

Programm Thermodynamik-Kolloquium 2025
TU Hamburg, Campus, Am Schwarzenberg-Campus 1, 21073 Hamburg

Montag, 22.09.2025

11:00	WATT-Sitzung (nur für Mitglieder), Raum H0.03	
13:00	Registrierung mit Snacks zum Mittagessen	
13:30	<i>Begrüßung und Verleihung der WATT-Preise (T. Fieback)</i>	
	<i>Plenarsitzung (R. Span), H-Audimax</i>	
14:00	Von Ungenauigkeiten und fehlenden Angaben bis zu Plagiaten und Fälschungen - die Kompromittierung wissenschaftlichen Publizierens im Bereich der Thermodynamik, Dr. Bastian Schmid, DDBST, Oldenburg	
14:45	Zwischen Experiment und Vorhersage von Phasengleichgewichten – Aspekte aus der industriellen Anwendung, Dr. Udo Dorn, BASF AG	
15:30	Kaffeepause	
	<i>Parallelsitzungen</i>	
	<i>Neue Modelle (M. Richter), H-Audimax</i>	<i>Energieumwandlung (A. Thess), H016 (Ditze HS)</i>
16:00	Sigma Profiles as Versatile Descriptors for Thermophysical Property Prediction, F. Bender, et al., Stuttgart	Integration einer transkritischen Hochtemperatur-Wärmepumpe mit CO ₂ als Arbeitsmittel in die idealtypische Versorgungsstruktur eines Chemieparks, L. Steinberg, et al., RUB
16:25	Vorhersage der Solubilisierung von Kohlenwasserstoffen in wässrigen Tensidlösungen, M. Völkel, et al., TU Dortmund	Carnotbatterien im Zielkonflikt zwischen Effizienz und Kosten: Eine systemweite Bewertung, A. Welp, et al., Duisburg-Essen
16:50	One EOS to Rule Them All? Systematic Review of Equations of State for Pure Component Prediction, S. Müller, et al., TUHH	Dynamische Emissionsbilanzierung gekoppelter Energiesysteme am Fallbeispiel Universität Bayreuth, C. Burkel, et al., Bayreuth
17:15	High-Throughput-Anwendung und Validierung des COSMO-SAC-Modells zur Vorhersage von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten, I. Antolović, et al., TU Berlin	Untersuchung von sauerstoffspeichernden Materialien (OSM) für eine schadstoffarme Wärmeerzeugung, N. Syguda, et al., Bundeswehr Universität München
17:40	Kompetitive Besetzung polarer Stellen in Mischungen: Berücksichtigung repulsiver Mehrkörper-Effekte in COFFEE, J. Amplatz, et al., TU Dortmund	Anwendungsoptimierte Wärmeübertrager durch additive Fertigung: Von Wasserstoffmobilität bis Hochtemperaturtechnik, R. Kahlfeld, et al., Hannover
18:05	Posterparty	

Dienstag 23.09.2025

	<i>Parallelsitzungen</i>	
	<i>Polymere (T. Zeiner), H Audimax</i>	<i>Verfahrenstechnische Anwendungen (J. Burger) H016 Ditze HS</i>
8:30	Einfluss der molekularen Architektur auf den Fest-Flüssig-Übergang von Ethylen/1-Octen-Copolymeren in Butylal, J. Zimmermann, et al., TU Clausthal	What distillation sequence is truly best – Integrating thermodynamically-sound shortcut screening with heat exchanger network optimization, M. Gawish, et al., TUHH
8:55	Modeling equilibrium and diffusion processes with polymeric lyogel structures in multicomponent solutions using PC-SAFT, N. Jaeschke, et al., TUHH	Thermodynamischer und technologischer Vergleich innovativer CO ₂ -Abscheidungsverfahren: Electro Swing Adsorption und kryogene Ansätzen, L. Daum, et al., Rostock
9:20	Wirksamkeit von Tensiden bei der Freisetzung von Ritonavir aus Tabletten mit hoher Wirkstoffbeladung, I. Fahrig, et al., TU Dortmund	Wärmeübergang bei der Strömungskondensation in horizontalen innenstrukturierten Rohren, C. Tsitsiloudis, et al., Kassel
9:45	Modellierung der Mikrostrukturen von Blockcopolymeren mit Selbstkonsistenter Feldtheorie und SAXS-basierten Deskriptoren, T. Pohl, M. Fischlschweiger, TU Clausthal	Transkritisch und effizient: Kältemittelgemische für industrielle Wärmepumpen, L. Liebl, et al., ETH
10:10	Kaffeepause	
	<i>Experimentelle Methoden (M. Fischlschweiger) H-Audimax</i>	<i>Stofftransport (S. Pieper), H016 Ditze HS</i>
10:40	Massenspektrometrische Gasphasenuntersuchung phosphoramidatbasierter Flammenschutzmittel auf Baumwolltextilien, N. Tomasik, et al., Duisburg-Essen	Stoffübergang in wässrig-organischen Mehrkomponentensystemen, F.E. Brettschneider-Lazaro, et al., KIT
11:05	Modifiziertes Schwingdrahtviskosimeter für Messungen an wasserstoffhaltigen Gasgemischen, R. Harten, et al., Bundeswehr Universität Hamburg	Boosting the Prediction of Diffusion Coefficients with Machine Learning, J. Wagner, et al., RPTU
11:30	How Accurate are Your Experimental Data? A More Accessible GUM-Based Methodology for Uncertainty Evaluation, L. Bernardini, et al., Hannover	Definitions and Preferred Symbols for Mass Diffusion Coefficients in Multicomponent Fluid Mixtures Including Electrolytes, T. Klein, et al., FAU
11:55	Verbesserte Infrarot-Large-Temperature-Jump-Methode: Bestimmung von Mehrschicht-Adsorptionskinetiken, T. Aziz, et al., RWTH	Numerical and Experimental Investigation of Electrolyte Flow in Capillary-Fed Electrolysis, H. Pippari, Ilmenau
12:20	Methodenentwicklung zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit von Kontaktwinkelmessungen, E. Mühlegger, et al., Dortmund	Grenzflächendynamik und Tropfeninteraktionen: Ein numerischer Ansatz für ein tieferes Prozessverständnis, M. Singer, et al., KIT
12:45	Mittagspause in der Mensa	

	<i>Grenzflächen (K. Langenbach), H-Audimax</i>	<i>Parameterbestimmung (K. Meier), H016 Ditze HS</i>
14:00	Phasen- und Oberflächeneigenschaften von Isomeren und deren Mischungen, A. Großmann, et al. KIT	Vorhersage von binären Wechselwirkungsparametern für PCP-SAFT mittels maschinellen Lernens, C. Hemprich, et al., ETH
14:25	Interfacial Tension of Binary Mixtures of n-Alkanes or 1-Alcohols with Carbon Dioxide Using Surface Light Scattering and Equilibrium Molecular Dynamics Simulation, N. Sanchouli, et al. FAU	Confidentiality-Preserving Fitting of UNIFAC Parameters with Federated Learning, P. Zittlau, et al., RPTU
14:50	3D-Klassische Dichtefunktionaltheorie: Effizientes Modell für die Vorhersage von Adsorptionsgleichgewichten, T.W. Teh, et al., Uni Stuttgart	Molekulare Lichtstreuendaten als Eingangsgröße zur Parameteranpassung in PC-SAFT, M. Pillath, et al., Dortmund
15:15	Grenzflächenverhalten von wässrigen Elektrolytlösungen, R. Rees, et al., KIT	Einfluss des Conformal State Points auf die Berechnung von Transporteigenschaften im ECS-Modell, F. Sabozin, et al., RUB
15:40	Kaffeepause	
	<i>Stoffdaten (U. Dorn), H-Audimax</i>	<i>Phasengleichgewichte (M. Schiller), H016 Ditze HS</i>
16:10	Memory Functionals and Susceptibilities within Thermodynamics: Linear Dynamic Heat Capacity, Expansivity, and Compressibility, C. Corbisieri, TU Dresden	Thermophysical Properties of n-Hexane under the Influence of Dissolved Hydrogen by Experiments and Molecular Dynamics Simulations, C. Kankanamge, et al., FAU
16:35	Evaluation der Standardbildungs- und Phasenübergangsenthalpien von Aminosäuren, R. Siewert, et al. Uni Rostock	A Thermodynamically Consistent Machine Learning Model for the Gibbs Excess Energy of Mixtures, M. Hoffmann, et al., RPTU
17:00	Sampling thermodynamic properties in all ensembles with the new version of ms2, I. Nitzke, et al., TUB	Ein Framework zur effizienten Charakterisierung von Dampf-flüssig Gleichgewichten mittels IHM und der PCP-SAFT-Zustandsgleichung, M. Kasterke, et al., RWTH
17:30	Gemeinsame Geschäftssitzung der Thermodynamik-Fachgruppe und des VDI-GEU-Fachausschusses (nicht öffentlich), Raum H0.03	
19:00	Geselliger Abend in der Gönninger Privatbrauerei Hamburg, Willy-Brandt-Str. 47, 20457 Hamburg	

Mittwoch 24.09.2025

	<i>Parallelsitzungen</i>	
	<i>Maschinelles Lernen (G. Sadowski), H-Audimax</i>	<i>Energieechnik (B. Atakan), H016 Ditze HS</i>
9:00	Applications of Large Language Models in Thermodynamics, R. Loubet, et al., RPTU	Optimierung und experimentelle Untersuchung von Regeneratoren mit axial veränderlicher Struktur in Stirlingmotoren, S. Peveling, et al., Dortmund
9:25	Kombination von Theorie, Experiment und maschinellem Lernen für die effiziente Vorhersage von Stoffeigenschaften, T. Nevolianis, et al., RWTH	Determination of the Applied Thermal Tortuosity of Porous Media with Macroscopic Geometric Parameters, J. Yin, et al., TUHH
9:50	Wie trainiert man Transformer für die Thermodynamik? G. Bauer, et al., Stuttgart	Vergleich einer konventionell und einer additiv gefertigten Brennerdüse für technisch vorgemischte turbulente Verbrennung, S.R. Faderl, et al., FAU
10:15	Kaffeepause	
	<i>Plenarsitzung (S. Enders), H-Audimax</i>	
10:45	Thermodynamik an der Grenzfläche zwischen Molekülen und Prozessen: statistische Mechanik und maschinelles Lernen Dr. Philipp Rehner, ETH Zürich	
11:30	Zur thermodynamischen Natur der Wärmeübertragung Prof. Stephan Kabelac, Universität Hannover	
12:15	Vortrag MEGA-WATT Preisträger/in	
12:45	Abschluss und Preisverleihungen für den besten Vortrag und das beste Poster (T. Fieback)	
13:00	Ende des Thermodynamik-Kolloquiums 2025	

Lehrstuhlführungen a) UNU Campus Lab Circular Economy, b) MRI Lab (großer vertikaler MRT Scanner) c) Technische Thermodynamik

22.09.2025

Plenarsitzung

Von Ungenauigkeiten und fehlenden Angaben bis zu Plagiaten und Fälschungen - die Kompromittierung wissenschaftlichen Publizierens im Bereich der Thermodynamik

B.Schmid

DDBST GmbH, Oldenburg

Durch den rasanten Fortschritt bei der Verarbeitung digitaler Daten ist es in den vergangenen Jahren gelungen, eine große Anzahl manipulierter grafischer Darstellungen in wissenschaftlichen Journalen zu identifizieren. Frei nach dem Motto „Was nicht passt, wird passend gemacht“ lassen sich vom kreativen Umgang mit und der selektiven Auswahl von Daten bei genauerem Hinsehen auch Beispiele für Plagiarismus und Fabrikation in den publizierten Resultaten entsprechender Arbeiten finden. In den Naturwissenschaften sorgten bisher insbesondere Fälle aus der Physik (Spektren, Nanopartikel), Pharmakologie, Biochemie und Medizin (Western Blots, Comet Assays, „Mehrfachverwertung“, ...) für Aufsehen.

Ob und inwieweit der Bereich der Thermodynamik ebenfalls betroffen ist, soll beispielhaft anhand von Veröffentlichungen aus „peer reviewed“ Journalen beleuchtet werden. Hierbei wird der Bogen von kleineren Ungenauigkeiten und lässlichen Sünden über grobe Fehler bis hin zu Plagiaten und Fälschungen gespannt. Die komplexe Gemengelage des „cui bono“ wird ebenso wie erwartbare Entwicklungen durch den zunehmenden Einsatz von Tools wie ChatGTP und anderen Large Language Modellen, kurz dargestellt.

22.09.2025

Neue Modelle

Sigma Profiles as Versatile Descriptors for Thermophysical Property Prediction

Frederic Bender, Gernot Bauer, Niels Hansen

Institute of Thermodynamics and Thermal Process Engineering

University of Stuttgart, Stuttgart, Germany

Sigma profiles represent the distribution of the charge density on the molecular surface. They are routinely used as input for thermodynamic models such as COSMO-RS and COSMO-SAC. Recently, the interest in sigma profiles as a performant molecular descriptor for machine learning models has risen [1, 2]. Sigma profiles offer the benefit that they are easy to calculate, normalized in range and physically interpretable.

In this work, we examine how the quality of sigma profiles influences the performance of machine learning models for thermodynamic property prediction. We systematically evaluate the impact of molecular geometry optimization, the choice of electronic structure methods (DFT vs. Hartree-Fock), basis sets, and computational software. Our results indicate that cheaper, lower-fidelity sigma profiles can serve as effective descriptors, performing as well as more expensive, high-fidelity profiles. These findings show a clear path toward the development of a database of sigma profiles suitable for machine learning applications for thermodynamics.

- [1] Salih, F., Abranches, D., Maginn, E., & Colón, Y. (2025). Open-Source Generation of Sigma Profiles: Impact of Quantum Chemistry and Solvation Treatment on Machine Learning Performance. *ChemRxiv. Preprint*.
- [2] Abranches, D. O., Zhang, Y., Maginn, E. J., & Colón, Y. J. (2022). Sigma profiles in deep learning: towards a universal molecular descriptor. *Chemical Communications*, 58(37), <https://www.selfmade.com/de-de/kleine-tasche-mit-verstellbarem-riemen-9034900300/https://www.selfmade.com/de-de/kleine-tasche-mit-verstellbarem-riemen-9034900300/5630-5633>.

Vorhersage der Solubilisierung von Kohlenwasserstoffen in wässrigen Tensidlösungen

Milan Völkel und Gabriele Sadowski, Technische Universität Dortmund, Lehrstuhl für Thermodynamik

Aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften finden Tenside Einsatz in einem breiten Spektrum an Anwendungsbereichen. Dies begründet sich im Wesentlichen durch das Phänomen der Mizellbildung und das damit verbundene Solubilisierungsvermögen für hydrophobe Komponenten in wässrigen Lösungen nach Überschreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC). Die Modellierung der dadurch signifikant ansteigenden Löslichkeiten bedarf eines ganzheitlichen Modellierungsansatzes für das Aggregations- und Phasenverhalten in ternären Systemen aus Wasser, Tensid und hydrophober („Öl-“) Komponente.

Das rigorose Einhalten aller thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen für die simultan zu beschreibenden Phasen- und Aggregationsgleichgewichte erfordert das Aufheben der in früheren Aggregatbildungsmodellen (AFM) getroffenen Annahme unendlicher Verdünnung. In unserem bisherigen Modell zur quantitativen Beschreibung binärer Systeme aus Tensid und Wasser erfolgte dies bereits unter Einbezug der PC-SAFT Zustandsgleichung. Diesen Modellierungsansatz erweitern wir über das Hinzuziehen von Öl-Komponenten mit dem Ziel zur Beschreibung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte in ternären Systemen. Dies geschieht unter Berücksichtigung des Teilhabens der Öl-Komponenten am Aggregationsprozess. Somit liegt unserem Modell eine kontinuierliche Verteilung entlang der möglichen Aggregatzusammensetzungen unter Berücksichtigung derer optimaler Geometrien zugrunde.

Unser neuer Ansatz ermöglicht dadurch quasi-quantitative Vorhersagen der Binodalen in Systemen aus Wasser, Öl und Tensid. Hierbei ergibt sich ein sinnvoller sprunghafter Anstieg der Löslichkeiten der Öl-Komponenten bei Tensidkonzentrationen oberhalb der vom Modell berechneten CMC. Dies wird für Tenside der Stoffklasse der polyethoxylierten Alkylether (CiEj) und Alkane sowie Alkene als modellhafte Öl-Komponenten gezeigt, für welche in vielen Fällen Binodalen in nahezu quantitativen Übereinstimmungen mit experimentellen LLE-Daten vorhergesagt wurden.

One EOS to Rule Them All? Systematic Review of Equations of State for Pure Component Prediction

G. Rodriguez Manotas¹, P.J. Walker^{2,3}, S. Müller¹

¹ TUHH, Hamburg, Germany; ² CalTech, Pasadena, United States,

³ Imperial College London, United Kingdom

Equations of state (EOS) are fundamental tools in chemical engineering and thermodynamics for predicting fluid behavior under varying conditions. Despite their widespread use, a consistent and comparative evaluation of a larger set of EOS accuracy—particularly regarding pure component properties—has remained limited to some non-polar components in recent literature¹.

In this study, we systematically evaluated 20+ EOS across 120+ different compounds. Five key thermodynamic properties were analyzed: density, residual entropy, fugacity coefficient, enthalpy of vaporization, and saturation pressure. These properties were examined over a broad range of temperatures and pressures, encompassing the subcritical, supercritical, and saturated regions, using the

Clapeyron.jl² Julia package.

Errors were calculated compared to fundamental equations of state implemented in CoolProp³. Figure 1 shows one example of the density error for ammonia using the Peng–Robinson EOS.

The evaluated data points were categorized into four distinct thermodynamic regions based on temperature and pressure relative to the critical point. Within each region, both the mean and median error values were computed for the five properties to better compare the performance of the EOS.

General trends can be observed among the different equations of state and this helped to identify clusters of compounds that exhibit qualitatively distinct thermodynamic behavior. Rules of thumb are derived to recommend the use of an EOS for a specific component and region in the phase diagram.

Rules of thumb are derived to recommend the use of an EOS for a specific component and region in the phase diagram.

¹ Amanabadi et al., *Fluid Phase Equilib.*, 594, 114366, 2025.

² Walker et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 61(20), 7130–7153, 2022.

³ Bell et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(6), 2498–2508, 2014.

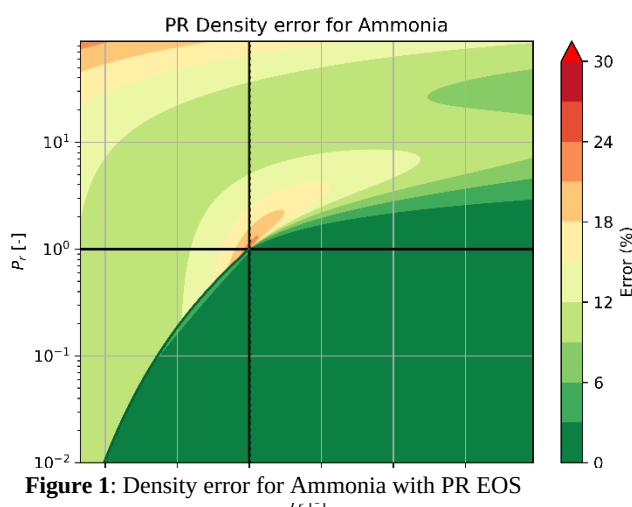


Figure 1: Density error for Ammonia with PR EOS

High-Throughput-Anwendung und Validierung des COSMO-SAC-Modells zur Vorhersage von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten

Ivan Antolović†, Simon Stephan‡, Jadran Vrabec†

†Technische Universität Berlin, Fachgebiet Thermodynamik, Ernst-Reuter-Platz 1, 10587 Berlin

‡Molecular Thermodynamics Group, RPTU Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße 44, 67663 Kaiserslautern

Die prädiktive Leistungsfähigkeit des COSMO-SAC-Aktivitätskoeffizientenmodells wurde in einer umfassenden Hochdurchsatz-Studie für binäre Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (LLE) untersucht. Zwei Varianten – COSMO-SAC-2010 und COSMO-SAC-dsp – wurden anhand von 2 478 Systemen mit rund 75 000 experimentellen Datenpunkten evaluiert. Beide Modelle erkennen das Auftreten von LLE in über 90 % der Fälle und zeigen damit eine hohe qualitative Vorhersagequote über ein breites Spektrum chemischer Familien.

Quantitativ erzielt COSMO-SAC-2010 eine mittlere Abweichung der Zusammensetzungen von lediglich 9,9 %, während COSMO-SAC-dsp durch die erweiterte Dispersionsbehandlung eine größere Stoffbandbreite abdeckt – bei moderat höheren Abweichungen (mittlere Temperaturabweichung 100 K). Die Modelle reproduzieren systematische Trends homologer Reihen, beispielsweise die Verschiebung des kritischen Punktes in Acetonitril-n-Alkan-Gemischen mit zunehmender Kettenlänge, und zeigen im NIST-Benchmark geringere Abweichungen als klassische gruppenbeitragsbasierte Ansätze wie UNIFAC (AALDS 45 % gegenüber 60 %).

Die LLE-Berechnung erfolgt vollautomatisiert durch adaptive Gibbs-Energie-Screenings, inklusive Vorwärts- und Rückwärtssuche, variabler Schrittweiten und Anomalieerkennung. Die gesamte Workflow-Implementierung wird als Open-Source-Paket ThermoSAC bereitgestellt und erlaubt reproduzierbare Modellvergleiche sowie großskalige Lösungsmittel-Screenings.

Der Beitrag ist als Vortrag konzipiert.

Kompetitive Besetzung polarer Stellen in Mischungen: Berücksichtigung repulsiver Mehrkörper-Effekte in COFFEE

Julia Amplatz^{1,2,3}, Joshua Marx², Walter G. Chapman³, Kai Langenbach¹

TU Dortmund¹, Universität Innsbruck², Rice University³

Für die Auslegung von thermischen Trennapparaten sind Kenntnisse über das thermodynamische Verhalten von Mischungen unerlässlich. Polare Mischungen stellen in diesen Zusammenhang eine besondere Herausforderung dar, da klassische Zustandsgleichungen nicht die Orientierungsstruktur der Moleküle berücksichtigen. Die Co-Oriented Fluid Functional Equation for Electrostatic interactions (COFFEE) berücksichtigt die Orientierung der Moleküle explizit in Form einer Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) [1]. COFFEE wurde auf binäre Mischungen erweitert und kann Phasengleichgewichte von annähernd kugelförmige Molekülen mit zentralem Dipol und verschobenem Dipol ohne Verwendung eines binären Wechselwirkungsparameters erfolgreich vorhersagen [2,3].

In einer binären Mischung aus unterschiedlich polaren Komponenten konkurrieren die Moleküle um energetisch bevorzugte Plätze. Dadurch entstehen sogenannte repulsive Mehrkörper-Effekte, da Moleküle mit niedrigeren Dipolmoment von Molekülen mit höheren Dipolmoment zu den energetisch weniger bevorzugten Plätzen verdrängt werden. In der ursprünglichen COFFEE-Variante werden diese repulsiven Mehrkörper-Effekte nicht berücksichtigt. Besonders deutlich erkennbar sind diese Effekte in der Winkelverteilungsfunktion (ADF), die eine kondensierte, eindimensionale Form der ODF darstellt. Wird in der ADF das weniger polare Molekül als Nachbar betrachtet, wird dieses verdrängt, was COFFEE bislang qualitativ falsch wiedergibt. Zur Berücksichtigung von repulsiven Mehrkörper-Effekten wird COFFEE um einen van der Waals Dichtefunktionalterm erweitert. Dieser kann mit einem lokalen oder einem nicht-lokalen Dichte-Ansatz beschrieben werden. Beide Ansätze erreichen nach Anpassung der freien Parameter an Reinstoffe eine bessere Beschreibung der ADF und ODF. Darüber hinaus liefern diese Ansätze eine qualitativ richtige Beschreibung der kompetitiven Besetzung polarer Stellen in binären Mischungen. Beide Ansätze und Ergebnisse dazu werden im Beitrag diskutiert und verglichen.

Literatur

[1] K. Langenbach, *Chem. Eng. Sci.* 174 (2017) 40. [2] J. Marx et al., *J. Chem. Eng. Data* 69 (2024) 400. [3] J. Marx et al., *Fluid Phase Equilib.* 597 (2025) 114453.

22.09.2025

Energieumwandlung

Integration einer transkritischen Hochtemperatur-Wärmepumpe mit CO₂ als Arbeitsmittel in die idealtypische Versorgungsstruktur eines Chemieparks

Lukas Steinberg¹, Tobias Korte², Stefan Glos³, Valentin Bertsch² und Roland Span¹

¹ Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

² Lehrstuhl Energiesysteme und Energiewirtschaft, Ruhr-Universität Bochum

³ Siemens Energy, Mülheim an der Ruhr

Auf dem Weg zur Dekarbonisierung ist die klimaneutrale Bereitstellung von Prozesswärme für industrielle Anwendungen mit hohem Leistungsbedarf und hohen Temperaturniveaus eine wichtige Aufgabe [1]. In der Industrie wird Prozesswärme meist in Form von Dampf auf erhöhtem Druckniveau genutzt. Als potenzielle Lösung wird eine Wärmepumpe mit CO₂ als Arbeitsmittel untersucht, die einen transkritischen Reversed-Brayton-Cycle durchläuft, um Prozessdampf zu erzeugen. Vorteile sind hierbei unter anderem das umweltfreundliche Arbeitsmittel, geringe Volumina aufgrund der hohen Dichte des Arbeitsmittels und die Nutzung eines axialen Turbokompressors mit hoher Effizienz. Um das Potential dieser Wärmepumpe zu beurteilen, wird der mögliche COP verschiedener Kreislaufvarianten in Designfall und Teillast berechnet.

Im weiteren Verlauf soll die Integration der Wärmepumpe in das Energiesystem einer großen Industrieanlage beurteilt werden, wofür eine ideal-typische Chemieparks-Versorgungsstruktur genutzt wird [2]. Die für die benötigten Prozessdampfparameter ausgelegte Wärmepumpe wird hierfür als Investitionsoption mit spezifischen Investitionskosten integriert, die zusätzlich zur bestehenden Infrastruktur zur Verfügung steht. In einer Energiesystemanalyse wird demgemäß für verschiedene Energiemarktszenarien die Höhe der Investition in diese Technologie in einem kostenoptimierten Szenario untersucht, wobei als Alternative ein Elektroboiler sowie eine Wasserstofftechnologie zur Verfügung stehen. Es kann gezeigt werden, dass das Investment in diese Hochtemperatur-Wärmepumpe für verschiedene Energiepreisszenarien eine wirtschaftliche Lösung darstellt.

[1] Boer, Robert de; Marina, Andrew; Zühlsdorf, Benjamin; Arpagaus, Cordin; Bantle, Michael; Wilk, Veronika et al. (2020): Strengthening Industrial Heat Pump Innovation: Decarbonizing Industrial Heat.

[2] Bauer, Thomas; Prenzel, Marco; Klasing, Freerk; Franck, Rüdiger; Lützow, Julian; Perrey, Karen et al. (2022): Ideal-Typical Utility Infrastructure at Chemical Sites – Definition, Operation and Defossilization. In: Chemie Ingenieur Technik 94 (6), S. 840–851. DOI: 10.1002/cite.202100164.

Carnotbatterien im Zielkonflikt zwischen Effizienz und Kosten: Eine systemweite Bewertung

Alexandra Welp¹, Matthias Mersch², Christos N. Markides², Burak Atakan¹

¹Lehrstuhl für Thermodynamik, Institut für Energie- und Material-Prozesse (EMPI)

Universität Duisburg-Essen, 47057 Duisburg, Germany

²Clean Energy Processes (CEP) Laboratory, Department of Chemical Engineering,

Imperial College London, London SW7 2AZ, UK

Carnotbatterien bieten eine Möglichkeit zur Speicherung elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen, indem eine Wärmepumpe einen thermischen Speicher erhitzt oder abkühlt und dieser im Anschluss, wenn Bedarf herrscht, mit einem Wärmekraftprozess entladen wird. Die Auslegung dieser Systeme wirft die zentrale Frage auf, welche Zielgröße stärker gewichtet werden sollte: Soll aus thermodynamischer Sicht die Gesamteffizienz (**round-trip efficiency**, RTE) maximiert, oder sollen aus ökonomischer Sicht die Kosten minimiert werden? Diese Frage wird in diesem Beitrag aus der Perspektive eines entkarbonisierten Energiesystems für Großbritannien untersucht. Diesem werden verschiedene Carnotbatterien mit je zwei sensiblen Speichertankpaaren zur Verfügung gestellt. Die Konfigurationen unterscheiden sich in der maximalen Prozesstemperatur und in der treibenden Temperaturdifferenz im Wärmeübertrager, die zu unterschiedlichen, pareto-optimierten RTEs und Investitionskosten führen. Wir nutzen ein einfaches thermodynamisches Carnotbatteriemodell, dass die RTE in Abhängigkeit der Prozesstemperaturen auswertet. Um die Investitionskosten zu beziffern, werden Annahmen für Wärmekapazitäten und Dichten der Fluide sowie für Maschinenwirkungsgrade und Wärmeübergangskoeffizienten getroffen, die in gemittelte Kostenfunktionen für Maschinen, Wärmeübertrager und Tanks eingehen. Die Entladeleistung sowie Be- und Entladedauer werden auf 100 MW und 6 h fixiert. Die kostengünstigste Carnotbatterie erreicht eine RTE von 37% bei Investitionskosten von 104 Mio. \$ die teuerste Variante erreicht eine RTE von 48 % bei 233 Mio. \$. Die pareto-optimierten Varianten werden dem Energiesystemmodell zur Verfügung gestellt, das Speichertechnologien zwecks Minimierung der Gesamtsystemkosten auswählt. Die Ergebnisse zeigen, dass die zweitgünstigste Variante, die zugleich die zweitgeringste RTE hat, zu den geringen Gesamtsystemkosten führt. Dies bedeutet, dass sich eine Maximierung der RTE um jeden Preis wirtschaftlich nicht auszahlt.

Dynamische Emissionsbilanzierung gekoppelter Energiesysteme am Fallbeispiel Universität Bayreuth

Chris Burkel, Marco Griesbach, Florian Heberle, Dieter Brüggemann

***Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT), Zentrum
für Energietechnik (ZET), Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth***

Die Emissionsbilanzierung stellt ein wesentliches Steuerungsinstrument für die Bewertung und Umsetzung von Maßnahmen zur Dekarbonisierung dar. Hochschulen und öffentliche Einrichtungen übernehmen dabei eine Vorbildfunktion im Bereich Nachhaltigkeit. Besonders Energieversorgung und Mobilität beeinflussen die Emissionen maßgeblich und bieten zugleich großes Minderungspotenzial. Mit dem zunehmenden Ausbau der Elektromobilität steigt gleichzeitig die sektorale Kopplung dieser beiden Bereiche, wodurch die Bewertung des Verkehrssektors zukünftig stärker von der Emissionsallokation der Energiebereitstellung abhängt. Während klassische, statische Bilanzierungsansätze weit verbreitet sind, wird die Dynamik der Energie- und Emissionsflüsse häufig vernachlässigt. Besonders die gleichzeitige Nutzung mehrerer Energienetze innerhalb eines Systems sowie der Energie- und Emissionsaustausch über Bilanzgrenzen hinweg erfordern eine differenzierte und zeitabhängige Betrachtung. In diesem Beitrag wird das Energiesystem der Universität Bayreuth als Fallbeispiel anhand einer dynamischen Bilanzierung analysiert. Grundlage bildet die Emissionsflusstheorie, auf deren Basis ein Knotenmodell mit einer stündlichen Auflösung der Emissionsbelastung entwickelt wird. Zur Betrachtung der kombinierten Energiebereitstellung werden energetische und exergetische Allokationsmethoden integriert, um die Verteilung auf die jeweiligen Energienetze abbilden zu können. Für eine Szenarienanalyse wird das Modell mit einem MILP-Energiemodell (Mixed-Integer Linear Programming) erweitert. Der Vergleich mit einer statischen Bilanzierung zeigt, dass das dynamische Modell Abweichungen von bis zu 10% aufweist. Diese sind sowohl von der zeitlich bedingten Emissionsbelastung des öffentlichen Stromnetzes als auch von den unterschiedlichen Allokationsmethoden abhängig. Darüber hinaus lassen sich diese Modelle auf bestehende Energiesysteme übertragen oder durch Mobilitätssimulationen erweitern. Sie bieten damit einen Rahmen für die Optimierung von Energiemanagementstrategien und ermöglichen sektorübergreifende Emissionsanalysen.

Untersuchung von sauerstoffspeichernden Materialien (OSM) für eine schadstoffarme Wärmeerzeugung

N. Syguda¹, O. Ravkina², R. Hoffmann², L. Zigan¹

¹ Universität der Bundeswehr München (UniBw M), ² Fraunhofer IKTS

Durch den Einsatz sauerstoffspeichernder Materialien (Oxygen Storage Materials – OSM) soll die zukünftige Erzeugung schadstoffarmer industrieller Prozesswärme ermöglicht werden. Realisiert werden soll dies durch eine Oxyfuel-Verbrennung, bei welcher lediglich Wasserdampf und Kohlendioxid als Reaktionsprodukte anfallen. Der benötigte Sauerstoff wird dabei durch die OSM bereitgestellt, welche diesen reversibel aus der Umgebungsluft aufnehmen und in einer Verbrennungsreaktion wieder abgeben können.

Zur Untersuchung der OSM wurde ein Versuchsreaktor konstruiert. Da ein effektiver Einsatz der OSM erst bei erhöhten Temperaturen möglich ist, werden die als Schüttung angeordneten OSM im Inneren des Reaktors mittels eines McKenna-Flachflammenbrenners auf die benötigte Temperatur vorgeheizt. Der eigentliche Betrieb der OSM erfolgt in der anschließenden Durchströmung der Schüttung mit Luft und Methan. Diese Durchströmung erfolgt zyklisch und abwechselnd mit einer festgelegten Dauer und einem definiertem Volumenstrom. Durch die abwechselnden Be- und Entladungsvorgänge kommt es zur Wärmefreisetzung.

In bisher durchgeführten Versuchen konnte gezeigt werden, dass bei einer vorgeheizten Schüttung (hinreichend schneller O₂-Austausch ab circa 850 K) während des zyklischen Betriebs thermische Energie freigesetzt wird. Dabei ist der Beladungsvorgang der OSM exotherm, während die Entladung einen endothermen Prozess darstellt, welcher jedoch aufgrund der parallel ablaufenden exothermen Verbrennungsreaktion ebenfalls Wärme freisetzt. Untersucht wurde der Einfluss verschiedener Parameter, wie Gasdurchflussraten, Zykluszeiten und Betriebstemperaturen auf die Betriebscharakteristik der OSM.

Die gemessenen Temperaturkurven und durchgeführte Abgasanalyse belegen die reversible Speicherung von Sauerstoff durch das OSM. Kommende Experimente dienen der Ermittlung optimierter Betriebsparameter und der Untersuchung verschiedener OSM, sowie eingesetzter Brenngase, um die Effizienz und Umweltverträglichkeit des Systems zu verbessern.

Anwendungsoptimierte Wärmeübertrager durch additive Fertigung: Von Wasserstoffmobilität bis Hochtemperaturtechnik

Robin Kahlfeld, Felix Müller, Marco Fuchs, Markus Richter, Stephan Kabelac

Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover

Wärmeübertrager werden in einem breiten Spektrum von Anwendungen und Prozessen in der energie- und verfahrenstechnischen Industrie sowie mindestens zur Wärmeabfuhr in nahezu jeder Maschine und Anlage eingesetzt. Mit wachsenden Ansprüchen an Effizienz und präzise Prozessführung werden die Anforderungen an Wärmeübertrager zunehmend höher. Sollen die Apparate extremen Drücken und Temperaturen standhalten oder hohe gravimetrische und volumetrische Leistungsdichten aufweisen, sind konventionelle Wärmeübertragerlösungen häufig nur begrenzt verfügbar. Mit dem zunehmenden technischen Reifegrad additiver Fertigungsverfahren und ihrer industriellen Verbreitung ergeben sich neue Entwicklungsmöglichkeiten für Wärmeübertrager. Besonders das Laserstrahlschmelzen eignet sich für die Fertigung von Hochleistungs-Wärmeübertragern aus diversen metallischen Werkstoffen. Vollständige Apparate können ohne weitere Fügetechnologien und unter Nutzung der hohen geometrischen Freiheitsgrade anwendungsoptimiert entwickelt werden.

Die sich hier bietenden Potenziale sollen in diesem Vortrag anhand verschiedener Apparateentwicklungen dargestellt werden. Für die Vorkühlung von Hochdruckwasserstoff im Betankungsvorgang von Fahrzeugen wird ein kompakter Wärmeübertrager aus 1.4404 gezeigt, der einen Auslegungsdruck von 1050 bar aufweist. Im Bereich der Hochtemperatur-Anwendungen wird ein Wärmeübertrager aus Nickelbasislegierung zur Wärmerückgewinnung in Festoxid-Brennstoffzellensystemen (SOFC) vorgestellt, der für Betriebstemperaturen von mehr als 700 °C ausgelegt ist. Darüber hinaus wird ein Konzept für hochintegrierte Kühler aus Al-Zr-Fe in Triebwerksgondeln von wasserstoffelektrischen Flugzeugen gezeigt, wobei der Fokus besonders auf geometrischer und gewichtstechnischer Optimierung des Teilsystems der Gondel liegt.

23.09.2025

Polymere

Einfluss der molekularen Architektur auf den Fest-Flüssig-Übergang von Ethylen/1-Octen-Copolymeren in Butylal

Jana Zimmermann^{1,2}, Zengxuan Fan¹, Matti Jänicke¹

¹ Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

² KIT, Karlsruhe, Deutschland

Das Fest-Flüssig-Phasenverhalten semikristalliner Polymere in Lösungsmittelsystemen ist zentral für das Verständnis grundlegender Schmelz- und Kristallisationsprozesse, da es die gesamte Polymer-Wertschöpfungskette – vom Produktdesign über die Synthese bis hin zum Recycling – maßgeblich beeinflusst [1]. Polyolefine, insbesondere Polyethylen, zählen zu den meist verwendeten Materialien für zahlreiche industrielle Anwendungen [2]. Dabei bestimmt vor allem die molekulare Architektur, wie Molekulargewicht, Verzweigungsgrad und damit einhergehend Semikristallinität, das Lösungsverhalten. Die Lattice-Cluster-Theorie, gekoppelt mit kontinuierlicher Thermodynamik, bildet diese Merkmale ab und wurde bereits erfolgreich zur Vorhersage von Fest-Flüssig-Gleichgewichten in Polymer-Lösungsmittelsystemen eingesetzt [3]. Während die Löslichkeit linearer Polyethylene in chlorierten Lösungsmitteln ausführlich untersucht wurde, ist der Einfluss der molekularen Architektur auf die Löslichkeit in weniger toxischen Lösungsmitteln kaum erforscht. Diese Arbeit untersucht daher, wie die Architektur von Ethylen/1-Octen-Copolymeren (3,5 bis 54,6 CH/1000 C) deren Fest-Flüssig-Phasenübergängen in Butylal beeinflusst [4].

Durch die Kombination von Kreuzfraktionierungschromatographie, präparativer Kristallisationsfraktionierung und Lattice-Cluster-Theorie werden die Phasenübergänge dieser Systeme analysiert und Zusammenhänge zwischen molekularer Architektur und Löslichkeit aufgezeigt. Die Verknüpfung kontinuierlicher Thermodynamik mit der Lattice-Cluster-Theorie ermöglicht erstmals für dieses Stoffsystem eine modellgestützte Analyse der sich einstellenden Molmassenverteilungen in den einzelnen Phasen, wodurch der Einfluss molekularer Strukturmerkmale auf das Löslichkeitsverhalten zugänglich wird. Der integrierte Ansatz bildet die Grundlage für die gezielte Entwicklung von Polymerfraktionen mit maßgeschneiderter Architektur und Eigenschaften.

[1] M. Fischlschweiger, S. Enders, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 10 (2019) 311-335.

[2] M. A. Spalding, A. M. Chatterjee (Hrsg.), John Wiley & Sons (2017) Hoboken, NJ.

[3] Z. Fan, J. Zimmermann, T. Zeiner, S. Enders, M. Fischlschweiger, *FPE* 568 (2023) 113757.

[4] J. Zimmermann, Z. Fan, M. Jänicke, M. Fischlschweiger, *FPE* 597 (2025) 114457.

Modeling equilibrium and diffusion processes with polymeric lyogel structures in multicomponent solutions using PC-SAFT.

