

Thermodynamik-Kolloquium 2026

30.09.2026 - 2.10.2026

Veranstaltungsort: TU Dortmund

Organisator: WATT e.V.



Programm Thermodynamik-Kolloquium 2026

TU Dortmund, Emil-Figge-Str. 50, Gebäude EF50

Mittwoch, 30.09.2026

11:00	WATT-Sitzung (nur für Mitglieder) EF50, Hörsaal 2	
13:00	Registrierung mit Snacks zum Mittagessen	
13:30	<i>Begrüßung, Verleihung der WATT-Preise und Gedenken an Prof. K. Stephan durch Prof. Schaber (R. Span) Emil-Figge-Str. 50, EF50 Hörsaal 1</i>	
	<i>Plenarsitzung (S. Enders), EF50 Hörsaal 1</i>	
14:00	Prof. H. Hasse , RPTU, How Machine Learning is Transforming Thermodynamics	
14:45	Dr. C. Yu , KIT, Thermodynamisch konsistente Modellierung transienter Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff-Vormischflammen und Festkörpern	
15:30	Kaffeepause	
	<i>Parallelsitzungen</i>	
	<i>Polymere (T. Zeiner, KIT), EF50 Hörsaal 2</i>	<i>Wasserstoff (D. Brüggemann, Bayreuth), EF50 Hörsaal 3</i>
16:00	N. Jaeschke, TU Hamburg, From Concentration Gradients to Thermodynamic Forces - Understanding Gels in Multicomponent Systems	M. Welzl, Bayreuth, Integration und Modellierung von Wasserstoff-Hochdruckspeichersystemen
16:25	P.S. Schmidt, FAU, Characterization of Solubility and Diffusive Mass Transport in Polymer Melts With Dissolved Blowing Agents	F.B. Wesemeyer, Rostock, Dehydrierung von LOHC mit Strippgas: Thermodynamischer Vorteil oder energetischer Nachteil?
16:50	M. Behrle, KIT, Einfluss der Stereoregularität auf die physikalischen Eigenschaften von Polymeren	F. Fiedler, RUB, Hydratbildung in wasserstoffreichen Gemischen
17:15	L. Grieser, TU Dortmund, Einfluss des Ionisierungsgrads von Cellulose-Polymeren auf das Phasenverhalten von Polymer-Wirkstoff Formulierungen	P. Marienhagen, Hamburg, Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Wasserstoff mit Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen und ab initio-Potentialen
17:40	F. Hille, KIT, Modellierung von Relaxationseffekten in amorphen Thermoplasten nahe der Glasübergangstemperatur mittels innerer Variable	H.P. Blabus, FAU, Influence of Dissolved Hydrogen on the Thermophysical Properties of Organic Liquids Studied by Light-Scattering Techniques
18:05	Posterparty, Caledo , Otto-Hahn-Straße 10, 44227 Dortmund	

Donnerstag, 1.10.2026

	<i>Parallelsitzungen</i>	
	<i>Komplexe Stoffsysteme (U. Dorn, BASF AG), EF50 Hörsaal 2</i>	<i>Reaktionen (S. Will, FAU), EF50 Hörsaal 3</i>
08:30	M. Rother, TU Dortmund, Ein neuer thermodynamischer Modellierungsansatz zur Beschreibung der Aggregatbildung in wässrigen Tensidsystemen	N. Tomasik, Duisburg, Thermische Zersetzung phosphonatbasierter Flammschutzmittel – Einfluss der P–C-Bindungsumgebung auf die Gasphasenprodukte
08:55	M. Ibañez, TUM, How thermodynamic methods enable model-based design of product extraction from poorly specified bio-based hydrolysates	E. Keksel, Paderborn, Aromatisches Wachstum in laminaren Niederdruckflammen eines ternären Diesel Surrogats
09:20	M. Kasterke, RWTH, Raman ohne Rätselraten: Von komplexen Spektren zu verlässlichen Phasengleichgewichtsdaten	I. Adaköy, Duisburg, Oberflächeninduzierte Zersetzung von Aluminiumacetylacetonat in strukturierten CVD-Reaktoren
09:45	S. Müller, TU Hamburg, openCOSMO-RS-Phi: A new class of equations of state for complex mixtures	T. Traini, TUM, Chemical and phase equilibria of the 2-ethylhexanoic acid–sodium 2-ethylhexanoate–water–NaOH switchable hydrophilicity solvent
10:10	Kaffeepause	
	<i>Neue Modelle (M. Kleiber, Thyssen-Krupp), EF50 Hörsaal 2</i>	<i>Wärmeübertragung (A. Luke, Kassel), EF50 Hörsaal 3</i>

10:40	E. Cea-Klapp, TU Dortmund, Kirkwood–Buff Integrale als Framework für die thermodynamische Modellierung von Elektrolytlösungen	F. Müller, Hannover, Systemorientierte Entwicklung additiv gefertigter Wärmeübertrager für PEM-Brennstoffzellenflugzeuge
11:05	G. Segner, KIT, Thermodynamische Beschreibung kompressibler Systeme mit assoziierenden strukturellen Isomeren	A. Welp, Duisburg, Einfluss unsicherer Stoffdaten aus Zustandsgleichungen auf die Auslegung von Wärmeübertragern am Beispiel von n-Butan/CO ₂
11:30	G. Bauer, Stuttgart, Entwicklung und Validierung von ML-Modellen zur Vorhersage von PC-SAFT-Parametern	A. Snackers, RWTH, Wärmeintegration in adsorptionsbasierten Direct Air Carbon Capture and Storage Prozessen unter Verwendung diskreter Temperaturlevel
11:55	T. Pohl, KIT, Selbstkonsistente Feldtheorie zur Modellierung der Phasentransformationen in Triblock-Copolymeren	J. Segura Schreiber, TU Hamburg, Untersuchung von Entropieproduktionsmechanismen an einer sorptionsgestützten Luft-Entfeuchtungsanlage
12:20	J. Wagner, RPTU, A Unified Hybrid Model for Predicting All Diffusion Coefficients in Multicomponent Mixtures	C.N. Dagli, Hannover, SOFC-Integration in Flugtriebwerke: Von der Mikrostruktur zum System
12:45	Mittagspause in der Mensa	
	<i>Zustandsgleichungen (J. Groß, Stuttgart), EF50 Hörsaal 2</i>	<i>Experimente (R. Dohrn, Bayer AG), EF50 Hörsaal 3</i>
14:00	R. Bergmann, KIT, Eine neue Zustandsgleichung für n-Alkanole	D. Rezo, RWTH, Experimentelle Bestimmung und Modellierung der CO ₂ /H ₂ O Ko-Adsorption an Lewatit VP OC 1065
14:25	M.F. Schneegans, TU Dresden, Thermodynamische Zustandsgrößen binärer n-Alkan + n-Alkan Gemische mit steigender Asymmetrie: Ein kritischer Benchmark ausgewählter Zustandsgleichungen	J.I. Hölzer, Siegen, Rotationskohärente anti-Stokes Raman Streuungsuntersuchung der Kollisionsverbreiterung in Stickstoff-Ammoniak Gasgemischen
14:50	L. Schnelting, Braunschweig, Bayesian Model Error Calibration for Helmholtz Equation of State Interaction Models	S. Moll, ETH, Optimale Versuchsplanung zur Bestimmung von binären Wechselwirkungsparametern in (GC-)PC-SAFT: Methode und Anwendung für Cyclopentane
15:15	E. Knöbel, TU Dresden, Evaluating the LKP-SJT2 EOS with alternative base fluids for modeling HFEs and their Mixtures	Bernd Rathke, Bremen, The Crucial Factors of Liquid-Liquid Equilibria: The Proper Choice of Reference Systems
15:40	Kaffeepause	
	<i>Grenzflächen (M. Richter, Hannover), EF50 Hörsaal 2</i>	<i>Energietechnik (A. Speerföck, Hamburg), EF50 Hörsaal 3</i>
16:10	E. Mühlegger, TU Dortmund, Anwendung und Validierung von DeSCAM für die Charakterisierung von metallischen Oxidschichten von 1.4571	O. Obst, Kassel, Energiewandlung gesättigter Fluide in einer Mehrphasenpumpe
16:35	T.W. Teh, Stuttgart, Komplexe Strukturen, komplexe Moleküle: Adsorptionsvorhersage mittels 3D-klassischer Dichtefunktionaltheorie	R. Siewert, Rostock, Kombination kalorimetrischer Methoden zur thermodynamischen Untersuchung flüssiger organischer Wasserstoffträger
17:00	F.E. Brettschneider-Lazaro, KIT, Modellierung interphasiger Stofftransportphänomene unter Berücksichtigung realer Grenzflächenprofile	S. Schmeing, Duisburg, Experimentelle Untersuchung der zeitabhängigen Belade- und Speicherphase einer Carnot-Batterie mit Arbeitsfluid-Gemische
17:25	P.S. Martínez-González, FAU, Accurate Determination of Liquid Viscosity and Interfacial Tension in the Presence of Line-Broadening by Surface Light Scattering	A. Fenk, FAU, Datenassimilation bei Verbrennungsprozessen – Entwicklung von experimentellen Plattformen und Algorithmen
18:00	Gemeinsame Geschäftssitzung der Thermodynamik-Fachgruppe und des VDI-GEU-Fachausschusses (nicht öffentlich) EF50 Hörsaal 2	
19:00	Geselliger Abend im Krystall Dortmund, Brandschachtstraße 14, 44149 Dortmund	

Freitag, der 2.10.2026

Parallelsitzungen	
<i>Stoffeigenschaften (M. Fischlschweiger, KIT), EF50 Hörsaal 2</i>	<i>Molecular Modelling (K. Langenbach, Dortmund), EF50 Hörsaal 3</i>

09:00	M. Hoffmann, RPTU, COGNAC – Local Composition Graph Neural Network for Activity Coefficient Prediction	N. Hansen, Stuttgart, Evaluation of Gas Solubility in an Aqueous DES Mixture Using Molecular Simulation
09:25	N. Sanchouli, Braunschweig, Interfacial Tension in Multiphase Systems Based on n-Hexadecane, 1-Octanol and Carbon Dioxide Using Theoretical and Experimental Methods	M. Brandl, RPTU, Reproducibility in Computational Science: From Molecular Simulations to AI Agents
09:50	E. Bahne, KIT, Metastabile Zustände bei der Quellung von Hydrogelen	Z. Romero, RPTU, Advanced Matrix and Tensor Completion for Predicting Thermophysical Properties of Mixtures
10:15	Kaffeepause	
	<i>Plenarsitzung (K. Meier, Hamburg), EF50 Hörsaal 1</i>	
10:45	Prof. C. Holm , Universität Stuttgart, Weak Brushes, Strong Effects: Charge Regulation in Protein Adsorption	
11:30	Dr. C. Wedler , RWTH, Thermodynamik für nachhaltige Energieverfahrenstechnik und CO ₂ -Abscheidung: Von Stoffdaten bis zur Systemintegration	
12:15	Vortrag MEGA-WATT Preisträger/in	
12:45	Abschluss, Gedenken an Prof. Lucas durch Prof. Leonhard und Preisverleihungen für den besten Vortrag und das beste Poster (K. Meier)	
13:00	Ende des Thermodynamik-Kolloquiums 2026	
13:30	Führungen im Caledo	

From Concentration Gradients to Thermodynamic Forces Understanding Gels in Multicomponent Systems

Nanning Jaeschke¹, I. Smirnova¹, W. Chapman²

¹*Institute of Thermal Separation Processes, TUHH, Hamburg, Germany*

²*Department of Chemical and Biomolecular Eng., Rice University, Houston, US*

Polymeric gels can swell or collapse in response to external stimuli, such as changes in the surrounding solvent. During solvent exchange, transport occurs diffusively through the polymer network. A notable example is co-nonsolvency, where gels deswell in mixtures of two individually good solvents. Thus, multicomponent solvent environments can lead to complex swelling responses, as supported by experimental data¹.

Many engineering models still rely on the Fickian assumption of mass transport. This provides an intuitive description using gradients of concentrations. However, recent studies² increasingly employ Stefan-Maxwell diffusion, which accounts for chemical potential gradients and therefore introduces thermodynamic driving forces into the transport description. This added physical detail comes at a cost. Evaluating an equation of state, makes the model computationally more demanding and increases the complexity of the predicted behavior³.

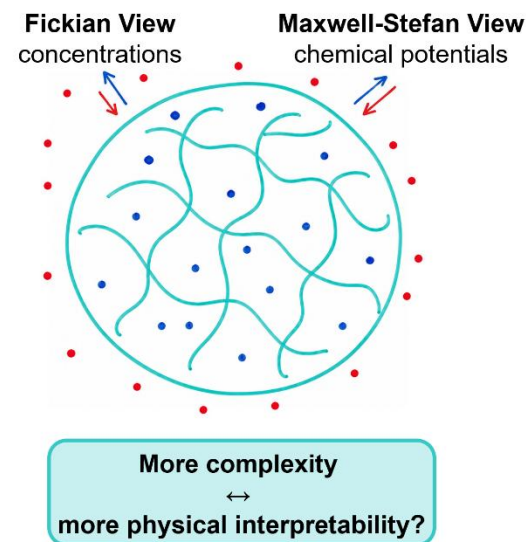
Here, we assess the benefits of incorporating thermodynamics into diffusion modeling in terms of physical interpretability, compared with Fickian descriptions. This work provides a more comprehensive description of solvent transport within gels and contributes to a robust understanding of stimuli-responsive gel systems.

This project is funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) – SFB 1615 – 503850735.

[1] Eckert, K. M., *et al.*, *Fluid Phase Equilibria* **597**, 114462 (2025).

[2] Wagner, S., *et al.*, *Fluid Phase Equilibria* **594**, 114393 (2025).

[3] Jaeschke, N., *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, under review.



Einfluss der Stereoregularität auf die physikalischen Eigenschaften von Polymeren

Marius Behrle, Sabine Enders

KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe

Die thermodynamischen Eigenschaften von Polymeren, wie beispielsweise das Schmelzverhalten oder die Gaslöslichkeit, hängen stark von der Semikristallinität ab. Die Semikristallinität wird im Falle des Polyethylens durch die Temperatur, die Molmassenverteilung und die Verzweigung bestimmt. Durch die Kombination des sogenannten Car-Parking Problems [1] mit der Kristallisationstheorie für Copolymer von Flory [2], konnte für Polyethylen eine Vorhersagemethode für die Semikristallinität von Polyethylen entwickelt und validiert werden [3].

Im Falle von Polypropylen tritt nun zusätzlich noch die Stereoregularität (bzw. Taktizität) auf. Die Stereoregularität kann durch die Wahrscheinlichkeit in der Polymerkette eine meso-Diade vorzufinden, p_m , quantifiziert werden. Demzufolge wurde das Car-parking Problem [1] und die Flory-Theorie für die Kristallisation von Copolymeren [2] unter Berücksichtigung von p_m erweitert. Die Vorgehensweise erlaubt den Kristallisationsgrad von Polypropylen in Abhängigkeit der Molmasse, der Verzweigung, der Stereoregularität und der Temperatur vorherzusagen. Die vorhergesagten Kristallisationsgrade wurden durch den Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur validiert.

Die Lattice Cluster Theory (LCT) [4] in Kombination mit der kontinuierlichen Thermodynamik [5,6] erlaubt die Berechnung der Löslichkeit von polydisperssem Polypropylen in Lösemitteln, wobei die Stereoregularität innerhalb der LCT durch die Unterscheidung eines trans und eines gauche Zustands mittels der sogenannte bending energy abgebildet wird. Somit können die thermodynamischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Molmasseverteilung, der Verzweigung und der Taktizität berechnet werden. Die Vorgehensweise wird exemplarisch zur Berechnung der Löslichkeit von Polypropylen in Trichlorbenzen dargestellt, wobei die Berechnungsergebnisse mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen werden.

Literatur:

- [1] A. Renyi, Publications of the Mathematical Institute of the Hungarian Academy of Sciences **3** (1958) 109–127.
- [2] P.J. Flory, J. Chem. Phys. 17 (1949) 223-240.
- [3] S. Leube, Dissertation, KIT, 2025.
- [4] K.W. Foreman, K.F. Freed, Adv. Chem. Physics 103 (2007) 335-390.
- [5] M.T. Rätzsch, H. Kehlen, Prog. Polym. Sci. 14 (1989) 1-46.
- [6] Z. Fan, T. Zeiner, S. Enders, M. Fischlschweiger, Ind. Eng. Chem. Res. 61 (2022) 957-967.

Characterization of Solubility and Diffusive Mass Transport in Polymer Melts With Dissolved Blowing Agents

*Patrick S. Schmidt,¹ Sukrati Gupta,¹ Chathura J. Kankanamge,¹ Julius H. Jander,¹
Marcel Ratka,² Florian Seybold,² Christian Bonten,² Tobias Klein,¹ Andreas P. Fröba¹*

*¹Institute of Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP),
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Paul-Gordan-Straße 8, 91052
Erlangen, Germany*

*²Institut für Kunststofftechnik (IKT), University of Stuttgart, Pfaffenwaldring 32,
70569 Stuttgart, Germany*

To perform a reliable modeling of the bubble growth in physical foam extrusion for the efficient design of foam products, accurate thermophysical property data of polymer melts with dissolved physical blowing agents (BAs) are required. Here, the BA solubility expressed in terms of mass fractions w_{BA} and the Fick diffusion coefficient D_{11} are of particular interest, since they characterize the maximum BA amount that can desorb from the melt during the foaming process as well as the diffusive mass transport of the BA from the bulk of the mixture to the formed bubbles and, thus, the rate of desorption.

This contribution reports on investigations of w_{BA} and D_{11} in BA-loaded polymer melts at process-relevant conditions. In detail, melts of polystyrene (PS) or polypropylene (PP) with dissolved nitrogen (N_2), carbon dioxide (CO_2), or 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) were studied at temperatures T up to 533 K and w_{N_2} up to 2% or (w_{CO_2} or w_{R134a}) up to 8%. For the characterization of these systems, several experimental and theoretical techniques were developed and employed. The isochoric-saturation method (ISM) was applied to determine w_{BA} . Volume swelling data required for its evaluation were accessed by separate axisymmetric drop shape analysis (ADSA). The w_{BA} data accessed by the ISM were used for the calibration of polarization-difference Raman spectroscopy (PDRS), which was applied to simultaneously determine w_{BA} in mixtures studied by dynamic light scattering (DLS) for the determination of D_{11} . Furthermore, equilibrium molecular dynamics (EMD) simulations could predict the properties of PS-based systems employing a newly developed force field for PS. From the data accessed using the presented methodology, a fundamental understanding of w_{BA} and D_{11} in BA-loaded polymer melts was developed and comprehensive structure-property relationships were derived.

Einfluss des Ionisierungsgrads von Cellulose-Polymeren auf das Phasenverhalten von Polymer-Wirkstoff Formulierungen

L. Grieser¹, E. G. Benson², L. S. Taylor², G. Sadowski¹

¹*Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Dortmund, Deutschland*

²*Department of Industrial and Molecular Pharmaceutics, Purdue University, USA*

Die geringe Wasser-Löslichkeit vieler kristalliner Wirkstoffe stellt eine zentrale Herausforderung bei der Entwicklung von Medikamenten dar. Wird die amorphe Form eines Wirkstoffs durch Einbettung in eine Polymermatrix an der Kristallisation gehindert, spricht man von amorphen festen Dispersionen (ASDs). Das häufig für ASDs verwendete Polymer HPMCAS besitzt aufgrund seiner Säuregruppen pH-abhängige Eigenschaften. Durch partielle Ionisierung dieser Säuregruppen mittels Salzbildung können die ASDs hinsichtlich Freisetzung und Stabilität gegen API-Kristallisation maßgeschneidert werden¹.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss des HPMCAS - Ionisierungsgrads auf das Phasenverhalten verschiedener ASDs mit dem Wirkstoff Ritonavir experimentell untersucht und mit pePC-SAFT modelliert. Der Ionisierungsgrad beeinflusst maßgeblich die Absorption von Wasser sowohl in reinem HPMCAS als auch in den ASDs. So absorbiert ein vollständig ionisiertes HPMCAS je nach Temperatur und relativer Feuchte etwa 3- bis 5-mal so viel Wasser wie das ungeladene HPMCAS. Gleichzeitig verkleinert sich die Mischungslücke zwischen Wasser und dem Polymer mit steigendem Ionisierungsgrad. Während es für das ungeladene HPMCAS ab einem Wassergehalt von etwa 10 w-% zu einer Entmischung kommt, wird ab einem Ionisierungsgrad von 90 % in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten eine vollständige Mischbarkeit zwischen Polymer und Wasser vorhergesagt.

Weiterhin beeinflusst der Ionisierungsgrad des Polymers sowohl die Löslichkeit des Wirkstoffs als auch die Glasübergangstemperatur der ASDs. Dabei führen hohe Ionisierungsgrade sowohl zu verringerten Wirkstoff-Löslichkeiten als auch zu niedrigeren Glasübergangstemperaturen und somit zu einer verringerten Stabilität der ASD.

[1] Qi Q, Taylor L S, *International Journal of Pharmaceutics*. **2022**, 622, 121886.

Modellierung von Relaxationseffekten in amorphen Thermoplasten nahe der Glasübergangstemperatur mittels innerer Variablen

Frederik Hille¹⁾, Johannes Keursten¹⁾, Sabine Enders²⁾, Thomas Böhlke¹⁾

1) KIT, Institut für Technische Mechanik

2) KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik

Für die Vorhersage des Materialverhaltens von Thermoplasten über einen breiten Temperaturbereich ist es essenziell den Glasübergang zu berücksichtigen. Hierbei sind vor allem zwei Phänomene hervorzuheben. Einerseits kann eine signifikante Änderung der Materialeigenschaften, wie z.B. der Steifigkeit oder der spezifischen Wärmekapazität, beobachtet werden. Andererseits ist das Materialverhalten im Übergangsbereich nahe der Glasübergangstemperatur geprägt von relaxierendem, zeitabhängigem Verhalten der Reaktionsgrößen, wie z.B. der mechanischen Spannung (z.B. [1]). Im rein mechanischen Fall entspricht dies viskoelastischem Materialverhalten. Bei kalorischen Größen handelt es sich um Enthalpie-Relaxation, die mit dem TNM-Modell [2-4] modelliert werden. Diesem Modell liegt eine fiktive Temperatur als Strukturparameter zugrunde und es ist vergleichbar zu inneren Variablen im Kontext der Kontinuumsmechanik (z.B. [5])

In diesem Beitrag soll daher die viskoelastische Materialmodellierung mit inneren Variablen auf kalorische Relaxationsprozesse übertragen werden, angelehnt an den Ansätzen von [6-8]. Hierbei liegt der Fokus auf der Analogie zwischen mechanischen und kalorischen Größen. Anschließend soll ein Vergleich mit dem klassischen TNM-Modell und dessen Parametern gezogen werden. Hierzu werden experimentelle DSC-Daten für Polystyrol verwendet. Diese Daten lassen Rückschlüsse auf den Verlauf der fiktiven Temperatur sowie der Relaxationszeit des untersuchten Materials zu.

- [1] Gedde, U.W., 1999. Polymer Physics. Springer Netherlands, Dordrecht.
- [2] Tool, A.Q., Relation Between Inelastic Deformability and Thermal Expansion of Glass in Its Annealing Range. J. Am. Ceramic Soc. 29 (1946) 240–253.
- [3] Moynihan, C.T., et al., Structural Relaxation in Vitreous Materials. Annals of the New York Academy of Sciences 279 (1976) 15–35.
- [4] Narayanaswamy, O.S., A Model of Structural Relaxation in Glass. J. Am. Ceramic Soc. 54 (1971) 491–498.
- [5] Maugin, G.A., Muschik, W., Thermodynamics with Internal Variables. Part II. Applications. J. Non-Equilibrium Thermodynamics 19 (1994).
- [6] Lion, A., Mittermeier, C., Jöhitz, Heat capacities and volumetric changes in the glass transition range: a constitutive approach based on the standard linear solid. Continuum Mech. Thermodyn. 29 (2017) 1061–1079.
- [7] Keursten, J., Enders, S., Böhlke, T., 2025. Constitutive Theory and Simulation of Entropy and Enthalpy Relaxation in the Glass Transition Regime. Advances in Continuum Physics: In Memoriam Wolfgang Dreyer. Springer, Cham, pp. 387–416.
- [8] Šilhavý, M., 1997. The Mechanics and Thermodynamics of Continuous Media. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Integration und Modellierung von Wasserstoff-Hochdruckspeichersystemen

Matthias Welzl, Dieter Brüggemann

*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT),
Zentrum für Energietechnik (ZET), Universität Bayreuth*

Die Speicherung von komprimiertem gasförmigem Wasserstoff in Druckbehältern spielt in vielen Anwendungen eine zentrale Rolle und ist häufig die einzig praktikable Transportmöglichkeit. Wasserstoff-Hochdruckspeichersysteme werden insbesondere in Wasserstofftankstellen zur Versorgung und Fahrzeugbetankung eingesetzt. Sie bestehen aus mehreren Druckbehältern und sind für kaskadierte Füllprozesse in unterschiedlichen Druckstufen miteinander verbunden.

Die Integration und Modellierung dieser Hochdruckspeichersysteme in Wasserstofftankstellen wurden in zahlreichen Studien untersucht. Übergeordnete Ziele sind dabei die Gewährleistung effizienter, schneller und sicherer Betankungsprozesse sowie die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit. Zur Bereitstellung von Befüllprotokollen wie in der SAE J2601 sowie zur Analyse und Optimierung wurden thermodynamische Modelle entwickelt und angewendet. Diese bestehen aus den Hauptkomponenten Druckbehälter, Drosselventil und Kühler und ermöglichen die Simulation von Überströmprozessen vom stationären Hochdruckspeichersystem in den Fahrzeugtank in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur, Anfangsdrücke und Betankungstemperatur. Die Modellierungsansätze unterscheiden sich dabei hauptsächlich in der Implementierung der Zustandsgleichung, der Berücksichtigung der Wärmeübertragung zwischen Wasserstoff und Umgebung sowie dem Detailgrad der Druckverlustberechnung.

In diesem Beitrag steht die Integration von Wasserstoff-Hochdruckspeichersystemen in Elektrolyseanlagen mit Wasserstoff-Trailerabfüllung, hybride Energiespeichersysteme für Microgrids sowie Backup-Stromversorgungen von Rechenzentren im Fokus. Ausgehend von den bestehenden thermodynamischen Modellen für Wasserstofftankstellen werden die spezifischen Anforderungen an die Modellierung diskutiert. Die Anwendung der Modelle zur Simulation der Wasserstoff-Hochdruckspeichersysteme in den genannten Energiesystemen zeigt die Limitierungen und Potenziale in verschiedenen Nutzungsszenarien.

Dehydrierung von LOHC mit Strippgas: Thermodynamischer Vorteil oder energetischer Nachteil?

Finn Börje Wesemeyer, Karsten Müller

Universität Rostock, Rostock/Deutschland

Abstract

Die Speicherung von Wasserstoff in Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs) stellt eine vielversprechende Option für den sicheren Transport und die langfristige Speicherung großer Energiemengen dar. Die Freisetzung des Wasserstoffs erfolgt durch eine endotherme Dehydrierungsreaktion, die typischerweise hohe Reaktionstemperaturen erfordert. Ein wesentlicher Einflussfaktor auf das erreichbare Reaktionsgleichgewicht ist der Wasserstoffpartialdruck. Durch die Zugabe eines Inertgases kann dieser bei konstantem Systemdruck abgesenkt und das Gleichgewicht nach dem Prinzip von Le Chatelier zugunsten der Produkte verschoben werden. Dadurch werden hohe Dehydrierungsgrade bereits bei niedrigeren Temperaturen erreichbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss verschiedener Wasserstoffpartialdrücke auf die energetische Bilanz der Dehydrierung von Dodecahydro-Benzyltoluol untersucht. Hierzu wurde ein gleichgewichtsbasierter Modellierungsansatz entwickelt, der die temperaturabhängige Reaktionsenthalpie, die sensible Vorwärmung des LOHC, die Vorwärmung des Strippgases sowie Verdampfungsenthalpien berücksichtigt. Die Absenkung des Wasserstoffpartialdrucks wird durch die Zugabe von Stickstoff oder Argon bei einem konstanten Gesamtdruck von 1 bar realisiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Absenkung des Wasserstoffpartialdrucks die für hohe Dehydrierungsgrade erforderliche Reaktionstemperatur deutlich reduziert. Während ohne Strippgas das energetische Optimum bei etwa 255 °C liegt, können vergleichbare Umsatzgrade bei stark reduziertem Wasserstoffpartialdruck bereits bei Temperaturen um 170 °C erreicht werden. Gleichzeitig steigt jedoch der spezifische Energiebedarf pro freigesetztem Mol Wasserstoff an. Ursache hierfür ist der zusätzliche sensible Wärmebedarf zur Vorwärmung des Strippgases, welcher die Einsparungen durch die niedrigere Reaktionstemperatur überkompensiert.

Die Untersuchung zeigt, dass der Einsatz von Strippgas aus rein energetischer Sicht im Allgemeinen nicht vorteilhaft ist. Dennoch können sich Potenziale ergeben, wenn Niedertemperatur-Abwärme verfügbar ist oder eine sehr hohe interne Wärmerückgewinnung erreicht werden kann. Die Ergebnisse liefern damit einen Beitrag zur Bewertung alternativer Prozessführungsstrategien für zukünftige LOHC-basierte Wasserstoffspeichersysteme.

Hydratbildung in wasserstoffreichen Gemischen

Felix Fiedler¹, Václav Vinš², Andreas Jäger³, Roland Span¹

¹Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

²Institute of Thermodynamics, Czech Academy of Sciences, Prag

³Professur für Thermodynamik, Technische Universität Dresden, Dresden

In der zukünftigen Energieversorgung Europas wird einem flächendeckenden Wasserstoff-Netz eine entscheidende Rolle beigemessen, wobei die Umstellung der Energieinfrastruktur auf Wasserstoff u. A. den sicheren Transport und die Speicherung von wasserstoffreichen Gemischen erfordert. Die Präsenz von Wasser in Gasgemischen stellt für den sicheren Transport eine Herausforderung dar, da Auskondensation oder die Bildung einer festen Eis- oder Hydratphase vermieden werden muss. Andererseits kann eine Hydratphase genutzt werden, um Wasserstoff im Feststoff zu speichern. In beiden Fällen ist die Kenntnis des Phasenverhaltens und die Verfügbarkeit thermodynamischer Stoffeigenschaften wasserstoffhaltiger Gemische hoch relevant.

Für die Beschreibung von Hydratphasengleichgewichten in Wasserstoff-Gemischen wurde ein Hydratmodell erweitert, das in Kombination mit aktuellen Referenzgleichungen für die fluide Phase entwickelt wurde. [1] Für fluide Gemische, für die bisher kein Referenzmodell zur Verfügung stand, wurden neue Gemisch-Modelle in Form der Helmholtz-Energie angepasst, wobei der Fokus auf die korrekte Beschreibung des Phasenverhaltens gelegt wurde. Durch die Erweiterung des Hydratmodells können nun die mehrfach-Belegungen der Hydrat-Kavitäten durch Wasserstoff berücksichtigt werden. [2] Die Implementierung eines neuen Modells für die hexagonale Hydratstruktur (sH) [3] erlaubt zudem die Beschreibung für die Wasserstoff-Speicherung interessanter Gemische. Im Rahmen dieses Vortrags wird die Beschreibung von gemischten Wasserstoff-Hydraten mit unterschiedlichen Hydratstrukturen präsentiert. Hydratphasengleichgewichte von ternären- und Multikomponenten-Gemischen werden mit experimentellen Daten in den Hydratstrukturen sl, sII und sH verglichen.

- [1] T. Neumann, S. Herrig, I. H. Bell, R. Beckmüller, E. W. Lemmon, M. Thol and R. Span, *EOS-CG-2021: A Mixture Model for the Calculation of Thermodynamic Properties of CCS Mixtures*, Int. J. Thermophys. 44 (2023).
- [2] F. Fiedler, V. Vinš, A. Jäger and R. Span, *Modification of the van der Waals and Platteeuw model for gas hydrates considering multiple cage occupancy*, J. Chem. Phys. 160, 94502 (2024).
- [3] F. Fiedler, V. Vinš, L. Nguyen Nhat, A. Jäger and R. Span, *Extension of a hydrate model for structure H applied to multiparameter equations of state*, J. Chem. Phys. 163 (2025).

Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Wasserstoff mit Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen und *ab initio*-Potentialen

Philipp Marienhagen¹, Giovanni Garberoglio², Robert Hellman¹, Karsten Meier¹

¹*Institut für Thermodynamik,*

Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg,

²*European Centre for Theoretical Studies in Nuclear Physics and Related Areas (ECT*),*

Fondazione Bruno Kessler, Trento, Italien

Präzise und umfassende Daten für die thermodynamischen Eigenschaften von Wasserstoff sind unerlässlich angesichts seiner absehbaren Rolle beim Übergang des Energieversorgungssystems zu erneuerbaren Technologien. Simulationsgestützte Ansätze können experimentelle Verfahren ergänzen, insbesondere bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff, für die experimentelle Methoden technisch anspruchsvoll und kostenintensiv sind. Allerdings erfordert die präzise Vorhersage thermodynamischer Eigenschaften von Fluiden, die aus Atomen oder Molekülen mit kleiner Masse wie Wasserstoff bestehen, die Berücksichtigung von Kernquanteneffekten. Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen ermöglichen die explizite Berücksichtigung dieser Effekte in klassischen Simulationen, ohne dabei unkontrollierte Approximationen einzuführen.

Auf Grundlage unseres Pfadintegral-Simulationsansatzes können wir alle relevanten thermodynamischen Eigenschaften, darunter die Dichte, die Schallgeschwindigkeit und den Joule–Thomson-Koeffizienten unter Verwendung hochgenauer *ab initio*-Potentiale für Paar- sowie nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen berechnen. Zur Validierung unseres Ansatzes führen wir Simulationen von Parawasserstoff an ausgewählten Zustandspunkten in Bereichen des Phasendiagramms durch, für die hochgenaue experimentelle Daten verfügbar sind. Darüber hinaus schätzen wir die Unterschiede zu den thermodynamischen Eigenschaften von Orthowasserstoff ab. Schließlich führen wir Simulationen auf niedrigeren Theorieniveaus durch, darunter semiklassische Ansätze und Potentiale reduzierter Dimensionalität, um den Einfluss dieser Näherungen auf die thermodynamischen Eigenschaften im betrachteten Temperaturbereich zu untersuchen.

Influence of Dissolved Hydrogen on the Thermophysical Properties of Organic Liquids Studied by Light-Scattering Techniques

Hubert P. Blabus, Yongzhen Sun,

Sukrati Gupta, Tobias Klein, Michael H. Rausch, Andreas P. Fröba

Institute of Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Paul-Gordan-Straße 8, 91052 Erlangen, Germany

Since hydrogen (H_2) plays a key role in various future-oriented technologies involving organic fluids, e.g., chemical energy storage via liquid organic hydrogen carrier systems or the production of synthetic fuels by the Fischer-Tropsch synthesis, it is increasingly important to understand its influence on the thermophysical properties of organic liquids. This is addressed by the AOT-TP team in a DFG-funded project by combining the benefits of optical and conventional measurement methods with those of molecular dynamics (MD) simulations. In particular, information on the fluid structure deduced from MD simulations helps to interpret measurement data and, thus, to develop corresponding predictions.

The present contribution focuses on corresponding experimental results obtained with light-scattering methods for organic solvents like *n*-dodecane, 2,2-dimethylbutane, cyclohexane, toluene, γ -butyrolactone, and 1,4-butanediol saturated with H_2 at temperatures from (303 to 473) K and pressures of up to 10 MPa. After its calibration in connection with the determination of H_2 solubility by the isochoric-saturation method, polarization-difference Raman spectroscopy was applied to monitor the fluid composition quasi-simultaneously with measurements by different dynamic light scattering (DLS) techniques. While conventional DLS from the liquid bulk provides information on the thermal diffusivity and Fick diffusion coefficients, its application to phase boundaries, also known as surface light scattering (SLS), gives access to the liquid dynamic viscosity and interfacial tension. Within the range of conditions studied, it was found that the measured Fick diffusion coefficients are pressure-independent. Compared to the situation at 0.1 MPa, an increasing H_2 pressure affects the liquid viscosity only slightly for all systems, whereas the interfacial tension decreased by up to (5 and 15)%, depending on the organic solvent investigated.

Ein neuer thermodynamischer Modellierungsansatz zur Beschreibung der Aggregatbildung in wässrigen Tensidsystemen

M. Rother, G. Sadowski

TU Dortmund, Lehrstuhl für Thermodynamik, Dortmund

Tenside in wässrigen Lösungen lagern sich oberhalb einer bestimmten Konzentration zu Aggregaten zusammen. Diese Aggregatbildung ist für zahlreiche Anwendungen relevant, beispielsweise in pharmazeutischen Formulierungen, in denen Aggregate als Vehikel für schlecht wasserlösliche Wirkstoffe dienen können. Um Tenside und Prozessbedingungen für solche Anwendungen maßschneidern zu können, werden thermodynamische Modelle benötigt.

