



CEET Konkret 2016

Impressum

Herausgeber Matthäus Siebenhofer
Layout Stefan Schleich
Redaktion Annika Graftschafter, Robert Macher-Ambrosch, Daniela Painer
Lektorat Annika Graftschafter, Robert Macher-Ambrosch, Daniela Painer
Titelbild Glockenbodenkolonne (links), Emulsion (mitte), Rotating Disc Contactor (rechts)
Die Rechte liegen beim Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

© 2016 Verlag der Technischen Universität Graz

www.ub.tugraz.at/Verlag

ISBN 978-3-85125-503-4

DOI 10.3217/978-3-85125-503-4



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

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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



Inhalt

Editorial	1
Vorfreude auf die TU Graz	2
Die Bestimmung der Reaktionskinetik der thermischen Zersetzung von mineralischem Eisenkarbonat in N ₂ mittels Thermogravimetrie	4
Kontinuierliche Hydrodeoxygenierung (HDO) von Flüssigphasenpyrolyseöl	6
Simulation und Bewertung der Herstellung von biogenen Treibstoffen der zweiten Generation	8
Prozessintensivierung von Batch-Destillationsverfahren zur Obstbranderzeugung	10
Taylor-Couette Disc Contactors	12
Biobased chemicals	14
Application of Heuristic Process Development for Isolation of Dilute Carboxylic Acids from Biobased Effluents ..	16
Turbidity Control	18
Separation of carboxylic and hydroxy-carboxylic acids from dilute aqueous feed	20
Nutzungsoptimierte Modellierungstiefe für die Simulation hochgradig vernetzter Industrieanlagen	22
Diskrete Modellierung - Erweiterung des Local-Composition Konzepts auf diskrete Energieklassen von Molekülen	24
Alkalische Brennstoffzelle	26
Materialentwicklung für die ADEFC	28
Degradationsanalyse von Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen	30
Investigation of failure modes limiting the lifetime of polymer electrolyte fuel cells	30
PEM Range Extender Systeme	32
Entwicklung und Charakterisierung von auf Platin basierenden Katalysatoren für die Sauerstoff Reduktionsreaktion in PEFCs	36
Dampfreformierung von Ethanol für die Kopplung mit Hochtemperatur-Brennstoffzellen	38
Wasserstoffspeicher in Form ionischer Flüssigkeiten	40
Wasserstoffspeicherung durch die zyklische Oxidation und Reduktion einer metallischen Kontaktmasse	40
Bifunktionale Lufterlektroden für wiederaufladbare Zink/Luft-Fließbatterien	44
Lithium-Ionen-Akkumulatoren bei kritischen Temperaturen – Gasanalyse und thermische Charakterisierung	46
„BioRefinery Engineering“ – An new master program at TU Graz starting WS 2017	48
"The European Summer School in High Pressure Technology (ESS-HPT 2016)"	50
Brennstoffzellen Sommerakademie	51
ERASMUS+, CEEPUS sowie weitere internationale Aktivitäten 2016	52
Veröffentlichungen	55
Lehrveranstaltungen	62
MitarbeiterInnen	63

Editorial

Es freut uns, dass wir Ihnen mit dem CEET konkret einen umfassenden Bericht über die Aktivitäten des Institutes für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik im Jahr 2016 übermitteln können.

Wir haben ein weiteres Jahr auf der Baustelle überlebt. Das mag ein wenig zynisch klingen, aber nach sechs Jahren Sanierung und Erweiterung unter teilweise grenzwertigen Arbeitsbedingungen ist das Bedürfnis nach Regelbetrieb ohne Staub, Lärm und verdichtete Raumbelastung doch schon etwas stärker ausgeprägt.

Nichtsdestotrotz dürfen wir auf ein arbeitsreiches und erfolgreiches Jahr 2016 zurückblicken. An unserem Institut haben in diesem Jahr siebzehn Studierende das Masterstudium erfolgreich abgeschlossen, und wir haben für die Forschung und für die Wirtschaft neun Doktoratsstudierende erfolgreich zum Rigorosum geführt.