Nanning Jaeschke¹, I. Smirnova¹, W. Chapman²

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

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

Some polymeric gel structures exhibit a variety of remarkable properties, such as a strong swelling and collapsing behavior for specific external stimuli like temperature, solvent concentration and pH-value. This has led to their classification as smart lyogels or stimuli-responsive lyogels. Those gels are under active research and there are numerous publications on industrial application [1] and experimental findings. [2]

In recent years, the modeling approaches relying on physics-informed equations of state such as PC-SAFT gained more attention due to their promising ability to accurately describe responsive effects like swelling behavior. [3] The use of an equation of state does not only allow the calculation of the final equilibrium state, but it also grants insight to the thermodynamic driving forces which arise within the swelling process. Together with the Maxwell-Stefan diffusion, a physics based kinetic description of the macroscopic swelling process can be established. [4]

Here, we extend these methods to analyze both temperature- and solvent-induced swelling in multicomponent solutions, addressing additional phenomena such as solvent exchange and cononsolvency effects. By integrating this, our work offers a comprehensive framework to describe the diffusion processes within gels, paving the way for a more robust and predictive understanding of stimuli-responsive gel systems.

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

References:

- [1] Hu, X. *et al.*, *Chemical Engineering Journal* **387**, 123413 (2020).
- [2] Eckert, K. M., *et al.*, *Fluid Phase Equilibria* **586**, 114182 (2024).
- [3] Arndt, M. C. & Sadowski, G., *Macromolecules* **45**, 6686–6696 (2012).
- [4] Wagner, S. *et al.*, *Fluid Phase Equilibria* **594**, 114393 (2025).

Wirksamkeit von Tensiden bei der Freisetzung von Ritonavir aus Tabletten mit hoher Wirkstoffbeladung

***Ineke Fahrig¹, Stefanie Walter², Samuel Kyeremateng², Matthias Degenhardt²,
Christoph Brandenbusch¹, Gabriele Sadowski¹***

¹Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Dortmund, ²AbbVie Deutschland GmbH & Co. KG, Development Sciences, R&D

Amorphe feste Dispersionen (ASDs) sind Tabletten die aus einem amorphen Wirkstoff (API) und einem Polymer bestehen und die Bioverfügbarkeit sowie Freisetzungsrates von Wirkstoffen verbessern. Studien haben gezeigt, dass ASDs bis zu einer bestimmten Wirkstoffbeladung (DL) eine vollständige Freisetzung des APIs ermöglichen. Wird diese DL jedoch überschritten, nimmt die Freisetzung ab oder bricht sogar vollständig zusammen. Es hat sich gezeigt, dass die Zugabe von Tensiden die DL-Schwelle für vollständige Freisetzung erhöhen kann.

In dieser Arbeit wurde nun die Freisetzung von Ritonavir (RIT) aus PVPVA-basierten ASDs untersucht. Hierzu wurden die Konzentration aller Komponenten während der Freisetzung und die wasserinduzierte Entmischung in den ASDs mithilfe von HPLC-, Lichtstreuung- und Raman-Messungen bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, dass durch den Einsatz von 3 Gew.-% Tensid eine vollständige Freisetzung des APIs für DLs bis 30 Gew.-% ermöglicht werden konnte (statt bis zu 20 Gew.-% ohne Tensid). Bei einer DL von 40 Gew.-% wurde jedoch selbst durch den Einsatz von bis zu 10 Gew.-% Tensid keine vollständige Freisetzung erreicht. Raman-Messungen zeigten bei niedrigen Tensidanteilen (< 3 Gew. %) eine zweiphasige Entmischung (RIT-reiche und PVPVA-reiche Phase), wobei das Tensid die Ausbildung einer kontinuierlichen RIT-reichen Phase verhinderte und so die Freisetzung verbesserte. Höhere Tensidanteile (> 7 Gew. %) führten jedoch zu einer Dreiphasenentmischung mit zusätzlicher tensidreicher Phase. In diesem Fall bildete sich eine kontinuierliche RIT-reiche Phase aus, was eine unvollständige Freisetzung von RIT zur Folge hatte. Thermodynamische Modellierungen mittels PC-SAFT bestätigten die beobachteten Zwei- und Dreiphasenentmischungen. Somit verdeutlichen unsere Ergebnisse, dass der Einsatz von Tensiden zur Verbesserung der API-Freisetzung nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich wirksam ist.

Modellierung der Mikrostrukturen von Blockcopolymeren mit Selbstkonsistenter Feldtheorie und SAXS-basierten Deskriptoren

Thore Pohl, Michael Fischlschweiger

Technische Universität Clausthal,

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Energieeffiziente Stoffbehandlung

Selbststrukturierende Materialien infolge von temperatur- und zusammensetzungsabhängiger Mikrophasenseparation sind von hoher Relevanz für diverse Anwendungsfelder, wie Mikroelektronik und Sensorik, Energietechnik oder Membranen ^[1]. Blockcopolymere zeigen Mikrophasenseparationen und rekonfigurierbare Eigenschaften. Um die makromolekularen Charakteristika in Bezug auf die selbststrukturierenden Eigenschaften und in Folge an die Anwendung gezielt maßschneidern zu können, ist ein grundlegendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen makromolekularer Struktur und der sich ausbildenden Phasenseparation unter Berücksichtigung der räumlich inhomogenen Mikrostruktur bedeutend. Eine Theorie, die es ermöglicht, räumliche Dichte- sowie chemische Potentialfelder von Polymeren zu berechnen, ist die Selbstkonsistente Feldtheorie (SCFT) ^[2]. In dieser Theorie werden neben experimentell zugänglichen Strukturparametern für Blockcopolymere auch ein molekularer Wechselwirkungsparameter benötigt, der experimentell nicht direkt zugänglich ist. In diesem Beitrag wird ein neu entwickeltes Modell vorgestellt, das auf Basis der SCFT Strukturparametern von Blockcopolymeren berechnet. Auf Basis der berechneten Strukturparameterinformationen und experimentellen Small Angle X-ray Scattering (SAXS) Daten wurden Deskriptoren entwickelt, die es ermöglichen aus einem einzelnen SAXS Experiment bei einer bestimmten Temperatur, den makromolekularen Wechselwirkungsparameter für Diblock-Copolymere zu berechnen. Mittels dieses Wechselwirkungsparameters wird das Mikrophasenverhalten von linearen Diblock-Copolymeren in Kombination mit einer Validierung anhand experimenteller Strukturdaten des Stoffsystems Polyoxyethylen-Polyoxybutylen^[3] vollprädiktiv modelliert. Es zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellergebnissen. Zudem wird der neu entwickelte und validierte Ansatz auf Triblock-Copolymere übertragen und die Mikrostrukturentwicklung von Triblock-Copolymeren berechnet und diskutiert.

[1] Yang, G. G.; et al.; ACS Applied Materials & Interfaces 2022, 14, 12011–12037.

[2] Arora, A.; et al.; Macromolecules 2016, 49, 4675–4690.

[3] Mai, S.-M.; et al.; Macromolecules 1998, 31, 8110–8116.

23.09.2025

**Verfahrenstechnische
Anwendungen**

What distillation sequence is truly best – Integrating thermodynamically-sound shortcut screening with heat exchanger network optimization

Monaf Gawish, Momme Adami, Mirko Skiborowski

***Hamburg University of Technology, Institute of Process Systems Engineering
Hamburg/Germany***

Distillation remains the dominant separation technology in the chemical industry, accounting for 90–95% of all fluid separations (Wankat 2022). However, its high thermal energy demand, coupled with rising energy prices and stringent environmental regulations, calls for systematic approaches to improve energy efficiency. The need for energy-efficient separation technologies is more pressing than ever.

Distillation systems are well-suited for heat integration, as a substantial latent heat input at the reboiler is usually aligned by a similar rejection of heat at the condenser, albeit at a much lower temperature. This temperature mismatch renders direct heat integration infeasible within a single column but enables integration via heat pumps or cross-column coupling. Beyond latent heat, distillation processes involve significant sensible heat loads from feed preheating, or intermediate and product cooling, which offer further opportunities for energy recovery.

Identifying optimal sequences and integration schemes requires efficient and thermodynamically sound screening methods. Shortcut-based screening methods, such as those proposed by Skiborowski et al (Skiborowski 2018) allow rapid evaluation of energy demand and costs across multiple configurations. Still, meaningful comparisons must be based on consistent thermodynamic boundaries, especially with regard to feed and product conditions.

This work extends existing shortcut-based screening of Skiborowski et al (Skiborowski 2018) by embedding a superstructure-based heat exchanger network (HEN) optimization model adapted from Yee and Grossmann (1990) with cost estimation based on the modular method of Guthrie (1969). By combining thermodynamically sound shortcut models with rigorous HEN optimization, the proposed framework allows for fair and consistent evaluation of minimum energy or cost for each configuration with or without its optimal HEN under identical thermodynamic boundary conditions.

Publication bibliography

Guthrie, K. M. (1969): Capital Cost Estimation. In ***Chemical Engineering*** 24, pp. 114–142.

Skiborowski, Mirko (2018): Fast Screening of Energy and Cost Efficient Intensified Distillation Processes. In ***Chemical Engineering Transactions*** 69, pp. 199–204.
Available online at <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:53483963>.

Wankat, Phillip (2022): Separation process engineering. Includes mass transfer analysis. Fifth edition. Boston: Pearson Education Inc.

Yee, T. F.; Grossmann, I. E. (1990): Simultaneous optimization models for heat integration—II. Heat exchanger network synthesis. In ***Computers & Chemical Engineering*** 14 (10), pp. 1165–1184. DOI: 10.1016/0098-1354(90)85010-8.

Wärmeübergang bei der Strömungskondensation in horizontalen innenstrukturierten Rohren

Christos Tsitsiloudis, Andrea Luke

FG Technische Thermodynamik, Universität Kassel

In Kaltdampfprozessen erfolgt die Rückkühlung über Kondensation des jeweiligen Kältemittels. Im Falle von großen Industriewärmepumpen oder auch Kälteanlagen, insbesondere bei der Erdgasverflüssigung, werden zumeist Rohrbündelapparate eingesetzt, in denen auf der Innenseite kondensiert und auf der Aussenseite verdampft wird. Zur Verbesserung des Wärmeübergangs werden auf der Innen- und Außenseite Strukturen auf die Oberfläche geprägt. Durch die vergrößerte Oberfläche auf der Innenseite und die Erhöhung der Turbulenzen wird der Wärmeübergang sowohl im einphasigen als auch zweiphasigen Bereich wesentlich und allerdings auch die Druckverluste der Strömung erhöht. Sowohl im einphasigen, jedoch besonders im zweiphasigen Bereich, der Strömungskondensation, liegen nur wenige experimentelle Untersuchungen im Industriemaßstab vor, sodass die Berechnungsmethoden zur Auslegung nur für kleine Rohrdurchmesser und / oder für sog. Mini- und Microchannels validiert sind. Für strukturierte Rohre gilt dies auch.

Am Fachgebiet Technische Thermodynamik der Universität Kassel wird eine an einphasigen Systemen (unterkühlte Flüssigkeiten und überhitzter Dampf) validierte Versuchsanlage betrieben, in der die Strömungskondensation von Kohlenwasserstoffen in horizontalen Rohren im industriellen Maßstab untersucht wird. Die physikalischen Mechanismen während des Energie- und Impulstransports werden in einem breiten Parameterbereich des Sättigungsdruckes, der Massenstromdichte sowie des Dampfgehaltes analysiert. Als Versuchsfluide dienen Propan und Propylen. Im Fokus steht der Einfluss der Oberflächenstruktur auf der Innenseite auf den ein- und zweiphasigen Wärmeübergang und Druckverlust. Die Effizienzsteigerung durch den Einsatz strukturierter Rohre im Vergleich zu den Glattrohren wird herausgestellt. Dazu wird die Oberfläche mit der Methode der Fokusvariation analysiert und die Rauheits- und Topographieparameter nach DIN EN ISO 4287 für die untersuchten Rohre bestimmt. Zudem wird neben der Erweiterung der semi-empirischen Gleichungen zum Wärmeübergang bei der Strömungskondensation ein Modell erarbeitet, indem die Mechanismen des Impuls- und Energietransport eingehen.

Transkritisch und effizient:

Kältemittelgemische für industrielle Wärmepumpen

Lana Liebh^a, Philip Widmaier^a, Leon P. M. Brendel^b, Stefan Bertsch^b,

Emiliano Casati^a, André Bardow^a, Dennis Roskosch^a

a: Energy and Process Systems Engineering, ETH Zürich, Tannenstr. 3, 8092 Zürich

b: Institut für Energiesysteme, Werdenbergstr. 4, 9471 Buchs

Die Dekarbonisierung des industriellen Wärmesektors ist ein wichtiger Baustein zur Eindämmung des Klimawandels. Hochtemperatur-Wärmepumpen (HTWP) sind eine vielversprechende Möglichkeit, nachhaltige Prozesswärme bis zu 200 °C bereitzustellen. Industrielle Prozesse stellen jedoch hohe Anforderungen an Wärmepumpen im Vergleich zum Heimbereich: erhöhte Temperaturen, große Temperaturhübe, große Temperaturänderungen in Quelle und Senke sowie hohe Leistungen. Gleichzeitig erfordert die große Vielfalt industrieller Anwendungen teure Sonderanfertigungen, um die Effizienz zu maximieren. Die Marktakzeptanz industrieller Wärmepumpen ist daher bislang moderat.

Kältemittelgemische können die Effizienz von HTWP verbessern. Im Gegensatz zu Reinstoffen ermöglicht die Auswahl der Gemischkomponenten und ihrer Zusammensetzung eine Einstellung des Temperaturgleits und weiterer Stoffeigenschaften. So erhöhen Kältemittelgemische für subkritische HTWP die Effizienz um bis zu 26% im Vergleich zu Reinstoffen (Abwärme bei 60 °C, Wärmesenke 100 °C) [1]. Subkritische Kreisläufe sind allerdings für viele Kältemittel bei hohen Senkentemperaturen nicht möglich. Transkritische Kreisläufe hingegen erlauben den Betrieb bei hohen Temperaturen und selbst Reinstoffe können sich an sensible Senken anpassen. Transkritische Gemische bieten noch mehr Freiheiten bei der Gleitanpassung.

In dieser Arbeit untersuchen wir daher systematisch den Effizienzvorteil von Gemischen für sub- und transkritische Prozesse über verschiedene Quellen und Senken. Dazu optimieren wir den Wärmepumpenprozess von 43 Reinstoffen und deren binären Gemischen über 148 verschiedenen Quellen-/Senkenkombinationen (Umgebung bis 200 °C) hinsichtlich der Leistungszahl. Unter Verwendung validierter Komponenten-Modelle analysieren wir die Wirtschaftlichkeit der effizientesten Kältemittelgemische, um so die geeignetsten Kältemittel für HTWP auszuwählen.

[1] Widmaier, P.; Brendel, L. P. M.; Bertsch, S. S.; Bardow, A.; Roskosch, D. One Mixture to Rule Them All: Enhancing Efficiency and Standardization of Industrial High-Temperature Heat Pumps. ACS Eng. Au 2025

Thermodynamischer und technologischer Vergleich innovativer CO₂-Abscheidungsverfahren: Electro Swing Adsorption und kryogene Ansätze

Lena Daum, Karsten Müller

Universität Rostock, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

Die globale Erwärmung wird hauptsächlich durch die Ansammlung von Treibhausgasen wie Kohlendioxid in der Atmosphäre verursacht. Daher ist die Reduktion der CO₂-Emissionen an Punktquellen sowie im maritimen Sektor von entscheidender Bedeutung. Um dies zu erreichen, sollen künftig verschiedene Technologien zur CO₂-Abscheidung eingesetzt werden. Im Rahmen dieses Beitrags werden zwei innovative Verfahren zur CO₂-Abscheidung aus Abgasströmen mit mittleren CO₂-Konzentrationen (4-15 Vol.-%) untersucht und thermodynamisch miteinander verglichen:

Electro Swing Adsorption (ESA): Bei diesem Verfahren wird das CO₂ durch eine elektrochemische Reaktion und das Anlegen einer spezifischen Spannung an der Elektrode adsorptiv gebunden. Eine Änderung der Spannung ermöglicht die Freisetzung des CO₂. Dabei wird die Affinität zwischen redoxaktiven, organischen Polymerkomponenten und CO₂-Molekülen genutzt.

Kryogene CO₂-Abscheidung: Dieses Verfahren nutzt die Eigenschaft von CO₂, bei geringen Temperaturen zu desublimieren, also vom gasförmigen direkt in den festen Zustand überzugehen. Die technische Umsetzung erfordert eine stufenweise Abkühlung des Gasgemischs unter die Sublimationstemperatur von CO₂ beim jeweiligen, niedrigen Partialdruck. Der entstandene CO₂-Frost kann mechanisch, z. B. mittels Schaber, entfernt oder in einem weiteren Schritt verflüssigt werden.

Beide Verfahren werden anhand technischer und ökonomischer Bewertungskriterien analysiert, darunter der spezifische Energiebedarf in Abhängigkeit von der CO₂-Konzentration, die erreichbare CO₂-Reinheit, die Prozesskomplexität sowie die Skalierbarkeit der Technologie. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, dass die ESA-Technologie insbesondere bei diskontinuierlichen Prozessen oder schwankenden Konzentrationen Vorteile hinsichtlich Energieeffizienz und Modularität bietet. Die kryogene Abscheidung hingegen zeigt Potenzial in Szenarien mit hoher thermischer Integration, etwa in Kombination mit LNG-Prozessen, sowie in Einsatzbereichen, in denen eine besonders hohe CO₂-Reinheit erforderlich ist.

23.09.2025

Experimentelle Methoden

Massenspektrometrische Gasphasenuntersuchung phosphoramidi- datbasierter Flammenschutzmittel auf Baumwolltextilien

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

¹*Thermodynamik (EMPI), Universität Duisburg-Essen*

²*Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West*

Organische Polymere wie Baumwolle und Kunststoffe sind leicht entflammbar und erfordern daher den gezielten Einsatz von Flammenschutzmitteln (FSM). Die Inhibition phosphorhaltiger FSM beruht auf der Bildung von aktiven Phosphorverbindungen wie PO, PO₂, HOPO, oder HOPO₂ [1, 2]. Vorläufer dieser Verbindungen können Phosphate sein [3], wobei die Literatur über eine deutlich effektivere Wirkung von Phosphoramidaten auf Baumwolle berichtet [4].

Die Pyrolyse einer mit dem Phosphoramidat

TRIAMO-DEPA (Abbildung 1) beschichtete Baumwolltextilie wurde in einem neuen experimentellen Aufbau unter quasistationären Bedingungen untersucht. Die Pyrolyse erfolgte unter Einwirkung eines Argon-Stoffstroms bei

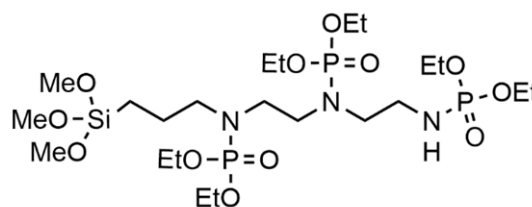


Abbildung 1. Strukturformel des verwendeten FSM **TRIAMO-DEPA**.

Temperaturen von 130–250 °C. Die dabei emittierten Gasphasenprodukte wurden mittels Massenspektrometrie in-situ detektiert.

Neben den für die Baumwollpyrolyse typischen Abbauprodukten (beispielsweise Essigsäure oder Acetaldehyd), finden sich in den aufgenommenen Massenspektren Signale mehrerer Phosphorspezies. Besonders auffällig sind hier die Massen *m/z* 47, 64, 80 und 182, die den Verbindungen PO, HOPO, HOPO₂ und PO(OC₂H₅)₃ (Triethylphosphat; TEP) entsprechen. Um auszuschließen, dass PO, HOPO und HOPO₂ als Fragmentierungsprodukte von TEP entstehen, wurden ergänzend Reinstoff-Massenspektren von TEP aufgenommen. Diese zeigten keine entsprechenden Signale. Damit konnten erstmals bei einem Phosphoramidat-Substrat System die Präsenz der für die Inhibition verantwortlichen Phosphorspezies in-situ nachgewiesen werden.

Referenzen

[1] Korobeinichev, O. P., et al. 2005.

10.1016/j.proci.2004.08.095.

[2] Twarowski, Allen. 1993. 10.1016/0010-

2180(93)90118-M.

[3] Kanayama, Keisuke, et al. 2024.

10.1002/chem.202401750.

[4] Gaan, Sabyasachi, et al. 2009.

10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.017.

Modifiziertes Schwingdrahtviskosimeter für Messungen an wasserstoffhaltigen Gasgemischen

Ruben Harten, Karsten Meier

Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg

Holstenhofweg 85, 22043 Hamburg

Ein kombiniertes Schwingdrahtviskosimeter mit Ein-Senkkörper-Dichtemessverfahren wurde für Messungen von wasserstoffhaltigen Gasgemischen modifiziert. Es ermöglicht gleichzeitige Dichte- und Viskositätsmessungen im Temperaturbereich von 293 K bis 493 K unter Drücken von bis zu 30 MPa. Die Dichtemessungen zeichnen sich durch eine relative erweiterte ($k=2$) Unsicherheit von weniger als 0,1% aus, während die relative erweiterte ($k=2$) Unsicherheit bei der Viskosität auf 0,25% bis 0,3% geschätzt wird. In diesem Beitrag werden die Modifikationen des Instruments vorgestellt und Resultate umfangreicher Messungen an binären Gemischen aus H₂ und N₂ präsentiert. Das Magnetfeld in den Schwingdraht-Sensoren, das zur Anregung der Schwingung des Drahtes und zur Messung der abklingenden freien Schwingung verwendet wird, wird von zwei Permanentmagneten erzeugt, die in Edelstahlplatten gekapselt sind. Simulationen des Feldes zwischen den Magneten mit der kommerziellen Software COMSOL Multiphysics® zeigten, dass die vorliegende Konstruktion zu einem magnetischen Kurzschluss in der Kapselung führt. Durch eine Neukonstruktion der Sensoren konnte der Kurzschluss beseitigt werden, wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Messung der abklingenden Schwingung verbessert wird.

Messungen an wasserstoffhaltigen Gemischen stellen aufgrund der Wasserstoffversprödung hohe Anforderungen an die Werkstoffe der mit dem Gemisch in Berührung kommenden Geräteteile. Um diese Anforderungen zu erfüllen, musste unter anderem das Material der Schwingdrahtsensoren durch ein wasserstoffverträgliches Material ersetzt werden. Außerdem wurde die Automatisierung der Messungen durch den Einsatz eines stickstoffbetriebenen, hochgenauen Druckcontrollers verbessert. Das Messgas wird von den Absolutdruckaufnehmern durch einen Differenzdruckaufnehmer mit einer vergoldeten Membran getrennt. Der Druckcontroller regelt den Druck im stickstoffgefüllten Zweig des Ventilsystems zwischen den Differenzdruck- und Absolutdruckaufnehmern, nachdem der Druck des Gases im Druckbehälter reduziert wurde.

How Accurate are Your Experimental Data? A More Accessible GUM-Based Methodology for Uncertainty Evaluation

***Luca Bernardini*^{1,2}, *Mark O. McLinden*³, *Xiaoxian Yang*², *Markus Richter*^{1,2}**

¹Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover, Hannover (DEU)

²Technische Thermodynamik, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz (DEU)

³Applied Chemicals and Materials Division, NIST, Boulder (USA)

Ensuring the accurate evaluation of experimental uncertainty is crucial when reporting experimental procedures and data. It serves as the cornerstone for the validation and overall reliability of the presented work. Additionally, uncertainty analysis and a detailed investigation of the uncertainty contributions aid in evaluating the experimental system, allowing the identification of possible targeted improvements. In some cases, evaluating uncertainty can be challenging, especially when applying the method described in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) based on partial derivatives of the working equations. As data analysis becomes more detailed, the number of contributing uncertainties increases, extending the complexity of the uncertainty calculation. Furthermore, in systems that rely on non-linear equations, analyzing partial derivatives becomes nearly impossible.

This work presents a methodology for evaluating uncertainty, applicable to systems of various degrees of complexity. It consists of two steps: (1) estimate each uncertainty contribution of the system based on the GUM, and then (2) determine the sensitivity of the calculated results to variations in each of the input measurands in turn, with this replacing the partial derivatives of the GUM with a purely numerical approach. The sensitivity analysis method involves running as many iterations of the working equations as there are uncertainty contributions. In each iteration, one uncertainty contribution is added to and removed from the respective measured, estimated, or assumed value. A new distorted value of the output under consideration is obtained, and its squared difference from the original value is calculated. The combined standard uncertainty is the square root of the sum of all squared differences. This methodology simplifies the assessment of experimental uncertainty, thereby avoiding the complexity of partial derivatives that often prevents researchers from performing accurate uncertainty analyses. The sensitivity analysis method has proven to be reliable, easy to use, and fast, and provides comparable results to the method described by GUM.

Verbesserte Infrarot-Large-Temperature-Jump-Methode: Bestimmung von Mehrschicht-Adsorptionskinetiken

Taiba Aziz, Mirko Engelpracht, Patrik Postweiler, Niklas von der Aßen

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Deutschland

Thermisch angetriebene Adsorptionskältemaschinen ermöglichen es, industrielle Niedertemperatur-Abwärme zur nachhaltigen Kälteerzeugung zu nutzen. Die großflächige Anwendung von Adsorptionskältemaschinen ist jedoch durch die geringe Leistungsdichte sowie hohe Investitionskosten limitiert [1]. Zur Steigerung der Leistungsdichte und Wirtschaftlichkeit werden Prozess- und Designoptimierungen auf Basis dynamischer Prozessmodelle durchgeführt [2]. Solche Modelle erfordern eine detaillierte Beschreibung des Wärme- und Stofftransports. Die Infrarot-Large-Temperature-Jump-Methode (IR-LTJ) ermöglicht die experimentelle Bestimmung der Adsorptionskinetik durch kleinskalige Experimente. Durch die Auswertung eines dynamischen Modells können effektive Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten abgeleitet werden [3]. Diese Koeffizienten basieren jedoch meist auf Experimenten mit einer Adsorbenschicht, was ihre Übertragbarkeit auf mehrschichtige Adsorberwärmeübertrager einschränkt. Diese haben durch ihre mehrschichtige Konfiguration zusätzliche Transportwiderstände, die in der Modellierung bisher nicht berücksichtigt werden. Daher wird in dieser Arbeit eine verbesserte IR-LTJ-Methode zur Analyse der Adsorptionskinetik von Mehrschichtsystemen vorgestellt. Auf der Grundlage des inerten IR-LTJ-Ansatzes wird ein zusätzlicher Schritt zur Verbesserung der Extrapolation der Kinetik-Koeffizienten hinzugefügt [4]. Hierbei werden inerte IR-LTJ-Experimente für mehrere Adsorbenschichten durchgeführt, um einen effektiven Wärmeübergangskoeffizienten zwischen den Schichten zu ermitteln. Ziel ist, eine bessere Extrapolation der Adsorptionskinetik in Abhängigkeit der Anzahl der Adsorbenschichten zu erreichen, die für die Designoptimierung von Adsorptionskältemaschinen entscheidend ist. Durch Hinzufügen eines effektiven Wärmeübergangskoeffizienten zwischen den Schichten konnte die verbesserte Methode die Adsorptionskinetik eines Vier-Schicht-Experiments mit einem durchschnittlichen Varianzkoeffizienten (CV) von 0,93 % bestimmen, verglichen zu der vorherigen Methode, welche einen durchschnittlichen CV von 1,14 % hat.

[1] D. C. Wang et al. (2010), *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 14. 334-353.

[2] F. Lanzerath et al. (2015), *JST*, 21. 248-257.

[3] S. W. Graf et al. (2017), *Appl. Therm. Eng.*, 126: 630-642.

[4] A. Velte et al. (2017), *MDPI*, 126. 630-642.

Methodenentwicklung zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit von Kontaktwinkelmessungen

Eva Mühlegger, Valentin Ngo, Kai Langenbach

TU Dortmund, BCI, Fluidverfahrenstechnik

Das Benetzungsverhalten von Fluiden auf Oberflächen wird durch Kontaktwinkel beschrieben. Bei der Entwicklung von neuen Packungsmaterialien für Kolonnen ist das Benetzungsverhalten der Fluide entscheidend für die Größe der Stofftransportgrenzfläche.

Der Kontaktwinkel im Gleichgewicht hängt nur von der Materialpaarung der Fluide und der Oberfläche ab und ist prinzipiell experimentell leicht zugänglich. Allerdings zeigen Messungen bisher nur sehr geringe Reproduzierbarkeit. Diese kann erhöht werden, wenn die Messung in kontrollierter Atmosphäre und die Oberfläche mit einem definierten Reinigungsverfahren vorbereitet wird.

Heier et al. [1] konnten zeigen, dass die geringe Reproduzierbarkeit bei der Kontaktwinkelmessung mit der Historie der Oberfläche zusammenhängt. Wird die Oberfläche, wie bisher üblich mit Flüssigkeiten gereinigt, bleiben auch nach der Trocknung relativ dicke Adsorbatschichten, deren chemische Zusammensetzung vom verwendeten Reinigungsmittel abhängt [2]. In dieser Arbeit wird die Methodenentwicklung für ein Oberflächenreinigungsverfahren vorgestellt, welche statt Flüssigkeiten auf Gasen basiert und zu einer höheren Reproduzierbarkeit führt.

Mit der entwickelten Reinigungsmethode werden die Oberflächen in zwei Stufen Gasen, wie CO₂ oder N₂ ausgesetzt, um eine definierte aber sehr dünne Adsorbatschicht zu erhalten und den Kontaktwinkel des Substrates im Gleichgewicht zu messen. Die Parameter der Reinigungsmethode werden mithilfe einer teilfaktoriellen Analyse festgestellt und die entscheidenden Parameter, wie die Dauer der einzelnen Stufen anschließend noch mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse optimiert. Dabei wird der Kontaktwinkel in-situ im verwendeten Setup gemessen. Mit der neuen Reinigungsmethode erhöht sich die Reproduzierbarkeit der Kontaktwinkelmessung um einen Faktor von mehr als vier.

[1] M. Heier, R. Merz, S. Becker, et al., Ads. Sci. Tech. 2021 (2021) 6663989.

[2] M. Heier, S. Stephan, F. Diwald, et al., Langmuir 37 (2021) 7405.

23.09.2025

Stofftransport

Stoffübergang in wässrig-organischen Mehrkomponentensystemen

Fabian Eloi Brettschneider-Lazaro und Tim Zeiner, Karlsruher Institut für Technologie

Ein fundiertes Verständnis der Grenz- und Oberflächeneigenschaften unter erhöhtem Druck ist von wesentlicher Bedeutung für Anwendungen wie die Speicherung von CO₂, H₂ oder CH₄. In dieser Arbeit wird die Dynamik und der Stofftransport in wässrig-organischen Mehrkomponentensystemen untersucht.

Aufbauend auf einem bestehenden Modell zur Beschreibung des Stofftransports in inkompressiblen Flüssig-Flüssig-Systemen [1] wurde ein erweitertes Modell entwickelt, das kompressible Systeme mit einer Gasphase unter erhöhtem Druck berücksichtigt. Zur theoretischen Analyse dieser Systeme werden die PCP-SAFT-Zustandsgleichung [2,3,4] (EoS), die Dichtegradiententheorie [5,6] (DGT) zur Beschreibung der Grenzflächen sowie ein Maxwell-Stefan-Diffusionsansatz [7,8] (MS) verwendet. Die Kopplung von PCP-SAFT und DGT ermöglicht die Bestimmung der lokalen chemischen Potentiale entlang der Grenzfläche, während deren Gradienten die treibende Kraft für den Stoffaustausch über die Phasengrenze im Maxwell-Stefan-Formalismus darstellen.

Von besonderem Interesse ist dabei die Anreicherung der Übergangskomponenten CO₂ und CH₄ an der Dampf-Flüssig Grenzfläche der Mehrkomponentensysteme und die Frage, ob diese Anreicherung einen Einfluss auf den Stofftransport hat und wie dieser quantifizierbar ist. Die Parametrisierung der EoS und DGT wurde in vorangegangenen Arbeiten [9,8] durchgeführt, während Diffusionskoeffizienten aus experimentellen Daten aus der Literatur entnommen bzw. aus Vorhersagemodellen berechnet werden. Die Ergebnisse zur Dynamik des Stofftransports unter isothermen und isobaren Bedingungen werden für ausgewählte binäre und ternäre Subsysteme vorgestellt.

- [1] R. Nagl, P. Zimmermann, T. Zeiner, J. Chem. Eng. Data 65 (2020) 328.
- [2] J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1244.
- [3] J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 5510.
- [4] J. Vrabec, J. Gross, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 51.
- [5] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28 (1958) 258.
- [6] C. I. Poser, I. C. Sanchez, Macromolecules 14 (1981) 361.
- [7] J. C. Maxwell, The Scientific Papers of J. C. Maxwell 2 (1965) 26.
- [8] J. Stefan, Sitzungsberichte der Kaiserlichen Ak. Wiss. Wien 2te Abteilung a (1871) 63.
- [9] R. Villablanca-Ahues, R. Nagl, T. Zeiner, P. Jaeger, Fluid Ph. Equili. 570 (2023) 106420.
- [10] R. Villablanca-Ahues, R. Nagl, T. Zeiner, P. Jaeger, J. Supercritical Fluids 215 (2025) 106420.

Boosting the Prediction of Diffusion Coefficients with Machine Learning

J. Wagner, T. Specht, H. Hasse, F. Jirasek

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

Diffusion coefficients are essential for modeling a wide range of natural and engineering processes. However, due to the complexity of their experimental determination, available data are remarkably scarce - highlighting the need for reliable predictive methods. In recent years, machine learning (ML) models have emerged as alternatives to traditional semi-empirical approaches for predicting diffusion coefficients [1–3]. While these models often achieve higher predictive accuracy, they are typically limited to specific solvent classes or systems with existing data. Furthermore, they frequently neglect fundamental physical constraints, e.g., the requirement that diffusion coefficients increase with temperature.

In this work, we present a novel hybrid model for the physically consistent prediction of self-diffusion coefficients in pure substances and mixtures. The approach integrates a neural network with the Stokes-Einstein equation to preserve physical interpretability and consistency. By employing deep-set architectures [4], we ensure permutation invariance among components and consistency across compositions.

Despite being trained on the limited experimental self-diffusion data available from the Dortmund Data Bank, the model demonstrates excellent predictive accuracy for unseen components and systems. It significantly outperforms established models in predicting self-diffusion coefficients at both infinite dilution and finite concentrations. Moreover, the only additional input required beyond the Stokes–Einstein equation is the structural formula (provided as SMILES), enabling broad applicability across diverse compounds and mixtures.

[1] O. Großmann et al., *Digit. Discov.* 1 (2022) 886-897.

[2] A. Abbasi, R. Eslamloueyan, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 132 (2014) 39-51.

[3] J.P.S. Aniceto, B. Zêzere, C.M. Silva, *J. Mol. Liq.* 405 (2024) 125009.

[4] M. Zaheer et al., *Adv. Neural Inf. Process. Syst.* 30 (2017).

Definitions and Preferred Symbols for Mass Diffusion Coefficients in Multicomponent Fluid Mixtures Including Electrolytes

***Tobias Klein,¹ Chathura J. Kankanamge,¹ Thomas M. Koller,¹ Michael H. Rausch,¹
Andreas P. Fröba,¹ Marc J. Assael,² William A. Wakeham,³
Gabriela Guevara-Carrion,⁴ and Jadran Vrabec⁴***

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

***²Laboratory of Thermophysical Properties and Environmental Processes, Chemical
Engineering Department, Aristotle University, Thessaloniki, 54636, Greece***

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

***⁴Thermodynamics, Technische Universität Berlin, Ernst-Reuter-Platz 1,
10587 Berlin, Germany***

Diffusive mass transfer plays an important role in many engineering fields. For the design of processes and apparatuses, diffusive mass fluxes must often be determined, which requires knowledge of the associated transport property, the diffusion coefficient. Although the underlying theories date back to the 19th century, there is no consensus in the literature on which diffusivity, such as mutual, self-, or tracer-diffusion coefficient, has to be used to characterize mass transport. Furthermore, numerous terms are in circulation for the same diffusion coefficient type, such as mass, Fick, mutual, binary, or inter-diffusion coefficient.

In this work, a recommendation for the terminology and symbols used for mass diffusion coefficients in multicomponent fluid mixtures, including electrolytes, is presented. For this, the fundamentals of the description of molecular diffusion in non-electrolyte and electrolyte systems at constant temperature and pressure and in the absence of external fields are given. On the basis of Fick's law and the theory of Maxwell and Stefan, the description of diffusive fluxes is given in commonly-used reference frames. For non-electrolyte systems, the relationships for diffusive fluxes are stated for a general *n*-component mixture and the transformation of the diffusion coefficients between the different reference frames is detailed. For electrolyte mixtures, the influence of the electro-

neutrality condition on the diffusive mass transport is discussed for binary mixtures consisting of a molecular solvent and a dissolved electrolyte component and binary mixtures consisting of two electrolyte components sharing a common ion.

Numerical and Experimental Investigation of Electrolyte Flow in Capillary-Fed Electrolysis

H. Pippari, S. Sachs, T. Froehlich, C. Cierpka*

Technische Universität Ilmenau, Institute of Thermodynamics and Fluid Mechanics, Ilmenau, Germany

* hemanth.pippari@tu-ilmenau.de

Green hydrogen will be essential for the decarbonization of demanding sectors and will thus be significant in minimizing global warming. However, due to limited energy efficiency and high capital investment costs of conventional water electrolyzers, green hydrogen is still not economically viable in comparison with fossil fuels [1]. To mitigate these challenges, the novel technique of capillary-fed electrolysis (CFE) was introduced. Here, water is fed to the electrodes by capillary-induced transport along a porous separator as illustrated in figure 1(a), surpassing the performance of traditional electrolysis cells with an energy efficiency of 98% [1]. By further incorporating an anion-exchange-membrane (AEM), hydrogen ($H_{2(g)}$) gas can be produced electrochemically at technically relevant pressure of up to 10 bar. As the produced amount of $H_{2(g)}$ is strongly governed by the rate of water supplied, the mass transfer of water to the porous electrodes is crucial to the performance of the CFE. This contribution studies the influence of design sensitivities of the porous material on the capillary flow, both numerical and experimental. The numerical model set up in COMSOL Multiphysics® integrates phase transport in porous media with Darcy's law to track the fill level and flow rate, as illustrated in figure 1(b). The numerical results align well with experimental findings on the flow rate and weight absorption of water in a porous capillary. These were derived by combining high-precision weighing to measure the conventional mass of water absorbed with intensity-based optical measurements for water level in figure 1(c) (d). This investigation demonstrates the influence of the porous geometry on the electrolyte flow rate and fill level. Furthermore, it determines the predictive capabilities (and limitations) of the numerical model for capillary flow, which paves the way for developing efficient porous material designs and models to simulate the capillary flow in the electrodes at the cell and stack level.

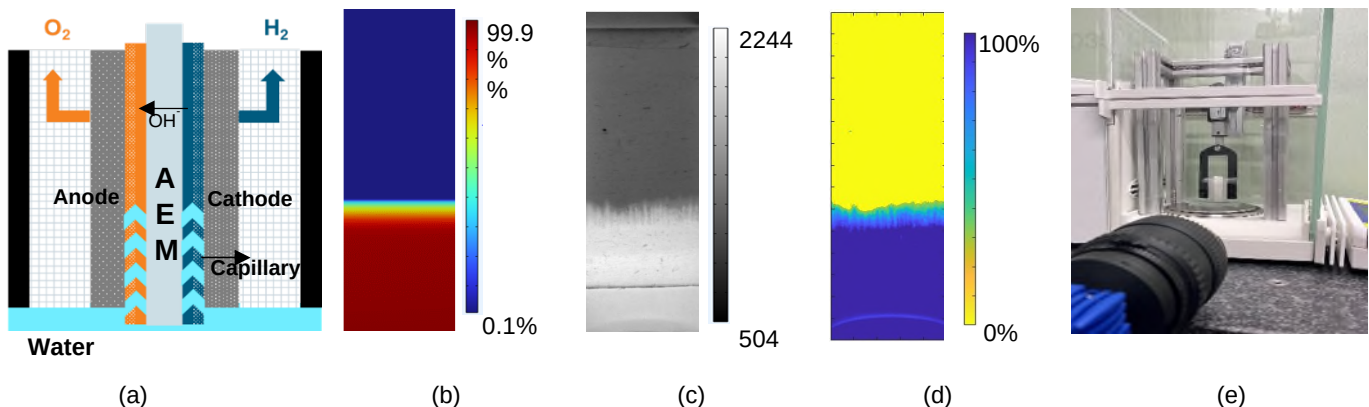


Figure 1 (a) CFE-AEM water electrolysis, (b) water saturation level (Numerical), (c) porous capillary captured during filling process, (d) water saturation level derived from experiments, (e) experimental setup

References

- [1] A. Hodges et al.-, "A high-performance capillary-fed electrolysis cell promises more cost-competitive renewable hydrogen," *Nature Communications* **13**, 1304, 2022.