Etablierte Modelle [1,2] zur Beschreibung der Aggregation sind nur im Bereich geringer Tensidkonzentrationen anwendbar. Sie verwenden empirische Korrelationen, die nur in reinem Wasser und nur für bestimmte Tenside gültig sind, und sie vernachlässigen den Einfluss der Aggregate auf die Freie Enthalpie der Lösung und damit auf das chemische Potential anderer gelöster Stoffe.

In dieser Arbeit wurde ein neuer Ansatz zur Beschreibung wässriger Tensidsysteme entwickelt. Im Zentrum steht ein Zwei-Konformations-Tensidmodell, das zwischen frei gelösten und aggregatgebundenen Tensiden unterscheidet. Die molekularen Wechselwirkungen wurden mit PC-SAFT beschrieben. Um zusätzlich die besonderen Wechselwirkungen zwischen aggregatgebundenen Tensiden zu erfassen, wurde diese Zustandsgleichung um einen neu entwickelten Helmholtz-Energie-Beitrag erweitert.

Das Gesamtmodell wurde auf Alkylpolyglykolether-Wasser-Systeme angewendet und anhand experimenteller Daten zu kritischen Mizellbildungskonzentrationen, Aggregationszahlen, statischen Lichtstreuungssignalen sowie Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten validiert. Die Ergebnisse zeigen, dass der entwickelte Ansatz sowohl makroskopisches Phasenverhalten als auch mikroskopische Eigenschaften konzentrierter Tensidlösungen konsistent wiedergeben kann.

[1] R. Nagarajan, Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach, Langmuir 1991, 7, 2934.

[2] S. Puvvada, Molecular-thermodynamic approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micellar solutions, J. Chem. Phys. 1990, 92, 3710.

How thermodynamic methods enable model-based design of product extraction from poorly specified bio-based hydrolysates

Manuel Ibañez, Hamzah Elfatory, Rafal Al-Abadi, Alexander B. Wolf, Jakob Burger

Technical University of Munich, Uferstraße 53, 94315, Straubing, Germany

Second-generation lignocellulosic hydrolysates are central to sustainable bioprocesses, yet they are batch-variable mixtures whose dissolved organics are only partially quantified. The unknown remainder influences the phase equilibria and other properties making the predictive design of in-situ product removal (ISPR) and downstream separation extremely challenging. We present a workflow for the design of an ISPR process that uses machine-learning property predictors and NMR fingerprinting. As example, we study the recovery of isobutanol by liquid–liquid extraction from real-world, aqueous wheat-straw hydrolysates. We start with a computer-aided solvent screening of > 10,000 candidates and look for solvent candidates maximizing the miscibility gap with water, while having a high affinity for isobutanol. The activity coefficients needed for this multi-objective screening were predicted by the machine-learning model SPT-NRTL [1]. The top ranked candidates (here: oleyl alcohol, tributyrin, and TEHP) were compared in experiments using the hydrolysate. The unknown fraction of the hydrolysates can be characterized thermodynamically from quantitative ^{13}C NMR fingerprinting [2], so that their phase behavior is predicted through the NEAT method [3] built on modified UNIFAC 2.0 [4], which lumps all unidentified components into a single mean pseudo component. This enables prediction and ranking of the partition coefficients of isobutanol between the solvent candidates and the hydrolysate; the predicted ranking is confirmed experimentally. Once a solvent is selected (here: TEHP), the liquid-liquid equilibrium (LLE) of water+isobutanol+solvent is measured and modeled. The perturbation of the LLE happening when water is replaced by hydrolysate can be again predicted using NEAT after an NMR scan of the hydrolysate. Such fast update is particularly useful during process operation, as the hydrolysates' composition and behavior might vary from batch to batch. The result of our work is a transferable, thermodynamically grounded route to deal with poorly specified, batch-variable bio-based feeds in process design and operation.

[1] Winter B.; Winter C.; Esper T.; Schilling J.; Bardow A. SPT-NRTL: A physics-guided machine learning model to predict thermodynamically consistent activity coefficients. *Fluid Phase Equ.* 2023, 568, 113731.

[2] Specht, T.; Arweiler, J.; Stüber, J.; Münnemann, K.; Hasse, H.; Jirasek, F. Automated nuclear magnetic resonance fingerprinting of mixtures. *Magn. Reson. Chem.* 2024, 62 (4), 286–297.

[3] Jirasek, F.; Burger, J.; Hasse, H. Application of NEAT for the simulation of liquid–liquid extraction processes with poorly specified feeds. *AIChE J.* 2020, 66, e16826.

[4] Hayer, N.; Hasse, H.; Jirasek, F. Modified UNIFAC 2.0 – a group-contribution method completed with machine learning. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2025, 64, 10304–10313.

Raman ohne Rätselraten: Von komplexen Spektren zu verlässlichen Phasengleichgewichtsdaten

Marvin Kasterke, Hans-Jürgen Koß, Thorsten Brands

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen

In den vergangenen Jahren wurden einige miniaturisierte und automatisierte experimentelle Verfahren zur Bestimmung von Phasengleichgewichten, insbesondere für VLE und LLE entwickelt. Dabei wurden die verwendeten Probenvolumina, Messzeiten und Bedienereinflüsse deutlich reduziert. Für die Bestimmung der Phasenzusammensetzungen bietet die Ramanspektroskopie eine spezienselektive, orts aufgelöste und nicht-invasive *in situ*-Analytik. Ihr breiter Einsatz in der Stoffdatenforschung wird jedoch weiterhin durch die quantitative Spektrenauswertung begrenzt. Überlagerte Banden, variable Untergründe und die Erstellung geeigneter Kalibriermodelle erfordern häufig spektralanalytische Erfahrung und Entscheidungen auf Basis von Expertenwissen.

Dieser Beitrag stellt eine weitgehend anwenderunabhängige Methodenkette von der Aufnahme der Raman-Spektren bis zur Bestimmung der Phasenzusammensetzungen vor. Die spektrale Auswertung basiert auf dem *Indirect Hard Modeling* (IHM) und umfasst die automatisierte Vorverarbeitung, Kalibrierung sowie Erstellung und Initialisierung der spektralen Reinstoffmodelle. Ein neuronales Netz übernimmt die Korrektur komplexer und variabler Untergründe. Anschließend werden charakteristische Raman-Banden automatisiert erkannt und als Startwerte für die spektrale Modellierung im IHM Workflow verwendet. Dadurch werden bisher manuell ausgeführte und stark anwenderabhängige Schritte in einen reproduzierbaren Ablauf überführt. Die eigentliche Konzentrationsbestimmung bleibt physikalisch basiert, interpretierbar und nachvollziehbar.

Der Ansatz adressiert damit eine zentrale Hürde für die breitere Nutzung Raman-basierter Phasengleichgewichtsmessungen: Er ermöglicht reproduzierbare Stoffdatenmessungen ohne spezialisierte manuelle Spektrenauswertung und schafft eine belastbare Grundlage für thermodynamische Modellierung und automatisierte Stoffdaten-Workflows. Zugleich ist die Methodik nicht auf Phasengleichgewichte beschränkt, sondern kann allgemein zur robusten und benutzerunabhängigen quantitativen Auswertung komplexer Raman-Spektren beitragen.

openCOSMO-RS-Phi: A new class of equations of state for complex mixtures

Jan Markgraf¹, D. Girardi¹, I. Smirnova¹, S. Müller¹

¹TUHH, Hamburg, Germany

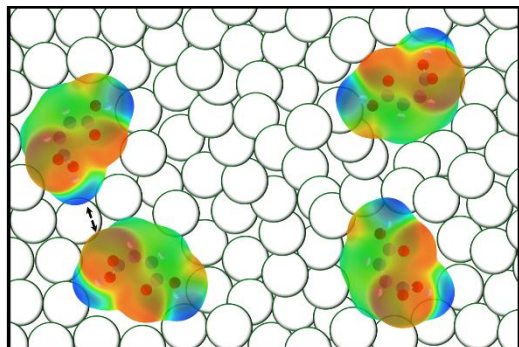


Fig. 1: Theoretical concept behind the openCOSMO-RS-Phi EOS.

Equations of state (EOS) are indispensable in predicting thermodynamic behavior, yet most conventional approaches rely on fitted binary interaction parameters for complex mixtures. The recently developed **openCOSMO-RS-Phi** framework offers a different alternative, combining the activity coefficient model from openCOSMO-RS¹ with the pseudo-mixture free-volume concept of COSMO-SAC-Phi² (Fig. 1). This model successfully represents pure substances as mixtures of real molecules and a pseudo-component capturing free volume. In this study, we parametrize the EOS for 1800 components and evaluate it on binary mixtures on the benchmark database by Jaubert et al.³ **without introducing additional adjustable parameters.**

The only required input data are molecular surface charge distributions, pure-component vapor pressures, and liquid densities. Predictive accuracy was systematically tested against the thermodynamic database of Jaubert et al.³ Fig. 2 shows an example where cross-association dominates the interactions where most other EOSs would fail to capture the behavior.

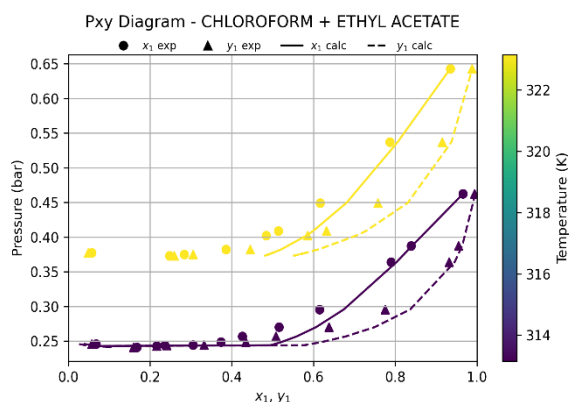


Fig. 2: Example of predictive description of cross-association

The results demonstrate that openCOSMO-RS-Phi is **one of the best predictive EOSs** for binary systems in this benchmark dataset, establishing a robust platform for further developments focused on complex mixtures.

¹ Gerlach, T. et al., *Fluid Phase Equilib.*, 560, 2022.

² Soares, R. de P. et al., *Fluid Phase Equilib.*, 488, 2019.

³ Jaubert, J.-N. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 14981-15027, 202

Thermische Zersetzung phosphonatbasierter Flammenschutzmittel – Einfluss der P–C-Bindungsumgebung auf die Gasphasenprodukte

Niklas Tomasik¹, Raphael Otto², Thomas Mayer-Gall², Burak Atakan¹

¹Thermodynamik (EMPI), Universität Duisburg-Essen

²Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West

Kohlenstoffhaltige Polymere wie PET oder Cellulose sind in Textilien, Elektronik und Baustoffen weit verbreitet, tragen im Brandfall jedoch erheblich zur Brandlast bei. Phosphorhaltige Flammenschutzmittel (FSM) können Verbrennungsprozesse in der Gasphase hemmen, indem reaktive Phosphoroxide wie PO^* , PO_2^* , HOPO und HOPO_2 die Konzentration von H^* - und OH^* -Radikalen in der Flamme durch katalytische Rekombination verringern^[1–4]. Für die Auslegung wirksamer Flammenschutzsysteme ist daher entscheidend, wann und auf welchem Weg solche gasphasenaktiven Spezies entstehen.

In dieser Arbeit wurde untersucht, wie die chemische Umgebung der P–C-Bindung die Bildung phosphorhaltiger Gasphasenprodukte beeinflusst. Dazu wurden drei phosphonatbasierte FSM mit unterschiedlicher P–C-Bindung betrachtet: ein alkylich substituiertes Phosphonat (TD), ein carbamoylsubstituiertes Phosphonat (ID) sowie ein Triazin-gebundenes Phosphonat (2DTA). Zunächst wurden die Produkte der thermischen Zersetzung der Reinstoffe massenspektrometrisch analysiert. Während 2DTA keine phosphorhaltigen Gasphasenprodukte freisetzte, wurden bei ID Phosphor- und Phosphonsäureester sowie bei TD HOPO und Phosphinsäure nachgewiesen. Anschließend wurden die FSM auf Baumwolle appliziert und unter quasistationären Bedingungen in einem experimentellen Zersetzungs Aufbau untersucht^[5]. Unter oxidativen Bedingungen zeigte 2DTA die höchste PO^* -Bildung, gefolgt von TD, während das als Reinstoff gasphasenaktive ID kaum PO^* bildete. Die Ergebnisse zeigen, dass eine frühe Freisetzung flüchtiger Phosphorverbindungen keine notwendige Voraussetzung für PO^* -Bildung ist. Maßgeblich sind vielmehr die Wechselwirkungen zwischen FSM und Substrat in der Kondensphase.

Referenzen

- 1] Velencoso, Maria M., et al. 2018. 10.1002/anie.201711735.
- [2] Korobeinichev, O. P., et al. 2008. 10.1134/S1990793108060031.
- [3] Twarowski, Allen. 1995. 10.1016/0010-2180(94)00230-P.
- [4] Twarowski, Allen. 1993. 10.1016/0010-2180(93)90118-M.
- [5] Tomasik, Niklas, et al. 2026. 10.1016/j.jaap.2025.107371

Aromatisches Wachstum in laminaren Niederdruckflammen eines ternären Diesel Surrogats

Ewald Keksel, Nico Goncz, Gongtong Wang, Munko Gonchikzhapov,

Tina Kasper¹

Technical Thermodynamics, Paderborn, University, Germany

Kraftstoffsurrogate bilden die Verbrennungseigenschaften realer Kraftstoffe mithilfe definierter Kohlenwasserstoffmischungen nach. In dieser Arbeit wird ein ternäres Surrogat aus n-Dodecan, 1-Methylnaphthalin und isooctan in laminaren, vorgemischten Niederdruckflammen untersucht. Die gewählte Mischung verbindet einen langkettigen Alkanbestandteil, eine verzweigte Referenzkomponente und einen aromatischen Kraftstoffbestandteil und ist daher besonders geeignet, unterschiedliche Reaktivitäten innerhalb eines Diesel-Surrogats abzubilden. Die Verdampfung und Zufuhr des Kraftstoffs erfolgen zuverlässig und stabile vorgemischte Flammen können auf einem Matrixbrenner stabilisiert werden.

Flammenprobenahme mittels Elektronenionisations-Flugzeitmassenspektrometrie in Kombination mit Flammentemperaturmessungen liefert Spezies- und Temperaturprofile unter fetten, stöchiometrischen und mageren Bedingungen, die als quantitative Validierungsdaten für die Mechanismenentwicklung dienen. Zusätzlich werden Kraftstoff- und Temperaturprofile reiner n-Dodecan- und isooctan-Flammen zum Vergleich gemessen, um chemische Effekte der Mischung von Effekten der einzelnen Komponenten abzugrenzen. Die Daten wurden auf Einflüsse durch dissoziative Ionisation und Fragmentüberlagerung infolge der Elektronenionisation geprüft und einschließlich Unsicherheiten angegeben.

Numerische Simulationen mit drei Reaktionsmechanismen reproduzieren die allgemeinen Trends, zeigen jedoch systematische Abweichungen zu den Messungen. Weitere Analysen verdeutlichen die Kopplung zwischen Niedertemperaturchemie, radikalgetriebener Kraftstoffchemie, aromatischem Wachstum aus 1-Methylnaphthalin-Fragmenten und verzweigten Alkan-Reaktionswegen aus isooctan. Die Bildung höhermolekularer Aromaten zeigt, dass PAH-Wachstum bereits unter leicht fetten Bedingungen einsetzen kann. Damit liefert die Arbeit neue Validierungsdaten für detaillierte Reaktionsmechanismen und Einblicke in aliphatisch-aromatische Wechselwirkungen in Diesel-Surrogatflammen.

Oberflächeninduzierte Zersetzung von Aluminiumacetylacetonat in strukturierten CVD-Reaktoren

Ilyas Adaköy, Burak Atakan

Thermodynamik, EMPI, Universität Duisburg-Essen, 47057 Duisburg

Die Gasphasenchemie in CVD-Prozessen wird durch das Zusammenspiel homogener Gasphasenreaktionen und heterogener Oberflächenreaktionen bestimmt. Neben Temperatur, Druck und Verweilzeit beeinflusst insbesondere das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis eines Reaktors, ob Vorläufermoleküle im Gasraum oder bereits an heißen Oberflächen zersetzt werden. Für die Auslegung und Skalierung von CVD-Reaktoren ist daher ein Verständnis solcher oberflächeninduzierten Effekte erforderlich. In dieser Arbeit wurde der Einfluss einer vergrößerten Reaktoroberfläche auf die Pyrolyse von Aluminiumacetylacetonat ($\text{Al}(\text{acac})_3$) untersucht. Dazu wurden Experimente in einem leeren Rohrreaktor sowie in einem Reaktor mit additiv gefertigten Edelstahl-Wabenstrukturen durchgeführt. Durch die Wabenstrukturen wurde die verfügbare Oberfläche von 0,072 m² auf 0,743 m² erhöht, entsprechend einer Vergrößerung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses um den Faktor 10,3. Die Experimente erfolgten bei 50 mbar, 200–500 °C und Verweilzeiten von 1,5–16 s; die Gasphasenzusammensetzung am Reaktorausgang wurde mittels TOF-MS mit Elektronenstoßionisation bei 18 eV analysiert.

Bereits bei 200 °C zeigte sich ein deutlicher Einfluss der vergrößerten Oberfläche auf die Vorläuferzerersetzung. Bei einer Verweilzeit von 2,2 s war die normierte Intensität des $\text{Al}(\text{acac})_3$ -Signals im Wabenreaktor um etwa 75 % geringer als im leeren Reaktor. Gleichzeitig wurden erhöhte Intensitäten von Acetylaceton (+50 %) und Aceton (+10 %) beobachtet. Auch bei höheren Temperaturen blieben signifikante Unterschiede zwischen beiden Reaktorkonfigurationen bestehen; so war Acetylaceton bei 400 °C nur im Wabenreaktor nachweisbar.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Umsetzung eines CVD-Vorläufers unter Prozessbedingungen wesentlich durch Reaktorgeometrie und Wandfläche geprägt wird. Eine oberflächeninduzierte Vorläuferzerersetzung kann die Verfügbarkeit reaktiver Spezies in der Beschichtungszone verändern und sollte daher bei zukünftigen Reaktorkonzepten berücksichtigt werden.

Chemical and phase equilibria of the 2-ethylhexanoic acid–sodium 2-ethylhexanoate–water–NaOH switchable hydrophilicity solvent

Tanja Traini¹, Alessandro Mariani², Mirjana Minceva¹

¹ *Biothermodynamics, Technical University of Munich, Freising, Germany;*

² *Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”, Politecnico di Milano, Milano, Italy*

Switchable hydrophilicity solvents (SHSs) reversibly transition between a biphasic and a monophasic state in response to a chemical reaction, enabling the extraction and recovery of hydrophobic compounds using a single, tunable solvent [1]. Recently, short- and medium-chain carboxylic acids (CAs) have emerged as greener alternatives to amines as the organic components of SHSs [2]. The forward switch of CA-based SHSs to a monophasic state, achieved by addition of an inorganic base to biphasic CA + water mixtures, depends on the simultaneous chemical and phase equilibria (CPE) in the quaternary CA + carboxylate + inorganic base + water system. Research on the CPE of SHSs, and of quaternary reactive systems in general, remains limited [3]. Moreover, although short- and medium-chain carboxylates are known to aggregate in water, the impact of nanoscale organization on the CPE of CA-based SHSs has not yet been investigated.

Here, the CPE of a quaternary SHS composed of 2-ethylhexanoic acid (EHA), sodium 2-ethylhexanoate (EHANa), water and NaOH was determined at 25 °C and 1 bar. The composition window over which the forward switch occurs while avoiding undesired phase separation was identified. Combining small and wide angle X-ray scattering (SWAXS) measurements with molecular dynamics (MD) simulations, the nanoscale organization of the mixtures was characterized, revealing the hydrotropic solubilization of the CA by the carboxylate as a key mechanism driving the forward switch.

The work provides the first comprehensive CPE dataset for a CA-based SHS, delimiting the compositions relevant to its application in extraction, while also clarifying the solubilization mechanisms driving its forward switch.

[1] Jessop et al., *Green Chemistry* **2010**, 12, 809-814.

[2] Cunha, et al. *Green Chemistry* **2022**, 24, 3704-3716.

[3] Toikka et al., *React. Chem. Eng.* **2025**, 10, 2424–2451.

Kirkwood–Buff Integrale als Framework für die thermodynamische Modellierung von Elektrolytlösungen

Esteban Cea-Klapp, Gabriele Sadowski und Christoph Held

*Lehrstuhl für Thermodynamik, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen,
TU Dortmund, Emil–Figge–Str. 70 44227 Dortmund, Germany.*

Die Kirkwood–Buff-Theorie bietet einen exakten statistisch-mechanischen Rahmen, die Integrale von Paarverteilungsfunktionen („Kirkwood–Buff-Integrale“, *KBI*) mit zentralen thermodynamischen Größen zu verknüpfen, ohne vereinfachende Annahmen über molekulare Wechselwirkungen zu treffen. Durch diese Verknüpfung mikroskopischer Strukturkorrelationen mit experimentell zugänglichen Observablen (z.B. Ableitungen des chemischen Potentials, partielle Molvolumina, isotherme Kompressibilität) bilden *KBI* eine Brücke zwischen molekularer Struktur und makroskopischer Thermodynamik, die molekulare Simulationen mit experimentellen Daten und Weiterentwicklung von Zustandsgleichungen miteinander verbinden kann. *KBI* sind also molekulare Deskriptoren, die Informationen über lokale Dichten und präferentielle Solvatisierung von kleinen Molekülen bis hin zu Proteinen liefern, was bereits für wässrige und nicht-wässrige Mischungen erfolgreich gezeigt wurde.

Die Idee dieser Arbeit ist es, mittels *KBI* eine Brücke zwischen experimentellen Daten, molekularer Simulation und ePC-SAFT zu schlagen, um Elektrolytlösungen (hier speziell: Anwendung in Batterien) zu quantifizieren. Dies ist wichtig, da experimentell Daten alleine nicht immer Informationen zu allen molekularen Wechselwirkungen liefern können und MD noch nicht für die Modellierung hunderter potentiell möglichen Elektrolytlösungen genutzt werden kann. In dieser Arbeit werden zunächst wässrige Systeme betrachtet (z.B. Wasser + 1,2-Ethandiol und Wasser + Kaliumacetat). Experimentelle gewonnene *KBI* wurden aus thermodynamischen Daten berechnet, mit ePC-SAFT verglichen und zur Beurteilung bestehender Kraftfelder für Molekulardynamik-Simulationen herangezogen. Dazu wurden nicht-polarisierbare Kraftfelder inkl. einer Ladungsumverteilung genutzt, die die elektrostatische Beschreibung korrigiert. Als Ergebnis lassen sich Ableitungen des chemischen Potentials und partielle molare Volumina quantitativ berechnen sowie Ionenpaarassoziationskonstanten ermitteln, die sonst nur durch experimentelle Methoden unter großen Annahmen zugänglich sind.

Thermodynamische Beschreibung kompressibler Systeme mit assoziierenden strukturellen Isomeren

Gottfried Segner^[a], Patrick Zimmermann^[b], Tim Zeiner^[a]

^a *Institut für Thermische Verfahrenstechnik, KIT, Karlsruhe, Deutschland*

^b *BSH Hausgeräte GmbH, Dillingen a.d. Donau / Deutschland*

Strukturelle Isomere assoziierender Stoffe spielen eine zunehmend wichtige Rolle in der chemischen Industrie. Mit dem wachsenden Einsatz erneuerbarer Rohstoffe und dem Übergang zu einer Kreislaufwirtschaft treten solche Isomere vermehrt in Produktströmen auf. Dies stellt neue Herausforderungen an das verfahrenstechnische Design der Trennprozesse. Ein tiefgehendes Verständnis ihres Einflusses ist dringend notwendig, experimentelle Untersuchungen sind jedoch aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit reiner Isomere häufig kostenintensiv. Daher besteht ein großes Interesse an thermodynamischen Modellen, welche solche Stoffe beschreiben können.

Viele etablierte Modelle sind nicht in der Lage, die Unterschiede zwischen strukturellen Isomeren assoziierender Stoffe zu erfassen. Die bereits in den vergangenen Jahren vorgestellte Continuous Association Lattice Cluster Theory (CALCT) adressiert diese Lücke. Als Weiterentwicklung der Lattice Cluster Theory (LCT) berücksichtigt CALCT explizit molekulare Strukturinformationen und kombiniert diese mit Ansätzen der chemischen Assoziation, analog zum Chemical Association Lattice Model (CALM). Durch die Einbindung von Ansätzen der kontinuierlichen Thermodynamik ermöglicht CALCT eine konsistente Beschreibung von Stoffsystemen mit strukturellen Variationen.

Es wird gezeigt, dass Reinstoffeigenschaften von Alkanolen und Aminen mit diesem Ansatz erfolgreich modelliert werden können. Aufbauend darauf gelingt auch die prädiktive Beschreibung binärer Dampf-Flüssig-Gleichgewichte dieser Systeme.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wird die Weiterentwicklung des Modells diskutiert.

- [1] J. Dudowicz und K. F. Freed, *Macromolecules*, 24, pp. 5076-5095, 1991.
- [2] D. Browarzik, *Journal of Molecular Liquids*, 146, p. 95–104, 2009.
- [3] M. Rätzsch und H. Kehlen, *Progress in Polymer Science*, 14, pp. 1-46, 1989.

Entwicklung und Validierung von ML-Modellen zur Vorhersage von PC-SAFT-Parametern

Gernot Bauer¹, Philipp Rehner², Joachim Groß¹

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

2 Molekulare und Technische Thermodynamik, ETH Zürich

Obwohl SAFT-Zustandsgleichungen seit über zwei Jahrzehnten weit verbreitet sind, bleibt die Bestimmung substanzspezifischer Modellparameter Gegenstand aktiver Forschung. Neben individuell angepassten Parametern und Gruppenbeitragsmethoden rückt in jüngster Zeit die Vorhersage von Parametern mittels maschinellen Lernens (ML) zunehmend in den Fokus.

In dieser Arbeit präsentieren wir verschiedene ML-Modelle zur Vorhersage von PC-SAFT-Parametern und vergleichen deren Leistungsfähigkeit. Im Gegensatz zu einem Großteil der bisher publizierten Ansätze [1–4] besteht das Trainingsziel in unserer Arbeit nicht in der Reproduktion bereits existierender Literaturparameter. Stattdessen nutzen wir, analog zu der Arbeit von Winter et al. [5], eine effiziente, vollständig differenzierbare Implementierung der PC-SAFT-Zustandsgleichung [6]. Dies verhindert zum einen das Erlernen potenzieller struktureller Schwächen individueller Parametersätze, zum anderen ermöglicht es ein direktes „End-to-End“-Training auf makroskopische Stoffeigenschaften wie Dampfdrücke, Dichten und Wärmekapazitäten.

[1] Felton, Kobi C., et al. *Chemical Engineering Journal* 492 (2024).

[2] Habicht, Jonas, et al. *Fluid Phase Equilibria* 565 (2023).

[3] Habicht, Jonas, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 64.46 (2025).

[4] Lima, Wildson Bernardino de Brito, et al. *Journal of Chemical & Engineering Data* (2026).

[5] Winter, Benedikt, et al. *Digital Discovery* 4.5 (2025).

[6] Rehner, Philipp, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 62.12 (2023).

Selbstkonsistente Feldtheorie zur Modellierung der Phasentransformationen in Triblock-Copolymeren

Thore Pohl¹, Valerian Hirschberg², Michael Fischlschweiger¹

¹ Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Thermodynamik

² Technische Universität Clausthal, Institut für Technische Chemie

Der Informationszusammenhang zwischen Morphologie und molekularer Zusammensetzung von Block-Copolymeren ist entscheidend für das Produktdesign [1]. Scharf definierte Morphologien mit nur wenigen Defekten sind eine zentrale Voraussetzung für die Anwendung dieser Materialien in der Mikroelektronik, Sensortechnologie, Membranentwicklung und Medizintechnik [1-3]. Das gezielte Einstellen der chemischen Zusammensetzung von Block-Copolymeren zur Erzielung angestrebter Morphologien und der damit verbundenen Phasentransformationen ist entscheidend für den optimierten Produkteinsatz. Das Mikrophasenverhalten, insbesondere von Triblock-Copolymeren, ist komplex und zeigt vielfältige, von der Zusammensetzung und der Temperatur abhängige Order-Order- (OOT) und Order-Disorder-Phasenübergänge (ODT) [4,5]. Eine experimentelle Beschreibung der Morphologien wird über Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) ermöglicht, allerdings sind ein hoher Synthese- und Charakterisierungsaufwand nötig, um das gesamte Phasenverhalten zu untersuchen [3,4,6]. Die Selbstkonsistente Feldtheorie (SCFT [3,5,7,8]) ist eine Methode mit der das Mikrophasenverhalten von Blockcopolymeren modelliert werden kann. Insbesondere Diblock-Copolymere wurden in Bezug auf deren Mikrophasenseparation vielfach mit SCFT untersucht [7]. In dieser Arbeit wird ein SCFT-basiertes Modell entwickelt, um das Mikrophasenverhalten von den Triblock-Copolymeren, Polyisopren-Polystyrol-Polyisopren (ISI) und Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol (SIS) zu modellieren. Dabei werden vergleichsweise nur sehr reduzierte experimentelle Informationen benötigt. Die Parameter der Wechselwirkungsfunktion, werden für das Triblock-Copolymer durch SAXS-Schlüsselexperimente bestimmt, dabei werden gezielte SAXS-Deskriptoren isoliert [3,6].

- [1] T. Zeiner, M. Fischlschweiger, *Polymer-Based Nanoscale Materials for Surface Coatings*, **2023**, 291-321.
- [2] G. G. Yang, H. J Choi, K. H. Han, J. H. Kim, C. W. Lee, E. I. Jung, H. M. Jin, S. O. Kim, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2022**, 14, 12011-12037.
- [3] T. Pohl, M. Fischlschweiger, *Communications in Computer and Information Science*, Springer, 2026 (accepted).
- [4] S.-M. Mai, J. P. A. Fairclough, N. J. Terrill, S. C. Turner, I. W. Hamley, M. W. Matsen, A. J. Ryan, C. Booth, *Macromolecules*, **1998**, 31, 8110.
- [5] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Physics Today*, **1999**, 32-38.
- [6] M. Hoffmann, V. Hirschberg, N. Dingenouts, M. Wilhelm, *Macromolecules*, **2023**, 56, 24, 10236-10253.
- [7] A. Arora, et al., *Macromolecules*, **2016**, 49, 4675.
- [8] O. Xie, B. D. Olsen, *Macromolecules*, **2022**, 55, 6516.

A Unified Hybrid Model for Predicting All Diffusion Coefficients in Multicomponent Mixtures

J. Wagner, S. Schmitt, H. Hasse, F. Jirasek

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

Diffusion coefficients are essential for modeling mass transfer processes. However, available experimental data for diffusion coefficients are remarkably scarce, especially for multicomponent systems, highlighting the need for reliable predictive methods. In addition to traditional semi-empirical approaches, machine learning (ML) models have emerged as powerful alternatives for predicting diffusion coefficients in recent years [1-3]. However, while these ML models can achieve higher predictive accuracy than the earlier models, they are often limited to specific mixture classes or even systems with existing data, significantly reducing their practical applicability. Furthermore, their predictions frequently violate fundamental physical constraints, e.g., that diffusion coefficients increase with temperature.

In a recent work [4], we introduced a novel ML model for the physically consistent prediction of diffusion coefficients at infinite dilution in binary mixtures. In this work, we significantly extend this approach to a unified model for predicting self- and mutual-diffusion coefficients in liquid mixtures with any number of components, as functions of temperature and concentration. The novel hybrid model, HYDRA, integrates flexible neural networks with physical relations, namely the Stokes-Einstein and Vignes equations, and strictly preserves physical consistency and interpretability. Furthermore, by employing deep-set architectures [5], permutation invariance among components is always ensured.

HYDRA was trained and systematically evaluated on experimental diffusion-coefficient data from the literature and our own experiments. Despite the limited dataset available for training, the new model demonstrates excellent predictive accuracy on unseen components and mixtures, significantly outperforming earlier models in predicting self- and mutual-diffusion coefficients at any concentration and temperature. Furthermore, since HYDRA requires only the molecular formulae, conveniently provided as SMILES strings, and the pure-component viscosities as inputs, it enables reliable predictions across an unprecedented range of systems, thereby facilitating accurate mass-transfer modeling in liquid mixtures.

- [1] A. Abbasi, R. Eslamloueyan, Chemom. Intell. Lab. Syst. 132 (2014) 39-51.
- [2] O. Großmann et al., Digit. Discov. 1 (2022) 886-897.
- [3] Z. Romero et al., J. Phys. Chem. B 129 (2025) 9219-9228.
- [4] J. Wagner et al., arXiv:2603.02761 (2026).
- [5] M. Zaheer et al., Adv. Neural Inf. Process. Syst. 30 (2017).

Systemorientierte Entwicklung additiv gefertigter Wärmeübertrager für PEM-Brennstoffzellenflugzeuge

Felix Müller, Markus Richter

Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover

Im Zuge der Dekarbonisierung der Luftfahrt werden wasserstoffbasierte Antriebskonzepte intensiv erforscht. Insbesondere im Kurzstreckenbereich stellt die Kombination aus PEM-Brennstoffzellen und elektrischem Antriebsstrang einen vielversprechenden Ansatz dar. Die Integration solcher Systeme stellt jedoch neue Anforderungen an das Thermomanagement des Flugzeugs. Insbesondere die Abfuhr der in den Brennstoffzellen entstehenden Verlustwärme erfordert leistungsfähige und anwendungsspezifisch optimierte Wärmeübertrager, die spezifische geometrische, strukturelle und thermofluidodynamische Randbedingungen erfüllen müssen.

Im Forschungsprojekt WuE-FLuB, gefördert im Rahmen des Nationalen Innovationsprogramms Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NIP II), wird ein Konzept zur Entwicklung additiv gefertigter Wärmeübertrager für diesen Anwendungsfall erarbeitet. Ziel ist die effiziente Nutzung vorgegebener Bauräume im Flugzeug, um zusätzliche Freiheitsgrade für die Systemintegration zu schaffen. Hierbei wird der Zielgrößenkonflikt zwischen Druckverlust und Wärmeübertragung um die Systemgrößen Masse sowie den dadurch verursachten aerodynamischen Widerstand erweitert. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer ganzheitlichen Betrachtung auf der Systemebene des Flugzeugs.

Der vorgestellte Entwicklungsansatz basiert auf generischen Elementarzellen zur Wärmeübertragung, aus denen anschließend anwendungsspezifische Wärmeübertrager aufgebaut werden. Die Elementarzellen werden zunächst numerisch untersucht und optimiert sowie anschließend experimentell charakterisiert; die daraus abgeleiteten Korrelationen bilden die Grundlage für die Apparateauslegung. Neben thermischen und strömungsmechanischen Aspekten werden auch strukturmechanische Anforderungen berücksichtigt, mit dem Ziel einer systemoptimierten Auslegung bauraumintegrierter Wärmeübertrager unter Berücksichtigung aller drei Randbedingungen.

Einfluss unsicherer Stoffdaten aus Zustandsgleichungen auf die Auslegung von Wärmeübertragern am Beispiel von n -Butan/CO₂

Alexandra Welp¹, Jessica Buchenfeld², Denis Saric³, Fabian Sabozin², Monika Thol²,
Jadran Vrabec³, Roland Span², Burak Atakan¹

¹Thermodynamik, Universität Duisburg-Essen, 47057 Duisburg

²Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum

³Thermodynamik, Technische Universität Berlin, 10587 Berlin

Für die numerische Auslegung von Wärmeübertragern mit zeotropen Arbeitsfluidgemischen ist bislang nicht hinreichend quantifiziert, wie stark Stoffdaten die berechneten Temperaturverläufe und Auslegungsgrößen beeinflussen. Diese Arbeit analysiert das Zusammenspiel zwischen Wärmeübertrager- und Stoffdatenmodellen aus zwei Perspektiven: Aus Anwendersicht wird der Einfluss der Wahl des Stoffdatenmodells auf die Auslegung untersucht; aus Entwicklersicht wird betrachtet, wie sich Unsicherheiten lokaler Stoffeigenschaften auf Wärmeübergangskoeffizienten, Druckverlust und erforderliche Wärmeübertragerlänge auswirken. Dazu wird ein eindimensional aufgelöster Doppelrohr-Kondensator mit Wasser als Sekundärfluid betrachtet. Als exemplarisches Arbeitsfluid dient n -Butan/CO₂ mit ausgeprägtem Temperaturgleit. Die Zustandsgleichungen GERG-2008, Peng–Robinson und ein auf Molekularsimulationen basierendes Helmholtz-Modell werden mit Transportmodellen auf Basis erweiterter korrespondierender Zustände (ECS) und der Residualentropie-Skalierung kombiniert. Lokale Wärmeübergangskoeffizienten und Druckverluste werden mit geeigneten Korrelationen berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wahl des Stoffdatenmodells einen erheblichen Einfluss auf Temperaturverläufe und Dimensionierung hat, hauptsächlich aufgrund von Unterschieden in den Sättigungszuständen. Die prognostizierten Längen des Wärmeübertragers weichen um –7,3 % bis +11,8 % vom Mittelwert ab; in Grenzfällen kleinerer Temperaturdifferenz wird zum Teil nicht vollständig kondensiert. Sensitivitätsanalysen zeigen, dass Unsicherheiten in der Wärmeleitfähigkeit, der dynamischen Viskosität und der isobaren Wärmekapazität die Unsicherheitsfortpflanzung in den Wärmeübergangskoeffizienten dominieren, während druckabfallbezogene Eigenschaften unter den vorliegenden Bedingungen nur einen geringen Einfluss auf die Länge des Wärmeübertragers haben. Wird auch die Unsicherheit der Wärmeübergangskorrelation berücksichtigt, dominiert diese das Simulationsergebnis.