In der Forschung haben sich die Arbeitsgruppe Brennstoffzellenentwicklung, Prozessintensivierung, Thermodynamik und Biorefinery erfolgreich weiterentwickelt. Mit Freude darf ich Sie auf die Kurzbeiträge in diesem CEET Konkret 2016 verweisen. Wir haben mit hoher Intensität und mit Erfolg an der internationalen wissenschaftlichen Positionierung unseres Institutes gearbeitet. Wir waren unter anderem beim Annual Meeting der AIChE in San Francisco mit elf Vorträgen und zwei Posterbeiträgen vertreten, und wir haben unsere Ergebnisse in einer erfreulichen Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen dokumentiert.

Es ist uns auch 2016 gelungen mehrere geförderte Forschungsprojekte einzulasten. In diesem Zusammenhang dürfen wir die ausgesprochen erfolgreiche Arbeitsgruppe „Brennstoffzellenentwicklung“ von Prof. Hacker besonders hervorheben.

Obwohl die Rahmenbedingungen immer schwieriger werden, haben wir der Wirtschaft unsere Expertise auch 2016 mit Engagement, Flexibilität, Termintreue und hohem technischen Standard zur Verfügung gestellt.

Besonders erfreulich ist, dass mehrere Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Institutes im Jahr 2016 neben der intensiven Arbeit Zeit für die Familiengründung gefunden haben.

Last but not least ist eine für die Kontinuität von Forschung und Lehre am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik sehr wichtige Entscheidung getroffen worden. Prof. Tim Zeiner verstärkt unser Team seit 1. Dezember 2016.

Viktor Hacker

Matthäus Siebenhofer

Vorfreude auf die TU Graz

Tim Zeiner

Bei meinen bisherigen Besuchen in Graz war ich sehr beeindruckt von den Möglichkeiten, welche die TU Graz und die Forschungslandschaft in Graz den Wissenschaftlern bietet. Aber viel mehr war ich angetan von der Herzlichkeit der Menschen, die mich dort empfangen haben. Aus diesen Gründen freue ich mich sehr auf die neuen Aufgaben in Graz und will mich hier kurz vorstellen.

Über mich

Nach meinem Abitur habe ich 2001 das Studium der Physikalischen Ingenieurwissenschaft an der TU Berlin aufgenommen. In meinem Studium vertiefte ich mich in den Schwerpunkten Thermodynamik und Materialwissenschaften. Im Anschluss an mein Studium arbeitete ich von 2007-2010 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Thermodynamik und thermische Verfahrenstechnik unter der Leitung von Prof. Dr. Sabine Enders. Hier promovierte ich 2010 mit dem Thema „Phase and Interfacial Behaviour of Hyperbranched Polymer Solutions“. Anschließend nahm ich eine akademische Ratsstelle am Lehrstuhl Fluidverfahrenstechnik der TU Dortmund an, wo ich mich 2016 mit dem Thema „Extraction of Biomolecules“ im Fach Fluidverfahrenstechnik habilitierte.

Forschungsaktivitäten

Im Mittelpunkt meiner Forschung stehen die extraktiven Trennverfahren mit der wässrigen Zweiphasenextraktion (engl. Aqueous Two Phase Extraction, ATPE) und der Reaktivextraktion. Darüber hinaus untersuche ich mit meinen Mitarbeitern auch die Kristallisation und die Adsorption.

Die wässrige Zweiphasenextraktion basiert auf wässrigen Zweiphasensystemen (engl. Aqueous Two Phase System, ATPS), welche gebildet werden können durch die wässrige Lösung zweier hydrophiler aber inkompatibler Komponenten, wie z.B. zweier Polymere oder einem Polymer und einem Salz [1]. Der Vorteil

der wässrigen Zweiphasensysteme liegt darin, dass die beiden Phasen fast nur aus Wasser bestehen und somit milde Extraktionsbedingungen für Biomoleküle, wie Proteine, zur Verfügung stellen.