Grenzflächendynamik und Tropfeninteraktionen: Ein numerischer Ansatz für ein tieferes Prozessverständnis

Matthias Singer, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe/Deutschland

Patrick Zimmermann, BSH Hausgeräte GmbH, Dillingen/Deutschland

Tim Zeiner, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe/Deutschland

Grenzflächenphänomene wie Tropfenkoaleszenz, Marangoni-Konvektion und Entmischung bestimmen maßgeblich das Verhalten von Flüssig-Flüssig-Systemen und sind von zentraler Bedeutung für Anwendungen wie die Extraktion oder Emulsionsprozesse [1]. Eine realitätsnahe Simulation stellt weiterhin jedoch eine Herausforderung dar, da thermodynamische Nicht-Idealitäten, Transportprozesse auf Mikroskalen und dynamische Grenzflächeneffekte eng miteinander gekoppelt sind [2]. Konventionelle Simulationsmethoden mit scharfer Grenzflächendarstellung stoßen somit insbesondere bei Topologieänderungen und in teilmischbaren Systemen an ihre Grenzen [3].

Aufbauend auf einem in früheren Arbeiten vorgestellten thermodynamisch konsistenten Modell basierend auf der Dichte-Gradienten-Theorie nach Cahn und Hilliard [4] in Kombination mit dem Non-Random Two-Liquid (NRTL) Modell [5], liegt der Fokus dieser Arbeit auf der detaillierten Anwendung des Modells zur Analyse realitätsnaher Tropfeninteraktionen. Durch Kopplung mit den Navier-Stokes-Gleichungen und Umsetzung in OpenFOAM werden typische Phänomene in Flüssig-Flüssig-Extraktionssystemen numerisch untersucht.

Simuliert werden dynamische Szenarien wie Tropfenkoaleszenz, konzentrationsinduzierte Marangoni-Strömungen, Sedimentation sowie Phasentrennung durch Entmischung in binären und ternären Systemen. Die zeitliche Entwicklung lokaler Konzentrations- und Geschwindigkeitsgradienten sowie die Ausbildung und Struktur der Grenzschicht werden detailliert analysiert, ebenso wie deren Einfluss auf Stofftransport und Tropfendynamik. Die Ergebnisse bieten neue Einblicke in das komplexe Zusammenspiel von Thermodynamik und Fluidmechanik in Flüssig-Flüssig Systemen und die Relevanz der voll aufgelösten Grenzfläche für die realitätsnahe Simulation technisch relevanter Mehrphasensysteme.

[1] Yu, S., Zhang, J., Li, S., Chen, Z., & Wang, Y. (2023). Mass transfer and droplet behaviors in liquid-liquid extraction process based on multi-scale perspective: a review. *Separations*, 10(4), 264.

[2] Kamp, J., Villwock, J., & Kraume, M. (2017). Drop coalescence in technical liquid/liquid applications: A review on experimental techniques and modeling approaches. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(1), 1-47.

[3] Wecker, C., Schulz, A., Heine, J., Bart, H. J., & Kenig, E. Y. (2022). Droplet formation—a numerical investigation of liquid-liquid systems with consideration of Marangoni convection. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 188, 122465.

[4] Cahn, J. W., & Hilliard, J. E. (1958). Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *The Journal of chemical physics*, 28(2), 258-267.

[5] Renon, H., & Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, 14(1), 135-144.

23.09.2025

Grenzflächen

Phasen- und Oberflächeneigenschaften von Isomeren und deren Mischungen

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

In vielen Bereichen der Verfahrenstechnik treten Isomere auf und stellen häufig zugleich herausfordernde Problemstellungen dar, wie z.B. in der Trenntechnik. Zudem sind die verschieden konstituierten Moleküle aufgrund dieser Schwierigkeiten kaum in hoher Reinheit verfügbar und experimentelle Daten dieser Stoffe folglich rar. Daher ist es erstrebenswert, die thermophysikalischen Eigenschaften von Isomeren vorherzusagen. Oft ist dabei auch die Oberflächenspannung für Mischungen von Interesse, wie z.B. bei synthetischen Kraftstoffen, Beschichtungen oder in der Rektifikation. Diese wird maßgeblich von der Struktur der Komponenten beeinflusst, was durch gewöhnliche Gruppenbeitragsmethoden beispielsweise nicht erfasst wird.

Die Vorhersage von Phasen- sowie Oberflächeneigenschaften von Isomeren gelingt für die verzweigten Alkane basierend auf Informationen von den linearen Analoga. Für die Modellierung wurde die Zustandsgleichung der Lattice Cluster Theory (LCT) [1, 2] verwendet, welche die Berücksichtigung der Verzweigungen ohne zusätzlich anpassbare Parameter erlaubt. In Kombination mit der Dichtegradiententheorie (DGT) [3,4] können mithilfe der kompressiblen LCT Oberflächeneigenschaften, wie z.B. die Oberflächenspannung, vorhergesagt werden.

Basierend auf wenig experimentellen Informationen für die *n*-Alkane sind Phasen- und Oberflächeneigenschaften der Isomere und der Mischungen a priori zugänglich. Im Vergleich mit experimentellen Daten (z.B. [5, 6]) zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung, obwohl die Eigenschaften der verzweigten Moleküle an keinerlei experimentelle Daten zuvor angepasst wurden. Mithilfe dieses prädiktiven Modells können gleichermaßen außerdem Phänomene, wie z.B. die Anreicherung einer Komponente an der Oberfläche, vorhergesagt werden. Dies hängt signifikant von der unterschiedlichen Ausprägung der Verzweigungen und Kettenlängen der Komponenten in der Alkanmischung ab.

Die notwendigen Parameter im Rahmen der LCT und DGT können für die homologe Reihe der *n*-Alkane in Abhängigkeit der Kettenlänge extrapoliert werden. Hierdurch lassen sich auch langkettige *n*-Alkane sowie die verzweigten Isomere bzw. Mischungen ohne jegliche Anpassung für jene Komponente in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten [7, 8] vorhersagen.

Literatur

- [1] J. Dudowicz, K.F. Freed, *Macromolecules* 24 (1991) 5076–5095.
- [2] K. Langenbach, D. Browarzik, J. Sailer, S. Enders, *Fluid Phase Equilibr.* 362 (2014) 196–212.
- [3] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267.
- [4] C.I. Poser, I.C. Sanchez, *Macromolecules* 14 (1981) 361–370.
- [5] D. Ambrose, N.B. Ghasseer, *J. Chem. Thermodyn.* 20 (1988) 1231–1232.
- [6] D.J. Luning Prak, R.E. Morris, J.S. Cowart, L.J. Hamilton, P.C. Trulove, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 3536–3544.
- [7] 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.
- [8] F.D. Lenahan, M. Zikeli, M.H. Rausch, T. Klein, A.P. Fröba, *J. Chem. Eng. Data* 66 (2021) 2264–2280.

Interfacial Tension of Binary Mixtures of *n*-Alkanes or 1-Alcohols with Carbon Dioxide Using Surface Light Scattering and Equilibrium Molecular Dynamics Simulations

Neda Sanchouli, Ziwen Zhai, Chathura H. Kankanamge,

Andreas P. Fröba, Thomas M. Koller

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

Mixtures containing organic solvents and carbon dioxide (CO₂) are of importance in various fields of process engineering such as reaction engineering and separation technology. In the latter field, for example, the use of supercritical CO₂ can allow to enhance the mass transport within the bulk phases and across interfaces by reducing viscosity and interfacial tension of hydrocarbon/CO₂ mixtures compared to the values of the CO₂-free systems. It is known that the addition of alcohols can further reduce the interfacial tension σ and increase the solubilities in mixtures with organic solvents and CO₂, referring to moderating effects of the alcohols. While studies on the phase behavior of CO₂-based mixtures containing hydrocarbons and/or alcohols are given in the literature, corresponding information on σ is scarce, in particular at pressures above about 8 MPa, where liquid-liquid miscibility gaps can be found. The objective of this contribution is to investigate the interfacial tension of binary mixtures of *n*-alkanes or 1-alcohols with CO₂ experimentally and theoretically. These systems represent the underlying binary subsystems of the ternary systems containing *n*-alkanes, 1-alcohols, and CO₂. Surface light scattering (SLS) is applied at macroscopic thermodynamic equilibrium to determine the interfacial tensions simultaneously with viscosities at vapor-liquid, vapor-liquid-liquid, and liquid-liquid equilibrium at temperatures from (298.15 to 338.15) K and pressures up to 20 MPa down to vanishing σ . These σ data serve to check the predictive performance of equilibrium molecular dynamics (EMD) simulations based on all-atom or united-atom force fields for the *n*-alkanes and 1-alcohols. To interpret the experimental results, the EMD simulations are used to obtain insight into fluid structure in the bulk of the fluids and at their interfaces. Results will be shown and discussed for CO₂-containing binary mixtures involving the *n*-alkanes *n*-octane and *n*-hexadecane as well as the 1-alcohols ethanol, 1-butanol, and 1-octanol.

3D-Klassische Dichtefunktionaltheorie: Effizientes Modell für die Vorhersage von Adsorptionsgleichgewichten

Tiong Wei Teh, Rolf Stierle, Niels Hansen, Joachim Groß

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

Die klassische Dichtefunktionaltheorie (DFT) ermöglicht die Vorhersage von Gleichgewichtseigenschaften in inhomogenen Phasen auf Basis statistischer Mechanik. Unsere GPU-parallelisierte 3D-Implementierung [1] nutzt die PC-SAFT Zustandsgleichung zur Fluidbeschreibung und liefert ohne anpassbare Parameter für kleine, unpolare Adsorbate Ergebnisse, die großkanonischen Monte-Carlo-Simulationen (GCMC) nahezu entsprechen – bei vier Größenordnungen geringerem Rechenaufwand [2].

Ein Modellparameter, κ_{si} , erlaubt die Berücksichtigung komplexer Effekte wie Coulombsche Wechselwirkungen und Kationenmobilität innerhalb der Porenstruktur. Anhand von Propan/Propylen Mischungen in Zeolithe zeigte κ_{si} eine bemerkenswerte Übertragbarkeit über Strukturpolarität (Si/Al-Verhältnis), Strukturtopologie, Mischungsvorhersage und Temperaturbereich hinweg. Die Methode eignet sich nicht nur für Hochdurchsatzrechnungen, sondern auch als Modellparameter für das Parametrisieren an experimentellen oder Simulationsdaten, da mit den Modellparameter κ_{si} eine direkte Adsorptionsvorhersage für Mischungen sowie eine Extrapolation auf Temperaturen und Zusammensetzungen erlauben.

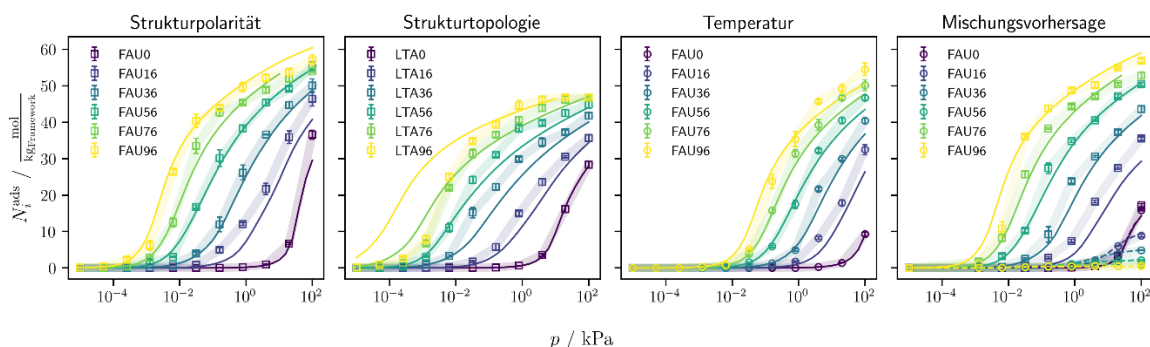


Abbildung: Übertragbarkeit von κ_{si} -Parameter. Klassischen DFT- und GCMC-Daten zeigen gute Übereinstimmung in der Adsorptionsisothermen. Der κ_{si} -Parameter wird nur an die Isotherme von FAU0 und FAU56 (ganz links) angepasst.

[1] Stierle, Rolf, et al. Chemical Engineering Science 298 (2024): 120380.

[2] Teh, Tiong Wei, et al. Molecular Physics (2025): e2471510.

Grenzflächenverhalten von wässrigen Elektrolytlösungen

Robin Rees, Sabine Enders

Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, KIT, Karlsruhe

Grenzflächeneigenschaften wie z.B. Grenzflächenspannung, Konzentrationsprofile in der Grenzschicht oder relative Anreicherungen können prinzipiell mit der Dichtegradiententheorie (DGT) [1] berechnet werden. Die Anwendung dieser Methode auf wässrige Elektrolytlösungen und insbesondere auf ternäre Systeme, bestehend aus Wasser + Kation + Anion, ist bisher nicht gelungen. Bisherige DGT Ansätze beschränken sich auf ionische Flüssigkeiten, wobei das Salz als neutraler Reinstoff behandelt wird [2]. Die Poisson-Boltzmann Methode ermöglicht ebenfalls Berechnungen von Oberflächenspannung und Dichteprofilen [3,4], allerdings ist hierbei der Bezugszustand das reine Lösungsmittel, weshalb Korrelationen für dessen Dichte, Permittivität und Oberflächenspannung benötigt werden. Molekulardynamische Simulationen bieten eine alternative Berechnungsmethode [5]. Bei diesen Simulationen [5] wurde eine Ladungstrennung in der Grenzschicht beobachtet.

In dieser Arbeit wird die DGT mit der e-CPA EoS, einer Elektrolytzustandsgleichung, welche die CPA EoS [6] um einen Debye-Hückel- und Born-Term erweitert [7], kombiniert. Durch die Behandlung von Ionen als eigenständige Spezies treten in der Grenzschicht lokale Ladungstrennungen auf. Diese erzeugen ein elektrisches Feld und folglich eine elektrische Potentialdifferenz, welche in der Berechnung der chemischen Potentiale der Ionen berücksichtigt werden muss. Es wird eine konsistente Methode zur Kopplung der DGT mit einer ionenspezifischen Elektrolytzustandsgleichung unter Berücksichtigung des ortsabhängigen elektrostatischen Potentials vorgestellt. Mit der Methode lassen sich die oben genannten Grenzflächeneigenschaften und zusätzlich der Verlauf der elektrostatischen Feldgrößen in der Grenzschicht vorhersagen.

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

[2] Y. Sun, Z. Zuo, G. Shen, C. Held, X. Lu, X. Ji, Fluid Phase Equilibria 536 (2021) 112984.

[3] Y. Levin, A.P. Dos Santos, A. Diehl, Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 257802.

[4] M. Manciu, E. Ruckenstein, Langmuir 21 (2005) 11312–11319.

[5] P. Jungwirth, D.J. Tobias, Chem. Rev. 106 (2006) 1259–1281.

[6] G.M. Kontogeorgis et al., Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 4310–4318.

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

23.09.2025

Parameterbestimmung

Vorhersage von binären Wechselwirkungsparametern für PCP-SAFT mittels maschinellen Lernens

Carl Hemprich^a, Gernot Bauer^b, Philipp Rehner^a, André Bardow^a

^aEnergy and Process Systems Engineering, ETH Zürich, Schweiz

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

Die Modellierung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten von Mischungen ist essenziell für die thermodynamische Prozessentwicklung. Aufgrund der Kombinatorik für Mischungen decken vorhandene experimentelle Daten jedoch nur einen kleinen Teil der Möglichkeiten ab. Für bisher nicht vermessene Mischungen erlauben molekulare Zustandsgleichungen wie PCP-SAFT eine Abschätzung der Mischungseigenschaften. Hierfür bietet eine kürzlich veröffentlichte Datenbank mit PCP-SAFT Parametern für 1842 Reinstoffe eine gute Grundlage¹. Häufig bedarf es jedoch eines zusätzlichen binären Wechselwirkungsparameters, um das Mischungsverhalten adäquat abzuschätzen². Während die Reinstoff-Datenbank über 1,6 Millionen binäre Mischungen erlaubt, sind aber nur für knapp 7'900 Mischungen genügend Daten zur Parametrierung eines Wechselwirkungsparameters verfügbar².

Diese Studie untersucht die Möglichkeit, die vorhandene Datenlücke mittels maschinellen Lernens zu schliessen. Hierfür wird ein Transformer-Encoder genutzt, um die SMILES Repräsentationen der Mischungspartner in einen numerischen Vektor zu transformieren. Dieser hochdimensionale Vektor dient als Input in ein Multi-Layer-Perceptron, das als Decoder fungiert und auf den binären Wechselwirkungsparameter abbildet. Da die binären Wechselwirkungsparameter mit den zugrundeliegenden Reinstoffparametern zusammenhängen, werden zwei weitere Decoder-Varianten untersucht, die neben dem hochdimensionalen Vektor auch die Reinstoffparameter als Input erhalten. Wir untersuchen zwei Trainingsstrategien: Das Training des Modells an die vorhandenen binären Wechselwirkungsparameter und das direkte Training an experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichte mittels FeO_s-Torch³. Die Studie betrachtet dabei zunächst Mischungen, die keine Kreuzassoziationen eingehen.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Transformer-Modell für die Vorhersage von binären Wechselwirkungsparametern genutzt werden kann. Die resultierenden Dampf-Flüssig-Gleichgewichte weisen im Median einen substanziell geringeren Fehler auf als die reine Vorhersage ohne binären Wechselwirkungsparameter.

¹ Esper et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2023 62 (37), 15300-15310, DOI: 10.1021/acs.iecr.3c02255.

² Rehner et al., *Int. J. Thermophys.* 44, 179 (2023), DOI: 10.1007/s10765-023-03290-3.

³ Rehner et al., FeO_s Torch, 2024, <https://github.com/feos-org/feos-torch>.

Confidentiality-Preserving Fitting of UNIFAC Parameters with Federated Learning

P. Zittlau¹, N. Hayer¹, T. Specht¹, S. Roos², H. Hasse¹, F. Jirasek¹

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

²Secure Decentralized Systems Group, RPTU Kaiserslautern

Accurate thermodynamic models are essential for the design of efficient chemical processes. However, many of the high-value experimental data required for model development and training remain locked in proprietary industrial databases, which are rarely shared due to concerns about revealing business-sensitive information.

In this work, we introduce federated learning (FL) [1] into the development of thermodynamic models, enabling the confidential integration of proprietary data into the training process. We have carried out the investigation for a practically highly relevant case, the parameterization of the group-contribution model UNIFAC [2]. The data base was taken from the Dortmund Data Bank. A synthetic scenario with eight clients, each representing a hypothetical company, was created. Each client had exclusive access to a local dataset (the proxy for their proprietary data). In the FL, each client fitted the parameters of UNIFAC to its local data and sent only the fitted parameters – not the data – to a central server. There, the parameters were aggregated into a global model, which was redistributed to the clients to be used as informative priors in a Bayesian refitting process. This procedure was repeated for 20 FL epochs, during which the global model parameters converged.

The global and local models were evaluated on an independent test set at each epoch, showing steadily increasing prediction accuracy throughout the FL process. The final global model outperforms models trained only on local data and even slightly surpasses a reference UNIFAC version trained on the full combined dataset. These results highlight the strong potential of FL to enable collaborative thermodynamic model development using confidential fluid property data—without requiring disclosure of the data, components, or systems involved.

[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.

Molekulare Lichtstreudaten als Eingangsgröße zur Parameteranpassung in PC-SAFT

Marcel Pillath, Gabriele Sadowski und Christoph Brandenbusch

Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Dortmund, Dortmund

Die Auslegung und Optimierung industrieller Prozesse profitiert maßgeblich vom Einsatz thermodynamischer Modelle (z.B. Zustandsgleichungen), die das Phasenverhalten auch hochkomplexer Moleküle und Gemische zuverlässig beschreiben können. Diese Modelle erfordern jedoch die Anpassung von Reinstoffparametern und binären Wechselwirkungsparametern an experimentelle Daten. Reinstoffparameter werden typischerweise an Dampfdrücke und Flüssigdichten angepasst. Gerade für chemische und biologische Makromoleküle (z. B. Polymere und Proteine) sind diese Daten jedoch entweder nur mit sehr hohem Zeitaufwand bereitzustellen, oder schlichtweg nicht verfügbar (z. B. Dampfdrücke bei Polymeren, Proteinen). In diesen Fällen wird im Stand der Technik dann auf (binäre) Gleichgewichtsdaten in Mehrkomponentensystemen zurückgegriffen (z. B. Wasseraktivitäten, Mischungsdichten, etc.). Hierbei werden große Mengen an Material benötigt und gerade bei Polymersystemen kann hier die Einstellung der Gleichgewichte sehr zeitintensiv sein.

In dieser Arbeit wird statische Lichtstreuung (SLS) als innovative Eingangsgröße zur Parameteranpassung vorgestellt. SLS-Daten können mit geringem experimentellem und zeitlichem Aufwand erzeugt werden und benötigen im Gegensatz zu klassischen Verfahren nur minimale Probenmengen. Um eine Parameteranpassung direkt an SLS-Daten zu gewährleisten wird ein Ansatz präsentiert, der die Berechnung von SLS-Signalen mittels der ***Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*** (PC-SAFT) Zustandsgleichung ermöglicht. Es konnte gezeigt werden, dass sich sowohl die Reinstoffparameter von Polymeren (Polyethylenglykol, Dextran), als auch die entsprechenden binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} zwischen Polymer und Wasser erfolgreich an diese Daten anpassen lassen.

Die Nutzung von Lichtstreudaten zur Parameteranpassung mit PC-SAFT bietet eine innovative Methode zur Parametrisierung chemischer und biologischer Makromoleküle. Diese Methode reduziert den experimentellen Aufwand für hochwertige binäre Daten erheblich, was besonders bei der Entwicklung industrieller Prozesse mit neuen Substanzen nützlich ist.

Einfluss des Conformal State Points auf die Berechnung von Transporteigenschaften im ECS-Modell

Fabian Sabozin, Monika Thol

Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

Transportgrößen wie Viskosität und Wärmeleitfähigkeit sind entscheidend für das Verständnis und die Auslegung technischer Prozesse, wurden jedoch im Vergleich zu thermodynamischen Zustandsgrößen bisher weniger intensiv untersucht. Für Reinstoffe existieren bereits mehrere hochgenaue empirische Zustandsgleichungen zur Beschreibung der Transporteigenschaften. Bei Gemischen hingegen muss wegen der schlechteren Datenlage auf prädiktive Ansätze zurückgegriffen werden. Die derzeit am häufigsten genutzten Modelle sind der Extended Corresponding States (ECS) Ansatz [1], das Residual Entropy Scaling Modell [2] und die Friction Theory [3-4].

Das ECS-Modell basiert auf dem Korrespondenzprinzip und wird durch die Einführung eines Conformal State Points (CSP) erweitert. Für den residuellen Beitrag der Transportgröße wird ein Referenzfluid am CSP ausgewertet und das Ergebnis mit einem Korrekturfaktor skaliert. Der CSP hat somit einen großen Einfluss auf die Berechnung der Transportgröße des Gemischs. Besonders bei Gemischen mit ähnlichen Komponenten liefert das ECS-Modell gute Ergebnisse.

In dieser Arbeit wird untersucht, welche Herausforderungen bei der Bestimmung des CSP auftreten können und welchen Einfluss der CSP auf das Modell hat. Am Beispiel des asymmetrischen Gemisches $\text{CO}_2 + n\text{-Decan}$ wird die Auswirkung auf die resultierende Transportgröße untersucht. Die Ergebnisse werden durch den Vergleich mit experimentellen Messdaten bewertet. Darüber hinaus wird gezeigt, wie die Erweiterung der binären Wechselwirkungsparameter im Korrekturfaktor insbesondere bei der Beschreibung von asymmetrischen Gemischen zu einer höheren Genauigkeit des Modells führen kann.

[1] M. L. Huber, ***Models for viscosity, thermal conductivity, and surface tension of selected pure fluids as implemented in REFPROP v10.0***, NIST Internal Report 8209 (Boulder, Colorado, USA, 2018).

[2] X. Yang, X. Xiao, E. F. May and I. H. Bell, Entropy Scaling of Viscosity—III: Application to Refrigerants and Their Mixtures, J. Chem. Eng. Data 66, 1385–1398 (2021).

[3] S. E. Quiñones-Cisneros, C. K. Zéberg-Mikkelsen, E. H. Stenby, One parameter friction theory models for viscosity, Fluid Ph. Equilib. 178(1-2), 1–16 (2001).

[4] C. K. Zéberg-Mikkelsen, Viscosity Study of Hydrocarbon Fluids at Reservoir Conditions. Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark (2001).

23.09.2025

Stoffdaten

Memory Functionals and Susceptibilities within Thermodynamics: Linear Dynamic Heat Capacity, Expansivity, and Compressibility

Claudio Corbisieri

***Technische Universität Dresden, Chair of Thermodynamics, Helmholtzstraße 14,
01069 Dresden, Germany***

***Eastern Switzerland University of Applied Sciences, Institute for Materials
Technology and Plastics Processing, Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil,
Switzerland***

Several macroscopic-phenomenological theories exist that account for dissipative effects in the dynamic behavior of continua: classical irreversible thermodynamics provides a rationale for assessing the interference of irreversible processes; in rational thermodynamics, the effect of additional degrees of freedom that a material possesses in a non-equilibrium state is described in terms of memory functionals; and thermodynamics with internal state variables provides a theoretical framework for assessing the multiplicity of relaxation mechanisms. However, their convoluted formalism often obstructs the assessment of microscopic characteristics that can otherwise be studied within linear response theory. In this study, we demonstrate how combining fundamentals from classical irreversible thermodynamics, rational thermodynamics, and thermodynamics with internal state variables contributes to a unified theoretical framework for assessing both macroscopic-phenomenological and microscopic material characteristics. For this purpose, memory functionals of the specific entropy and specific volume are derived from a set of ordinary differential equations posed by the normal-coordinate transform of the internal state variables. A generalized susceptibility matrix that represents the linear dynamic material behavior in the frequency domain is the result. An explicit relation between the generalized susceptibility and the corresponding equilibrium fluctuations is established via the fluctuation-dissipation theorem. The resulting theoretical framework provides a rationale, for example, for the experimentally observed multiplicity of relaxation mechanisms in the linear dynamic heat capacity, expansivity, and compressibility.

Evaluation der Standardbildungs- und Phasenübergangsenthalpien von Aminosäuren

Riko Siewert^{1,2}

¹ *Universität Rostock, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik*

² *Universität Rostock, Kompetenzzentrum °CALOR des Departments Life, Light & Matter*

riko.siewert@uni-rostock.de

Obwohl Aminosäuren zu den grundlegenden Bausteinen des Lebens zählen, existiert bis heute kein validiertes thermodynamisches Datenset für alle 20 proteinogenen Aminosäuren. Die Validierung von Standardbildungsenthalpien und Enthalpien von Phasenübergängen fester organischer Substanzen erfolgt üblicherweise durch eine Kombination von Verbrennungskalorimetrie, Dampfdruckmessungen und quantenchemischen Berechnungen. Diese Vorgehensweise ist für Aminosäuren jedoch nicht möglich, da sie nahe Raumtemperatur einen sehr geringen Dampfdruck haben und bei erhöhten Temperaturen zur Zersetzung neigen.

In diesem Beitrag werden deshalb neue Ansätze gewählt, um die Schmelz- und Sublimationsenthalpien zu bestimmen. Grundlage für diesen Ansatz sind Lösungsenthalpien, die bei Raumtemperatur gemessen worden sind. Der Lösungsvorgang in einem geeigneten Lösungsmittel beinhaltet das Aufbrechen des Kristallgitters sowie die Solvatisierung einzelner Aminosäuremoleküle. Da die Gitterenergie der Sublimationsenthalpie entspricht, kann letztere als Differenz zwischen Lösungs- und Solvationsenthalpie berechnet werden. Die Solvationsenthalpien wurden mithilfe der Methoden Quantum Cluster Growth und COSMO-RS bestimmt. Die in der Literatur verfügbaren Schmelzenthalpien von Fast-Scanning-Calorimetry-Messungen wurden mit einer Kombination von Lösungskalorimetrie, Verbrennungskalorimetrie, quantenchemischen Berechnungen, PC-SAFT und Gruppenbeiträgen kritisch überprüft. Die Ergebnisse zeigen, dass nur bei vier Aminosäuren eine vollständige Übereinstimmung der Standardbildungsenthalpien, Lösungsenthalpien und Phasenübergangsenthalpien vorliegt.

Sampling thermodynamic properties in all ensembles with the new version of ms2

Isabel Nitzke, Jadran Vrabec

Technische Universität Berlin

Thermodynamic properties of matter have been studied by means of computer simulations for over 70 years. During this time, advancements in both computational architectures and simulation techniques have paved the way for innovative methodologies. Recent developments include several approaches implemented and analyzed using the molecular simulation tool ms2.

Over four versions, ms2 progressively expanded its statistical ensembles to cover all eight interrelated thermodynamic theories in its latest release, version 5.0. Each ensemble corresponds to a thermodynamic potential, enabling the calculation of equilibrium properties via its derivatives. Monte Carlo simulations confirm that the derived properties converge across ensembles in the thermodynamic limit. Additionally, thermodynamic potentials of different fluids are found to exhibit similar topologies.

The Lennard-Jones potential is well-known for its ability to model fluid equilibrium properties with good accuracy. The question remains whether interaction potentials with more adjustable parameters could yield better predictions. Therefore, a Tang-Toennies type potential with five parameters is introduced into ms2. Despite extensive parameter fitting, the limitations of pairwise interactions became apparent, necessitating the inclusion of triplet interactions. Since this is associated with a significant increase in computational effort, the parallelization method is revalued and a cutoff scheme and corresponding correction terms are developed.

23.09.2025

Phasengleichgewichte

Thermophysical Properties of *n*-Hexane under the Influence of Dissolved Hydrogen by Experiments and Molecular Dynamics Simulations

Paul Damp, Yongzhen Sun, Chathura J. Kankanamge, Julius H. Jander,

Michael H. Rausch, Tobias Klein, Thomas M. Koller, 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*

Organic liquids with dissolved hydrogen (H_2) are important working fluids in chemical and energy engineering, e.g., for sustainable concepts of energy transport and storage. For the proper design of the associated processes and apparatuses as well as for the understanding of the fluid behavior, accurate knowledge of the thermophysical properties of liquids in the presence of H_2 as a function of temperature T , pressure p , and composition is necessary. For equilibrium properties and, in particular, transport properties, there is a clear lack of experimental and theoretical data for mixtures of organic liquids with dissolved H_2 . The aim of this contribution is to demonstrate the applicability of various measurement and, in particular, light scattering techniques in combination with equilibrium molecular dynamics (EMD) simulations for investigating the influence of dissolved H_2 on various thermophysical properties of a representative organic fluid in the form of *n*-hexane under saturation conditions at T from (303 to 473) K and p from (0.1 to 10) MPa. Dynamic light scattering (DLS) allowed access to the thermal diffusivity α and the Fick diffusion coefficient D_{11} in the liquid bulk phase, while its application to fluid interfaces, also called surface light scattering (SLS), was used to determine the liquid viscosity η and vapor-liquid interfacial tension σ . Within the DLS and SLS setups, polarization-difference Raman spectroscopy (PDRS) was applied quasi-simultaneously to monitor the fluid composition. To calibrate PDRS, the solubility of H_2 in *n*-hexane expressed as amount fraction x_{H_2} was determined using the isochoric saturation method (ISM), which was combined with the vibrating-tube method to determine the density ρ of the saturated liquid phase. The EMD simulations allowed to predict the experimental trends for the influence of H_2 on D_{11} , η , σ , and ρ very well. They also enabled to interpret the macroscopic properties with the fluid structure in the liquid phase and at the vapor-liquid interface.

A Thermodynamically Consistent Machine Learning Model for the Gibbs Excess Energy of Multicomponent Mixtures

M. Hoffmann, T. Specht, H. Hasse, F. Jirasek

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

Predicting the thermodynamic properties of mixtures is fundamental for chemical engineering, as experimental data are scarce. Traditionally, physical models have been used for this, but new models based on machine learning (ML) methods have become available and now offer exciting alternatives [1]. Hybrid models that combine ML with physical knowledge [2] are particularly promising.

Such a model is HANNA [3], which predicts the Gibbs excess energy (GE) of mixtures and is based on a hard-constraint neural network that guarantees strict compliance with all relevant consistency criteria, including the Gibbs-Duhem equation and the interchangeability of the components. In its original version, HANNA covered only binary systems and was trained solely on vapor-liquid equilibria (VLE) data of binary mixtures. We now have extended HANNA in two ways: first, by integrating data for binary liquid-liquid equilibria (LLE) in the end-to-end training, facilitated by a surrogate solver to determine the phase split, and, second, by extending HANNA to predict phase equilibria in multicomponent mixtures using thermodynamically consistent projection methods. The new version of HANNA was trained on an extensive dataset from the Dortmund Data Bank and enables reliable and consistent predictions of VLE, LLE, and even VLLE for systems with an arbitrary number of components, outperforming established methods such as modified UNIFAC (Dortmund) [4] as well as other ML models from the literature.

As HANNA only needs information on the structure of the molecules as input, the new model has an almost unlimited scope. HANNA always yields physically consistent results, setting it apart from simple ML approaches and making it highly robust. HANNA is made freely available, including its source code, and is accessible via the interactive website <https://ml-prop.mv.rptu.de>.

[1] F. Jirasek, H. Hasse, Fluid Phase Equilib. 549 (2021) 113206.

[2] F. Jirasek, H. Hasse, Ann. Rev. Chem. 14 (2023) 31-51.

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

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

Ein Framework zur effizienten Charakterisierung von Dampf-flüssig Gleichgewichten mittels IHM und der PCP-SAFT-Zustandsgleichung

Marvin Kasterke, Hans-Jürgen Koß, Thorsten Brands

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen

Präzise Dampf-flüssig Gleichgewichtsdaten (VLE) sind essenziell für das Design und die Optimierung thermischer Trennprozesse in der chemischen Industrie. Es besteht daher ein hoher Bedarf an zuverlässigen VLE Daten. Berechnungen von VLE sind bis heute herausfordernd und konventionelle experimentelle Methoden erfordern oft große Probenmengen, lange Messzeiten und komplexe Handhabung.

Unser Beitrag stellt ein effizientes und robustes Framework zur benutzerfreundlichen VLE-Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie vor. Raman-Spektroskopie ermöglicht nicht-invasive, **in-situ** Messungen mit geringem Probenverbrauch und eignet sich gut für komplexe Systeme. Eine Herausforderung ist jedoch die starke Überlagerung der einzelnen spektralen Bereiche, die eine quantitative Auswertung erschwert und bisher Expertenwissen sowie aufwendige Auswertungsmethoden erforderte. Zudem ist die experimentelle VLE Datenlage oft nicht ausreichend. Um sich dieser Herausforderung zu stellen, wird im Rahmen unseres Beitrags ein automatisiertes Framework vorgestellt, das eine benutzerunabhängige VLE-Analyse erlaubt. Innerhalb dieses Frameworks werden Raman-Messungen mit automatisierter spektraler Auswertung (inkl. Kalibrierung) auf Basis von **Indirect Hard Modeling** und thermodynamischer Modellierung mittels PCP-SAFT kombiniert. So lässt sich das vollständige Phasenverhalten aus wenigen Messpunkten rekonstruieren.

Zusammenfassend wird ein integrierter Ansatz zur VLE-Charakterisierung aus einer geringen Anzahl Raman-Messungen bis hin zu einem vollständig parametrisierten PCP-SAFT-Modell präsentiert. Der Ansatz reduziert den experimentellen Aufwand erheblich und ermöglicht eine industriennahe, benutzerfreundliche Anwendung ohne spezielles Fachwissen in der Spektralanalyse.

24.09.2025

Maschinelles Lernen

Applications of Large Language Models in Thermodynamics

R. Loubet¹, P. Zittlau¹, M. Hoffmann¹, L. Vollmer², S. Fellenz³,

J. Lenhard^{1,4}, B. Schmid⁵, H. Leitte², F. Jirasek¹, H. Hasse¹

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

²Visual Information Analysis Research Group (VIA), RPTU Kaiserslautern

³Machine Learning Research Group (ML), RPTU Kaiserslautern

⁴Philosophy in Science and Engineering, RPTU Kaiserslautern

⁵DDBST GmbH, Oldenburg

Large Language Models (LLMs) have made significant progress in reasoning and can now generate human-like responses, even in specialized domains. This will transform both scientific research and engineering practice. In our talk, we will present recent findings on using LLMs in thermodynamics. We consider two questions:

1) How good are LLMs at solving textbook-style problems from thermodynamics?

Different widely used LLMs were tested on problems of varying complexity [1]. The results demonstrate the breathtaking pace at which the problem-solving capabilities of LLMs have evolved since 2024. In spring 2025, we tested OpenAI's latest reasoning model, o3, on our exam in Thermodynamics I [2]. The problems and the way the answers were evaluated were precisely the same as in the students' exam, enabling a fair direct comparison: o3 came out first, better than the best student who scored grade A. This signals that machines now excel in complex tasks, usually taken as proof of human intellectual capabilities.

2) Can LLMs reliably collect fluid property data from the literature?

Fluid property data are needed for the design of many processes. Therefore, in the early stage of the design, relevant fluid property data must be searched in the literature. If data are available, they must be extracted and stored in a suitable format for further processing. Using data on vapor-liquid equilibria of binary systems as a test case, we show that reasoning LLMs can reliably do this job.

Based on the findings, we will discuss implications for future development of thermodynamics and, more generally, engineering.

[1] R. Loubet et al., arXiv preprint (2025). DOI: 10.48550/arXiv.2502.05195

[2] R. Loubet et al., arXiv preprint (2025). DOI: 10.48550/arXiv.2506.09822

Kombination von Theorie, Experiment und maschinellem Lernen für die effiziente Vorhersage von Stoffeigenschaften

Thomas Nevolianis^a, Simon Müller^b, Kai Leonhard^a

***^aInstitute of Technical Thermodynamics, RWTH Aachen University, 52062 Aachen,
Germany***

***^bInstitute of Thermal Separation Processes, Hamburg University of Technology,
21073 Hamburg, Germany***

Die genaue und schnelle Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften ist seit Jahrzehnten ein wichtiges Ziel der Thermodynamik. Neben Experiment und Theorie entwickelt sich das Maschinelle Lernen (ML) in den letzten Jahren zu einem weiteren Werkzeug zur Erreichung dieses Ziels. Der aktuelle Beitrag zeigt neue Entwicklungen zur Vorhersage von Verteilungskoeffizienten und freien Solvatationsenthalpien von Anionen, die auf Graph-Neuronalen-Netzen (GNN) basieren. Für die Verteilungskoeffizienten wurde ein Multifidelity (MuFi)-Lernen basierend auf vielen synthetischen COSMO-RS Daten und wenigen genaueren verfügbaren experimentellen Daten durchgeführt. Für die freien Solvatationsenthalpien, die in der Praxis nicht direkt experimentell zugänglich sind, wurde zuerst eine neue Datenbank von Referenzdaten aus einer Kombination von experimentell und quantenmechanisch erhaltenen Daten generiert und diese dann zum Training eines GNN benutzt. Für beide Anwendungen zeigen die entwickelten Modelle eine Genauigkeit, die die früherer Modelle übertrifft sowie einen sehr geringen Rechenzeitbedarf.

Wie trainiert man Transformer für die Thermodynamik?

Gernot Bauer¹, Johannes Schilling², Carl Hemprich², Philipp Rehner²,
Joachim Groß¹, André Bardow²

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

2 Energy and Process Systems Engineering (EPSE), ETH Zürich

Transformer-Modelle sind aufgrund ihrer hohen Kapazität und Flexibilität für die Vorhersage physikalischer Stoffdaten attraktiv, erfordern jedoch aufgrund ihrer hohen Anzahl an Modellparametern große Trainingsdatensätze [1]. Diese Anforderung steht im Kontrast zu einer stark begrenzten Verfügbarkeit hochqualitativer, experimenteller Daten, insbesondere für schwer zu vermessende thermodynamische Eigenschaften. Sogenanntes **Transfer-Learning** bietet hierfür einen Lösungsansatz. Dabei wird ein Modell auf großen, möglicherweise domänenunspezifischen Datensätzen "vortrainiert" und anschließend auf kleineren, domänenspezifischen Datensätzen feinjustiert.

Diese Arbeit untersucht systematisch, wie die Wahl der Trainingsstrategie für das Vortrainieren an große Datenmengen und die Qualität der dafür genutzten Daten die Vorhersagegenauigkeit eines Transformer-Modells beeinflussen. Das Transformer-Modell wird auf SMILES-Repräsentationen von Molekülen trainiert. Für das Transfer-Learning und die Validierung werden Daten aus der DIPPR-Datenbank verwendet. Als Lernziele dienen die Vorhersage der stoffspezifischen Parameter der DIPPR-Gleichungen sowie thermodynamischer Konstanten, wie beispielsweise der kritischen Temperatur. Unsere Ergebnisse liefern Einblicke, wie sich unterschiedliche Strategien auf die Vorhersage stoffspezifischer Parameter thermodynamischer Modelle auf Grundlage kleiner Datensätze auswirken.