Wärmeintegration in adsorptionsbasierten Direct Air Carbon Capture and Storage Prozessen unter Verwendung diskreter Temperaturlevel

Alexandra Snackers, Lukas Stempfle, Bianca Helbach, Mirko Engelpracht, Patrik

Postweiler, Carsten Wedler, Niklas von der Assen

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen

Aktuelle Szenarien des *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) zeigen, dass zur Einhaltung des 2°C-Ziels Negativemissionen unabdingbar sind. Eine vielversprechende Technologie für Negativemissionen ist das adsorptionsbasierte Direct Air Carbon Capture and Storage (DACCS), bei dem CO₂ direkt aus der Atmosphäre abgeschieden und dauerhaft geologisch gespeichert wird. Eine zentrale Herausforderung von DACCS ist der hohe thermische Energiebedarf, der durch das zyklische Aufheizen und Abkühlen im Temperatur-Vakuum-Swing-Adsorptionsprozess (TVSA) entsteht. Wärmeintegration ermöglicht es, diese Energiebedarfe zu reduzieren, jedoch ist eine Analyse aufgrund der dynamischen Wärmestromprofile mit gängigen Methoden sehr aufwändig.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden in dieser Arbeit zur Bilanzierung der dynamischen Wärmestromprofile diskrete Temperaturlevel verwendet. Die dadurch erreichte Verschaltung der Wärmeströme reduziert die Systemkomplexität und vereinfacht zugleich die technische Umsetzung. Durch einen zeitlich versetzten Betrieb mehrerer Adsorptionskolonnen können Abwärmeströme aus Kühlphasen zur Deckung des Wärmebedarfs anderer Adsorptionskolonnen in Heizphasen genutzt werden. Mittels eines dynamischen DACCS-Prozessmodells wurden die Analyse unterschiedlicher Konzepte zur Wärmebereitstellung sowie die Nutzung des bei der Desorption anfallenden Wasserdampfs mittels mechanischer Brüdenverdichtung untersucht. Für alle Adsorptionskolonnen wurde dieselbe Regelungslogik verwendet, wodurch Energiebilanzen und Temperaturverläufe lediglich für eine repräsentative Adsorptionskolonne berechnet werden mussten und die weiteren Kolonnen daraus abgeleitet werden konnten. Durch die angewandte Methodik lässt sich die benötigte Rechenleistung deutlich senken. Zur Bewertung des DACCS-Prozesses mit Wärmeintegration wurde der Prozess hinsichtlich der *Net Specific Work* (NSW) und der *Net Carbon Removal Costs* (NCRC) optimiert.

Untersuchung von Entropieproduktionsmechanismen an einer sorptionsgestützten Luft-Entfeuchtungsanlage

Jan Segura Schreiber, Evgenia Makhova, Arne Speerforck

Institut für Technische Thermodynamik, TU Hamburg

Sorptionsgestützte Luftentfeuchtung stellt eine energieeffiziente Alternative zur konventionellen Entfeuchtung über Taupunktunterschreitung dar, da sie durch die Trennung von sensibler und latenter Last die Nutzung niederexergetischer Wärmequellen erlaubt. Diese Arbeit präsentiert erstmals eine direkte Berechnung der Entropieproduktionsmechanismen in einem Sorptionsrad (Desiccant Wheel) auf Basis eines zuvor validierten Modelica-Modells. Dabei werden vier Quellen der Entropieproduktion betrachtet: Wärmeübertragung, Stoffübertragung, Druckverlust (Dissipation) sowie Mischung. Zusätzlich wird ein klar definierter, idealisierter Entfeuchtungsprozess vorgeschlagen, der einen konsistenten Vergleich realer Prozesse gegen ein thermodynamisches Optimum erlaubt – ein in der Literatur bislang fehlendes Konzept.

Die Ergebnisse zeigen, dass irreversible Wärmeübertragung die dominierende Quelle der Entropieproduktion darstellt, gefolgt von Stoffübertragung, Dissipation und Mischung. Der Vergleich mit dem idealisierten Prozess offenbart, dass ein großer Anteil des Exergiebedarfs aus Irreversibilitäten innerhalb des Rades selbst stammt, und nicht aus Verlusten in den Abluftströmen. Es wird gezeigt, dass höhere Regenerationstemperaturen als im Idealfall diese Irreversibilitäten verstärken. Eine parametrische Analyse von Regenerationstemperatur und Rotationsgeschwindigkeit identifiziert Betriebspunkte minimaler Entropieproduktion. Entlang der Linie minimaler Entropieproduktion bleiben die relativen Anteile von Wärme- und Stoffübertragung sowie Mischung weitgehend konstant, während der Beitrag des Druckverlusts größere Schwankungen aufweist. Schließlich wird gezeigt, dass die Gesamt-Entropieproduktion quadratisch mit der Temperaturspreizung am Radaustritt korreliert. Diese Temperaturspreizung eignet sich somit als leicht messbares Optimierungskriterium, um den Betrieb der Anlage nahe am Punkt minimaler Entropieproduktion zu führen – ein wertvoller Ansatz für die Auslegung von Regelungsstrategien und die Optimierung sorptionsgestützter Entfeuchtungssysteme.

SOFC-Integration in Flugtriebwerke: Von der Mikrostruktur zum System

Cagatay Necati Dagli, Pascal Köhler, Markus Richter

Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover

Zur Dekarbonisierung der Luftfahrt wird die thermodynamische Integration von Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) in Flugtriebwerke auf Komponenten- und Systemebene untersucht. Von besonderem Interesse ist die Kopplung mit einer Gasturbine im SOFC-GT-Verbund: Da die zur Kühlung der SOFC genutzte Exzessluft das System auf hohem Temperaturniveau verlässt, steht deren Exergiegehalt einer nachgeschalteten Gasturbine zur weiteren Umsetzung zur Verfügung.

Auf Komponentenebene, dem Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit, werden ausgehend vom Stand der Technik die Grenzen konventioneller Zell- und Stack-Konzepte analysiert – insbesondere hinsichtlich der gravimetrischen Leistungsdichte als zentraler Kenngröße für den Luftfahrtanwendungsfall. Segmentierte tubuläre Zellgeometrien werden als alternativer Ansatz untersucht, da der Wegfall konventioneller Bipolarplatten zur seriellen Verschaltung eine erhebliche Steigerung der gravimetrischen Leistungsdichte ermöglicht. Ergänzend wird die Integration einer Wärmeübertragersektion in die Zelle betrachtet, durch die die Exzessluft zur internen Kühlung genutzt und der erforderliche Luftmassenstrom deutlich reduziert wird. Dies wirkt sich positiv auf die thermische Integration im Gesamtsystem aus – verbunden mit einer Homogenisierung des Temperaturfeldes in der aktiven Zone sowie einer Verringerung thermomechanischer Belastungen infolge reduzierter Temperaturgradienten. Die Untersuchungen erstrecken sich von der Mikrostrukturebene, mit maximaler Ausnutzung der Elektrodenaktivität und optimaler Auslegung funktionaler Schichten, insbesondere der Stromsammlerstrukturen, bis zur numerischen Analyse des thermischen Feldes durch gekoppelte CFD-Studien.

Auf Systemebene werden verschiedene thermodynamische Kreisprozesse bewertet, um das Integrationspotenzial der SOFC in unterschiedliche Antriebskonzepte zu analysieren. Ergänzend werden experimentelle Untersuchungen auf Zellebene durchgeführt, bei denen zellseitige Modifikationen gemäß den Erkenntnissen aus den thermodynamischen Studien realisiert und im Rahmen eines prinzipiellen Proof of Concept validiert werden sollen.

Eine neue Zustandsgleichung für n-Alkanole

Richy Bergmann, Sabine Enders

KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe

Alkohole tragen eine Hydroxygruppe und können deshalb Selbstassoziate bilden. Diese Selbstassoziation kann als eine chemische Reaktion aufgefasst werden. Die Formulierung des chemischen Gleichgewichtes für die Selbstassoziation mit Assoziaten beliebiger Größe führt unter der Annahme, dass das chemische Potential eine lineare Funktion des Assoziationsgrads ist, zu einer Gleichgewichtskonstante, die nur von der Temperatur abhängt [1]. Die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Assoziate berechnete Browarzik [1] mit der Flory-Huggins Gittertheorie. Diese Vorgehensweise führt zu einem Model für die freie Exzessenthalpie und kann keine Kompressibilität berücksichtigen. Die grundlegende Idee dieses Beitrages ist die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mit der Sanchez-Lacombe Gittertheorie [2]. Der wesentliche Unterschied zwischen der Flory-Huggins Gittertheorie und der Sanchez-Lacombe Gittertheorie besteht darin, dass das Sanchez-Lacombe Gitter freie Gitterplätze zulässt und somit die Kompressibilität berücksichtigen kann. Diese neue Zustandsgleichung hat fünf Reinstoffparameter, drei charakteristische Größen innerhalb der Sanchez-Lacombe Gittertheorie und 2 Parameter für die chemische Gleichgewichtskonstante. Entsprechend der van't Hoffschen Reaktionsisobare kann die chemische Gleichgewichtskonstante durch die chemische Gleichgewichtskonstante bei einer Referenztemperatur, K_0 , und die Assoziationsenthalpie, $\Delta_{\text{Asso}} h$, ausgedrückt werden.

Die neue Zustandsgleichung wurde anhand experimenteller Daten (Dampfdrücke, PVT-Daten) parametrisiert. Dabei zeigt sich, dass die $\Delta_{\text{Asso}} h$ für alle Alkohole konstant ist und K_0 eine eindeutige Funktion der Kettenlänge der Alkohole ist.

Diese neue Zustandsgleichung wird für die homologe Reihe der n-Alkohole angewendet und mit den Ergebnissen der PC-SAFT Zustandsgleichung [3], die 5 Reinstoffparameter für jedes Mitglied der homologen Reihe benötigt, verglichen.

[1] D. Browarzik, J. Mol. Liquids 146 (2009) 95-104.

[2] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, Macromolecules 11 (1978) 1156-1161.

[3] J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 5510-5515.

Thermodynamische Zustandsgrößen binärer n-Alkan + n-Alkan Gemische mit steigender Asymmetrie: Ein kritischer Benchmark ausgewählter Zustandsgleichungen

Marcel Felix Schneegans¹, Monika Thol², Cornelia Breitzkopf¹, Andreas Jäger¹

¹Technische Universität Dresden, Professur für Thermodynamik

²Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Thermodynamik

Für die Entwicklung und Parametrierung von Zustandsgleichungen (EOS) bzw. Gemischmodellen ist die Verfügbarkeit akkurater experimenteller oder simulierter Daten thermodynamischer Zustandsgrößen – wie Dichte, Gas-Flüssig-Phasengleichgewicht (VLE), Schallgeschwindigkeit oder Wärmekapazität – unerlässlich. Obwohl n-Alkane strukturell vergleichsweise einfach aufgebaut sind, stehen für zunehmend asymmetrische binäre Gemische (d. h. mit großer Differenz der Kettenlänge) nur in sehr begrenztem Umfang experimentelle Daten zur Verfügung. Die genauesten EOS, typischerweise Multiparameter-EOS, liegen für n-Alkane oberhalb von n-Dekan nur punktuell für C11, C12, C16 und C22 vor und sind zudem nicht prädiktiv für andere Reinstoffe einsetzbar. Das darauf aufbauende Multifluid-Gemischmodell ist ebenfalls nur bis n-Dekan angepasst.

Im Rahmen des DFG-Verbundprojekts FOR 5595 Archimedes wurden daher binäre Gemische leichter n-Alkane (Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan) und langkettiger n-Alkane als mögliche Öl-Surrogate bis zu n-Tetracontan (C40) systematisch untersucht. Zur Modellierung wurden die Gemischparameter ausgewählter EOS wie SRK, PR, LKP und LKP-SJT-EOS an eine umfangreiche und validierte in-house-Stoffdatenbank angepasst. Hierfür wurde das Optimierungstoolkit MOGA-EOS, basierend auf dem Stoffdatenprogramm TREND 6.0, eingesetzt. Neben einem detaillierten Vergleich der Modellierungsgenauigkeit und der Prädiktivität der untersuchten EOS erfolgt eine Bewertung bestehender empirischer sowie prädiktiver Ansätze zur Bestimmung der essenziellen Reinstoffparameter (kritische Temperatur, kritischer Druck, azentrischer Faktor). Abschließend wird ein neu parametrierter Ansatz zur Vorhersage azentrischer Faktoren für langkettige n-Alkane oberhalb von n-Eicosan präsentiert.



Funded by



Deutsche
Forschungsgemeinschaft
German Research Foundation

Bayesian Model Error Calibration for Helmholtz Equation of State Interaction Models

Leonard Schnelting^{1,2}, Ulrich Römer², Gabriele Raabe¹

¹*TU Braunschweig, Institute of Thermodynamics, Hans-Sommer-Straße 5, 38106
Braunschweig, Germany*

²*TU Braunschweig, Institute for Acoustics and Dynamics, Langer Kamp 19, 38106
Braunschweig, Germany*

In order to optimise thermodynamic cycles, machines or their components, adequate knowledge of the used working fluids is required. The desire for increasingly ecological and economical efficient systems lead to discussions about extending the range of working fluids in use to mixtures with suitable properties in the respective working regimes. Modelling thermodynamic cycles requires precise knowledge of the thermodynamic properties of the working fluid for a wide range of state points, hence highly precise Helmholtz Equations of State (HEOS) are typically used. For mixture modelling, the Helmholtz energy is calculated using adjustable interaction parameters within proper mixing rules.

For calibration of these parameters, noisy measurement data or noisy predicted data can be used. If the interaction parameters are modelled as random variables, the resulting uncertainties within the interaction parameters can be obtained using a Bayesian approach, i.e. with Markov Chain Monte Carlo methods [1]. However, different sources of errors should be taken into account, for instance due to simplifications in the mixing rules or deviations due to a set convergence limit of the calculation algorithms. This can be taken into account by model error [2].

In this work, a Bayesian approach for model error calibration will be presented. An embedded approach will be used, i.e. a stochastic term is added to the interaction parameters and will be calibrated for different mixtures. The quantification of model error uncertainties as well as their impact on different predicted properties will be shown.

Significant References

- [1] L. Schnelting, B. G. Bederna, G. Raabe, U. Römer, C. Thomas, *ECOS*, Paris, 2025
- [2] K. Sargsyan, X. Huan and H. N. Najm, *Int. J. Uncertainty Quantification*, vol. 9, no. 4, 2019.

Evaluating the LKP-SJT₂ EOS with alternative base fluids for modeling HFEs and their Mixtures

Erwin Knöbel¹, Monika Thol², Václav Vinš³, Vojtěch Štejfa⁴, and Andreas Jäger¹

¹ Chair of Thermodynamics, Dresden University of Technology

² Chair of Thermodynamics, Ruhr-Universität Bochum

³ Institute of Thermomechanics of the Czech Academy of Sciences, Prague

⁴ Department of Physical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague

Hydrofluoroethers (HFEs) are widely used in various industrial applications, including heat transfer, refrigeration, electronic cooling, and cleaning. However, the lack of highly accurate thermodynamic equations of state (EOS) poses a significant challenge in reliably predicting their thermodynamic properties. The absence of sufficient experimental measurements hinders the development of such multiparameter EOS. The PROFHET project, jointly funded by the Czech Science Foundation and the German Research Foundation, aims to investigate the thermodynamic properties of HFEs and develop accurate equations of state (EOS) for these compounds.

Recent studies by Sabozin et al. [1,2] have shown that the extended Lee-Kesler-Plöcker equation of state (LKP-SJT₂ EOS), which employs multiparameter EOS for propane and *n*-octane as base fluids, provides more accurate results than the original LKP EOS when modeling alkanes and carbon dioxide. This work investigates suitable combinations of base fluids for each HFE as well as a generally applicable combination for the HFE fluid family, while retaining the simplicity of the original LKP model, requiring only the critical properties and acentric factor of the fluid of interest. A variety of newly measured data from the PROFHET project, along with available literature data for different HFEs, are compared. Furthermore, mixtures containing HFEs are also examined.

References:

- [1] Sabozin F. et al., Enhancement of the Lee–Kesler–Plöcker Equation of State for Calculating Thermodynamic Properties of Long-Chain Alkanes., Int. J. Thermophys., 45 (2024), 69.
- [2] Sabozin, F. et al., Improving the LKP-SJT equation of state: application to alkanes, carbon dioxide, and their mixtures. Int. J. Thermophys., 46 (2025), 54.

Experimentelle Bestimmung und Modellierung der CO₂/H₂O Ko-Adsorption an Lewatit VP OC 1065

*Daniel Rezo, Mirko Engelpracht, Patrik Postweiler, Carsten Wedler,
Niklas von der Aßen*

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University

Zur Kompensation schwervermeidbarer CO₂-Emissionen aus Landwirtschaft, Luftfahrt und Industrie sind Technologien zur aktiven CO₂-Entfernung aus der Atmosphäre erforderlich [1]. Hierbei ist adsorptionsbasiertes Direct Air Capture (DAC) mit anschließender geologischer CO₂-Speicherung eine vielversprechende Technologie. Aufgrund ihrer hohen CO₂-Gleichgewichtsbeladung bei CO₂-Partialdrücken von 42 Pa und ihrer Stabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit sind amin-funktionalisierte Materialien die derzeit aussichtsreichste Adsorbentienklasse für DAC [2]. Als aktuelles Benchmark-Material hat sich dabei Lewatit VP OC 1065 (Lewatit) etabliert. Zahlreiche Studien haben für Lewatit gezeigt, dass Luftfeuchtigkeit die CO₂-Gleichgewichtsbeladung sowie die Adsorptionskinetik maßgeblich beeinflusst [2,3]. Daher sind Messungen der Ko-Adsorption für DAC-relevante Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten essenziell für die Parametrierung von DAC-Prozessmodellen. Jedoch ist die Datenlage insbesondere hinsichtlich des Einflusses der Luftfeuchtigkeit inkonsistent [2,3], sodass die zuverlässige Parametrierung von DAC-Prozessmodellen nur eingeschränkt möglich ist.

Für diese Arbeit wurde ein DAC-Prüfstand mit einer trockenen Adsorbensmasse von ca. 250 g aufgebaut, der die Messung von simultanen CO₂- und H₂O-Durchbruchskurven bei kontrollierten Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten ermöglicht. Insgesamt wurden für Lewatit 28 Durchbruchskurven mit Umgebungsluft bei Temperaturen von 15–35 °C und relativen Feuchten von 20–80 % aufgenommen. Die Ergebnisse zeigen, dass die CO₂-Gleichgewichtsbeladung an Lewatit näherungsweise linear mit der relativen Feuchte ansteigt. Mit diesen Daten konnte ein dynamisches Adsorptionskolonnenmodell kalibriert werden, um effektive Wärme- und Stofftransportparameter zu bestimmen. Dabei wurden die Durchbruchskurven von CO₂ und H₂O mit Variationskoeffizienten von maximal 14 % bzw. 5 % reproduziert, wodurch diese Arbeit eine Grundlage für die modellgestützte Weiterentwicklung des DAC-Prozesses bietet.

[1] Buck, H.J., Carton, W., Lund, J.F. et al., "Why residual emissions matter right now", Nature Climate Change, 2023.

[2] Schellevis H.M., "CO₂ capture from air: A process engineering approach", Dissertation, 2023.

[3] Terlouw, T., Treyer, K., Bauer, C., Mazzotti, M., "The impact of binary water-CO₂ isotherm models on the optimal performance of sorbent-based direct air capture processes", Energy & Environmental Science, 2021.

Rotationskohärente anti-Stokes Raman Streuungsuntersuchung der Kollisionsverbreiterung in Stickstoff-Ammoniak Gasgemischen

Jonas I. Hölzer^{*1,2}, Henry Misoi^{1,2}, Mark Kuria^{1,3}, Nancy Karuri³, Thomas Seeger^{1,2}

1. Technische Thermodynamik, Universität Siegen

2. Zentrum für Sensorsysteme ZESS, Universität Siegen

3. Chemical Engineering Department, Dedan Kimathi University of Technology, Nyeri, Kenia

Um CO₂ Emissionen zu reduzieren und den Wasserstofftransport technisch zu vereinfachen, wird Ammoniak als einfach zu verflüssigender Wasserstoffträger und kohlenstofffreier Brennstoff für bestehende Verbrennungsprozesse diskutiert [1]. Zur Optimierung technischer Gasphasenprozesse mit Ammoniak, wie z.B. Einspritz- oder Verbrennungsprozesse, werden räumlich und zeitlich aufgelöste Temperatur- und Spezieskonzentrationsprofile benötigt. Hierfür spielt nicht-invasive, optische Messtechnik und insbesondere die rotations-kohärent anti-Stokes Raman Streuung (RCARS) eine entscheidende Rolle, die jedoch für die neue chemische Umgebung weiterentwickelt werden muss. Wie kürzlich gezeigt wurde, ist die Berücksichtigung des richtigen spektralen Zweigs, sowie von Temperatur, Druck und Kollisionsumgebung der Abfragemoleküle über die S-Zweig Raman Linienbreiten für die korrekte Auswertung von RCARS Daten und somit für die Messgenauigkeit von besonderer Bedeutung [2]. In dieser Arbeit untersuchen wir deshalb den Einfluss von Ammoniak auf die S-Zweig Raman Linienbreiten von Stickstoff in binären Gasgemischen durch zeitaufgelöste RCARS Messungen. Der kollisionsinduzierte Signalabfall von Stickstoff wird durch Ammoniakkollisionen deutlich beschleunigt, was eine höhere Raman Linienbreite nach sich zieht. Wir zeigen zudem, dass sich die Vernachlässigung dieses Effektes in einem systematischen Temperaturfehler niederschlägt, welcher vermieden werden kann, wenn die hier gezeigten neu bestimmten Linienbreitendaten verwendet werden.

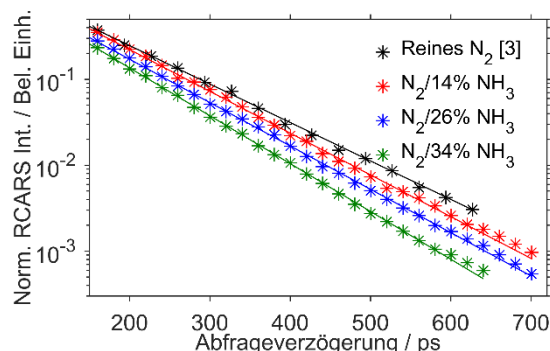


Abbildung 1: Normierte RCARS Intensität der Stickstoff $J''=18$ Linie in exemplarischen N_2/NH_3 Stoffgemischen bei 500 K und 1 bar. Die Raman Linienbreite lässt sich gemäß $\Gamma=1/(2\pi c\tau)$ aus der Abklingkonstante τ der gezeigten Anpassungskurven mit der Lichtgeschwindigkeit c berechnen.

[1] A. Valera-Medina, F. Amer-Hatem, A. K. Azad, et al., Energy Fuels 2021, 35, 6964.

[2] J. I. Hölzer, H. Misoi, T. Seeger, Proc. Combust. Inst. 2025, 41, 105842.

[3] C. Meißner, J. I. Hölzer, T. Seeger, Appl. Opt. 2019, 58, C47.

Die Autoren bedanken sich bei der DFG, dem DAAD und ERASMUS+ für die finanzielle Unterstützung von Teilen dieser Arbeit.

Optimale Versuchsplanung zur Bestimmung von binären Wechselwirkungsparametern in (GC-)PC-SAFT: Methode und Anwendung für Cyclopentane

Sebastian Moll¹, Christoph Busch¹, Carsten Flake¹, Philipp Rehner², André Bardow¹

¹Energy and Process Systems Engineering, ETH Zürich

²Molecular Engineering Thermodynamics, ETH Zürich

Ein zuverlässiges Prozessdesign erfordert thermodynamische Daten für Gemische. Allerdings liegen für nur etwa zwei Prozent der binären Kombinationen industriell relevanter Komponenten experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten vor [1]. Daten für ungemessene Systeme werden häufig durch Gruppenbeitragsmethoden wie GC-PC-SAFT vorhergesagt, aber auch die Interaktionsparameter dieser Methoden sind nicht immer bekannt [2]. Das Schließen dieser Lücken erfordert mehr experimentelle Daten. Da Messungen aufwändig sind, sollten Experimente sorgfältig geplant werden. Hierfür wurden Methoden zur optimalen Versuchsplanung entwickelt. Gegenwärtige Methoden bestimmen die optimalen Messbedingungen (Temperatur, Druck, Zusammensetzung), jedoch nicht, welche Moleküle vermessen werden sollen. Für die Parametrierung einer Gruppenbeitragsmethode ist diese Frage jedoch kritisch. In dieser Arbeit präsentieren wir ein Verfahren zur optimalen Versuchsplanung zur Bestimmung binärer Interaktionsparameter in PC-SAFT und GC-PC-SAFT, in dem die Moleküle als zusätzlicher Freiheitsgrad eingeführt werden. In-silico-Validierungen zeigen, dass optimale Versuchspläne mit vier Messungen eine bis zu fünffach geringere Parametervarianz als konventionelle Strategien erzielen. Wir nutzen die Versuchsplanungsmethode zur Bestimmung bisher unbekannter Interaktionsparameter zwischen Cyclopentan-, Ether-, Aldehyd- und Ketongruppen. Die experimentelle Realisierung erfolgt in einem automatisierten Messsystem auf Basis der Raman-Spektroskopie [3]. Die Ergebnisse zeigen, dass die gezielte Molekülauswahl in der optimalen Versuchsplanung Lücken in Gruppenbeitragsmethoden effizient schließt und die frühzeitige Identifizierung kritischen Prozessverhaltens, wie die Ausbildung von Azeotropen, erlaubt.

Bibliographie:

[1] F. Jirasek et al., *Chem. Sci.*, 2022, 13, 4854-4862.

[2] P. Rehner et al., *Int. J. Thermophys.*, 2023, 44, 179.

[3] C. Busch et al., *J. Chem. Eng. Data*, 2026, 71(4), 1807-1818.

The Crucial Factors of Liquid-Liquid Equilibria: The Proper Choice of Reference Systems

Wolffram Schröer¹, Sabine Wagenfeld², and Bernd Rathke^{2,}*

¹Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bremen, Germany

²Technische Thermodynamik, Universität Bremen, 28359 Bremen, Germany

The background knowledge of the phase behavior is a prerequisite for a basic understanding of thermophysical properties. Scientifically driven systematic studies focusing on liquid-liquid equilibria are rare. Experimental results are often described in terms of empirical or semi-empirical or group contribution models, sometimes more sophisticated simulations corroborate the results. A critical assessment of the experimental and theoretical data is rather tricky, as different components with their different thermophysical properties and their versatile molecular interactions might result in inextricable contributions to (a) uncertainties of the experimental data and (b) the quantitative determination / calculation of molecular interactions. Therefore, we have performed systematic investigations on the liquid-liquid phase behavior of mixtures of normal alkanes with the molecular solvents ethanol or acetonitrile. Both types of mixtures show partial miscibility with upper critical solution temperatures, which are shifted systematically when the chain lengths of one component and, therefore, the molecular interactions are varied gradually. The main objective was to identify systematic trends of the phase behavior. Ethanol as a polar molecule connected with a dipole moment comparable to water is able to form hydrogen bonds. Acetonitrile exhibits a high dipole moment and shows partial miscibility with a couple of common molecular liquids, typically connected with the appearance of upper critical points. Acetonitrile allows for the study of molecular interactions influenced by a dipole moment without the appearance of hydrogen bonds. The present work contributes to the open discussion, if acetonitrile – alkane mixtures might be suitable as reference systems for the verification of experimental procedures for the determination of liquid-liquid phase equilibria. The systems studied so far show limited miscibility with upper critical solution temperatures (UCSTs), they show variations from an asymmetric shape to an almost symmetrical one. The UCST decreases with decreasing length of the alkyl-chains of the alkane. Both classes of systems show the same universal critical behavior. The variations of the parameters are mainly determined by the size of the alkyl-chains. A simple determination of the free enthalpies on basis of a Flory-Huggins like approach allows for a description and partially a prediction of UCSTs of the different systems. As the temperature range covered by these studies lead to an appreciable change of vapor pressure during the LLE determination the use of mixtures of ethyl ammonium nitrate and the normal alcohols - octanol or heptanol – are discussed as they can be regarded as real isobaric LLE.

Anwendung und Validierung von DeSCAM für die Charakterisierung von metallischen Oxidschichten von 1.4571

Eva Mühlegger, Kai Langenbach

TU Dortmund, Fluidverfahrenstechnik

Der thermodynamische Kontaktwinkel ist nach Young für glatte Oberflächen definiert als eine von der Oberflächenspannung zwischen den Fluiden und Oberflächenenergien zwischen Feststoff und Fluiden abhängige Größe. Daraus lässt sich schließen, dass durch eine Messung des Kontaktwinkels Oberflächenenergien experimentell zugänglich erscheinen. Der kritische Punkt dabei ist allerdings bisher die Messung selbst, da sie in der Literatur nur mit großen Messabweichungen, von bis zu 10° möglich ist. Das liegt an der Sensitivität des Kontaktwinkels, da dieser, statt den chemischen Eigenschaften des Substrates selbst, die der Adsorbatschicht, welche auf jeder technischen Oberfläche vorhanden ist, widerspiegelt. Mit dem von uns entwickelten Reinigungs- und Messprotokoll, Desorbed Surface Contact Angle Measurement, DeSCAM, lässt sich durch Verwendung von Gasen als Reinigungsmitteln dieser starke Einfluss der Adsorbatschicht verringern und eine zuvor durchgeführt systematische Verunreinigung der Probe mit Lösungsmitteln führt nach Durchführung von DeSCAM dennoch zum selben Kontaktwinkelergebnis.

In diesem Beitrag wird diese Methode nun auch für Kreuzversuche angewendet, d.h., das Messgas und das Reinigungsgas sind nicht mehr ident. Dadurch wird gezeigt, dass die Methode zu einer Messung des Kontaktwinkels auf dem eigentlichen Substrat führt und nicht nur zu einer anderen Adsorbatschicht.

Weiters können aufgrund der viel geringeren Streuung von nur $1-2^\circ$ mithilfe von DeSCAM auch unterschiedliche Oxidschichten von metallischen Proben durch die Kontaktwinkelmessung analysiert werden. Wird 1.4571 (Edelstahl) verschiedenen Temperaturen in oxidierender Umgebung ausgesetzt, ändert sich die Zusammensetzung der Oberfläche. Die Änderung des Kontaktwinkels durch die Änderung der Oxidschicht wird auf diese Oberflächenänderung des Substrates zurückgeführt. Die Materialhistorie kann also durch eine Kontaktwinkelmessung mit dem neuen Protokoll bestimmt werden.

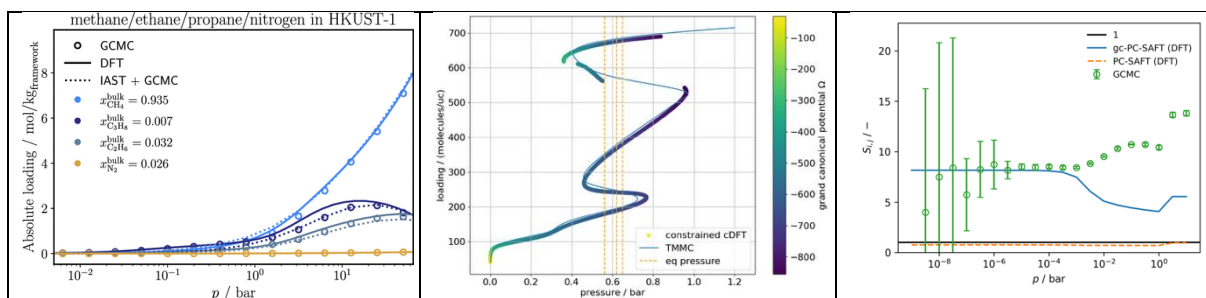
Komplexe Strukturen, komplexe Moleküle: Adsorptionsvorhersage mittels 3D-klassischer Dichtefunktionaltheorie

Tiong Wei Teh, N. Thiele, F. Bender, N. Hansen, J. Groß, R. Stierle

Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart

Adsorptionsverfahren eignen sich besonders für Stofftrennungen in der Gasphase, doch die Vielzahl möglicher Adsorbentien – Zeolithe, COFs, MOFs – übersteigt experimentelle Screening-Kapazitäten. Die dreidimensionale klassische Dichtefunktionaltheorie (3D-cDFT) liefert Adsorptionsvorhersagen mit einer Genauigkeit vergleichbar zu Molekularsimulationen bei einem Bruchteil der Rechenzeit, wie bereits für sphärische und schwach polare Moleküle in kationischen Zeolithen [1,2] sowie Wasserstoff unter Berücksichtigung von Quanteneffekten gezeigt wurde [3].

Wir präsentieren Erweiterungen unserer 3D-cDFT-Modelle auf komplexere Moleküle und Wechselwirkungen: (1) Mehrkomponentenadsorption in MOFs [4], (2) Adsorptionshysterese durch meta- und instabile Gleichgewichtszustände, und (3) Adsorptions- sowie Selektivitätsvorhersage von Alkan-Kettenmolekülen und -Isomeren in Zeolithen. Als Beispiel zeigen wir wie eine parallelisierte GPU-Implementierung [5] eine Hochdurchsatz-Screening-Studie zur Wasserstoffspeicherung dabei effizient skalierbar macht.



Adsorptionsvorhersagen der 3D-cDFT im Vergleich zu Molekularsimulationen: (links) quaternäre Mischungsadsorption in MOFs, (mitte) meta- und instabiler Bereich der Argon-Adsorption und (rechts) n-Butan/Isobutan-Selektivität in Zeolithen.

Referenzen

- [1] Teh, T. W. et al. (2025). *Molecular Physics*, 123 (21–22), e2471510.
- [2] Teh, T. W. et al. (2025). *The Journal of Physical Chemistry B*, 129 (48), 12551-12563.
- [3] Thiele, N. et al. (2025). *International Journal of Hydrogen Energy*, 184, 151562.
- [4] Thiele, N. et al. (2026). *The Journal of Physical Chemistry B*, 130 (7), 2299-2313.
- [5] Stierle, R. et al. (2024). *Chemical Engineering Science*, 298, 120380.

Modellierung interphasiger Stofftransportphänomene unter Berücksichtigung realer Grenzflächenprofile

Fabian Eloi Brettschneider-Lazaro, Matthias Singer, Tim Zeiner

KIT, Institut für thermische Verfahrenstechnik, Karlsruhe/Deutschland

Der Stofftransport in dispersen Flüssig-Flüssig-Systemen wird nicht allein durch die verfügbare Phasengrenzfläche bestimmt, sondern maßgeblich durch die lokalen thermodynamischen Bedingungen innerhalb der Grenzfläche [1,2]. Klassische Modellansätze behandeln die Phasengrenze häufig als scharfe, dimensionslose Diskontinuität und können dadurch Grenzflächenanreicherung, endliche Grenzflächendicken sowie daraus resultierende stofftransport- und oberflächenspannungsgetriebene Effekte nur eingeschränkt abbilden.

In diesem Beitrag wird ein thermodynamisch konsistenter Modellierungsansatz zur Beschreibung interphasiger Stofftransportphänomene in binären und ternären Flüssig-Flüssig-Systemen vorgestellt. Die Grundlage bildet die Dichtegradiententheorie (DGT) [3,4], gekoppelt mit dem NRTL Modell [5] zur Beschreibung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts. Dadurch werden reale Konzentrationsprofile über die diffuse Grenzfläche sowie komponentenspezifische Anreicherungen zugänglich. Der Stofftransport wird über Gradienten des chemischen Potentials formuliert, sodass die thermodynamische Beschreibung direkt mit der dynamischen Transportmodellierung verknüpft wird. Ausgehend von eindimensionalen Modellformulierungen für diffusionsdominierte Systeme wird der Ansatz auf gekrümmte Grenzflächen und disperse Tropfen erweitert. Durch die Kopplung in einem DGT/Navier-Stokes Modellrahmen [6] können zusätzlich advective Beiträge und Grenzflächenverformung berücksichtigt werden.

