

Bericht für die Max-Buchner Forschungsstiftung

Kennziffer: 3560
Antragsteller: Jun.-Prof. Dr.-Ing. Kai Langenbach
Einrichtung: TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik
Adresse: TU Kaiserslautern
Lehrstuhl für Thermodynamik
Erwin-Schrödinger-Straße 44
67663 Kaiserslautern

Publikationen im Projekt (werden 2017 eingereicht):

- [A] A. Fröscher, K. Langenbach, E. von Harbou, H. Hasse, Fluid Phase Equilibr., in preparation.
[B] A. Fröscher, K. Langenbach, E. von Harbou, W. Thiel, H. Hasse, Chem. Eng. Sci., in preparation.

Thermodynamische Stoffdatenmodellierung für die Simulation der Herstellung von Wertstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen

1. Einführung

In der bioverfahrenstechnischen Herstellung von Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen sind fast immer Stoffe beteiligt, die sich durch hohe Molmassen, Verzweigungen und verschiedenste funktionelle Gruppen auszeichnen. Dies trifft in besonderem Maße zu, wenn nicht nur die Aufreinigung sondern auch die Synthese der Wertstoffe betrachtet wird. Viele der beteiligten Komponenten sind weiterhin experimentell schwierig zu erfassen, da sie erst aufwendig gereinigt werden müssen, bevor thermodynamische Messdaten erzeugt werden können. Um eine Auslegung, Simulation oder Optimierung der notwendigen Apparate durchführen zu können, sind diese Stoffdaten allerdings erforderlich.

Innerhalb dieses Projektes wurde deshalb die Associating Lattice Cluster Theory (ALCT) entwickelt, die auf der Lattice Cluster Theory [1,2] (LCT) sowie einer Gittervariante der Wertheimtheorie beruht [3-5]. Dabei dient die LCT dazu eventuell auftretende Verzweigungen zu berücksichtigen, während der Wertheim-Term es ermöglicht den Einfluss H-Brücken bildender Gruppen wiederzugeben. Die Kombination ermöglicht es Vorhersagen bezüglich des thermodynamischen Verhaltens durchzuführen [A].

Die Untersuchung wurde am Beispielsystem Ameisensäure (AS) + Ölsäure (ÖS) + Formylxystearinsäure (FSA) durchgeführt. Dabei wurde FSA durch sauer katalysierte Reaktion aus AS + ÖS in situ hergestellt. Es wurden experimentell chemische und thermodynamische Gleichgewichte im ternären System und am binären Rand AS + ÖS, sowie Mischungswärmen nur am binären Rand AS + ÖS gemessen oder es wurde auf bereits vorhandene Daten zurückgegriffen, wo möglich. Auf theoretischer Seite wurden Parameter an das binäre System AS + ÖS und das System Essigsäure + n-Dodekan angepasst. Diese Parameter konnten direkt auf das ternäre System übertragen werden und das vorliegende Flüssig-Flüssig Gleichgewicht in diesem System quantitativ vorhergesagt werden [A]. Auch eine Vorhersage des überlagerten chemischen und Flüssig-Flüssig Gleichgewichtes wurde im Einklang mit experimentellen Daten vorhergesagt [B].

2. Ergebnisse

Die entstandene Theorie ist ein Modell der freien Mischungsenthalpie, das sich additiv aus einem Term der LCT und einem Assoziationsterm (Assoc) zusammensetzt:

$$\Delta G_{ALCT} = \Delta G_{LCT} + \Delta G_{Assoc} \quad (1)$$

wobei ΔG die freie Mischungsenthalpie ist. Der Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie nach der LCT ist aus der Literatur [1,2] bekannt. Der Ausdruck für die Assoziation wurde im vorliegenden Projekt neu erarbeitet, da Ausdrücke aus der Literatur nicht für übertragbare Parameter geeignet sind [A]. Die ALCT hat pro assoziierendem Stoff, zwei Reinstoffparameter sowie pro Stoffpaarung drei binäre Parameter. Für nichtassoziierende Stoffe entfallen die beiden Reinstoffparameter und zwei binäre Parameter. Da sowohl die chemische Architektur, als auch die Anzahl und Art der assoziierenden Gruppen direkt Eingang in die Theorie finden [A] ist es prinzipiell möglich die Parameter zwischen zwei ähnlichen Stoffen zu übertragen. Dies wurde im vorliegenden Projekt für FSA durchgeführt, das nicht als Reinstoff erhältlich ist und damit auch nicht in binären Mischungen mit AS vermessen werden kann. Die Parameter für FSA wurden direkt von der ÖS bzw. vom System ÖS + AS übernommen und lediglich die chemische Architektur sowie die Anzahl und Art der Assoziationsgruppen angepasst. Die Reinstoffparameter für AS wurden von der Essigsäure übernommen, da in der Literatur [6] Flüssig-Flüssig Gleichgewichtsdaten zum System Essigsäure + n-Dodekan (vgl. Abbildung 1 für die Anpassungsergebnisse) vorhanden waren und auch zwischen AS und Essigsäure eine große chemische Ähnlichkeit besteht.