[1] Afnan Sultan, Jochen Sieg, Miriam Mathea, and Andrea Volkamer, Journal of Chemical Information and Modeling 2024 **64** (16), 6259-6280

24.09.2025

Energietechnik

Optimierung und experimentelle Untersuchung von Regeneratoren mit axial veränderlicher Struktur in Stirlingmotoren

Sebastian Peveling, Hans-Detlev Kühl

Lehrstuhl für Thermodynamik, Technische Universität Dortmund

Regenerative Gaskreisprozesse bieten diverse Möglichkeiten zur effizienten Primärenergienutzung, z. B. durch dezentrale Kraft-Wärme-Kopplung mittels Stirlingmotoren. Da Regeneratoren die für den Wirkungsgrad dieser Prozessgruppe maßgeblichen Bauteile sind, wird seit jeher versucht, deren Effizienz zu steigern. Dabei lag der Fokus bislang auf der Optimierung der geometrischen Parameter der jeweiligen Matrixstrukturen, die jedoch i. d. R. einheitlich für das gesamte Bauteil galten. Aufgrund des großen axialen Temperaturgradienten und der Pufferwirkung des Totvolumens ändern sich jedoch die Strömungsbedingungen und die Stoffeigenschaften des Arbeitsgases entlang des Strömungsweges erheblich. Daher kann eine Veränderung der Matrixeigenschaften in axialer Richtung vorteilhaft sein, was in der Stirling-Kältetechnik bereits anhand von Drahtnetzregeneratoren mit stufenweise veränderlicher Maschenweite gezeigt wurde. Das Potential dieser zusätzlichen Freiheitsgrade soll nun auch für Stirlingmotoren mit Metallfaservliesregeneratoren untersucht werden. Dafür wurde exemplarisch der Regenerator einer bestehenden Versuchsmaschine optimiert.

Die theoretische Optimierung wurde mit einem für diesen Zweck erweiterten numerischen Modell für regenerative Gaskreisprozesse (***kpsim***) durchgeführt. Dabei wurde die Steigerung der Effizienz des Regenerators anhand des thermodynamischen Wirkungsgrades des Prozesses unter der Nebenbedingung einer konstanten Leistungsdichte bewertet. Mit Hilfe des Modells wurde eine Matrix mit in drei Stufen axial veränderter Struktur optimiert, die sich mit vertretbarem Aufwand realisieren ließ und gegen den bisherigen Regenerator der o. g. Versuchsmaschine ausgetauscht wurde. Um die Verbesserung experimentell nachzuweisen, wurde eine Methode zur Bestimmung der thermischen Regeneratorverluste durch zeitlich hoch aufgelöste Gastemperaturmessungen mittels Feindraht-Thermoelementen entwickelt, deren Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit dem numerischen Modell zeigen. Damit wurden die Verluste sowohl der ursprünglichen Matrix mit axial konstanten Eigenschaften als auch der optimierten Matrix vermessen und miteinander verglichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden präsentiert und diskutiert.

Determination of the Applied Thermal Tortuosity of Porous Media with Macroscopic Geometric Parameters

Yan Jin¹, Andrey V. Kuznetsov², Arne Speerforck¹

***¹Institute of Technical Thermodynamics, Hamburg University of Technology,
Hamburg, D-21073, Germany***

***²Department of Mechanical and Aerospace Engineering, North Carolina State
University, Raleigh, NC 27695-7910, USA***

The tortuosity of a porous medium has a significant effect on heat transfer through it, but this effect is difficult to quantify. In this study, we have developed the concept of applied thermal tortuosity and the thermal tortuosity function which characterizes the effect of porous medium geometry and the thermal conductivity ratio on the average path length of heat conduction in a porous medium. We have also proposed new macroscopic geometric parameters for porous media that can better describe the complexity of their geometry. The relationship between the macroscopic geometric parameters and the developed thermal tortuosity function was established by using a neural network model. We used the developed thermal tortuosity function to calculate effective thermal conductivity, which can be applied in the thermal energy equation. Using two-dimensional arbitrary porous media as an example, we have demonstrated the application of the developed concepts and the neural network model. Porous matrices consisting of regular (circular) and irregular porous elements were created to obtain training and validation data. It has been shown how the macroscopic geometric parameters can be used to reconstruct the porous medium and determine the smallest REV. The example studied also shows that the developed neural network model is significantly more accurate than the classic empirical correlations. However, the present neural network model exhibits considerable uncertainties when the thermal conductivities of the two materials within the porous medium are significantly different. Optimizing the neural network architecture improves the accuracy of the model but does not completely solve the problem of uncertainty. The study shows the importance of integrating established knowledge of transport in porous media into the neural network model to improve its accuracy.

Vergleich einer konventionell und einer additiv gefertigten Brennerdüse für technisch vorgemischte turbulente Verbrennung

**S.R. Faderl¹, N. Schmidt¹, J. Schrauder^{2,3}, D. Bartels^{2,3},
F.J. Bauer^{1,3}, M. Schmidt^{2,3}, S. Will^{1,3}**

**¹ Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT), Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg (FAU), Am Weichselgarten 8, 91058 Erlangen**

² Lehrstuhl für Photonische Technologien (LPT), FAU

³ Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT), FAU

Dekarbonisierte Brennstoffe wie grüner Wasserstoff (H₂) oder dessen Mischungen mit Methan gewinnen in modernen Verbrennungstechnologien zunehmend an Bedeutung. Dabei können im Vergleich zu reinen Kohlenwasserstoffen veränderte Verbrennungseigenschaften, z.B. eine erhöhte Flammengeschwindigkeit, zu Instabilitäten führen, insbesondere bei technisch relevanten turbulenten Flammen. Eine optimierte Brennerauslegung ist daher entscheidend, um kritische Zustände wie Flammenrückschlag, -abheben oder starke Schadstoffbildung zu vermeiden. Eine deutlich verbesserte Designfreiheit für Brenner kann heutzutage durch additive Fertigung wie das pulverbettbasierte Laserschmelzen erreicht werden. Allerdings geht dies oft auf Kosten der Oberflächenqualität, deren Einfluss auf die Flammenstabilität im Vergleich zu konventionell gefertigten Brenneranteilen untersucht werden muss.

In dieser Arbeit wird insbesondere die räumliche Verteilung des Hydroxyl-(OH)-Radikals untersucht. Damit ist ein Vergleich zwischen einer konventionell und einer mit einem additiven Fertigungsverfahren hergestellten Düse möglich. Das Düsendesign basiert auf einer technischen Vorvermischung kurz vor dem Düsenaustritt mit einem inneren Strömungskörper und einem konisch zulaufenden Austritt. Es wurde ein flexibler Prüfstand entworfen, der den gleichzeitigen Betrieb von zwei Düsen ermöglicht (siehe Abbildung 1). Zur Bewertung der Flammenstabilität wurden Hochgeschwindigkeits-Chemilumineszenzmessungen durchgeführt und zur Visualisierung der Reaktionsfront in der Flamme kam die planare laserinduzierte Fluoreszenz zum Einsatz. Die Flammenstrukturen und das Flammenverhalten in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit und dem Herstellungsverfahren werden diskutiert.

24.09.2025

Plenarsitzung

Symbolische Regression zur Entwicklung thermodynamischer Zustandsgleichungen unter Berücksichtigung von Randbedingungen

Ophelia Frotscher¹, Viktor Martinek², Roland Herzog², Markus Richter^{1,3}

¹*Technische Thermodynamik, Technische Universität Chemnitz*

²*Wissenschaftliches Rechnen und Optimierung, Universität Heidelberg*

³*Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover*

In der Energie- und Verfahrenstechnik ist die genaue Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften der eingesetzten fluiden Stoffe entscheidend. Die Entwicklung von Zustandsgleichungen zur Beschreibung dieser Eigenschaften hängt zum einen vom Fachwissen des Modellierers und zum anderen von der Menge und Qualität der verfügbaren Daten ab. Dies macht insbesondere die Entwicklung von Zustandsgleichungen über weite Druck- und Temperaturbereiche sowie über mehrere Phasen hinweg besonders zeitaufwändig. Das Expertenwissen ist erforderlich, um eine anfängliche funktionale Form festzulegen und anzupassen. Darüber hinaus ist es notwendig, um das Inter- und Extrapolationsverhalten der angepassten Gleichung fundiert bewerten zu können. Vielparametrische empirische Gleichungen bieten gegenwärtig die beste Wiedergabegüte von genauen Messdaten.

Symbolische Regression ist eine Methode des maschinellen Lernens, um innerhalb kurzer Zeit empirische Gleichungen mit hoher Wiedergabegüte zu einem gegebenen Datensatz zu finden. Dabei werden nicht nur die Parameter einer Gleichung, sondern auch deren funktionale Form optimiert. Vorgestellt wird die Software ***TiSR – Thermodynamics-informed Symbolic Regression***, die eigens im Rahmen der präsentierten Arbeit für die Erstellung von thermodynamischen Zustandsgleichungen entwickelt wurde. Durch die Implementierung von Randbedingungen – etwa zum Zustandsverhalten bei geringen Drücken, zu Ableitungen am kritischen Punkt oder zur Monotonie – lassen sich Herausforderungen infolge begrenzter Datenverfügbarkeit sowie unabhängig von noch zu vertiefendem thermodynamischem Expertenwissen bei der Modellvalidierung gezielt adressieren. Damit liefert ***TiSR*** einen neuen Ansatz für eine schnelle, automatisierte und plausible Entwicklung thermodynamischer Zustandsgleichungen.

Posterprogramm Thermodynamik-Kolloquium 2025

- 1) S. Schmeing, B. Atakan, Universität Duisburg-Essen, Experimentelle Untersuchung einer Wärmepumpe in Verbindung mit einem Wärmespeicher zum Beladen einer Carnot-Batterie
- 2) M. Lücke, J. Zimmermann, S. Enders, KIT, Löslichkeit von CO₂ und N₂ in Polyethylen und Polypropylen
- 3) T. B. Lohrke, M. Richter, S. Kabelac, Leibniz Universität Hannover, Carnot-Batterie auf Basis von Ruths-Speichern
- 4) P. Marienhagen, K. Meier, Universität der Bundeswehr Hamburg, Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts von Neon mit Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen und ab initio-Potentialen
- 5) E. Bahne, S. Enders, KIT, Der Glasübergang hydrogelbildender Polymere
- 6) J. Antony, T.T. Giang Nguyen, M. Thol, R. Span, Ruhr-Universität Bochum, Ideal Gas Properties of Hydrogen Revisited
- 7) Z. Romero, M. Kohns, H. Hasse, F. Jirasek, RPTU Kaiserslautern, A Hybrid Model for Predicting Activities in Aqueous Electrolyte Solutions
- 8) M. Behrle, S. Enders, KIT, Einfluss der Taktizität auf das Schmelzerhalten von Polypropylen
- 9) L. Zendel, F. Dammel, P. Stephan, TU Darmstadt, Einfluss der Finnen-geometrie auf die effektive Wärmeleitfähigkeit eines latenten thermischen Energiespeichers
- 10) L. Salamon, J. Zimmermann, S. Enders, KIT, Modellierung des Glasübergangs von semikristallinen Polymeren
- 11) F. Fiedler¹, V. Vinš², A. Jäger³, R. Span¹, ¹ Ruhr-Universität Bochum, ² Czech Academy of Sciences, ³ TU Dresden, Der Einfluss von Wasserstoff auf die Hydratbildung in Erdgas und CCUS-relevanten Gemischen
- 12) M. Hoffmann, T. Specht, N. Hayer, H. Hasse, F. Jirasek, RPTU Kaiserslautern, MLPROP – An Open Interactive Web Interface for Thermophysical Property Prediction with Machine Learning
- 13) L. Winklbauer, H. Elfatory, J. Burger, TUM, Experimental Study of the Vapor-Liquid Equilibrium in Formaldehyde-Containing Mixtures Using a Short Residence Time Method
- 14) L. Grieser¹, E.G. Benson², L.S. Taylor², G. Sadowski^{1,1}, ¹ TU Dortmund, ²Purdue University, USA, Wassersorption in Cellulosepolymer-Salzen
- 15) R. Bergmann, S. Enders, KIT, Ein neues Modell für assoziierende Polymere
- 16) J. Neumann, F. Dammel, P. Stephan, TU Darmstadt, Der Eisen-Redox-Zyklus für den Wasserstoffhochlauf: Potenzial, Effizienz, Wirtschaftlichkeit
- 17) T. Pruss, K. Müller, Universität Rostock, Numerische Untersuchung der Transportprozesse in selbst befeuchtenden Bipolarmembran-Brennstoffzellen
- 18) T. Poppe, S. Enders, KIT, Thermodynamik von semikristallinen Copolymeren

- 19) H. Elfaity, J. Burger, TUM, Measurement and Modeling of Salt Effects on the Liquid–Liquid Equilibrium in Water / Butanol and Water / Butanol / Formaldehyde Systems
- 20) C. Hoyme, K. Müller, D. Zaitsau, R. Siewert, M. Richter, Universität Rostock, Bestimmung thermodynamischer Daten für das Reaktionsgleichgewicht der Hydrolyse von 2-Ethylhexyl-Estern
- 21) H. Romberg¹, M. Mersch², C. Vering¹, D. Müller¹, ¹ RWTH, ² Imperial College London, Carnot-Batterien als ökologisch überlegende Alternative zur Lithium-Ionen-Batterie? - Eine vergleichende LCA Studie
- 22) N. Rosen, J. Burger, TUM, A Novel Headspace Gas Chromatography Technique for Precise Measurement of Gas Solubilities in Liquids at Low Pressures
- 23) J. Schnurr, M. Skiborowski, TU Hamburg, Numerisch robuste Optimierung industrieller Wärmepumpen mittels gleichungsbasierter Modellierung
- 24) M. Sekulla ¹, L. Bernardini ^{1,2}, M. Kohns ³, M. Richter ^{1,2}, ¹ TU Chemnitz, ² Leibniz Universität Hannover, ³ RPTU Kaiserslautern, Adsorbatdichte und -zusammensetzung aus MD-Simulationen: Der Schlüssel zur genauen Taudichtemessung von Gemischen
- 25) C. Grau Turuelo, R. Grün, C. Breitkopf, TU Dresden, Simulationsgestützte Analyse schüttungsbedingter Einflüsse für Frequency-Response-Messungen
- 26) J. Hesse ¹, M. Kabi ², M. Fischlschweiger ², M. Richter ¹, S. Kabelac ¹, ¹ Leibniz Universität Hannover, ² TU Clausthal, NH₃-H₂O-Kompressionswärmepumpe mit Lösungskreislauf
- 27) G. Segner¹, E. Lanfermann¹, P. Zimmermann², T. Zeiner¹, ¹ KIT, ² BSH Hausgeräte GmbH, Thermodynamische Beschreibung kompressibler Systeme mit assoziierenden strukturellen Isomeren
- 28) T. Dietl, K. Meier, Universität der Bundeswehr Hamburg, Schallgeschwindigkeitsmessungen in Stickstoff, Argon und Xenon bei kryogenen Temperaturen zwischen 80 K und 220 K
- 29) M. Freiknecht, M. Richter, S. Kabelac, Leibniz Universität Hannover, Simulation einer kontinuierlichen Kryokonservierung von Erythrozytenkonzentrat in OpenFOAM®
- 30) T. Hünefeld, Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, Neueste Entwicklungen und Herausforderungen bei O₂-Generatoren basierend auf BSCF-Membranen
- 31) S. Pinnau, T. Lorenz, E. Mickoleit, M.F. Schneegans, C. Breitkopf, TU Dresden, Modellierung und experimentelle Untersuchung anorganischer Salz-Wasser-Gemische
- 32) K. Böcker, M. Richter, S. Kabelac, Leibniz Universität Hannover, Direktnutzung von Ammoniak in Hochtemperatur-Oxidkeramik-Brennstoffzellen
- 33) J. Heiß, M. Kohns, RPTU Kaiserslautern. A Thermodynamic Model for All-Vanadium Redox Flow Battery Electrolytes

- 34) D. Groh, N. Rosen, J. Burger, TUM, Experimental Investigation and Modeling of the CO₂ Absorption Behavior in Aqueous Neutral Red Solutions at Low Pressure
- 35) J. Arweiler, F. Jirasek, H. Hasse, RPTU Kaiserslautern, Phase-Equilibria of Renewable Fuel Blends, Water, and Additives using NMR-Fingerprinting
- 36) J.I. Hölzer, H. Misoi, T. Seeger, Universität Siegen, Diagnostische Fehler in der rotations kohärenten anti-Stokes Raman Spektroskopie durch ungenaue Linienbreitennäherungen
- 37) M. Sui¹, P. Marienhagen¹, J. Duffek¹, K. Meier¹, P. Neumann², ¹ Universität der Bundeswehr Hamburg, ² Universität Hamburg, Optimization of a Monte Carlo code for the simulation of thermodynamic properties of fluids using pair and nonadditive three-body ab initio potentials
- 38) I. Adaköy, B. Atakan, *Universität Duisburg-Essen*, Massenspektrometrische Analyse von Oberflächeneffekten bei der Pyrolyse von Aluminiumacetylacetonat
- 39) J. S. Schreiber, E. Makhova, A. Speerforck, TU Hamburg, Untersuchung von Entropieproduktionsmechanismen an einer sorptionsgestützten Luft-Entfeuchtungsanlage
- 40) J. Klemm, T. Zeiner, KIT, Untersuchung neuartiger Wässriger Zweiphasensysteme zur Aufreinigung von Aminosäuren und Proteinen
- 41) A.S. Hashim, R. Grün, M. Glorius, C. Breitkopf, TU Dresden, Characterisation of Zeolite Adsorbents for CO₂ Capture and Storage
- 42) C. Wedler, RWTH Aachen, Extending Ruthven's Statistical Isotherm Model to High-Pressure Adsorption on Rigid Metal-Organic Frameworks
- 43) J. Buchenfeld¹, E.W. Lemmon², Monika Thol¹, R. Span¹, ¹ Ruhr-Universität Bochum, ² NIST, USA, Entwicklung von empirischen Zustandsgleichungen in Form der Helmholtz-Energie für Gemische mit begrenzten Datensätzen
- 44) J. Arweiler¹, I. Jungjohann¹, J. Werner², A. Muraleedharan³, H. Leitte¹, J. Burger³, M. Bortz², F. Jirasek¹, H. Hasse¹, ¹RPTU Kaiserslautern, ² Fraunhofer Institute for Industrial Mathematics, ³ TUM Batch Distillation Data for Deep Anomaly Detection
- 45) E. Knöbel¹, A. Jäger¹, V. Vinš², V. Štejfa³, ¹ TU Dresden, ² Institute of Thermomechanics of the Czech Academy of Sciences, ³ University of Chemistry and Technology, Prag, Zustandsgleichungen für 3-Methoxyperfluoro(2-methylpentane)
- 46) J. Westphal, A. Speerforck, TU Hamburg, Simulation des dynamischen Verhaltens großer Wärmenetze
- 47) P.S. Schmidt¹, C.J. Kankanamge¹, J. Klose¹, J.H. Jander¹, N. Vergadou², I.G. Economou^{1,3}, T. Klein¹, A.P. Fröba¹, ¹ FAU, ² Institute of Nanoscience and Nanotechnology, National Centre for Scientific Research "Demokritos", ³ Texas A&M University at Qatar, Fick Diffusivities in Polymer Melts with Dissolved Blowing Agents by Dynamic Light Scattering (DLS) and Equilibrium Molecular Dynamics (EMD) Simulation
- 48) J. Kiefer, Universität Bremen, Goethe, Schiller und der Erste Hauptsatz

- 49) M. Kasterke, T. Brands, RWTH Aachen, Towards drone-based Raman spectroscopy for airborne investigations for hazardous substance analysis
- 50) T. Winkler-Markert, J. Groß, University of Stuttgart, Surrogate Guided Optimization covering Static and Dynamic Properties: Development of (All-Atom) Force Fields
- 51) M. Son, L. Zigan, M. Pfitzner, T. Sander, Universität der Bundeswehr München, Infrared Imaging of Cyclopentane Sprays in High-Temperature and High-Pressure Nitrogen Environments
- 52) C.J. Kankanamge,¹ F. Lorig,¹ Z. Zhai,¹ P. M. Gonzalez,¹ M. H. Rausch,¹ T.M. Koller,¹ D. Krug,² W. Schröder,² M. Richter,³ T. Klein,¹ A.P. Fröba¹, ¹ FAU, ² RWTH Aachen, ³ Leibniz University Hannover, Thermophysical Properties of Refrigeration Oil-Refrigerant Mixtures by Light Scattering Techniques
- 53) A. Schaumäker, N. Syguda, L. Zigan, Universität der Bundeswehr München, Untersuchung des Phasenübergangs von Modellkraftstoffen unter transkritischen Bedingungen in einer durchströmten Zelle
- 54) M. Rösler, N. von Preetzmann, R. Span, Ruhr-Universität Bochum, Design und Aufbau einer neuen Anlage für die kryogene Dichtemessung von Wasserstoff
- 55) J. Gundelwein, M. Griesbach, F. Heberle, D. Brüggemann, Universität Bayreuth, Dynamisches Verhalten eines ORC-Systems zur Abwärmenutzung mit Schwerpunkt auf der Wärmeübertrager-Modellierung
- 56) L. Soba¹, M. Thol¹, D. Tuma², R. Span¹, ¹ Ruhr-Universität Bochum, Bochum ² Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Schallgeschwindigkeitsmessungen in Neopentan bei Temperaturen von (263 bis 373) K und Drücken bis zu 20 MPa
- 57) C. Schwarz, P. Postweiler, C. Wedler, A. Snackers, N. von der Aßen, RWTH Aachen, Konzeptionierung eines Prüfstands zur Charakterisierung der Degradation von aminfunktionalisierten Sorbentien
- 58) D.G.L. Girardi, S. Müller, I. Smirnova, TU Hamburg, Extension of openCOSMO-RS-Phi to Binary Mixtures: Towards a Predictive Equation of State for Real Systems
- 59) R. Stierle, G. Bauer, T.W. Teh, N. Thiele, F. Bender, B. Bursik, J. Groß, Universität Stuttgart, jax-cdft: Codebasis für klassische Dichtefunktionaltheorie in 1-, 2- & 3-D basierend auf automatischen Ableitungen (GPU parallelisiert)
- 60) M. Börger, M. Kasterke, T. Brands, RWTH Aachen, Ansatz zur ramanspektroskopischen Aufklärung der Adsorptionsmechanismen von SO₂ an Ca(OH)₂
- 61) C. Sulberg¹, R. Span¹, M. Wolf², ¹ Ruhr Universität Bochum, ² Open Grid Europe GmbH, Messung und Modellierung von Wassertaupunkten in Wasserstoff und in mit Wasserstoff angereicherten Erdgasen
- 62) J. Burkhardt, G. Bauer, J. Groß, University of Stuttgart, Predicting Model Parameters: Comparing Group Contribution Methods and Neural Networks

- 63) H. Pamp¹, T.T.-Giang Nguyen¹, M. Thol¹, E.W. Lemmon², R. Span^{1,1} Ruhr Universität Bochum, ² NIST, USA, Entwicklung eines Gemischmodells für Helium und Neon auf Basis der Helmholtz-Energie
- 64) S. Muradi, A. Luke, Universität Kassel, Enhancement of the Heat and Mass Transfer in Absorption Systems by Nanoparticles
- 65) Z. Elekiaby, H. Margraf, A. Luke, Universität Kassel, Validierung eines Daten getriebenen Modells zum Wärmeübergang beim Blasensieden
- 66) J. Morisho, A. Saquib, M. Geiger, D. Brüggemann, Universität Bayreuth, LIBS gestützte Detektion von Metallpartikel in Schmierölen zur Zustandsbewertung thermisch beanspruchter Systeme
- 67) F. Hille, S. Enders, T. Böhlke, KIT, Modelling Thermo-Visco-Elastic Behaviour of Polymer Materials based on Relaxation Models
- 68) M.F. Schneegans, E. Knöbel, C. Breitkopf, A. Jäger, TU Dresden, MOGA-EOS: Ein universelles Toolkit zur Parameteroptimierung von Zustandsgleichungen
- 69) J. Jaske, S. Enders, KIT, Bestimmung der speicherbaren Energie für Polymerblends
- 70) S. Pohl¹, C. See¹, M. Langer¹, M. Weiss¹, P. Morsch¹, A. Peschel^{1,2}, ¹Forschungszentrum Jülich GmbH, ² RWTH Aachen, Chemische Wasserstoffspeicherung mithilfe von flüssigen organischen Stoffen - Stoffdatenmodellierung und Herausforderungen
- 71) A. Strangmann, A. Sklorz, G. Sadowski, TU Dortmund, Einfluss von Weichmachern auf die Stabilität Nifedipin-basierter amorpher Feststoffdispersionen
- 72) C. Naumann, P. Li, M.S. Ghazijahani, C. Resagk, C. Cierpka, C. Karcher, TU Ilmenau, Influence of non-ideal boundary conditions on Rayleigh-Bénard convection in molten salt at elevated temperatures
- 73) M. Kabi¹, J. Hesse², M. Richter², S. Kabelac², M. Fischlschweiger¹, ¹ TU Clausthal, ² Universität Hannover, Experimental investigation of the dynamics of latent thermal energy storage systems based on macro-encapsulated alkanes
- 74) W. Kulozik, S. Chakrabarty, M. Fischlschweiger, TU Clausthal, Modellierung der Kristallisation von Li₂SiO₃ mit irreversibler Thermodynamik
- 75) F. Schnitzer, W.F. Chaverra Ordonez, T. Pohl, M. Fischlschweiger, TU Clausthal, Hochauflösende kristallisationsbasierte präparative Fraktionierung von Low-Density Polyethylen
- 76) H. Ribitza¹, C. Naumann¹, S. Schmeing², B. Atakan², C. Cierpka¹, ¹ TU Ilmenau, ² Universität Duisburg-Essen, Instationäres Verhalten und Wärmeverluste in sensiblen thermischen Energiespeichern mit flüssigen Speichermedien

Posterprogramm

**Thermodynamik-Kolloquium
2025**

Experimentelle Untersuchung einer Wärmepumpe in Verbindung mit einem Wärmespeicher zum Beladen einer Carnot-Batterie

Simon Schmeing, Burak Atakan

Universität Duisburg-Essen, Technische Thermodynamik (EMPI), Duisburg

Wärmepumpen werden häufig für das Beladen von Carnot-Batterien diskutiert, doch experimentelle Daten zur Modellvalidierung sind begrenzt. Um diesem Problem zu begegnen, wurde ein neu entwickelter, hoch instrumentierter und flexibler Prüfstand im Labormaßstab errichtet, der künftig auf Temperaturen über 140 °C erweitert werden soll und Untersuchungen zu alternativen Arbeitsfluid-Gemischen und Wärmepumpen-Konfigurationen ermöglichen soll. Diese Studie präsentiert erste experimentelle Ergebnisse mit diesem Prüfstand, der mit einem 3,3-kW-Kolbenkompressor ausgestattet ist. Er verbindet die Wärmepumpe mit zwei drucklosen Wasserspeichertanks; das Wasser zirkuliert von einem Tank zum anderen und wird über den Kondensator der Wärmepumpe erwärmt. In einem weiteren Platten-Wärmeübertrager wird das Arbeitsfluid stark unterkühlt, wodurch Drosselverluste effektiv reduziert werden, die sonst mit höheren Temperaturhuben zunehmen würden. Die hier berichteten Experimente konzentrieren sich auf Belade- und Speicherperioden unter Verwendung von reinem Butan als Arbeitsfluid. Derzeit werden Untersuchungen zu zeotropen Gemischen durchgeführt, mit dem Ziel die Exergieverluste während der Wärmeübertragung zu verringern.

Es wurden erste Parameterstudien durchgeführt, um deren Auswirkungen auf den Prozess und die Effizienz einzelner Komponenten zu bewerten. Die obere Speichertemperatur wurde von 60 °C bis etwa 66 °C variiert. Dabei wurden Kompressor-Ausgangstemperaturen zwischen 70 °C und 85 °C erreicht, sowie eine starke Unterkühlung mit Temperaturwerten am Drosseleinlass unter 20 °C, was einen Start der Carnot-Batterie bei Umgebungstemperatur ermöglicht. Die Verdampfer-temperaturen blieben in der Regel unter 10 °C, wobei Leitungswasser bei 15 °C als Wärmequelle diente. Die Leistungszahlen basierend auf dem Sekundärfluid reichten von 2,81 bei höherem Temperaturhub bis 3,54 bei niedrigerem Temperaturhub. Exergetische Verluste in verschiedenen Teilsystemen werden diskutiert und die experimentellen Ergebnisse mit Modellierungsergebnissen verglichen werden, um ihre Eignung für die Modellvalidierung zu bewerten.

Löslichkeit von CO₂ und N₂ in Polyethylen und Polypropylen

Marina Lücke, Jana Zimmermann, Sabine Enders

Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Deutschland

Die Gaslöslichkeit in Polyolefinen spielt eine zentrale Rolle in zahlreichen Prozessen, etwa beim mechanischen Recycling durch Extrusion. Im Zuge der Kreislaufwirtschaft stellt die damit verbundene Qualitätsminderung von Rezyklaten eine zentrale Herausforderung dar. Eine Ursache für die Qualitätsminderung ist das Ausgasen oder Einlösen von niedermolekularen Stoffen, das mechanische und optische Eigenschaften negativ beeinflusst [1]. Polypropylen, eines der am meistproduzierten Polyolefine, ist hierbei besonders relevant. Die physikalischen Eigenschaften von Polyolefinen hängen von der Architektur (Molmassenverteilung und Verzweigung) ab. Die Architektur bestimmt die temperaturabhängige Semikristallinität und diese wiederum die Gaslöslichkeit. Für Polyethylen wurde in den letzten Jahren eine Theorie [2,3] zur Beschreibung der Löslichkeit von Gas bzw. Gasmischungen entwickelt. Im Gegensatz zu Polyethylen tritt im Falle von Polypropylen noch zusätzlich die Taktizität auf, die bisher nicht in der Theorie erfasst ist.

Dieser Beitrag beschäftigt sich mit der Untersuchung der Übertragbarkeit der Theorie von Polyethylen auf ataktisches Polypropylen hinsichtlich der Löslichkeit von CO₂ und N₂. Sato et al. [4] bestimmten die Löslichkeit der beiden Gase sowohl in Polyethylen als auch in Polypropylen, wobei die Löslichkeit in CO₂ mit steigender Temperatur abnimmt und die Löslichkeit in N₂ mit steigender Temperatur zunimmt. Dieser Effekt soll mittels der Gittertheorie [5] modelliert werden. Die berechnete Löslichkeiten der beide Gase in Polyethylen und in ataktischem Polypropylen werden mit den experimentellen Daten aus der Literatur [4] verglichen.

Referenzen

- [1] D. V. Ceretti, et al., *Molecules* 5 (2023) 2344.
- [2] J. Zimmermann, Dissertation, TU Clausthal, 2024.
- [3] S. Leube, Dissertation, KIT, 2025.
- [4] Y. Sato, et al., *Fluid Phase Equilibria* 162 (1999) 261.
- [5] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, *Macromolecules* 6 (1978) 1145.

Carnot-Batterie auf Basis von Ruths-Speichern

Tim-Bjarne Lohrke, Markus Richter, Stephan Kabelac

Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover

Carnot-Batterien (CB) weisen vorteilhafte Eigenschaften für ein zukünftiges Energiesystem auf, das einen höheren Anteil volatiler erneuerbarer Energiequellen aufweist. Dazu gehört, dass sie im Gegensatz zu anderen Speichertechnologien geringe geologische Anforderung haben, mäßige Investitionskosten im großen Maßstab zu erwarten sind und dabei ausreichend gute Wirkungsgrade erzielt werden können. In der CB wird während des Ladevorgangs elektrische Energie in Form von thermischer innerer Energie eines Speichermediums gespeichert, die bei Bedarf während des Entladevorgangs zurück in elektrische Energie umgewandelt werden kann.

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms SPP 2403 behandelt diese Arbeit die Verwendung von Ruths-Speichern in CB, mit dem Ziel besonders hohe Wirkungsgrade zu erzielen. In einem Ruths-Speicher liegt das Fluid in einem zweiphasigen Zustand (flüssig und gasförmig) vor. Das betrachtete System besteht aus zwei Ruths-Speichern auf unterschiedlichen Druckniveaus. Beim Laden wird gesättigter Dampf aus dem Niederdrucktank in einem Kompressor verdichtet und in den Hochdrucktank eingespeist. Beim Entladen wird der gesättigte Dampf aus dem Hochdrucktank in einer Turbine auf den Druck des Niederdrucktanks entspannt. In beiden Tanks ist die Druckänderung geringer als sie in einem reinen Gasspeicher wäre, da bei abnehmendem Druck Verdampfung und bei zunehmendem Druck Kondensation auftritt.

Die Untersuchung der einfachen CB erfolgt mithilfe eines in Python entwickelten transienten Simulationsprogramms. Dabei wurde eine Betriebsweise für den zyklisch-stationären Betrieb entwickelt, die Anforderungen an die Maschinen herausgearbeitet und der Einfluss des Arbeitsfluids untersucht. Der erreichbare Wirkungsgrad und die Energiedichten wurden dabei maximiert. Um letztere zu steigern, wurde außerdem die Verwendung von Phasenwechselmaterialien (PCMs) untersucht. Zusätzlich zu den Ergebnissen dieser Simulationen werden weitere Verbesserungsmöglichkeiten dieser Ruths-Speicher basierten CB mit hohem Wirkungsgrad aufgezeigt.

Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts von Neon mit Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen und *ab initio*-Potentialen

Philipp Marienhagen, Karsten Meier

*Institut für Thermodynamik, Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr
Hamburg, Holstenhofweg 85, 22043 Hamburg*

Genaue Vorhersagen thermodynamischer Eigenschaften von Fluiden, die aus Atomen oder Molekülen mit kleiner Masse wie Neon bestehen, erfordern die Berücksichtigung von Kernquanteneffekten. Beruhend auf Feynmans Formulierung der Quantenmechanik bieten Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen eine Möglichkeit, in einer klassischen Simulation Teilchenkerne quantenmechanisch zu behandeln, ohne unkontrollierte Approximationen vorzunehmen. In dieser Arbeit untersuchen wir das Verdampfungsgleichgewicht von Neon mit Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen. Die Wechselwirkungen zwischen den Neon-Atomen werden durch hoch genaue *ab initio*-Potentiale für Paar- und nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen beschrieben [1]. Zusätzlich zum Dampfdruck und den Dichten des gesättigten Dampfes und der siedenden Flüssigkeit werden viele thermodynamische Eigenschaften zweiter Ordnung auf der Siede- und Taulinie berechnet, wie die Schallgeschwindigkeit oder der Joule-Thomson Koeffizient. Dazu wird eine Erweiterung der NpT -Testteilchenmethode [2, 3] von Ströker und Meier verwendet, die auf dem Lustig-Formalismus zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften aufbaut [4, 5]. Vergleiche mit experimentellen Daten und der Referenzzustandsgleichung für Neon zeigen, dass unser Ansatz hoch genaue Vorhersagen des Verdampfungsgleichgewichts und der entsprechenden thermodynamischen Größen erlaubt. Zusätzlich führen wir Simulationen mit der semiklassischen Korrektur von Feynman und Hibbs durch und vergleichen ebenfalls die Ergebnisse, um diesen Ansatz zu bewerten.

- [1] R. Hellmann, C. Gaiser, B. Fellmuth, T. Vasytsova, und E. Bich, J. Chem. Phys. **154**, 164304 (2021); R. Hellmann und G. Garberoglio, in Vorbereitung.
- [2] A. Lotfi, J. Vrabec, und J. Fischer, Mol. Phys. **76**, 1319-1333 (1992).
- [3] P. Ströker und K. Meier, J. Chem. Phys. **160**, 094503 (2024).
- [4] R. Lustig, J. Chem. Phys. **109**, 8816-8828 (1998); Mol. Sim. **37**, 457-465 (2011).
- [5] P. Marienhagen und K. Meier, J. Chem. Phys. **161** 224110 (2024).

Der Glasübergang hydrogelbildender Polymere

Eric Bahne, Sabine Enders, KIT

Das lineare Polymer Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM) ist bei niedrigen Temperaturen gut löslich in Wasser, zeigt aber oberhalb von 306 K ein LCST-Entmischungsverhalten auf [1]. Da dies im Bereich der menschlichen Körpertemperatur liegt, finden Hydrogele aus quervernetztem PNIPAM aufgrund der Quelleigenschaften Anwendung bei der kontrollierten Wirkstofffreisetzung von pharmazeutischen Formulierungen [2].

Das Quellverhalten von PNIPAM-Hydrogelen in einer Wasser-Ethanol Mischung zeigt eine auffällige Hysterese [3,4]. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die Überlagerung des Quellverhaltens mit dem Glasübergang der Mischung. Während das Quellgleichgewicht durch die Kombination einer Zustandsgleichung oder eines G^E -Modells mit einer Netzwerktheorie berechnet werden kann, ist die Berechnung der Glasübergangstemperatur bisher nur mit empirischen Ansätzen möglich. Demzufolge muss zur Überprüfung der oben genannten Hypothese ein neuer Ansatz zur Berechnung des Glasübergangs für Polymerlösungen entwickelt werden. Ein möglicher Ausgangspunkt ist die Anwendung der Generalized Entropy Theory (GET) [5], die die Glasübergangstemperatur mittels der Entropiedichte berechnet.

Zur Überprüfung dieser These wird die Glasübergangstemperatur (T_G) von reinem PNIPAM und seiner Mischung mit Wasser berechnet. Die für die GET benötigten Zustandsgrößen Dichte und Entropie werden mit der Sanchez-Lacombe-Zustandsgleichung [6] berechnet.

Bei manchen makroskopisch homogenen Polymerblends können zwei T_G -Werte gemessen werden [7]. Dies wird üblicherweise als Hinweis auf eine Phasentrennung gedeutet, kann aber auch mit lokalen Konzentrationsfluktuationen fern des kritischen Punkts erklärt werden [8]. Diese Fluktuationen können prinzipiell mit dem Kirkwood-Buff-Formalismus berechnet werden [9,10]. Eine wesentliche Größe, die in den Kirkwood-Buff-Formalismus eingeht, ist das Korrelationsvolumen. Für Polymere kann das Korrelationsvolumen mittels der experimentell zugänglichen Kuhn-Länge abgeschätzt werden [9]. In diesem Beitrag werden alternative Ansätze für die Berechnung des Korrelationsvolumen von niedermolekularen Stoffen diskutiert. Mit diesen Ansätzen werden dann die Glasübergangstemperaturen für wässrige PNIPAM-Lösungen als Funktion der Zusammensetzung mittels der GET berechnet.

[1] Y. Hirokawa, T. Tanaka, J. Chem. Phys. 81 (1984) 6379.

[2] R. Langer, N. A. Peppas, AIChE J. 49 (2003) 2990.

[3] A. Hühner, X. Xu, G. Maurer, Fluid Phase Equilibria 219 (2004) 231.

[4] D. Althaus, Dissertation, KIT, 2020.

[5] J. Dudowicz, K.F. Freed, J.F. Douglas J. Chem. Phys., 141 (2014) 234903.

[6] I. C. Sanchez, R. H. Lacombe, Macromolecules 11 (1978) 1145.

[7] T. P. Lodge et al., J. Polym. Sci., B 44 (2006) 756.

[8] J. Dudowicz, J.F. Douglas, K.F. Freed, J. Chem. Phys. 140 (2014) 244905.

[9] J. Dudowicz, K.F. Freed, J.F. Douglas, J. Chem. Phys., 140 (2014) 194901.

[10] J. G. Kirkwood, R. P. Buff, J. Chem. Phys. 19 (1951) 774.

Ideal Gas Properties of Hydrogen Revisited

Jens Antony, Tan-Trieu-Giang Nguyen, Monika Thol, Roland Span

Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum

As basis for new reference equations of state of ortho-, para-, normal-, and equilibrium-hydrogen, the description of the ideal gas contribution, which is the foundation of any fundamental equation of state, has to be improved and the uncertainty of the ideal gas properties has to be analyzed. Thermodynamic properties of the ideal gas state result from the energies of the ro-vibrational states of the individual molecules. These energies are observable by spectroscopy or can be determined through ab-initio calculations. To assess the effect of smoothing, which is usually applied when energy levels are derived from spectroscopic data, unsmoothed energy levels were derived from the complete set of spectroscopic results reported in [1]. Energy levels resulting from spectroscopic data and from studies combining spectroscopic and theoretical approaches are compared to the results of the ab-initio study by Le Roy et al. [2]. From the energies of the ro-vibrational states, thermodynamic properties of the ideal gas state as its isobaric heat capacity c_p° are obtained by the direct summation technique. Relative deviations in ideal gas properties of ortho-, para-, normal-, and equilibrium-hydrogen, calculated using the ro-vibrational energies of the hydrogen molecule and the expression by Leachman et al. [3], from the reference values [2] are compared. Work on a new ideal gas model for hydrogen is in progress based on the isobaric heat capacity with consideration of the uncertainties. A new term for representing the unusual peak in c_p° of para- and equilibrium-hydrogen, will be proposed. As the energies of the ro-vibrational states of the hydrogen molecule are known to a high and now quantifiable accuracy, its ideal gas properties are available with very small and known uncertainty up to 2000 K. This work forms the basis for further steps towards new reference equations of state for ortho-, para-, normal-, and equilibrium-hydrogen.

