

## **Abschlussbericht für Max-Buchner-Forschungsstipendium**

**Antragsteller:** Prof. Dr.-Ing. Jakob Burger

**Kennziffer:** 3602

**Titel:** Entwicklung von Shortcut-Apparatemodellen für den  
konzeptionellen Verfahrensentwurf in Vielkomponentenmischungen

**Datum (Bericht):** 27.09.2018

### **Einleitung**

Beim Verfahrensentwurf in der Prozessindustrie treten sehr oft Vielkomponentensysteme auf, für die nur für einen Teil der Komponenten gute thermodynamische Modelle zur Verfügung stehen. Gerade in petrochemischen sowie biotechnologischen Prozessen bestehen Stoffströme oft aus weit über hundert Komponenten, von denen einige unbekannt sind und die überwiegende Zahl der Komponenten nicht quantifizierbar ist.

Im Gegensatz dazu stehen Simulationswerkzeuge für den konzeptionellen Entwurf, z.B. [1-4], die nur eine begrenzte Anzahl von Komponenten zulassen [3-5]. Selbst wenn die Modellierung von hunderten Komponenten in den Simulationswerkzeugen möglich wäre, verbliebe nach wie vor das Problem, die komplexen Gemische zu erfassen und die physiko-chemischen Stoffdatenparameter zu ermitteln.

Ein gängiger Ansatz, um viele und/oder unbekannte Komponenten in der physiko-chemischen Stoffdatenmodellierung zu berücksichtigen, ist es, Pseudokomponenten einzuführen [6,7]. Dabei wird die Anzahl der Komponenten ausgehend vom bekannten Untersystem um mindestens eine Komponente erhöht. In dieser Arbeit wird ein anderer Ansatz verfolgt: ein Störungsansatz. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die zu modellierende Mischung aus einem Untersystem bestehend aus bekannten Komponenten und weiteren unbekannt Komponenten zusammensetzt. Für das Untersystem bekannter Komponenten steht ein gutes physiko-chemisches Stoffdatenmodell zur Verfügung. In dieses Modell werden generische Störungsansätze eingeführt, um den Einfluss der unbekannt Komponenten abzubilden.

## Störungsansätze

Mischungen werden als aus zwei Teilen bestehend beschrieben: bekannte Komponenten und unbekannte Komponenten. Es wird angenommen, dass die Massenanteile aller bekannten Komponenten in der Mischung bekannt sind. Lässt sich die Aktivität  $a_i$  einer bekannten Komponente in der Mischung beschreiben, so lässt sich ihr Verhalten in Prozessen beschreiben. Es wird für Flüssigkeiten folgender Ansatz gewählt:

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i$$

Der Molanteil  $x_i$  entspricht dem Molanteil der Komponente  $i$  innerhalb des bekannten Untersystems (gekennzeichnet durch eine Tilde), korrigiert (=gestört) durch eine Verdünnung durch die unbekannt Komponenten:

$$x_i = \tilde{x}_i (1 - c)$$

Für den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  gilt ähnliches,

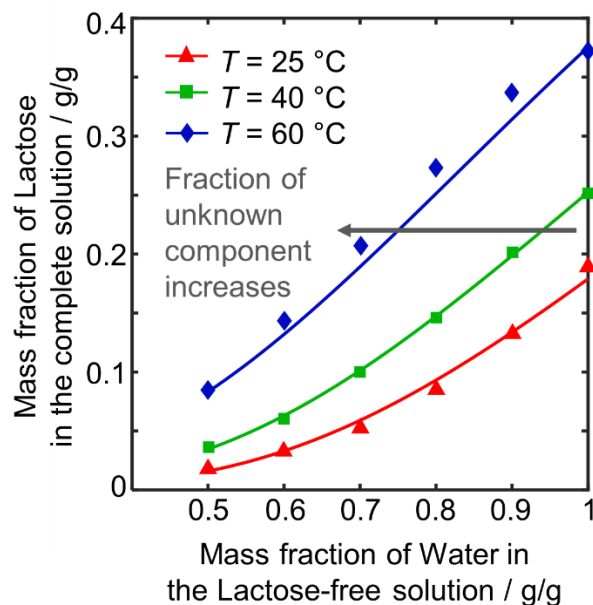
$$\gamma_i = \tilde{\gamma}_i \cdot \gamma_i^p$$

allerdings ist der Störung  $\gamma_i^p$  von den Wechselwirkungen zwischen unbekannt und bekannten Komponenten geprägt. Hierbei wurden im Rahmen der Arbeit empirische Terme in folgender Form abgeleitet.