Der vorgestellte Ansatz ermöglicht eine mechanistische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Grenzflächenstruktur, lokaler Anreicherung und transientem Stofftransport. Darauf aufbauend wird eine sukzessive Modellhierarchie entwickelt, die von eindimensionalen diffusionsdominierten Grenzflächenprofilen über gekrümmte Tropfengeometrien bis hin zu dreidimensionalen Beschreibungen komplexer, grenzflächengetriebener Transportphänomene reicht. Damit werden Ansätze geschaffen, um neben dem rein diffusiven Stoffübergang auch Marangoni-Konvektion, lokale Grenzflächeninstabilitäten und eruptive Transportereignisse thermodynamisch konsistent zu beschreiben und perspektivisch prädiktiv abzubilden.

[1] R. Nagl, P. Zimmermann, T. Zeiner, J. Chem. Eng. Data 65 (2019) 328-336.

[2] M. Wegener, A.R. Paschedag, M. Kraume, Int. J. heat and mass transfer, 52 (2009) 2673-2677.

[3] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28 (1958) 258-267.

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

[5] H. Renon, J.M. Prausnitz, AIChE J. 14 (1968) 135-144.

[6] M. Singer, P. Zimmermann, T. Zeiner, (2025). Fluid Phase Equilibria 598 (2025) 114504.

Accurate Determination of Liquid Viscosity and Interfacial Tension in the Presence of Line-Broadening by Surface Light Scattering

Pedro S. Martínez-González, Johannes Knorr, Andreas P. Fröba

*Institute of Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP),
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Paul-Gordan-Straße 8,
91052 Erlangen, Germany*

The use of small scattering angles in surface light scattering (SLS) experiments resulting in small wave vectors of probed surface fluctuations is of particular interest, as it results in larger signal amplitudes and, thus, reduced measurement times and an extension of the range of fluids that can be studied with respect to their liquid viscosity and interfacial tension. At small wave vectors, however, line-broadening effects are present and might influence the accuracy of the SLS method, typically resulting in an overestimation of viscosity and an underestimation of interfacial tension. In this study, experimental and theoretical measures are presented, which should allow within thermophysical property research – for the first time to best of our knowledge – for an accurate and simultaneous determination of both liquid viscosity and interfacial tension in the presence of line-broadening effects. To reduce and account for line-broadening effects, two major optimizations are carried out on the apparatus. First, an active beam-stabilization system locks the relative position between the incident beam and the liquid interface, mitigating wave vector spread from macroscopic sample fluctuations. Second, a profiler is used to analyze and optimize the shape of the laser beam at the fluid interface. In connection with theoretical considerations, a Monte Carlo-based data evaluation strategy is proposed which allows for a decomposition of superimposed signals in the presence of line-broadening effects. For water and toluene, the experimental and theoretical measures are demonstrated through a systematic investigation of surface fluctuations present at a vapor-liquid interface under saturation conditions over a wide range of temperatures and wave vectors. These conditions include regimes which are affected and unaffected by line-broadening effects. For the latter, liquid viscosity and interfacial tension data could extend the database for toluene and water available in literature. Altogether, it is shown that the advancement of the SLS experiment in combination with the Monte Carlo-based evaluation strategy establishes a powerful tool for a fast and accurate determination of thermophysical properties, which might pave the way for a future real-time processing of SLS signals.

Energiewandlung gesättigter Fluide in einer Mehrphasenpumpe

Oliver Obst, Andrea Luke

Technische Thermodynamik, Universität Kassel

In der Energiewende gewinnt CO₂ als Arbeitsmedium für sog. klimafreundliche Prozesse zunehmend an Bedeutung. Während konventionelle Fördermethoden eine Trennung der Phasen erfordern, ermöglichen Mehrphasen-Schraubenspindelpumpen als rotierende Verdrängermaschinen die Förderung mehrphasiger Gemische mit Gasanteilen von 90 % und kurzzeitig 100 %. Diese Pumpen bestehen aus achsparallel angeordneten, miteinander kämmenden Spindeln, welche in Kombination mit dem Gehäuse eine Reihe von geschlossenen Kammern bilden, die durch die Drehbewegung der Spindeln von der Einlass- zur Auslassseite geschoben werden. Im Falle einer degressiven Spindelsteigung wird das Kammervolumen in Richtung Druckseite kontinuierlich kleiner. Die Möglichkeit der zweiphasigen Förderung bietet wesentliche Vorteile hinsichtlich Effizienz und Komplexität der Anlagen. Zur quantitativen Bewertung des Einsparpotentials durch den Einsatz von Mehrphasenpumpen wird ein Berechnungsprogramm erstellt, welches die Temperatur und die Phasenverteilung des Flüssig-Gas-Gemisches vor, während und nach der Druckerhöhung bestimmt. Dabei wird der Phasenwechsel und die Keimbildung sowohl in den Kammern als auch in den Spalten berücksichtigt. Ziel ist es, die erforderliche Leistung für die Druckerhöhung in Abhängigkeit von Volumenstrom, Phasenverteilung, Fluideigenschaften, Drehzahl zu berechnen.

Die berechneten Ergebnisse werden mit experimentellen Daten zur Förderung von Propylen und Propan im Nassdampfgebiet (im gesättigten Zustand) und von dem Gemisch Öl/CO₂ in einer Mehrphasenpumpe verglichen. Der Vergleich zur Simulation liefert wertvolle Rückschlüsse zur Belastbarkeit des Modells und wird auf CO₂ im Nassdampfgebiet übertragen. Die Veränderung der Phasenverteilung in den Kammern durch die Druckerhöhung und in den Spalten durch die Druckverringerung bzw. Dissipation wird anhand von Ergebnissen an einem transparenten Pumpenmodell mit einem neuartigen Multi-Signal Fernfeldmikroskop analysiert

**Kombination kalorimetrischer Methoden zur thermodynamischen
Untersuchung flüssiger organischer Wasserstoffträger**

Riko Siewert^{1,2}

¹ Universität Rostock, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Deutschland

² Universität Rostock, Kompetenzzentrum °CALOR, Department Life, Light & Matter

Die Eignung flüssiger organischer Wasserstoffträger wird nicht nur durch ihre Reaktionsenergetik, sondern auch durch ihr Phasenverhalten unter praxisrelevanten Bedingungen bestimmt. Während günstige Reaktionsenthalpien eine wesentliche Voraussetzung für eine effiziente Wasserstoffspeicherung und -freisetzung darstellen, kann das Auftreten fester Phasen die technische Anwendbarkeit erheblich einschränken. In diesem Zusammenhang bietet die Kombination aus Verbrennungskalorimetrie und Differenzkalorimetrie (DSC) eine leistungsfähige experimentelle Grundlage für die thermodynamische Charakterisierung von LOHC-Systemen.

Die Verbrennungskalorimetrie wird zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der relevanten Verbindungen eingesetzt. Auf dieser Basis lassen sich die Reaktionsenthalpien der Hydrierung und Dehydrierung ableiten, was eine energetische Bewertung potenzieller Wasserstoffspeichersysteme ermöglicht. Gleichzeitig wird die Differenzkalorimetrie verwendet, um Phasenübergänge zu identifizieren und Probleme im Zusammenhang mit festen Phasen zu erkennen, wie beispielsweise hohe Schmelztemperaturen oder die Bildung fester Phasen in technisch relevanten Zusammensetzungsbereichen. Dieser Aspekt ist insbesondere für LOHC-Systeme von Bedeutung, bei denen während des Betriebs feste Nebenprodukte entstehen, sowie für Verbindungen, die bereits im entladenen Zustand fest sind.

Ein vielversprechender Ansatz zur Überwindung dieser Einschränkungen ist die Herstellung von Mischungen mit erniedrigten Schmelztemperaturen. Mithilfe der DSC können geeignete Mischungsverhältnisse identifiziert und eutektische Zusammensetzungen detektiert werden, in denen der flüssige Zustand erhalten bleibt. Auf diese Weise verknüpft die kombinierte Anwendung von Verbrennungskalorimetrie und DSC die energetische Bewertung mit der Optimierung des Phasenverhaltens und unterstützt die Entwicklung technisch realisierbarer Wasserstoffspeichermaterialien.

Experimentelle Untersuchung der zeitabhängigen Belade- und Speicherphase einer Carnot-Batterie mit Arbeitsfluid-Gemischen

Simon Schmeing, Burak Atakan

Universität Duisburg-Essen, Thermodynamik, EMPI, 47057 Duisburg, Deutschland

Zeotrope Arbeitsfluidgemische werden in Rankine-basierten Carnot-Batterien häufig mit sensiblen Wärmespeichern kombiniert, um die Exergieverluste durch eine verbesserte Temperaturanpassung zu reduzieren. Darüber hinaus wird die Effizienz von Carnot-Batterien durch dynamische Anfahrvorgänge beeinflusst. Sowohl der Einsatz von Gemischen als auch der transiente Betrieb stellen hohe Anforderungen an die Modellierung. Gleichzeitig sind experimentelle Daten zur Validierung detaillierter, insbesondere dynamischer Carnot-Batterie-Modelle, bislang nur begrenzt verfügbar.

Diese Forschungslücke wird mit einem Versuchsstand im Labormaßstab adressiert, bestehend aus einer Wärmepumpe (3 kW_{el}), die mit einem sensiblen Energiespeicher gekoppelt ist. Untersucht werden binäre Kohlenwasserstoffgemische mit Fokus auf Propan und Pentan. Der Speicher ist als Zweitankspeicher ausgeführt und fasst 300 L Wasser bei Umgebungsdruck. Dadurch sind die Speichertemperaturen auf unter 100 °C begrenzt.

Für den Wärmepumpenprozess werden stationäre Experimente mit systematischer Variation der Gemischzusammensetzung und der Speichertemperatur durchgeführt sowie energetisch und exergetisch analysiert. Für ausgewählte Betriebspunkte wird zusätzlich das Anfahrverhalten untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Vernachlässigung des Anfahrvorgangs zu einer Überschätzung der Leistungszahl führt: Bei einer Betriebsdauer von 1 h liegt der zeitintegrierte COP etwa 6 % unter dem stationären COP. Mit zunehmender Betriebsdauer nimmt diese Abweichung ab.

Der Speicher wird anhand räumlich und zeitlich aufgelöster Temperaturmessungen im heißen Tank untersucht und mit Modellergebnissen verglichen. Die Temperaturschichtung wird charakterisiert und zeigt – im Gegensatz zu vereinfachenden Annahmen – eine deutliche Schichtung. Darüber hinaus werden die Belade- und Entlade-Verluste des Speichers über die Exergie des ein- und ausgespeicherten Fluids quantifiziert. Die gewonnenen experimentellen Daten bilden eine fundierte Grundlage zur Validierung dynamischer Carnot-Batterie-Modelle.

**Datenassimilation bei Verbrennungsprozessen –
Entwicklung von experimentellen Plattformen und Algorithmen**

A. Fenk^{1,2}, A. Desai¹, E. Pütz¹, S. Will^{1,2}, F. Bauer^{1,2}

¹*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT), Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg (FAU)*

²*Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT), FAU*

Sowohl Experimente als auch Simulationen spielen eine wichtige Rolle in der Erforschung von reaktiven Strömungen wie Verbrennungsprozessen. Beide haben spezifische Vor- und Nachteile. Datenassimilation (DA) kombiniert beide Ansätze und ermöglicht so z. B. die Bestimmung unbekannter Randbedingungen oder nicht beobachteter Feldgrößen auf Basis weniger Stützmessungen. Die Anwendung auf Verbrennungsprozesse ist in mehrerlei Hinsicht komplex. Zu nennen sind unter anderem Zeitabhängigkeit, Strömungsregime und eine komplexe zugrunde liegende Chemie.

Diese Arbeit befasst sich mit einem Ansatz diese Komplexitäts-„dimensionen“ zu separieren und schrittweise für DA-Algorithmen zugänglich zu machen. Dazu werden mehrere kanonischen Flammen für eine effiziente Datenerhebung mit einem einzigen, eigens entwickelten modularen Brenner realisiert. Zu diesen Flammen zählen vorgemischte laminare Flachflammen, vorgemischte laminare Kegelflammen, laminare Diffusionsflammen sowie vorgemischte turbulente Flammen. Die Auswahl zielt auf einfache Fälle, die gemeinsam möglichst viele Mechanismen abbilden. Ein Wechsel zwischen den Untersuchungsobjekten erfordert jeweils nur minimale Änderungen am messtechnischen Aufbau. Die eingesetzten Diagnostiken umfassen aktive (Laserinduzierte Fluoreszenz) und passive (Chemilumineszenz und Infrarot) Bildgebung, sowie spektroskopische Methoden (Emissionsspektroskopie). Es werden damit Daten zu Intermediaten und Produkten mit sich jeweils komplementierender Auflösung in zeitlicher, spektraler und räumlicher Dimension erhoben.

Als Beispiel für ein einfaches DA-Verfahren wird unter anderem die Anwendung eines „Optimal-Sensor Placement“-Algorithmus auf experimentelle Daten gezeigt.

COGNAC – Local Composition Graph Neural Network for Activity Coefficient Prediction

M. Hoffmann, N. Hayer, H. Hasse, F. Jirasek

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

For many years, the two dominant predictive frameworks for activity coefficients in multi-component mixtures have been group-contribution (GC) methods from the UNIFAC [1] family and quantum-chemistry-based (QC) methods like COSMO-RS [2]. Recently, machine learning (ML) methods have become a promising alternative to these classical methods [3], enabling higher accuracy than GC or QC methods but often lacking physical interpretability or failing to meet thermodynamic consistency criteria.

In this work, we present COGNAC, a novel graph neural network (GNN) that combines ideas from GC and QC methods into a hybrid ML model to predict activity coefficients in any multi-component mixture solely from molecular structures represented as SMILES. The model follows the GC approach to compute combinatorial and residual contributions to the excess Gibbs energy, but without relying on predefined groups. Instead, COGNAC directly operates on the molecular graph and learns informative representations for each atom. For the combinatorial part, we use the Staverman-Guggenheim expression and predict atom-level volume and surface area parameters directly from learned atom representations using a GNN, which is regularized in the training with COSMO cavity volumes and surface areas from the CHAOS [3] database to ensure a physical basis for the learned geometries. For the residual part, atom-wise interaction parameters are dynamically learned by a GNN, thereby explicitly accounting for the chemical environment of atoms when predicting binary interactions.

COGNAC is trained on an extensive dataset for vapor-liquid and liquid-liquid equilibria, excess enthalpies, and activity coefficients at infinite dilution in binary mixtures from the Dortmund Data Bank. However, given its architecture, the model naturally generalizes to multi-component mixtures. We demonstrate that COGNAC achieves unprecedented prediction accuracy, outperforming all benchmarks, including mod. UNIFAC and HANNA [5]. Furthermore, the new hybrid model retains thermodynamic consistency and physical interpretability by construction and enables data-driven assessment of, e.g., the most relevant pair interactions in mixtures, thereby bridging the gap between the physical rigor of classical thermodynamic models and the flexibility of modern ML.

[1] A. Fredenslund et al. AIChE Journal, 21 (1975) 1086-1099.

[2] A. Klamt and F. Eckert Fluid Phase Equilibr., 172 (2000) 43-72.

[3] F. Jirasek and H. Hasse Fluid Phase Equilibr. 549 (2021) 113206.

[4] Gond et al. J. Chem. Inf. Model., 66 (2026) 3969-3975.

[5] Hoffmann et al. Nat. Commun., 17 (2026) 3485.

Interfacial Tension in Multiphase Systems Based on *n*-Hexadecane, 1-Octanol and Carbon Dioxide Using Theoretical and Experimental Methods

Neda Sanchouli¹, Ziwen Zhai¹, Rolf Stierle², Andreas P. Fröba³, Joachim Groß²,
Thomas M. Koller¹

¹*Institute of Thermodynamics, Technische Universität Braunschweig (TUBS)*

²*Institute of Thermodynamics and Thermal Process Engineering, University of
Stuttgart*

³*Institute of Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP),
FAU*

Mixtures containing organic solvents and carbon dioxide (CO₂) are of relevance in various fields of process engineering such as catalysis and separation technology. In these processes, the interfacial tension s is an important thermophysical property as it affects, e.g., wetting and the mass transfer across interfaces. The addition of alcohols can reduce the interfacial tension s and increase the solubilities in mixtures with organic solvents and CO₂, referring to the so-called moderating effects of the alcohols. For CO₂-based mixtures containing *n*-alkanes and/or alcohols, studies on s are relatively scarce, in particular at elevated pressures, where vapor-liquid-liquid (VLL) and liquid-liquid (LL) equilibria can be found. Under such conditions characterized by very small values for s and similar densities of the two coexisting liquid phases, theoretical and experimental investigations of s are very challenging.

The main objective of the present contribution is to investigate the interfacial tension in multiphase systems based on *n*-hexadecane, 1-octanol, and CO₂ theoretically and experimentally. For the first time, surface light scattering (SLS) is applied at macroscopic thermodynamic equilibrium to determine s simultaneously with viscosities at vapor-liquid, VLL, and LL equilibria at pressures up to 20 MPa down to vanishing s . The experimental s data from (298.15 to 338.15) K allow to check the predictive performance of equilibrium molecular dynamics (EMD) simulations and density functional theory (DFT) calculations. First, the results will be shown and discussed for the underlying binary subsystems containing CO₂ and *n*-hexadecane or 1-octanol. This information serves as a reference to analyze the moderating effects of alcohols on s by studying the ternary system consisting of *n*-hexadecane, 1-octanol, and CO₂.

Metastabile Zustände bei der Quellung von Hydrogelen

Eric Bahne, Sabine Enders

KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe

Vernetzte hydrophile Polymere quellen in Abhängigkeit der Temperatur in einem polaren Lösemittel, wobei die Quellgrade durch gravimetrische Methoden experimentell zugänglich sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht müssen die gemessenen Quellgrade wegunabhängig sein. Bei der Quellung von Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM) in einer Ethanol-Wasser Mischung wurde von Hüther et al. [1] experimentell eine Wegabhängigkeit festgestellt. Dieser Effekt konnte von Althans [2] experimentell bestätigt werden. Dieser Zustand kann als metastabiler Zustand interpretiert werden.

In diesem Beitrag wird die These verfolgt, ob dieser metastabile Zustand mit dem Glasübergang verbunden ist.

Für die Berechnung der Glasübergangstemperatur wird die sogenannte Generalized entropy Theory (GET), original von Dudowicz et al. [3] entwickelt, eingesetzt. In Mischungen können die Konzentrationsfluktuationen durch den Kirkwood-Buff Formalismus in Kombination mit einer Zustandsgleichung berücksichtigt werden [4]. In diesem Beitrag wird die Sanchez-Lacombe Gittertheorie [5] angewendet. Zunächst werden die Reinstoffparameter Sanchez-Lacombe Gittertheorie für unvernetztes PNIPAM anhand von PVT-Daten aus der Literatur bestimmt. Die Anwesenheit von Wasser senkt die Glas temperatur von unvernetzten PNIPAM signifikant ab. Die Vernetzung von PNIPAM wird durch ein geeignetes Netzwerkmodell berücksichtigt. Dieses Modell wird anhand experimenteller Quellgrade [2] validiert. Mittels der GET und dem Modell für das vernetzte Polymere können dann die Konzentrationsfluktuationen und der Einfluss von Wasser auf die Glasbildung des vernetzten Polymers modelliert werden. Im letzten Schritt kann dann der Einfluss der Lösemittelzusammensetzung auf die Glasbildung theoretisch untersucht werden.

[1] A. Hüther, X. Xu, G. Maurer, Fluid Phase Equilibria 219 (2004) 231-244.

[2] D. Althans, Dissertation, KIT, 2020.

[3] J. Dudowicz, K.F. Freed, J.F. Douglas, J. Chem. Phys. 124 (2006) 64901.

[4] J. Dudowicz, J.F. Douglas, K.F. Freed, J. Chem. Phys. 140 (2104) 244905.

[5] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, Macromolecules 11 (1978) 1156-1161.

Evaluation of Gas Solubility in an Aqueous DES Mixture Using Molecular Simulation

Tiong Wei Teh¹, Samir Darouich¹, Marcelle Spera¹, Jürgen Pleiss², Niels Hansen¹

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

²*Institute of Biochemistry, University of Stuttgart*

Deep eutectic solvents (DESs) have emerged as promising alternatives to conventional solvents for sustainable chemical and biotechnological processes owing to their low volatility, tunable physicochemical properties, and facile preparation. However, oxygen availability often limits the performance of aerobic biocatalytic processes, while carbon dioxide availability may limit the conversion of enzymatic carboxylation reactions. The experimental determination of gas solubilities in DES-containing aqueous mixtures is labor-intensive and challenging across the wide range of relevant solvent compositions and operating conditions and often leads to conflicting results. In the present work we extended earlier work [1] and performed extensive molecular dynamics free energy simulations to calculate the solubility of oxygen and carbon dioxide in aqueous mixtures of the prototypical DES choline chloride:glycerol (1:2) as function of pressure, temperature and water mole fraction. The simulation results suggest a simple analytic relation of the composition dependence with the possibility to extrapolate to other temperatures and pressures, allowing for an efficient combination of molecular simulations with a few experimental measurements to estimate gas solubilities over a wide range of conditions.

[1] M. B. M. Spera, S. Darouich, J. Pleiss, N. Hansen, *Fluid Phase Equilib.* 592 (2025) 114324.

Reproducibility in Computational Science: From Molecular Simulations to AI Agents

M. Brandl^{1,2}, J. Lenhard^{1, 2}

¹*Philosophy in Science and Engineering, RPTU Kaiserslautern*

²*Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern*

The classical concept of reproducibility has its roots in experimental science: a sufficiently detailed account of design and procedure should, in principle, enable other competent scientists to replicate an experiment in their own laboratories. The researcher's command of specialised technical writing — both in producing and critically interpreting it — is therefore central. But reproducibility is not confined to laboratory experiments; it is equally a concern for computer-based simulations. Can a simulation be described in enough detail that others can reproduce it? In a case study on molecular simulations in thermodynamics, Schappals et al. [1] arrive at a sobering negative answer, with much of the difficulty rooted in the complexity of software environments and packaging. As a remedy, Cummings et al. [2] propose reducing this complexity by committing the community to a common framework. Yet it is doubtful whether such a proposal can succeed, or is even desirable, since it would foreclose the methodological plurality that drives the field. In machine learning the situation is sharper still: describing what happens in prose is no longer realistic, given the sheer length such a text would require. Making code and parameters openly available appears to be the only viable path.

Taking these examples from thermodynamics as our point of departure, we discuss concepts for achieving reproducibility in computational science, including also two far-reaching proposals: Jon Claerbout's vision of a new form of scientific publication that fuses text and code [3], and David Donoho's account of the "best practices" in machine learning that he sees as enabling "frictionless reproducibility" [4]. We close with a question that cuts across all of this: how might AI agents, capable of processing text and code alike, reshape the landscape of scientific reproducibility?

[1] Schappals, M., Mecklenfeld, A. et al. (2017). Round Robin Study: Molecular Simulation of Thermodynamic Properties from Models with Internal Degrees of Freedom. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(9), 4270-4280.

[2] Cummings, P. T., McCabe, C. et al. (2021). Open-source molecular modeling software in chemical engineering focusing on the Molecular Simulation Design Framework. *AIChE Journal*, 67(3), 18.

[3] Schwab, M., Karrenbach, M., & Claerbout, J. (2000). Making scientific computations reproducible. *Computing in Science & Engineering*, 2(6), 61-67.

Advanced Matrix and Tensor Completion for Predicting Thermophysical Properties of Mixtures

*Zeno Romero, Maximilian Kohns, Kerstin Münnemann, Hans Hasse, Fabian Jirasek
Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern*

Reliable mixture-property data are essential for the design, modeling, and optimization of chemical processes, but remain scarce due to the large number of relevant mixtures and the high experimental effort of measurements. Recent work has shown that matrix and tensor completion methods (MCMs and TCMs) offer a promising approach to predicting mixture properties by exploiting the fact that data for binary mixtures can be organized into matrices, where rows and columns represent the substances and cells contain their respective properties [1,2]. In this work, we present the latest advancements in this field by introducing a new hybrid MCM to predict activity coefficients in aqueous electrolyte solutions and a new hybrid TCM to temperature-dependent predict diffusion coefficients at infinite dilution.

The hybrid MCM is based on the Bromley model [3], which describes activities in electrolyte systems using one electrolyte-specific adjustable parameter. Arranging these parameters in a cation-anion matrix enables the prediction of Bromley parameters for previously unstudied electrolytes by an MCM, thereby substantially extending the applicability of the Bromley model while retaining its physical interpretability. In the hybrid TCM for predicting temperature-dependent diffusion coefficients at infinite dilution, we exploit the fact that the data can be arranged into a sparse solute-solvent-temperature tensor. Predictions from the semi-empirical SEGWE model [4] are used as prior knowledge during training. The hybrid TCM was trained only on isothermal datasets, and the temperature-dependent results were correlated to enable predictions over a wide, continuous temperature range. Its prediction accuracy is clearly superior to that of established models [5] and is further improved by targeted measurements carried out in this work, which were planned using active learning strategies. Overall, the results demonstrate that hybrid matrix and tensor completion provide a flexible framework for data-efficient prediction of both thermodynamic and transport properties of mixtures.

- [1] F. Jirasek, R. A. S. Alves, J. Damay, R. A. Vandermeulen, R. Bamler, M. Bortz, S. Mandt, M. Kloft, H. Hasse, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 981-985.
- [2] O. Großmann, D. Bellaire, N. Hayer, F. Jirasek, H. Hasse, *Digital Discovery* 6 (2022) 886-897.
- [3] L. A. Bromley, *AIChE J.* 19 (1973) 313-320.
- [4] R. Evans, G. Dal Poggetto, M. Nilsson, G. A. Morris, *Anal. Chem.* 90 (2018), 3987–3994.
- [5] Z. Romero, K. Münnemann, H. Hasse, F. Jirasek, *arXiv preprint* (2026), DOI: 10.48550/ARXIV.2602.23142.

Stoffdaten und Modellierung

1. Z. Romero, I. Bezverkhy, J.M. Simon, H. Hasse, F. Jirasek, RPTU, Prediction of Gas Adsorption Isotherms with Machine Learning
2. M. Sprick, G. Rabe, Universität Braunschweig, Entwicklung eines molekularen Modells für Metallorganische Wirkstoffkandidaten zur Vorhersage von Freien Solvatisierungsenergien
3. J. Wenzel, F. Jirasek, S. Ruzika, H. Hasse, RPTU, Topology of Pareto Sets in Thermodynamic Modeling
4. J. Rarey, Rareytec Co., Ltd., Aufbau eines Stoffdatenlabors mit besonderem Fokus auf anlagennahe Daten fuer die Prozessauslegung
5. P. Zittlau, S. Roos, H. Hasse, F. Jirasek, RPTU, Influence of Local Data Heterogeneity on Federated Thermodynamic Model Training
6. F. Bender, T.W. Teh, N. Thiele, A. Reimer, G. Bauer, R. Stierle, J. Groß, Universität Stuttgart, JAX cDFT: The Python Library for GPU-Accelerated Classical Density Functional Theory
7. D. Fröschl, J. Burger, TUM, Thermodynamic modeling and multi-objective optimization of direct air capture processes with electrochemical pH-swing
8. R. Loubet, S. Fellenz, B. Schmid, H. Leitte, F. Jirasek, H. Hasse, RPTU, Using Large Language Models for Search, Extraction and Curation of Thermodynamic Data
9. A. Großmann, S. Enders, KIT, Modellierung des Einflusses von Verzweigungen auf die Phasen- und Oberflächeneigenschaften
10. D. Alt, J. Staubach, H. Hasse, S. Stephan, RPTU, Density of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers at Pressures up to 120 MPa: Measurements and Equation of State Modeling
11. A. Busch, W. Tegethoff, T.M. Koller, TU Braunschweig, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte für relevante Materialien in Lithium-Ionen-Batteriezellen: Recherche und Anwendung auf das Betriebsverhalten
12. R. Stierle, Universität Stuttgart, Helmholtzenergiefunktional für weich-repulsive Paarpotentiale
13. Z. Zhang, E. Mudimu, M. Papusha, F. Solbach, K. Leonhard, RWTH, Analyse reaktiver MD-Simulationen mit maschinell gelernten Potenzialen mit dem ChemTraYzer

Posterprogramm

14. H. Mennecke, N. Hayer, H. Hasse, F. Jirasek, RPTU, A Systematic Analysis of Machine-Learning-Enhanced UNIFAC
15. I. Nitzke, S. Stephan, J. Vrabec, Universität Magdeburg, Three-Body Interactions in the Extended Critical Region
16. J. Schöne, L. Kollmer, R. Span, E.W. Lemmon, M. Thol, RUB, Eine Fundamentalgleichung für die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Triethylenglycol
17. A. Reimer, J. Gross, A. Galindo, Universität Stuttgart, Klassische Elektrolyttheorien für komplexe Ionen: Benchmark basierend auf Molekularsimulationen
18. B. Farhadi Jahromi, R.Span, RUB, Entwicklung von Festphasenzustandsgleichungen Basierend auf Synthetischen Referenzdaten aus Molekulardynamischen Simulationen
19. J. Heiß, B. Kunstmann, J. Arweiler, M. Kohns, F. Jirasek, RPTU, Teaching Thermodynamics with Slushies
20. J. Otárola-Sepúlveda, M. Minceva, TUM, Prediction of simultaneous chemical and phase equilibria by combining openCOSMO-RS with the convex envelope method
21. S. Trespi, G. Sadowski, TU Dortmund, Modellierung der Permeabilität pharmazeutischer Wirkstoffe
22. R. Rees, S. Enders, KIT, Verteilung von Ionen zwischen wässrigen Salzlösungen und Wasserdampf
23. S. Schmitt, H. Hasse, F. Jirasek, RPTU, Hybrid Models for Thermodynamic Property Prediction in Julia
24. Sabozin, N.M. Plentz, M. Thol, RUB, Modellierung der Viskosität von Squalan und Squalan-CO₂-Gemischen mittels Residual Entropy Scaling
25. T.W. Teh, R. Seher, N. Hansen, Universität Stuttgart, Einfluss tief eutektischer Lösungsmittel auf die Struktur und Dynamik der Unspezifischen Peroxygenase

Gase und Gasmischungen

26. L. Soba, R. Span, RUB, Dichtemessungen für normal-Wasserstoff bei Temperaturen von (253 bis 393) K und Drücken bis 20 MPa

Posterprogramm

27. T. Klein, L. Schönauer, C.J. Kankanamge, M.H. Rausch, J. P. M. Trusler, W.A. Wakeham, M. Richter, A.P. Fröba, FAU, Thermophysical Properties of Binary Mixtures of Refrigerants and Refrigeration-Oil Surrogates

28. H. Waßmuth, S. Heinke, J. Hielscher, W. Tegethoff, T.M. Koller, J. Köhler, TU Braunschweig, Gestaltung von Tankstellensystemen für gasförmigen Wasserstoff: Vorkühlung und Wärmerückgewinnung mit Kältemittelgemischen

29. E. Ortmann, K. Müller, Universität Rostock, Thermodynamische Modellierung von NH_3 -Leckageszenarien beim Bunkern: Vergleich mit CFD-Simulationen

30. C. Sulberg, R. Span, M. Wolf, RUB, Messung und Modellierung von Wassertaupunkten in Wasserstoff und in mit Wasserstoff angereicherten Erdgasen

31. C. Rachow, J. Hesse, M. Richter, Universität Hannover, Regelung einer $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Kompressionswärmepumpe mit Lösungskreislauf: MPC versus PID

32. A. Duffek, P. Marienhagen, P. Neumann, K. Meier, Universität der Bundeswehr, Hamburg, Berechnung der Oberflächenspannung und des Verdampfungsgleichgewichts von Edelgasen

33. M.O. Dewerth, M. Gonchikzhapov, T. Kasper, Universität Paderborn, Detektion gasförmiger Phosphor-Spezies via Chemilumineszenz

34. N. Gierenz, B. Buchholz, Universität Rostock, Modellierung des Zündverzugs bei Ammoniak-Diesel-Verbrennungsmotoren auf Basis chemischer Reaktionskinetik

35. J. Sellin, L. Kruse, N. von Preetzmann, R. Span, Dichtemessungen an binären Helium-Argon- und Neon-Argon-Gemischen mithilfe einer Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage

Energiesysteme

36. L. Richter, L. Bernardini, M. Richter, Universität Hannover, Uncertainty Evaluation of Energy and Water Balance of a Complex Humid Air Condenser System

37. M. Irfan Shemer Rasool Thasin, M. Welzl, D. Brüggemann Universität Bayreuth, Thermal Management Strategy and Waste Heat Utilisation of PEM Fuel Cells in Hydrogen-Based Hybrid Microgrid Systems

38. A. Wortmeier, M. Gonchikzhapov, T. Kasper, Universität Paderborn, Untersuchung der Verbrennungsprodukte von eingebetteten Holzpartikeln

39. J. Hagedorn, M. Richter, S. Kabelac, Universität Hannover, Wärmeübergangsmessung an einer Zweiphasen-Erdwärmesonde im Technikumsmaßstab

Posterprogramm

40. C. Burkel, M. Griesbach, F. Heberle, A. Jess, D. Brüggemann, Universität Bayreuth, Systemauslegung saisonaler Eisspeichersysteme mittels gemischt-ganzzahliger linearer Optimierung

41. M. Reineke, T. Kasper, G. Herres, S. Wenren, Universität Paderborn, Anwendungsmöglichkeiten und energetischer Vergleich einer Zweiphasen-Turbine in rechts- und linksläufigen Kreisprozessen

42. T.B. Lohrke, J. Thomsen, S. Kabelac, R. Niepelt, M. Richter, Universität Hannover, Einbindung einer nichtlinearen, Ruths-Speicher-basierten Carnot-Batterie in eine lineare Energiesystemoptimierung

43. T. Janzen, J. Tombrink, M. Johnson, A. Gutierrez, DLR Stuttgart, Rippenrohr-PCM-Wärmespeicher zur Bereitstellung von Prozessdampf für die Industrie – eine numerische Parameterstudie

44. S. Schäfer, A. Speerforck, TU Hamburg, Experimentelle Analyse von Wärmeübergängen und Druckverlusten in Minikanälen bei niedrigen Reynolds-Zahlen

45. M. Lenger, J. Buhlmann, W. Tegethoff, T.M. Koller, J. Köhler, TU Braunschweig, Nutzung der Exergie kryogener Flüssiggase zur Erzeugung und Einsparung elektrischer Energie sowie Bereitstellung von Kälte

46. B. Peters, A. Elsner, S. Kruse, M. Schel, A. Paul, T. Kasper, Universität Paderborn, Untersuchung von messtechnischen Verfahren zur Bestimmung des Wärmeeintrags an isolierten Gehäusen von Haushaltskältegeräten

47. L. Zendel, A. Sciacovelli, F. Dammel, P. Stephan, TU Darmstadt, Ermittlung relevanter Geometrie- und Materialparameter für effektive Wärmeleitfähigkeiten in latenten thermischen Energiespeichern

48. J. Gundelwein, F. Heberle, D. Brüggemann, Universität Bayreuth, Entwicklung eines Messkonzeptes zur experimentellen Untersuchung des dynamischen Verhaltens eines ORC-Systems

49. P. Köhler, F. Müller, M. Nozinski, C.N. Dagli, O. Frotscher, M. Richter, Universität Hannover, Emissionsarme Luftfahrtantriebe? Thermodynamische Forschung an hybriden SOFC-GT-Systemen

50. N. Lindacher, K. Braun, S. Rieß, M. Wensing, FAU, Unraveling the Flow Features of the Primary Jet in Supersonic Ejectors

51. Schwarz, C. Minuth, P. Postweiler, C. Wedler, N. von der Aßen, RWTH, Experimentelle Bestimmung der oxidativen Degradation amin-funktionalisierter Adsorbenzien für Direct Air Capture Anwendungen

52. M. Sekulla, D. Zipplies, TU Chemnitz, Exergetische Optimierung und Predictive Maintenance von PEM-Brennstoffzellen: Ein digitaler Zwilling

Posterprogramm

53. M. Gonchikzhapov, T. Kasper, Universität Paderborn, Flame synthesized iron-silica nanoparticles

Experimente

54. B. Salgado, J. Phuong, H. Hasse, K. Münnemann, RPTU, Quantitative Online Analysis Using Overhauser-DNP-Enhanced NMR Spectroscopy

55. F. Meral, A. Luke, Universität Kassel, Wärmeübergang beim Sieden von Kohlendioxid

56. I. Jungjohan, J. Arweiler, J. Werner, A. Muraleedharan, J. Schmid, H. Leitte, J. Burger, M. Bortz, H. Hasse, F. Jirasek, RPTU, Hybrid Batch Distillation Dataset for Deep Anomaly Detection

57. H. Elfatory, J. Burger, TUM, Adsorption of Formaldehyde from Dilute Aqueous Mixtures on Activated Carbons: Isotherms, Breakthrough Curves, and Regeneration

58. H. Elfatory, J. Burger, TUM, Experimental Investigation and Modeling of the Influence of Electrolytes on the Reactive Liquid-liquid Equilibrium of Formaldehyde / Water / Butanol

59. J. Klemm, T. Zeiner, KIT, Untersuchung des Verteilungskoeffizienten der Aminosäure L-Serin in Polypropylenglykol-basierten Wässrigen Zweiphasensystemen

60. J. Duhnsen, L. Bernardini, M. Richter, Universität Hannover, A Systematic Study on the Optimization of Dew-Point Determination in Fluid Mixtures by Gravimetric Adsorption Measurements

61. S. Kruse, S. Westmattmann, E. Baumhögger, T. Kasper, Universität Paderborn, Dichte- und Schallgeschwindigkeitsmessungen von Triethylphosphat

62. F. Klärchen, S. Heinke, J. Träger, M. Pollak, J. Eyme, W. Tegethoff, T.M. Koller, J. Köhler, TU Braunschweig, Experimentelle und simulative Untersuchung der Flüssigwasserbewegung in Brennstoffzellengaskanälen

63. M. Philipp, R. Siewert, D. Zaitsau, K. Müller, Universität Rostock, Systematische Kombination und Untersuchung von Mischungen verschiedenartiger LOHCs

64. C. Romero, C. Flake, A. Bardow, ETH, Automatisierte Diffusionsmessungen in flüssigen Systemen mittels Taylor-Dispersionsanalyse und Raman-Spektroskopie

65. T. Schanne, H. Hasse, F. Jirasek, RPTU, Automated Camera-Based Supervision of VLE Measurements

Prediction of Gas Adsorption Isotherms with Machine Learning

Zeno Romero¹, Igor Bezverkhyy², Jean-Marc Simon², Hans Hasse¹, Fabian Jirasek¹

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern, Germany

²Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), Université Bourgogne Europe, France

Reliable data on adsorption isotherms is needed for the design of many reaction and separation processes. However, experimental data on adsorption isotherms are often lacking, as the number of adsorbates and adsorbents is too large to be measured across all relevant temperatures. Adsorption isotherm models, such as the Langmuir or Toth models, are widely used to fit measured data. However, their parameters are typically fitted separately for each adsorbent-adsorbate-temperature tuple and therefore cannot directly predict adsorption behavior for unstudied systems. On the other hand, predictive machine learning approaches have, until now, mainly focused on metal-organic frameworks (MOFs) [1,2], whereas corresponding studies for, e.g., zeolites are less common and often limited by incomplete descriptor information.