[1] J.-Y. Roncin, F. Launay. *Atlas of the Vacuum Ultraviolet Emission Spectrum of Molecular Hydrogen*, J. Phys. Chem. Ref. Data, monograph no. 4, American Institute of Physics, Woodbury, NY (1994).

[2] R. Le Roy, et al. *Accurate Thermodynamic Properties of the Six Isotopomers of Diatomic Hydrogen*, J. Phys. Chem. 94(2), 923-929 (1990).

[3] J. W. Leachman, et al. *Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen*, J. Phys. Chem. Ref. Data 38(3), 721-748 (2009).

A Hybrid Model for Predicting Activities in Aqueous Electrolyte Solutions

Z. Romero, M. Kohns, H. Hasse, F. Jirasek

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

Mean ionic activity coefficients and osmotic coefficients are important properties for modeling many processes in industry and nature. Established activity coefficient models, such as those of Pitzer [1] or Bromley [2], require fitting to experimental data for each individual electrolyte and thus cannot predict properties for unstudied systems. While some predictive approaches exist [2,3,4], they are typically limited in scope and rely on additional ion-specific descriptors.

Recently, matrix completion methods (MCMs) have been introduced for the prediction of thermodynamic properties of mixtures [5,6]. These methods leverage the structure existing in binary mixture data, which can be organized in matrix form, where rows and columns correspond to individual components. Predicting missing entries—i.e., properties of unstudied combinations—then becomes a matrix completion problem.

In this work, we extend this approach to electrolytes. A hybrid model is presented that combines the Bromley model with an MCM. The MCM is employed to predict the electrolyte-specific parameters of the Bromley model, which are arranged in a matrix with cations and anions as rows and columns, respectively. Due to the lack of experimental data, the initial parameter matrix is only sparsely occupied and the task of the MCM is to fill it up. The hybrid model was trained end-to-end on experimental data for mean ionic activity coefficients and osmotic coefficients of aqueous solutions of 389 electrolytes at 298 K from the Dortmund Data Bank. As output, we obtain a completed matrix of Bromley parameters for 63 cations and 68 anions, enabling consistent prediction of concentration-dependent activities in aqueous solutions of 4284 electrolytes at 298 K. This substantially extends the applicability of the Bromley model while maintaining high predictive accuracy, as demonstrated through evaluations on electrolytes excluded from model training.

[1] K. S. Pitzer, G. Mayorga, J. Phys. Chem. 77 (1973) 2300-2308.

[2] L. A. Bromley, AIChE J. 19 (1973) 313-320.

[3] J. Li, H.-M. Polka, J. Gmehling, Fluid Phase Equilib. 94 (1994) 89-114.

[4] M. C. Simoes et al., J. Chem. Eng. Data 61 (2016) 2536-2554.

[5] F. Jirasek et al., J. Phys. Chem. Lett. 11 (2020) 981-985.

[6] M. Kohns, P. Zittlau, F. Jirasek, Fluid Phase Equilib. 597 (2025) 114454.

Einfluss der Taktizität auf das Schmelzverhalten von Polypropylen

M. Behrle, S. Enders

KIT, Karlsruhe, Deutschland

Das Kristallisationsverhalten von Polymeren kann zur Polymerfraktionierung (z.B. CRYSTAF) und zur Einstellung eines bestimmten Anwendungsspektrums ausgenutzt werden. Beispielsweise werden für die Bearbeitung relevante Eigenschaften, wie die Gaslöslichkeit stark von der Semikristallinität, die wiederum bei der Festkörperbildung eingestellt wird, beeinflusst. Bisher wurden Modelle zur Beschreibung des Schmelzverhalten in Abhängigkeit der Molmasse, der Verzweigung und der Semikristallinität für Polyethylen entwickelt [1]. Im Gegensatz zu Polyethylen tritt im Falle von Polypropylen noch ein zusätzlicher molekularer Parameter, die Taktizität, auf. Aus Experimenten [z.B. 2] ist bekannt, dass die Taktizität einen großen Einfluss auf das Schmelzverhalten hat. Die Berücksichtigung der Taktizität in den thermodynamischen Modellen ist demnach die aktuelle Herausforderung.

Der grundlegende Ansatz für die Berücksichtigung der Taktizität ist die Kombination des in der Literatur vorhandenen Modells für Polyethylen [1] mit den Ansätzen für semiflexible Polymere aus der Lattice-Cluster Theorie (LCT) [3]. Die Taktizität bestimmt die Anzahl von Bindungen zwischen den gauche- und trans-Konformeren. Die grundlegende Idee der LCT für semiflexible Polymer besteht in der Berücksichtigung der Energieunterschiede zwischen diesen Bindungen.

In diesem Beitrag wird zunächst, der Ansatz aus der LCT für semiflexible Ketten auf das deutlich einfacherer Flory-Huggins Gitter [4] übertragen. Dieses Modell wird mit dem in der Literatur [1] vorhandenen Model zur Beschreibung von linearen semikristallinen Ketten übertragen. Somit lassen sich die Schmelztemperatur und der Kristallisationsgrad von Polypropylen in Abhängigkeit der Kettenlänge und erstmalig in Abhängigkeit der Taktizität berechnen. Die vorhergesagten physikalischen Größen werden mit experimentellen Daten aus der Literatur (z.B. [5]) verglichen.

Literatur

- [1] M. Fischlschweiger, S. Enders, Molecular Physics 112 (2014) 3109.
- [2] P.M. Kamath, L. Wild, Polym. Eng. Sci. 6 (1966) 213.
- [3] K.W. Foreman, K.F. Freed, Macromolecules 30 (1997) 7279.
- [4] P.J. Flory, J. Chem. Phys. 10 (1942) 51.
- [5] T. Sawaguchi, M. Seno, J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 34 (1996) 3625.

Einfluss der Finnengeometrie auf die effektive Wärmeleitfähigkeit eines latenten thermischen Energiespeichers

Lauritz Zendel, Frank Dammel, Peter Stephan

Institut für Technische Thermodynamik, Technische Universität Darmstadt

Latente thermische Energiespeicher (LTES) weisen aufgrund ihres engen Temperaturintervalls, das während des Be- und Entladeprozesses durchlaufen wird, ein hohes Potenzial für zahlreiche technische Anwendungen auf. Da die in LTES eingesetzten Phasenwechselmaterialien (PCMs) häufig über eine geringe Wärmeleitfähigkeit verfügen, werden diverse Maßnahmen ergriffen, um diese zu kompensieren. Die Nutzung von Finnenstrukturen stellt eine solche Maßnahme dar. Die Modellierung der Interaktion von PCM und Finnen ist unter anderem durch den Phasenwechsel und das Auftreten von natürlicher Konvektion im flüssigen PCM mit einem hohen numerischen Aufwand verbunden. Soll ein LTES in ein System integriert und als Teil eines solchen modelliert werden, sind vereinfachende Modellierungsansätze notwendig.

Die Anwendung einer effektiven Wärmeleitfähigkeit, die den Verbund aus PCM und Finnen approximiert, ist ein möglicher Modellierungsansatz. Im Rahmen von ersten Untersuchungen konnte bereits die effektive Wärmeleitfähigkeit einer einzelnen Geometrie bestimmt werden. Damit eine Vielzahl an Geometrien modelliert werden kann, ist es notwendig, die effektive Wärmeleitfähigkeit für einen Parameterraum an geometrischen Variationen zu bestimmen.

Mit Hilfe der Software COMSOL Multiphysics werden daher im Rahmen dieser Studie die effektiven Wärmeleitfähigkeiten des flüssigen und des festen PCMs mit Finnen bestimmt. Einem validierten, detaillierten Modell wird hierzu ein vereinfachtes Modell gegenübergestellt. Die effektive Wärmeleitfähigkeit des vereinfachten Modells wird variiert und somit die effektive Wärmeleitfähigkeit identifiziert, die die höchste Übereinstimmung aufweist. Der Einfluss des Finnenradius, der Finnendicke, des Finnenabstandes und des Radius des Rohres, durch das das Arbeitsmedium strömt, werden hierbei betrachtet. In Form eines Polynoms kann nachfolgend die effektive Wärmeleitfähigkeit approximiert und somit für weitere Anwendungen nutzbar gemacht werden.

Modellierung des Glasübergangs von semikristallinen Polymeren

L. Salamon, J. Zimmermann, S. Enders

KIT, Karlsruhe, Deutschland

Semikristalline Polymere, wie Polystyrol finden aufgrund ihrer mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften z. B. im automobilen Leichtbau [1] oder als stoßdämpfende Materialien in Helmen Anwendung [2]. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass das Eigenschaftsprofil ober- bzw. unterhalb der Glasübergangstemperatur variiert. Da die Beweglichkeit der Moleküle durch den Glasübergang stark eingeschränkt wird, zeigt das Polymer andere Stoffeigenschaften, wie z. B. ein höheres Schubmodul unterhalb der Glasübergangstemperatur. Aufgrund der Auswirkungen der Kristallinität auf den Glasübergang, muss eine abhängige Betrachtung der Faktoren in der Modellierung gewählt werden, um semikristalline Polymere über den Glasübergang hinweg beschreiben zu können. In den letzten Jahren wurde mithilfe der Kopplung der allgemeinen Entropietheorie [3] und einer Gitter-Theorie eine Beschreibung des Glasübergangs für amorphe Polymere entwickelt [4]. Die Semikristallinität hingegen wurde durch die Kopplung von Thermodynamik mit Kontinuumsmechanik über den Eigendruck-Ansatz [5] adressiert. Ziel dieses Beitrages ist es, beide Ansätze miteinander zu vereinen, um so den Phasenbereich oberhalb sowie unterhalb des Glasübergangs durch ein Modell zu beschreiben. Als Zustandsgleichung wird eine Gitter-Theorie [6] verwendet. Ausgehend von experimentellen Daten für die Wärmekapazität und mechanischen Größen, wie dem Schubmodul, werden die Modellparameter bestimmt. Die durch das neue Modell ermittelten Glasübergangstemperaturen sowie pVT-Daten werden mit experimentellen Daten aus der Literatur [7] verglichen. Durch das neue Modell kann der Glasübergang für semikristalline Polymere erstmals vollständig beschrieben werden.

Referenzen

- [1] A. Patil et al., Materials Today: Proceedings 4 (2017) 3807.
- [2] N.J. Mills, A. Gilchrist, Accident Analysis & Prevention 23 (1991) 153.
- [3] J. Dudowicz et al., Journal of Chemical Physics 124 (2006), 064901.
- [4] L.M. Gil-Rojo, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2024).
- [5] M. Fischlschweiger, A. Danzer, S. Enders, Fluid Phase Equilib. 506 (2020) 112379.
- [6] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, Macromolecules 11 (1978) 1145.
- [7] A. Eckstein, H. A. Schneider, Journal of Thermal Analysis 46 (1996), 973.

Der Einfluss von Wasserstoff auf die Hydratbildung in Erdgas und CCUS-relevanten Gemischen

Felix Fiedler¹, Václav Vinš², Andreas Jäger³, Roland Span¹

¹Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

²Institute of Thermodynamics, Czech Academy of Sciences, Prag

³Thermische Energiemaschinen und -anlagen, Technische Universität Dresden, Dresden

Der flächendeckende Ausbau einer Wasserstoff-Infrastruktur gilt als eine der Schlüsseltechnologien der zukünftigen Energieversorgung Europas. Für einen sicheren und effizienten Betrieb ist die Kenntnis des Phasenverhaltens und die Verfügbarkeit thermodynamischer Stoffeigenschaften wasserstoffhaltiger Gemische von entscheidender Rolle. Dabei stellt Wasser als Verunreinigung eine Herausforderung dar, da Auskondensation oder die Bildung einer festen Eis- oder Hydratphase vermieden werden muss. Wasserstoff ist ein Hydrat-Inhibitor, der in Erdgas oder CO₂ Gemischen die Bedingungen für eine Hydratbildung hin zu höheren Drücken bzw. niedrigeren Temperaturen verschiebt.

In dieser Studie werden für die Berechnung der Phasengleichgewichte mit Hydratbildung aktuelle Referenzgleichungen für die fluide Phasen verwendet [1–2]. Für fluide Wasserstoff-Wasser Gemische wurde ein neues Gemisch-Modell in Form der Helmholtz-Energie entwickelt, wobei der Fokus auf die korrekte Beschreibung des Phasenverhaltens gelegt wurde. In Kombination mit einem Hydratmodell, das die mehrfach Belegungen der Hydrat Kavitäten durch Wasserstoff berücksichtigt [3], werden Drei-Phasen-Gleichgewichte für ternäre- und Multikomponenten-Gemische mit Erdgas- und CCUS-relevanten Komponenten mit experimentellen Daten verglichen. Die Ergebnisse geben Aufschluss über die Genauigkeit prädiktiver Berechnungen für Mehrkomponenten-Gemische und die korrekte Beschreibung von Wasserstoff als Hydrat-Inhibitor.

[1] R. Beckmüller, M. Thol, I. H. Bell, E. W. Lemmon, R. Span, *New Equations of State for Binary Hydrogen Mixtures Containing Methane, Nitrogen, Carbon Monoxide, and Carbon Dioxide*, J. Phys. Chem. Data 50, 2021 (2021)

[2] T. Neumann, S. Herrig, I. H. Bell, R. Beckmüller, E. W. Lemmon, M. Thol, R. Span, *EOS-CG-2021: A Mixture Model for the Calculation of Thermodynamic Properties of CCS Mixtures*, Int. J. Thermophys. 44 (2023)

[3] F. Fiedler, V. Vinš, A. Jäger, R. Span, *Modification of the van der Waals and Platteeuw model for gas hydrates considering multiple cage occupancy*, J. Chem. Phys. 160, 94502 (2024)

MLPROP – An Open Interactive Web Interface for Thermophysical Property Prediction with Machine Learning

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

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

Machine learning (ML) methods have recently become a promising alternative for predicting thermophysical properties, offering significant advantages in accuracy and applicability over traditional physical or semi-empirical methods [1]. Despite these advancements, widespread adoption in both academia and industry has been limited by barriers like complex software setups, lack of familiarity with ML frameworks, and integration challenges with existing process simulation workflows. To bridge this gap, we present MLPROP, an intuitive, open-access web interface designed to make using advanced ML models in thermophysical property prediction as convenient as possible. MLPROP currently incorporates several state-of-the-art models: GRAPPA [2] for vapor pressure predictions of pure components, UNIFAC 2.0 [3] and mod. UNIFAC 2.0 [4] to predict activity coefficients using a complete and more accurate set of group interaction parameters obtained through a matrix completion method, and HANNA [5], a hard-constraint neural network for activity coefficient prediction with guaranteed thermodynamic consistency.

The interactive web interface significantly simplifies the prediction process, requiring only basic inputs, such as the SMILES notation(s) of the considered component(s) and, depending on the prediction task, temperature or pressure. Using the implemented models, MLPROP provides users with Antoine parameters, vapor pressures, boiling temperatures, and complete phase diagrams. The prediction results can conveniently be downloaded for use in other programs.

The ease of use, rapid accessibility, and extensive scope of MLPROP represent a substantial step forward in making ML-driven predictions of thermophysical properties accessible to all practitioners. By removing technical barriers and providing open-source access to underlying codes, MLPROP will accelerate the adoption of ML methods and build trust among users. MLPROP is openly available at <https://ml-prop.mv.rptu.de> and will continuously be updated as new prediction methods become available.

- [1] F. Jirasek, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* 549 (2021) 113206.
- [2] M. Hoffmann et al., *Chem. Eng. J. Adv.* 22 (2025) 100750.
- [3] N. Hayer et al., *Chem. Eng. J.* 504 (2025) 158667.
- [4] N. Hayer et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 64 (2025) 10304-10313.
- [5] T. Specht et al., *Chem. Sci.* 15 (2024) 19777-19786.

Experimental Study of the Vapor-Liquid Equilibrium in Formaldehyde-Containing Mixtures Using a Short Residence Time Method

Lukas Winklbauer, Hamzah Elfaitory, Jakob Burger

Technical University of Munich, Campus Straubing for Biotechnology and Sustainability, Laboratory of Chemical Process Engineering, Uferstraße 53, 94315, Straubing, Germany

Formaldehyde is a highly reactive molecule that competitively forms oligomeric intermediates in water or alcohol, significantly impacting the vapor-liquid equilibrium (VLE) [1, 2]. Studying the reactive VLE in these mixtures typically requires specialized experimental devices with a long residence time due to the kinetic limitations of oligomer formation [3].

In this work, we present a novel method for the experimental study of formaldehyde-containing aqueous or alcoholic mixtures employing short residence time measurements. The method involves adding a catalyst to speed up the reactions and is specifically designed for use in commercially available ebulliometers. We validate the novel method by reproducing available reactive VLE data for the systems (formaldehyde + water), (formaldehyde + methanol), and (formaldehyde + isoprenol). In a subsequent step, we present new experimental data for the isobaric VLE in the system of formaldehyde, water, and isobutanol/ n-butanol between 715 mbar and 950 mbar. An activity-based physicochemical model for formaldehyde-containing systems agrees well with the generated experimental data.

- [1] A. W. Franz et al. (2016), in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd.
- [2] Maurer G. (1986), AIChE journal. 32 (6), 932-948. DOI: 10.1002/aic.690320604.
- [3] Hasse, H. (1990). Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, Enthalpien und Reaktionskinetik in formaldehydhaltigen Mischungen (Doctoral dissertation)

Wassersorption in Cellulosepolymer-Salzen

Luca Grieser¹, Emily G. Benson², Lynne S. Taylor², Gabriele Sadowski¹

¹TU Dortmund, Lehrstuhl für Thermodynamik, Dortmund, Deutschland

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

Amorphe feste Dispersionen (ASDs) stellen eine Möglichkeit zur Verbesserung der Bioverfügbarkeit schwer löslicher pharmazeutischer Wirkstoffe (APIs) dar. Bei diesen wird das API in einer Polymermatrix gelöst. Hydroxypropylmethylcellulose-acetatsuccinat (HPMCAS) ist ein hydrophobes Polymer, das häufig für ASDs verwendet wird, jedoch eine Mischungslücke mit Wasser aufweist. Die Hydrophilie von HPMCAS kann variiert werden, indem ein Anteil der Säuregruppen durch Salzbildung ionisiert wird. Es wurde bereits gezeigt, dass bei der Verwendung der Salzform des Polymers eine deutlich schnellere Freisetzung des Wirkstoffs erzielt werden kann¹.

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Ionisierungsgrade des Polymers HPMCAS untersucht. Dabei wurden sowohl der Säuregehalt von HPMCAS als auch die Ionisierungsgrade der Polymersalze über Titration bestimmt. Neben den Glasübergangstemperaturen wurde auch die Wassersorption der Polymersalze vermessen. Ein steigender Ionisierungsgrad erhöht die Hydrophilie des Polymers und resultiert somit in einer zunehmenden Wassersorption. Die Modellierung der Sorptionsisothermen erfolgte mit Hilfe von pePC-SAFT, indem ein Ansatz gewählt wurde, bei dem die relative Dielektrizitätskonstante des Polymers abhängig vom jeweiligen Ionisierungsgrad ist.

Mit dem Model wird für alle Ionisierungsgrade eine Flüssig-Flüssig-Entmischung mit Wasser vorhergesagt. Mit zunehmendem Ionisierungsgrad wird die Mischungslücke kleiner. Über Spin-Coating wurden Polymersalz-Filme ausgewählter Ionisierungsgrade hergestellt, die nach einer Lagerung bei nahe 100 % relativer Feuchte mittels Konfokal-Fluoreszenz-Mikroskopie untersucht worden sind. Es konnte qualitativ gezeigt werden, dass die durch das Modell vorhergesagte Verringerung der Mischungslücke mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt.

(1): Qi, Q.; Taylor, L. S., *Int. J. of Pharm.*, **2022**, 622, 121886.

Ein neues Modell für assoziierende Polymere

Richy Bergmann¹, Sabine Enders¹

¹Karlsruher Institut für Technologie

Mit steigendem Interesse an einem gesünderen Lebensstil sowie dem steigenden Umweltbewusstsein im Alltag, ist die Wichtigkeit von pflanzlichen Fleischersatzprodukten sowohl für die Gesellschaft als auch für die Forschung signifikant gestiegen [1]. Primär werden Fleischersatzprodukte durch Extrusionsprozesse hergestellt, womit die faserartige Struktur von Fleisch nachgeahmt werden kann. Herausfordernd ist hierbei, dass das Verständnis auf fundamentaler Ebene fehlt, wie diese anisotropen Strukturen durch Wechselwirkungen von Proteinmolekülen oder -phasen herausgebildet werden [1]. Zusätzlich stellt das Verständnis der Extrusion von diversen pflanzlichen Proteinquellen unterschiedlicher Stoffeigenschaften eine weitere Hürde dar [2].

Aus der Sicht der Thermodynamik ist die korrekte Beschreibung des Phasenverhaltens der proteinreichen Rohmaterialien für das Gesamtverständnis des Prozesses entscheidend. Ein Ansatz zur Modellierung der Mischungslücken von Polymerblends sind Gittertheorien wie die Sanchez & Lacombe Gitter Theorie [3]. Allerdings berücksichtigt diese Theorie in ihrer Grundform keine assoziativen Wechselwirkungen, wie sie in Biopolymeren und Proteinen vorkommen und einen maßgeblichen Einfluss auf das Phasenverhalten haben. Hierfür wird das Modell um einen assoziativen Teil aus dem Chemical Association Lattice Model (CALM) [4] erweitert. Berechnungen mit dem erweiterten Modell werden an Mischungen aus Biopolymeren wie Polymilchsäure und Polybernsteinsäure durchgeführt und die Ergebnisse mit experimentellen Daten aus der Literatur [5, 6] verglichen.

Literatur

- [1] J. Zhang, Q. Chen, D.L. Kaplan, Q. Wang, Trends in Food Science & Technology 128 (2022) 202.
- [2] V. Schmid, E. M. Miebach, D. Behnlian, K. Briviba, H.P. Karbstein, M. Azad Emin, LWT - Food Science and Technology 154 (2022) 112610.
- [3] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, Macromolecules 11 (1978) 1145.
- [4] D. Browarzik, J. Mol. Liq. 156 (2010) 171.
- [5] J.C. Meredith, E.J. Amis, Macromol. Chem. Phys. 201 (2000) 733.
- [6] E.M. Woo, Y.T. Hsieh, W.T. Chen, N.T. Kuo, L.Y. Wang, J. Polym. Sci. 48 (2010) 1135.

Der Eisen-Redox-Zyklus für den Wasserstoffhochlauf:

Potenzial, Effizienz, Wirtschaftlichkeit

Jannik Neumann, Frank Dammel, Peter Stephan

Institut für Technische Thermodynamik, Technische Universität Darmstadt,

Peter-Grünberg-Str. 10, 64287 Darmstadt

Die Speicherung und der Transport großer Wasserstoffmengen stellen weiterhin zentrale Herausforderungen für die Realisierung einer globalen Wasserstoffwirtschaft dar. Als vielversprechendes Konzept hierfür bietet sich der thermochemische Eisen-Redox-Zyklus an. Dieses Verfahren basiert auf der reversiblen chemischen Reaktion von Eisen und Wasser ($3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$), wobei Eisenoxid mittels Wasserstoff zu Eisen reduziert (Beladung) und Eisen mit Wasserdampf zur Wasserstofffreisetzung oxidiert wird. Erste Analysen zu seinem Potenzial werden in diesem Beitrag vorgestellt.

Es zeigt sich, dass die hohe volumetrische Speicherdichte und die vergleichsweise einfache Handhabung des festen Energieträgers als Schüttgut weitreichende Anwendungsmöglichkeiten für die großskalige, ortsunabhängige und saisonale Speicherung ergeben. Zusätzlich wird die hohe Effizienz des internationalen Transports von Eisen gegenüber alternativen Energieträgern quantifiziert. In Kombination mit der Nutzung etablierter Logistikketten stellt dies eine vielversprechende Option für den globalen Wasserstoffhandel dar.

Der ermittelte H₂-zu-H₂-Wirkungsgrad des Eisen-Redox-Zyklus ist konkurrenzfähig und lässt sich durch die Integration industrieller Abwärme weiter steigern. Vorläufige ökonomische Analysen der „Levelized Cost of Hydrogen Storage“ legen ein Kostensenkungspotenzial im Vergleich zu alternativen Speicherverfahren nahe.

Somit erweist sich der Eisen-Redox-Zyklus als eine vielversprechende Technologie für die sichere, ortsunabhängige und saisonale Speicherung großer Energiemengen und den globalen Wasserstofftransport.

Numerische Untersuchung der Transportprozesse in selbstbefeuchtenden Bipolarmembran-Brennstoffzellen

Thore Pruss, Karsten Müller

Universität Rostock, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

Eine Bipolarmembran-Brennstoffzelle (BPM-FC) ist durch den Einsatz einer bipolaren Membran charakterisiert, die aus einer Protonenaustausch- und einer Anionenaustauschmembran besteht. An der Grenzfläche dieser beiden Membranen rekombinieren Protonen aus der PEM mit Hydroxidionen aus der AEM zu Wasser. Die resultierende Wasserbildung innerhalb der Membran macht externe Befeuchtungssysteme überflüssig, wodurch sowohl der apparative Aufwand als auch die Systemgröße und die Komplexität reduziert werden. Gleichzeitig wird der Wirkungsgrad des Gesamtsystems gesteigert. Aufgrund dieser Vorteile sind BPM-FCs insbesondere für Anwendungen mit limitiertem Bauraum und hohen Integrationsanforderungen, wie beispielsweise in der Meerestechnik oder Raumfahrt, von großem Interesse.

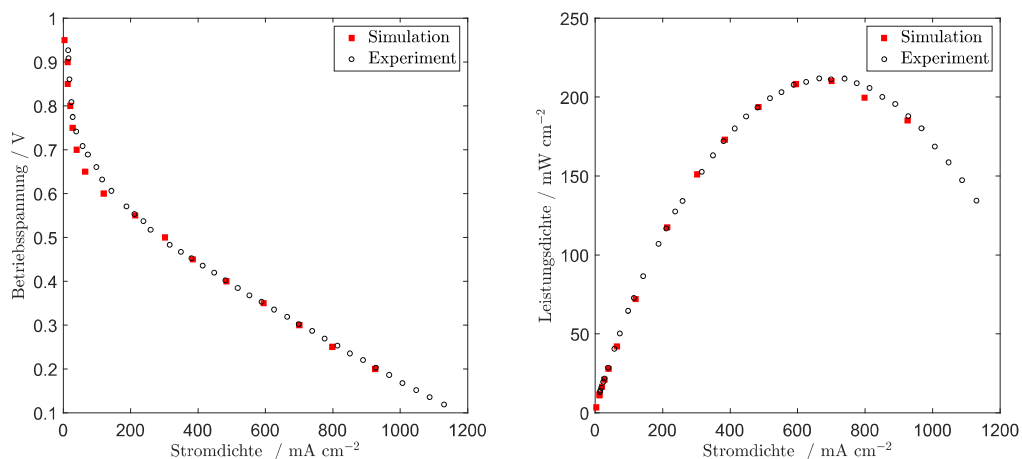


Abbildung 1: Polarisation und Leistungsdichte im Vergleich zu experimentellen Daten von Gong et al. [1]

Das entwickelte CFD-Modell simuliert die Verteilung der Reaktanten und Produkte in ihren jeweiligen Phasen auf Grundlage der elektrochemischen Reaktionen. Die Modellierung basiert auf der thermodynamisch maximal erreichbaren Zellspannung, wobei die innerhalb der Zelle auftretenden Potenzialverluste simuliert werden. Diese Verluste werden zur Bestimmung der lokalen Reaktionsraten herangezogen. Wie in Abbildung 1 dargestellt, ist das Modell in der Lage, die resultierende Stromdichte in Abhängigkeit einer vorgegebenen Betriebsspannung realitätsnah abzubilden.

[1] Gong, J.; Li, Q.; Sui, P.-C.; Djilali, N.; Li, Z.; Xiang, Y.; Lu, S. Numerical and Experimental Investigations of Bipolar Membrane Fuel Cells: 3D Model Development and Effect of Gas Channel Width. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, F994-F1001.

Thermodynamik von semikristallinen Copolymeren

Tom Poppe, Sabine Enders

Institut für technische Thermodynamik und Kältetechnik, KIT, Karlsruhe, Deutschland

Polymilchsäure (PLA) und Polyglykolsäure (PGA) gehören zur Gruppe der aliphatischen, semikristallinen Biopolymere und können prinzipiell ohne fossile Rohstoffe hergestellt werden. Ein weiterer Vorteil dieser Polymerklasse ist ihre biologische Abbaubarkeit. Für den Ersatz der Polymere aus fossilen Rohstoffen muss jedoch das Eigenschaftsspektrum hinsichtlich verschiedener Anwendungsbereiche optimiert werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Copolymeren, wobei die Zusammensetzung der Copolymere eine weitere Designvariable darstellt. Die Copolymerzusammensetzung bestimmt die für die Anwendungseigenschaften wichtige temperaturabhängige Semikristallinität [1]. Im Falle von Polyolefinen ist es gelungen [2], die Semikristallinität durch die Kombination des Car-Parking-Problems [3] mit dem Copolymeransatz von Flory [4] den temperaturabhängigen Kristallisationsgrad ausgehend von der Molmasse und der Verzweigung zu berechnen.

In diesem Beitrag würde dieser Ansatz auf die PLA-PGA Copolymer übertragen, wobei der temperaturabhängige Kristallisationsgrad in Abhängigkeit der Molmasse und der chemischen Zusammensetzung des Copolymers vorhergesagt wird. Die Modellierungsergebnisse werden mit den experimentellen Daten aus der Literatur [z.B. 1] verglichen. Die Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung im Rahmen einer Zustandsgleichung erfolgt durch die Abhängigkeit der Reinstoffparameter von der chemischen Zusammensetzung [5]. Dieser Ansatz ermöglichte die Beschreibung des PVT-Verhaltens von Copolymeren in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Mit dem durch die neue modifizierte Methode von Leube [2] berechnete Kristallisationsgrad kann direkt der mechanische Eigendruck [7] berechnet werden. In Kombination mit der Sanchez-Lacombe Zustandsgleichung [6] für Copolymere [5] können dann die thermodynamischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Gaslöslichkeit berechnet werden.

[1] D.K. Gilding, A.M. Reed, Polymer 20 (1979), 1459-1464.

[2] S. Leube, Dissertation, KIT, 2025.

[3] A. Renyi, Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci. 3 (1958) 109–127.

[4] P.J. Flory, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 848-857.

[5] T. Poppe, Masterarbeit, KIT, 2024.

[6] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, Macromolecules 11 (1978) 1145-1156

[7] M. Fischlschweiger, A. Danzer, S. Enders, Fluid Phase Equilib. 506 (2020) 112379.

Measurement and Modeling of Salt Effects on the Liquid–Liquid Equilibrium in Water / Butanol and Water / Butanol / Formaldehyde Systems

Hamzah Elfaitory, Jakob Burger

Technical University of Munich, Campus Straubing for Biotechnology and Sustainability, Laboratory of Chemical Process Engineering, Uferstraße 53, 94315, Straubing, Germany

Understanding the influence of salts on liquid–liquid equilibrium (LLE) is relevant for emerging biotechnological processes. Salts commonly present in fermentation broths can significantly influence phase separation via salting-out/in effects, influencing solvent mutual solubility and downstream separation of products like biobutanol [1]. In this work, we investigate the LLE of binary water / n-butanol and water / i-butanol systems, as well as reactive ternary systems including formaldehyde, in the presence of salts. We combine experimental tie-line measurements with thermodynamic modeling to quantitatively capture how salts shift binodal curves and partitioning behavior [2]. An application is the enhanced recovery of formaldehyde from the aqueous phase into the butanol phase when salts are present, producing a formaldehyde–butanol solution which could be used as a feedstock for ether synthesis [3]. Selecting appropriate salts and optimizing salt concentration could reduce energy demand in the production of feedstock for the ether synthesis.

- [1] C. Fu, Z. Li, W. Song, C. Yi, and S. Xie, “A new process for separating biofuel based on the salt + 1-butanol + water system,” *Fuel*, vol. 278, p. 118402, Oct. 2020
- [2] J. Kiepe, O. Noll, and Jürgen Gmehling, “Modified LIQUAC and Modified LIFACA Further Development of Electrolyte Models,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 7, pp. 2361–2373, Mar. 2006
- [3] J. Babel, K. Thüneke, 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*, vol. 395, p. 135077, Sep. 2025, doi:

Bestimmung thermodynamischer Daten für das Reaktionsgleichgewicht der Hydrolyse von 2-Ethylhexyl-Estern

Constantin Hoyme, Karsten Müller, Dzmitry Zaitsau, Riko Siewert, Matthis Richter

Lehrstuhl Technische Thermodynamik, Universität Rostock, 18059 Rostock, Deutschland

Die präzise Bestimmung von Dampfdrücken und Wärmekapazitäten spielt eine zentrale Rolle in der Thermodynamik und physikalischen Chemie, insbesondere zur Charakterisierung flüchtiger organischer Verbindungen. In dieser Arbeit wurden die Dampfdrücke und Wärmekapazitäten von 2-Ethylhexylpalmitat und Bis(2-ethylhexyl) Adipat im Temperaturbereich von 300 K bis 380 K ermittelt. Diese Stoffe werden als esterbasierte Schmierstoffe in technischen Anwendungen eingesetzt. In nachhaltig orientierten Anwendungen wird zunehmend Wasserstoff als Energieträger eingesetzt. Bei der Verbrennung von Wasserstoff entsteht Wasser, was bei Kontakt mit den esterbasierten Schmierstoffen zur Hydrolyse führen kann.

In dieser Arbeit wird die Lage des Reaktionsgleichgewichts dieser Esterhydrolyse untersucht. Für die Ermittlung der Wärmekapazitäten wurde die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) angewendet. Hierbei wird die Wärmeflussdifferenz der Probe und einer Referenz gemessen. Die Gleichgewichtskonstante der Gasphase wurde auf Basis von Standardbildungsenthalpien und Standardentropien berechnet, die mithilfe quantenchemischer Berechnungen bestimmt wurden. Für die flüssige Phase erfolgte die Berechnung der Gleichgewichtskonstante unter Verwendung der Dampfdrücke der reinen Komponenten.

Die Knudsen-Methode wurde für die Dampfdrücke verwendet. Der Dampfdruck der beiden untersuchten Stoffe beeinflusst das Verdampfungsverhalten, den Betriebsdruck sowie die Kondensations- und Trennungsbedingungen. So werden die Dampfdrücke zur Berechnung der Phasengleichgewichte benötigt. Die Methode basiert auf der quantitativen Erfassung der Masseänderungsrate verdampfender Moleküle durch eine kalibrierte Effusionszelle unter Hochvakuumbedingungen. Die erhaltenen Druck-Temperatur-Daten wurden zur Auswertung mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung linearisiert, woraus die Verdampfungsenthalpien und extrapolierte Dampfdrücke bei Standardbedingungen (298.15 K) berechnet wurden.

Im Rahmen des Beitrags sollen die Messungen sowie die darauf aufbauende Modellierung des Reaktionsgleichgewichts mit überlagertem Phasengleichgewicht vorgestellt werden.

Carnot-Batterien als ökologisch überlegende Alternative zur Lithium-Ionen-Batterie? - Eine vergleichende LCA Studie

Hannah Romberg¹, Matthias Mersch², Christian Vering¹, Dirk Müller¹

¹ RWTH Aachen University, E.ON Energy Research Center, Institute for Energy Efficient Buildings and Indoor Climate

² Imperial College London, Clean Energy Processes (CEP) Laboratory, Department of Chemical Engineering

Energiespeichertechnologien sind essenziell für die Wende zu emissionsfreien Energiesystemen, da sie die Integration von zeitvarianter und volatiler erneuerbarer Energiequellen ermöglichen und damit langfristig die Netzstabilität sicherstellen können. Thermo-mechanische Energiespeicher wie zum Beispiel Carnot-Batterien werden als vielversprechende Alternative zu herkömmlichen elektro-chemischen Speichern wie Lithium-Ionen-Batterien diskutiert. Obwohl Carnot-Batterien typischerweise geringere Gesamtwirkungsgrade (Einspeisung und Ausspeisung) aufweisen, haben sie Potential aufgrund längerer erwarteter Lebensdauern und dem geringeren Bedarf an seltenen Mineralien.

Um eine ganzheitliche Technologieauswahl zu treffen und die Technologieentwicklung zielgerichtet voranzutreiben, müssen neben technischen und ökonomischen Faktoren auch die Umweltwirkungen über den gesamten Lebenszyklus betrachtet werden. Beide Speichertechnologien können in Verbindung mit erneuerbaren Energiequellen eine Reduzierung von Treibhausgasemissionen bewirken. Allerdings birgt eine ausschließliche Fokussierung auf Treibhausgase das Risiko von unbeachtetem sogenannten „burden shifting“ hinzu der Erhöhung anderer Umweltwirkungen, wie etwa Humantoxizität und Metallverknappung.

Diese Studie präsentiert ein initiales Life-Cycle-Assessment (LCA), welches Carnot-Batterien mit Lithium-Ionen-Batterien vergleicht. Diese Arbeit untersucht Umweltwirkungen über den Klimawandel hinaus und wendet sie auf die Produktions- und End-of-Life-Phase einer Rankine-basierten Carnot-Batterie an. Um wesentliche Bewertungsmetriken gleichzeitig evaluieren zu können, wird eine fundierte Datenbasis durch eine umfangreiche Literatur- und Datenbankrecherche erstellt. Die Ergebnisse werden anschließend mit denen einer Lithium-Ionen-Batterie verglichen.

A Novel Headspace Gas Chromatography Technique for Precise Measurement of Gas Solubilities in Liquids at Low Pressures

Natalie Rosen, Jakob Burger

Technical University of Munich, Campus Straubing for Biotechnology and Sustainability, Laboratory of Chemical Process Engineering, Uferstraße 53, 94315 Straubing, Germany

Gas solubility in liquids is a fundamental property for numerous applications in chemical and environmental engineering, such as carbon capture. Various methods have been developed for measuring gas solubilities, including techniques determining the gas volume in equilibrium [1,2] or analyzing the headspace above the solution using mass spectrometry [3] or gas chromatography [4]. Each method has its own advantages and limitations, particularly concerning pressure and temperature control, data evaluation, and measurement accuracy. In this work, we introduce a novel headspace gas chromatography setup designed for precise and flexible measurements of gas solubilities in liquids at low pressures. The partial pressure of the solutes in the vapor phase is measured using sampling from the headspace of a thermostated equilibrium cell coupled with gas chromatography. A transparent, 3D-printed cell allows for the simultaneous measurement of the volumes of both phases to conclude excellent estimates of the liquid phase composition. The novel method is presented along with data for the CO₂ solubility in aqueous salt solutions as used in electrochemical direct air capture processes.

- [1] J. Tokunaga Solubilities of Oxygen, Nitrogen, and Carbon Dioxide in Aqueous Alcohol Solutions, *J. Chem. Eng.* **1975** 20 (1), 41-46.
- [2] C. Vigneault et al. A method for measuring gas solubility, *Can. Agric. Eng.* **1993** 35, 199-206.
- [3] W. Snedden et al. A new method for the measurement of gas solubility, *J. Appl. Physiol.* **1996**, 80 (4), 1371-1378.
- [4] V. Ermachkov et al. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine in the Low Gas Loading Region, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 6081-6091.