Meine Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der wässrigen Zweiphasenextraktion liegen sowohl auf der Anwendung der ATPE als auch deren thermodynamischen Grundlagen. Im Bereich der Aufreinigung von Biomolekülen steht die ATPE in Konkurrenz mit der Chromatographie. Diese ist in der Lage Proteine mit sehr ähnlichen Eigenschaften zu trennen. Andererseits hat die Chromatographie den Nachteil, dass diese nicht kontinuierlich arbeiten kann. Aus diesem Grund haben wir die ATPE als kontinuierliches Verfahren angewendet und wollten untersuchen, ob auch ähnliche Proteine damit getrennt werden können. Als Modellsystem wählten wir zwei Laccasen aus. Laccasen sind Oxidoreductasen, welche beispielsweise für organische Synthesen oder auch in der Textilindustrie eingesetzt werden. Wir konnten zeigen, dass es möglich ist zwei Laccasen, welche durch die Stämme *Pleurotus Sapidus* bzw. *Trametes versicolor* hergestellt wurden und sehr ähnliche Charakteristiken aufwiesen, mit Hilfe der ATPE voneinander zu trennen [2]. Für die Trennung der Laccasen wurde ein klassisches Polyethylenglycol – Phosphatsalz ATPS genutzt. Dieses System kann abhängig vom Kochsalzgehalt entweder zur Trennung der beiden Laccasen oder zur Abtrennung der Zellproteine von den Laccasen genutzt werden.

Außerdem setzten wir die ATPE zur Aufreinigung von monoklonalen Antikörpern ein. Monoklonale Antikörper sind Biopharmazeutika und werden heutzutage zur Therapie von Krebs oder Autoimmunerkrankungen eingesetzt. Hierzu müssen die monoklonalen Antikörper in hohen Dosen eingesetzt werden. Für die Aufreinigung monoklonaler Antikörper wird heutzutage die Protein A Chromatographie eingesetzt. Allerdings ist deren Einsatz aufgrund der verwendeten Liganden sehr teuer. Für den Einsatz der ATPE liegt die Herausforderung in der Löslichkeit der monoklonalen Antikörper

per in den ATPS. Zusammen mit meinen Mitarbeitern untersuchte ich hier die Integration der ATPE in den Produktionsprozess und die Intensivierung der ATPE. Bei der Integration der ATPE verfolgten wir zwei Wege, nämlich den Ersatz der Protein A Chromatographie bzw. deren Unterstützung. Wir konnten zeigen, dass durch den Einsatz einer einstufigen ATPE vor der Protein A Chromatographie die monoklonalen Antikörper sowohl angereichert werden konnten als auch eine Voraufreinigung, bei sehr geringen Verlusten an Antikörpern, stattfand [3]. Bei dem Versuch die Protein A Chromatographie durch ATPE zu ersetzen, stößt man auf das Problem der Löslichkeit monoklonaler Antikörper in herkömmlichen ATPS. Wir lösten dieses Problem durch die Anwendung von ATPS basierend auf hypervverzweigten Polymeren [3].

Neben der Anwendung dieser neuartigen wässrigen Zweiphasensysteme untersuchten wir auch die Phasengleichgewichte und den Stofftransport in diesen ATPS, sowohl theoretisch als auch experimentell. Da die hypervverzweigten Polymere eine hochverzweigte Struktur und eine Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppen aufweisen, müssen diese Eigenschaften auch bei der thermodynamischen Modellierung berücksichtigt werden. Die Struktur der hypervverzweigten Polymere konnte durch die Anwendung der Lattice Cluster Theory berücksichtigt werden und der Einfluss polarer funktioneller Gruppen wurde durch die Wertheim Assoziationstheorie berücksichtigt. Auf diese Weise konnte die neuartigen ATPS in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten modelliert werden [4]. Zur Modellierung des Stofftransportes wurde die Dichtegradiententheorie (DGT) mit dem entwickelten thermodynamischen Modell kombiniert. Die DGT stellt einen Ansatz für die freie Energie im inhomogenen Bereich eines Mehrphasensystems bereit. Auf diese Weise ist es möglich einen Ausdruck für das chemische Potential im Zweiphasengebiet zu erlangen. Dieses bildet dann die Triebkraft für den Stofftransport. Neben der theoretischen Modellierung wurde der Stofftransport in den ATPS auch mit Hilfe einer Nitsch-Zelle experimentell bestimmt. Diese experimentellen Daten konnten mit dem Stofftransportmodell auf Basis der DGT sehr gut wiedergegeben werden.

Ähnlich wie in meinen Forschungsarbeiten zur wässrigen Zweiphasenextraktion werde ich auch für zukünftige Forschungsvorhaben die Verbindung von Grund-

lagenforschung und der angewandten Forschung anstreben.