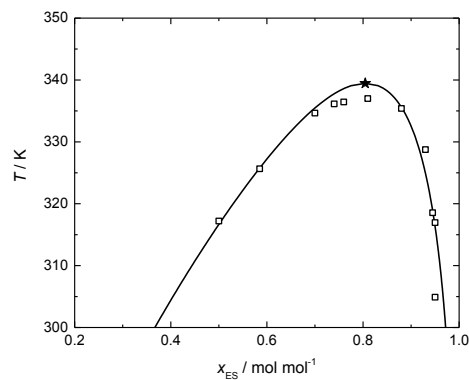


Abbildung 1: Temperatur des Flüssig-Flüssig Gleichgewichts von Essigsäure (ES) und n-Dodekan über den Molenbruch von Essigsäure. Experimentelle Daten [6] und ALCT [A].

Die verbleibenden Reinstoffparameter der ÖS wurden zusammen mit den binären Parametern zwischen AS und ÖS an Flüssig-Flüssig Gleichgewichte aus Vorarbeiten und im Rahmen des Projekts gemessene Mischungswärmen angepasst (vgl. Abbildung 2) [A]. Für das binäre Randsystem ÖS + FSA wurde angenommen, dass die Austauschwechselwirkung zwischen Segmenten der verschiedenen Komponenten null ist, also Segmente beider Komponenten dispersiv ähnlich wechselwirken wie Segmente gleicher Komponenten. Die Ergebnisse der Vorhersage sind zusammen mit den experimentellen Ergebnissen aus Vorarbeiten in Abbildung 3 dargestellt.

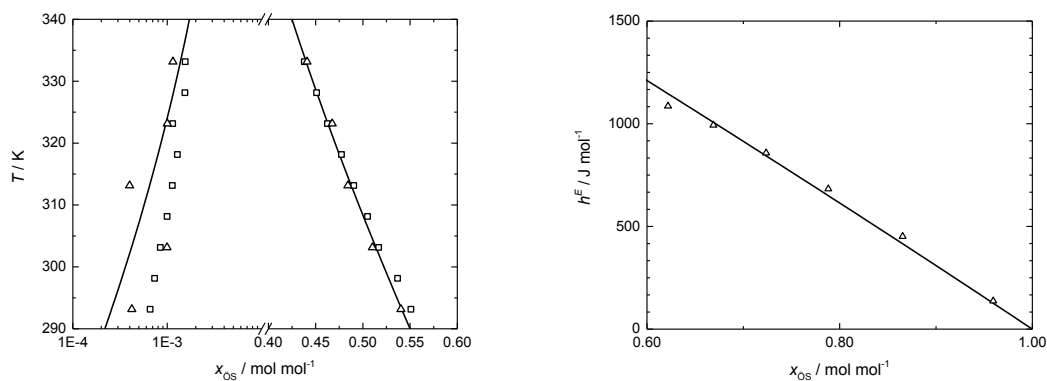


Abbildung 2: Links: Temperatur des Flüssig-Flüssig Gleichgewichtes von Ölsäure mit Ameisensäure über dem Molenbruch von Ölsäure aus Experimenten [A] (Symbole) und Theorie (Linie) [A]; rechts:

Mischungswäre im gleichen Binärsystem über dem Molenbruch von Ölsäure aus Experiment [A] (Symbole) und Theorie [A] Linie.