Recently, the research team “Adsorption sur Solides Poreux (ASP)” at the Université Bourgogne Europe in Dijon has published a large experimental database of gas and vapor adsorption of pure components on porous solids, including zeolites [3]. Using the ASP database, we developed a descriptor-based neural network for predicting adsorption isotherms on zeolites at 298 K. The database contains 149 unique adsorbate-zeolite systems covering 38 adsorbates and 40 zeolites. The descriptors used include the Si/Al ratio and accessible pore volume for the zeolites, and the heat of vaporization and saturated liquid density for the adsorbates. The model was trained end-to-end on the experimental isotherm data and evaluated using a leave-one-system-out analysis, without explicit physical priors or isotherm-shape constraints. Despite this purely data-driven formulation, the model recovered typical type-I isotherm shapes for most systems. The average relative prediction error was 38%; excluding atypical isotherm shapes, this number drops to 30%. The model thus provides a useful first estimate for unstudied gas-zeolite systems and highlights the potential of combining curated adsorption databases with machine learning models.

[1] R. Anderson, A. Biong, D. A. Gómez-Gualdrón, J. Chem. Theory Comput., 2020, 16, 1271–1283.

[2] A. Chakraborty, A. Gandhi, M. M. Faruque Hasan, V. Venkatasubramanian, Chem. Eng. Sci., 2026, 320, 122361.

[3] G. Weber, I. Bezverkhyy, C. Paulin, J.-M. Simon, J.-P. Bellat, J. Chem. Eng. Data, DOI:10.1021/acs.jced.6c00040.

***Entwicklung eines molekularen Modells für Metallorganische
Wirkstoffkandidaten zur Vorhersage von Freien
Solvatisierungsenergien***

Miriam Sprick und Prof. Dr.-Ing. Gabriele Raabe

Technische Universität Braunschweig, Institut für Thermodynamik

Aufgrund der zunehmenden Resistenzen gegenüber etablierten Antibiotika besteht ein dringender Bedarf an neuen chemische Verbindungen, die sich in Struktur und Eigenschaften deutlich von traditionellen Wirkstoffklassen unterscheiden. Die Wirkstoffgruppe der N-heterocyclischen Carben (NHC)-Gold-Komplexe eröffnet Perspektiven für neuartige Antiinfektiva [1]. Eine wesentliche Herausforderung für molekulardynamische (MD) Simulationen von Gold-Komplexen ist jedoch die unzureichende Parametrisierung von metallorganischen Molekülen in gängigen molekularen Modellen.

Ziel des Projekts ist die Weiterentwicklung molekularer Modelle für (NHC)-Goldkomplexe, wofür sowohl die intramolekularen Wechselwirkungen parametrisiert als auch die Lennard-Jones-Parameter (LJ) für den Gold-Atomtyp kalibriert werden müssen, um freie Solvatisierungsenergien ΔG_{Solv} sowie den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log P_{\text{OW}}$ zuverlässig vorhersagen zu können.

In dem Posterbeitrag werden Ergebnisse zur Auswahl geeigneter Funktional- und Basissätzen für die quantenmechanischen Simulationen der Organometallkomplexe präsentiert. Auf Basis von ab initio Simulationen werden Bindungs- und Winkelparameter für die am Gold anliegenden Bindungen mittels MCPB.py [2] ermittelt, sowie fehlende Dihedralwinkel durch den Vergleich der QM- und MM-Rotationsprofile bestimmt.

Die Kalibrierung der LJ-Parameter für den neuen Atomtyp Au(I) in den molekularen Modellen GAFF2/RESP sowie GAFF/IPolQ-Mod + LJ-fit [3] erfolgt mittels sequenzieller Bayesscher Optimierung [4]; dabei wird aus Simulationsergebnissen zu $\log P_{\text{OW}}$ für verschiedene ϵ/σ -Paare ein Gauß-Prozess-Ersatzmodell $\log P_{\text{OW}} = f(\epsilon, \sigma)$ trainiert, welches durch sequenzielles Sampling auf Basis der Bayesschen Risiko-Minimierung iterativ verbessert wird.

[1] A. Alsalhi, J. Coord. Chem, **76**, (2023), pp. 847-861

[2] P. Li, K. M. Merz, J. Chem. Inf. Model. **56** (2016) pp.599-604

[3] A. Mecklenfeld, G. Raabe, ADMET and DMPK, **8.3**, (2020), pp. 274-296.

[4] G. Raabe, V. P. Chheda and U. Römer, Ind. Eng. Chem. Res., **64.30**, (2025), pp. 15109-15119.

Topology of Pareto Sets in Thermodynamic Modeling

J. Wenzel¹, F. Jirasek¹, S. Ruzika², H. Hasse¹

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

²Optimization Research Group, Department of Mathematics, RPTU Kaiserslautern

In previous work [1-2], we identified characteristic topologies of Pareto sets in multicriteria optimization problems arising in the modeling of thermophysical properties using both equations of state (EOS) and force-field models. Although the details depend on the dimensionalities of the parameter space and the objective space. The Pareto sets consistently exhibit a “Pareto knee” region and long, often nearly linear extensions connecting this region to the minima of the corresponding single-objective optimization problems.

We also previously showed that these characteristic topologies can be explained by assuming a quadratic form of the objective functions [3].

In the present work, we first demonstrate that the quadratic approximation provides a reasonable description of many thermodynamic optimization problems. Building on this approximation, we then analyze the resulting Pareto-set topologies for problems of different dimensionalities. By systematically varying the parameters of the objective functions, we obtain a comprehensive overview of the possible topologies and identify the boundaries between different topological regimes.

We also examine the concept of the “Pareto knee”, which plays a central role in decision-making based on Pareto sets, and compare different mathematical definitions of this concept. The insights gained in this work facilitate the application of multicriteria optimization in thermodynamic modeling and may also prove useful in other fields of engineering.

[1] K. Stöbener, P. Klein, S. Reiser, M. Horsch, K.-H. Küfer, H. Hasse, *Fluid Phase Equilibria* 373 (2014) 100–108.

[2] A. Kulkarni, M. Bortz, K.-H. Küfer, M. Kohns, H. Hasse, *Journal of Chemical Theory and Computation* 16.8 (2020) 5127–5138.

[3] A. Kulkarni, M. Kohns, M. Bortz, K.-H. Küfer, H. Hasse, *Optimization and Engineering* 24 (2022) 1611–1632.

Aufbau eines Stoffdatenlabors mit besonderem Fokus auf anlagennahe Daten fuer die Prozessauslegung

Juergen Rarey

Rareytec Co., Ltd., Nakhon Ratchasima, Thailand, www.rareytec.com

Die chemische Prozesssimulation ist von großer Bedeutung für die Entwicklung, Auslegung und Optimierung chemischer Verfahren. Die Genauigkeit der Simulationen hängt maßgeblich von den thermodynamischen Modellen und Parametern für Reinstoffe und Mischungen ab.

Seit ihrer Gründung im Jahr 2021 hat die Rareytec weltweit etwa 40 Schulungen zur Prozesssimulation und angewandten chemischen Thermodynamik für die chemische Industrie durchgeführt. Anfang 2024 hat das Unternehmen nach umfangreichen Vorarbeiten ein eigenes Labor zur experimentellen Bestimmung thermodynamischer Daten eingerichtet, die für Simulationsmodelle in der Industrie benötigt werden.

In diesem Vortrag werden die derzeit in Betrieb befindlichen Anlagen sowie ausgewählte, nicht-vertrauliche Ergebnisse vorgestellt. Dazu gehören:

- Transpirationsmessungen kleiner Dampfdrücke und Dampfkonzentrationen in hoch-siedenden Gemischen oder im Niederdruck-Bereich.
- CO₂-Löslichkeitsisothermen in physikalischen und chemischen Lösungsmitteln (von wenigen Pa bis 10 bar, 20–120 °C) mittels NDIR-Spektroskopie oder Totdruckmessung.
- Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) binärer und ternärer Mischungen durch Headspace-Gaschromatographie (HSGC) (xy-Daten zur direkten modellfreien Bestimmung der Trennfaktoren).
- Rapid Screening von Entrainern für die extraktive Destillation mittels HSGC.
- Direkte Bestimmung von Trennfaktoren im betriebsrelevanten Konzentrationsbereich extraktiver Destillationskolonnen.
- Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte durch Cloud-Point-Titration.

Rareytec verbessert seine Anlagen kontinuierlich, wobei die meisten Geräte in-house entwickelt und gebaut werden (vertikale Integration). Alle Details zu unserem modernen IoT-basierten Datenerfassungssystem mit SQL-Datenbank-Speicherung stellen wir akademischen Einrichtungen kostenfrei für Forschung und Lehre zur Verfügung.

Influence of Local Data Heterogeneity on Federated Thermodynamic Model Training

P. Zittlau¹, S. Roos², H. Hasse¹, F. Jirasek¹

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

²*Secure Decentralized Systems Group, RPTU Kaiserslautern*

Accurate thermodynamic models are essential for efficient chemical process design, but much relevant experimental data remain inaccessible in proprietary industrial databases. Federated learning (FL) [1] enables the integration of such data into model training without data disclosure. In recent work, we demonstrated this concept for the UNIFAC [2] parameterization and the hybrid machine-learning model HANNA [3], using synthetic FL scenarios based on public data from the Dortmund Data Bank, in which artificial clients represented hypothetical companies with proprietary datasets. While federated training overall improved predictive accuracy compared with training only on individual client datasets, these studies considered only random, approximately uniform data splits. In real applications, however, client data are often heterogeneous, differing substantially in size and component class coverage.

In the present work, we systematically investigate the influence of heterogeneous client datasets on the federated training of HANNA. To this end, the available data were distributed across clients not randomly, but according to component classes defined by the presence of specific functional groups within the components. This approach created specialized data silos with distinct chemical coverage and different dataset sizes, resulting in a substantially more challenging individual learning task. We thereby analyze whether different aggregation strategies for the locally trained parameter sets can improve the predictive performance of the resulting model. Finally, the evolving model performance was evaluated not only in terms of overall predictive accuracy on a generic test set, but also separately for different component classes. The results show that the largest improvements using FL are obtained for component classes that are underrepresented or absent in individual client datasets.

[1] C. Zhang et al., Knowl.-Based Syst. 216 (2021) 106775.

[2] R. Wittig, J. Lohmann, J. Gmehling, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 183-188.

[3] T. Specht et al., Chem. Sci. 15 (2024) 19777-19786.

JAX cDFT: The Python Library for GPU-Accelerated Classical Density Functional Theory

Frederic Bender, Tiong Wei Teh, Nadine Thiele, Anja Reimer, Gernot Bauer, Rolf Stierle, Joachim Groß

*Institute for Technical Thermodynamics and Thermal Process Engineering (ITT),
University of Stuttgart*

Classical density functional theory (cDFT) is a framework for predicting molecular density profiles and thermodynamic properties of inhomogeneous fluids in confined media. It delivers results comparable to those of molecular simulations in a fraction of the time [1, 2]. We present JAX cDFT, an open-source, Python library built with JAX, using just-in-time compilation, automatic differentiation, GPU acceleration and fast Fourier transforms (FFTs) for high-performance three-dimensional cDFT calculations. Its modular and extendable architecture enables users to implement custom Helmholtz energy functionals with minimal effort. The underlying automatic differentiation efficiently and accurately calculates the functional derivatives of the Helmholtz energy. Furthermore, since every calculation step is a JAX-native module, any one of them can be replaced seamlessly by machine-learned surrogates, such as neural functionals. Since the entire computational graph is fully differentiable, these neural functionals can be trained directly within the cDFT framework. We demonstrate the library's practical utility by calculating highly accurate adsorption isotherms of mixtures in metal-organic frameworks (MOFs) within minutes on a single consumer GPU using classical and neural functionals. Beyond equilibrium, JAX cDFT includes a hydrodynamic density functional theory (HDFT) module that solves coupled continuity and momentum balance equations. This yields dynamic density and velocity profiles that closely agree with non-equilibrium molecular dynamics simulations [3, 4].

References

- [1] Stierle et al.: Classical density functional theory in three dimensions with GPU-accelerated automatic differentiation: Computational performance analysis using the example of adsorption in covalent-organic frameworks. *Chem. Eng. Sci.* 298, 120380 (2024).
- [2] Thiele et al.: Efficient Prediction of Multicomponent Adsorption Isotherms and Enthalpies of Adsorption in MOFs Using Classical Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. B*, 130(7), 2299-2313 (2026).
- [3] Stierle and Gross: Hydrodynamic Density Functional Theory for Mixtures from a Variational Principle and Its Application to Droplet Coalescence. *J. Chem. Phys.* 155(13), 134101 (2021).
- [4] Bursik et al.: Modelling Interfacial Dynamics Using Hydrodynamic Density Functional Theory: Dynamic Contact Angles and the Role of Local Viscosity. *J. Fluid Mech.* 1016, A29 (2025).

Thermodynamic modeling and multi-objective optimization of direct air capture processes with electrochemical pH-swing

Daniela Fröschl, Jakob Burger

Technical University of Munich, Uferstraße 53, 94315, Straubing, Germany

Absorption-based direct air capture (DAC) with electrochemical regeneration via pH-swing is a promising approach to substantially reduce the energy demand compared to conventional thermal-swing DAC. Various pH-swing regeneration concepts have been developed, including bipolar membrane electrodialysis [1], proton-coupled electron transfer [2], and hydrogen-recycling or water electrolysis [3]. In this work, we simulate and optimize the latter type. We study aqueous alkali hydroxide solvents and model their phase behavior with a reactive vapor-liquid equilibrium (VLE) using a Pitzer activity model for the liquid phase. A rate-based absorption model for the air contactor and a simplified model for the electrolyzer for solvent regeneration complete the simulation model. Using a multi-objective optimization we study trade-offs between specific electricity demand, absorber packing volume, and pressure drop within the absorber. The temperature and humidity of the air are varied in scenarios. As result, we obtain optimal operating parameters such as the minimum/maximum pH value of the swing, electrolyte concentrations, and air contactor dimensions. These results provide important limits for the operating ranges and explanations for these limits.

[1] F. Sabatino, M. Gazzani, F. Gallucci, und M. van Sint Annaland, „Modeling, Optimization, and Techno-Economic Analysis of Bipolar Membrane Electrodialysis for Direct Air Capture Processes“, Ind. Eng. Chem. Res., Bd. 61, Nr. 34, S. 12668–12679, Aug. 2022, doi: 10.1021/acs.iecr.2c00889.

[2] H. Seo und T. A. Hatton, „Electrochemical direct air capture of CO₂ using neutral red as reversible redox-active material“, Nat. Commun., Bd. 14, Nr. 1, S. 313, Jan. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-35866-w.

[3] Q. Shu, L. Legrand, P. Kuntke, M. Tedesco, und H. V. M. Hamelers, „Electrochemical Regeneration of Spent Alkaline Absorbent from Direct Air Capture“, Environ. Sci. Technol., Bd. 54, Nr. 14, S. 8990–8998, Juli 2020, doi: 10.1021/acs.est.0c01977.

Using Large Language Models for Search, Extraction and Curation of Thermodynamic Data

R. Loubet¹, S. Fellenz², B. Schmid³, H. Leitte⁴, F. Jirasek¹, H. Hasse¹

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

²Machine Learning Research Group (ML), RPTU Kaiserslautern

³DDBST GmbH, Oldenburg

⁴Visual Information Analysis Research Group (VIA), RPTU Kaiserslautern

Experimental thermodynamic data form the foundation for the development of thermodynamic models, particularly data-intensive machine-learning approaches, and are essential for process design. Although large databases of thermodynamic properties exist, many are not freely accessible. Consequently, researchers often need to compile problem-specific databases from scratch, a time-consuming and labor-intensive task. As large language models (LLMs) have demonstrated strong performance in structured, knowledge-intensive tasks across science and engineering, we investigated their potential for supporting the creation of thermodynamic databases. The construction of a thermodynamic database involves several steps: identifying relevant literature, extracting experimental data and associated metadata, storing the information in machine-readable and reusable formats, and assessing data quality. Preliminary investigations quickly showed that current LLMs cannot autonomously generate reliable thermodynamic databases. Therefore, our focus was on how LLMs can assist individual stages of the workflow while keeping a human expert in the loop. We examine this question using the development of a comprehensive database of experimental vapor–liquid equilibrium data for the system (2-propanol + water) as a case study. Different approaches for integrating LLMs into the various stages of the workflow are critically evaluated, and legal aspects are also discussed. The results show that, while expert oversight remains essential, LLMs can effectively support the search, extraction, organization, and curation of thermophysical data.

Modellierung des Einflusses von Verzweigungen auf die Phasen- und Oberflächeneigenschaften

Andre Grossmann, Sabine Enders

KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe

Die thermodynamische Beschreibung von Isomeren gestaltet sich schwierig, da keine oder nur wenige Reinstoffdaten für die Adjustierung der Reinstoffparameter einer Zustandsgleichung vorhanden sind. Diese Schwierigkeit kann durch eine Gruppenbeitragsmethode [1], molekulare Simulationen [2] oder die Lattice-Cluster-Theorie (LCT) [3,4] behoben werden. Die LCT [3,4] erlaubt die Parameter der Zustandsgleichung an experimentelle Daten das lineare Analogon anzupassen und der Einfluss der Verzweigung vorherzusagen [5].

Diese Methode wird in diesem Beitrag auf die Phasengleichgewichte und die Oberflächeneigenschaften Alkane und deren Mischungen mit unterschiedlichen Kettenlängen und Verzweigungen, sowie auf Polyethylen mit unterschiedlicher Verzweigung angewendet.

Die berechneten Phasengleichgewichte von Alkanen mit unterschiedlicher Kettenlänge und unterschiedlicher Verzweigung werden mit experimentellen Daten aus der Literatur, sowie den Ergebnissen der Gruppenbeitragsmethode [1] und den molekularen Simulationen [2] verglichen.

Durch Kombination der LCT [4] mit der Dichtegradiententheorie [6] gelingt die Berechnung der Oberflächenspannung der reinen Alkane und deren Mischungen, die Berechnung der Dichteprofile in der Oberfläche. Diese Berechnungsergebnisse werden mit experimentellen Daten aus der Literatur und mit molekularen Simulationen [2] verglichen.

Die Berechnung des Einflusses der Verzweigung auf die Oberflächenspannung von Polyethylen gelang erstmalig in befriedigter Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus der Literatur.

- [1] M. Jaber, W. Babe, E. Sauer, J. Gross, R. Lugo, J.C. de Hemptinne, Fluid Phase Equilibria 473 (2018) 183-191.
- [2] T. Klein, F.D. Lenahan, M. Kerscher, M.H. Rausch, I.G. Economou, T.M. Koller, A.P. Fröba, J. Phys. Chem. B 124 (2020) 4146–4163.
- [3] K.W. Foreman, K.F. Freed, Adv. Chem. Physics 103 (2007) 335-390.
- [4] K. Langenbach, D. Browarzik, J. Sailer, S. Enders, Fluid Phase Equilibria 362 (2014) 196-212.
- [5] T. Goetsch, P. Zimmermann, R. van den Bongard, S. Enders, T. Zeiner, Ind. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 11167–11174.
- [6] T. Zeiner, P. Schrader, S. Enders, D. Browarzik, Fluid Phase Equilibria 302 (2011) 321-330.

Density of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers at Pressures up to 120 MPa: Measurements and Equation of State Modeling

Dennis Alt¹, Jens Staubach², Hans Hasse¹, Simon Stephan²

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

²Laboratory of Heat and Mass Transfer (WSÜ), OVGU Magdeburg

Accurate density data at elevated pressures are important for the development of thermodynamic models and for the design of processes involving poly(oxymethylene) dimethyl ethers (OMEn), which are promising compounds for oxygenated fuels and fuel additives [1].

In this work, the liquid density of OME1 - OME4 was measured at temperatures between 293 and 393 K and pressures up to 120 MPa using a vibrating-tube densimeter. The relative expanded uncertainty of the experimental density data is below 0.2%.

The new measurements significantly extend the available literature data, especially in the compressed-liquid region. For each substance, an empirical Tammann-Tait correlation was developed to represent the density in the investigated liquid-state region. In addition, the density was modeled using the molecular-based M-SAFT-VR Mie equation of state (EOS) [2,3]. The empirical correlations reproduce the present experimental data with very small average absolute deviations of about 0.01%, whereas the EOS describes the experimental densities with average absolute deviations between 0.11 and 0.25%.

Overall, the present work provides a consistent set of new high-pressure density data for OME1 - OME4 together with empirical and molecular-based models. The results strengthen the experimental basis for future thermodynamic modeling and EOS development for this homologous series.

[1] Breitzkreuz et al., Ind. Eng. Chem. Res. 61 (2022) 7810-7822.

[2] Lafitte et al., J. Chem. Phys. 139 (2013) 154504.

[3] Paricaud, J. Phys. Chem. B 127 (2023) 3052-3070.

Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte für relevante Materialien in Lithium-Ionen-Batteriezellen: Recherche und Anwendung auf das Betriebsverhalten

Alexander Busch, Wilhelm Tegethoff, Thomas M. Koller

Institut für Thermodynamik, Technische Universität Braunschweig

Die Temperatur von Lithium-Ionen-Batteriezellen bestimmt maßgeblich ihr Betriebsverhalten wie Leistung, Alterung und Sicherheit. Letzter Aspekt ist insbesondere relevant bei Annäherung an das thermische Durchgehen von Batteriezellen, bei dem relativ große zeitliche und örtliche Temperaturänderungen auftreten. Das Temperaturverhalten wird dabei vor allem von den Stoffeigenschaften Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte der Zellmaterialien beeinflusst. Die Temperaturabhängigkeit dieser Größen überträgt sich auf das dynamische Temperaturverhalten der Zellen, das sich in entsprechenden thermischen Simulationsmodellen auf Systemebene abbilden lässt. Deren Aussagekraft ist jedoch eingeschränkt, da bisher größtenteils Stoffdatenwerte bei Raumtemperatur als Eingangsgrößen genutzt wurden. Dies liegt auch daran, dass die verfügbare experimentelle Datenbasis oftmals stark streut, überwiegend nur effektive Stoffgrößen auf Zell- oder Stapelebene bereitstellt und gerade bei für Sicherheitsbetrachtungen relevanten Temperaturen über etwa 100°C lückenhaft ist.

Der vorliegende Beitrag analysiert die Datenbasis für die Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte relevanter Materialien in Lithium-Ionen-Batteriezellen sowie deren Einfluss auf das Betriebsverhalten. Für typische Vertreter von Batteriezellen und deren zugrundeliegenden Komponenten werden die in der Literatur verfügbaren Stoffeigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur recherchiert. Aus einer kritischen Bewertung der Datensätze werden temperaturabhängige empirische Funktionen für die komponentenbezogenen Stoffdaten entwickelt. Dies bietet den Vorteil, über entsprechende Mischungsansätze effektive Größen für beliebige Zusammensetzungen und Zellaufbauten zu berechnen, die teils auch durch den Vergleich mit gegebenen Messergebnissen verifiziert werden können. Im nächsten Schritt werden Stoffdatenfunktionen einschließlich deren Unsicherheiten angewandt, um das Temperaturverhalten von Lithium-Ionen-Batteriezellen in ausgewählten Betriebsszenarien zu untersuchen. Hierbei ist der Bereich erhöhter Temperaturen in Annäherung an das thermische Durchgehen von besonderem Interesse.

Helmholtzenergiefunktional für weich-repulsive Paarpotentiale

Rolf Stierle

Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik,

Universität Stuttgart

In Zustandsgleichungen und Helmholtzenergiefunktionalen der klassischen Dichtefunktionaltheorie wird oft das Hartkugelpotential als Referenz für störungstheoretische Entwicklungen zur Modellierung von Fluideigenschaften genutzt. Vorteilhafter ist allerdings die Nutzung von weich-repulsiven Paarpotentialen, beispielsweise dem repulsiven Anteil eines Mie-Potentials (Weeks-Chandler-Anderson-Split) [1]. Die konsistente Verallgemeinerung der von van Westen & Gross vorgeschlagenen *uv*-Theorie [1] von einer Zustandsgleichung zu einem Helmholtzenergiefunktional kann aufgrund der zweifachen Störungs-entwicklung tückisch sein.

In diesem Beitrag wird der Versuch vorgestellt, ein Helmholtzenergiefunktional für weich-repulsive Paarpotentiale basierend auf einer Weighted Density Approximation (WDA) zu entwickeln. Die Temperaturabhängigkeit ist hierbei ausschließlich in den Gewichtungsfunktionen für die WDA enthalten. Das Helmholtzenergiefunktional gibt den Beitrag des zweiten Virialkoeffizienten zur Helmholtzenergie auch für inhomogene Systeme exakt wieder. Eine Analyse für höhere, flüssigkeitsähnliche Dichten erfolgt auf Basis radialer Paarverteilungsfunktionen, die mit der klassischen Dichtefunktionaltheorie in Kugelkoordinaten berechnet werden.

Referenzen

[1] T. van Westen, J. Gross: *Accurate thermodynamics of simple fluids and chain fluids based on first-order perturbation theory and second virial coefficients: uv-theory*. J. Chem. Phys. 155, 244501 (2021).

Analyse reaktiver MD-Simulationen mit maschinell gelernten Potenzialen mit dem ChemTraYzer

Zhikun Zhang¹, Enia Mudimu¹, Maxim Papusha¹, Florian Solbach¹, Kai Leonhard¹

¹Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen, Aachen

Die Exploration komplexer chemischer Mechanismen und die Bestimmung der zugehörigen thermodynamischen und kinetischen Parameter ist essentiell für die Modellierung technischer Systeme wie z.B. Verbrennungs-, Recycling und Produktionssysteme sowie für das Verständnis natürlicher Prozesse, z.B. in der Erdatmosphäre. Seit einiger Zeit entwickeln wir Methoden und die Software ChemTraYzer, um Forscher bei dieser Arbeit zu unterstützen.

In diesem Vortrag geben wir einen Überblick über die neue, modulare ChemTraYzer-Softwarearchitektur und zeigen zwei neue Anwendungsbeispiele, die hierdurch ermöglicht werden. Im ersten Beispiel untersuchen wir die Genauigkeit verschiedener ML-Potentiale (MACE und UMA) für Verbrennungsreaktionen und vergleichen sie mit der von ReaxFF und mit quantenmechanischen Methoden. Im zweiten Beispiel nutzen wir ein angepasstes MACE-Potential, um die katalytische Ammoniak-Spaltung auf Ruthenium-Oberflächen zu untersuchen. Dieses Potential erlaubt in Kombination mit neuen Beschleunigungsalgorithmen und Methoden zur Identifikation von Oberflächensites, alle relevanten Reaktionspfade automatisiert zu identifizieren. Anschließend evaluieren wir die Möglichkeit, auf Basis dieser Pfade die freien Energien der Spezies und der Übergangszustände zu bestimmen.

A Systematic Analysis of Machine-Learning-Enhanced UNIFAC Models

H. Mennecke, N. Hayer, H. Hasse, F. Jirasek

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

Reliable prediction of thermodynamic properties of mixtures is essential for the design and optimization of chemical processes. Group-contribution methods of the excess Gibbs energy (G^E), such as UNIFAC [1] and modified UNIFAC (Dortmund) [2], are widely used for this purpose in both academic and industrial practice. However, the applicability of these models is severely limited by incomplete parameter tables.

To overcome this limitation, hybrid UNIFAC models [3,4] were developed that combine the physical group-contribution approach with matrix completion methods (MCMs) from machine learning. Specifically, MCMs were trained and used to predict the pair-interaction parameters of various versions of UNIFAC, thereby filling all gaps in their parameter tables [3,4]. The resulting hybrid methods preserve the thermodynamic consistency and interpretability of the physical framework while significantly extending the scope and improving predictive accuracy.

In this work, we present a detailed analysis of the hybrid UNIFAC methods. We predict activity coefficients, excess enthalpies, and phase equilibria, including vapor-liquid and liquid-liquid equilibria, across a wide range of binary and multicomponent mixtures. By evaluating the models both globally and at the levels of individual components and mixtures comprising different chemical classes, we identify their specific strengths and limitations. Furthermore, we systematically investigate training strategies and data-selection schemes that reduce training time and computational cost while providing insight into the models' behavior under different training conditions, thereby facilitating the tailoring of the models to specific prediction tasks. Overall, the insights gained are not only valuable for hybrid UNIFAC versions but also provide guidance for the targeted refinement of prediction methods for thermophysical properties in general.

[1] R. Wittig et al.: Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 183-188.

[2] D. Constantinescu, J. Gmehling: J. Chem. Eng. Data 61 (2016) 2738-2748.

[3] N. Hayer et al., Chem. Eng. J. 504 (2025) 158667.

[4] N. Hayer et al., Ind. Eng. Chem. Res 64 (2025) 10304-10313.

Three-Body Interactions in the Extended Critical Region

Isabel Nitzke^a, Simon Stephan^a, Jadran Vrabec^b

^a*Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg*

^b*Technische Universität Berlin*

Although pairwise interaction potentials are often sufficient for sampling thermophysical properties, their applicability becomes limited in the critical region, where response functions can exhibit pronounced extrema and inflection points. To reliably capture these critical effects, both highly accurate interaction potential models and robust molecular simulation methods are required, as even small deviations can lead to significant errors in the prediction of thermophysical properties. Therefore, the influence of three-body interactions on thermodynamic response functions in the extended critical region is investigated using molecular simulations. First, different statistical ensembles are assessed using a pairwise interaction potential to identify the most suitable sampling approach for this challenging state region. Subsequently, the computationally demanding simulations including three-body interactions are performed. Results obtained for krypton using a high-level *ab initio* two- and three-body potential are compared to those from the Lennard-Jones potential, as well as a reference equation of state. While the former model shows excellent agreement with the equation of state, the Lennard-Jones potential exhibits significant deviations that cannot be corrected by parameter adjustment. These findings demonstrate that many-body effects are essential for quantitatively accurate predictions of thermophysical properties in the extended critical region.

Eine Fundamentalgleichung für die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Triethylenglycol

Jana Schöne¹, Lea Kollmer¹, Roland Span¹, Eric W. Lemmon¹ und Monika Thol¹

¹ Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum

Triethylenglycol (TEG) wird in der Industrie häufig für Trocknungs- und Gasdehydrierungsprozesse eingesetzt [1]. Da eine vollständige Trennung von Fluidgemischen nicht möglich ist, lässt sich TEG auch in den Emissionen von Industrieanlagen nachweisen. In Systemen zur Abscheidung und Speicherung von CO₂ gewinnen solche Verunreinigungen an Bedeutung, sobald das CO₂ in Tanks oder Pipelines transportiert wird [2]. Verunreinigungen wie TEG können in Gegenwart von Wasser eine zweite, potenziell korrosive flüssige Phase bilden [2]. Um CO₂-reiche Gemische, die TEG enthalten, in hoher Genauigkeit beschreiben zu können, wird für reines TEG eine in der Helmholtz-Energie explizite Zustandsgleichung entwickelt.

Diese Zustandsgleichung schafft die Basis für die Berücksichtigung von TEG und TEG-haltigen Gemischen in der EOS-CG 2021 Gemischgleichung [3]. Die Parameteroptimierung erfolgt über einen Multiparameter-Anpassungsalgorithmus [4,5]. Dies erlaubt es mithilfe des Modells, die verfügbaren experimentellen Daten präzise zu reproduzieren und gleichzeitig ein physikalisch konsistentes Verhalten auch außerhalb der gemessenen Bedingungen beizubehalten [4,5]. Im Rahmen eines großen europäischen Forschungsprojektes soll so eine Referenz für Verunreinigungen etabliert werden, die in abgeschiedenem CO₂ nur in extrem geringen Konzentrationen vorkommen.

Diese Arbeit wurde durch das COREu-Projekt unterstützt. Das Projekt wurde durch das Forschungs- und Innovationsprogramm „Horizon Europe“ der Europäischen Union im Rahmen der Finanzierungsvereinbarung Nr. 101136217 gefördert.

[1] S. Gupta, Natural Gas: Extraction to End Use. BoD – Books on Demand, 2012.

[2] D. Turunawarasu, P. S. C. Farias, A. Saidi, A. Amir, E. Luna-Ortiz, Fluid Phase Equilibria, vol. 602 (2026), 114628.

[3] T. Neumann, S. Herrig, I. H. Bell, R. Beckmüller, E. W. Lemmon, M. Thol, and R. Span, International Journal of Thermophysics, vol. 44 (2023), art. 178.

[4] E. W. Lemmon, R. T Jacobsen, Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 34, no.1 (2005), pp. 69-108.

[5] Persönliche Kommunikation mit E. W. Lemmon, Advanced Fitting Algorithm, 2025.

Klassische Elektrolyttheorien für komplexe Ionen: Benchmark basierend auf Molekularsimulationen

Anja Reimer¹, Joachim Gross¹, Amparo Galindo²

¹ *Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart*

² *Institute for Molecular Science and Engineering, Imperial College London*

Die Debye-Hückel-Theorie (DH) und die Mean Spherical Approximation (MSA) werden häufig zur Beschreibung elektrostatischer Beiträge in Zustandsgleichungen für Elektrolyte eingesetzt. Beide Ansätze basieren vereinfachenden Annahmen, weshalb ihre Übertragbarkeit auf reale Elektrolytlösungen kontrovers diskutiert wird [4,5].

In dieser Arbeit werden die Vorhersagen von DH und MSA systematisch mit Ergebnissen aus nicht-primitiven (Lösungsmittel expliziten) Molekularsimulationen verglichen. Untersucht werden drei Arten von Systemen: (i) sphärische Ionen mit variierenden Durchmessern, (ii) kettenförmige Anionen in Kombination mit sphärischen Kationen und (iii) zwitterionische Ketten.

Für sphärische Ionen zeigen beide Theorien eine quantitative Übereinstimmung mit Simulationsergebnissen, sofern optimierte effektive Ionendurchmesser anstelle der Simulationsdurchmesser verwendet werden. Diese effektiven Durchmesser sind deutlich kleiner als die Simulationsdurchmesser und lassen sich mit guter Genauigkeit auf Systeme mit kettenförmigen Ionen übertragen.

Für zwitterionische Systeme ist die Anwendbarkeit von DH und MSA eingeschränkt, da intramolekulare elektrostatische Wechselwirkungen dominieren, die außerhalb des durch diese Theorien beschriebenen physikalischen Rahmens liegen.