Literatur

- [1] Albertsson, P. Å., 1958: Particle fractionation in liquid two-phase systems The composition of some phase systems and the behaviour of some model particles in them application to the isolation of cell walls from microorganisms. *Biochim. Biophys. acta*, 27, 378-395.
- [2] Prinz, A., Koch, K., Górak, A., Zeiner, T., 2014: Multi-stage laccase extraction and separation using aqueous two-phase systems: Experiment and model. *Proc. Biochem.*, 49, 1020-1031.
- [3] Mündges, J., Zierow, J., Langer, U., Zeiner, T., 2015: Possibilities to intensify and integrate aqueous two-phase extraction for IgG purification. *Sep. Pur. Tech.*, 154, 217-227.
- [4] Kulaguin-Chicaroux, A., Zeiner, T. 2014: Novel aqueous two-phase system based on a hyperbranched polymer. *Fluid Phase Equilib.*, 362, 1-10.

Fragen und Anregungen bitte an:

Tim Zeiner

Tel.: +43 (316) 873 – 7482

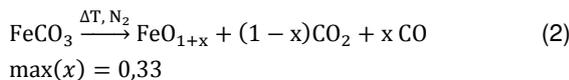
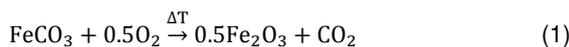
E-Mail: tim.zeiner@tugraz.at

Die Bestimmung der Reaktionskinetik der thermischen Zersetzung von mineralischem Eisenkarbonat in N₂ mittels Thermogravimetrie

Georg Baldauf-Sommerbauer, Susanne Lux

Einleitung

Die Eisen- und Stahlerzeugung in Österreich basiert zu einem beachtlichen Anteil auf der Verhüttung von Siderit, der am Steirischen Erzberg abgebaut wird. Dieses Mineral enthält drei karbonatische Anteile: (1) Spateisenstein mit einer teilweisen Substitution von Eisen durch Mangan und Magnesium Fe_aMg_bMn_cCO₃ (a+b+c=1, a>0,85); (2) Ankerit, einem Mischkarbonat aus Kalzium, Eisen, Magnesium und Mangan; und (3) Dolomit (Ca,Mg)(CO₃)₂. Erster Schritt nach der mechanischen Aufbereitung ist die thermische Zersetzung (= Kalzinierung) zur Umwandlung des Spateisensteins in Eisenoxide. Bei der thermischen Zersetzung in Luft wird Eisen(III)oxid (Hämatit, Fe₂O₃) gebildet (Gl. 1). Führt man die Zersetzungsreaktion jedoch in Stickstoff durch, wird die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) teilweise unterbunden, und Magnetit Fe₃O₄ bzw. Wüstit FeO gebildet (Gl. 2).



Zur Eisen- und Stahlerzeugung müssen die Eisenoxide im nächsten Verfahrensschritt reduziert werden. Für die Reduktion von Magnetit und Wüstit ist stöchiometrisch weniger Reduktionsmittel notwendig als für die Reduktion von Hämatit. Dieses Ersparnis an Reduktionsmittel würde sich positiv auf den Ressourcenbedarf der Eisen- und Stahlerzeugung auswirken.

Experimentelles

Die Kinetik der Zersetzungsreaktion (2) kann mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt werden. Dazu steht am CEET eine Netzsch STA449 Jupi-

ter Thermowaage zur Verfügung. Die kinetischen Messungen wurden nach den Richtlinien des ICTAC Kinetics Committee durchgeführt [1]. Dazu wurden Messungen bei vier linearen Heizraten (1,8 – 1,8 – 5 – 10 °C min⁻¹) durchgeführt und ausgewertet. Bei heterogenen Feststoffreaktionen wird die Kinetik meist mit der Gleichung (3) angesetzt, die die Änderung des relativen Umsatzes α mit der Zeit t bzw. mit der Temperatur T (bei konstanter Heizrate β), beschreiben soll.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta * \frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha) = A * e^{-\frac{E_a}{RT}} * f(\alpha) \quad (3)$$

Die Aufgabe besteht nun darin, ein passendes Reaktionsmodell f(α) und die Arrheniusparameter A und E_a zu bestimmen. In dieser Arbeit wurde dafür die multivariate nicht-lineare Regressionsmethode von Opfermann [2] verwendet, die im Computerprogramm Thermokinetics 3.1 (Netzsch) implementiert ist. Damit ist es möglich verschiedene Kombinationen aus f(α), E_a und A anhand des Regressionskoeffizienten R (Gl. 4) und des F-Tests (Gl. 5) zu berechnen und die Berechnungsergebnisse mit den Originalmessungen und zusätzliche Messungen zu validieren.