Numerisch robuste Optimierung industrieller Wärmepumpen mittels gleichungsbasierter Modellierung

Jonas Schnurr, Mirko Skiborowski

*Technische Universität Hamburg, Institut für Systemverfahrenstechnik,
Hamburg, Deutschland*

Angeichts steigenden wirtschaftlichen Drucks und wachsender ökologischer Anforderungen strebt die Industrie eine Reduktion des Energieverbrauchs und der CO₂-Emissionen von bestehenden Prozessen an. Wärmepumpen bieten hierfür ein großes Potenzial, da sie Abwärme nutzbar machen, den externen Energiebedarf senken und thermische Prozesse elektrifizieren können [1]. Für die optimale Auslegung von Wärmepumpen sind präzise thermodynamische Berechnungen erforderlich. Insbesondere müssen das Zweiphasengebiet und spezifische Enthalpien und Entropien korrekt erfasst werden. Hierbei besteht eine Herausforderung in der simultanen Abbildung des Zweiphasengebietes und unterkühlten und überhitzten Zuständen. Variationen der zugrunde liegenden Gleichungen und Singularitäten an Phasengrenzen erschweren dabei eine mathematische Optimierung und erfordern fallspezifische Modellbeschränkungen. In der aktuellen Arbeit wird daher, aufbauend auf dem Ansatz von Dabadghao et al. [2], ein erweitertes, relaxiertes Flash-Gleichungssystem vorgestellt, das Enthalpie- und Entropieberechnungen einschließt und mittels eines Pseudodrucks auf unter- und übersättigte Zustände erweitert wird. Mithilfe zusätzlicher Slack-Variablen und Nebenbedingungen ermöglicht dieser Ansatz numerisch robuste Berechnungen der thermodynamischen Zustände mit validen Lösungen für unterkühlte Flüssigkeiten und überhitzte Dämpfe. Die Implementierung als externe Gleichung in GAMS erlaubt eine durchgängige thermodynamische Modellierung des gesamten Wärmepumpenkreislaufs, wobei eine isentrope Kompression ohne die Annahme eines idealen Gases inhärent berücksichtigt wird. Die Methodik wird anhand von Optimierungen einer Wärmepumpe für definierte Wärmequellen und -senken sowie eines wärmepumpengestützten Rektifikationsprozesses demonstriert. Die Ergebnisse zeigen, dass der vorgeschlagene Ansatz eine unmittelbare Integration akkurater thermodynamischer Modelle ohne spezifische Nebenbedingungen und eine umfassende Optimierung innerhalb eines erweiterten Betriebsbereichs ermöglicht.

[1] A. A. Kiss, C. A. I. Ferreira; *Heat Pumps in Chemical Process Industry*, CRC Press, Boca Raton, 2017

[2] V. Dabadghao, J. Ghouse, J. Eslick, et al.; *AIChE J.* 2023; 69(4):e18029. doi: 10.1002/aic.18029

Adsorbatdichte und -zusammensetzung aus MD-Simulationen: Der Schlüssel zur genauen Taudichtemessung von Gemischen

Markus Sekulla¹, Luca Bernardini^{1,2}, Maximilian Kohns³, Markus Richter^{1,2}

¹*Technische Thermodynamik, Technische Universität Chemnitz*

²*Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover*

³*Thermodynamik, RPTU Kaiserslautern*

Die hochgenaue Messung von Taudichten fluider Gemische ist entscheidend für die Verbesserung von Zustandsgleichungen und letztlich für die Auslegung industrieller Prozesse. Gravimetrische Dichtemessverfahren, die auf Magnetschwebewaagen basieren, bieten hierbei die geringste Messunsicherheit. In der Nähe der Taulinie werden die Messungen jedoch systematisch durch Adsorptionsphänomene beeinflusst, insbesondere an den Oberflächen der eingesetzten Senkkörper. Diese Phänomene verfälschen den Wägewert und das effektive Volumen eines Senkkörpers, führen bei Gemischen durch selektive Adsorption zu einer unkontrollierten Verschiebung der Gasphasenzusammensetzung und sind daher große Messunsicherheitsquellen. Um diese Phänomene auf molekularer Ebene zu verstehen und eine physikalisch fundierte Korrektur zu ermöglichen, werden Molekulardynamik (MD)-Simulationen eingesetzt. Mit diesem Ansatz werden Dichte und Zusammensetzung des Adsorbats zugänglich, die experimentell nicht direkt messbar sind. Die Simulationen bilden die Adsorption an einer Goldoberfläche nach, die repräsentativ für die vergoldeten Senkkörper der Vier-Senkkörper-Dichtemessanlage ist. Das Poster zeigt Ergebnisse für die Reinstoffe CO₂, C₂H₆ und C₃H₈ sowie für die binären Gemische CO₂ + C₃H₈ und CO₂ + C₂H₆. Dabei wird verdeutlicht, dass die häufig getroffene Annahme einer konstanten Adsorbatdichte (z.B. der gesättigten Flüssigkeit) eine unzureichende Vereinfachung darstellt. Als zentrale Weiterentwicklung wird ein Modell vorgestellt, das die Adsorbatdichte nicht mehr als Konstante, sondern als systematische Funktion der Nähe des Gasphasenzustands zur Phasengrenze beschreibt. Diese Korrelation ermöglicht die Berücksichtigung des Adsorbateinflusses auf das effektive Senkkörpervolumen. Darüber hinaus liefern die Simulationen der binären Gemische qualitative Einblicke in die selektive Adsorption und erlauben damit eine quantitative Berücksichtigung der Gasphasenverschiebung. Diese physikalisch fundierte Korrektur führt letztlich zu einer signifikanten Reduzierung der Messunsicherheit bei der Messung von Taudichten.

Simulationsgestützte Analyse schüttungsbedingter Einflüsse für Frequency-Response-Messungen

Constantino Grau Turuelo, Rebecca Grün, Cornelia Bretkopf

Professur für Thermodynamik, Technische Universität Dresden

Die Frequency-Response-Analyse (FR-Analyse) ist eine zeitabhängige Methode zur Charakterisierung von Adsorptions- und Diffusionseigenschaften unterschiedlicher Gas–Feststoff-Materialien. Durch die Analyse frequenzabhängiger Druck-Antwort-signale können voneinander unabhängiger Phänomene, die auf verschiedenen Zeitskalen auftreten, identifiziert werden [1].

Für eine korrekte Interpretation der Ergebnisse ist jedoch die geometrische und strukturelle Gestaltung der Schüttung von entscheidender Bedeutung. Insbesondere Parameter wie die Bettporosität sowie die Integration inaktiver Füllstoffe (z. B. Glaskugeln zur Fixierung des Adsorptionsmaterials) beeinflussen die Signalantwort maßgeblich. Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss dieser Parameter mittels numerischer Simulationen mit COMSOL Multiphysics® [2] zu untersuchen. Ergänzend werden die Simulationsergebnisse mit experimentellen Messdaten verglichen, um die Aussagekraft und Übertragbarkeit der Modelle zu validieren.

References

- [1] R. Grün, F. Pan, C. Grau Turuelo, and C. Bretkopf, “Transient studies of gas transport in porous solids using frequency response method – A conceptual study,” *Catalysis Today*, vol. 417, p. 113838, May 2023, doi: 10.1016/j.cattod.2022.07.006.
- [2] Grau Turuelo, C.; Grün, R.; Bretkopf, C. Simulation of the Frequency Response Analysis of Gas Diffusion in Zeolites by Means of Computational Fluid Dynamics. *Minerals* 2023, 13, 1238. <https://doi.org/10.3390/min13101238>

NH₃-H₂O-Kompressionswärmepumpe mit Lösungskreislauf

Jonas Hesse¹, Manisha Kabi², Michael Fischlschweiger², Markus Richter¹,
Stephan Kabelac¹

¹*Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover*

²*Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik, TU Clausthal*

Die Transformation der Energiesektoren hin zu klimafreundlichen Alternativen stellt eine der aktuellen Herausforderungen dar. Diese werden im Rahmen des niedersächsischen Forschungsverbundes ‚TEN.efzn‘ in sechs Forschungsschwerpunkten inter- und transdisziplinär betrachtet.

Für die Wärmeversorgung sind Wärmepumpentechnologien ein Teil der Lösung. Im Forschungsverbund wird deshalb untersucht, wie Wärmepumpen eine kompakte und zuverlässige Wärmeversorgung in Gebäuden sowie bei industriellen Prozessen bis 200 °C ermöglichen können. Auch die Rolle von Latentwärmespeichern mit langkettigen Alkanen zur Flexibilisierung der Wärmeversorgung unter der Berücksichtigung des Strommarktes wird beleuchtet. Es gilt folglich gesamtheitliche Lösungen zu identifizieren, diese zu entwickeln und experimentell zu bewerten.

Aufgrund der Novellierung der EU-Verordnung über fluorierte Treibhausgase (F-Gas-Verordnung) und einer anstehenden Bewertung im Umgang mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (kurz PFAS) sind Wärmepumpen mit natürlichen Kältemitteln als zukunftssicher einzuordnen. Für hohe Temperaturen (> 100 °C) und hohe Temperaturspreizungen (> 15 K) in den sekundären Kreisläufen sind transkritische Prozesse mit Reinstoffen oder Prozesse mit Kältemittel-Gemischen empfehlenswert.

Die Kompressionswärmepumpe mit Lösungskreislauf (KWPL) mit dem natürlichen Gemisch aus Ammoniak (NH₃) und Wasser (H₂O) vereint diese Anforderungen. Wesentliche Vorteile dieser Technologie sind das Absenken und Einstellen des Sättigungsdrucks durch die Wahl der Gemischzusammensetzung im Vergleich zu reinem Ammoniak, um beispielsweise Standardkomponenten bis 25 bar einsetzen zu können und die Effizienzsteigerung des Wärmeübergangs bei höheren Temperaturspreizungen (>15 K) durch den Temperaturgleit des Gemisches.

Das Poster präsentiert den Innovationsbereich ‚Hochtemperatur-Großwärmepumpe‘ der Forschungsplattform ‚Wärme‘ im Forschungsverbund ‚TEN.efzn‘ und fokussiert auf die Kompressionswärmepumpe mit NH₃-H₂O-Lösungskreislauf.

Thermodynamische Beschreibung kompressibler Systeme mit assoziierenden strukturellen Isomeren

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

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

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

Strukturell assoziierende Isomere spielen in vielen industriellen Bereichen eine bedeutende Rolle. Unter anderem führt die Nutzung erneuerbarer Rohstoffe in der chemischen Industrie zu einem vermehrten Auftreten von Isomeren in Produktströmen. Das Auslegen von notwendigen Trennprozessen erfordert ein tiefgehendes Wissen über die Phaseneigenschaften von Isomeren. Deren experimentelle Untersuchung und Charakterisierung wird jedoch durch die begrenzte Verfügbarkeit reiner Isomere gehindert. Daher ist die Entwicklung eines Modells zur Vorhersage ihrer Eigenschaften von großem Interesse.

Viele thermodynamische Modelle können nicht zwischen verschiedenen Isomeren unterscheiden und müssen für jedes Isomer einen eigenen Parametersatz an Reinstoffdaten anpassen. Ein Modell, welches die Molekülstruktur berücksichtigt, ist die Lattice Cluster Theory¹ (LCT). Sie kann mit nur einem Parametersatz alle Isomere einer nicht-assoziierenden Komponente beschreiben.

Die in den vergangenen Jahren vorgestellte Continuous Association Lattice Cluster Theory (CALCT) wurde entwickelt, um sowohl die Struktur eines Isomers als auch die Position der funktionellen Gruppe zu berücksichtigen. Dies wurde durch Kombination der LCT mit einem chemischen Assoziationsansatzes ähnlich dem Chemical Association Lattice Model² (CALM) und den Methoden der Kontinuierlichen Thermodynamik³ erreicht.

Wir zeigen die Anwendung CALCT zur Beschreibung verschiedener Eigenschaften reiner Alkanol-Isomere und demonstrieren, wie damit die binäre Flüssig-Flüssig- und Dampf-Flüssig-Gleichgewichte ihrer Gemische auf Basis von Reinstoffdaten vorhergesagt werden können. Zusätzlich wurde untersucht, wie gut sich auch andere Stoffgruppen, wie beispielsweise Amine, mit dem Modell beschreiben lassen.

[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.

Schallgeschwindigkeitsmessungen in Stickstoff, Argon und Xenon bei kryogenen Temperaturen zwischen 80 K und 220 K

Tobias Dietl, Karsten Meier

Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg

Holstenhofweg 85, 22043 Hamburg

Genaue Schallgeschwindigkeitsdatensätze werden benötigt, um Zustandsgleichungen zu entwickeln oder die Ergebnisse molekularer Simulationen zu validieren. Die Schallgeschwindigkeit im Flüssigkeitsgebiet von Stickstoff sowie den beiden Edelgasen Argon und Xenon ist bisher nicht mit hoher Genauigkeit vermessen worden. Daher haben wir umfassende und genaue Messungen der Schallgeschwindigkeit in flüssigem Stickstoff, Argon und Xenon mit der Puls-Echo-Methode durchgeführt. Unsere Messungen decken die Temperaturbereiche von 80 K bis 200 K (Stickstoff), 90 K bis 220 K (Argon) und 170 K bis 220 K (Xenon) unter Drücken von bis zu 100 MPa ab, nahe der Tripelpunkttemperatur jeweils bei niedrigeren Drücken begrenzt durch den Schmelzdruck. Um diesen Temperaturbereich abzudecken, verwenden wir einen mit flüssigem Stickstoff betriebenen Thermostaten. Die erweiterten ($k=2$) Messunsicherheiten betragen 3.1 mK in der Temperatur, 0,005% im Druck und 0,01% in der Schallgeschwindigkeit. Vergleiche mit den aktuellen Referenzzustandsgleichungen und Daten anderer Autoren aus der Literatur belegen die hohe Genauigkeit unserer Messungen.

Simulation einer kontinuierlichen Kryokonservierung von Erythrozytenkonzentrat in OpenFOAM®

Malte Freiknecht, Markus Richter, Stephan Kabelac

Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover

Die ständige Verfügbarkeit von Blutkonserven (Erythrozytenkonzentrat EK) ist essenzieller Bestandteil für die Behandlung vieler Krankheiten und Verletzungen. Für die herkömmliche Lagerung bei Temperaturen von $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ beträgt die Haltbarkeit des Konzentrates maximal 42 Tage, wodurch es regelmäßig zu bedenklich geringen Lagerbeständen kommt. Deshalb stellt die Kryokonservierung eine vielversprechende Alternative zur konventionellen Lagerung dar. Ziel der Kryokonservierung ist es, lebende Zellen und Gewebe durch kontrolliertes Einfrieren und Lagern bei Temperaturen zwischen -135°C und -196°C nahezu unbegrenzt haltbar zu machen.

An den Instituten für Mehrphasenprozesse (IMP) und Thermodynamik (IfT) der Leibniz Universität Hannover wird ein kontinuierliches Kryokonservierungsverfahren erprobt. Analog zum Floating-Verfahren aus der Glasherstellung, soll das EK als dünner Film auf ein geeignetes Trägerfluid aufgetragen und gekühlt werden. Zur Auslegung der Apparatur und zu ihrer späteren Skalierung soll ein zuverlässiges Modell zur Simulation des Vorgangs erarbeitet werden.

Dieses in OpenFOAM® entwickelte Modell wird zunächst in zwei Sequenzen aufgeteilt. Im ersten Abschnitt wird das nicht-newtonsche EK (Suspension) möglichst ohne Wärmezufuhr durch einen Spalt auf die Trägerflüssigkeit aufgebracht, so dass sich hier ein dünner Film mit freier Oberfläche ausbilden kann. Im zweiten Abschnitt wird dieser Film von oben durch eine Stickstoff-Sprühkühlung und von unten durch die temperierte Trägerflüssigkeit stark gekühlt.

In einem ersten Versuch wird derzeit die Vorhersage des Strömungsverhaltens des EK anhand eines Referenzfalls untersucht. Dabei wird die Tropfenbildung, der Abriss des Tropfens sowie der sich ausbildende Kontaktwinkel modelliert und experimentell validiert. Dabei fließt das EK mit konstantem Massenstrom in Richtung der g-Kraft aus einem senkrechten Rohr, an dessen Öffnung sich der Tropfen bildet. Bei ausreichendem Tropfenvolumen reißt dieser ab, landet auf einem Trägermaterial, und es bildet sich ein Kontaktwinkel. Dieser Referenzfall bildet viele stoffabhängige Strömungsmechanismen ab, die eine erste Hürde für das Gesamtmodell darstellen.

Neueste Entwicklungen und Herausforderungen bei O₂- Generatoren basierend auf BSCF-Membranen

Tim Hünefeld,

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS

Sauerstoff (O₂) ist ein essenzieller Rohstoff für zahlreiche industrielle Prozesse, doch seine konventionelle Herstellung durch energieintensive Verfahren wie Kryodestillation oder Druckwechseladsorption erfordert hohe Betriebskosten und aufwendige Transportlogistik. Eine vielversprechende Alternative bietet die Nutzung keramischer Membranen, die als Mixed Ionic Electronic Conductors (MIEC) bekannt sind. Diese ermöglichen eine selektive Sauerstofftrennung direkt aus der Luft und erlauben eine dezentrale, effiziente sowie ressourcenschonende Erzeugung – ohne den Einsatz zusätzlicher chemischer Substanzen.

Ein besonders vielversprechendes Membranmaterial ist BSCF (Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}), das sich durch eine hohe Ionentransportfähigkeit und elektronische Leitfähigkeit auszeichnet. Um eine Sauerstoffpermeation aus der Luft zu gewährleisten, sind jedoch hohe Betriebstemperaturen von etwa 850 °C sowie ein Sauerstoffpartialdruckgradient erforderlich. Diese speziellen Betriebsbedingungen sowie die Energierückgewinnung sind entscheidend für eine kontinuierliche effiziente Sauerstoffproduktion und den erfolgreichen Einsatz der Technologie. Die membranbasierte Sauerstofferzeugung kann zusätzlich in den Membranreaktoren zur kontrollierten oxidativen Umsetzung genutzt werden. Dabei wird der Sauerstoffpartialdruckgradient durch die fortlaufende chemische Reaktion aufrechterhalten. Findet die Umsetzung in einem geschlossenen Druckreaktor statt, kann das gebildete komprimierte Gas direkt für die Energieumwandlung genutzt werden.

Der Beitrag bietet einen detaillierten Überblick über die aktuellen Trends und den Stand der Technik zu Sauerstoffgeneratoren beim Fraunhofer IKTS. Dabei werden sowohl die neuesten Entwicklungen als auch die praktischen Herausforderungen, die mit der Umsetzung und dem Betrieb dieser Systeme verbunden sind, beleuchtet. Ergänzend dazu werden thermodynamische Aspekte sowie Strömungs- und Temperaturverteilungen innerhalb der Anlage analysiert – unter anderem mithilfe numerischer Simulationen mit OpenFOAM. Ziel ist es, ein besseres Verständnis der komplexen Transportprozesse unter realen Betriebsbedingungen zu gewinnen, um daraus Optimierungspotenziale für Design und Betrieb abzuleiten. Diese Erkenntnisse bilden eine wichtige Grundlage für die Weiterentwicklung zukünftiger O₂-Generatoren im industriellen Maßstab.

Modellierung und experimentelle Untersuchung anorganischer Salz-Wasser-Gemische

*Sebastian Pinnau, Tommy Lorenz, Erik Mickoleit, Marcel Felix Schneegans,
Cornelia Bretkopf*

Technische Universität Dresden, Professur für Thermodynamik

Die zunehmende Nutzung erneuerbarer Energien erfordert den Einsatz von Energiespeichern, um Angebot und Bedarf mit den jeweils auftretenden Lastschwankungen zu entkoppeln. Eine vielversprechende Technologie stellen dabei Latentspeicher dar, die durch Nutzung von fest-flüssig Phasenumwandlungen hohe Speicherdichten ermöglichen. Dabei wird für jeden Anwendungsfall ein Latentspeichermedium (Phase Change Material, PCM) mit einer abgestimmten Schmelztemperatur benötigt. Eine breitere Anwendung wird derzeit jedoch durch die eingeschränkte Verfügbarkeit kostengünstiger PCM's verhindert. Zur Bereitstellung weiterer potentieller PCM's sind insbesondere eutektische Gemische mit anorganischen Salzen von Interesse.

Im Verbundprojekt *PCM-Screening-2* wurde ein numerisches Screening auftretender Eutektika in Multikomponenten-Salz-Wasser-Systemen durchgeführt. Dabei erfolgt die Modellierung der Systeme mittels CalPhaD-Methoden. Die größte Herausforderung stellt dabei die Beschreibung der Schmelze dar, bei der es sich um wässrige Elektrolytlösungen handelt. Diese wurden mit verschiedenen Ansätzen wie dem Multi-Assoziat-Modell, dem Pitzer-Modell und COSMO-SAC beschrieben. Zur Gewinnung von Daten für die Parameteranpassung und Validierung der Modelle sowie zur Überprüfung der Screening-Ergebnisse wurden Wärmekapazitäten im festen und flüssigen Zustand, Schmelztemperatur, Schmelzenthalpie und Unterkühlung von Salz-Wasser-Gemischen mit verschiedenen Zusammensetzungen kalorimetrisch bestimmt. In dieser Arbeit werden die verwendeten Modelle, experimentelle Methoden und Messergebnisse sowie die Überprüfung von Vorhersagen aus dem Screening vorgestellt.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Direktnutzung von Ammoniak in Hochtemperatur-Oxidkeramik-Brennstoffzellen

Konrad Böcker, Markus Richter, Stephan Kabelac

Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover

Wasserstoff aus regenerativen Quellen spielt für die angestrebte Dekarbonisierung und Defossilierung des Energiesystems eine entscheidende Rolle. In den aktuellen energiewirtschaftlichen Diskussionen wird klar, dass neben grünem Wasserstoff zusätzliche Energieträger, insbesondere grünes Ammoniak, eine entscheidende Rolle spielen werden. Im Rahmen des Forschungsprogramms „Transformation des Energiesystems Niedersachsen“ (TEN.efzn) wird die Direktnutzung von Ammoniak in Hochtemperatur-Oxidkeramik-Brennstoffzellen (DA-SOFCs) untersucht. Eine Besonderheit der DA-SOFC erlaubt es, das Verhältnis zwischen abströmendem freiem Wasserstoff und dem elektrochemisch in elektrische Energie umgesetzten Wasserstoff flexibel zu steuern, indem die Stromdichte und Brennstoffzufuhr angepasst werden.

Die Integration der endothermen Reaktion zur Zerlegung von NH_3 in DA-SOFCs zur direkten elektrochemischen Nutzung erfordert eine belastbare Vorhersage des Temperaturprofils und der Reaktionsstromdichte entlang des Strömungsfeldes. Hierfür wird die Modellierung einer direkt mit NH_3 betriebenen SOFC in Matlab durchgeführt. Durch Anpassung eines Hochtemperatur-Versuchsstands für Brennstoff- und Elektrolysezellen erfolgt eine experimentelle Validierung des Modells unter realitätsnahen Betriebsbedingungen.

Ziel der Arbeit ist es, durch den Fokus auf Temperaturgradienten im Strömungsfeld die Reduzierung thermomechanischer Spannungen, eines wesentlichen Faktors der Zelldegradation, zu ermöglichen. Die Entwicklung einer Messanordnung von Thermoelementen erlaubt die präzise Ermittlung dieser Temperaturgradienten im Hochtemperaturbereich.

Durch die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit Teilprojekten der TEN.efzn- NH_3 Forschungsplattform wird das Verständnis in Bereichen wie der Produktgas-Aufbereitung zur H_2 -Rückgewinnung und der Mikrokinetik der Ammoniakzersetzung vertieft. Diese Ansätze unterstützen eine zuverlässige Modellierung, um die Integration von grünem Ammoniak in das Energiesystem zu fördern.

A Thermodynamic Model for All-Vanadium Redox Flow Battery Electrolytes

J. Hei, M. Kohns

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

All-vanadium redox flow batteries (AVRFBs) are a promising technology to compensate for fluctuations in renewable energies [1]. An AVRFB comprises two tanks containing aqueous solutions of sulfuric acid and vanadium species in two different oxidation states – V(II) and V(III) in one tank and V(IV) and V(V) in the other. When pumping these electrolyte solutions through an electrochemical cell, reversible redox reactions can occur, reducing vanadium species in one half-cell and oxidizing vanadium species in the other. Due to the complex thermodynamic behavior of the electrolyte solutions, the important relation between the state of charge (SOC) and the open circuit voltage (OCV) is not understood well enough to date [2,3]. This negatively affects battery design, optimization, operation, and control.

Therefore, in the present work, a laboratory-scale test rig is set up to measure the key properties of AVRFBs, e.g., OCV-SOC curves. To this end, a new method for obtaining the SOC via UV-Vis spectroscopy is presented [3]. In an independent measurement campaign, the osmotic coefficients of the electrolyte solutions are determined using the isopiestic method [4]. To carry out these measurements, solutions containing only one specific oxidation state of vanadium in aqueous sulfuric acid are produced with the test rig. A thermodynamic model based on the extended Pitzer model by Clegg et al. for aqueous sulfuric acid [5] is adjusted to the osmotic coefficient data of the vanadium-containing solutions. When applying this model in the Nernst equation of AVRFBs, OCV-SOC curves can be predicted accurately. In this way, the results of the present work can, e.g., be used to develop new methods for SOC estimation and battery optimization in general.

- [1] M. Skyllas-Kazacos et al., ChemSusChem 9 (2016) 1521-1543.
- [2] N. Hayer, M. Kohns, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 110516.
- [3] J. Hei, M. Kohns, Energy Adv. 3 (2024) 2597-2603.
- [4] J.A. Rard, J. Solution Chem. 48 (2019) 271-282.
- [5] S.L. Clegg et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90 (1994) 1875-1894.

Experimental Investigation and Modeling of the CO₂ Absorption Behavior in Aqueous Neutral Red Solutions at Low Pressure

Dominik Groh, Natalie Rosen, Jakob Burger

Technical University of Munich, Campus Straubing for Biotechnology and Sustainability, Laboratory of Chemical Process Engineering, Uferstraße 53, 94315, Straubing, Germany

As fossil fuels continue to dominate global energy production, large-scale carbon dioxide removal (CDR) technologies will become essential. Negative Emission Technologies (NETs) offer a dual benefit: mitigating climate change and promoting carbon cycling while reducing reliance on fossil-based feedstocks. Among NETs, electrochemical CDR is a promising alternative to conventional, energy-intensive thermal capture or pressure-swing methods [1].

A key approach in electrochemical CDR involves CO₂ absorption in aqueous electrolytes with electrochemical regeneration. A pH-swing shifts carbon equilibria to enable absorption and desorption. To reduce the energy demand associated with water splitting (≥ 1.23 V), alternative redox systems—such as neutral red (NR)—have been proposed. These systems can operate at voltages as low as 0.26 V, offering substantial energy savings [2]. However, limited data on physicochemical properties, such as protonation equilibria and CO₂ solubility, impede accurate process modeling. This work addresses these gaps through titration experiments and headspace gas chromatography to quantify CO₂ solubility and liquid phase species in 1 M KCl solutions with NR. Measurements span temperatures from 293 to 333 K and CO₂ partial pressures from 1 to 80 kPa, across various NR loadings. Experimental data is correlated via a thermodynamic model based on Pitzer equations, with parameters for newly introduced species regressed to the measured data.

- [1] N. Rosen, A. Welter, M. Schwankl, N. Plumeré, J. Staudt, J. Burger, *Energy & fuels an American Chemical Society journal* **2024**, 38 (16), 15469–15481. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.4c02202.
- [2] H. Seo, T. A. Hatton, *Nature communications* **2023**, 14 (1), 313. DOI: 10.1038/s41467-023-35866-w.

Phase-Equilibria of Renewable Fuel Blends, Water, and Additives using NMR-Fingerprinting

Justus Arweiler, Fabian Jirasek, Hans Hasse

Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

Fuels derived from renewable feedstocks are essential for achieving the goal of net-zero carbon dioxide emissions in the transportation sector. Promising renewable fuel candidates include poly(oxymethylene) dimethyl ethers (OME), which can also contribute to reducing other pollutants such as nitrogen oxides [1], and hydrogenated vegetable oils (HVO) [2]. OME and HVO are both potential diesel substitutes and could also be used as OME-HVO blends. One significant drawback of such blends is that they exhibit a liquid-liquid equilibrium (LLE) at low temperatures or when even small amounts of water are present [3], greatly limiting their use in combustion engines.

One possible solution is using additives as solubilizers; however, their influence on the LLE of OME-HVO blends has not been systematically studied. Modeling the LLE of these blends is further complicated because both OME and HVO are usually present as complex mixtures that can often not be fully elucidated analytically, which is the prerequisite of using classical thermodynamic approaches.

This study systematically explores the influence of various fuel additives on the LLE in mixtures of OME-HVO blends with water through simulation. For characterizing the OME-HVO blends, we used the NMR Fingerprinting methodology [4], which enables obtaining information on the composition of unknown complex mixtures in an automated way using standard NMR experiments and machine learning algorithms. The obtained characterizations were combined with a novel, hybrid (physics-based + machine learning) version of UNIFAC [5] for predicting the LLE. The simulations identified multiple promising additives as solubilizers.

[1] A. Garcia et al., Fuel 275 (2020) 117989.

[2] H. Aatola et al., SAE Int. J. Engines 1 (2009) 1251-1262.

[3] C. Breitzkreutz et al., Fuel 338 (2023) 127337.

[4] T. Specht et al., Magn. Reson. Chem. 62 (2024) 286-297.

[5] F. Jirasek et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 25 (2023) 1054-1062.

Diagnostische Fehler in der rotations kohärenten anti-Stokes Raman Spektroskopie durch ungenaue Linienbreitennäherungen

Jonas I. Hölzer, Henry Misoi, Thomas Seeger

*Technische Thermodynamik Siegen, Universität Siegen, Paul-Bonatz-Str. 9-11,
57076 Siegen*

*Zentrum für Sensorsysteme (ZESS), Universität Siegen, Paul-Bonatz-Str. 9-11,
57076 Siegen*

Die kohärente anti-Stokes Raman Spektroskopie (CARS) ist ein Standardverfahren für die Bestimmung von Temperatur- und Hauptkomponenten in reaktiven Strömungen, wie z.B. in technischen Verbrennungsvorgängen [1]. In den vergangenen Jahren wurde eine umfassende Datenbank an empirischen S-Zweig Raman Linienbreiten für verschiedene Moleküle, Gasgemische und Temperaturen für die Rotations-CARS Technik aufgestellt. Die Raman Linienbreite ist für die korrekte Auswertung der spektralen Information hinsichtlich der thermodynamischen Bedingungen essenziell [2]. War diese zuvor nicht verfügbar, wurden Näherungen getroffen, wie z. B. durch Vernachlässigung der Kollisionsumgebung oder Verwendung des Schwingungs-Q-Zweigs. Die systematischen Fehler durch Verwendung dieser falschen Linienbreitendaten wurde nur für einige wenige Fälle untersucht, deuten aber auf einen Temperaturfehler von bis zu 9% hin [2–5]. In dieser Studie stellen wir eine umfassende Untersuchung der Temperatur- und Konzentrationsfehler durch diese Näherung der Linienbreite für verschiedene Gase und Gasgemische vor. Die Daten zeigen eine systematisch zu hoch ausgewertete Temperatur durch Verwendung der Q-Zweig statt der S-Zweig Linienbreiten. Der Effekt durch Einbeziehung der korrekten Kollisionsumgebung zeigt zwar keine deutliche Systematik auf, führt aber auch zu signifikanten Temperatur- und Konzentrationsunterschieden.

Referenzen

- [1] S. Roy, et al., “Recent advances in coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy: Fundamental developments and applications in reacting flows”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 36, No. 2, 2010, pp. 280–306.
- [2] L. Martinsson, et al., “A test of different rotational Raman linewidth models: Accuracy of rotational coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry in nitrogen from 295 to 1850 K”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 99, No. 4, 1993, pp. 2466–2477.
- [3] A. Bohlin, et al., “Improvement of rotational CARS thermometry in fuel-rich hydrocarbon flames by inclusion of N₂-H₂ Raman line widths”, *J. Raman Spectrosc.*, Vol. 40, No. 7, 2009, pp. 788–794.
- [4] C. J. Kliewer, et al., “Time-domain measurements of S-branch N₂–N₂ Raman linewidths using picosecond pure rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy”, *Appl. Phys. B*, Vol. 108, No. 2, 2012, pp. 419–426.
- [5] J. I. Hölzer, et al., “Improvement of the coherent model function for S-branch Raman linewidth determination in oxygen”, *Appl. Opt.*, Vol. 60, No. 15, 2021, pp. C76–C83.

Optimization of a Monte Carlo code for the simulation of thermodynamic properties of fluids using pair and nonadditive three-body *ab initio* potentials

Maohong Sui, Philipp Marienhagen, Johann Duffek, Karsten Meier

¹*Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg, Institut für Thermodynamik, Holstenhofweg 85, 22043 Hamburg*

Philipp Neumann

*Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) und Universität Hamburg,
Notkestrasse 85, 22607 Hamburg*

In recent works, we calculated thermodynamic properties and the vapor-liquid equilibrium of pure nonpolar fluids using highly accurate *ab initio* potentials for the intermolecular interactions by Monte Carlo simulations. We showed that both thermodynamic properties and the vapor-liquid equilibrium can be predicted with uncertainties comparable to those of the most accurate experimental techniques if nonadditive three-body interactions and nuclear quantum effects are accounted for. Such simulations, especially the evaluation of the nonadditive three-body potentials, require large computational resources that scale with N^3 , where N is the number of particles. To reduce the time-to-solution, we optimized our code, which is written in Fortran and parallelized with MPI, comprehensively.

Our simulations are performed in the NpT ensemble, in which the Markov chain consists of random particle displacements and volume changes. Our optimization strategy proceeded in two main steps. In the first step, a scalar optimization was carried out. Trigonometric function evaluations in the potential calculation were eliminated by using trigonometric identities and vector algebra. Moreover, the calculation of the distances between particles for pair interactions was integrated into the distance calculation for three-body interactions. In the second step, we vectorized the distance and potential calculations using the AVX-512 instruction set. With these optimizations, we achieve an overall reduction of the time-to-solution by about a factor of eight to ten for simulations of argon, which enables simulations of much larger systems than before within a reasonable time frame. Our code was also extended to calculate the thermodynamic properties of methane. Due to the higher complexity of the potential models, the time-to-solution is about ten times longer than for argon. Results demonstrating the accuracy and efficiency of the optimized code for both argon and methane will be presented.

Massenspektrometrische Analyse von Oberflächeneffekten bei der Pyrolyse von Aluminiumacetylacetonat

Ilyas Adaköy, Burak Atakan

Universität Duisburg-Essen, Thermodynamik, EMPI

Die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) ist ein Verfahren zur Herstellung dünner Funktionsschichten mit Anwendungen u.a. in der Mikroelektronik. Aluminiumoxid (Al_2O_3) dient als elektrische Isolierschicht und Korrosionsschutz, ein gängiger Vorläufer ist Aluminiumacetylacetonat ($\text{Al}(\text{acac})_3$), das bei erhöhten Temperaturen thermisch zersetzt wird und sich zum Oxid umsetzt. Der Reaktionsverlauf umfasst komplexe, konkurrierende Prozesse in der Gasphase und an den Reaktorwänden. Deren Anteile und Reaktionsgeschwindigkeiten zu separieren, kann zum Teil aufgrund unterschiedlicher Aktivierungsenergien erfolgen. Zusätzlich lässt sich das Verhältnis von Reaktorvolumen zu -oberfläche variieren; hier wurde der Einfluss strukturierter Reaktorinnenflächen auf die thermische Zersetzung von $\text{Al}(\text{acac})_3$ untersucht. Hierzu kam ein Plug-Flow-Reaktor mit 3D-gedruckten Wabenstrukturen aus einem temperaturbeständigen Material zum Einsatz, die eine definierte Vergrößerung der Reaktorinnenfläche von $0,072 \text{ m}^2$ auf $0,314 \text{ m}^2$ ermöglicht. Die Oberfläche des Reaktors wurde mit $\text{Al}(\text{acac})_3$ passiviert, um unerwünschte katalytische Effekte zu verhindern. Die Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgte mit einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) bei Temperaturen zwischen 200°C und 400°C sowie variierenden Verweilzeiten. Neben Signalen des Ausgangsstoffs konnten Aceton und Acetylaceton als stabile Zersetzungsprodukte detektiert werden. Acetylaceton wird in Anwesenheit vergrößerter Oberflächen bereits bei 200°C nachgewiesen, was auf eine oberflächenvermittelte Abspaltung einzelner Liganden schließen lässt. Aceton hingegen tritt verstärkt bei höheren Temperaturen auf. Der Vergleich mit einem leeren Reaktor zeigt, dass durch die vergrößerte Oberfläche sowohl die Menge als auch das Verhältnis dieser Produkte signifikant verändert ist – ein klarer Hinweis auf den aktiven Einfluss der Oberfläche. Weiterhin sind die Intensitäten von Aceton und Acetylaceton im Wabenreaktor unabhängig von der Verweilzeit. Die Ergebnisse belegen, dass die Reaktorinnenfläche nicht nur die Kinetik, sondern auch den Reaktionspfad der Pyrolyse beeinflusst. Damit wird die Notwendigkeit betont, thermodynamische, kinetische und oberflächenbezogene Aspekte bei der Auslegung von CVD-Prozessen integrativ zu betrachten.

Untersuchung von Entropieproduktionsmechanismen an einer sorptionsgestützten Luft-Entfeuchtungsanlage (Poster)

Jan Segura Schreiber, Evgenia Makhova, Arne Speerforck

Institut für Technische Thermodynamik, TU Hamburg

Beim Betrieb von sorptionsgestützten Klimatisierungsanlagen ist der Betrieb und der Energieaufwand von vielen Parametern abhängig. Hierbei ist der Exergiebedarf von zwei Faktoren abhängig: der geforderte Zustand der behandelten Luft und die Entropieproduktion im Prozess. Da die Anforderungen meist fest sind, ist die Optimierung des Betriebs einer solchen Anlage nur mit der Reduzierung von Irreversibilitäten möglich. Hierzu ist eine Untersuchung der Entropiequellen im System erforderlich. Diese Arbeit zeigt die Ergebnisse einer solchen Untersuchung, wo die verschiedenen Mechanismen der Entropieproduktion (Wärme- und Stoffübertragung, Druckverlust und Mischung) direkt beschrieben und ausgewertet werden. Neben der Unterscheidung nach Entstehungsmechanismus wird auch lokale Entropieproduktion berechnet. Diese direkte Berechnung wird anhand einer indirekten Methode validiert. Anschließend werden verschiedene Betriebspunkte hinsichtlich Entropieproduktion analysiert. Es wird gezeigt, dass die größte Entropiequelle die irreversible Wärmeübertragung ist (ca. 53 % im Referenzfall), gefolgt von Stoffübertragung (20 %) und Mischung (18 %). Ebenfalls wird gezeigt, dass es für eine geforderte Wasserbeladung des behandelten Luftstromes ein Optimum existiert, in dem Entropieproduktion am geringsten ist. In diesem Punkt sind die Irreversibilitäten aufgrund von Wärmeübertragung und Mischung bei einem Minimum, wobei die Irreversibilitäten aufgrund von Stoffübertragung für konstante Austritts-Wasserbeladungen auch eher konstant bleiben. Weiterhin steigt im optimalen Betriebspunkt die Gesamt-Entropieproduktion exponentiell mit der extrahierten Wasserdampfmenge, wobei die Anteile von Wärme- und Stoffübertragung weitgehend konstant bleiben (Anstieg < 5 %pt.). Ebenfalls wird anhand eines idealisierten Stofftrennungsprozesses gezeigt, dass höhere Regenerationstemperaturen als im Idealfall auf Irreversibilitäten zurückzuführen sind. Hinsichtlich auf die Optimierung des Systems wird gezeigt, dass die Entropieproduktion quadratisch mit der Temperaturspreizung am Radaustritt korreliert, was als Optimierungskriterium zur Reduzierung von Entropieproduktion im Betrieb genutzt werden kann.

Untersuchung neuartiger Wässriger Zweiphasensysteme zur Aufreinigung von Aminosäuren und Proteinen

Judith Klemm, Tim Zeiner

Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie

Die Entwicklung und Produktion von biotechnologisch hergestellten Proteinen wie Enzyme und Biopharmazeutika werden immer bedeutender. Zur Herstellung dieser Proteine benötigt man eine Aufreinigung, der sogenannte Downstream Prozess. Die Standardverfahren basieren hierbei auf chromatographischen Prozessen. Diese sind allerdings limitiert in ihrer Skalierbarkeit und können nicht kontinuierlich betrieben werden. Eine Alternative stellen wässrige Zweiphasensysteme (engl.: Aqueous Two Phase Systems, kurz ATPS) als extraktives Verfahren da [1,2]. ATPS werden durch die Lösung zweier hydrophiler, aber miteinander inkompatibler Komponenten oberhalb einer kritischen Konzentration in Wasser gebildet. Für die extraktive Aufreinigung von Proteinen werden in der Regel 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].

In diesen Beitrag werden daher ATPS betrachtet, die statt dem klassischen linearen PEG, hyperververzweigte Polymere verwenden. Durch die Verzweigung weisen diese Polymere mehr Endgruppen auf und haben eine geringere Viskosität in Lösung. So kann die Löslichkeit der Biomoleküle gesteuert werden und die Viskosität der korrespondierenden Phasen kann deutlich reduziert werden [4,5]. Auf diesem Poster werden erste Ergebnisse der Arbeit vorgestellt.