$$\gamma_i^p = \gamma_i^p(c, A_1, A_2, \dots)$$

Die rot gekennzeichneten Variablen sind Parameter des Störungsansatzes, die an wenige experimentelle Daten der Gesamtmischung angepasst werden können, typischerweise an Phasengleichgewichte aus denen sich die Aktivitäten leicht ermitteln lassen. Als Beispiel dient die Modellierung der Löslichkeit von Laktose in einer wässrigen Lösung mit unbekannt Komponenten. Die Ergebnisse werden anhand Abbildung 1 diskutiert. Ganz rechts sind für drei Temperaturen Messwerte für die Löslichkeit von Laktose in reinem Wasser dargestellt. Für reines Wasser als Lösungsmittel steht ein UNIQUAC  $g^E$ -Modell zur Verfügung (Startpunkt der Linien am rechten Rand). Durch Zugabe einer unbekannt Komponente in die Lösung sinkt die Löslichkeit stark ab. Zur Abbildung dieses Effekts wird das oben beschriebene Störungsmodell mit insgesamt 3 Parametern an zwei experimentelle Punkte bei 0,5 g/g Wasser im laktosefreien Lösungsmittel angepasst. Auch die Experimente bei anderen Konzentrationen /

Temperaturen werden gut vom Störungsansatz beschrieben. Obwohl die Flüssigphase aus mindestens 3 Komponenten besteht, handelt es sich um ein rein binäres Modell (Wasser-Laktose), das durch Störungsterme beeinflusst wird.

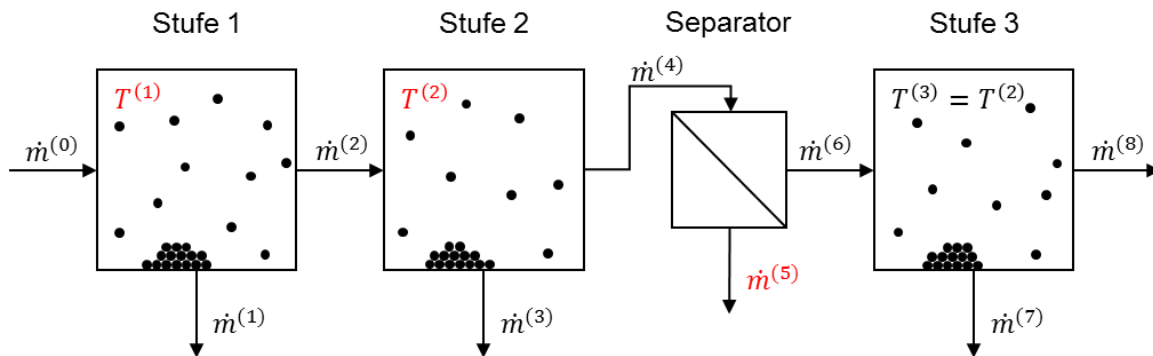


**Abbildung 1:** Löslichkeit von Laktose in Abhängigkeit des Wassermassenanteils im Lösungsmittel.

### Einsatz in (Shortcut-)Apparatemodellen

Die thermodynamischen Modelle können im Grundsatz in jeder Art von Apparatemodellierung Einsatz finden. Dies wird an einem kurzen Prozessbeispiel verdeutlicht: der mehrstufigen Kristallisation von Laktose aus wässriger Lösung, vgl. Abbildung 2. Die Mischung aus Laktose, Wasser und unbekanntem Komponenten, für die im vorigen Abschnitt ein Modell präsentiert wurde, wird als Prozesszulauf verwendet. Beim Apparatemodell wird als Shortcut angenommen, dass die ausströmende Mutterlauge gesättigt ist. Die Temperatur kann vorgegeben werden. Der Separator trennt in einem perfekten Trennschnitt eine vorgegebene Menge Wasser ab. Die Kristallausbeute lässt sich leicht aus der Materialbilanz ermitteln. Die Tabelle 1 zeigt die Massenanteile von Wasser und Laktose sowie Gesamtmassenströme aller Verfahrensströme. Verglichen wird der Fall, in dem ein rein binärer Zulauf aus Laktose und Wasser zugeführt wird, mit dem Fall, in dem zusätzlich noch unbekannte