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^h \sum_{j=1}^v (y_{ij} - y_{\text{calc},ij})^2}{\sum_{i=1}^h \left(\sum_{j=1}^v y_{ij}^2 - \frac{(\sum_{j=1}^v y_{ij})^2}{v} \right)}} \quad (4)$$

$$F(d_A, d_B) = \frac{\sum_{i=1}^h \sum_{j=1}^v d_A^{-1} (y_{ij} - y_{\text{calc},ij}(\text{model A}))^2}{\sum_{i=1}^h \sum_{j=1}^v d_B^{-1} (y_{ij} - y_{\text{calc},ij}(\text{model B}))^2} \quad (5)$$

h ... Anzahl an Messungen (=4), v ... Anzahl an Datenpunkten, y ... Messwert, y_{calc} ... berechneter Messwert, d_A ... Freiheitsgrade Modell A, d_B ... Freiheitsgrade Modell B

Ergebnisse und Diskussion

In Thermokinetics 3.1 ist es möglich 16 Reaktionsmodelle hinsichtlich ihrer Fitgüte zu vergleichen. Dabei wurde die Umwandlung FeCO₃ → FeO_{1+x} als einstufig-

ge Reaktion betrachtet. Tabelle 1 zeigt, dass für die Beschreibung der Zersetzungskinetik von Reaktion 2 ein zwei-parametriges Reaktionsmodell CnB (Autokatalyse durch B) oder Bna (erweitertes Prout-Tompkins Modell, ebenfalls ein autokatalytisches Modell) notwendig ist. Zwar kann auch ein Modell n-ter Ordnung (Fn) angewandt werden, doch führt dieses zu einer statistisch signifikanten Verschlechterung der Fitgüte (siehe Abb. 1), was am F-Test mit $F(Fn)=1,26 > F_{krit.}=1,21$ zu sehen ist. Nichtsdestotrotz kann auch mit diesem Model der Verlauf der Messkurven, in Abb. 1 exemplarisch für eine Heizrate von 5 °C min^{-1} , gut vorhergesagt werden. Das Avrami-Erofeev-Modell n-ter Ordnung An zeigt im Vergleich dazu eine relativ schlechte Übereinstimmung mit der Messung.

	R	F	Modellparameter
CnB	0,9980	1,00	$n=2,18$ $K_{Cat}=1,79$
Bna	0,9980	1,02	$n=1,96$ $a=0,159$
Fn	0,9975	1,26	$n=1,78$
F2	0,9971	1,46	$n=2$
An	0,9931	3,47	$n=0,787$

	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log_{10}(A) / \text{s}^{-1}$
CnB	302,3	18,88
Bna	303,5	19,21
Fn	313,1	19,76
F2	332,8	21,22
An	293,5	18,14

Tab.1: Vergleich des Regressionsfaktors R, F-Test und Arrheniusparameter für die fünf Reaktionsmodelle mit der besten Fitgüte für $\alpha=0,05-0,95$ und $F_{kritisch} = 1,21$

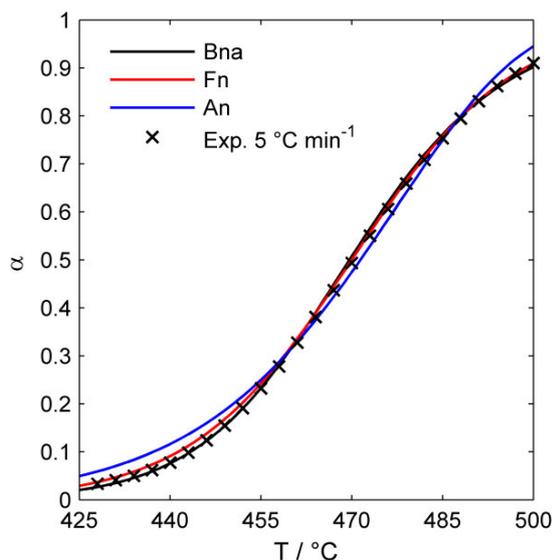


Abb. 1: Umsatz/Zeit Verlauf für das Experiment mit einer Heizrate von 5 °C min^{-1} im Vergleich zur Modellvorhersage für Bna, Fn und An

