Projekt „H₂-Mobility“ wurde von der unabhängigen Fachjury unter insgesamt 80 Projekten in vier Kategorien als besonders auszeichnungswürdig erachtet. Besonders die langjährige, kontinuierliche universitäre Entwicklung und die Einbindung lokaler Wirtschaftspartner wurde von dem Vorsitzenden hervorgehoben.

Danksagung

Dieses Projekt wird finanziert vom Ministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT), dem Ministerium für Forschung, Wissenschaft und Wirtschaft (BMWFW) und der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) durch das Energieforschungsprogramm.

Literatur

- [1] Hacker, V., 2003: A novel process for stationary hydrogen production. The reformer sponge iron cycle (RESC). J. Power Sources, vol. 118, no. 1-2, pp. 311-314.
- [2] Nestl, S., Voitic G., Zacharias, R., Bock S., Hacker V., 2017: Operation of the reformer steam iron process prototype for hydrogen production. J. Energy Technology, in press, doi:10.1002/ente.201700576
- [3] Nestl, S., Voitic, G., Lammer, M., Marius, B., Wagner J., Hacker V., 2015: The production of pure

pressurised hydrogen by the reformer-steam iron process in a fixed bed reactor system, J. Power Sources, vol. 280, pp. 57-65.

- [4] Voitic, G., Nestl, S., Malli, K., Wagner J., Bitschnau, B., Mautner F., Hacker V., 2016: High purity pressurised hydrogen production from syngas by the steam-iron process, RSC Advances, vol. 280, pp. 57-65.

Fragen und Anregungen bitte an:

Robert Zacharias

Tel.: +43 (316) 873 - 4985

E-Mail: robert.zacharias@tugraz.at

Sebastian Bock

Tel.: +43 (316) 873 - 4984

E-Mail: sebastian.bock@tugraz.at

Viktor Hacker

Tel.: +43 (316) 873 – 8780

E-Mail: viktor.hacker@tugraz.at

Highlights der Forschungsgruppe „Brennstoffzellen und Wasserstoffsysteme“

Prämierungen und Auszeichnungen für wissenschaftliche Arbeiten, Poster und Forschungspreise sowie die Ausgründung des innovativen Spin-Offs E²T streichen die zunehmende Bedeutung dieser zukunftsweisenden Technologien hervor.

Staatspreis Mobilität 2017

H₂-Mobility – am 27. November 2017 wurden die Forscher unserer Arbeitsgruppe mit dem Staatspreis Mobilität in der Kategorie „Forschen. Entwickeln. Neue Wege weisen.“ von Bundesminister Mag. J. Leichtfried ausgezeichnet.



Abb. 1: DI Sebastian Bock, Robert Zacharias, MSc und Prof. Viktor Hacker, die Vertreter des erfolgreichen Projektes H₂-Mobility.

Prämierte Abschlussarbeiten

Der Förderpreis des Forums für Technik und Gesellschaft der alumniTUGraz1887 als auch zwei der sechs Themenspezifischen Forschungspreise des Landes Steiermark gingen an Forscher unserer Arbeitsgruppe.

- Dr. Christoph Grimmer, “Energy and Hydrogen Storage in Borohydride based Ionic Liquids”.
- Dr. Gernot Voitic, “Pure compressed hydrogen production by chemical looping technology”.

Zusätzlich erhielt Dr. Christoph Grimmer für seine Arbeit den Nachwuchspreis und Landespreis.

Dr. Merit Bodner wurde mit dem Staatspreis für die besten Dissertationen (Award of Excellence) durch das Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft bmwfw ausgezeichnet.

- Dr. M. Bodner, “Degradation Phenomena in PEFCs”.



Abb. 2: Dr. Christoph Grimmer, Vizerektor Prof. Horst Bischof und Dr. Gernot Voitic bei der Verleihung der Forschungspreise.

Houska-Preis

Das Projekt On-Site-On-Demand System zur Wasserstoffherzeugung wurde mit dem Anerkennungspreis sowie dem 2017 Publikumspreis für wirtschaftsnahe Forschung am 4. Mai 2017 ausgezeichnet.

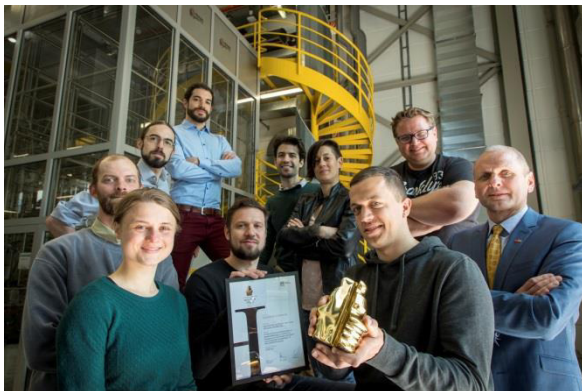


Abb. 3: Das ausgezeichnete Projektteam unter der Leitung von Prof. Viktor Hacker.

Spin-off Efficient Energy Technology

Die drei Forscher und Ingenieure Stephan Weinberger, Christoph Grimmer und Florian Gebetsroither gründeten dieses Jahr das Spin-Off E2T – Efficient Energy Technology im Bereich dezentraler Energiespeicherung und -produktion basierend auf einer patentierten Entwicklung der Arbeitsgruppe.

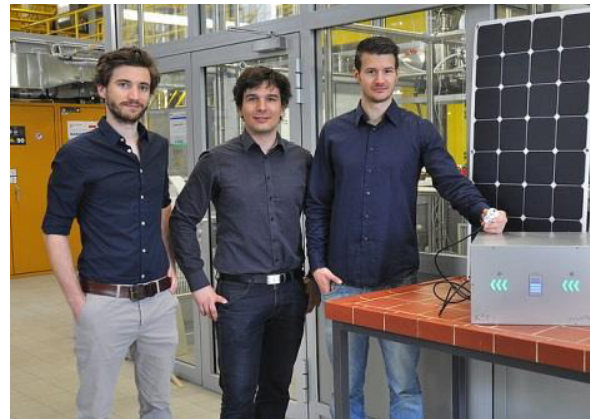


Abb. 4: Dr. Christoph Grimmer, DI Stephan Weinberger und DI Florian Gebetsroither mit ihrem Prototyp-Speichersystem Sun2Plug.

Prof. Viktor Hacker hat am 14. November 2017 die Ehrung als *Erfinder der TU Graz* erhalten. Mit erfinderischen Leistungen hat er maßgeblich zur internationalen Sichtbarkeit unserer Universität und zur Stärkung des Forschungs- und Innovationsstandortes Graz beigetragen.



Abb. 5: Ehrung und Auszeichnung Prof. Hackers zum *Erfinder der TU Graz* durch den VR Prof. Horst Bischof.

Bernd Rode Award 2017

Dr. Suthida Authayanun erhielt für ihre Arbeiten zur Modellierung von Brennstoffzellen während ihres

achtmonatigen Aufenthaltes an der TU Graz den Bernd Rode Award 2017 (ASEA-UNINET).



Abb. 6: Dr. Suthida Authayanun, Srinakharinwirot University, Thailand.

Posterpreise

Ein internationales Team von Professoren hat drei Poster der Arbeitsgruppe während der Summer School an der Yokohama National University prämiert. Der Austausch mit – und die Präsentation vor – TeilnehmerInnen zahlreicher renommierter Institutionen ist jedes Jahr ein besonderes Highlight unserer Forschungsgruppe. Die Summer School findet alternierend in Yokohama und Graz statt.