[1] P. Debye and E. Hückel, Phys. Z. 24, 185 (1923)

[2] E. Waisman and J. L. Lebowitz, J. Chem. Phys. 56, 3086 (1972)

[3] L. Blum, Mol. Phys. 30, 1529 (1975)

[4] S. Kournopoulos et al., J. Phys. Chem. B 126, 9821 (2022)

[5] A. Reimer, I. Reisch, and J. Gross, J. Chem. Phys. 162, 124503 (2025)

Entwicklung von Festphasenzustandsgleichungen Basierend auf Synthetischen Referenzdaten aus Molekulardynamischen Simulationen

Babak Farhadi Jahromi¹ und Roland Span¹

¹ Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

Die industrielle Verflüssigung von Wasserstoff ist ein wesentlicher Bestandteil moderner Dekarbonisierungsstrategien. Prozesstechnische Simulationen bilden einen methodischen Ansatz zur Optimierung von Verflüssigungsverfahren. Die Entwicklung von akkuraten thermodynamischen Modellen als deren Grundlage ist daher essenziell. Insbesondere werden Feststoffmodelle für typische Kontaminanten in industriellem Wasserstoff benötigt, um deren Ausfrierverhalten während der Verflüssigung vorherzusagen. Aufgrund der stark limitierten experimentellen Datenlage für feste Phasen wurde eine Strategie konzipiert, welche die Entwicklung thermodynamischer Zustandsgleichungen für diese erlaubt.

In dieser Strategie werden aus bestehenden Zustandsgleichungen für die flüssigen Phasen der Kontaminanten zunächst thermodynamische Zielgrößen in der Nähe der Erstarrungskurve berechnet. Klassische Kraftfelder werden an diese Zielgrößen angepasst und anschließend in molekulardynamischen Simulationen der festen Phasen genutzt, um synthetische Referenzdaten zu generieren. Abschließend werden die Zustandsgleichungen für die Festphasen an diese Daten angepasst. Die neuen Festphasengleichungen entsprechen in ihrer Form und Parametrisierungsstrategie der etablierten Zustandsgleichung für Trockeneis von Jäger und Span [1]. Die neue Strategie wird für das Beispielsystem CO₂ durchgeführt und validiert. Entsprechende Festphasenzustandsgleichungen werden daraufhin für weitere relevante Kontaminanten entwickelt. Diese können in Zustandsgleichungen für Wasserstoffgemische integriert werden, um deren Verhalten bei kryogenen Temperaturen präzise vorherzusagen.

[1] Jäger, A.; Span, R. Equation of State for Solid Carbon Dioxide Based on the Gibbs Free Energy. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, 57 (2), 590–597. <https://doi.org/10.1021/je2011677>.

Teaching Thermodynamics with Slushies

Jana Hei, Babette Kunstmann, Justus Arweiler, Maximilian Kohns, Fabian Jirasek

Laboratory of Engineering Thermodynamics, RPTU Kaiserslautern

The concepts of thermodynamics, although foundational to many processes in nature and technology, are often hard for young students to grasp, a difficulty that can be partially explained by the lack of illustrative, everyday examples.

In this work, we propose slushy machines and slush-forming mixtures as an accessible, real-world context for teaching core thermodynamic concepts. The example covers refrigeration cycles and enables discussion of the first and second laws of thermodynamics, as well as the role of thermophysical properties, through hands-on experiments suitable for both secondary-school students and first-semester university students. We outline a sequence of instructional activities ranging from demonstrations of solubility, the enthalpy of solution, and freezing-point depression to experiments in which students determine the freezing points of salt- and sugar-containing aqueous solutions using a commercial slushy machine. We demonstrate that the experimental results obtained for different aqueous systems agree well with solid–liquid equilibrium data from the literature and discuss possible reasons for deviations.

Beyond conveying theoretical concepts, the proposed activities also introduce basic laboratory practice, concentration units, and simple analytical methods. Overall, "thermodynamics of slushies" provides a safe, engaging, and scalable teaching framework that connects abstract thermodynamic principles with familiar everyday phenomena and supports both qualitative understanding and quantitative analysis.

Prediction of simultaneous chemical and phase equilibria by combining openCOSMO-RS with the convex envelope method

Joaquín Otárola-Sepúlveda, Mirjana Minceva

Technical University of Munich, Maximus-von-Imhof Forum 2, Freising, Germany.

The conceptual design of reactive separation processes such as reactive distillation or reactive extraction requires the simultaneous solution of chemical and phase equilibrium. Experimental data for the underlying reactive multicomponent systems are scarce, which makes fully predictive thermodynamic models particularly attractive. COSMO-RS predicts activity coefficients from quantum-chemical calculations alone and requires no system-specific experimental input.

In this contribution, the open-source implementation openCOSMO-RS [1] is combined with the Convex Envelope Method (CEM) [2] and extended to reactive systems. The CEM constructs the complete phase diagram of a mixture from the convex hull of the Gibbs energy evaluated on a discretized composition space; since it requires neither initial guesses nor derivatives, it robustly identifies all phase splits, without assuming the number of phases. Chemical equilibrium is incorporated by transforming the composition space to the reaction-invariant coordinates of Ung and Doherty [3]. In these coordinates, chemical equilibrium is enforced exactly throughout the composition space, and the convex hull of the transformed Gibbs energy directly yields the complete phase behavior of the reacting mixture.

The combined approach is evaluated against experimental chemical- and phase-equilibrium data from the literature for several reactive multicomponent systems. Predicted equilibrium reaction extents, tie lines, and reactive phase diagrams are compared with the measurements, and the accuracy and limitations of the fully predictive workflow are discussed.

[1] Gerlach, T. et al.. *Fluid Phase Equilibria* **2022**, 560, 113472.

[2] Göttl, Q. et al. *Comput. Chem. Eng.* **2025**, 203, 109326

[3] Ung, S.; Doherty, M. F. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 50 (20), 3201–3216

Modellierung der Permeabilität pharmazeutischer Wirkstoffe

Silvio Trespi, Gabriele Sadowski

TU Dortmund University

Viele vielversprechende Wirkstoff-Kandidaten zeigen eine hohe therapeutische Wirksamkeit, scheitern jedoch während der Entwicklung, weil ihre physikochemischen Eigenschaften ihre Aufnahme in den Blutkreislauf begrenzen. Daher hebt das Biopharmaceutics Classification System (BCS) neben der Löslichkeit im Magen-Darm-Trakt auch die Permeabilität in den Blutkreislauf als eine der beiden entscheidenden Determinanten der oralen Absorption hervor. [1] Allerdings ist die genaue Bestimmung dieser Permeabilitäten nicht trivial und die Forschung auf diesem Gebiet bislang weitgehend empirisch, insbesondere hinsichtlich des Einflusses zusätzlicher in der Wirkstoff-Formulierung enthaltener Komponenten. Diese beeinflussen das chemische Potential des Wirkstoffs und permeieren simultan durch die Darmwand – ein Aspekt, der in aktuellen Studien häufig übersehen wird. [2,3]

In diesem Beitrag diskutieren wir die Rolle der Thermodynamik bei der Bewertung der Wirkstoff-Permeation und ergänzen die Analyse durch experimentelle Untersuchungen mit einer Side-by-Side-Permeationszelle. Das zentrale Konzept besteht darin, die treibende Kraft der Permeation über den Gradienten des chemischen Potentials und nicht der Konzentration zu bestimmen, wodurch nichtideale Wechselwirkungen zwischen Wirkstoff und Formulierungskomponenten direkt berücksichtigt werden können. Der Multi-Komponenten-Stofftransport durch die Membran wird dabei im Rahmen der Maxwell-Stefan-Theorie beschrieben, die die gekoppelte Diffusion aller im System vorhandenen Spezies explizit berücksichtigt. Die Verteilung an der Grenzfläche zwischen den wässrigen Kompartimenten und der organischen Membran wird in ergänzenden Zweiphasen-Verteilungsexperimenten gemessen. [4] Mithilfe eines thermodynamischen Modells beschreiben wir den Einfluss zusätzlicher Komponenten auf die Verteilungskoeffizienten und somit auf die Permeabilität.

[1] Amidon, G.L. et al. *Pharm. Res.*, **1995**, 12, 3, 413-420.

[2] Tzanova, M. M. et al. *Int. J. Pharm.*, **2021**, 12116.

[3] Murray, J.D. et al. *Mol. Pharm.*, **2026**, 23,3, 2036-2049.

[4] Fritschka, E. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2025**, 66, 44, 21307-21315.

Verteilung von Ionen zwischen wässrigen Salzlösungen und Wasserdampf

Robin Rees, Sabine Enders

KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, Karlsruhe

Die theoretische Beschreibung der Oberfläche von wässrigen Salzlösungen erfordert die Erfüllung der Elektroneutralitätsbedingung an jedem Ort innerhalb der Oberfläche. Durch die Kombination der Elektroneutralitätsbedingung mit der Dichtegradiententheorie unter Verwendung einer Zustandsgleichung für Elektrolyte wurde eine Methode entwickelt, die die Berechnung der Oberflächenspannung, der Dichteprofile und des Oberflächenpotentials von Salzlösungen erlaubt.

Als Zustandsgleichung wurde die e-CPA Zustandsgleichung [1] verwendet. Mit dieser Methode konnte der Anstieg der Oberflächenspannung von Wasser durch die Anwesenheit verschiedener Salze (NaCl, NaBr, NaJ, CaCl₂, Na₂SO₄) in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus der Literatur modelliert werden. Aus den berechneten Oberflächenprofilen erkennt man, dass sich meist das Kation an der Grenzfläche anreichert. Na₂SO₄ bildet eine Ausnahme. Die Anreicherung des Kations hängt von der Ionenstärke ab. Anionen halten sich bevorzugt im Wasser auf. Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen der molekularen Simulation [2] überein. Bzgl. der Abhängigkeit der Oberflächeneigenschaften von der Art der Ionen findet man die Hoffmeister-Reihe wieder.

Aus den Berechnungsergebnissen kann auch die Oberflächenladung einer wässrigen Salzlösung abgeleitet werden. Aufgrund der ionenspezifischen Anreicherung an der Oberfläche findet man für NaCl, NaBr, NaJ, CaCl₂ Lösungen ein negatives und für Na₂SO₄ Lösungen ein positives Oberflächenpotential. Die berechneten Oberflächenpotentiale stimmen gut mit den experimentellen Daten [z.B. 3] überein. Im Bereich von kleinen Ionenstärken ist die Übereinstimmung nahezu quantitativ und im Bereich von hohen Ionenstärken sind Abweichungen zu erkennen.

[1] B. Maribo-Mogensen, K. Thomsen, G.M. Kontogeorgis. AIChE J. 61 (2015) 2933–2950.

[2] P. Jungwirth, D.J. Tobias. J. Phys. Chem. B 105 (2001) 10468–10472.

[3] N.L. Jarvis and M A. Scheiman. J. Phys. Chem. 72 (1968) 74–78.

Hybrid Models for Thermodynamic Property Prediction in Julia

Sebastian Schmitt, Hans Hasse, Fabian Jirasek

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

Knowledge of the thermodynamic properties of fluids is crucial in many areas of engineering and science. However, experimental thermodynamic data are notoriously scarce because measurements are costly and labor-intensive, making reliable prediction models indispensable. In recent years, hybrid models that combine machine learning (ML) with physical thermodynamic knowledge have emerged as a powerful approach to property prediction [1]. By enforcing hard thermodynamic constraints – through the model architecture or by coupling ML with established physical models – they remain thermodynamically consistent. Requiring only minimal input, such as the SMILES of the components, they predict multiple thermodynamic properties and can outperform established models in accuracy and scope. However, their availability in open thermodynamic libraries remains limited, hampering their application to real engineering tasks.

In this work, we present the package `MLThermoProperties.jl`, which provides Julia implementations of such hybrid models. The new package is built on top of `Clapeyron.jl` [2], which combines many models with advanced and efficient solvers. These solvers apply directly to the new hybrid models, substantially broadening the possibilities for modeling chemical processes using advanced property prediction. The implemented models include the Gibbs excess energy models HANNA [3,4] and UNIFAC 2.0 [5,6], GRAPPA for predicting pure-component vapor pressures [7], and ESE for diffusion coefficients prediction [8]. We present the models, explain their integration into the Julia thermodynamic ecosystem, and showcase applications in process simulations using SciML packages such as `ModelingToolkit.jl` and `DifferentialEquations.jl`.

[1] H. Hasse et al., *Current Opinion Chem. Eng.* 51 (2026) 101236.

[2] P. J. Walker et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (2022) 7130–7153.

[3] T. Specht et al., *Chem. Sci.* (2024).

[4] M. Hoffmann et al., *Nature Communications* 17 (2026) 3485.

[5] N. Hayer et al., *Chem. Eng. J.* 504 (2025) 158667.

[6] N. Hayer et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 64 (2025) 10304–10313.

[7] M. Hoffmann et al., *Chem. Eng. J. Adv.* 22 (2025) 100750.

[8] J. Wagner et al., *arXiv:2603.02761* (2026).

Modellierung der Viskosität von Squalan und Squalan-CO₂-Gemischen mittels Residual Entropy Scaling

Fabian Sabozin, Natalia Moreira Plentz, Monika Thol

Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

Die zunehmenden Anforderungen an effiziente Kältemaschinen erfordern genaue Modelle für die thermophysikalischen Eigenschaften der eingesetzten Fluide. In ölgeschmierten Verdichtern tritt das Kältemittel während des Betriebs mit Schmieröl in Kontakt. Die dabei entstehenden Gemische beeinflussen die Viskosität und damit das Strömungsverhalten und die Energieverluste maßgeblich. Für reale Öl-Kältemittel-Systeme stehend jedoch nur begrenzt experimentelle Daten zur Verfügung, weshalb zunächst Ersatzsysteme untersucht werden. In dieser Arbeit dient Squalan als Surrogat für Schmieröle, während Kohlenstoffdioxid als Kältemittel betrachtet wird, das aufgrund seines niedrigen Treibhauspotenzials zunehmend an Bedeutung gewinnt.

Das Residual Entropy Scaling (RES) [1-3] hat sich in den vergangenen Jahren als vielversprechender Ansatz zur Modellierung von Viskositäten erwiesen. Bisherige RES-Modelle decken jedoch die hohen s^+ -Bereiche nicht ab, in denen die experimentellen Datenpunkte von Squalan gemäß der LKP-SJT [4-5] Zustandsgleichung liegen. Langkettige Alkane wie Squalan konnten daher bislang nicht mit diesem Ansatz beschrieben werden. Darüber hinaus ergeben sich bei der Anwendung auf Gemische weitere Herausforderungen: Die RES-Korrelation von CO₂ wird im Gemisch an Zustandspunkten ausgewertet, für die sie ursprünglich nicht entwickelt wurde, was zu unphysikalischem Verhalten führen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein erweiterter RES-Ansatz zur Beschreibung der Viskosität von Squalan vorgestellt und auf Squalan-CO₂-Gemische angewendet. Die Ergebnisse werden anhand experimenteller Messdaten bewertet und zeigen, inwieweit der erweiterte Ansatz geeignet ist, die Viskosität asymmetrischer Kältemittel-Öl-Gemische zu beschreiben.

[1] X. Yang *et al.*, J. Chem. Eng. Data 66(3):1385–1398 (2021).

[2] X. Yang *et al.*, Int. J. Thermophys. 43(12):183 (2022).

[3] V. Martinek *et al.*, J. Chem. Eng. Data 70(2):727–742 (2025).

[4] F. Sabozin *et al.*, Int. J. Thermophys. 45(5):69 (2024).

[5] F. Sabozin *et al.*, Int. J. Thermophys. 46(4):54 (2025).

Einfluss tief eutektischer Lösungsmittel auf die Struktur und Dynamik der Unspezifischen Peroxygenase

Tiong Wei Teh, Ramona Seher, Niels Hansen

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

Enzyme spielen aufgrund ihrer Effizienz, Selektivität und sehr gutmütigen Reaktionsbedingungen eine wachsende Rolle in der Industrie. Für den Erfolg biokatalytischer Prozesse ist neben dem Enzym auch das Lösungsmittelsystem entscheidend: Es beeinflusst Stabilität, Aktivität und das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion. Tief eutektische Lösungsmittel (DES) – bestehend aus einem Wasserstoffbrückendonator und -akzeptor mit einem Schmelzpunkt nahe oder unterhalb der Raumtemperatur – bieten gegenüber herkömmlichen Lösungsmitteln eine Reihe von Vorteilen bei (bio-)chemischen Prozessen.

In dieser Arbeit untersuchen wir den Einfluss verschiedener DES und Wassergehalte auf die strukturellen und dynamischen Eigenschaften einer Unspezifischen Peroxygenase (UPO), PaDa-I [1] mittels Molekulardynamiksimulationen (MD). Da in der Literatur bisher keine MD-Simulationen für UPO in DES durchgeführt wurden, stellen die Ergebnisse dieser Arbeit den ersten Einblick in den Zusammenhang zwischen mikroskopischen Eigenschaften aus MD und makroskopischen Eigenschaften aus experimentellen Messungen dar.

Referenzen:

[1] Mercedes R. et al., (2018) Structural Insights into the Substrate Promiscuity of a Laboratory-Evolved Peroxygenase. *ACS Chemical Biology*, 13 (12), 3259-3268

Dichtemessungen für normal-Wasserstoff bei Temperaturen von (253 bis 393) K und Drücken bis 20 MPa

Lukas Soba und Roland Span

Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

In Hinblick auf die Dekarbonisierung des Energiesektors ist Wasserstoff ein entscheidender Energieträger, der für die Einhaltung climatechnischer Zielsetzungen hohe Relevanz besitzt. Um Wasserstoff vom Ort der Herstellung zu den Verbrauchern zu befördern, sind Pipelines mit Verdichterstationen oder Verflüssigungsanlagen für den Schiffstransport notwendig. Für die genaue Auslegung solcher Verflüssigungs- und Transportprozesse sowie für die genaue Abrechnung an Übergabestationen ist eine möglichst präzise Kenntnis der thermodynamischen Zustandsgrößen des Wasserstoffs von hoher Relevanz. Dazu werden in der Regel thermodynamische Zustandsgleichungen herangezogen, welche wiederum auf Messdaten thermodynamischer Zustandsgrößen, wie beispielsweise der Dichte, beruhen. Die aktuelle Zustandsgleichung von Leachman et al. [1] basiert dabei im „Pipeline-Bereich“ maßgeblich auf Messdaten von Jaeschke et al. [2], welche einen Temperaturbereich von (273 bis 353) K abdecken. Für Temperaturen außerhalb dieses Bereichs liegen weitere Messdaten vor, zu deren Genauigkeit allerdings kaum eine belastbare Einschätzung getroffen werden kann.

Zur Validierung der bestehenden Messdaten sowie zur Erweiterung des Datensatzes wurden Dichtemessungen für normal-Wasserstoff in einem Temperaturbereich von (253 bis 393) K mit Hilfe einer Ein-Senkkörper Dichtemessanlage [3,4] durchgeführt. Der ermittelte Datensatz erstreckt sich von winterlichen Umgebungstemperaturen bis hin zu typischen Verdichteraustrittstemperaturen und verbessert in diesem Bereich die Datenbasis für die Validierung und die Entwicklung von Zustandsgleichungen für normal-Wasserstoff.

- [1] Leachman, J. W., Jacobsen, R. T., Penoncello, S. G., & Lemmon, E. W. (2009). J. Phys. Chem. Ref Data, 38(3), 721-748.
- [2] M. Jaeschke, A.E. Humphreys, The GERG Databank of High Accuracy Compressibility Factor Measurements, GERG Technical Monograph 4.
- [3] Gedanitz, H. (2010): Dissertation, Ruhr-Universität Bochum.
- [4] Brachthäuser, K.; Kleinrahm, R.; Lösch, H.W.; Wagner, W. (1993) VDI-Verlag.

Thermophysical Properties of Binary Mixtures of Refrigerants and Refrigeration-Oil Surrogates

Tobias Klein,¹ Luca Schönauer,¹ Chathura J. Kankanamge,¹ Michael H. Rausch,¹
J. P. Martin Trusler,² William A. Wakeham,³ Markus Richter,⁴ Andreas P. Fröba¹

¹*Institute of Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP),
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Erlangen, Germany*

²*Department of Chemical Engineering, Imperial College London, UK*

³*Faculty of Engineering, University of Southampton, Southampton, UK*

⁴*Institute of Thermodynamics, Leibniz University Hannover, Germany*

A detailed understanding of surge and gap flows between the stationary housing and the moving rotor is essential for the efficient design of oil-injected compressors used in refrigeration cycles. Due to the solubility of gaseous refrigerants in refrigeration or lubrication oils, the associated working fluid is a binary refrigeration oil-refrigerant mixture. The Research Unit “Archimedes” funded by the German Research Foundation combines fluid-dynamic experiments and simulations with thermophysical property measurements and modeling for the characterization of the multiphase flow of mixtures consisting of the natural refrigerants carbon dioxide (CO₂) or propane and refrigeration-oil surrogates in the form of linear or branched alkanes. This contribution summarizes the research at AOT-TP in connection with the determination of thermophysical properties of binary mixtures of CO₂ or propane dissolved in *n*-pentane, *n*-decane, *n*-hexadecane, or squalane at temperatures up to 423.15 K. Dynamic light scattering (DLS) experiments were employed to simultaneously access the thermal diffusivity α and mutual diffusion coefficient D_{11} in the saturated liquid phase. By applying DLS to vapor-liquid interfaces, also referred to as surface light scattering (SLS), the viscosity η of the saturated liquid phase and interfacial tension σ could be determined. Furthermore, a vibrating wire viscometer was installed at AOT-TP and validated by comparing η values measured for pure compounds with reference data. The experiments are combined with molecular dynamics (MD) simulations, which allow to investigate the influence of the intermolecular interactions and fluid structure on the properties.

Gestaltung von Tankstellensystemen für gasförmigen Wasserstoff: Vorkühlung und Wärmerückgewinnung mit Kältemittelgemischen

*Henrik Waßmuth, Steffen Heinke, Jonas Hielscher,
Wilhelm Tegethoff, Thomas M. Koller, Jürgen Köhler*

TU Braunschweig, Institut für Thermodynamik, Braunschweig, Germany

Bei Tankstellen für gasförmigen Wasserstoff ist typischerweise ein Vorkühlsystem erforderlich, um ein schnelles und sicheres Betanken zu gewährleisten. Während des Tankvorgangs strömt Wasserstoff aus den tankstellenseitigen Speichersystemen in den Fahrzeugtank und wird dabei auf das Druckniveau des Fahrzeugs gedrosselt. Aufgrund des negativen Joule-Thomson-Koeffizienten erwärmt sich der Wasserstoff infolge der Expansion. Zusätzlich wird der bereits im Fahrzeugtank vorhandene Wasserstoff kontinuierlich durch den neu einströmenden Wasserstoff komprimiert. Dies führt ebenso zu einem Temperaturanstieg im Fahrzeugtank. Ohne die Vorkühlung des Wasserstoffs lassen sich die zulässigen Betriebstemperaturen der Fahrzeugtanks ($< 85\text{ °C}$) bei akzeptablen Betankungszeiten nicht einhalten. Dafür muss der Wasserstoff vor der Abgabe auf bis zu -40 °C vorgekühlt werden.

Zur energetischen Optimierung der Tankstelle untersucht der vorliegende Beitrag modellbasiert eine Kälteanlage zur Wasserstoffvorkühlung unter dem Aspekt der gleichzeitigen Bereitstellung von Abwärme. Die Kopplung von Wasserstoffvorkühlung und Wärmerückgewinnung stellt einen vielversprechenden und neuartigen Ansatz zur energetischen Optimierung des Gesamtsystems dar. Ausgehend vom Gesamtsystem der Wasserstofftankstelle werden zunächst potenzielle Abwärmequellen und mögliche Nutzungsoptionen charakterisiert. In diesem Zusammenhang wird untersucht, welches Potenzial die Kälteanlage zur Bereitstellung thermisch nutzbarer Abwärme aufweist. Hierzu wird der Einsatz eines zeotropen Kältemittelgemisches ($\text{CO}_2/\text{Propan}$) betrachtet, da dessen Temperaturleit beim Phasenwechsel die gleichzeitige Bereitstellung von Kälte und thermisch nutzbarer Abwärme begünstigen kann.

Thermodynamische Modellierung von NH₃-Leckageszenarien beim Bunkern: Vergleich mit CFD-Simulationen

Erik Ortmann, Karsten Müller

Lehrstuhl für technische Thermodynamik, Universität Rostock

Ammoniak (NH₃) gilt als vielversprechender CO₂-freier Schiffskraftstoff, dessen Handhabung aufgrund hoher Toxizität und Entflammbarkeit strenge sicherheitstechnische Anforderungen an Bunkerräume stellt. Die Auslegung solcher Räume erfordert eine zuverlässige Abschätzung von Leckagemassenströmen und der resultierenden Schadstoffausbreitung. Hochaufgelöste CFD-Simulationen liefern hierfür präzise Referenzdaten, sind jedoch für eine systematische Parametervariation im frühen Entwurfsprozess zu rechenintensiv.

Die vorliegende Arbeit stellt ein thermodynamisches Bilanzmodell für NH₃-Leckageszenarien vor. Das Modell behandelt den Druckbehälter als nulldimensionales Kontrollvolumen und löst gekoppelte Massen- und Energiebilanzen unter Verwendung der realen Zustandsgleichung für NH₃ (HEOS, CoolProp). Zweiphasige Ausströmvorgänge werden mittels des Homogeneous-Equilibrium-Modells (HEM) erfasst; ergänzend werden isentrope Düsenströmung sowie Bernoulli-Ansatz für einphasige Regime berücksichtigt. Die Simulation deckt drei praxisrelevante Schadensszenarien ab: Orifice, Gap und Blow-off.

Die berechneten zeitlichen Verläufe von Leckagemassenströmen, Behälterdruck und Phasenanteil werden CFD-Simulationen vergleichbarer Szenarien gegenübergestellt. Erste Simulationsergebnisse zeigen, dass das Bilanzmodell die Leckagemassenströme in der richtigen Größenordnung reproduziert und damit als konservatives Screening-Werkzeug im Auslegungsprozess geeignet ist.

Das Modell ermöglicht eine recheneffiziente Vorbewertung von Bunkerraum-Konfigurationen und bildet die Grundlage für eine hierarchische Bewertungsmethodik, in der CFD gezielt für validierungskritische Szenarien eingesetzt wird. Weiterführend ist die Erweiterung um ein Dispersionsmodell zur Abschätzung zeitlicher Konzentrationsprofile im Bunkerraum vorgesehen.

Messung und Modellierung von Wassertaupunkten in Wasserstoff und in mit Wasserstoff angereicherten Erdgasen

Christoph Sulberg¹, Roland Span¹, Markus Wolf²

¹ Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Thermodynamik

² Open Grid Europe GmbH, Technologiezentrum Gasqualität

Für den Gastransport durch Pipelines und die Gasanwendung an Industriestandorten ist es wichtig, den Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Taupunkt bzw. Frostpunkt wasserhaltiger Gase zu kennen. Die Berechnungsmethode der Norm DIN EN ISO 18453 basiert auf einer modifizierten Peng-Robinson Zustandsgleichung. Die Daten von Oellrich und Althaus [1], die für die Anpassung der Parameter dieser Gleichung verwendet wurden, sind in der aktuellen Norm in Bezug auf abgedeckte Temperatur- und Druckbereiche sehr begrenzt. Den Anforderungen neuer Anwendungen folgend, sollen diese Bereiche durch neue Experimente erweitert werden. Darüber hinaus ist der Taupunkt von Wasserstoff und Wasserstoff-Erdgas-Gemischen nur wenig untersucht und wird in der genannten Norm nicht berücksichtigt. Da Wasserstoff bei der geplanten Dekarbonisierung des Gassektors eine wichtige Rolle spielt, sollen fehlende Daten experimentell ermittelt werden, um diese Datenlücke zu schließen. Auf Basis der neuen Daten muss die in der Norm angewendete Berechnungsmethode modifiziert werden.

Es wird zunächst ein Überblick über den Aufbau der Messapparatur gegeben und eine Übersicht über die bisherigen Messungen. Dabei wird darauf eingegangen, welchen Unterschied der Messablauf macht. Außerdem werden die entwickelten Modelle vorgestellt und eine Bewertung und Einordnung zu bisherigen Modellen und den Messwerten aufgezeigt. Dabei werden für Messungen bei Temperaturen unterhalb von 273,15 K Gleichgewichte und metastabile Zustände betrachtet.

Referenzen

L. R. Oellrich, K. Althaus, *GERG- Water Correlation (GERG Technical Monograph TM 14): Relationship Between Water Content and Water Dew Point Keeping in in Consideration the Gas Composition in the Field of Natural Gas* (VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 2001)

Regelung einer NH₃/H₂O-Kompressionswärmepumpe mit Lösungskreislauf: MPC versus PID

Constantin Rachow, Jonas Hesse, Markus Richter

Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover

Die Dekarbonisierung industrieller Prozesswärme ist ein wesentlicher Baustein zur Reduktion industrieller CO₂-Emissionen. Gleichzeitig erhöhen steigende CO₂-Zertifikats- und Energiekosten die wirtschaftliche Attraktivität elektrifizierter Wärmebereitstellungskonzepte, insbesondere von Hochtemperaturwärmepumpen. Diese werden jedoch häufig für den kontinuierlichen Grundlastbetrieb ausgelegt und nur eingeschränkt hinsichtlich ihres dynamischen Verhaltens optimiert. Fortschrittliche Regelungsstrategien bieten die Möglichkeit, die Betriebsweise an variable Lastanforderungen anzupassen und dadurch Effizienz- sowie Flexibilitätspotenziale zu erschließen.

Während klassische Regelungsverfahren bereits deutliche Verbesserungen ermöglichen, verspricht insbesondere die modellprädiktive Regelung durch die explizite Berücksichtigung von Systemdynamiken und Nebenbedingungen zusätzliche energetische und ökonomische Vorteile. Für den hier untersuchten speziellen Wärmepumpentyp, eine NH₃/H₂O-Kompressionswärmepumpe mit Lösungskreislauf, wurde diese Regelungsstrategie jedoch bislang kaum angewendet oder systematisch untersucht.

Vor diesem Hintergrund wird mithilfe der Programmiersprache Modelica in der Simulationsumgebung Dymola ein transientes Modell einer Kompressionswärmepumpe mit Lösungskreislauf entwickelt, welches das instationäre Systemverhalten abbildet. Darauf aufbauend werden die modellprädiktive Regelung und die klassische PID-Regelung gegenübergestellt, um ihre jeweiligen Vorteile und Einsatzbereiche herauszuarbeiten sowie ihre Leistungsfähigkeit anhand eines realen Anwendungsfalls mit unterschiedlichen Last- und Betriebszuständen quantitativ zu bewerten. Die Bewertung erfolgt anhand relevanter Kenngrößen wie Energie- und Kosteneffizienz sowie unter Einhaltung der Prozessgrenzen.

Berechnung der Oberflächenspannung und des Verdampfungsgleichgewichts von Edelgasen

J. A. Duffek¹, P. Marienhagen¹, P. Neumann², K. Meier¹

¹ *Institut für Thermodynamik, Helmut-Schmidt-Universität /*

Universität der Bundeswehr Hamburg

²*Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg und High Performance Computing & Data Science, Universität Hamburg*

Ziel unserer Arbeit ist die genaue Bestimmung der Oberflächenspannung, des Dampfdrucks und der Tau- und Siededichte der Edelgase Argon, Krypton und Neon mittels direkter molekularer Simulationen eines inhomogenen Systems. Wir verwenden Metropolis-Hastings Monte-Carlo-Simulationen in Verbindung mit hochgenauen *ab initio*-Potentials zur Beschreibung der intermolekularen Paar- und nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen und berücksichtigen Kernquanteneffekte semiklassisch durch die Feynman-Hibbs-Korrekturen. Unser Monte-Carlo-Code für die Simulation des inhomogenen Systems wurde ausgehend von einem zuvor optimierten Code für Simulationen im einphasigen Zustandsgebiet entwickelt. Die Berechnung der Oberflächenspannung in der Simulation und der Korrekturen für nicht explizit berechnete Wechselwirkungen jenseits des Cutoff-Radius für das Paar- und nichtadditive Dreikörperpotential erfolgt in Anlehnung an die Arbeit von Goujon *et al.* [1]. In einem ersten Schritt wurde der Code mit Simulationen für Argon validiert. Die Ergebnisse für die Oberflächenspannung stimmen sehr gut mit experimentellen Daten aus der Literatur überein.

Referenzen:

[1] F. Goujon, P. Malfreyt, D. J. Tildesley, J. Chem. Phys. 140, 244710 (2014).

Detektion gasförmiger Phosphor-Spezies via Chemilumineszenz

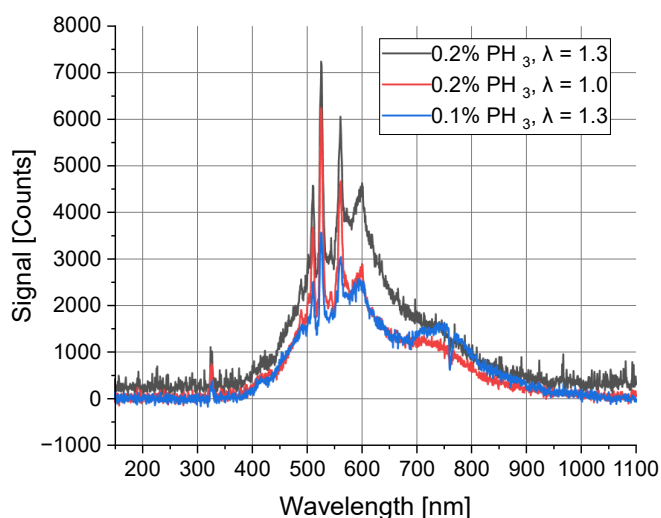
Mats-Ole Dewerth, M. Gonchikzhapov, T. Kasper

Technische Thermodynamik, Universität Paderborn, 33098 Paderborn

Auf Grund limitierter Ressourcen und gesetzlicher Auflagen gewinnt Phosphor-Recycling zunehmend an Bedeutung. Phosphorreiche Abfallströme wie Klärschlamm werden häufig thermisch verwertet. Daher ist eine genauere Untersuchung der Gasphasenkinetik von Phosphor erforderlich.

Der Nachweis wichtiger gasförmiger Phosphor-Zwischenprodukte wie PO, PO₂ und HOPO mittels Massenspektrometrie hat sich in früheren Experimenten als schwierig erwiesen, da sich Phosphorsäure und elementarer roter Phosphor bilden, was zu Verschmutzungen und Verstopfungen der Probennahmedüse führt. In dieser Studie wird die charakteristische Chemilumineszenz von Phosphor gemessen, um wichtige Zwischenprodukte, die mit den chemilumineszenten Reaktionswegen in Verbindung stehen, qualitativ nachzuweisen. PO, PO₂, HPO und HOPO werden mit der Chemilumineszenz von Phosphor assoziiert.

Im Rahmen der Experimente wurde ein Plug-Flow-Reaktor, bestehend aus einem beheizten Edelstahlrohr, das mit einem Quarzrohr ausgekleidet ist, verwendet. Der Gesamtdurchfluss beträgt konstant 400 sccm. Die Brennstoffzusammensetzung besteht aus H₂, O₂ und PH₃, stark verdünnt mit Ar. Die Molanteile von PH₃ betragen 0,1 % bzw. 0,2 %. Die O₂-Molanteile variieren mit Äquivalenzverhältnissen $\Phi = 1$ und $\Phi = 1,3$. Die Temperatur beträgt 400°C und der Druck 300 mbar.



Erste Messungen zeigen das charakteristische Signal der chemilumineszenten Phosphor-Spezies. Die Signalintensität scheint mit der Konzentration der Spezies zu korrelieren, was nicht nur qualitative, sondern durch entsprechende Kalibrierung auch quantitative Messungen ermöglicht. Um die Durchführbarkeit dieses Ansatzes

vollständig zu bestimmen, sind jedoch weitere Experimente erforderlich.

Modellierung des Zündverzugs bei Ammoniak-Diesel-Verbrennungsmotoren auf Basis chemischer Reaktionskinetik

Niklas Gierenz, Bert Buchholz

Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Universität Rostock

Mit dem Ziel der Klimaneutralität in der Schifffahrt bis 2050 im Geltungsbereich der International Maritime Organization (IMO) steht die Nutzung CO₂-neutraler Kraftstoffe im Fokus der anwendungsnahen Forschung. Neben Wasserstoff und Methanol hat sich regenerativ erzeugter Ammoniak als vielversprechender Energieträger für effiziente und robuste Großmotoren herausgestellt. Ein etabliertes Verfahren ist hierbei das Ammoniak-Diesel Dual-Fuel-Brennverfahren, bei dem die Zündung über einen Diesel-Pilotstrahl (ca. 5 % der Gesamtenergiemenge) erfolgt. Um dieses Brennverfahren besser zu verstehen und Vorhersagen über Motorkonfigurationen zu treffen, werden numerische Simulationstools eingesetzt. Insbesondere 0D/1D-Simulationsmodelle bieten hierbei den Vorteil, Ladungswechsel, Gemischbildung und Kraftstoffumsatzrate mittels phänomenologischer Ansätze bei sehr kurzen Rechenzeiten über weite Betriebsbereiche vorherzusagen. Dies ist für die praxisnahe Auslegung von Motorkomponenten und Antriebskonfigurationen von entscheidender Bedeutung.