Im zweiten Teil von Tab. 1 sieht man, dass durch die Auswertemethode auch E_a und A angepasst werden. Für die beiden zwei-parametrigen Reaktionsmodelle Bna und CnB liegt E_a bei ca. 303 kJ mol^{-1} und $\log_{10}A$ bei ca. 19 s^{-1} . Bei den Modellen n-ter (Fn) und zweiter Ordnung (F2) wird durch die Fixierung der Reaktionsordnung E_a und $\log_{10}A$ erhöht (313 vs. 333 kJ mol^{-1} bzw. $19,76$ vs. $21,22\text{ s}^{-1}$), um die Fitgüte zu steigern.

Auf Basis der Kinetikdaten ist es nun auch möglich, den Umsatz-Zeit Verlauf für isotherme Bedingungen vorherzusagen. Wie in Abb. 2 zu sehen ist, führt die Abweichung in der Vorhersage der Messkurven (siehe Abb.1) auch zu Abweichungen in der Vorhersage des isothermen Umsatzes zwischen den Regressionsergebnissen.

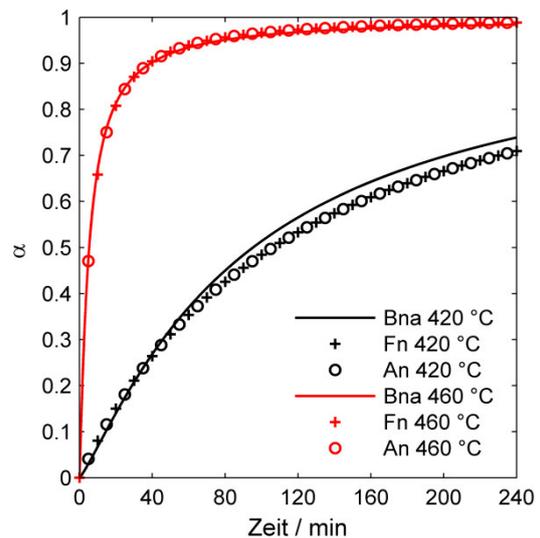


Abb. 2: Vorhersage des Reaktionsverlaufs bei isothermen Bedingungen für die Reaktionsmodelle Bna, Fn und An bei 420 °C (schwarz) und 460 °C (rot)

Literatur

- [1] S. Vyazovkin et. al, *Thermochemica Acta* 520 (2011), 1-19. DOI:10.1016/j.tca.2011.03.034
- [2] J. Opfermann, *J. Therm. Anal. Calorim.* 60 (2000), 641-658. DOI: 10.1023/A:1010167626551

Fragen und Anregungen bitte an:

Georg Baldauf-Sommerbauer

Tel.: +43 (316) 873 - 7960

E-Mail: baldauf-sommerbauer@tugraz.at

Kontinuierliche Hydrodeoxygenierung (HDO) von Flüssigphasenpyrolyseöl

Klara Treusch, Klaus Schlackl, Roland Nagl, Nikolaus Schwaiger

Einleitung

Zur Herstellung von Treibstoffen der 2. Generation gibt es einige vielversprechende Methoden. Eine davon ist die Flüssigphasenpyrolyse [1]. Biomasse wird in Vakuumbgasöl, einem Intermediat der Erdölraffination, pyrolysiert. Es entstehen die für die Pyrolyse typischen Produkte Kohle, Pyrolyseöl und Gas, während sich ein Teil der Biomasse im Trägeröl löst. Auf diese Weise kann ein Treibstoff mit biogenem Anteil erzeugt werden. Für diesen Zweck wurde die bioCRACK Pilotanlage der Firmen BDI und OMV in Kooperation mit dem CEET der TU Graz entwickelt und von 2012 bis 2014 betrieben [2]. Gleichzeitig wurde die Weiterverarbeitung von Kohle und Pyrolyseöl im Labormaßstab getestet [3]. Seit Herbst 2015 wird die Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl im kontinuierlichen Betrieb untersucht.