- Verena Martschitsch, BSc „Influence of feed gas composition on reduction reaction for fixed bed steam-iron process“.
- DI Katharina Kocher “Functionalized Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in High Temperature PEM Fuel Cells”.
- Johanna Ranninger, BSc “Anode catalysts for the alkaline DEFC tested in a single cell using polybenzimidazole membrane”.



Abb. 7: Dr. Cordellia Sita und Posterpreisträgerin DI Katharina Kocher.

Konferenzreisestipendien

DI Sebastian Bock, DI Katharina Kocher und DI Kurt Mayer wurden vom Dekanat für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie finanziell unterstützt, um die Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells in Yokohama, Japan zu besuchen.

DI Birgit Pichler und DI Michael Lammer wurden von der Electrochemical Society mit einem Travel Grant unterstützt um am 232. ECS-Meeting in National Harbor, USA mit Vorträgen zu aktueller Forschung teilzunehmen.



Abb. 8: 232nd Meeting of the Electrochemical Society in National Harbor, MD, USA.



Abb. 9: Die versammelte Forschungsgruppe “Brennstoffzellen und Wasserstoffsysteme”.

Fragen und Anregungen bitte an:

Prof. Viktor Hacker,
Brigitte Hammer, Bakk.

Tel.: +43 (316) 873 – 8781

E-Mail: brigitte.hammer@tugraz.at

Brennstoffzellen Workshop

Highlights of International Fuel Cell Research 2017 Technische Universität Graz, 15. Mai 2017

Im Zuge des Workshops „Highlights of International Fuel Cell Research 2017“ wurden aktuelle Ziele und Bestrebungen in der Brennstoffzellenforschung der Mitglieder von Annex 31 und 35 aus insgesamt 11 (Austria, China, Denmark, Finland, France, Germany, Israel, Italy, Japan, Sweden und USA) Ländern präsentiert. Die neuesten Entwicklungen des Technology Collaboration Programme "Advanced Fuel Cells" wurden erläutert.

Der Workshop wurde von Prof. Harald KAINZ, Rektor der TU Graz, eröffnet. Nach der Begrüßung der TeilnehmerInnen durch DI Theodor ZILLNER als Vertreter des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie, gaben D.J. LIU (Argonne National Laboratory) und Fabio MATERA (Consiglio Nazionale delle Ricerche Italy) einen Überblick zu den Aktivitäten des IEA Netzwerks und Prof. Viktor HACKER präsentierte die österreichischen Forschungsaktivitäten.

Anschließend wurden von den Vortragenden aus 11 Ländern die internationalen Forschungsthemen und Forschungsergebnisse präsentiert.

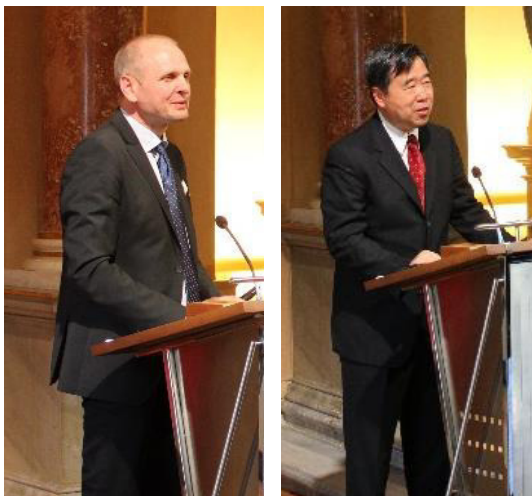


Abb. 1: Prof. Viktor HACKER und D.J. LIU

Poster Session

Den gelungenen Abschluss bildete die Poster-Session mit Beiträgen aus China, Dänemark, Finnland, Frankreich, Deutschland, Israel, Italien, Japan, Schweden, Südafrika, USA & Österreich, dem Poster zu einem neuen Verfahren der Wasserstofferzeugung (HOUSKA Preis) und der Ankündigung der 10. Sommerakademie PEFC 2017 an der Yokohama National University.



Abb. 2: Participants of the Workshop

Fragen und Anregungen bitte an:

Prof. Viktor Hacker,
Brigitte Hammer, Bakk.
Tel.: +43 (316) 873 – 8781
E-Mail: brigitte.hammer@tugraz.at
vikor.hacker@tugraz.at
www.ceet.tugraz.at/fuelcells

Brennstoffzellen Sommerakademie

10th International Summer School on *Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Yokohama National University, Japan, 20. – 26. August 2017

Seit nunmehr 10 Jahren findet die „International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells“ als ein interdisziplinäres Fortbildungsprogramm für junge ForscherInnen im Rahmen einer Kooperation zwischen der TU Graz und der Yokohama National University statt.

Neben StudentInnen aus Japan, Kroatien, Frankreich und Thailand nahmen siebzehn TeilnehmerInnen aus Graz an der diesjährigen internationalen Sommerakademie in Yokohama teil. Zudem konnten Vortragende aus Japan, Österreich, Deutschland, Italien, Frankreich, und Südafrika für die Veranstaltung gewonnen werden.

Die Inhalte der Vorträge der Summer School umfassen Themenbereiche wie Forschung, Entwicklung und Anwendung von Brennstoffzellensystemen sowie Elektrochemie, Thermodynamik, Kinetik, Wasserstoffproduktion und –speicherung. So besuchten die TeilnehmerInnen der diesjährigen Summer School einen der wichtigsten Wasserstofftechnologieentwickler, die Firma *Chiyoda Corporation* in Yokohama.

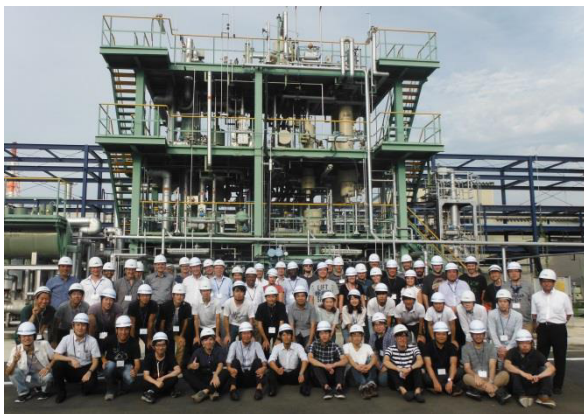


Abb. 1: TeilnehmerInnen der internationalen Sommerakademie bei der Exkursion zur Firma *Chiyoda Corporation* in Yokohama.

Eine Poster-Session gab allen teilnehmenden Master- und PhD-StudentenInnen die Möglichkeit, aktuelle Forschungsarbeiten und Ergebnisse zu präsentieren und zu diskutieren. Anschließend organisierten die japanischen TeilnehmerInnen eine „Sushi-Party“. So

konnte in lockerer Umgebung bei Sushi und Getränken mehr über die japanische Kultur und Mentalität erfahren werden. Dieses „come together“ bot zudem die Möglichkeit neben wissenschaftlichem Austausch auch neue Kontakte zu knüpfen.

Der abschließende Höhepunkt der Summer School 2017 war die zweitägige Besteigung des Mt. Fuji.



Abb. 2: Summer School TeilnehmerInnen nach der erfolgreichen Besteigung des Mt. Fuji (3776 m).