Da in der Literatur bislang kein Zündverzugsmodell für Ammoniak-Luft-Diesel-Gemische existiert, wird in dieser Arbeit ein Modell zur Abbildung dieses spezifischen Zündverhaltens entwickelt und experimentell validiert. Für die Modellerstellung werden zunächst verschiedene in der Literatur vorhandene chemische Reaktionskinetiken über einen praxisrelevanten Parameterraum simuliert. Die daraus gewonnenen Daten dienen als Basis, um die Zündverzugszeiten mittels künstlicher neuronaler Netze zu trainieren und in die 0D/1D-Simulationsumgebung zu integrieren. Somit ist ein effizienter Vergleich verschiedener Reaktionskinetiken im motorischen Kontext möglich. Im Rahmen des Vortrags wird der methodische Ansatz der Modellbildung detailliert vorgestellt. Abschließend erfolgt eine kritische Beurteilung der Modellgüte anhand eines Abgleichs mit experimentellen Daten von realen Forschungsmotoren, um die Vorhersagegenauigkeit des Modells für den praktischen Einsatz zu demonstrieren.

Dichtemessungen an binären Helium-Argon- und Neon-Argon-Gemischen mithilfe einer Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage

Jan Sellin¹, Lara Kruse², Nils von Preetzmann¹ und Roland Span¹

¹ *Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum*

² *Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik und Energiesysteme, Universität Duisburg-Essen*

In der Vorkühlstufe der Wasserstoffverflüssigung können Edelgasgemische neben Helium und Wasserstoff als alternative Kältemittel eingesetzt werden, um die Effizienz des Verflüssigungsprozesses zu steigern. Für die Auslegung und Optimierung von Wasserstoffverflüssigungsanlagen sind genaue thermophysikalische Stoffdaten und Zustandsgleichungen unerlässlich. Tkaczuk et al. [1] entwickelten neue Fundamentalgleichungen für binäre Gemische aus Helium, Neon und Argon. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit experimenteller Daten besteht jedoch weiterhin Bedarf an zusätzlichen hochgenauen Messdaten zur Validierung und Weiterentwicklung dieser Modelle. Für das binäre System Neon-Argon liegen bislang keine (p, ρ, T) -Daten im Temperaturbereich von (121 bis 298) K vor. Für das System Helium-Argon bestehen weiterhin Diskrepanzen zwischen verfügbaren experimentellen (p, ρ, T) -Daten und den Vorhersagen der Zustandsgleichung.

In früheren Arbeiten wurden neue (p, ρ, T) -Zustandspunkte für Helium-Neon-Gemische gemessen [2] und auf dieser Grundlage eine neue Zustandsgleichung entwickelt [3]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Dichten dreier binärer Helium-Argon-Gemische sowie zweier binärer Neon-Argon-Gemische mithilfe einer Ein-Senkkörper-Dichtemessanlage bestimmt. Die Messungen wurden in der Gasphase im Temperaturbereich von (100 bis 298,15) K und bei Drücken bis 10 MPa durchgeführt. Das Messverfahren basiert auf dem archimedischen Auftriebsprinzip in Kombination mit einer Magnetschwebekopplung. Für die untersuchten Zustandspunkte ergeben sich relative erweiterte kombinierte Unsicherheiten ($k = 2$) in der Dichte von etwa (0,016 bis 0,105) %. Die neuen Messdaten schließen bestehende Lücken in der experimentellen Datenbasis und liefern wesentliche Grundlagen für die Entwicklung genauerer Zustandsgleichungen mit Bedeutung für kryogene Prozesse.

[1] J. Tkaczuk, I. H. Bell, E. W. Lemmon, N. Luchier, and F. Millet, J. Phys. Chem. Ref. Data, 49 (2020) 023101.

[2] N. von Preetzmann and R. Span, Cryogenics 137 (2024), 103765.

[3] H. Pamp, Masterarbeit, Ruhr University Bochum (2025).

Uncertainty Evaluation of Energy and Water Balance of a Complex Humid Air Condenser System

Lauris Richter, Luca Bernardini, Markus Richter
Institute of Thermodynamics, Leibniz University Hannover

Closing the energy balance is a key quality criterion in the experimental investigation of heat exchangers. Discrepancies between the heat fluxes determined on the hot and cold sides can be caused by both measurement uncertainties and errors in the experimental setup. Therefore, quantifying both uncertainty contributions and sensitivity coefficients of the input quantities is essential for evaluating measurement quality.

Particular challenges arise in heat exchangers with phase change. During the condensation of humid air, sensible and latent heat transfer overlap, so that in addition to temperature and pressure measurements, humidity measurements and thermodynamic equations of state also influence the energy and water balance, as even small changes can have a significant impact.

To investigate these influences, a sensitivity analysis based on the *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM) is applied to the experimental data. This approach enables the efficient determination of sensitivity coefficients, even for complex and nonlinear systems. The objective is the systematic evaluation of how input quantities and mathematical models affect the balance equations of a humid air condenser. The analysis is not limited to the condenser itself; it also applies to the entire experimental system, including auxiliary components such as the nozzle and the orifice used for mass flow determination.

To this end, more than 25 input quantities from measurement data acquisition and fluid property calculations are considered. The results show that humidity measurement contributes most significantly to the uncertainty of both the energy and water balance. Temperature and differential pressure measurements used for mass flow determination also have a significant impact, whereas the uncertainties associated with thermodynamic property data are nearly negligible. The determined sensitivity coefficients enable the identification of critical sensors and model assumptions, thereby providing a basis for optimizing measurement setups and evaluating the reliability of energy and water balances in heat exchangers with phase change.

Thermal Management Strategy and Waste Heat Utilisation of PEM Fuel Cells in Hydrogen-Based Hybrid Microgrid Systems

*Mohammed Irfan Shemer Rasool Thasin, Matthias Welzl, Dieter Brüggemann
Chair of Engineering Thermodynamics and Transport Processes (LTTT),
Center of Energy Technology (ZET), University of Bayreuth*

Decarbonising residential power systems is a critical step toward meeting net-zero emission targets while maintaining a reliable supply to the end consumer. Hydrogen-based microgrids have emerged as a promising pathway for clean, flexible, and resilient distributed energy. The system considered in this work integrates solar and wind sources alongside an electrolyser for hydrogen production and a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) and is designed to deliver both electricity and thermal energy for domestic use. A battery energy storage system is considered to handle short-term load fluctuations and peak demands that exceed the PEMFC instantaneous output capacity. Despite their environmental merits, PEMFCs remain economically challenging compared to conventional generation such as diesel generators, in part due to hydrogen storage systems. Metal hydride storage offers an attractive alternative here, operating at significantly lower pressures than the energy intense compressed hydrogen storage systems, though they require a heat source to drive hydrogen desorption. This creates a synergy with the PEMFC, which produces substantial waste heat during operation.

This study presents a modelling and performance assessment of a PEMFC with particular focus on thermal management. Key subsystems including the PEMFC stack, a heat exchanger for waste heat recovery, and a thermal storage buffer are modelled in MATLAB/Simulink. Strategies are developed to direct this recovered heat toward two end-use scenarios: domestic hot water supply and the thermal activation of the metal hydride storage system. The system is evaluated using generic residential electricity and heating demand profiles across different seasons, capturing the dynamic interplay between PEMFC electrical load changes and thermal consumer demand. PEMFC and hydrogen storage sizes are optimised against average and peak demand conditions. Results highlight both the viability and the current limitations of deploying such systems and identify concrete opportunities for improving efficiency and reducing costs through integrated thermal recovery.

Untersuchung der Verbrennungsprodukte von eingebetteten Holzpartikeln in einer PMMA-Matrix

Andreas Wortmeier, Munko Gonchikzhapov, Tina Kasper

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Paderborn,

Die Untersuchung der Verbrennung von eingebetteten Stoffen in Polymermaterialien liefert wichtige Informationen über die entstehenden Produkte. Für diese Arbeit wurde Holz in eine Matrix aus Polymethylmethacrylat (PMMA) eingebettet und deren Verhalten unter thermischer Belastung untersucht. PMMA eignet sich hierfür besonders als Modellmatrix, da sein Abbauverhalten gut charakterisiert ist und die entstehenden Zersetzungsprodukte identifiziert werden können. Zudem lässt sich eine stabilere Flamme erzeugen, da durch die verteilten Partikeln Anisotropien im Vergleich zum Vollholz vermindert werden.

Die Holzpartikeln werden in ein Gemisch aus Methacrylsäuremethylester, Ethylenglycoldimethacrylat und Dibenzoylperoxid eingerührt und anschließend wird das Monomergemisch thermisch im Ofen polymerisiert.

Zur Analyse der entstehenden gasförmigen Produkte wurde zeitaufgelöste Flugzeitmassenspektrometrie (TOF-MS) eingesetzt. Diese Methode erlaubt die hochsensitive Detektion von Molekülen und Fragmentationen anhand ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/z). Durch die Untersuchung der während der Zersetzung freigesetzten Verbindungen können sowohl bekannte Abbauprodukte von PMMA als auch zusätzliche Produkte der eingebetteten Stoffe erfasst werden.

Die Methode liefert Informationen über die Bildung von Reaktionsprodukten und mögliche Veränderungen des Zersetzungsverhaltens der Polymermatrix. Damit stellt die Kombination aus PMMA-Einbettung und massenspektrometrischer Analyse einen geeigneten Ansatz zur Charakterisierung von Materialsystemen und ihren thermisch induzierten Umwandlungsprozessen dar. Die Ergebnisse werden mit der vorangegangenen Untersuchung der Verbrennungsprodukte von Holz verglichen.

Wärmeübergangsmessung an einer Zweiphasen-Erdwärmesonde im Technikumsmaßstab

Janina Hagedorn, Markus Richter, Stephan Kabelac

Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover

Energie geothermischen Ursprungs bietet Wärmepumpen eine alternative Wärmequelle. In Nienburg / Weser sind zwei verschiedene, unabhängig voneinander betriebene Zweiphasen-Erdwärmesonden zur Gebäudebeheizung installiert. Es handelt sich dabei um ein glattes Rohr mit einer Länge von 368 m sowie um ein spiralgewelltes Rohr mit einer Länge von 384 m. Beide Sonden sind mit CO₂ als Arbeitsfluid gefüllt. Die Erdwärmesonde entzieht die Wärmeenergie durch natürliche Zirkulation des verdampfenden und kondensierenden Arbeitsmediums im Rohr und benötigt keine zusätzliche Pumpenleistung, wie es bei herkömmlichen Erdwärmesonden der Fall ist. Bei einer Erdreichtemperatur von bis zu 14 °C (in 380 m Tiefe) kann eine Heizleistung von bis zu 22 kW thermisch durch die jeweils verbaute Wärmepumpe bereitgestellt werden (COP = 1,6 – 2,2). Zur weiteren Auslegung von Zweiphasen-Erdwärmesonden sind Kenntnisse über die thermohydraulischen Vorgänge im Inneren erforderlich.

Zur Untersuchung dieser Vorgänge wurde am Institut für Thermodynamik der Leibniz Universität Hannover eine Technikumsanlage aufgebaut. Diese besteht aus einer 3 m langen Teststrecke, in der ein glattes ($d_{i,g} = 100 \text{ mm}$) und ein spiralgewelltes Rohr ($d_{i,w} = 103 \text{ mm}$) untersucht werden. An der Rohrrinnenwand fließt ein Rieselfilm (Kondensat) nach unten, im Gegenstrom dazu strömt das Gas (Dampf) nach oben, sodass durch unterschiedlich einzustellende Massenströme das Strömungsverhalten innerhalb einer Phasenwechselsonde nachgebildet werden kann. Im Rahmen von hydrodynamischen Untersuchungen, zunächst mit Wasser/Luft und nachfolgend mit R1336mzz(Z) als Flüssigkeit/Dampf, wurden in Inline-Messungen die Flüssigkeitsfilmdicke mithilfe eines konfokal-chromatischen Sensors für verschiedene Parameterkombinationen der Gas- und Flüssigkeitsströmung ermittelt.

Die lokalen Filmdicken für glatte und spiralgewellte Rohre werden exemplarisch gezeigt, ebenso die aus den Energiebilanzen bestimmten integralen Wärmeübergangskoeffizienten für die Verdampfung.

Systemauslegung saisonaler Eisspeichersysteme mittels gemischt-ganzzahliger linearer Optimierung

Chris Burkel, Marco Griesbach, Florian Heberle, Andreas Jess, Dieter Brüggemann

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT), Universität Bayreuth

Die zunehmende Integration erneuerbarer Energien erfordert effiziente Speicherlösungen zur zeitlichen Entkopplung von Energieangebot und -nachfrage. Saisonale Eisspeicher bieten hierfür ein großes Potenzial, stellen jedoch aufgrund ihres zeitabhängigen und nichtlinearen Speicherverhaltens eine Herausforderung für Optimierungsmodelle dar. Während detaillierte dynamische Simulationen das Speicherverhalten präzise abbilden können, sind sie für komplexe Systemauslegungen aufgrund des hohen Rechenaufwands nur eingeschränkt geeignet. Nichtlineare Optimierungsverfahren ermöglichen zwar eine genauere physikalische Abbildung, führen jedoch zu einer deutlich erhöhten Modellkomplexität und längeren Rechenzeiten. In dieser Arbeit wird ein vereinfachter Ansatz zur Integration eines Eisspeichers in eine gemischt-ganzzahlige lineare Optimierung (MILP) entwickelt. Zur Berücksichtigung der Speicherverluste wird als vorgelagerter Schritt ein typisch saisonales Verhalten des Speicherzustands definiert, thermisch mit der Umgebung verknüpft und als spezifische Verlustkurve in das Modell integriert. Die Modellierung erfolgt in stündlicher Auflösung, wobei die Lastprofile für Wärme, Kälte und Strom mittels k-Medoids-basierter Clusteranalyse auf repräsentative Designtage reduziert und anschließend wieder zu einem Jahresverlauf zusammengesetzt werden. Um die thermischen und betrieblichen Grenzen des Speichers abzubilden und gleichzeitig den Rechenaufwand zu reduzieren, werden während der Optimierung ausschließlich relevante Designtage mit maximalen Zustandsänderungen berücksichtigt. Die entwickelte Methodik ermöglicht eine effiziente Integration des Eisspeichers in ein MILP-basiertes Energiesystemmodell. Die Validierung anhand einer jährlichen Systemsimulation zeigt eine gute Übereinstimmung der zeitlichen Verläufe sowie der energetischen Bereitstellung der Systemkomponenten mit den Messdaten. Insgesamt verbindet die Methode eine physikalisch motivierte Modellierung mit der Recheneffizienz von MILP-Verfahren und schafft so eine Grundlage für die optimierte Auslegung komplexer Energiesysteme mit saisonalen Eisspeichern.

Anwendungsmöglichkeiten und energetischer Vergleich einer Zweiphasen-Turbine in rechts- und linksläufigen Kreisprozessen

Michael Reineke¹, Tina Kasper¹, Gerhard Herres¹, Shihao Wenren¹

¹ *Technical Thermodynamics, Paderborn, University, Paderborn, Germany*

In der Vergangenheit sind unterschiedliche Umsetzungskonzepte einer Zweiphasen-Entspannung theoretisch und praktisch untersucht worden, wie Impuls- und Radialturbinen oder Schrauben- und Kolbenexpander. Verschiedene Ursachen wie eine komplexe Zweiphasenströmung, nicht zu vermeidende Leckagen durch hohe Drehzahlen, erschwerte Skalierungsmöglichkeiten, hohe mechanische Anforderungen an Material und Fertigung und eine komplexe Prozessführung stehen einer Umsetzung des Konzeptes aber bislang im Weg. Basierend auf dem aktuellen Forschungsstand befindet sich derzeit ein neues Konzept für eine Turbine in der Entwicklung. Sofern es möglich ist den Phasenwechsel während der Entspannung zu bewältigen, existieren eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungsmöglichkeiten einer solchen Turbine. Die Konzepte werden hier vorgestellt und energetisch mit konventionellen Prozessen verglichen.

Im Bereich der rechtsläufigen Kreisprozesse ermöglicht das Konzept die Realisierung eines Dreiecksprozesses. Hierbei wird ein Arbeitsmedium vor der Entspannung nicht verdampft, sondern lediglich bis zum Siedezustand erhitzt. Durch Wahl geeigneter Arbeitsmedien sowie Druck- und Temperaturbereiche lässt sich sowohl eine vollständige als auch eine teilweise Verdampfung bei der Entspannung umsetzen. Auch aufgrund der effizienteren Wärmeübertragung ergibt sich daraus insbesondere in einem Niedertemperaturbereich ein energetischer Vorteil gegenüber alternativen Prozessen.

In linksläufigen Prozessen wie Kompressionskältemaschinen und Wärmepumpen bietet der Einsatz der Zweiphasenturbine großes Potential. Üblicherweise wird hier für die Zweiphasenentspannung ein Expansionsventil verwendet, bei dem die gesamte technische Arbeitsfähigkeit durch Irreversibilitäten dissipiert und nicht genutzt werden kann. Wird dieses Ventil durch eine kostengünstige Zweiphasenturbine ersetzt, kann die Effizienz der Prozesse durch geringere Massenströme und Antriebsleistungen bei gleicher Wärmeleistung signifikant um etwa 15% gesteigert werden. Das Verbesserungspotenzial nimmt mit größeren Druckdifferenzen zu, sodass sich der Einsatz der Turbine insbesondere für Großkälteanlagen, Kühlhäuser mit überkritischem CO₂ sowie Haushalts- und Industrierärmepumpen anbietet.

Einbindung einer nichtlinearen, Ruths-Speicher-basierten Carnot-Batterie in eine lineare Energiesystemoptimierung

Tim-Bjarne Lohrke¹, Jonas Thomsen², Stephan Kabelac¹, Raphael Niepelt^{2,3},

Markus Richter¹

¹*Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover*

²*Institut für Festkörperphysik, Leibniz Universität Hannover*

³*Institut für Solarenergieforschung Hameln*

Carnot-Batterien haben vorteilhafte Eigenschaften für ein zukünftiges Energiesystem mit einem hohen Anteil an volatilen erneuerbaren Energien. Dazu gehören gute Wirkungsgrade, geringe Kosten und geringe geologische Anforderungen.

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms SPP 2403 wird eine Carnot-Batterie untersucht, die besonders hohe Wirkungsgrade aufweisen kann. Dafür werden zwei Ruths-Speicher bei unterschiedlichen Druckniveaus mit einem Kompressor und einer Turbine verbunden. In den Speichern liegt das Fluid im Zweiphasenzustand vor, d. h. als Gemisch aus Flüssigkeit und Gas. Zum Laden des Speichers wird gesättigter Dampf aus dem Niederdrucktank im Kompressor verdichtet und in den Hochdrucktank eingespeist. Beim Entladen wird der gesättigte Dampf aus dem Hochdrucktank in der Turbine entspannt und anschließend im Niederdrucktank gespeichert. Beim Einspeisen steigen Sättigungsdruck und -temperatur, wodurch Kondensation auftritt; bei der Dampfenahme sinken beide, sodass Flüssigkeit verdampft. Der variable Betriebsdruck beeinflusst den Maschinenwirkungsgrad und damit den Speicherwirkungsgrad in Abhängigkeit vom Ladezustand.

Um eine Bewertung dieser Carnot-Batterie im Energiesystem durchführen zu können, wurde eine nichtlineare thermodynamische Simulation mit einer linearen Energiesystemoptimierung mittels eines neuen iterativen Verfahrens verknüpft. Dabei werden auf Basis einer Voroptimierung des Speichersystems der geschätzte Wirkungsgrad und die speicherbare Energiemenge verwendet, um die Betriebsführung in der Energiesystemoptimierung zu berechnen. In den folgenden Schritten wird im thermodynamischen Modell ein aktualisierter Wirkungsgrad für diese Betriebsführung berechnet und an die Energiesystemoptimierung zurückgegeben. Dieses Verfahren wird fortgesetzt, bis der Wirkungsgrad konvergiert. Dadurch lässt sich der Speicherwirkungsgrad in einem zukünftigen Energiesystemszenario besser abschätzen.

Rippenrohr-PCM-Wärmespeicher zur Bereitstellung von Prozessdampf für die Industrie – eine numerische Parameterstudie

Tatjana Janzen, Jonas Tombrink, Maïke Johnson, Andrea Gutierrez

Institut für Technische Thermodynamik, DLR, Stuttgart, Germany

Latentwärmespeicher mit Nitratsalzen als Wärmespeichermaterial, auch Phasenwechselmaterial (PCM) genannt, bieten eine vielversprechende Lösung um überschüssige Wärme aus Hochdruckdampf oder elektrische Energie aus fluktuierenden Quellen zwischen zu speichern und anschließend zur bedarfsgerechten Bereitstellung von Prozessdampf zu verwenden. Aufbauend auf bereits gesammelten Erfahrungen mit der Erprobung von Prototypen solcher Speicher, bei denen Aluminiumrippen als Wärmeleitstrukturen im PCM verwendet werden [1,2], soll eine weitere Optimierung für unterschiedliche Anwendungsfälle erfolgen. Als ein vielversprechendes PCM hat sich die eutektische Mischung aus Natriumnitrat und Kaliumnitrat herausgestellt, mit einer Schmelztemperatur von 222 °C, womit Prozessdampf mit bis zu 20 bar erzeugt werden kann. In aktuell laufenden Projekten werden weitere Speicher mit dem genannten Salz als PCM im industriellen Maßstab geplant, gebaut und in Industrieprozesse integriert. Aus diesen Projekten entstand die Fragestellung, wie solche Rippenrohr-Speicher möglichst effizient, einfach und bedarfsgerecht ausgelegt werden können. Dazu wurde eine umfangreiche numerische Parameterstudie durchgeführt mit FASTER, einem in Matlab programmierten numerischen Simulationscode [3]. Im Speziellen wurde der Entladeprozess mit verdampfendem Wasser simuliert, zunächst für verschiedene Temperaturen, Drücke und Massenströme, um den Einfluss dieser Betriebsparameter festzustellen. Anschließend wurden Designparameter des Speichers variiert: zum einen die Rippencharakteristika wie der Rippenanteil und ein Parameter für die Rippengeometrie, zum anderen die Durchmesser der Rippen und der Wasserrohre. Diese Studie zeigt den Einfluss dieser Parameter auf und leitet daraus Empfehlungen für die Auslegung solcher Speicher ab.

[1] M. Johnson, M. Fiss, *Commun. Eng.* 2 (2023) 68.

[2] K. Theologou et al., *J. Energy Storage* 133 (2025) 117841.

[3] J. Vogel, M. Keller, M. Johnson, *J. Energy Storage* 29 (2020) 101389.

Experimentelle Analyse von Wärmeübergängen und Druckverlusten in Minikanälen bei niedrigen Reynolds-Zahlen

Saija Schäfer, Arne Speerforck

Institut für Technische Thermodynamik, TU Hamburg

Im Rahmen dieser Studie werden experimentell die einphasigen Wärmeübergänge und Druckverluste in Minikanal-Wärmeübertragern für thermische Kühlungsprozesse untersucht. Ziel ist die Charakterisierung laminarer Strömungs- und Wärmeübertragungsmechanismen in parallel angeordneten Edelstahl-Minikanälen (1×1 mm) bei Reynolds-Zahlen von 11 bis 224 unter Verwendung von Methanol als Arbeitsfluid. Der entwickelte Prüfstand bildet eine Brennstoffzellen-Bipolarplatte nach und ermöglicht eine direkte elektrische Beheizung der Minikanäle über eine Silikonschicht zur präzisen Messung von diskreten Wärmestromdichten. Lokale Wandtemperaturen wurden durch 16 Thermopaare in 8 Messpositionen entlang der Kanäle erfasst, während differentiell gemessene Druckverluste die Grundlage für die Berechnung lokaler Nusselt-Zahlen und Reibungsfaktoren bildeten.

Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung der gemessenen Nusselt-Zahlen mit der Korrelation nach Shah & London (1978) für Reynolds-Zahlen oberhalb von 70, wobei der lokale Wärmeübergangskoeffizient mit abnehmender Reynolds-Zahl sinkt. Die experimentell bestimmten Reibungsfaktoren liegen systematisch oberhalb der theoretischen Vorhersagen, was auf den Einfluss der Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist. Die Analyse der axialen Wärmeleitung offenbart einen signifikanten Einfluss bei niedrigen Reynolds-Zahlen, der durch die analytische Korrelation von Lin & Kandlikar (2012) quantitativ beschrieben werden kann. Die Energiebilanz der Messstrecke konvergiert gegen einen Wert nahe 1.

Die vorliegende Arbeit liefert experimentell validierte Daten zur Charakterisierung einphasiger Wärmeübertragung und Druckverluste in Minikanälen und identifiziert Oberflächenrauigkeit sowie axiale Wärmeleitung als kritische Einflussfaktoren. Die gewonnenen Erkenntnisse tragen zur Schließung der bestehenden Datenlücke bei niedrigen Reynolds-Zahlen bei und bieten Grundlagen für die Optimierung kompakter Wärmeübertrager.

Nutzung der Exergie kryogener Flüssiggase zur Erzeugung und Einsparung elektrischer Energie sowie Bereitstellung von Kälte

Magnus Lenger, Jaron Buhlmann, Wilhelm Tegethoff,

Thomas M. Koller, Jürgen Köhler

TU Braunschweig, Institut für Thermodynamik, Germany

Die Exergie eines kryogenen Flüssiggases ist die minimal für die Verflüssigung erforderliche technische Arbeit und gleichermaßen die maximal aus der Regasifizierung zurückgewinnbare technische Arbeit. Zu den kryogenen Flüssiggasen zählen Gase mit einer Normalsiedepunkttemperatur unterhalb von 120 K, u.a. flüssiger Wasserstoff (LH₂), flüssiger Stickstoff (LIN), flüssiger Sauerstoff (LOX) und flüssiges Erdgas (LNG). Die weltweit verfügbare Exergie bei der Regasifizierung von kryogenen Flüssiggasen liegt jährlich im unteren dreistelligen TWh-Bereich, bleibt jedoch bislang häufig ungenutzt. Um dieses Potential zu nutzen, ist es notwendig, innovative Prozesse für die Regasifizierung von kryogenen Flüssiggasen zu untersuchen.

Der vorliegende Beitrag befasst sich mit der Identifikation und Untersuchung von neuartigen Technologien, mit denen das Potential für die Energierückgewinnung bei der Regasifizierung kryogener Flüssiggase künftig besser ausgeschöpft werden kann. Für die Regasifizierung von LH₂ in zukünftigen brennstoffzellenelektrischen Flugzeugen wurden im Rahmen des Exzellenzclusters SE²A (Sustainable and Energy-Efficient Aviation, EXC 2163/1) Regasifizierungsprozesse konzeptioniert, modelliert, und optimiert, die zusätzliche Antriebsleistung und Kühlleistung für die Brennstoffzellensysteme liefern. Die entstandenen Prozesskonzepte, Modelle und Optimierungswerkzeuge sollen auf die Regasifizierung von LNG übertragen werden, um den Einsatz arbeitsleistender Regasifizierungsprozesse in maritimen Gasimport-Terminals zu bewerten. Parallel dazu wird ein Konzept für die Regasifizierung von LNG und LH₂ in maritimen Gasimport-Terminals untersucht, das auf isochorer Wärmezufuhr beruht. Dieses Konzept erlaubt es, elektrische Energie beim Betrieb der Pumpen und Verdichter einzusparen, die zur Einspeisung dieser Gase in das Pipelinenetz eingesetzt werden. Im Vergleich zu LNG werden bei der Regasifizierung der flüssigen Luftgase Stickstoff und Sauerstoff deutlich geringere Gasmassenströme erwartet. Zur Ausnutzung der entsprechend geringeren Exergieströme werden innovative Konzepte der thermoelektrischen Regasifizierung entwickelt und simulativ sowie experimentell bewertet.

Untersuchung von messtechnischen Verfahren zur Bestimmung des Wärmeeintrags an isolierten Gehäusen von Haushaltskältegeräten

*Bettina Peters, Andreas Elsner, Simon Kruse, Monika Schel, Andreas Paul,
Tina Kasper*

Technische Thermodynamik, Universität Paderborn

Der $k \cdot A$ – Wert (auch Übertragungsfähigkeit) ist eine thermodynamische Kennzahl, die den gesamte Wärmeeintrag durch eine Trennfläche beschreibt. Dieser Wert dient als zentrale Kenngröße bei der Bewertung der Wärmeübertragung am Gehäuse eines Haushaltskältegeräts, wodurch Aussagen zur Energieaufnahme sowie zur Alterung der Isolierung getroffen werden können. Zur Bestimmung des $k \cdot A$ – Werts sind in der Literatur verschiedenen Methoden beschrieben, wie die Reverse-Heat-Leak-Method, die Latent-Heat-Sink-Method sowie die B-Methode, die mit unterschiedlich großem messtechnischem Aufwand, Messgenauigkeit, usw. den Wert bestimmen. In der Regel bestehen die Innenwände des isolierten Gehäuses in Haushaltskältegeräten aus dem Thermoplast HIPS mit unterschiedlichen Dicken, Stahlblech sowie Isoliermaterialien, wie z.B. PUR-Hartschäume oder Vakuumisulationspaneelen, deren Wärmeleitfähigkeit im Laufe der Zeit ansteigen kann.

Alle Methoden wurden in Haushaltskältegeräten vergleichend getestet. Um weitere Untersuchungen unterhalb des Gefrierpunktes durchführen zu können, wurde zusätzlich ein Guarded-Hot-Plate-Messaufbau zur Bestimmung der zeitlichen, veränderlichen Wärmeleitfähigkeit der Isoliermaterialien aufgebaut. Die Resultate für die Wärmeleitfähigkeit wurden mit den $k \cdot A$ – Werten und mit den vorherigen Erkenntnissen verglichen. Hierdurch soll das Verständnis der Alterungsmechanismen in den Isoliermaterialien im realen Haushaltskältegerät verbessert und der Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit des Isoliermaterials und des $k \cdot A$ – Wertes beschrieben werden.

Ermittlung relevanter Geometrie- und Materialparameter für effektive Wärmeleitfähigkeiten in latenten thermischen Energiespeichern

Lauritz Zendel¹, Adriano Sciacovelli², Frank Dammel¹, Peter Stephan¹

¹ *Institut für Technische Thermodynamik, Technische Universität Darmstadt*

² *Department of Civil and Mechanical Engineering, Technical University of Denmark*

Latente thermische Energiespeicher (LTES) können in zahlreichen technischen Anwendungen eingesetzt werden, beispielsweise in Carnot-Batterien. Um die geringe Wärmeleitfähigkeit der in LTES verwendeten Phasenwechselmaterialien (PCM) zu kompensieren, kommen unter anderem Finnen zum Einsatz, woraus eine komplexe Geometrie des LTES resultiert. Bei dem in dieser Studie untersuchten LTES handelt es sich um einen vertikalen Rohrbündelwärmeübertrager mit horizontalen kreisförmigen Finnen, zwischen denen sich das PCM befindet.

Für eine aussagekräftige Analyse der Prozesseffizienz von Carnot-Batterien mit LTES durch Modellierung und Simulation ist es unbedingt erforderlich, das transiente Verhalten des LTES zu erfassen. Zugleich müssen für eine technoökonomisch optimale Auslegung des LTES die Geometrie- und Materialeigenschaften des PCMs und der Finnen berücksichtigt werden. Um die zeitabhängigen Wechselwirkungen zwischen PCM und Finnen für eine Modellierung des Gesamtsystems mit vertretbarem Rechenaufwand beschreiben zu können, ist ein vereinfachter Modellierungsansatz für den LTES zwingend erforderlich. Dies kann durch die Verwendung von effektiven Wärmeleitfähigkeiten erfolgen, die sich aus der Kombination von PCM und Finnen errechnen [1]. Die Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeiten für alle möglichen Kombinationen der Geometrie- und Materialparameter eines LTES wäre jedoch äußerst rechenaufwendig und ineffizient. In dieser Studie werden daher die für die genannte Konfiguration besonders relevanten Geometrie- und Materialparameter mittels statistischer Versuchsplanung ermittelt. Hierzu werden detaillierte mit vereinfachten Finite-Elemente-Modellen verglichen. Insgesamt werden 18 Parameter variiert und 128 Parameterkombinationen näher untersucht. Dadurch können die besonders relevanten Parameter identifiziert und deren Einfluss auf die flüssige und feste effektive Wärmeleitfähigkeit ermittelt werden.

[1] L. Zendel, C. Springer, F. Dammel, and P. Stephan, "Derivation of the Thermal Conductivity in a Latent Thermal Energy Storage Unit for Use in Simplified System Models," 2026, doi: 10.48550/arXiv.2601.03716.

Entwicklung eines Messkonzeptes zur experimentellen Untersuchung des dynamischen Verhaltens eines ORC-Systems

J. Gundelwein, F. Heberle, D. Brüggemann

*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT),
Zentrum für Energietechnik (ZET), Universität Bayreuth*

Ein erheblicher Anteil der in industriellen Prozessen eingesetzten Energie verlässt diese in Form von ungenutzter Abwärme. Ist kein Bedarf zur direkten Nutzung auf dem entsprechenden Temperaturniveau vorhanden und ein Upgrade mit Wärmepumpen reicht nicht aus, bietet die Umwandlung in elektrische Energie eine Alternative. Im Nieder- und Mitteltemperaturbereich ($<150\text{ °C}$ bzw. $150\text{ bis }500\text{ °C}$) hat sich dafür der Organic Rankine Cycle (ORC) etabliert. Da die Wärmequellen in der Industrie jedoch häufig schwanken, wirken sich Änderungen von Massenstrom und Temperatur des Wärmeträgers unmittelbar auf Betrieb, Auslegung und Wirtschaftlichkeit aus. Ein belastbares Verständnis des transienten Anlagenverhaltens ist daher Voraussetzung für eine flexible und effiziente Betriebsweise.

Untersucht wird ein ORC-Teststand im industriellen Maßstab. Als Wärmequelle dient ein gas- und elektrisch beheizter Thermoölerhitzer. Im Auslegungspunkt liegt die Wärmequellentemperatur bei $T_{\text{TO}} = 250\text{ °C}$ und die thermische Eingangsleistung $P_{\text{el}} = 1,2\text{ MW}$. Mit einem Wirkungsgrad von $19,6\%$ kann dann eine elektrische Ausgangsleistung von ca. 236 kW bereitgestellt werden. Eine Besonderheit stellt die eingesetzte Messtechnik dar, die trotz industriellen Maßstabs eine mit Laborbedingungen vergleichbare Messgenauigkeit aufweist. Temperatur, Druck und Volumenstrom werden am Ein- und Austritt jeder Komponente erfasst, sodass sich Energie- und Massenbilanzen auf Komponentenebene aufstellen lassen.

Das Messkonzept umfasst sowohl stationäre Messpunkte im Off-Design als auch gezielte Lastwechsel (Teil-/ Überlast von 40% bis 110%) mit unterschiedlichen Lastgradienten (dP/dt). Variiert werden Massenstrom und Temperatur des Thermoöls (210 °C bis 260 °C), woraus sich ein strukturiertes Messkonzept ergibt. Ergänzend werden skalierte reale Abwärmeprofile abgefahren. Das Auswertungskonzept zielt darauf ab, aus den Messungen das dynamische Verhalten der einzelnen Komponenten und der Gesamtanlage abzuleiten. Die Messdaten dienen anschließend zur Validierung eines dynamischen Simulationsmodells des ORC-Systems.

Emissionsarme Luftfahrtantriebe? Thermodynamische Forschung an hybriden SOFC-GT-Systemen

*Pascal Köhler, Felix Müller, Marius Nozinski, Cagatay Necati Dagli,
Ophelia Frotscher, Markus Richter*

Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover

Die Dekarbonisierung der Luftfahrt wirft grundlegende thermodynamische Fragestellungen auf, insbesondere im Bereich innovativer Antriebe. Ein Beispiel solcher Antriebstechnologien sind hybride Festoxidbrennstoffzellen-Gasturbinen-Systeme (SOFC-GT), die Systemwirkungsgrade von potenziell über 60 % und inhärente Kraftstoffflexibilität bieten – zwei Schlüsseigenschaften, die besonders für den Betrieb mit synthetischen oder wasserstoffbasierten Kraftstoffen relevant sind.

Der Betrieb der SOFC erfordert eine stabile Wärmeintegration: Rekuperative Wärmeübertrager wärmen den eintretenden Luftmassenstrom auf SOFC-Eintrittstemperaturen vor und müssen variablen Umgebungs- und Betriebsbedingungen während einer Flugmission standhalten. Die Auslegung dieser Komponente ist damit ein zentrales Element der SOFC-GT-Kreisprozessanalyse und prägt die erreichbaren Systemwirkungsgrade sowie die Realisierbarkeit des Gesamtkonzeptes maßgeblich.

Die numerische Modellierung der SOFC setzt diskretisierte Zellmodelle oder CFD-Modelle voraus, was den Rechenaufwand signifikant erhöht. Ersatzmodelle auf Basis symbolischer Regression – einer Methode des maschinellen Lernens, die Parameter und die funktionale Form empirischer Gleichungen zugleich optimiert – bieten hierfür eine effektive Lösung. Die Entwicklung dieser Ersatzmodelle erfolgt mit dem hauseigenen Tool TiSR (Thermodynamics-informed Symbolic Regression), was eine schnelle Generierung mit hoher Wiedergabegüte ermöglicht.