Komponenten mitbeteiligt sind. Das Beispiel zeigt, dass der entwickelte Störungsansatz in der Prozesssimulation zum Einsatz kommen kann.



**Abbildung 2:** Fließbild Prozessbeispiel Mehrstufige Kristallisation

Zulauf: Lactose und Wasser									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$T / ^\circ\text{C}$	60	40	40	25	25	25	25	25	25
$\dot{m}^{(x)} / \text{g/min}$	140,00	6,23	133,77	11,96	121,80	30,00	91,80	6,54	85,26
$x_{\text{Wasser}}^{(x)} / \text{g/g}$	0,71	0,00	0,75	0,00	0,82	1,00	0,76	0,00	0,82
$x_{\text{Lactose}}^{(x)} / \text{g/g}$	0,29	1,00	0,25	1,00	0,18	0,00	0,24	1,00	0,18
Zulauf: Lactose, Wasser und Unbekannte									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$T / ^\circ\text{C}$	60	40	40	25	25	25	25	25	25
$\dot{m}^{(x)} / \text{g/min}$	165,00	18,37	146,63	8,78	137,85	30,00	107,85	5,61	102,24
$x_{\text{Wasser}}^{(x)} / \text{g/g}$	0,61	0,00	0,68	0,00	0,73	1,00	0,65	0,00	0,68
$x_{\text{Lactose}}^{(x)} / \text{g/g}$	0,24	1,00	0,015	1,00	0,09	0,00	0,12	1,00	0,07

**Tabelle 1:** Stromleiste des Verfahrens aus Abbildung 2.

## **Miteinsatz, Ausblick, Veröffentlichung der Ergebnisse**

Mit den Mitteln wurde die Einbindung einer externen Doktorandin in die Arbeitsgruppe finanziert. Durch die Anschubfinanzierung konnte erfolgreich die weitere Bearbeitung im Rahmen eines EU-Projekts beantragt werden, aus der die Doktorandin weiterfinanziert wurde. Weitere Projekte, inklusive Industriekooperationen, zum Ausbau der Arbeiten sind angedacht.

Die Arbeiten wurden/werden im Rahmen von zwei ProcessNet-Konferenzen vorgestellt:

- ProcessNet Jahrestagung 2018, Aachen, 10. – 13. September 2018. Posterbeitrag: E. Baumeister, J. Burger: Comparison of two approaches to model unknown components in poorly specified mixtures.
- Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgemeinschaft "Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik", Köln, 12. – 13. November 2018. Vortrag: E. Baumeister, J. Burger: A novel perturbation approach to model unknown components in poorly specified mixtures.

Darüber hinaus ist eine Veröffentlichung der Arbeiten in einem internationalen Journal mit Peer-Review geplant.

## **Literatur**

- [1] K. Kraemer, A. Harwardt, M. Skiborowski et al., Chem. Eng. Res. Des. 2011, 89 (8), 1168–1189.
- [2] G. Liu, M. Jobson, R. Smith, O. M. Wahnschafft, Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 3908-3923.
- [3] O. Ryll, S. Blagov, H. Hasse, Chem. Eng. Sci. 2012, 84, 315–332.
- [4] O. Ryll, S. Blagov, H. Hasse, Chem. Eng. Sci. 2014, 109, 284–295.
- [5] J. Burger, H. Hasse, M. Kaul et al., Chem. Ing. Techn. 2015, 87 (8), 1062–1062.
- [6] G. L. Alexander, A. L. Creagh, J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Fundam. 1985, 24 (3), 301-310.
- [7] S. Enders and B. A. Wolf, Polymer thermodynamics: liquid polymer-containing mixtures, (Vol. 238). Springer Science & Business Media, 2011