Die Kurzbeiträge der Sommerakademie wurden als E-Book veröffentlicht:

Mitsushima, S. (Hrsg.), Araki, T. (Hrsg.), Ota, K. (Hrsg.) & Hacker, V. (Hrsg.), ***Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, 10th International Summer School***, Verlag der Technischen Universität Graz. 163 S., E-Book, DOI 10.3217/978-3-85125-548-5.

Fragen und Anregungen bitte an:

Prof. Viktor Hacker

Brigitte Hammer

Tel.: +43 (316) 873 – 8781

E-Mail: brigitte.hammer@tugraz.at

www.tugraz.at/fcsummerschool

ERASMUS+ sowie weitere internationale Aktivitäten 2017

Thomas Gamse

Die TU Graz hat sich der Internationalisierung der Institution verschrieben und unterstützt und fördert die Mobilität von Lehrenden und Studierenden. Ziel ist es, die TU Graz national und international als Centre of Excellence bekannt zu machen, welche Lehre und Forschung auf höchstem Niveau betreibt, und bei der Entstehung der European Higher Education Area mitzuarbeiten. Aus diesem Grund ist es von besonderer Bedeutung, qualitativ hochwertiger Unterricht sowie auch Forschung in einem internationalen Umfeld zu betreiben, lehren und diskutieren.

Im Rahmen der **ERASMUS+ Studienaufenthalte** ist CEET regelmäßig das Gastinstitut für Studierende aus ganz Europa, die während ihres Aufenthaltes entweder Lehrveranstaltungen absolvieren oder Abschlussarbeiten durchführen. In Summe waren 2017 folgende Studierende im Rahmen **internationaler Austauschprogramme** am CEET:

Incoming Students		
Ashleigh, NEWLANDS	University of Strathclyde	United Kingdom
Graeme, MARTIN	University of Strathclyde	United Kingdom
Jan, SMIDRKAL	UCT Prague	Czech Republik
Tomas, KRAZIC	UCT Prague	Czech Republik
Turgay, KÖROGLU	Istanbul Technical University	Turkey
Asep Muhamad, SAMSUDIN	Diponegoro University	Indonesia
Thomas, WINTER	Universität Duisburg-Essen	Germany
Simone, VISENTIN	Università degli studi di Padova	Italy
Suthida, AUTHAYANUN	Srinakharinwirot University	Thailand
Antonja KIRAC	University of Ljubljana	Slovenia

Vom CEET fanden im Jahr 2017 bilaterale Verträge im Bereich der **ERASMUS+ Personalmobilität** mit folgenden Universitäten statt:

- Ruhr Universität Bochum / DE
- Universität Budapest / HU

Thomas Gamse gab Vorlesungen an der Ruhr Universität Bochum vom 15.1. bis 18.1.2017 und an der Universität Budapest vom 26.9. bis 29.9.2017. Umgekehrt waren Frau Prof. Edit Szekeley von der Universität Budapest vom 29.5. bis 2.6.2017 sowie Herr Prof. Marcus Petermann von der Ruhr Universität Bochum vom 29.5. bis 1.6.2017 an der TU Graz. Deren Vorlesungen wurden in der Lehrveranstaltung "Verfahren

mit überkritischen Fluiden" integriert und stellen somit auch einen Teil der Prüfung dar.

CEET konnte 2017 folgende internationale Vortragende für Vorträge bzw. Vorlesungen gewinnen:

Incoming Professors		
Prof. Edit SZEKELY	Budapest University of Technology & Economics	Hungary
Prof. Marcus PETERMANN	Ruhr University Bochum	Germany
Outgoing Professors		
Ao.Prof.Dr. Thomas GAMSE	Ruhr Universität Bochum	Germany
Ao.Prof.Dr. Thomas GAMSE	Budapest University of Technology & Economics	Hungary
Assoc.Prof. Dr. Viktor HACKER	Yokohama National University	Japan

Fragen und Anregungen bitte an:

Thomas Gamse

Tel.: +43 (316) 873 -7477

E-Mail: Thomas.Gamse@tugraz.at

"The European Summer School in High Pressure Technology (ESS-HPT 2017)"

Thomas Gamse

Da in ERASMUS+ die Intensivprogramme ersatzlos gestrichen wurden, wird der langjährige Intensivkurs seit 2015 als "The European Summer School in High Pressure Technology (ESS-HPT)" weitergeführt.

Die ESS-HPT fand heuer vom 2.7. bis 10.7.2017 an der Universität Maribor, Slowenien, und vom 10.7. bis 16.7.2017 an der TU Graz statt. Die Partneruniversitäten mussten für die Finanzierung die Teilnahmegebühr der Studierenden sowie die Reiskosten von Studierenden und Professoren tragen.



Abb. 1: TeilnehmerInnen der ESS-HPT 2017 bei der Weinverkostung in Maribor / SI

An dieser 14 tägigen Summer School nahmen 22 Studierende aus 9 unterschiedlichen Nationen teil. Die Vorlesungsinhalte wurden von den ProfessorInnen der 19 Partneruniversitäten sowie von 2 Experten aus der Industrie vermittelt.

Die Studierenden präsentierten auch heuer ihre Forschungsarbeiten in einem 15 minütigen Vortrag und die eingereichten Abstracts wurden in einem Book of Abstracts beim Verlag der Technischen Universität Graz (www.ub.tugraz.at/Verlag, ISBN (e-book) 978-3-85125-541-6) publiziert. Diese Aktivität wird von sämtlichen Studierenden extrem positiv aufgenommen, da

sie zum einen Einblick in die Vielzahl der Forschungsthemen erhalten haben und zum anderen etliche Studierende das erste Mal die Möglichkeit haben, einen wissenschaftlichen Vortrag vor einem Fachpublikum zu präsentieren.

Den Studierenden wurde neben der Vermittlung der erforderlichen Grundlagen die Bandbreite der bestehenden und zukünftigen Anwendungsmöglichkeiten von Hochdruckprozessen dargelegt. Abgerundet wurde das Programm durch Industriebesichtigungen bei der Fa. NATEX Prozesstechnologie in Ternitz, wo den Studierenden die Dimensionen industrieller Anlagen und Apparate eindrucksvoll vermittelt wurden.



Abb. 2: Industriebesuch bei Fa. NATEX Prozesstechnologie

ESS-HPT 2018 wird im Zeitraum vom 8.7.2018 bis 22.7.2018 an der Universität Maribor und der TU Graz organisiert.

Fragen und Anregungen bitte an:
 Thomas Gamse
 Tel.: +43 (316) 873 -7477
 E-Mail: Thomas.Gamse@tugraz.at

"Ein herbstlicher Konferenz-Marathon"

Annika Graftschafter, Daniela Painer

Die „Prozessintensivierungs-Task-Force“ durfte ihre Forschungsergebnisse des letzten Jahres auf internationalen Konferenzen präsentieren und verteidigen. Begonnen hat der Marathon in Barcelona, wo sie auf dem 10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE) mit zwei Präsentationen und zwei Postern vertreten waren.



Abb. 1: TeilnehmerInnen der TU Graz an der WCCE in Barcelona, Spanien

Anschließend ging es in den fernen Osten nach Bangkok, zur 7th International Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (ITICChE). Dort war die Forschungsgruppe mit insgesamt fünf Präsentationen vertreten und räumten drei *Best Presentation Awards* und zusätzlich einen *Best Paper Award* ab. Erfreulich war auch das Treffen mit einer ehemaligen Institutsangehörigen, Frau Prof. Heike Frühwirth, die gerade einen wissenschaftlichen Auslandsaufenthalt absolviert und ihnen das echte Bangkok zeigte.