Zusätzlich erfordert die Kühlung elektrischer Antriebskomponenten ein dediziertes Thermalmanagementsystem, das methodische Schnittstellen zur Forschung an Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEMFC) aufweist.

Die Forschung an SOFC-GT-Systemen verdeutlicht die Vorteile des Ineinandergreifens von Kreisprozessanalyse, Wärmeübertragung, maschinellen Lernen und Brennstoffzellentechnologie in der Luftfahrtforschung. Der Beitrag stellt die Funktionsweise von SOFC-GT-Systemen, die Herausforderungen ihres Einsatzes in der Luftfahrt sowie die methodischen Schnittstellen zu angrenzenden Forschungsgebieten vor.

Unraveling the Flow Features of the Primary Jet in Supersonic Ejectors

*Nicklas Lindacher, Katharina Braun, Sebastian Rieß, Michael Wensing
Professorship for Fluid Systems Technology, Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg, Cauerstraße 4, 91058 Erlangen*

Ejectors are a promising balance of plant component for optimizing energy systems, as they use a motive fluid - that is already available in the system - to increase the pressure in a second flow without requiring external energy. Identifying such potentials to couple motive and secondary mass flows thus saves power, which has a direct influence on the system efficiency. For example, in fuel cell systems, the unconsumed hydrogen at the anode outlet can be recirculated to the anode inlet using an ejector, utilizing the available energy of the compressed fresh hydrogen.

The challenge in designing an ejector is to identify a geometry that allows the ejector to be used over a wide operating range. The primary jet emitted by the primary nozzle is of central importance for determining the geometry, as it has a major influence on the achievable suction effect and the pressure rise. Knowing the flow features of the primary jet inside the suction chamber and the throat is therefore of great interest for optimizing the diameters and lengths of the varying flow cross-sections of the ejector. Ejectors can be characterized quite well by measuring the pressure, temperature, and mass flow rate at the inlets and outlet. In addition, an optical access allows for a detailed analysis of the complex processes occurring inside the ejector.

This work aims to contribute to a better understanding of the varying flow features of the primary jet inside the ejector. For this purpose, an optically accessible single choking ejector was developed in order to obtain deep insights into the emitted jet. The considered air flow is visualized using the Schlieren technique. Variations in the optical setup - particularly at the Schlieren cutoff - are discussed in order to obtain specific information about the jet dimensions, Mach numbers, penetration, pressure ratio, and the expansion and compression zones. In addition, it will be shown how changes in the primary nozzle inlet pressure affect the structure of the primary jet and the suction effect.

This work was carried out as part of the project IWAnKa, which is funded by the German KSB Stiftung.

Experimentelle Bestimmung der oxidativen Degradation amin-funktionalisierter Adsorbenzien für Direct Air Capture Anwendungen

Caspar Schwarz, Clara Minuth, Patrik Postweiler, Carsten Wedler, Niklas von der Aßen

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Deutschland

Zur Eindämmung des menschengemachten Klimawandels müssen unvermeidbare Treibhausgasemissionen, z.B. aus Landwirtschaft und Industrie, durch Technologien zur atmosphärischen CO₂-Entnahme kompensiert werden [1]. Eine vielversprechende Technologie ist die Abscheidung von CO₂ aus der Umgebungsluft (engl. „Direct Air Capture“ (DAC)), in Kombination mit dauerhafter geologischer CO₂-Speicherung [2]. In adsorptionsbasiertem DAC haben sich amin-funktionalisierte Adsorbenzien (AFAds) aufgrund ihrer hohen CO₂-Affinität und Toleranz gegenüber Wasserdampf als vielversprechende Adsorbenzien etabliert [3]. AFAds sind jedoch anfällig für Degradation, woraus ein regelmäßiger Austausch des Sorbens resultiert, welcher zu einer Erhöhung der Betriebskosten führt [2,3].

Der dominierende Degradationsmechanismus von AFAds ist die Oxidation der Aminogruppen, welche durch hohe Temperaturen begünstigt wird [3]. Durch eine Anpassung des DAC-Zyklus kann die oxidative Degradation reduziert werden, wofür ein genaues Verständnis des Degradationsverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur und Sauerstoffkonzentration notwendig ist [3].

Da nur wenige Daten zur oxidativen Degradation von AFAds existieren, ist das Ziel dieser Arbeit die experimentelle Untersuchung der Abnahme der Adsorptionskapazität in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Sauerstoffkonzentration [3]. Dafür wurde am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der RWTH Aachen ein Prüfstand entwickelt, welcher abwechselnd das zu untersuchende Sorbens vermisst und degradiert. Die Adsorptionskapazität und -kinetik des Adsorbens werden bei DAC-Bedingungen anhand von Durchbruchkurven mit einem Gasgemisch aus Stickstoff und 400 ppm CO₂ untersucht. Durch ein anschließendes Durchströmen des Adsorbens mit synthetischer Luft bei unterschiedlichen Temperaturen wird das Adsorbens einer kontrollierten Degradation ausgesetzt.

[1] IPCC (2023): Climate Change 2023: Synthesis Report – Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment, Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2023.

[2] Zhao, S. et al., Separation and Purification Technology 354 (2024) 129586

[3] Fakhraddinfakhriazar, S. et al. Energy & Fuels 40 (2026) 4930-4983.

Exergetische Optimierung und Predictive Maintenance von PEM-Brennstoffzellen: Ein digitaler Zwilling

Markus Sekulla, Daniel Zipplies

Technische Universität Chemnitz, Professur Technische Thermodynamik, Chemnitz

PEM-Brennstoffzellen sind ein zentraler Baustein wasserstoffbasierter Energiesysteme. Ihr wirtschaftlicher Betrieb erfordert hohe Wirkungsgrade bei gleichzeitig langer Lebensdauer. Zur Analyse und Optimierung stehen heute drei etablierte Methoden zur Verfügung, die aufgrund ihrer jeweiligen Anforderungen oft voneinander getrennt bleiben: physikalische Modelle zur Beschreibung von Polarisationskurven oder inneren Zuständen, Exergieanalysen zur Identifikation irreversibler Verluste sowie datengetriebene Ansätze zur Prognose von Degradation und Restlebensdauer. Detailmodelle sind aufwendig zu kalibrieren, reine Datenmodelle erfordern lange Alterungsdatenreihen und die Exergieanalyse bleibt zu oft nur eine nachgelagerte Bewertung. Aus Messdaten lässt sich daher z.B. ein Leistungsabfall erkennen, nicht aber, welcher Verlustmechanismus dominiert und welche (Instandhaltungs-)Maßnahme daraus folgen sollte.

Im Projekt Hy2Cycle wird ein digitaler Zwilling entwickelt, der diese Lücke mit einem komponentenbasierten, physikalisch interpretierbaren Modell schließt. Auf Basis von Betriebsgrößen wie Stromdichte, Temperatur, Druck und relativer Gasfeuchte werden Zellspannung, elektrische Leistung und Wärmefreisetzung berechnet, wobei kinetische, ohmsche und stofftransportbedingte Verluste als getrennte, einzeln parametrisierte Beiträge modelliert sind. Weil jeder Parameter eine physikalische Bedeutung besitzt, liefert die Kalibrierung gegen reale Messdaten nicht nur eine angepasste Kennlinie, sondern auch eine quantitative Zerlegung der Verlustmechanismen.

Auf dieser Grundlage wird eine Exergiebilanz erstellt, die jedem Verlustanteil die zugehörige Exergievernichtung zuweist und den exergetischen Gesamtwirkungsgrad bestimmt. Die kalibrierten Modellparameter werden einzelnen Komponenten zugeordnet und als physikalische Zustandsindikatoren über die Betriebszeit verfolgt, sodass sich Degradationspfade isolieren, Restlebensdauern abschätzen und regelbasierte Wartungsentscheidungen ableiten lassen. Exergetische Optimierung und Predictive Maintenance basieren somit auf derselben thermodynamischen Bilanz. Der Beitrag zeigt den Entwicklungsstand des digitalen Zwillings am Beispiel realer Prüfstandsdaten.

Flame synthesized iron-silica nanoparticles

Munko Gonchikzhapov, Tina Kasper

Technical Thermodynamics, Paderborn University, 33098 Paderborn, Germany

Multicomponent nanoparticles form new unique structures with synergistic functionality, which allow them to perform multiple tasks simultaneously. Flame synthesis is one of the most effective methods for producing nanoparticles. The synthesis of iron and silicon nanoparticles is well studied individually. However, fundamental knowledge of silica-iron nanoparticles synthesis is still not sufficiently represented in literature. In this study, the chemical and thermal structure of a hydrogen flame doped with iron pentacarbonyl (IPC) and tetramethyl silane (TMS) was investigated.

The premixed laminar hydrogen flame ($\phi = 0.6$) is stabilized on a burner with a 36-mm-diameter sintered bronze matrix. The concentration of the additives is 600 ppm IPC and 300 ppm TMS. The reactor pressure is maintained at 30 mbar. The burner is water-cooled and the burner temperature is fixed at 30 °C. The burner is movable with a stroke of 250 mm. TOF mass-spectrometry with a molecular beam sampling system was used to measure a spatial distribution of species in the flames. The temperature distribution was measured with a 130-micron junction diameter type R thermocouple, coated with SiO₂. A quartz crystal microbalance (QCM) setup with a molecular beam sampling system was used to investigate particle formation in the gas phase. The morphology of the synthesized nanoparticles was determined using a transmission electron microscope (TEM).

QCM measurements show fundamentally different behaviors of solid phase formation in individual flames of the precursors and in the flame of the mixture. In a single-precursor flame, two solid-phase formation zones are observed: the near zone and the far zone. In a mixed precursor flame, there is only one large, broad zone. Mass spectrometric measurements show that in the mixed flame, the reaction zone for IPC and TMS is significantly wider than in the individual flames. At the same time, a significant amount of unburnt hydrogen is observed despite the sufficient presence of oxygen. TEM analysis of the nanoparticles indicates that the smallest particles are found in IPC doped flame. The average particle size was 2–4 nm. When TMS is added to the IPC flame, the particles grow to a size of 10–20 nm.

Quantitative Online Analysis Using Overhauser-DNP-Enhanced NMR Spectroscopy

*Billy Salgado, Johnnie Phuong, Hans Hasse, Kerstin Münnemann
Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern*

Benchtop NMR spectroscopy is an attractive tool for quantitative analysis due to its non-invasive nature and ability to provide structural and quantitative information in real time. While ^1H NMR is commonly used because of its high intrinsic sensitivity, its application to complex reaction mixtures is often limited by the narrow chemical-shift range of protons, which results in significant signal overlap and hampers quantification. In contrast, ^{13}C NMR provides superior spectral resolution but suffers from low sensitivity, particularly at low field strengths.

Hyperpolarization techniques such as Overhauser Dynamic Nuclear Polarization (ODNP) provide a promising solution to this sensitivity limitation by rapidly enhancing nuclear spin polarization and signal intensity, making them particularly attractive for online and continuous-flow applications [1,2]. However, the implementation of ODNP-enhanced NMR for quantitative analysis remains challenging, as the enhancement strongly depends on factors such as radical type, solvent environment, the observed nucleus, and the polarization field strength [3].

In this work, we demonstrate the integration of ODNP-enhanced ^{13}C benchtop NMR spectroscopy into continuous-flow systems for quantitative online analysis [4]. Significant signal enhancements were achieved using both direct ODNP (electron-to- ^{13}C transfer) and indirect ODNP via ^1H nuclei, enabling single-scan ^{13}C measurements even at high flow rates. Furthermore, we present a robust calibration strategy that allows accurate and reliable quantification of mixtures under ODNP-enhanced conditions. This makes the method interesting for thermodynamic studies in which reliable analysis in flow is required.

- [1] R. Kircher, H. Hasse, K. Münnemann, *Analytical Chemistry* 93 (2021) 8897–8905.
- [2] J. Phuong, B. Salgado, T. Labusch, H. Hasse, K. Münnemann, *Analytical Chemistry*, 97 (2025) 4308-4317.
- [3] A. van der Ham, J. Mang *Reson Open* 21 (2024) 100160.
- [4] J. Phuong, R. Kircher, S. Mross, B. Salgado, H. Hasse, K. Münnemann, *ChemPhysChem* (2025) 2401052.

Wärmeübergang beim Sieden von Kohlendioxid

Fatih Meral, Andrea Luke

Technische Thermodynamik, Universität Kassel

Für die Auslegung von effizienten Verdampfern ist das Verständnis der Mechanismen beim Sieden essentiell, die mit bekannten semi-empirischen Korrelationen wie die im VDI-Wärmeatlas erfolgt, die sich je nach Mechanismus erheblich unterscheiden. Für konvektives Sieden – sowohl in freier als auch erzwungener Konvektion wird von bekannten Nusselt-Korrelationen ausgegangen, wobei für die erzwungene Konvektion die Phasenverteilung, bzw. die Strömungsformen entscheidend sind.

Im Bereich des Blasensiedens ist der Wärmeübergang von einer Vielzahl von Einflußparametern, wie z.B. der Siededruck, die Wärmestromdichte bzw. die Überhitzung, die Stoffeigenschaften des siedenden Fluid, Materialeigenschaften und die Geometrie der Heizwand, abhängig. In den Berechnungsgleichungen werden diese Einflußgrößen als Funktionen in einem Potenzgesetz zusammengefasst, wobei auf einen Referenzwert α_0 bezogen wird. Der Einfluss der Stoffeigenschaften wird in diesen Referenzwert beschrieben (für 10% des kritischen Druckes, eine Wärmestromdichte von 20kW/m², eine Kupferheizfläche mit einem Mittenrauhwert von 0,4 µm). Diese sog. α_0 -Werte liegen für einige Kältemittel in ausreichender

Genauigkeit aus experimentellen Untersuchungen vor, ist die Datenlage jedoch zu ungenau, werden sie mit Korrelationen berechnet. Für Kohlendioxid ist dies der Fall, die wenigen Werte in der Literatur weichen erheblich voneinander und den berechneten Werten ab. Daher wird der Wärmeübergang beim Blasensieden für CO₂ in einem weiten Druckbereich von beginnendem Sieden bis zum intensiven Blasensieden sowohl theoretisch als auch experimentell zunächst an Kupfer- und später auch an weiteren metallischen Heizflächen untersucht. Zudem liegt der Referenzwert für den normierten Druck für CO₂ unterhalb des Tripelpunktes, d.h. er ist für diesen Stoff nicht geeignet und es ist eine Methodik für einen geeigneten Referenzwert zu entwickeln.

Die Hypothese ist, dass aufgrund der wesentlich steileren Dampfdruckkurve im Vergleich der Wärmeübergang beim Blasensieden für CO₂ gegenüber herkömmlichen Kältemitteln und Kohlenwasserstoffen bei gleichem normiertem Druck erhöht ist. Ziel ist es, die im VDI-Wärmeatlas enthaltene Korrelation zu bewerten und zu optimieren, insbesondere hinsichtlich der theoretischen Modelle zur Beschreibung der Stoffeigenschaften werden hinsichtlich der Eignung als Referenzwert untersucht. Die neuen Ergebnisse werden mit denen in der Literatur verglichen, eingeordnet und diskutiert.

Hybrid Batch Distillation Dataset for Deep Anomaly Detection in Chemical Processes

*Indra Jungjohann¹, Justus Arweiler¹, Jennifer Werner², Aparna Muraleedharan³,
Jochen Schmid², Heike Leitte⁴, Jakob Burger³, Michael Bortz², Hans Hasse¹, and
Fabian Jirasek¹*

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics, RPTU Kaiserslautern

²Fraunhofer Institute for Industrial Mathematics (ITWM)

³Laboratory for Chemical Process Engineering, TU Munich

⁴Visual Information Analysis Group, RPTU Kaiserslautern

Timely fault detection in chemical plants is essential to prevent economic losses, environmental damage, and risks to personnel. Machine learning (ML) generally enables automated anomaly detection in complex multivariate time-series data, but the development and training of ML methods require suitable, realistic datasets. Unfortunately, industrial chemical process data are typically confidential, and publicly available datasets have largely been limited to simulation data, such as the Tennessee Eastman dataset [1], which lack the operational complexity and noisiness of real process data. At the same time, process simulations based on the MESH equations and suitable thermodynamic models enable scalable data generation and support data augmentation, e.g., via style transfer [2], motivating hybrid (experimental + simulation) datasets that combine the realism of experiments with the scalability of simulations. In this work, we present the first comprehensive, openly available hybrid dataset for ML-based anomaly detection in chemical processes, generated using a laboratory-scale batch distillation plant [3] and its dedicated simulation model [4]. The dataset comprises 119 experimental runs under varying operating conditions and chemical systems, including fault-free operation and deliberately induced anomalies inspired by industrial failure scenarios. For both fault-free and anomalous experiments, corresponding simulated runs are provided, forming a paired experimental-simulation dataset. Each anomalous experiment is accompanied by metadata describing the occurrence of the anomaly and its root causes. The structured, ready-to-use dataset supports the development of advanced anomaly detection methods for the application, as well as research on interpretable and explainable ML, data augmentation, and anomaly mitigation in chemical processes.

[1] C. Reinartz et al., Comput. Chem. Eng. 149 (2021) 107281.

[2] M. Nagda et al., Mach. Learn. Princ. Pract. Knowl. Discov. Databases (2026) 295–316.

[3] J. Arweiler et al., Sci. Data 13 (2026) 513.

[4] J. Werner et al., arXiv (2026), arXiv:2604.09166.

Adsorption of Formaldehyde from Dilute Aqueous Mixtures on Activated Carbons: Isotherms, Breakthrough Curves, and Regeneration

Hamzah Elfaitory, Jakob Burger

Technical University of Munich, Campus Straubing for Biotechnology and Sustainability, Laboratory of Chemical Process Engineering, Straubing, Germany

Dilute aqueous formaldehyde streams occur in industrial wastewater and in emerging electrochemical formaldehyde production processes [1,2]. In the first case, formaldehyde recovery enables resource recovery from waste, whereas in the latter case it represents an essential step toward the sustainable production of formaldehyde. However, efficient methods for recovering formaldehyde from dilute aqueous mixtures remain insufficiently developed. Industrial formaldehyde concentration commonly relies on distillation, which is highly energy intensive, especially at low formaldehyde concentrations in the feed. In this work, we experimentally investigate and model adsorption as an alternative method for the recovery and concentration of formaldehyde from aqueous streams. We consider concentrations ranging from the ppm level, relevant to wastewater treatment, to several weight percent, representative of electrochemical production streams. We report adsorption isotherms for three different activated carbons and evaluate their capacities. Thereby we also consider water co-adsorption and competitive adsorption effects. Adsorption rates and mass transfer limitations are measured batch adsorption experiments and fixed-bed breakthrough experiments. We investigate adsorbent regeneration and formaldehyde recovery through temperature-swing and solvent-swing desorption and design respective processes. In solvent-swing desorption, formaldehyde is transferred directly into butanol. This route is particularly relevant for producing butanolic formaldehyde solutions used in the synthesis of poly(oxymethylene) dibutyl ethers [3].

- [1] F. Schwarz, E. Larenz, A. K. Mechler, Sustainable electrochemical synthesis of dry formaldehyde from anhydrous methanol, *Green Chemistry* 26 (2024) 4645–4652.
- [2] H. R. Lotfy and I. G. Rashed, “A method for treating wastewater containing formaldehyde,” *Water Research* 36 (2002) 633–637.
- [3] J. Babel, K. Thuneke, L. Winklbauer, E. Remmele, J. Burger, and P. Emberger, “Comprehensive analysis of the physicochemical properties of butylal and butylal blends as a potential diesel fuel,” *Fuel* 395 (2025) 135077.

Experimental Investigation and Modeling of the Influence of Electrolytes on the Reactive Liquid-liquid Equilibrium of Formaldehyde / Water / Butanol

Hamzah Elfatory, Jakob Burger

Technical University of Munich, Campus Straubing for Biotechnology and Sustainability, Laboratory of Chemical Process Engineering, Straubing, Germany

Mixtures containing electrolytes are increasingly relevant in chemical engineering, particularly in emerging electrochemical and biotechnological processes, where electrolytes are often inherently present. Understanding how these electrolytes influence phase behavior is therefore essential for designing efficient downstream separation processes. One example is the production of butanolic formaldehyde solutions, which serve as educts for the production of butylal, a promising diesel alternative [1], as well as for polymer solvents. These solutions can be produced from aqueous formaldehyde and butanol. However, both streams may already contain electrolytes originating from upstream production steps. This system is further complicated by the reactive nature of formaldehyde, which interacts with both water and butanol. As a result, the liquid–liquid equilibrium cannot be described as a simple non-reactive phase split. Rather, liquid–liquid equilibrium in mixed-solvent electrolyte systems are particularly complex and remain challenging to model reliably [2]. In this work, we experimentally investigate the liquid–liquid equilibrium of reactive formaldehyde–water–butanol mixtures containing NaCl, MgSO₄, or K₂HPO₄ at different temperatures. Despite the complexity of these reactive mixed-solvent electrolyte systems, the experimental phase behavior is reproduced with acceptable agreement using AIOMFAC [3] after fitting few interaction parameters. The resulting model is applied at the process level to investigate formaldehyde recovery into the butanol-rich phase and to evaluate how salt type, concentration, and temperature affect the overall separation performance.

- [1] J. Babel, K. Thuneke, L. Winklbauer, E. Remmele, J. Burger, and P. Emberger, “Comprehensive analysis of the physicochemical properties of butylal and butylal blends as a potential diesel fuel,” *Fuel* 395 (2025) 135077.
- [2] N. Novak, G. M. Kontogeorgis, M. Castier, I. G. Economou, Mixed Solvent Electrolyte Solutions: A Review and Calculations with the eSAFT-VR Mie Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.* 62 (2023) 13646–13665.
- [3] A. Zuend, C. Marcolli, B. P. Luo, T. Peter, A thermodynamic model of mixed organic-inorganic aerosols to predict activity coefficients, *Atmos. Chem. Phys.* (2008).

Untersuchung des Verteilungskoeffizienten der Aminosäure L-Serin in Polypropylenglykol-basierten Wässrigen Zweiphasensystemen

Judith Klemm, Tim Zeiner

Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie

Als extraktives und kontinuierliches Verfahren bieten wässrige Zweiphasensysteme (engl.: Aqueous Two Phase Systems, kurz ATPS) ein vielversprechendes Potential zu Aufreinigung von Proteinen [1,2]. Die Ausbildung eines ATPS erfolgt durch das Lösen zweier hydrophiler, jedoch miteinander inkompatibler Komponenten oberhalb einer kritischen Konzentration in Wasser. Für die extraktive Aufreinigung von Proteinen werden üblicherweise Polyethylenglykol (PEG)-Salz Systeme verwendet. Allerdings weisen diese eine Reihe von Nachteilen auf, wie etwa die hohe Viskosität der Polymere oder die geringe Löslichkeit der Zielproteine [3,4].

Vor diesem Hintergrund werden alternative ATPS untersucht, in die statt dem klassischen PEG, kurzkettigere Polypropylenglykole (PPG) eingesetzt werden. Durch die im Vergleich zum PEG zusätzliche Methylgruppe an der Polymerhauptkette verringert sich die Hydrophilie des Polymers. Es können somit bereits für geringere molare Massen ATPS ausgebildet werden [5], was in einer geringeren Viskosität der Lösung resultiert. Zur Untersuchung der Anwendbarkeit von PPG-basierten ATPS werden erste Versuche mit der Modellaminosäure L-Serin vorgestellt, die Verteilungskoeffizienten für verschiedene ATPS-Systeme ermittelt und verglichen.

Literatur:

- [1] B. A. Andrews, S. Nielsen und J. A. Asenjo, *Bioseparation* 6.5, 303-313, 1996.
- [2] J. Mündges et al., *Fluid Phase Equilibria* 385, 227-236, 2015.
- [3] D. Yan, C. Gao und H. Frey, John Wiley & Sons Inc., 2011.
- [4] J. Mündges et al., *Separation and Purification Technology* 154, 217-227, 2015.
- [5] X. Zhao, X. Xie und Y. Yan, *Thermochimica Acta* 516, 46–51, 2011.

A Systematic Study on the Optimization of Dew-Point Determination in Fluid Mixtures by Gravimetric Adsorption Measurements

Johannes Duhnsen, Luca Bernardini, Markus Richter

Institute of Thermodynamics, Leibniz University Hannover

Accurate dew-point density data of gas mixtures are essential for the development and validation of thermodynamic models. In thermophysical property research, low-uncertainty density measurements are commonly performed using magnetic suspension balances (MSBs), which determine fluid density by weighing sinkers immersed in the investigated gas. Near the dew point, however, these measurements are strongly influenced by sorption phenomena. Adsorption on the sinker surface directly affects the weighing, while selective adsorption on the internal surfaces of the apparatus alters the composition of the gas mixture. In addition to correcting these effects, the reliable determination of the dew point under real experimental conditions remains a significant challenge.

A promising approach is the “adsorbed mass” analysis proposed by McLinden and Richter (2016), which identifies the dew point from isothermal adsorption measurements. Building upon this methodology and the limited datasets currently available in the literature, the present work conducts a systematic study aimed at improving and optimizing this methodology. One of the key targets is the reduction of the experimental effort required for dew-point determination. Particular attention is given to the minimum number of required state points, the appropriate analysis spacing, and the repeatability of the method. Furthermore, the feasibility of extending the approach to isochoric measurements is explored.

The study is supported by new gravimetric measurements on binary CO₂–propane mixtures conducted using a Tandem-Sinker Densimeter. This instrument was optimized for adsorption investigations on the solid surfaces of the sinkers. The results provide guidance for more efficient dew-point investigations and support the application of advanced gravimetric instruments, such as the Four-Sinker Densimeter, for simultaneous density and adsorption measurements near the dew line.

Dichte- und Schallgeschwindigkeitsmessungen von Triethylphosphat

Simon Kruse, Sarah Westmattmann, Elmar Baumhögger, Tina Kasper

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Paderborn,

Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Deutschland

Phosphorhaltige Verbindungen, wie unter anderem Triethylphosphat, können durch verschiedene Hemm- und Löschmechanismen zur Flammenhemmung eingesetzt werden. Für eine zuverlässige experimentelle und numerische Beschreibung solcher Systeme sind belastbare thermophysikalische Stoffdaten erforderlich. Für Triethylphosphat ist die verfügbare Stoffdatenbasis bislang jedoch begrenzt, insbesondere hinsichtlich druck- und temperaturabhängiger Dichte- und Schallgeschwindigkeitsdaten. Ziel dieser Arbeit ist es daher, die vorhandene Datenlage für Triethylphosphat zu erweitern und damit eine fundierte Grundlage für weiterführende thermodynamische und verbrennungstechnische Untersuchungen bereitzustellen.

Zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit wird die Double-Path-Length-Pulse-Echo-Methode eingesetzt. Dabei werden akustische Impulse durch die Probe geleitet und nach Reflexion an definierten Grenzflächen detektiert. Durch die Auswertung zweier unterschiedlicher akustischer Weglängen kann die Schallgeschwindigkeit aus der Differenz der Laufzeiten bestimmt werden, wodurch systematische Einflüsse reduziert werden. Ergänzend erfolgt die Bestimmung der Dichte mittels Biegeschwinger. Die Untersuchungen werden entlang ausgewählter Isothermen in einem Druckbereich von 3 bis 200 bar durchgeführt. Die kombinierte Erfassung von Dichte und Schallgeschwindigkeit an identischen Zustandspunkten ermöglicht eine konsistente thermodynamische Charakterisierung des Stoffes und stellt eine fundierte Grundlage für die spätere Parametrisierung von Zustandsgleichungen dar.

In diesem Beitrag wird die angewendete Methodik der Schallgeschwindigkeit- und Dichtemessungen dargelegt. Der geplante Datensatz zielt darauf ab, die bestehenden Lücken in der verfügbaren Stoffdatenbasis zu schließen und somit eine Grundlage zu schaffen, um Berechnungen mit Triethylphosphat zuverlässiger durchzuführen und entsprechende Stoffdatenmodelle gezielt weiterzuentwickeln.

Experimentelle und simulative Untersuchung der Flüssigwasserbewegung in Brennstoffzellengaskanälen

*Fabian Klärchen¹, Steffen Heinke¹, Jakob Trägner¹, Markus Pollak²,
Jakob Eyme², Wilhelm Tegethoff¹, Thomas M. Koller¹, Jürgen Köhler¹*

*¹ TU Braunschweig, Institut für Thermodynamik, Hans-Sommer-Straße 5, 38106
Braunschweig, Germany*

² TLK-Thermo GmbH, Rebenring 31, 38106 Braunschweig, Germany

Der effiziente und degradationsarme Betrieb von Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellen erfordert ein angemessenes Wassermanagement. Letzteres umfasst zwei wesentliche Aspekte: (i) die Aufrechterhaltung einer ausreichenden Membranbefeuchtung und (ii) den Austrag von flüssigem Produktwasser, das sich in den Gaskanälen ansammelt. Die relevanten Regime der Zweiphasenströmung in PEM-Brennstoffzellen, die in den Kanälen beobachtet werden, sind Tröpfchen-, Slug- und Filmströmung [1]. Für jede dieser Strömungsformen wird der Transport von flüssigem Wasser durch die Kanäle stark von dessen Wechselwirkungen mit den Kanalwänden beeinflusst. Diese Wechselwirkungen lassen sich experimentell charakterisieren, beispielsweise durch die Messung der statischen und dynamischen Kontaktwinkel eines Substrat/Flüssigkeit-Systems.

Zur Bestimmung geeigneter Betriebsbedingungen für den Flüssigwasseraustrag in zukünftigen PEM-Brennstoffzellensystemen für Flugzeuge werden im vorliegenden Beitrag experimentelle Untersuchungen mit CFD-Simulationen kombiniert. Mittels optischer Messtechnik wird zunächst eine Korrelation zwischen Kontaktliniengeschwindigkeit und dynamischem Kontaktwinkel für ein Substrat/Wasser-System kalibriert und der zweiphasige Druckverlust in einem Gaskanal gemessen. Darauf aufbauend wird untersucht, ob die Einbindung des kalibrierten dynamischen Kontaktwinkelmodells in die Volume-of-Fluid (VOF)-Methode eine genauere Abbildung der Flüssigwasserbewegung und des Druckverlusts im Vergleich zu statischen Kontaktwinkelmodellen ermöglicht. Mithilfe dieses erweiterten CFD-Modells sollen zukünftig analytische Korrelationen für die Flüssigwasserbewegung und den Druckverlust bei Zweiphasenströmungen erstellt und in System PEM-Brennstoffzellen-Systemmodellen eingesetzt werden.

[1] Lu, Z., et al. "Water management studies in PEM fuel cells, Part II: Ex situ investigation of flow maldistribution, pressure drop and two-phase flow pattern in gas channels." *Int. J. Hydrog. Energy* 34.8 (2009): 3445-3456.

Systematische Kombination und Untersuchung von Mischungen verschiedenartiger LOHCs

Max Philipp¹; Riko Siewert¹; Dmitry Zaitsau¹; Karsten Müller¹

¹Lehrstuhl für technische Thermodynamik, Universität Rostock; A.-Einstein-Str. 2,
18059 Rostock

Bei der Entwicklung flüssiger organischer Wasserstoffträger stehen zentrale Stoffeigenschaften häufig in einem Zielkonflikt. LOHC-Systeme mit niedriger Hydrier- und Dehydrierenthalpie sind aus energetischer Sicht attraktiv, weisen jedoch teilweise ungünstige Schmelzpunkte, eingeschränkte Handhabbarkeit oder eine erhöhte Neigung zu Nebenreaktionen bei hohen Reaktionstemperaturen auf. Eine gezielte Mischung verschiedener LOHC-Strukturen bietet die Möglichkeit, diese Zielkonflikte teilweise zu entkoppeln, insbesondere durch Schmelzpunktabsenkung bei Ausbildung eutektischer Mischungen.

In dieser Arbeit werden Mischungen verschiedenartiger LOHC-Systeme systematisch hergestellt und hinsichtlich ihrer thermodynamischen und anwendungsrelevanten Eigenschaften untersucht. Im Fokus stehen die Schmelzpunktabsenkung, energetische Eigenschaften, das Verhalten bei niedrigen und hohen Temperaturen sowie die Zyklenstabilität der Mischungen. Zur Bestimmung von Phasenübergängen und Enthalpien wird Differential Scanning Calorimetry eingesetzt. Die Ergebnisse werden mit Reaktionsenthalpien kombiniert, die sowohl über Verbrennungskalorimetrie als auch direkt mittels Reaktionskalorimetrie bestimmt werden. Ergänzend wird die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -druck berechnet.

Dampfdruck- und Viskositätsmessungen ergänzen die thermodynamische Charakterisierung der untersuchten Mischungen. In Kombination mit Untersuchungen zur Zyklenstabilität erlaubt dieser Ansatz eine umfassende Bewertung der Eignung gemischter LOHC-Systeme und liefert Hinweise darauf, inwieweit durch die Kombination strukturell unterschiedlicher LOHCs günstige Eigenschaftsprofile erzeugt werden können.

Automatisierte Diffusionsmessungen in flüssigen Systemen mittels Taylor-Dispersionsanalyse und Raman-Spektroskopie

Candela Romero, Carsten Flake, André Bardow

Energy and Process Systems Engineering, ETH Zürich

Diffusion ist ein zentraler Stofftransportmechanismus in vielen industriellen Prozessen [1]. Die wichtigste Quelle für Diffusionskoeffizienten sind heute Experimente. Allerdings sind Diffusionsmessungen zeitaufwendig, erfordern große Probenvolumina und werden mit jeder zusätzlichen Komponente zunehmend komplexer [2]. Infolgedessen ist die Verfügbarkeit experimenteller Daten begrenzt, sodass fehlende Eigenschaften mithilfe prädiktiver Ansätze geschätzt werden, wie z.B. molekulare Simulationen. Doch auch diese Methoden benötigen zuverlässige experimentelle Daten zur Validierung [3].

Diese Arbeit präsentiert daher eine automatisierte Plattform zur Messung von Diffusionskoeffizienten in flüssigen Gemischen, die die Taylor-Dispersionsanalyse (TDA) mit Raman-Spektroskopie kombiniert. Die Taylor-Dispersionsanalyse ermöglicht die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten anhand der zeitlichen Verbreiterung eines injizierten Konzentrationspulses in laminarer Kapillarströmung. Individuell steuerbare Spritzenpumpenmodule ermöglichen dabei die vollautomatische, präzise Dosierung minimaler Stoffmengen zur Bereitstellung dieser Phasen. Eine gezielt minimale Konzentrationsdifferenz zwischen Puls und Trägerlösung erlaubt die Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten. Die Kopplung dieser Methode mit inline-Raman-Spektroskopie erlaubt die direkte Messung der Konzentrationsprofile einzelner Komponenten als Funktion der Zeit. Der vorgestellte Aufbau wird anhand binärer flüssiger Gemische mit verfügbaren Literaturdaten validiert. Im Vergleich zu konventionellen Ansätzen reduziert die vorgeschlagene TDA-Raman-Plattform den Probenverbrauch und den experimentellen Aufwand, da die Messreihen vollautomatisiert durchgeführt werden. Die Methode bietet somit eine aussichtsreiche Basis für effiziente Diffusionsmessungen in flüssigen Mehrkomponenten-Systemen.

Bibliographie:

- [1] Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, 2007.
- [2] Peters et al., *Experimental Thermodynamics Volume X*, 2015, ch. 5, pp. 78-104
- [3] Kontogeorgis et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, 60, 13, 4987–5013

Automated Camera-Based Supervision of VLE Measurements in Circulation Stills

Tom Schanne, Hans Hasse, Fabian Jirasek

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

Reliable vapor–liquid equilibrium (VLE) data of mixtures are essential for the simulation, design, and optimization of distillation processes, as well as for the development and parameterization of thermodynamic models. In particular, models based on machine learning require large amounts of high-quality experimental data. However, experimental data are often missing due to the high cost and effort associated with the measurements. Circulation stills are a well-established dynamic method for reliably measuring VLE data under steady-state boiling conditions. Compared with static methods, circulation stills simplify analysis, particularly of the vapor phase. However, measurements with circulation stills are labor-intensive because the operator must continuously monitor the liquid level, boiling behavior, condensate formation, and temperature to achieve and maintain steady-state operation. The necessity of the visual assessment by the operator hampers the automation of the measurement.

We have therefore developed an automated camera-based supervision method to support VLE measurements with circulation stills. Three cameras were integrated into a laboratory-scale circulation still to monitor the liquid level, boiling behavior at the heating cartridge, and condensate formation. Rule-based computer vision methods based on edge detection were implemented for liquid-level and boiling-state detection, while a convolutional neural network based on YOLOv8 was trained to detect condensate droplets. The resulting detection outputs were integrated into a Python-based monitoring and control system that evaluates the current process state, controls the stirrer speed, and indicates when VLE is reached. Using VLE measurements for several binary systems as examples, we demonstrate that the new system not only significantly reduces the supervision effort but also increases the reproducibility of the results. It thereby supports the efficient generation of high-quality experimental VLE data for thermodynamic model development.

Posterprogramm - Experimente