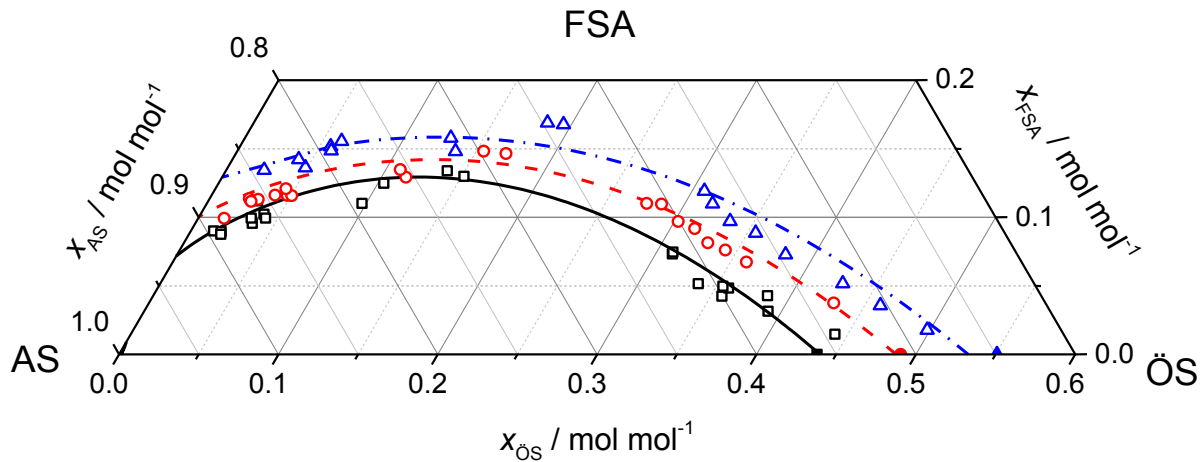


Abbildung 3: Experimentelle [A] und theoretische Binodalen [A] im Flüssig-Flüssig Gleichgewicht für das System AS + OS + FSA bei $T = 60^{\circ}\text{C}$ (Dreiecke und durchgezogene Linien, schwarz), 40°C (Kreise und gestrichelte Linien, rot) und 23°C (Dreiecke und strickpunktete Linien, blau).

3. Zusammenfassung & Ausblick

Die gängigen Methoden um Vorhersagen der thermodynamischen Stoffdaten vorzunehmen sind Gruppenbeitragsmethoden. Diese existieren sowohl für Modelle der freien Exzessenthalpie, als auch für Zustandsgleichungen. Beide Methoden können nur bedingt bei Polymeren eingesetzt werden. Die entwickelte Methode hat gegenüber diesen Methoden verschiedene Vorteile. Zum einen kann sie Verzweigungen und H-Brücken bildende funktionale Gruppen direkt aus der Theorie heraus berücksichtigen. Zum anderen ist es mit ihr auch möglich Stoffe mit sehr hohen Molmassen zu beschreiben. Am Beispiel des Systems Ameisensäure + Ölsäure + Formylxystearinsäure wurde in diesem Projekt die hohe Vorhersagekraft dieser neuen Methode gezeigt. Dabei konnte das Flüssig-Flüssig Gleichgewicht des ternären Systems allein auf Grund der Kenntnis eines seiner binären Ränder und der chemischen Architektur des dritten beteiligten Stoffes quantitativ vorhergesagt werden. Die neue Methode kann die Planung, das Design und die Optimierung von Reaktions- und Trennapparaten zur Herstellung von Wertstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen erheblich verbessern, da sie es erlaubt auch nicht rein erhältliche Komponenten unter Zuhilfenahme von einfachen Annahmen zu beschreiben. Damit könnte zum einen der experimentelle Aufwand erheblich reduziert werden und zum anderen überhaupt erst die Möglichkeit einer quantitativ zuverlässigen thermodynamischen Beschreibung von solchen Systemen ermöglicht werden.

Literatur

- [1] K.F. Freed, J. Phys. A 18 (1985) 871-7.
- [2] K. Langenbach, D. Browarzik, J. Sailer, S. Enders, Fluid Phase Equilibr. 362 (2014) 196-212.
- [3] M.S. Wertheim, J. Stat. Phys. 35 (1984) 19-34 & 35-47.
- [4] S. Enders, K. Langenbach, P. Schrader, T. Zeiner, Polymers 4 (2012) 72-115.
- [5] A. Kulaguin-Chicaroux, T. Zeiner, Fluid Phase Equilibr. 362 (2014) 1-10.
- [6] K. Zieborak, K. Olszewski, Bull. Acad. Pol. Sci. Chim. 6 (1958) 115-121.