Abb. 2: Prozessintensivierungs-Task-Force auf der ITICChE mit den *Best Presentation Awards*

Natürlich durfte die andere Himmelsrichtung nicht fehlen und der Konferenz-Marathon setzte sich in den USA, Minneapolis auf dem *Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE)* fort. Dort durften sie die TU Graz tatsächlich mit acht Präsentationen vertreten. Der Chef der Gruppe chairte zusätzlich zahlreiche Sessions und sprang dabei auch für verhinderte Dissertanten anderer Universitäten ein. Dabei bewies er sein breitgefächertes Fachwissen und seine jahrelange Erfahrung.

Um den Schlafrhythmus völlig zu verwirren, ging es ohne Verschnaufpause weiter zur 21st International Solvent Extraction Conference in Miyazaki, Japan. Ausgehend von einer Keynote Lecture und weiteren vier Präsentationen wurde bis in die späten Abendstunden gefachsimpelt und es wurden wichtige Kontakte geknüpft. Diese außergewöhnlich gut organisierte und interessante Konferenz war der krönende Abschluss des Herbst-Marathons.



Abb. 3: Sehr beschäftigte Arbeitsgruppe auf der ISEC in Miyazaki, Japan

Zusammengefasst brachten die Konferenzen viele Anregungen für weitere Forschungsschritte, wichtige Kontakte zu anderen Universitäten und Firmen, und die TU Graz war auf internationaler Ebene stark vertreten.

Fragen und Anregungen bitte an:

Annika Graftschafter

Tel.: +43 (316) 873 -4977

E-Mail: a.graftschafter@tugraz.at

Familiäres und allerlei Statistik

Statistisches

Im Wintersemester 2016/17 waren 113773 Studierende an der TU Graz inskribiert. Davon waren 513 im Bachelorstudium und 93 im Masterstudium Verfahrenstechnik gemeldet. Die Verfahrenstechniker gliedern sich in 20 % weibliche und 80 % männliche Studierende. Der Anteil an ausländische Studenten beträgt 10 %. Im WS 2016/17 haben sich 80 Studienanfänger für den Bachelor Verfahrenstechnik eingeschrieben. Dies zeigt, dass weiterhin ein großes Interesse an Verfahrenstechnik besteht, immerhin konnte der Durchschnitt der letzten 5 Jahre gehalten werden. Auch die Abschlussarbeiten zeigen beachtliche Zahlen. Allein durch das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik wurden im WS 2016/17 und im SS 2017 insgesamt 28 Master of Science „erzeugt“.

Habilitation

Zur höchsten akademischen Auszeichnung, der Habilitation im Fachbereich Umwelttechnik, möchten wir Herrn PD Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger herzlich gratulieren.

DoktorandInnen 2017

Das CEET gratuliert allen Promovierten herzlich zum Dokortitel und wünscht alles Gute für den weiteren Lebensweg.

Georg Baldauf-Sommerbauer tbd

Merit Bodner Danish Power Systems

Thomas Goetsch Lanxess

Daniela Painer TU Graz

Lehrabschluss

Besonders freuen wir uns über den mit Auszeichnung bestanden Lehrabschluss zur Chemielabortechnikerin von Sarah Kunihs. Das erfreulichste dabei ist, dass sie dem Institut weiterhin mit ihrer erfrischenden Art und tatkräftigen Unterstützung erhalten bleibt.

Neue Mitarbeiter 2017

Name	Stelle
Thomas Goetsch	Universitätsassistent
Maximilian Grandi	Universitäts-Projektassistent
Patrick Krenn	Universitätsprojektassistent
Magdalena Kronebitter	Lehrling
Astrid Loder	Universitätsassistentin
Roland Nagl	Universitätsassistent
Jan Senn	Universitäts-Projektassistent
Patrick Zimmermann	Universitätsassistent

Familiäres

Das Jahr 2017 war nicht nur aus Sicht der Forschung sehr erfolgreich, auch in privater Hinsicht war für einige Mitarbeiter des CEET ein tolles Jahr.

Den Bund des Lebens schlossen am 08.09.2017 die beiden Institutsmitglieder Maximilian Grandi und seine mongolische Herzensprinzessin Tuvshinjargal Boldbaatar. Wir wünschen ihnen eine liebevolle gemeinsame Zukunft.

Hinsichtlich der Geburtenrate wurden am CEET im Jahr 2017 wieder einmal fleißig geschuftet. So konnten bis zum Redaktionsschluss drei neue Sprösslinge in der CEET-Familie begrüßt werden. Den Anfang machte Xaver, ein beinahe Neujahrsbaby, der am 30.12.2016 das Licht der Welt erblickte und seither den stolzen Eltern Stefan Weinberger und seiner Steffi sehr viel Freude bereitet. Seit 22.02.2017 hält die entzückende Emilia ihre Eltern, Thomas Pichler und Rebecca auf Trapp und versüßt mit ihrem sonnigen Gemüt ihren Alltag. Zu guter Letzt, freuen sich Susanne Lux und Dieter über ihren kleinen Alexander, den sie seit 30.09.2017 in die Arme schließen können. Auf den neuen Spielkameraden freut sich auch sein großer Bruder Sebastian.

Wir gratulieren den frisch Vermählten und allen Jungeltern von ganzem Herzen und wünschen ihnen alles erdenklich Gute für die Zukunft.

Veröffentlichungen

Publikationen

Painer, D, Lux, S, Graftschafner, A, Toth, A & Siebenhofer, M 2017, 'Isolation of carboxylic acids from bio-based feedstock' *Chemie-Ingenieur-Technik*, Bd 89, Nr. 1-2, S. 161-171. DOI: 10.1002/cite.201600090

Enders, S, Langenbach, K, Schrader, P & Zeiner, T 2012, 'Phase diagrams for systems containing hyperbranched polymers' *Polymers*, Bd 4, Nr. 1, S. 72-115. DOI: 10.3390/polym4010072

Pichler, BE, Weinberger, S, Rescec, L, Grimmer, I, Gebetsroither, F, Bitschnau, B & Hacker, V 2017, 'Bifunctional electrode performance for zinc-air flow cells with pulse charging' *Electrochimica acta*, S. 488 - 497. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.128

Goetsch, T, Danzer, A, Zimmermann, P, Köhler, A, Kissing, K, Enders, S & Zeiner, T 2017, 'Liquid-Liquid Equilibrium and Interfacial Tension of Hexane Isomers-Methanol Systems' *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Bd 56, Nr. 34, S. 9743-9752. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02099

Butz, J, Zimmermann, P & Enders, S 2017, 'Impact of the equation of state on calculated adsorption isotherm using DFT' *Chemical Engineering Science*, Bd 171, S. 513-519. DOI: 10.1016/j.ces.2017.06.019

Kienberger, M, Hackl, M & Siebenhofer, M 2017, 'Emulsion prevention with supported liquid membrane permeation' *Chemical engineering & technology*.

Nestl, S, Voitig, G, Zacharias, R, Bock, S & Hacker, V 2017, 'Operation of the reformer steam iron process prototype for hydrogen production' *Energy Technology*.