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] A. Kulaguin-Chicaroux und T. Zeiner, *Fluid Phase Equilibria* 362, 1-10, 2014.

Characterisation of Zeolite Adsorbents for CO₂ Capture and Storage

Atheer Saad Hashim, Rebecca Grün, Maja Glorius, Cornelia Breitung

Chair of Thermodynamics, Technische Universität Dresden, 01069 Dresden, Germany

Abstract

This study applies a TRPSPHERI-based concept to evaluate the CO₂ capture and storage performance of zeolites through integrated structural, thermal, and adsorption characterisation. Zeolites 13X (FAU), ZSM-5 (MFI), and 5A (LTA) were studied to assess the effects of framework and cation type on adsorption behaviour. Characterisation techniques include thermogravimetric analysis (TGA), CO₂ and N₂ isotherms, isosteric heat of adsorption, and DRIFTS spectroscopy. Zeolite 13X demonstrated high uptake with fast adsorption/desorption kinetics. 5A showed the strongest CO₂ retention due to Ca²⁺-CO₂ interactions; ZSM-5 had moderate physisorption. DRIFTS confirmed carbonate species in 13X and 5A, indicating partial chemisorption. The TRPSPHERI approach enables systematic evaluation of key performance indicators, including stability, regeneration, pore structure, and surface interaction. This method provides insights into tailoring zeolite-based materials for effective CO₂ capture under diverse operating conditions.

Keywords: CO₂ adsorption, zeolites, BET, TGA, DRIFTS, isosteric heat, TRPSPHERI

Extending Ruthven's Statistical Isotherm Model to High-Pressure Adsorption on Rigid Metal-Organic Frameworks

Carsten Wedler^{1,2}

¹*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Germany*

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

Metal-organic frameworks (MOFs) are a relatively new and highly tunable class of porous materials with significant potential for industrial applications. Their large microporous volumes and strong affinity for CO₂ adsorption make them promising candidates for carbon capture technologies. Designing efficient adsorption-based processes requires accurate knowledge of adsorption equilibria and kinetics under relevant process conditions. For the equilibria, this is typically achieved by fitting adsorption isotherm models to experimental adsorption data, allowing calculations at various temperature and pressure conditions. However, for microporous materials such as zeolites and MOFs, the assumptions of models based on Langmuir's monolayer adsorption theory are inadequate and often fail to capture the micropore filling during gas adsorption, especially for CO₂ [1]. This is particularly true at high pressures, when the adsorption loading approaches saturation. Empirical models, such as the Sips or Toth isotherm model, often fit the data reasonably well but generally lack a clear physical interpretation of the model parameters.

The statistical isotherm model developed by Ruthven in 1971 is an adsorption isotherm model for zeolites based on statistical thermodynamics [2]. The model describes adsorption as a cage-filling process (with a limited number of molecules) and depends on physical properties such as the size of the zeolite cages, the micropore volume, and the size of the adsorbate molecules [3]. Rigid MOFs can have a similar repeating cage-like structure to zeolites, making them particularly promising for the application of the statistical isotherm model. Therefore, the present study investigates the suitability of the model in fitting adsorption equilibria data from the literature for various gases on MOFs and discusses the physical meaning of the parameters. The investigated MOFs include UiO-66, HKUST-1, ZIF-8, and DUT-52.

- [1] Azzan H, et al. J Chem Eng Data 2023;68(12):3512-24.
- [2] Ruthven DM. Nature Physical Science 1971;232(29):70-1.
- [3] Wedler C, et al. J Chem Eng Data 2024;69(11):4216-29.

Entwicklung von empirischen Zustandsgleichungen in Form der Helmholtz-Energie für Gemische mit begrenzten Datensätzen

Jessica Buchenfeld¹, Eric W. Lemmon², Monika Thol¹, Roland Span¹

¹Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

²NIST, Applied Chemicals and Materials Division, Boulder, CO, USA.

Zur Beschreibung thermodynamischer Fluideigenschaften für Auslegung, Betrieb und Optimierung energietechnischer Anlagen und Prozesse werden Zustandsgleichungen verwendet. Derzeit werden hochgenaue Eigenschaftsmodelle durch vielparametrische Fundamentalgleichungen in Form der Helmholtz-Energie bereitgestellt. Aufgrund der großen Anzahl anpassbarer Parameter werden für deren Anpassung zuverlässige experimentelle Stoffdaten benötigt, die möglichst weite Bereiche der Fluidoberfläche abdecken. Darüber hinaus sind geeignete Randbedingungen erforderlich, um ein physikalisch konsistentes Verhalten der Modelle sicherzustellen.

Zur weiteren Optimierung von energietechnischen Prozessen werden wegen ihrer thermophysikalischen Eigenschaften vermehrt Fluidgemische betrachtet. Eine ausreichende Bereitstellung experimenteller Daten ist bereits für Reinstoffe mit erheblichem Messaufwand verbunden. Bei Gemischen wird die experimentelle Datenerhebung durch die Zusammensetzung x als weitere unabhängige Variable erschwert. Infolgedessen kommt den Randbedingungen bei der Entwicklung von Gemischmodellen eine zentrale Bedeutung zu. Bei der Modellentwicklung für reine Stoffe werden solche Bedingungen bereits erfolgreich angewandt. Ihre direkte Übertragung auf Gemische ist wegen wesentlicher Unterschiede im thermodynamischen Verhalten jedoch nicht möglich.

In dieser Arbeit werden eine systematische Untersuchung der Charakteristika von Gemischen zur Herleitung neuer Randbedingungen beschrieben und erste Ergebnisse vorgestellt. Die Grundlage bilden die GERG-2008 [1] sowie eine vorläufige, neu angepasste Zustandsgleichung für CO₂-Alkan-Systeme. Unter Variation der Zusammensetzung werden erste charakteristische Strukturen im Verhalten von Gemischen identifiziert. Basierend auf diesen Beobachtungen werden mögliche Randbedingungen zur Verbesserung von Gemischmodellen aufgezeigt.

[1] O. Kunz, W. Wagner, *The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004*, J. Chem. Eng. Data 57, 3032 (2012).

Batch Distillation Data for Deep Anomaly Detection

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

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern

²Fraunhofer Institute for Industrial Mathematics (ITWM), Kaiserslautern

³Laboratory for Chemical Process Engineering (CTV), TU Munich

⁴Visual Information Analysis Group, RPTU Kaiserslautern

The timely detection of faults in a running chemical plant is critical for preventing harm, economic losses, and environmental damage. Deep anomaly detection methods from Machine Learning (ML) offer new opportunities in this field. However, ML-based methods require large amounts of training data. While such data exist in the chemical industry, they remain undisclosed and cannot be used in academic research. Up to now, only a single set of synthetic chemical process data obtained by simulation was publicly available [1], which, however, lacks many features of real-world data. In this work, we provide the first comprehensive set of real chemical process data for research on anomaly detection. It consists of experimental process data generated with a laboratory-scale batch distillation plant equipped with conventional and unconventional sensors, including an online benchtop NMR spectrometer, cameras, and microphones. For each run, we also provide process simulations generated with a Python-based model [2]. More than 100 experiments were carried out with two different ternary mixtures, including both normal runs and runs with deliberately induced faults. We induced faults ranging from sensor, heater, and thermostat failures to pump and valve malfunctions and leaks. The dataset is labeled and annotated with metadata specifying anomalies and their root causes and is an excellent basis for developing deep anomaly detection methods.

We also examine the role that additional thermodynamic information, whether from experiments or model-derived data, plays in this application, and we raise open questions about the best thermodynamic inputs and their optimal formats. We further emphasize that reliable fluid-property models are essential for producing realistic simulation data in the hybrid dataset.

[1] C. Reinartz, M. Kulahci, O. Ravn: An extended Tennessee Eastman simulation dataset for fault-detection and decision support systems, *Comput. Chem. Eng.* 149 (2021) 107281.

[2] J. Werner, J. Schmid, L. T. Biegler, M. Bortz: An equation-based batch distillation simulation to evaluate the effect of multiplicities in thermodynamic activity coefficients, *arXiv:2506.21483* (2025).

Zustandsgleichungen für 3-Methoxyperfluoro(2-methylpentane)

Erwin Knöbel, Andreas Jäger

Thermische Energiemaschinen und -anlagen, TU Dresden

Václav Vinš

Institute of Thermomechanics of the Czech Academy of Sciences, Prag

Vojtěch Štejfa

Department of Physical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prag

Die Suche nach umweltfreundlichen Arbeitsfluiden in der Energie- und der Kältetechnik gewinnt zunehmend an Bedeutung. Halogenierte Kohlenwasserstoffe, die aufgrund ihrer vorteilhaften thermodynamischen Eigenschaften in vielen Anwendungen eingesetzt werden, müssen schrittweise aufgrund ihrer negativen Umweltauswirkungen ersetzt werden. Alternative Arbeitsfluide wie CO₂, Ammoniak und leichte Kohlenwasserstoffe bieten einige technische Vorteile, es existiert jedoch kein ideales Arbeitsfluid, weshalb stets ein Kompromiss zwischen Sicherheit, Umweltaspekten sowie thermodynamischen und chemischen Eigenschaften der eingesetzten Substanzen getroffen werden muss.

Im Rahmen des von der DFG geförderten Projekts PROFHET werden die Eigenschaften von Hydrofluorethern (HFE) aus der Novec-Fluidfamilie untersucht, die aufgrund ihrer chemischen Inertheit, Nichtbrennbarkeit, Hautverträglichkeit, geringen Viskosität und geringen atmosphärischen Lebensdauer zunehmend technisches Interesse wecken. Für die Bewertung des Einsatzes von HFEs und deren Mischungen werden Zustandsgleichungen (EoSs) benötigt, die über weite Druck- und Temperaturbereiche gültig sind. Im Projekt werden verschiedene EoSs mithilfe von vorhandenen und innerhalb des Projekts neu gemessenen Stoffdaten entwickelt. Die Zustandsgleichung der Reinstoffe bilden die Grundlage für die spätere Anwendung entsprechender Gemischmodelle, sodass der Einsatz von HFEs in der Kälte- und Energietechnik untersucht und optimiert werden kann.

Verschiedene Zustandsgleichungen (Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Lee-Kesler-Plöcker und PCP-SAFT) für 3-Methoxyperfluoro(2-methylpentane) (HFE-7300) werden vorgestellt und mit experimentellen Messdaten für Dampfdrücke, isobare Wärmekapazitäten, Dichten und Schallgeschwindigkeiten verglichen.

Simulation des dynamischen Verhaltens großer Wärmenetze

Jan Westphal, Arne Speerforck

Technische Universität Hamburg, Institut für Technische Thermodynamik

Wärmenetze sind ein wichtiger Baustein, um die Klimaneutralität im Wärmesektor zu erreichen. Neben der Umstellung von fossilen Energieträgern auf klimaneutrale Wärme ist in den vergangenen Jahren auch die Steigerung der Energieeffizienz in den Vordergrund gerückt. Zudem führt die fortwährende Integration von fluktuierenden erneuerbaren Energien zu einem erhöhten Speicherbedarf. Eine Lösung für dieses Problem ist die Sektorenkopplung, da die Speicherkapazitäten im Wärme- und Gasnetz wesentlich höher sind als im Stromnetz. Zur Optimierung der Energieeffizienz von Wärmenetzen sowie der Bewertung von Speichermöglichkeiten werden zuverlässige Simulationswerkzeuge benötigt, die in der Lage sind, dynamische Effekte zu berücksichtigen.

Aus diesem Grund ist in dieser Arbeit ein Modellierungskonzept zur dynamischen Simulation von großen Wärmenetzen entworfen worden. Bisher sind Wärmenetzsimulationen entweder stationär oder für kleinere Wärmenetze mit nur wenigen hundert Verbrauchern durchgeführt worden. Zur Simulation von größeren Wärmenetzen ist häufig auf Aggregationsmethoden zurückgegriffen worden, die jedoch die Genauigkeit der Simulation erheblich beeinflussen. Ziel des Modellierungskonzepts ist es deswegen, große, vermaschte Wärmenetze mit mehreren tausend Verbrauchern unaggregiert simulieren zu können. Hierfür sind insbesondere neue Komponentenmodelle für Rohrleitungen, T-Stücke, Wärmeverbraucher und Wärmeerzeuger erstellt worden. Das Modellierungskonzept beruht auf der Bilanzierung von Impuls, Masse und Energie. Zur effizienten Modellierung sind folgende Kernpunkte identifiziert worden:

1. Vermeidung von impliziten nichtlinearen Gleichungssystemen beispielsweise durch die Verwendung von Massenstromzuständen,
2. Ausschließliche Diskretisierung der Energiebilanz und Verwendung eines Sparse-Solvers.

Die Effektivität und Effizienz des Modellierungskonzepts ist anschließend in einer Wärmenetzsimulation mit 2167 Verbrauchern nachgewiesen worden. Dieses Wärmenetzmodell ist zudem zur Bestimmung der Zeitkonstanten des Wärmenetzes sowie zur Optimierung der Vorlauftemperatur verwendet worden.

Fick Diffusivities in Polymer Melts with Dissolved Blowing Agents by Dynamic Light Scattering (DLS) and Equilibrium Molecular Dynamics (EMD) Simulation

*Patrick S. Schmidt,¹ Chathura J. Kankanamge,¹ Jörn Klose,¹ Julius H. Jander,¹
Niki Vergadou,² Ioannis G. Economou,^{1,3} 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*

*²Institute of Nanoscience and Nanotechnology, National Centre for Scientific
Research “Demokritos”, GR-15310 Aghia Paraskevi Attikis, Athens, Greece*

*³On leave from Chemical Engineering Program, Texas A&M University at Qatar,
PO Box 23874, Doha, Qatar*

To produce thermoplastic foams by physical foaming, a blowing agent is dissolved in a polymer melt, which is then extruded through a die or into a mold. During extrusion, bubble nucleation and growth take place, whose kinetics are decisive for the resulting foam morphology and, thus, the foam properties with respect to technical applications. For tailor-made foams as well as the design of corresponding processes, a reliable prediction of the bubble growth kinetics is necessary, which requires accurate Fick diffusion coefficient D_{11} data characterizing the mass transport of the blowing agent from the bulk into the gas bubbles. Currently available D_{11} data for mixtures based on technical polymer types do not allow the development of structure-property relationships. For this, a fundamental understanding of diffusive mass transfer in blowing-agent-loaded polymer melts is necessary, which requires the investigation of systems with well-defined characteristics.

In this work, for the first time, a comprehensive characterization of D_{11} in mixtures consisting of well-defined and nearly monodisperse polymer species with dissolved blowing agents is performed. For this, dynamic light scattering (DLS) and equilibrium molecular dynamics (EMD) simulation are applied to study binary mixtures consisting of melts of polystyrene (PS) oligomers with varying molecular masses M with dissolved nitrogen (N_2), carbon dioxide (CO_2), or 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) at temperatures up to 533 K and blowing agent mass fractions up to $w_{N_2} = 0.5\%$ and w_{CO_2}

or $w_{R134a} = 4\%$. For EMD simulations, a new force field (FF) for PS was developed based on corresponding M -dependent literature data for the density. The validation of EMD simulations by comparison with experimental data from DLS has demonstrated that the newly proposed FF can accurately predict diffusion coefficients as a function of M . Combining the results from both techniques, a comprehensive understanding of the influence of the molecular characteristics of the solute and solvent on diffusive mass transport was developed. Here, for instance, a highly nonideal behavior of the studied mixtures as well as an asymptotic behavior of D_{11} with respect to the polymer chain length were revealed.

Goethe, Schiller und der Erste Hauptsatz

Johannes Kiefer

Universität Bremen

Die politischen Entwicklungen der vergangenen Jahre haben Energiethemen sehr stark in das öffentliche Interesse gerückt. Als Beispiele seien hier nur Wärmepumpe, Liquefied Natural Gas (LNG) und Wasserstoff genannt. Umso wichtiger erscheint es, dass die Fachcommunity der Thermodynamik hier eine führende Rolle auch in der Wissenschaftskommunikation einnimmt.

Um das Thema Thermodynamik für bisher wenig involvierte Gruppen in der Gesellschaft zugänglich zu machen, wird im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiger Ansatz der Kommunikation vorgeschlagen: die Verarbeitung thermodynamischer Zusammenhänge in Gedichtform.

Der Beitrag zeigt am Beispiel des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, wie eine lyrische Formulierung im Stile klassischer und moderner Dichter:innen aussehen kann. Zudem wird analysiert, wie eine Auseinandersetzung mit den lyrischen Texten im Gegenzug zu einer intensiven Befassung mit den thermodynamischen Inhalten führen kann.

Towards drone-based Raman spectroscopy for airborne investigations for hazardous substance analysis

Marvin Kasterke, Thorsten Brands

Institute of Technical Thermodynamics, RWTH Aachen University

Pollutants that are released into the ambient air during incidents can lead to adverse health effects for the population. In the case of fires, for example, the resulting pollutants may be difficult to detect near the ground due to the increased temperature. In the case of accidents involving chemicals, the pollutants may even be transparent and odorless and therefore challenging to detect or localize. By using a drone with suitable measurement technology, however, pollutants can be reliably analyzed in the air.

Environmental monitoring increasingly demands mobile, selective, and highly sensitive detection technologies. Conventional sensors are often bulky or affected by cross-sensitivities, limiting their reliability in complex gas mixtures. Raman spectroscopy offers high molecular specificity and quantitative accuracy, but its inherently weak signals pose challenges when detecting low concentrations or low-density substances. Cavity-enhanced Raman spectroscopy (CERS) has emerged as a powerful method to amplify Raman signals and thereby extend the detection limits of this technique. However, the practical application of CERS has so far been limited, primarily due to the complexity, fragility, and calibration demands of existing setups.

In this contribution, we aim for a successful technology transfer from laboratory-scale CERS to a field-deployable system: a compact, lightweight, and robust sensor platform developed for low concentration trace gas quantification. The system is tailored for integration on airborne platforms, enabling mobile and precise environmental analysis. This work bridges the gap between advanced spectroscopic methods and real-world environmental sensing applications.

The results of the pollutant analysis are used to determine the dispersion speed and to forecast the dispersion and are also sent back to the ground station. As the measurement is also carried out at high altitudes, the drone must be integrated into the airspace.

Surrogate Guided Optimization covering Static and Dynamic Properties: Development of (All-Atom) Force Fields

Thorsten Winkler-Markert, Joachim Groß

Institute of Thermodynamics and Thermal Process Engineering, ITT

University of Stuttgart

Motivated by the increasing availability of low-cost computing power Gupta et al. [1] emphasize the need for all-atom models, in which hydrogen atoms are explicitly represented [2]. The authors encourage to revise existing parameter sets in favor of fully atomistic descriptions.

Force fields are typically adjusted to vapor-liquid equilibria properties (VLE) such as liquid densities and vapor pressures. Surrogate models significantly accelerate the optimization process provided that the objective function is well-defined [3]. The surrogate model used here is based on an analytical equation of state (EoS) fitted to results from grand canonical Monte Carlo simulations. In previous work, we applied such surrogate models to efficiently and rigorously optimize the united atom force field TAMie (Transferable Anisotropic Mie) [4, 5]. This surrogate model framework was extended towards transport properties, like shear viscosity, from equilibrium molecular dynamics. This is achieved by incorporating a predictive entropy scaling approach into the EoS based surrogate model which allows viscosity to be directly included into the unified objective function [6].

In this study, we present a method to optimize (all-atom) force fields by simultaneously considering both VLE and transport properties. The optimization is performed with a surrogate model based on an analytical EoS in combination with an entropy scaling approach. As a result, we propose optimized intermolecular force field parameters of an all-atom model for a selected set of substances.

[1] Gupta, S et al. (2023); doi: 10.1021/acs.iecr.0c00848

[2] Chen, B, and Siepmann, J I (1999); doi:10.1021/jp990822m

[3] Hemmen, A, and Groß, (2015); doi:10.1021/acs.jpcb.5b01354

[4] Fleck, M. et al. (2024); doi:10.1021/acs.jpcb.4c00962

[6] Winkler-Markert, T, Fleck, M. et al. *Transferable Force Field for n-Alkanes: Static and Dynamic Properties* (in preparation)

Infrared Imaging of Cyclopentane Sprays in High-Temperature and High-Pressure Nitrogen Environments

Min Son, Lars Zigan, Michael Pfitzner, Tobias Sander

*Institute of Thermodynamics, Universität der Bundeswehr München, Neubiberg,
Germany*

Injecting fuel into a high-temperature, high-pressure gas environment enhances combustion efficiency and reduces emissions in combustion engines. This often drives chamber pressures above the fuel's critical point, affecting phase transitions in the spray. To investigate the phase transition of cyclopentane sprays injected into both sub- and supercritical nitrogen environments, infrared (IR) imaging was used. IR radiation of dense sprays is attenuated by the spray itself; therefore, direct background subtraction is inappropriate. To recover IR emission profiles, we propose an iterative deconvolution algorithm that employs high-speed shadowgraphy to map the optical depth of the spray, which is then incorporated into a radiative transfer model describing emission and absorption within the spray. By iteratively solving the radiative transfer equation for the source function, cross-sectional IR intensity distributions are reconstructed. Experiments were conducted under four conditions: chamber pressures of 40–55 bar and temperatures of 465–564 K (reduced pressures of 0.88–1.20 and reduced temperatures of 0.91–1.10), while injector pressures ranged from 82–99 bar and temperatures from 293–373 K. The results show that the cross-sectional signal planes were successfully deconvoluted, although a relatively large error occurred near the injector due to a strong scattering effect that the algorithm ignored. Therefore, the scattering-dominated regions are omitted by employing Mie scattering images. The robustness of this algorithm under challenging optical conditions suggests its potential for extracting quantitative metrics—such as spray temperature and mixture ratio—to improve spray modeling and optimize combustion. This research is funded by dtec.bw – Digitalization and Technology Research Center of the Bundeswehr under the project MaST – Macro/Micro-Simulation of Phase Decomposition in the Transcritical Regime. dtec.bw (<https://dtecbw.de/>) is funded by the European Union – NextGenerationEU.

Thermophysical Properties of Refrigeration Oil-Refrigerant Mixtures by Light Scattering Techniques

*Chathura J. Kankanamge,¹ Fabian Lorig,¹ Ziwen Zhai,¹ Pedro M. Gonzalez,¹
Michael H. Rausch,¹ Thomas M. Koller,¹ Dominik Krug,² Wolfgang Schröder,²
Markus Richter,³ Tobias Klein,¹ and Andreas P. Fröba¹*

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

²*Chair of Fluid Mechanics and Institute of Aerodynamics (AIA), Faculty of Mechanical
Engineering, RWTH Aachen University, Wüllnerstraße 5a, 52062 Aachen, Germany*

³*Institute of Thermodynamics, Leibniz University Hannover, An der Universität 1,
30823 Garbsen, Germany*

For the design of oil-injected rotary type positive displacement compressors like twin-screw machines, the thermophysical properties, including the transport properties, of the working fluid consisting of the refrigeration oil with the dissolved refrigerant are required over a wide range of thermodynamic states. Dynamic light scattering (DLS) applied to the bulk of fluids, known as conventional DLS, allows to access the transport properties thermal diffusivity α and Fick diffusion coefficient D_{11} of a binary mixture. It analyses macroscopic thermodynamic equilibrium microscopic statistical fluctuations in temperature T or entropy and concentration. By the application of DLS to fluid interfaces, also referred to as surface light scattering (SLS), the dynamic viscosity η of the liquid phase and the vapor-liquid interfacial tension σ can be determined simultaneously by studying microscopic surface fluctuations in macroscopic thermodynamic equilibrium. This work presents results for α , D_{11} , η , and σ of binary mixtures consisting of the oil surrogates n -pentane, n -decane, n -hexadecane, or squalane with dissolved carbon dioxide (CO_2) or propane using DLS and SLS. Raman spectroscopy was calibrated using experimental solubility data. It was then applied alongside DLS and SLS to determine the composition of the liquid phase. The experiments were conducted under saturation conditions at T between (253.15 and 423.15) K and at refrigerant amount fractions x_{refrig} up to 0.7. The measurement results for α , D_{11} , η , and σ of the binary mixtures could be accessed with average expanded experimental uncertainties of (7.6, 6.6, 1.9, and 1.9)%. The system-

atic variation of the solvents and solutes and the thermodynamic states allows to investigate the molecular characteristics on the thermophysical properties, which enables to derive structure-property relationships.

Untersuchung des Phasenübergangs von Modellkraftstoffen unter transkritischen Bedingungen in einer durchströmten Zelle

Anton Schaumäker, Niklas Syguda, Lars Zigan

*Institut für Thermodynamik, Professur für Energiewandlung, Fakultät für Luft- und
Raumfahrttechnik, Universität der Bundeswehr München, Neubiberg, Deutschland*

In dieser Arbeit wird ein Versuchsaufbau entwickelt und getestet, um den Phasenübergang der Modellkraftstoffe n-Heptan und Isooktan an ihren jeweiligen kritischen Punkten ($T_c = 540,1 \text{ K}$, $p_c = 2,74 \text{ MPa}$ bzw. $T_c = 543,8 \text{ K}$, $p_c = 2,57 \text{ MPa}$) zu untersuchen. Die Experimente werden in einer kontinuierlich durchströmten Zelle durchgeführt, die für die Analyse von Flüssigkeiten modifiziert wurde. Die Zelle ermöglicht eine präzise Kontrolle von Druck (bis zu 4 MPa) und Temperatur (bis zu 900 K). Eine Quarzglasküvette mit der Flüssigkeit wird in der Zelle platziert. Ein erhitzter Stickstoffgasstrom wird verwendet, um die Probe mit Hilfe von Heizpatronen auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Die Phasenänderung des Kraftstoffs am kritischen Punkt wird in der Küvette durch Schattenbilder im Durchlichtverfahren aufgezeichnet und durch Variation von Temperatur und Druck analysiert. Des Weiteren wird der Einfluss der Zugabe des Tracers 1-Methylnaphthalin untersucht, welcher für das später angewendete Lasermessverfahren der Zwei-Farben laserinduzierten Fluoreszenz (2-colour LIF bzw. 2c-LIF) benötigt wird, womit die Partialdichte und die Temperatur bestimmt werden.

Das Projekt wird durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Zi 1384/3-2) gefördert. Diese Forschung wird von dtec.bw - Zentrum für Digitalisierungs- und Technologieforschung der Bundeswehr im Rahmen des Projekts MORE (Munich Mobility Research Campus) unterstützt. dtec.bw (<https://dtecbw.de/>) wird von der Europäischen Union - NextGenerationEU gefördert.

Design und Aufbau einer neuen Anlage für die kryogene Dichtemessung von Wasserstoff

Meret Rösler, Nils von Preetzmann und Roland Span

Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

Wasserstoffbasierte Technologien sind ein Schlüsselfaktor für zukünftige Energiesysteme. In dem Zuge wird die Verfügbarkeit von flüssigem Wasserstoff aufgrund der hohen Energiedichte immer wichtiger. Um Prozesse wie die energieintensive Wasserstoffverflüssigung zu optimieren, nimmt die Bedeutung hochgenauer Stoffdatenmodelle für den kryogenen Temperaturbereich weiter zu. Die aktuelle Referenzzustandsgleichung für Wasserstoff von Leachman et al. [1] wird bei niedrigen Temperaturen mit einer Unsicherheit in der Dichte von 0,1 % angegeben. Zum Vergleich weisen die Zustandsgleichungen für Stickstoff und Methan eine Unsicherheit in der Dichte von nur 0,02 % bzw. 0,03 % auf. [2, 3] Dies ist vor allem in der sehr geringen Verfügbarkeit experimenteller Dichtemessungen bei kryogenen Temperaturen für Wasserstoff begründet. [1] Zudem wurden die öffentlich zugänglichen Datensätze vor 1980 publiziert und entsprechen nicht Stand der Technik. Nach aktuellem Kenntnisstand ist die Datenbasis bei kryogenen Temperaturen seit der Entwicklung der Zustandsgleichung von Leachman et al. [1] unverändert geblieben. In dieser Arbeit wird das finale Konzept einer derzeit im Aufbau befindlichen neuen Anlage für hochgenaue Dichtemessungen von Wasserstoff vorgestellt. Durch den Temperaturbereich von 14 K bis 120 K bei Drücken bis 15 MPa soll die Anlage zukünftig zur Verbesserung der oben genannten Datenbasis beitragen. Dabei wird das von Brachthäuser et al. [4] entwickelte Ein-Senkörper-Messprinzip mit einer Magnetschwebewaage verwendet. Die Temperierung erfolgt über einen zweistufigen, mit flüssigem Helium durchströmten Kryostaten. Die Auslegung aller Komponenten erfolgte mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffverträglichkeit, Druckfestigkeit und Tieftemperatureignung.

- [1] J. W. Leachman, R. T. Jacobsen, S. G. Penoncello, E. W. Lemmon, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 2009, 38 (3), 721 – 748. DOI: 10.1063/1.3160306.
- [2] U. Setzmann, W. Wagner, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1991, 20 (6), 1061 – 1155. DOI: 10.1063/1.555898.
- [3] R. Span, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, W. Wagner, A. Yokozeki, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 2000, 29 (6), 1361 – 1433. DOI: 10.1063/1.1349047.
- [4] K. Brachthäuser, R. Kleinrahm, H.-W. Lösch, W. Wagner, *Entwicklung eines neuen Dichtemessverfahrens und Aufbau einer Hochtemperatur-Hochdruck-Dichtemessanlage*, Fortschritts-Berichte VDI, Vol. 371, VDI-Verlag, Düsseldorf 1993.

Dynamisches Verhalten eines ORC-Systems zur Abwärmenutzung mit Schwerpunkt auf der Wärmeübertrager-Modellierung

J. Gundelwein, M. Griesbach, F. Heberle, D. Brüggemann

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

In der Industrie werden große Mengen an Abwärme ungenutzt an die Umgebung abgegeben. Grundsätzlich sollte eine direkte oder indirekte Nutzung dieser Energie erfolgen. Falls weder dies noch Aufbereitung durch Wärmepumpen realisierbar sind, kann die Abwärme in eine andere Energieform umgewandelt werden. Eine etablierte Technologie zur Stromerzeugung aus Nieder- und Mitteltemperatur-Abwärmequellen ist der Organic Rankine Cycle (ORC). Aufgrund häufig auftretender Laständerungen in industriellen Prozessen sind dynamische Simulationen entscheidend für die Optimierung von Systemflexibilität und Effizienz.

Diese Arbeit untersucht das dynamische Verhalten eines ORC-Systems anhand transienter Simulationen. Das betrachtete System verwendet einen gas- und elektrisch beheizten Thermoölerhitzer als Wärmequelle. Der Prozess umfasst Vorwärmer, Verdampfer, eine Reaktionsturbine mit Anfahrbypass, einen Rekuperator, einen luftgekühlten Kondensator sowie eine Speisepumpe. Neben dem transienten Verhalten des Gesamtsystems soll im Rahmen der geplanten experimenteller Untersuchungen das Verhalten der Turbine untersucht werden.

Als Arbeitsfluid wird Hexamethyldisiloxan (MM) eingesetzt. Im Auslegungspunkt liefert der Prozess ca. 230 kW elektrische Leistung bei einer thermischen Eingangsleistung von 1,5 MW. Die Fluidparameter betragen $T_{MM} = 212\text{ °C}$, $p_{D,MM} = 10,34\text{ bar}$ und $\dot{m}_{MM} = 3,74\text{ kg/s}$.

Im Zentrum dieser Analyse steht das zeitliche Antwortverhalten des Kesselverdampfers. Auch der Vorwärmer in Rohrbündelbauweise und der Thermoölkreislauf werden modelliert. Die Implementierung erfolgt in MATLAB mit Solver für instationäre, steife Systeme. Es kommen eine Finite-Volumen-Methode für den Verdampfer, die Zellmethode nach Gaddis und Schlünder für den Vorwärmer sowie Polynommodelle für den Thermoölkreislauf zum Einsatz. Das Modell bildet die Reaktionszeiten der Wärmeübertrager bei Laständerungen ab. Das Teststand befindet sich im Aufbau und soll künftig zur Validierung der Simulation verwendet werden.

Schallgeschwindigkeitsmessungen in Neopentan bei Temperaturen von (263 bis 373) K und Drücken bis zu 20 MPa

Lukas Soba^a, Monika Thol^a, Dirk Tuma^b, Roland Span^a

^a*Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum*

^b*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin*

Im Kontext des Klimawandels hat sich verflüssigtes Erdgas (LNG) als eine entscheidende Brückentechnologie auf dem Weg zur Klimaneutralität etabliert. Für die genaue Auslegung von Verflüssigungs- und Transportprozessen sowie für die genaue Abrechnung an Übergabestationen ist eine möglichst präzise Kenntnis der thermodynamischen Zustandsgrößen des LNGs von hoher Relevanz. Das neueste Berechnungsmodell für LNG von *Thol et al. (2019)*¹ zeigt, dass auch Alkan-Isomere, welche nur als Spurenstoffe im Erdgas enthalten sind, die thermodynamischen Eigenschaften von flüssigen Erdgasgemischen signifikant beeinflussen. Einer dieser Spurenstoffe ist Neopentan (2,2-Dimethylpropan)², für dessen thermodynamische Zustandsgrößen in der Flüssigphase nur wenige und keine hochgenauen Messwerte verfügbar sind – sowohl in Bezug auf den reinen Stoff als auch auf relevante binäre Gemische. Da Gemischmodelle immer auf den Reinstoffzustandsgleichungen der beteiligten Komponenten beruhen, ist die Verfügbarkeit von genauen Reinstoffzustandsgleichungen essenziell.

Für die Erstellung einer hochgenauen Zustandsgleichung sind Messwerte der thermodynamischen Schallgeschwindigkeit von besonderer Bedeutung, da sich daraus eine Vielzahl anderer Stoffeigenschaften ableiten lassen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Schallgeschwindigkeit in Neopentan für einen Temperaturbereich von (263 bis 373) K bei Drücken bis 20 MPa vermessen. Die Schallgeschwindigkeitsdaten wurden dabei nach dem Puls-Echo-Prinzip^{3,4} in einem Single-Burst-Verfahren mit relativen Unsicherheiten zwischen (0,017 und 0,063) % ($k = 2$) bestimmt.

¹ Thol, M.; Richter, M.; May, E. F.; Lemmon, E. W.; Span, R. (2019). EOS-LNG: A Fundamental Equation of State for the Calculation of Thermodynamic Properties of Liquefied Natural Gases. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 48, 033102. <https://doi.org/10.1063/1.5093800>

² Brown, A. S.; Milton, M. J. T.; Cowper, C. J.; Squire, G. D.; Bremser, W.; Branch, R. W. (2004): Analysis of natural gas by gas chromatography. Reduction of correlated uncertainties by normalisation. *Journal of Chromatography A*, 1040(2), 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.04.007>

³ Meier, K. (2006): Das Puls-Echo Verfahren für Präzisionsmessungen der Schallgeschwindigkeit in Fluiden. Habilitationsschrift, Helmut-Schmidt-Universität, Universität der Bundeswehr Hamburg.

⁴ Gedanitz, H. (2010): Schallgeschwindigkeits- und Dichtemessungen in Fluiden. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum.

Konzeptionierung eines Prüfstands zur Charakterisierung der Degradation von aminfunktionalisierten Sorbentien

*C. Schwarz, P. Postweiler, C. Wedler, A. Snackers, N. von der Aßen
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen University, Deutschland*

Zur Erreichung des 2 °C-Klimaziels müssen unvermeidbare Emissionen, z.B. aus Landwirtschaft und Industrie, zukünftig durch Technologien zur atmosphärischen CO₂-Entnahme kompensiert werden [1]. Eine vielversprechende Technologie ist die adsorptionsbasierte Abscheidung von CO₂ aus der Umgebungsluft, engl. „Direct Air Capture“ (DAC), in Kombination mit dauerhafter Speicherung [2]. In adsorptionsbasiertem DAC gilt die Nutzung von aminfunktionalisierten (AF) Sorbentien aufgrund ihrer hohen CO₂-Affinität und Toleranz gegenüber Wasserdampf als vorteilhaft [3]. AF Sorbentien sind jedoch anfällig für Degradation, was zu erhöhten Betriebskosten führt [3].

Der dominierende Degradationsmechanismus ist die Oxidation der Aminogruppen [2]. Die Oxidation der Aminogruppen hängt von der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur ab, die ihrerseits von den Umgebungsbedingungen und Prozessparametern bestimmt werden [2, 3]. Zur Reduzierung der oxidativen Degradation durch Anpassung der Prozessparameter sind genaue Kenntnisse über das Degradationsverhalten in Abhängigkeit von Sauerstoffkonzentration und Temperatur notwendig. Da die Datenlage zu den Einflüssen von Umgebungsbedingungen und Prozessparametern auf die Degradation von AF Sorbentien noch gering ist, werden die Einflüsse im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Konzeptionierung eines Prüfstands, anhand dessen auf die Lebensdauer von AF Sorbentien unter den DAC-Prozessbedingungen geschlossen wird. Zur Quantifizierung des Degradationsverhaltens von AF Sorbentien wird Sorbens in kleinskaligen Experimenten in regelmäßigen Abschnitten bei einer bestimmten Sauerstoffkonzentration und Temperatur degradiert und über das Durchbruchkurven-Verfahren charakterisiert. Das vorgestellte Prüfstandskonzept trägt dazu bei, fehlende experimentelle Daten zur Degradation, Gleichgewichtsbeladung und Adsorptionskinetik zu liefern und kann damit langfristig zur Senkung der Kosten der dringend benötigten DAC-Technologie beitragen.

[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. (2024): "Degradation of amine-functionalized adsorbents in carbon capture and direct air capture applications: Mechanism and solutions", *Separation and Purification Technology*, Vol. 354, No. 8: Art. No. 129586

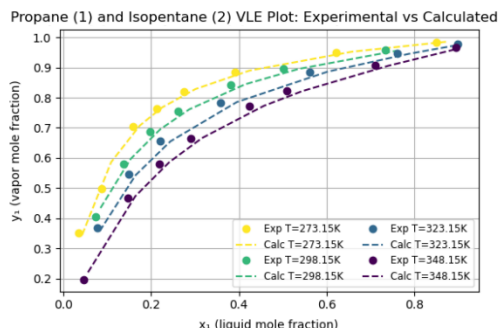
[3] Lashaki, M. J. et al. (2019): "Stability of amine-functionalized CO₂ adsorbents: a multifaceted puzzle", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 48: 3320-3405

Extension of openCOSMO-RS-Phi to Binary Mixtures: Towards a Predictive Equation of State for Real Systems

D. G. L. Girardi, S. Müller, and I. Smirnova

Institute of Thermal Separation Processes, TUHH, Hamburg, Germany

The openCOSMO-RS-Phi model introduced an equation of state by combining the openCOSMO-RS activity coefficient [1] with the pseudo-mixture concept from COSMO-SAC-Phi [2]. Pure substances are treated as mixtures of real molecules and a pseudo-component representing free volume (holes), requiring only pure-component parameters from vapor pressures and liquid densities. This work extends the model to binary systems without adding mixing rules or binary interaction parameters.



The extension preserves the original structure, pairing each component with a pseudo-component to represent its free volume. Mixtures are thus treated like pure substances. This generalization makes the model predictive for binary systems using only surface charge distributions and pure-component data. The implementation remains open-source, maintaining the transparency of the original work.

The model's predictive performance is evaluated using the thermodynamic database by Jaubert et al. [3], which enables systematic comparisons across interaction types: nonassociating, self-associating, hydrogen bond donors, and acceptors. This balanced dataset supports consistent validation and supports comparison of openCOSMO-RS-Phi alongside recent PC-SAFT benchmarks on the same data.

This work demonstrates the viability of this EOS for mixtures built solely on pure-component information, without additional mixing rules or empirical adjustments. It highlights openCOSMO-RS-Phi's potential as a foundation for predictive EOS development and advances toward modeling more complex electrolyte systems.

References

[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 (2020).

jax-cdft: Codebasis für klassische Dichtefunktionaltheorie in 1-, 2- & 3-D basierend auf automatischen Ableitungen (GPU parallelisiert)

Rolf Stierle, Gernot Bauer, Tiong Wei Teh, Nadine Thiele, Frederic Bender,

Benjamin Bursik, Joachim Groß

Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart

Die Implementierung klassischer Dichtefunktionaltheorie (cDFT) erfordert in der Regel die Implementierung analytisch bestimmter Funktionalableitungen, was unter anderem eine aufwändige und fehleranfällige Aufgabe ist. Deshalb haben wir eine Codebasis für cDFT in 1-, 2- und 3-D auf Basis von JAX entwickelt. Sie basiert auf automatischen Ableitungen und lässt sich mühelos auf GPUs parallelisieren. Dadurch wird die Modellimplementierung enorm vereinfacht [1] und Funktionalimplementierungen basierend auf neuronalen Netzen lassen sich nativ integrieren.