Chaiburi, C, Cermenek, B, Pichler, BE, Grimmer, C, Schenk, A & Hacker, V 2017, 'Ethanol - Tolerant Pt-free Cathode Catalysts for the Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell' *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Bd 19, Nr. 4, S. 199-207. DOI: <https://doi.org/10.14447/jnmes.v19i4.282>

Kruber, KF, Krapoth, M & Zeiner, T 2017, 'Interfacial mass transfer in ternary liquid-liquid systems' *Fluid phase equilibria*, Bd 440, S. 54-63. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.02.013

Gorden, J, Geiser, E, Wierckx, N, Blank, LM, Zeiner, T & Brandenbusch, C 2017, 'Integrated process development of a reactive extraction concept for itaconic acid and application to a real fermentation broth' *Engineering in life sciences*. DOI: 10.1002/elsc.201600253

Zimmermann, P, Goetsch, T, Zeiner, T & Enders, S 2017, 'Modelling of adsorption isotherms of isomers using density functional theory' *Molecular physics*, S. 1-19. DOI: 10.1080/00268976.2017.1298861

Lammer, M, Königseder, A & Hacker, V 2017, 'Holistic methodology for characterisation of the thermally induced failure of commercially available 18650 lithium ion cells' *RSC Advances*, Bd 7, Nr. 39, S. 24425 - 24429. DOI: 10.1039/C7RA02635H

Saeba, D, Patcharavorachot, Y, Hacker, V, Assabumrungrat, S, Arpornwichanop, A & Authayanun, S 2017, 'Analysis of Unbalanced Pressure PEM Electrolyzer for High Pressure Hydrogen Production' *Chemical engineering transactions*, Bd 57, S. 1615-1620. DOI: 10.3303/CET1757270

Weinberger, S, Trattner, SH, Cermenek, B, Schenk, A, Grimmer, C & Hacker, V 2017, 'Generic tool for the simulation of electrochemical fuel cell monitoring techniques' *Journal of Energy Storage*, Bd 12, S. 319-331. DOI: 10.1016/j.est.2017.05.010

Schwaiger, N, Treusch, K & Siebenhofer, M 2017, 'Biogene Treibstoffe aus Biomassepyrolyse' *Biospektrum*, Bd 23, Nr. 3, S. 341-343. DOI: 10.1007/s12268-017-0803-7

Jantasee, S, Kienberger, M, Mungma, N & Siebenhofer, M 2017, 'Potential and assessment of lactic acid production and isolation – a review' *Journal of chemical technology & biotechnology*.

Painer, D, Lux, S, Almer, C, Daniel, S & Siebenhofer, M 2017, 'Solvent recovery via reactive distillation to intensify bio-based chemical production from waste effluents' *Separation science and technology*. DOI: 10.1080/01496395.2017.1284865

Grafschafter, A & Siebenhofer, M 2017, 'Design Rules for the Taylor-Couette Disc Contactor' *Chemie-Ingenieur-Technik*, Bd 4. DOI: 10.1002/cite.201600142

Chaichoowong, S, Bol, JB, Bol, P, Gamse, T & Sriariyanun, M 2017, 'Chemical Profiling of *Acalypha indica* Obtained from Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Soxhlet Extraction Methods' *Oriental Journal of Chemistry*, Bd 33, Nr. 1, S. 1-8. DOI: 10.13005/ojc/330107

Bodner, M, Schenk, A, Salaberger, D, Rami, M, Hochenauer, C & Hacker, V 2017, 'Air Starvation Induced Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells' *Fuel Cells*, Bd 17, Nr. 1, S. 18-26. DOI: 10.1002/fuce.201600132

Goetsch, T, Zimmermann, P, Van Den Bongard, R, Enders, S & Zeiner, T 2017, 'Superposition of Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria of Linear and Branched Molecules: Ternary systems' *Industrial & engineering chemistry research*, Bd 56, Nr. 1, S. 417-423. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02798, 10.1021/acs.iecr.6b04253

Grimmer, I, Zorn, PJ, Weinberger, S, Grimmer, C, Pichler, BE, Cermenek, B, Gebetsroither, F, Schenk, A, Mautner, F-A, Bitschnau, B & Hacker, V 2017, 'Ethanol tolerant precious metal free cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells' *Electrochimica acta*, Bd 228, S. 325-331. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.087

Lux, S, Winkler, T, Körbler, M & Siebenhofer, M 2017, 'Assessment of pervaporative separation of methyl acetate and methanol using organophilic membranes' *Chemical engineering science*, Bd 158, S. 500.

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S, Wagner, J & Siebenhofer, M 2017, 'Determination of the kinetic triplet by an isoconversional and a regression method applied to the decomposition of mineral iron carbonate in nitrogen' *Thermochimica acta*, Bd 649, S. 1-12. DOI: 10.1016/j.tca.2017.01.001

Buch (Herausgeberwerk)

Mitsushima, S, Araki, T, Ota, K & Hacker, V (Hrsg.) 2017, 'Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells', *10th International Summer School*. Verlag der Technischen Universität Graz, Graz. DOI: 10.3217/978-3-85125-548-5

Gamse, T, (Hrsg.) 2017, 'Book of Abstracts, ESS-HPT 2017', *The European Summer School in High Pressure Technology*. Verlag der Technischen Universität Graz, Graz. ISBN: 978-3-85125-541-6

Patent

Weinberger, S, Grimmer, C, Gebetsroither, F & Hacker, V 2017, 'Verfahren und Vorrichtung zum Ermitteln eines Grundlastprofils eines Haushaltsnetzes', Patent Nr. 17157044.3-1568.

Vorträge

Hacker, V & Marius, B, 2017, 'Investigations on Electrode Degradation', 2nd International Fuel Cell Workshop, Ramat-Gan Israel 30/10/17 -31/10/17

Hacker, V & Grandi, M, 2017 'Aktueller Stand der Brennstoffzellen-Forschung', Wirtschaftssymposium Energie und Innovation, Weiz, Österreich, 10/10/17 - 10/10/17

Hacker, V, Marius, B, Mayer, K, Weinberger, S, & Grandi, M, 2017 'Membrane Electrode Analysis' 2nd International Fuel Cell Vehicle Congress, Rugao, China 9/11/17 - 10/11/17

Schwaiger, N, Hammerschlag, B, Außerleitner, J, Nagl, R, Schlackl, K, Treusch, K, & Siebenhofer M, 2017 'Hydrocarbon formation during hydrodeoxygenation of liquid phase pyrolysis oil' FP 1306 COST Action Third Workshop, Torremolinos, Spanien, 27/03/17 - 28/03/17

Painer, D, Lux, S, & Siebenhofer, M, 2017 'Lösungsmittelregenerierung mittels Reaktivdestillation' 43. Tief-Temperatur-Thermodynamik-Kolloquium, 19/02/17 - 25/02/17

- Hacker, V, Grandi, M, Paupathi, & S, Sita, C, 2017 'Resource-saving platinum alloy catalyst for polymer electrolyte fuel cells' Austria - South Africa S&T Cooperation Launching Workshop, Wien, Österreich, 6/04/17 - 6/04/17
- Grafschafter, A, Painer, D, & Siebenhofer M, 2017 'Apparatus design for liquid-liquid extraction combined with heterogeneously catalyzed esterification' AIChE Annual Meeting 2017, Minneapolis, USA / Vereinigte Staaten, 29/10/17 - 3/11/17
- Pöllabauer, F, Bachmann, G, & Wallek, T, 2017 'Application of graph theory to process design and analysis' European Symposium on Applied Thermodynamics, Bukarest, Rumänien, 18/05/17 - 21/05/17
- Hacker, V, 2017 'Basics of Fuel Cells' 10th International Summer School on Advanced Studies of PEFCs, Yokohama, Japan, 20/08/17 - 26/08/17
- Pichler, B, Rescec, L, & Hacker, V, 2017 'Bifunctional air electrodes for zinc-air flow batteries' European Symposium on Electrochemical Engineering: Today's research for tomorrow's technologies, Prague, Tschechische Republik, 4/06/17 - 8/06/17
- Hacker, V, Bodner, M, & Schenk, A, 2017 'Carbon support corrosion and membrane degradation' 10th International Summer School on Advanced Studies of PEFCs, Yokohama, Japan, 20/08/17 → 26/08/17
- Lammer, M, 2017 'Characterisation of heat and gas emissions in thermally induced battery failure on commercially available 18650 Li-ion cells', 232nd ECS Meeting, National Harbor, USA / Vereinigte Staaten, 1/10/17 - 5/10/17
- Lammer, M, Königseder, A, & Hacker, V, 2017 'Characterisation of thermally induced battery failure on cylindrical 18650 lithium ion cells' Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe 2017, Balatonkenese, Ungarn, 11/06/17 - 15/06/17
- Grafschafter, A, & Siebenhofer, M, 2017 'Design and Scale Up of the Taylor-Couette Disc Contactor' 21st International Solvent Extraction Conference, Miyazaki, Japan, 5/11/17 - 9/11/17
- Grafschafter, A, & Siebenhofer, M, 2017 'Design of Taylor-Couette Disc contactors for application in bio-separations' The 7th International TIChE conference, Bangkok, Thailand, 18/10/17 → 20/10/17
- Painer, D, Lux, S, & Siebenhofer, M, 2017 'Efficient biobased chemical production from wastewater via solvent extraction and intensified solvent regeneration' 21st International Solvent Extraction Conference, Miyazaki, Japan, 5/11/17 → 9/11/17
- Schwaiger, N, Schlackl, K, Nagl, R, Treusch, K, Außerleitner, J, Hammerschlag, B, Pichler, T, Ritzberger, J, Pucher, P, & Siebenhofer, M, 2017 'Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl' 43. Tieftemperatur-Thermodynamik-Kolloquium TTTK, Canazei, Italien, 12/02/17 - 18/02/17
- Schwaiger, N, Schlackl, K, Hammerschlag, B, Außerleitner, J, Nagl, R, Treusch, K, Pichler, T, Pucher, P, & Siebenhofer, M, 2017 'High throughput single stage continuous hydrodeoxygenation of liquid phase pyrolysis oil' International Symposium on Green Chemistry 2017, La Rochelle, Frankreich, 16/05/17 - 19/05/17
- Schwaiger, N, Nagl, R, Schlackl, K, Treusch, K, Pichler, T, Pucher, P, & Siebenhofer, M, 2017 'Hydrocarbon formation during hydrodeoxygenation of liquid phase pyrolysis oil' FP 1306 Costaction 2017, Malaga, Spanien, 26/03/17 - 28/03/17
- Toth, A, Macher-Ambrosch, R, Lux, S, & Siebenhofer, M, 2017 'Intensification of Acetic Acid Esterification in Dilute Aqueous Solution through Liquid-Liquid Extraction and Emulsification' 21st International Solvent Extraction Conference, Miyazaki, Japan, 5/11/17 - 9/11/17
- Toth, A, Macher-Ambrosch, R, Lux, S, & Siebenhofer, M, 2017 'Intensification of Carboxylic Acid Isolation Processes by Emulsification' AIChE Annual Meeting 2017, Minneapolis, USA / Vereinigte Staaten, 29/10/17 - 3/11/17
- Toth, A, Lux, S, & Siebenhofer, M, 2017 'INTENSIFIED PROCESS CONCEPT FOR ISOLATION OF CARBOXYLIC ACIDS FROM AQUEOUS EFFLUENTS' The 7th International TIChE conference, Bangkok, Thailand, 18/10/17 → 20/10/17

Pichler, B, Rescec, L, & Hacker, V, 2017 'Investigations on long-term behavior of bifunctional air electrodes for zinc-air flow batteries' 6th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, Balatonkenese, Ungarn, 11/06/17 - 15/06/17

Painer, D, Lux, S, & Siebenhofer, M, 'Isolation of low grade biobased bulk chemicals' 2017 AIChE annual Meeting, Minneapolis, USA / Vereinigte Staaten, 29/10/17 → 3/11/17

Hacker, V, & Bodner, M, 2017 'Localisation of Inhomogeneous Degradation Effects in PEFCs' 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE on FUNDAMENTALS AND DEVELOPMENT OF FUEL CELLS, Stuttgart, Deutschland, 30/01/17 - 3/02/17

Bock, S, & Hacker, V, 2017 'On-site renewable hydrogen production' 12th A3PS Conference - Eco Mobility 2017: "Applied Advanced Propulsion Systems" - Achievements – Challenges – Future Developments, Vienna, Österreich, 9/11/17 - 10/11/17

Hacker, V, 2017 'Overview of Fuel Cell R&D in Austria' Highlights of International Fuel Cell Research 2017: Results of Annex 31 & 35 of the IEA AFC TCP, Graz, Österreich, 15/05/17 - 15/05/17

Painer, D, Lux, S, & Siebenhofer, M, 2017 'Process intensification in solvent regeneration via reactive distillation using a homogeneous catalyst' The 7th International TIChE conference, Bangkok, Thailand, 18/10/17 - 20/10/17

Toth, A, Lux, S, & Siebenhofer, M, 2017 'Reaktionen in emulgierten Systemen' 43. Tieftemperatur-Thermodynamik-Kolloquium TTTK, Canazei, Italien, 12/02/17 - 18/02/17

Painer, D, Lux, S, & Siebenhofer, M, 2017 'Recovery of byproducts from pulping' COST Meeting FP1306, Torremolinos, Spanien, 27/03/17 - 28/03/17

Grafschafter, A, & Siebenhofer, M, 2017 'Scale-Up rules of Taylor-Couette Disc Contactors' AIChE Annual Meeting 2017, Minneapolis, USA / Vereinigte Staaten, 29/10/17 - 3/11/17

Grafschafter, A, & Siebenhofer, M, 2017 'TCDC reactors for isolation of biobased products' COST Meeting FP1306, Torremolinos, Spanien, 27/03/17 - 28/03/17

Treusch, K, Ahn, E, Schwaiger, N, & Pucher, P, 2017 'The bioCRACK Process - a refinery integrated biomass-to-liquid concept to produce diesel from biogenic feedstock' Mitteleuropäische Biomassekonferenz 2017, Graz, Österreich, 18/01/17 - 20/01/17

Poster

Cermenek, B, Ranninger, J, Grimmer, I, Feketeföldi, B, Spirk, C & Hacker, V 2017, 'Pt-free membrane electrode assemblies for the alkaline direct ethanol fuel cell', Frankfurt am Main, Deutschland, 23/02/17 - 24/02/17, .

Pöllabauer, F, Bachmann, G & Wallek, T 2017, 'Flow-sheet Analysis using Graph Theory' 13th Minisymposium Chemical and Process Engineering, 29/03/17 - 30/03/17, .

Mungma, N, Siebenhofer, M & Kienberger, M 2017, 'Isolation of carboxylic acids and hydroxycarboxylic acids by liquid-liquid extraction' 13th Minisymposium Chemical and Process Engineering, 29/03/17 - 30/03/17, .