Wir präsentieren die Funktionen am Beispiel der Adsorption in dreidimensionalen porösen Strukturen mit schiefen Einheitszellen. Dabei verwenden wir Vorhersagen für die Adsorption, die nur auf Crystallographic Information Files (CIFs) und Kraftfeldparametern der Feststoffstruktur basieren.

Referenzen

[1] R. Stierle, G. Bauer, N. Thiele, B. Bursik, P. Rehner, J. Gross: *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)

Ansatz zur ramanspektroskopischen Aufklärung der Adsorptionsmechanismen von SO₂ an Ca(OH)₂

Marieke Börger, Marvin Kasterke, Thorsten Brands

Zur Einhaltung zunehmend strengerer Emissionsgrenzwerte ist die Optimierung von Sorbenzien für die Reinigung von Rauchgasen essenziell. Besonders bei der Monoverbrennung von Klärschlamm stellt die Abscheidung von SO₂ durch Ca(OH)₂ eine Herausforderung dar. Die Effizienz der Adsorption wird maßgeblich durch den Wasserdampf- und HCl-Gehalt im Abgas beeinflusst. In der Literatur wird eine gesteigerte SO₂-Abscheideleistung auf die Ausbildung von Hydrathüllen und die Bildung reaktiver Zwischenprodukte zurückgeführt. Die zugrunde liegenden Mechanismen sind bislang jedoch unzureichend untersucht worden.

Im Rahmen dieses Beitrags wird ein ramanspektroskopischer Ansatz zur in-situ-Aufklärung der Adsorptionsmechanismen von SO₂ an Ca(OH)₂ vorgestellt. Hierzu werden Ca(OH)₂-Partikel in einer beheizten Durchflusszelle mit definierten Gasgemischen aus N₂, SO₂, HCl und H₂O überströmt. Während der Reaktion werden kontinuierlich Raman-Spektren aufgenommen und mittels *Indirect Hard Modeling* (IHM) ausgewertet. Dadurch lassen sich qualitative Rückschlüsse auf die Bildung und Veränderung oberflächennaher Spezies sowie auf strukturelle Änderungen im Sorbens ziehen. Besonders die Analyse von Peakverschiebungen ermöglicht Aussagen über die Wechselwirkung zwischen Wasserdampf und Ca(OH)₂. Die qualitative Änderung eines Adsorptionspeaks ermöglicht die zeitliche Nachverfolgung des Adsorptionsverlaufs.

Die vorgestellte Methodik erlaubt eine differenzierte Betrachtung der Adsorptionsmechanismen der Abscheidung von SO₂ an Ca(OH)₂ und bietet eine Grundlage für die gezielte Modifikation des genannten Sorbens. Langfristig kann dies zur Reduktion des Sorbensverbrauchs beitragen. Der vorgestellte experimentelle Ansatz stellt somit einen innovativen Beitrag zur Senkung der Emissionswerte in der Rauchgasreinigung dar.

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 der Gase zu kennen. Die Berechnungsmethode der deutschen und auch der internationalen 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. Dabei soll primär auf eine einfache Anwendbarkeit geachtet werden.

Auf dem Poster werden der experimentelle Aufbau und die Messmethoden vorgestellt. Die Ergebnisse der bisherigen Messungen mit Wasserstoff als auch in Methan als Grundgas werden gezeigt und im Vergleich zu den bisherigen Berechnungsmethoden diskutiert. Des Weiteren soll eine kurze Einführung in die Berechnungsmethode gegeben werden.

Referenzen

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

Predicting Model Parameters: Comparing Group Contribution Methods and Neural Networks

Julia Burkhardt, Gernot Bauer, Joachim Groß

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

There are many physical models to predict state dependent thermodynamic properties such as the ideal gas heat capacity for pure substances. Typically, parameters of the physical model, such as equations of state or other ansatz functions are adjusted to individual substances. This approach relies on, sometimes only scarcely available, experimental data.

To estimate the properties of unmeasured substances a predictive approach is needed. Traditionally group contribution (GC) approaches are used, in which molecules are decomposed into arbitrarily determined chemical groups which are then parameterized to all available experimental data simultaneously. To avoid the problem of selecting suitable chemical groups, we propose using a neural network with molecular information as its input to predict the model parameters.

In this work we investigate the ideal gas heat capacity using an individual parametrization, a group contribution approach and neural network showing, that machine learning offers a valid alternative to GC approaches.

Entwicklung eines Gemischmodells für Helium und Neon auf Basis der Helmholtz-Energie

Henrik Pamp¹, Tan-Trieu-Giang Nguyen¹, Monika Thol¹, Eric W. Lemmon², R. Span¹

¹ Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

² Applied Chemicals and Materials Division, National Institute of Standards and Technology, Boulder, 80305, USA

Effiziente Tieftemperatur-Kühlprozesse gewinnen in der Medizin und der Industrie an Bedeutung. Anwendungen sind zum Beispiel die Wasserstoffverflüssigung sowie das Erreichen von supraleitenden Zuständen für Elektromagnete in der Medizin oder in Teilchenbeschleunigern [1,2]. Die Berechnung genauer Stoffeigenschaften mittels Zustandsgleichungen (ZGL) ist dabei die Voraussetzung für ein effizientes Anlagendesign.

Tkaczuk et al. [3] veröffentlichten binärspezifische ZGL für Mischungen aus Helium, Neon und Argon, welche deutliche Schwächen bzgl. der Wiedergabe gemessener Dichten aufweisen. Unter Einbeziehung hochgenauer pvT-Daten von Preetzmann und Span [4] wurde in dieser Arbeit eine neue binärspezifische Gleichung in der Helmholtz-Energie für Gemische aus Helium und Neon entwickelt. Bei ähnlicher Wiedergabe der Phasengrenzdaten werden experimentelle Dichten im Vergleich zur Gleichung von Tkaczuk et al. [3] deutlich genauer wiedergegeben.

Aufgrund der starken Asymmetrie praktisch aller Gemische mit Helium ist die Modellierung dieses Gemisches herausfordernd. Eine stärkere Zusammensetzungsabhängigkeit der Reduzierungsfunktionen könnte hier für zukünftige Arbeiten Vorteile mit sich bringen. Insbesondere bei Temperaturen unter 100 K werden neue, hochgenaue experimentelle Daten für eine präzisere Beschreibung der thermodynamischen Stoffeigenschaften und zur Validierung der ZGL benötigt.

[1] D.O. Berstad, J.H. Stang, P. Neksa, "Large-scale hydrogen liquefier utilising mixed-refrigerant pre-cooling", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 4512–4523, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.001>.

[2] S. Kloeppel, N. Dittmar, C. Haberstroh, H. Quack, "Mixed refrigerant cycle with neon, hydrogen, and helium for cooling sc power transmission lines", *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 171, p. 12019, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/171/1/012019>.

[3] J. Tkaczuk, I.H. Bell, E.W. Lemmon, N. Luchier, F. Millet, "Equations of State for the Thermodynamic Properties of Binary Mixtures for Helium-4, Neon, and Argon" *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 49, no. 2, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5142275>.

[4] N. Preetzmann, R. Span, "Measurement of the (p, ρ , T) behavior of Helium, Neon, and their mixtures at temperatures from (100 to 283.15) K and pressures up to 10.0 MPa," *Cryogenics*, vol. 137, p. 103765, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2023.103765>.

Enhancement of the Heat and Mass Transfer in Absorption Systems by Nanoparticles

Salman Muradi, Andrea Luke

Universität Kassel, Fachgebiet Technische Thermodynamik,
Kurt-Wolters-Straße 3, 34125 Kassel, Deutschland

ttk@uni-kassel.de

Abstract

Nanoparticles have attracted increasing attention in recent years due to their outstanding thermophysical properties and potential to enhance heat and mass transfer in various thermal applications, including absorption chillers. However, despite the promising outlook, there is still some criticism persists regarding the enhancement potential of nanoparticles and their practical benefits, owing to the ambiguity of the underlying enhancement mechanisms. In this study, a comprehensive state-of-the-art review of experimental and numerical studies related to the enhancement of absorption refrigeration systems using nanoparticle additives is conducted, aiming to assess their enhancement potential, uncover the underlying mechanisms involved, and identify the challenges hindering their practical implementations. The review reveals that a wide variety of nanoparticles have been examined in both NH₃-H₂O and H₂O-LiBr- falling-film absorption refrigeration systems, ranging from carbon-based materials such as single- and multi-walled carbon nanotubes and carbon black to metals and metal oxides. Interestingly, despite possessing lower thermal conductivity, metallic nanoparticles outperform carbon-based counterparts owing to their relatively good dispersibility in the base fluid. Inconsistencies are observed between the experimental data for the same category of nanoparticles, likely due to the lack of a standard procedure for nanofluid preparation, stabilization, and testing in a real absorber. Additionally, recent trends indicate that CuO and TiO₂ as most promising candidate for LiBr-H₂O and NH₃-H₂O systems, respectively. To further investigate the enhancement mechanisms, a cause-effect analysis based on reported findings in literature is performed along with a frequency-of-occurrence analysis to identify the most relevant mechanisms. As a result, several potential mechanisms are identified including micro-convection effects associated with random molecular movement of nanoparticles in the solution, Marangoni convection and the resulting interfacial turbulence, the grazing effect and changes in interfacial properties of the solution. These phenomena are attributed as key contributors to enhancements observed by nanoparticle use. Nevertheless, further research is required on validate these mechanisms and the long-term stability issue of nanofluid, which remain as the major obstacle for practical application of nanoparticle in absorption refrigeration systems. First experimental results for the heat and mass transfer are represented in a H₂O- LiBr-falling film apparatus.

Validierung eines Daten getriebenen Modells zum Wärmeübergang beim Blasensieden

Ziad Elekiaby, Hendrik Margraf, Andrea Luke

Universität Kassel, FG Technische Thermodynamik, Kassel, Deutschland

ttk@uni-kassel.de

Kurzfassung

Wärmeübertrager, insbesondere Verdampfer, werden mit empirischen Gleichungen, die auf mehr oder weniger genauen experimentellen Daten beruhen, ausgelegt. Verdampfungsprozesse sind durch verschiedene Übertragungsmechanismen geprägt. Blasensieden ist der effizienteste Wärmeübertragungsprozess, der jedoch von einer Vielzahl an Einflussparametern geprägt ist, deren Wechselwirkungen bislang nicht umfassend aufgeklärt sind. Dadurch wird die Entwicklung eines vollständigen Modells zur Beschreibung der Transportprozesse bislang sehr erschwert. Dies ist jedoch für die inverse und kostengünstige Auslegung von effizienten Carnot-Batterien für die Kopplung zwischen Wärmekraftmaschine und Wärmequelle bzw. –senke von äußerster Bedeutung. Die Minimierung des treibenden Temperaturgefälles zwischen den Prozessen führt zu einer Verminderung der Entropieproduktion bei der Wärmeübertragung und dadurch zu einer direkten Verbesserung des Wirkungsgrads der gesamten Carnot-Batterie. Dies gilt insbesondere für den Einsatz von Fluidgemischen in der Wärmekraftmaschine. Mit dem heutigen Stand der Technik ist es jedoch nicht möglich den Wärmeübergang von Gemischen ähnlich genau zu beschreiben wie den von Reinstoffen, da der zusätzliche Stoffübergangswiderstand des Gemisches den Wärmeübergang deutlich verschlechtert.

Die Anwendung der Methoden des maschinellen Lernens auf große experimentellen Datenmengen mit einer breiten Parametervariation bietet das Potential, gegenwärtig nicht berücksichtigte Einflussgrößen zu identifizieren und in die Vorhersage des Wärmeübergangs einzubeziehen, um die Genauigkeit und den Gültigkeitsbereich über bestehende Grenzen hinweg zu erweitern. Belastbare empirische Daten zum Wärmeübergang beim Blasensieden für Kältemittel, Alkohole und Kohlenwasserstoffe – und soweit verfügbar deren Gemische – werden zunächst an Kupferoberflächen zusammengestellt, falls möglich werden sowohl lokal als auch integral ermittelte Daten berücksichtigt. Ein Standard zur Bewertung experimenteller Daten wird vorgestellt, um die Genauigkeit des erstellten Modells zu optimieren. Das Modell wird mit neuartigen experimentellen Daten zum Wärmeübergang bei der Verdampfung im Referenzzustand validiert, um die Allgemeingültigkeit zu beweisen. Das Programm beinhaltet Gleichungen aus der Literatur zur Berechnung des Wärmeübergangs unter Referenzbedingungen, insbesondere zur Beschreibung des Stoffeinflusses.

LIBS gestützte Detektion von Metallpartikel in Schmierölen zur Zustandsbewertung thermisch beanspruchter Systeme

*Jenny Morisho, Anjum Saquib, Mirko Geiger, Dieter Brüggemann,
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Transportprozesse (LTTT), Zentrum
Für Energietechnik (ZET), Universität Bayreuth, Bayreuth*

Die Analyse von Schmierölen und deren Verunreinigungen spielt eine zentrale Rolle bei der Zustandsüberwachung thermisch und mechanisch beanspruchter Systeme wie Verbrennungsmotoren und Industrieanlagen. Unter hohen Belastungen werden dabei metallische Spurenelemente aus Komponenten freigesetzt und in das Öl eingetragen. Vor diesem Hintergrund soll die Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) zur Elementanalyse und Zustandsüberwachung eingesetzt und entsprechend an einem Labordemonstrator charakterisiert werden.

Die experimentelle Anordnung umfasst einen gepulsten Nd:YAG-Laser (532 nm), ein bildverstärkte iCCD-Kamera und feinauflösendes Spektrometer und einen Probenhalter für ölfiltrierte Feststoffproben. Durch die fokussierte Laseranregung wird ein Plasma erzeugt, dessen Emission spektral analysiert wird, um die im Öl enthaltenen Elemente zu identifizieren und zu quantifizieren. Im Fokus stehen dabei insbesondere die Elemente Silizium (Si), Kupfer (Cu), Blei (Pb) und Titan (Ti), aufgrund ihrer Relevanz für typische Verschleißprozesse in maritimen Anwendungen.

Untersucht wurden zunächst die spektralen Signaturen und Signalintensitäten einzelner Elemente bei verschiedenen Konzentrationen, zur Erstellung von entsprechenden Kalibrierkurven zur späteren Quantifizierung und Trendanalyse. Die momentane Arbeit fokussiert sich auf der Bestimmung der Nachweisgrenzen sowie der minimal benötigten Laserenergie zur Plasmabildung. Darüber hinaus wird die Fähigkeit des Systems zur simultanen Mehrfachelementanalyse aus einer einzelnen Messung geprüft. Diese Untersuchungen sind unmittelbar mit der Effizienz, Anwendbarkeit und industriellen Integration des Verfahrens verknüpft.

Modelling Thermo-Visco-Elastic Behaviour of Polymer Materials based on Relaxation Models

F.Hille, S. Enders, T.Böhlke, KIT, Karlsruhe, Deutschland

Polymer materials are increasingly being used in engineering applications due to their excellent attributes suited for lightweight engineering. To model their thermo-mechanical behaviour it is crucial to sufficiently capture relaxation effects in mechanical as well as calorical quantities [1]. Ensuring thermodynamical consistency, i.e. being in compliance with the second law of thermodynamics, is a non-trivial matter for these effects. A common approach to prevent possible shortcomings in modelling relaxation phenomena is to extend the variable space by additional non-equilibrium fluxes, such as the heat flux or the viscous stress tensor, which are relevant for dissipation effects [2].

In this work we present an introductory study on the influence of nonlinearities within viscoelastic material modelling. Firstly, we provide an overview of existing thermodynamical frameworks for linear viscoelastic materials based on a Maxwell-type relaxation equation. A physical nonlinear generalisation will then be given with special emphasis on the distinction between energetic and dissipative nonlinearities. As an exemplary energetic nonlinearity the Sanchez-Lacombe equation of state [4] is introduced to relate the material behaviour to characteristic polymeric material parameters. Subsequently, a comparison with the fully linear case will be investigated for special loading conditions using the concept of isochronous curves [5].

References

- [1] Kehrer, L., Keursten, J., Hirschberg, V. and Böhlke, T., Dynamic mechanical analysis of PA 6 under hydrothermal influences and viscoelastic material modeling. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2023.
- [2] Jou, D., Lebon, G. and Casas-Vázquez, J., *Extended Irreversible Thermodynamics*. Springer Netherlands, 2010.
- [3] Silhavy, M., *The Mechanics and Thermodynamics of Continuous Media*. Springer Berlin, Heidelberg, 1997.
- [4] Sanchez, I. C. and Lacombe, R. H., An elementary molecular theory of classical fluids. *Pure fluids. The Journal of Physical Chemistry*, 1976
- [5] Brinson, H. and Brinson, L., *Polymer engineering science and viscoelasticity: An introduction*. Springer New York, 2015

MOGA-EOS: Ein universelles Toolkit zur Parameteroptimierung von Zustandsgleichungen

Marcel Felix Schneegans, Erwin Knöbel, Cornelia Breitzkopf, Andreas Jäger

Technische Universität Dresden, Institut für Energietechnik

Zustandsgleichungen (EOS) finden vielseitige Anwendung in thermodynamischen Problemstellungen, beispielsweise für die Korrelation und als Vergleichswert experimenteller Ergebnisse und zur Optimierung von Prozessen der Verfahrens-, Energie- oder Kältetechnik. Die dazu notwendige Parametrierung von EOS und Mischungsregeln erfordert jedoch ein hohes Maß an Expertise und Erfahrung im Umgang mit Programmen zur Berechnung von Zustandsgrößen wie z.B. *TREND*, *CoolProp*, *REFPROP* oder *Clapeyron*.

Das im Rahmen des DFG-Verbundprojekts *FOR 5595 Archimedes* entwickelte Toolkit *MOGA-EOS* erlaubt die benutzerfreundliche, hoch-individualisierbare, resiliente und Open-Source-basierte Parameteroptimierung diverser Reinstoff-EOS (bspw. Multi-Parameter, SRK, PR, LKP, LKP-SJT oder PCP-SAFT) und Mischungsregeln (bspw. Multifluid-Gemischmodell, UNIFAC und andere Mischungsregeln der zuvor erwähnten Reinstoff-EOS).

Mit *MOGA-EOS* wird das Optimierungsprogramm *Dakota* mit einem wählbaren Programm zur parallelisierbaren Berechnung von Zustandsgrößen (*TREND*, *Clapeyron*) kombiniert. Dieses Framework erlaubt die individuelle Auswahl und Anpassung der mit *Dakota* verwendeten Optimierungsalgorithmen (bspw. *Colliny-Pattern-Search*, *COBYLA* oder generative Algorithmen) und deren Kombinationen. Die Parameter der Modelle können an alle verfügbaren experimentellen oder simulierten Daten, wie z.B. Dichte-, Gas-Flüssig-Gleichgewichts-, Schallgeschwindigkeits- oder Wärmekapazitätsdaten angepasst werden.



Funded by



Deutsche
Forschungsgemeinschaft

German Research Foundation

Bestimmung der speicherbaren Energie für Polymerblends

J. Jaske, S. Enders, *Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe / Germany*

Polymerblends neigen häufig zur Entmischung. In Abwesenheit von Scherung lässt sich diese beispielsweise mithilfe der Lattice-Fluid-Theorie von Sanchez und Lacombe (SL EOS) [1] beschreiben. Die Scherung kann die Entmischungslücke – je nach rheologischen Eigenschaften – vergrößern oder verkleinern. Der Einfluss von Scherung auf das Phasenverhalten lässt sich theoretisch mit dem Modell von Ver Strate und Philippoff [2] beschreiben, das die Gibbs'sche Mischungsenergie um die während der Strömung gespeicherte Energie ergänzt. Dieses Konzept wurde von Horst und Wolf [3] sowie von Soontaranun et al. [4] für Modellrechnungen aufgegriffen. Während Horst und Wolf [3] inkompressible Mischungen mittels der Flory-Huggins Theorie betrachteten, untersuchten Soontaranun et al. [4] kompressible Mischungen, wobei die Kopplung der beiden Energien thermodynamisch nicht konsistent erfolgte. Aufbauend auf diesen Ansätzen wurde eine konsistente Beschreibung der Gibbs-Energie unter Scherung entwickelt. Die Gibbs-Energie im Ruhezustand wird mithilfe der SL EOS und die gespeicherte Energie durch experimentell zugängliche rheologische Parameter beschrieben. Das Modell ermöglicht die Vorhersage des scherratenabhängigen Phasenverhaltens zweier Polymerblends: Styrol-Acrylnitril-Copolymer mit Poly(methylmethacrylat) [5] sowie Poly(vinylmethylether) mit Polystyrol [6]. Die Vorsage gelang auf Basis eines binären temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameters im Ruhezustand. Ein wesentlicher Vorteil des neuen Ansatzes besteht darin, dass die rheologische Charakterisierung entweder durch Rotationsexperimente oder durch Schwingungsexperimente erfolgen kann. Weiterhin wird der Einfluss der Polydispersität auf das scherinduzierte Mischungsverhalten diskutiert.

[1] I. Sanchez, R. Lacombe, J. Phys. Chem. 80 (1976) 2352.

[2] G. Ver Strate, W. Philippoff, J. Polym. Sci. 12 (1974) 267.

[3] R. Horst, B.A. Wolf, Macromolecules 25 (1992) 5291.

[4] W. Soontaranun, J. Higgins, T.D. Papathanasiou, Fluid Ph. Equilib. 121 (1996) 273.

[5] H.W. Kammer, C. Kummerloewe, J. Kressler, J. Melior, Polymer 32 (1991) 1488.

[6] K.A. Mazich, S. H. Carr, J. Appl. Phys. 54 (1983) 5511.

Chemische Wasserstoffspeicherung mithilfe von flüssigen organischen Stoffen

- Stoffdatenmodellierung und Herausforderungen

Sven Pohl¹, Choo See¹, Moritz Langer¹, Miriam Weiss¹, Philipp Morsch¹, Andreas Peschel^{1,2}

¹Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für nachhaltige Wasserstoffwirtschaft (INW), Jülich, Germany

²RWTH Aachen University, Aachener Verfahrenstechnik, Aachen/Germany

Der Übergang zu einer CO₂-neutralen Energiewirtschaft ist in hohem Maße von der Erzeugung von grünem Wasserstoff aus erneuerbaren Energiequellen abhängig. Die erfolgreiche Umsetzung der Transformation wird durch chemische Speicherkonzepte mit hoher Energiedichte entscheidend beeinflusst. Neben der Synthetisierung von CO₂- oder N₂-basierten Stoffen wie Methanol, Dimethylether und Ammoniak, erweist sich die Speicherung von Wasserstoff in organischen Trägermolekülen als besonders vielversprechend. In diesem Kontext hat sich Benzyltoluol (H0-BT) als ein besonders geeigneter Vertreter herausgestellt.¹ Die Hydrierung von H0-BT zu perhydrierten Form (H12-BT) erfolgt als exotherme Reaktion unter erhöhtem Druck und hoher Temperatur, während die Dehydrierung als endothermer Prozess bei vergleichbaren Temperaturen, jedoch reduziertem Druck, durchgeführt wird.^{2,3} Für die modellbasierte Beschreibung dieser Prozesse ist die Verfügbarkeit zuverlässiger thermodynamischer Modelle von zentraler Bedeutung, da sie eine präzise Abbildung der Stoffeigenschaften in prozesssimulativen Anwendungen ermöglicht. Besonders für die Auslegung und Optimierung von Hydrierungs- und Dehydrierungsprozessen sowie Trennprozessen ist die Verwendung eines adäquaten Stoffdatenmodells unerlässlich. In dieser Arbeit wird die thermodynamische Modellierung von H0-BT und H12-BT mittels Zustandsgleichungen vorgestellt; zugleich wird der Bedarf an weiterführenden experimentellen Studien aufgezeigt. Zudem erfolgt eine Analyse des chemischen Gleichgewichts der Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen in Abhängigkeit von Prozessparametern wie Temperatur und Druck. Auf dieser Grundlage lassen sich zentrale Einflussfaktoren ableiten und potenzielle Herausforderungen für zukünftige Anwendungen benennen.

¹Rüde, T., Lu, Y., Anschütz, L., Blasius, M., Wolf, M., Preuster, P., Wasserscheid, P. and Geißelbrecht, M. (2023), *Energy Technol.*, 11: 2201366. <https://doi.org/10.1002/ente.202201366>

²Bong, B., Mebrahtu, C., Jurado, D., Bösmann, A., Wasserscheid, P. and Palkovits, R. (2024) *ACS Engineering Au* 2024 4 (3), 359-367. <https://10.1021/acsengineeringau.4c00003>

³Ellert, A., Schmacks, M., Braun, M. J., Piccirilli, L., Janssens, T. V. W., Wasserscheid, P. and Schühle, P. (2025) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 64 (7), 3714-3727. <https://10.1021/acs.iecr.4c04254>

Einfluss von Weichmachern auf die Stabilität Nifedipin-basierter amorpher Feststoffdispersionen

Alexander Strangmann, Adriana Sklorz und Gabriele Sadowski

TU Dortmund, Lehrstuhl für Thermodynamik, 44227 Dortmund

Die meisten neu entwickelten Wirkstoffe (APIs) zeigen eine sehr schlechte Wasserlöslichkeit und damit Bioverfügbarkeit in ihrer kristallinen Form. Eine Strategie um dieses Problem zu umgehen sind amorphe Feststoffdispersionen (ASDs), bei denen das API in einer Polymermatrix gelöst vorliegt. ASDs liegen allerdings in der Regel übersättigt vor, was eine Rekristallisation des APIs zur Folge hat. Die Rekristallisationskinetik ist dabei abhängig von den Lagerbedingungen der ASD, z.B. von der relativen Feuchte. Eine Strategie um das Eindringen von Wasser zu begrenzen, ist das Auftragen eines schützenden *Coatings*, also einer weiteren Polymerschicht, auf die ASD. Zum Erstellen eines gleichmäßigen *Coatings* werden in der Regel Weichmacher beigemischt. In der industriellen Anwendung wurde nun beobachtet, dass diese die Stabilität der ASD negativ beeinflussen können.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der drei Weichmacher Polyethylenglycol, Triacetin und Capmul MCM auf die Kristallisationskinetik von ASDs aus Nifedipin und einem Cellulose-basiertem Polymer betrachtet. Hierzu wurden ASDs mit unterschiedlichen Massenanteilen des *Coating*-Weichmachers hergestellt, bei vier Lagerbedingungen aufbewahrt und in regelmäßigen Abständen mittels DSC untersucht.

Die Anwesenheit der Weichmacher erhöhte zwar die Löslichkeit des Nifedipin in der Polymermatrix, die ASD lag aber dennoch in einem übersättigten Zustand vor, womit die Triebkraft der Rekristallisation erhalten blieb. Weiterhin verringerten die Weichmacher vor allem die Viskosität und die Glasübergangstemperatur der ASDs, wodurch die kinetische Stabilisierung der Formulierungen abnahm.

Insgesamt wurde beobachtet, dass die Anwesenheit von Weichmachern zu einer beschleunigten Rekristallisation des Nifedipin im Vergleich zu analogen ASDs ohne Weichmacher führte.

Influence of non-ideal boundary conditions on Rayleigh-Bénard convection in molten salt at elevated temperatures

Clemens Naumann, Panxin Li, Mohammad Sharifi Ghazijahani, Christian Resagk, Christian Cierpka, Christian Karcher

Institut für Thermo- und Fluidodynamik, Technische Universität Ilmenau

Molten salts have the potential to be used as storage media in thermal energy storage (TES) systems, such as Carnot batteries. However, to operate such systems in an efficient way, it is important to understand possible occurring flow phenomena that may have an influence on the storage efficiency. For that, a Rayleigh-Bénard convection (RBC) experiment with molten salt was set up to investigate flow structures under the effect of thermal radiation by optical velocity field measurements with Particle Image Velocimetry. In theory, ideal RBC assumes a fluid confinement with adiabatic side walls, that is heated from below and cooled from above. By that, the system develops a thermally driven convective flow, where the main influencing parameter is the Rayleigh number Ra as the measure of the thermal driving force. However, one of the main challenges of RBC in molten salt at elevated temperatures of 200 to 400 °C is the thermal insulation of the side walls, while still providing optical access for the measurement techniques. Initial investigations showed that even reduced heat losses to the surrounding, improved by counter-heating devices, have significant impact on the observed flow structures, shown in Figure 1.

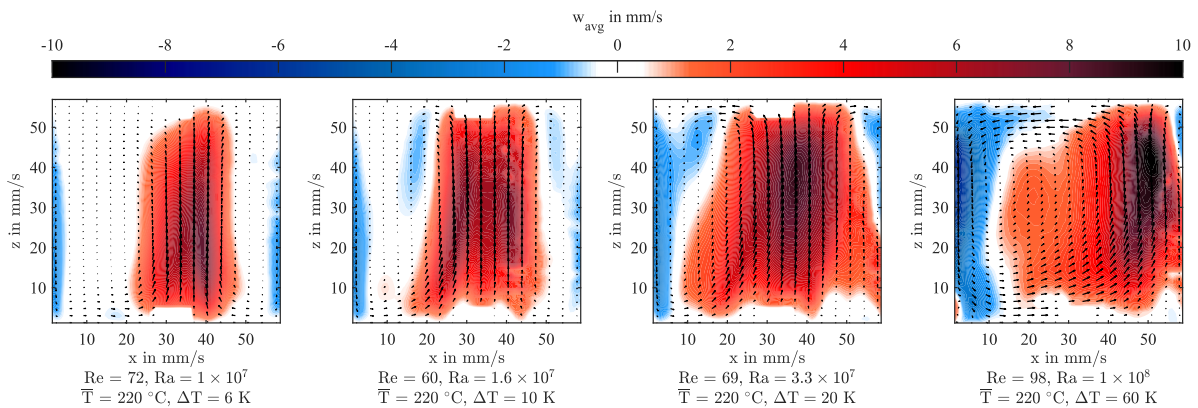


Figure 1: Time-averaged velocity field of Rayleigh-Bénard convection in molten salt at different Rayleigh numbers. At lower Ra , an upwards-moving plume is visible in the center, while the typical large-scale circulation appears at higher Ra .

The final poster will describe the experimental setup, including the results of optical flow measurements at different mean temperatures and different Ra . Finally, conclusions for real-scale TES will be drawn regarding the observed phenomena.

Experimental investigation of the dynamics of latent thermal energy storage systems based on macro-encapsulated alkanes

Manisha Kabi¹, Jonas Hesse², Markus Richter², Stephan Kabelac², Michael

Fischlschweiger¹

*¹Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Energieeffiziente Stoffbehandlung,
Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik, Technische Universität
Clausthal*

²Institut für Thermodynamik, Leibniz Universität Hannover

The transition of energy sectors to environmentally friendly and more sustainable alternatives is a key current challenge [1]. This issue is being explored through an interdisciplinary and transdisciplinary approach within the framework of the Lower Saxony research network “TEN.efzn”. A primary focus is on studying the interaction between high-temperature heat pumps coupled with latent heat storage systems within the temperature range of 70 to 200°C. Phase change material (PCM)-based latent heat storage systems are particularly significant in this context, because they principally allow for controlled heat charging and discharging, which can be tailored to the heat pump's needs [2]. This work investigates the charging and discharging dynamics of an alkane-based thermal storage system, focusing on different temperature levels and volume flows. The requirements are defined and examined based on the reality of the heat pump. To achieve this, a thermal storage test bench was developed using metallically encapsulated alkane PCMs. This setup allows for analysis of the charging and discharging behaviors under different heat pump conditions, utilizing appropriate measurement technology and sensors. The PCM modules were produced using steel shells and filling methods in the laboratory. Specifically, the newly manufactured PCM modules based on hexatriacontane are used in the study to examine their storage capacities and the dynamics of charging and discharging within the temperature range of 70° to 90°, and to evaluate how they meet the requirements of the heat pump in that range.

[1] Weber, S. A., Fischlschweiger, M., Volta, D., & Geisler, J. (2025). Scientific Reports, 15(1), 29789.

[2] Singer, M., Fischlschweiger, M., & Zeiner, T. (2023). Energies, 16(2), 957.

Modellierung der Kristallisation von Li_2SiO_3 mit irreversibler Thermodynamik

Wojciech Kulozik, Sanchita Chakrabarty, Michael Fischlschweiger

*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Energieeffiziente Stoffbehandlung,
Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik, Technische Universität
Clausthal*

Maßgeschneiderte künstliche Mineralien (EnAMs) sind bedeutend im Kontext der Rückgewinnung von Lithium aus Abfallströmen und insbesondere im Rahmen des Recyclings von Li-Ionen-Batterien [1]. In den Recyclingverfahren werden kritische Elemente durch gezielte Schlackenmodifikation in spezifischen Phasen gebunden und nach gerichteter Erstarrung in Form von EnAMs aus der Schlacke rückgewonnen. In dieser Arbeit wird ein Modell zur Berechnung der Kristallisation von Li_2SiO_3 aus dem oxidischen Schlackenteilsystem Li_2O – SiO_2 vorgestellt, das auf Basis irreversibler Thermodynamik entwickelt wurde [2]. Die mit Hilfe des thermodynamischen Extremalprinzips (TEP) [3] systematisch erarbeiteten Evolutionsgleichungen zur Beschreibung der Kristallisationskinetik werden gezeigt. Es wurde ein 1D-Modell entwickelt und numerisch implementiert, das die Evolutionsgleichungen gekoppelt mit der Wärmeleitungsgleichung unter Berücksichtigung des Einflusses von inhomogenen, zeitlich veränderlichen Temperaturfeldern löst. Damit wird die zeitliche und eindimensionale Kristallitentwicklung unter Berücksichtigung der Kristallisationswärme am bewegten Interface berechnet. Die benötigten Gibbs-Energien der vorliegenden Phasen wurden über thermodynamisch basierte Materialmodelle im CALPHAD-Framework bestimmt und gekoppelt. Die Transportgrößen, Diffusionskoeffizienten und Interfacemobilitäten wurden aus eigenen experimentellen Daten sowie Literaturdaten ermittelt. Als Ergebnis werden die Erstarrungspfade des Lithium-Metasilikats in Abhängigkeit von Anfangszusammensetzung, Anfangstemperatur und Abkühlrate gezeigt. Zudem wird gezeigt, wie die Lithiumausbeute und die erwünschte Mineralphase für die weitere Aufbereitung der EnAMs optimiert werden können.

[1] Li, H., Qiu, H., Schirmer, T., Goldmann, D., & Fischlschweiger, M. (2022). ACS ES&T Engineering, 2(10), 1883-1895.

[2] Chakrabarty, S., Li, H., Schirmer, T., Hampel, S., Fittschen, U. E. A., & Fischlschweiger, M. (2024). Scripta Materialia, 242, 115922.

[3] Fischer, F. D., Svoboda, J., & Petryk, H. (2014). Acta materialia, 67, 1-20.

Hochauflösende kristallisationsbasierte präparative Fraktionierung von Low-Density Polyethylen

*Fabian Schnitzer, William Felipe Chaverra Ordonez, Thore Pohl, Michael
Fischlschweiger*

*Lehrstuhl für Technische Thermodynamik und Energieeffiziente Stoffbehandlung,
Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik, Technische Universität
Clausthal*

Zur Aufklärung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polymeren ist die Verknüpfung zwischen der Architektur einer makromolekularen Spezies und den makroskopischen Eigenschaften dieser von essentieller Bedeutung [1]. Die Herausforderung dabei ist, dass Polymere, aufgrund ihrer Synthese, Verteilungen in deren molekularer Architektur (z.B. Molmasse und Verzweigungsgrad) zeigen und dadurch die makroskopischen Eigenschaften einer entsprechenden Verteilung und nicht einer makromolekularen Spezies direkt zugeordnet werden können. Polyethylen ist einer der bedeutendsten Commodity-Plastics und wird von der Verpackungsindustrie (Low-Density-Polyethylen) bis hin zu Hochleistungsanwendungen im Konstruktionsbereich (High-Density-Polyethylen) eingesetzt. Low-Density Polyethylen zeigt komplexe Verteilungen in Bezug auf Molmasse und Lang- und Kurzkettenverzweigungen. Um die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Low-Density Polyethylen weiter aufzuklären, ist es notwendig, das Polymer in Bezug auf Molmasse und Verzweigung möglichst hochauflösend präparativ aufzutrennen und die dabei generierten makromolekularen Spezies in Bezug auf deren Eigenschaften zu untersuchen. In dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, teilautomatisiert und hochauflösend in Bezug auf Verzweigung, Low-Density-Polyethylen-Fractionen zu generieren, die einer vordefinierten Molekülarchitektur entsprechen. Methodisch wurde dazu die analytische Kreuzchromatographie mit präparativer Hochdurchsatz-Kristallisationsbasierter-Fraktionierung gekoppelt. Die Methode wurde auf zwei unterschiedliche Low-Density-Polyethylene angewandt und dabei wurden die Qualität der Trennung sowie auch die Reproduzierbarkeit der maßgeschneiderten molekularen Spezies untersucht.

[1] Fan, Z., Zimmermann, J., Ciacchi, L. C., & Fischlschweiger, M. (2024). ACS Macro Letters, 13(8), 1043-1049.

Instationäres Verhalten und Wärmeverluste in sensiblen thermischen Energiespeichern mit flüssigen Speichermedien

H. Ribitza¹, C. Naumann¹, S. Schmeing², B. Atakan², C. Cierpka¹

1: Technische Universität Ilmenau, 2: Universität Duisburg-Essen

Thermische Energiespeicher haben als Kernkomponente von Carnot-Batterien¹ das Potenzial zur großskaligen Energiespeicherung. Bei sensiblen Energiespeichern besteht die Möglichkeit, das geladene heiße und das entladene kalte Speicherfluid in zwei getrennten Tanks oder in einem einzelnen Tank zu speichern, sodass sich aufgrund der temperaturbedingten Dichteunterschiede eine thermische Schichtung aufbaut. Auch in ursprünglich nicht-geschichteten Speichern (Zwei-Tank-Systeme) entwickelt sich durch Wärmeabgabe an die Umgebung mit der Zeit eine Schichtung. Dadurch kommt es zu Wärmeleitung in der Wand, die Konvektion im Speicher antreibt. Diese wirkt sich negativ auf die Exergie aus. Da die Vorhersage der Exergie im Speicher einer Carnot-Batterie essentiell für deren Gesamtauslegung im SPP 2403 ist, soll ein Modell für das Systemverhalten in Abhängigkeit verschiedener Parameter (Wandstärke, Geometrie, Speichermedium, etc.) erarbeitet werden. In ersten Versuchen konnte z. Bsp. deutlich gezeigt werden, dass sich auch in ursprünglich nicht-geschichteten Speichern innerhalb kurzer Zeit eine Temperaturschichtung ausprägt (Abb. 1 links) und dass die Speicherwandstärke einen deutlichen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Exergieeffizienz Ψ hat (Abb. 1 rechts). Weitere Versuche mit Parametervariationen, sowie numerische Simulationen sollen die Grundlage für die instationäre Exergievorhersage von thermischen Speichern in Carnot-Batterien bilden.

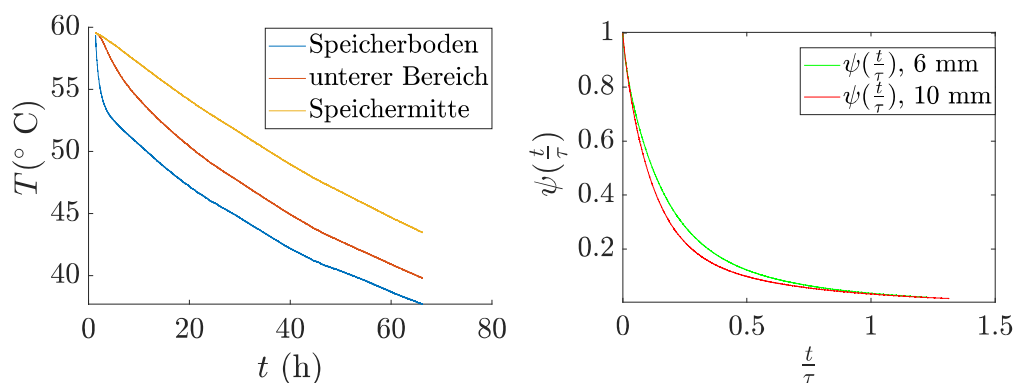


Abbildung 1: Links: Zeitlicher Temperaturverlauf an verschiedenen vertikalen Positionen in einem ursprünglich ungeschichteten Speicher mit Ausprägung einer thermischen Schichtung im Carnot-Batterie Labor der Uni Duisburg. **Rechts:** Verlauf der Exergieeffizienz Ψ für ein Schichtenspeichermodell der TU Ilmenau bei Wandstärken von 6 und 10 mm mit der auf die Speicherzeitkonstante τ bezogenen Zeit t .

¹ derzeit untersucht im DFG – SPP 2403 „Carnot Batteries“ (<https://www.uni-due.de/spp2403/>).