Lammer, M, Königseder, A & Hacker, V 2017, 'Methodology of thermal ramp experiments on cylindrical Li-ion cells', Innsbruck, Österreich, 29/03/17 - 30/03/17, .

Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2017, 'Solvent regeneration enhanced by chemical conversion', Würzburg, Deutschland, 22/05/17 - 24/05/17, .

Grimmer, I, Pichler, BE, Gebetsroither, F & Hacker, V 2017, 'Influences on the long-term performance of cathodes in alkaline fuel cells' 13th Minisymposium Chemical and Process Engineering, 29/03/17 - 30/03/17, .

Cermenek, B, Ranninger, J, Feketeföldi, B, Spirk, C, Ribitsch, V & Hacker, V 2017, 'Direct Ethanol Fuel Cell for Clean and Efficient Power' Smart Energy Systems Week Austria, Graz, Österreich, 15/05/17 - 19/05/17, .

- Hacker, V, Kocher, K, Bender, CEA, Cermenek, B & Schenk, A 2017, 'Membrane Electrode Assembly development for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell' Smart Energy Systems Week Austria, Graz, Österreich, 15/05/17 - 19/05/17, .
- Pichler, T, Schwaiger, N, Derntl, M, Damyanov, A & Siebenhofer, M 2017, 'Simulation und Bewertung der Herstellung von sauerstoffhaltigen Dieseleratzkraftstoffen aus Zellulose und Hemizellulose nach Aufschluss durch ein Organosolv-Verfahren' Mitteleuropäische Biomassekonferenz 2017, Graz, Österreich, 18/01/17 - 20/01/17, .
- Kocher, K, Bender, CEA & Hacker, V 2017, 'Functionalized platinum catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in HT-PEFCs' 3rd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells, Yokohama, Japan, 23/08/17 - 23/08/17, .
- Köroglu, T & Hacker, V 2017, 'Exergy analysis of a polymer electrolyte fuel cell (PEFC)' 3rd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells, Yokohama, Japan, 23/08/17 - 23/08/17, .
- Mayer, K, Senn, J, Bodner, M & Hacker, V 2017, 'Detection of critical conditions in polymer electrolyte membrane fuel cells using impedance spectroscopy and total harmonic distortion analysis' 3rd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells, Yokohama, Japan, 23/08/17 - 23/08/17, .
- Bock, S, Zacharias, R & Hacker, V 2017, 'Long-term storage and distribution of hydrogen with iron based oxygen carrier materials' 3rd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells, Yokohama, Japan, 23/08/17 - 23/08/17, .
- Treusch, K, Schwaiger, N, Nagl, R, Schlackl, K, Siebenhofer, M & Pucher, P 2017, 'High throughput single stage continuous hydrodeoxygenation of liquid phase pyrolysis oil', Würzburg, Deutschland, 22/05/17 - 24/05/17, .
- Authayanun, S & Hacker, V 2017, 'Performance analysis of stand-alone HT-PEMFCs based trigeneration system for residential application' 3rd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells, Yokohama, Japan, 23/08/17 - 23/08/17
- Ranninger, J, Cermenek, B & Hacker, V 2017, 'Anode catalysts for the alkaline DEFC tested in a single cell using polybenzimidazole membrane' 3rd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells, Yokohama, Japan, 23/08/17 - 23/08/17, .
- Toth, A, Lux, S & Siebenhofer, M, 2017, 'Acetic Acid Esterification in Emulsified Systems' 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona, Spanien, 1/10/17 - 5/10/17
- Treusch, K, Schwaiger, N, Pichler, T, Hammerschlag, B, Außerleitner, J, Pucher, P & Siebenhofer, M, 2017, 'Continuous Single-Step Hydrodeoxygenation of Liquid Phase Pyrolysis Oil' Minisymposium Verfahrenstechnik 2017 Innsbruck, Österreich, 29/03/17 - 30/03/17
- Toth, A, Lux, S & Siebenhofer, M, 2017, 'Esterification in Emulsified Biphasic Systems' 13th Minisymposium Chemical and Process Engineering Innsbruck, Österreich, 29/03/17 - 30/03/17
- Toth, A, Lux, S & Siebenhofer, M, 2017, 'Esterification of Carboxylic Acids in Dilute Aqueous Effluents' Jahrestreffen Reaktionstechnik 2017, Würzburg, Deutschland, 22/05/17 - 24/05/17
- Grafschafter, A, & Siebenhofer, M, 2017, 'Taylor-Couette Disc Contactor for application in bioseparations' Jahrestreffen Reaktionstechnik 2017, Würzburg, Deutschland, 22/05/17 - 24/05/17
- Grafschafter, A, & Siebenhofer, M, 2017, 'Taylor-Couette Disc Contactor for application in bioseparations' 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona, Spanien, 1/10/17 - 5/10/17



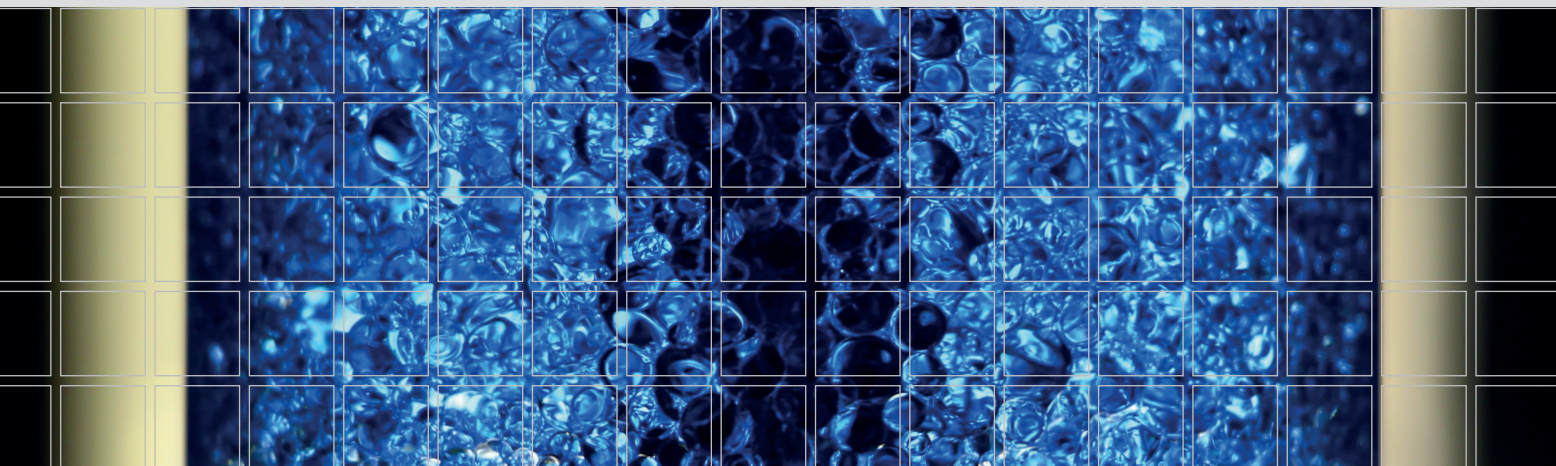
Lehrveranstaltungen

Lehrveranstaltung	Semesterwochenstunden
Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells	3 VU
Algae Biorefineries	2 VO
Anlagen- und Prozesstechnik	3 VO
Anlagengenehmigungsverfahren	2 SE + 2VO
Bachelor-Projekt VT	4 PR
Bioethanolveredelung	1 PR
Biologische Abwasserreinigung	2 VO
Biomass Fractionation Processes for Biorefineries	1,5 VO
Bioprozesse in der Umwelttechnik	2 VO
Biorefinery Project	6 PT
Chemical Engineering and Environmental Technology	1 SE
Chemical Engineering of Bio-based Products	2 VO + 1,5 UE
Chemical Reaction Engineering I	3 VU
Chemical Reaction Engineering II	2 VU
Chemisch-/Thermische Abwasserreinigung	3 VU
Chemical Thermodynamics I	2 VO + 1 UE
Chemische Thermodynamik II	1 VO + 2 UE
Downstream Processing for Biomolecules	1,33 VO + 0,67 UE
Eigenschaften von Gemischen und Grenzflächen	3 VU
Einführung in die Verfahrenstechnik (STEOP)	2 VO + 2 PR
Energy Storage and Conversion	1,33 VO
Fluid Phase Properties	3 VU
Fuel Cells and Energy Storage	2 VO
Grundlagen der Elektrotechnik VT	2 VO + 1 UE
High Pressure and Supercritical Fluid Processes	2 SE
Introduction into Process Simulation and Process Design	1 VO + 2 UE
Konstruktionsübungen	2 KU
Labor Chemische Thermodynamik	2 LU
Labor Reaktionstechnik I	1 LU
Labor Reaktionstechnik II	2 LU
Labor Reaktionstechnik VA	2 LU
Labor Thermische Trennverfahren I	1 LU
Labor Thermische Trennverfahren II	2 LU

Labor Umwelttechnik	2 LU
Luftreinhaltung / Abluftreinigung	3 VU
Model development and simulation	4 VU
Plant and Process Approval	2 SE
Plant and Process Design	3 VO
Project CE	2 KU
Projektarbeit für Bachelorarbeiten	0,5 DW
Process Intensification and Hybride Processes	2 VO + 1 UE
Reaktionstechnik VA	3 VU
Recycling	2 VU
Safety and Environmental Aspects in Chemical Process Engineering	2 VO
Schadstoffe in der Umwelt	2 SE
Seminar für Masterarbeit	2 SE
Statistische Thermodynamik	2 VO
Strömungsmechanik und Stoffaustausch VA	3 VU
Technische Nutzung Nachwachsender Rohstoffe – Stoffliche Nutzung	2 VO
Thermische Trennverfahren	3 VO + 2 UE
Thermodynamics	4 VO + 3 UE
Umweltmanagement	2 VO
Umwelttechnologien	3 VO
Verfahrenstechnik für ChemikerInnen	1,5 VO

MitarbeiterInnen

MitarbeiterInnen (alphabetischer Reihenfolge)	Kontaktdaten Tel.:+43 316 873+DW E-Mail: name@tugraz.at	Bereich
Bock, Sebastian, Dipl.-Ing. BSc.	DW: 4984; sebastian.bock@	Brennstoffzellentechnik
Cermenek, Bernd, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8788; bernd.cermenek@	Brennstoffzellentechnik
Fras, Rene	DW: 7975; rene.fras@	Werkstatt
Freißmuth, Jutta	DW: 7462; jutta.freissmuth@	Sekretariat
Gamse, Thomas, Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7477; thomas.gamse@	Hochdruckextraktion
Goetsch, Thomas, M.Sc. Dr.techn.	thomas.goetsch@	Prozesssimulation
Grafschafter, Annika, Dipl.-Ing. BSc.	DW: 4977; a.grafschafter@	Extraktion
Grandi, Maximilian, Dipl.-Ing. BSc	DW 7977; maximilian.grandi@	Brennstoffzellentechnik
Grimmer, Ilena, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8798; i.kaltenboeck@	Brennstoffzellentechnik
Hacker, Viktor, Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 8780; viktor.hacker@	Leitung Brennstoffzellen- technik
Hammer, Brigitte, Bakk.rer.soc.oec.	DW: 8781; brigitte.hammer@	Brennstoffzellentechnik
Kienberger, Marlene, Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7484; marlene.kienberger@	Biorefinery
Koch, Bettina, Mag.phil.	DW: 7461; bettina.koch@	Sekretariat
Kocher, Katharina, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8793; katharina.kocher@	Brennstoffzellentechnik
Krenn, Patrick, Dipl.-Ing. BSc	patrick,krenn@	Prozesssimulation
Kronabitter, Magdalena Juli	DW: 7479; kronabitter@	Labor
Kunihs, Sarah	DW: 7479; sarah.kunihs@	Labor
Lammer, Michael, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8795; michael.lammer@	Brennstoffzellentechnik
Letonja, Peter, Mag.rer.nat. Dr.techn.	DW: 7473; p.letonja@	Technikumsleitung
Loder, Astrid, Dipl.-Ing. BSc	DW: 4974; astrid.loder@	Prozessintensivierung
Luttenberger, Herta, Ing.	DW: 7478; h.luttenberger@	Analytik
Lux, Susanne, Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7476; susanne.lux@	Prozessintensivierung
Malli, Karin, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8796; karin.malli@	Brennstoffzellentechnik
Marius, Bernhard, Dipl.-Ing. BSc	DW: 4972; b.marius@	Brennstoffzellentechnik
Mayer, Kurt, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8799; kurt.mayer@	Brennstoffzellentechnik
Nagl, Roland, Dipl.-Ing. BSc	DW: 7475; nagl@	Prozesssimulation
Painer, Daniela, Dipl.-Ing. Dr.techn. BSc	DW: 7474; d.painer@	Prozessintensivierung
Pichler, Birgit Elvira, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8797; birgit.pichler@	Brennstoffzellentechnik
Pichler, Thomas, Dipl.-Ing. BSc	DW: 4978; thomas.pichler@	Biorefinery
Pöllabauer, Florian, Dipl.-Ing. BSc.	DW: 4988; florian.poellabauer@	Thermodynamik
Schwaiger, Nikolaus, Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7965; nikolaus.schwaiger@	Biomass to liquid
Senn, Jan, Dipl.-Ing. BSc	DW: 7979; jan.senn@	Brennstoffzellentechnik
Siebenhofer, Matthäus, Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7480; m.siebenhofer@	Institutsleitung
Strasser, Reinhard	DW: 4971; reinhard.strasser@	Brennstoffzellentechnik
Toth, Andreas, Dipl.-Ing. BSc	DW:7460; andreas.toth@	Prozessintensivierung
Wallek, Thomas, Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7966; thomas.wallek@	Thermodynamik
Weiß, Tanja	DW: 7479; tanja.weiss@	Labor
Zacharias, Robert, MSc. BSc.	DW: 4985; robert.zacharias@	Brennstoffzellentechnik
Zeiner, Tim, Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil.	DW: 7482; tim.zeiner@	Prozesssimulation
Zimmermann, Patrick, Dr.-Ing. B.Sc M.Sc.	DW:7464 patrick.zimmermann@	Prozesssimulation



Technische Universität Graz
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Inffeldgasse 25/C/II, A-8010 Graz
Tel.: +43-316-873-7461
Fax: +43-316-873-7469

INSTITUTSLEITUNG:
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus SIEBENHOFER
E-Mail: m.siebenhofer@tugraz.at
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Tim ZEINER
E-Mail: tim.zeiner@tugraz.at