Als Hydrodeoxygenierung wird die Abspaltung von Sauerstoff mit Wasserstoff bezeichnet. Dabei entsteht in erster Linie Wasser sowie CO_2 und CO . Um diese Reaktionen zu ermöglichen, wird ein Katalysator benötigt, außerdem sind hohe Temperaturen und Drücke notwendig.

Versuchsdurchführung

Die Versuche werden in einem Rohrreaktor der Firma Parr (Abb. 1) mit einem Volumen von 40 ml durchgeführt. Der Reaktor ist auf maximal 550 °C und 220 bar ausgelegt und wird bei 400 °C und 121,5 bar unter Wasserstoffatmosphäre betrieben. Wasserstoff wird im 10-fachen stöchiometrischen Überschuss im Verhältnis zu Pyrolyseöl eingesetzt. Die Durchflussraten (liquid hourly space velocity, LHSV) vom Pyrolyseöl werden im Bereich zwischen 0,5 und 3 h^{-1} variiert. Es wird ein Metalloxid-Katalysator verwendet. Zur Aktivierung wird der Katalysator in situ mit Ditertiärbutyldisulfid (35 wt.% in Dekan) sulfidiert. Um über die gesamte Versuchsdauer genug Schwefel zur Verfügung zu stellen, wird das Pyrolyseöl mit

1000 ppm Schwefel versetzt. Das verwendete Pyrolyseöl wird in Tab. 1 charakterisiert.



Abb. 1: Rohrreaktor mit Heizmantel

Der Versuch wird in einen Sulfidierungsschritt und einen Hydrodeoxygenierungsschritt unterteilt. Beide Schritte finden bei 400 °C statt. Die Versuchsdauer (Hydrodeoxygenierung) beträgt 36 Stunden im stationären Zustand. Alle 12 Stunden erfolgt eine Produktentnahme.



Abb. 2: links: Produktphase; rechts: Wasserphase

Ergebnisse

Bei der HDO entstehen eine organische Produktphase und eine wässrige Phase (Abb. 2). Bei einer Durchflussrate von 1 h^{-1} hat die wässrige Phase einen Wassergehalt von 98 % und enthält das bereits im Pyrolyseöl vorhandene sowie das bei der Reaktion erzeugte Wasser. Bezogen auf das Pyrolyseöl werden 9,4 %

Produktphase und 56,5 % Wasserphase erzeugt, 29,2 % entfallen auf die Gasphase. In Tab. 1 sind die Eigenschaften der Produkte im Vergleich zu Diesel aufgelistet. Es wird ein Kohlenwasserstoffgemisch erzeugt. Die in Abb. 3 gezeigten Siedeverläufe liegen zwischen denen von Benzin und Diesel. Das Produkt kann durch Destillation in Benzin, Kerosin und Diesel aufgetrennt werden.

		Flüssigphasenpyrolyseöl	HDO LHSV 1	HDO LHSV 2	HDO LHSV 3	Diesel
Wassergehalt	[wt.%]	57.0	0.01	0.13	0.15	0.02
Unterer Heizwert	[MJ/kg]	7.4	42.7	41.8	41.2	42.5
Dichte	[kg/m ³]	1092	797	819	837	845
Viskosität	[mPa·s]	3.5	1.0	1.3	1.5	4.5
Kohlenstofftransfer	[%]	-	45.9	46.9	48.9	-
Kohlenstoffgehalt	[wt.%]	22.3	85.9	85.4	85.9	85.9
Wasserstoffgehalt	[wt.%]	9.4	13.6	12.9	12.6	13.3
Rest	[wt.%]	67.8	<0.1	1.3	0.9	<1
Stickstoffgehalt	[wt.%]	<1	<1	<1	<1	<1
Bilanzfehler	[%]	-	4.3	3.4	3.6	-

Tab.1: Charakterisierung der Edukte und Produkte in Abhängigkeit der Durchflussrate im Vergleich zu Diesel

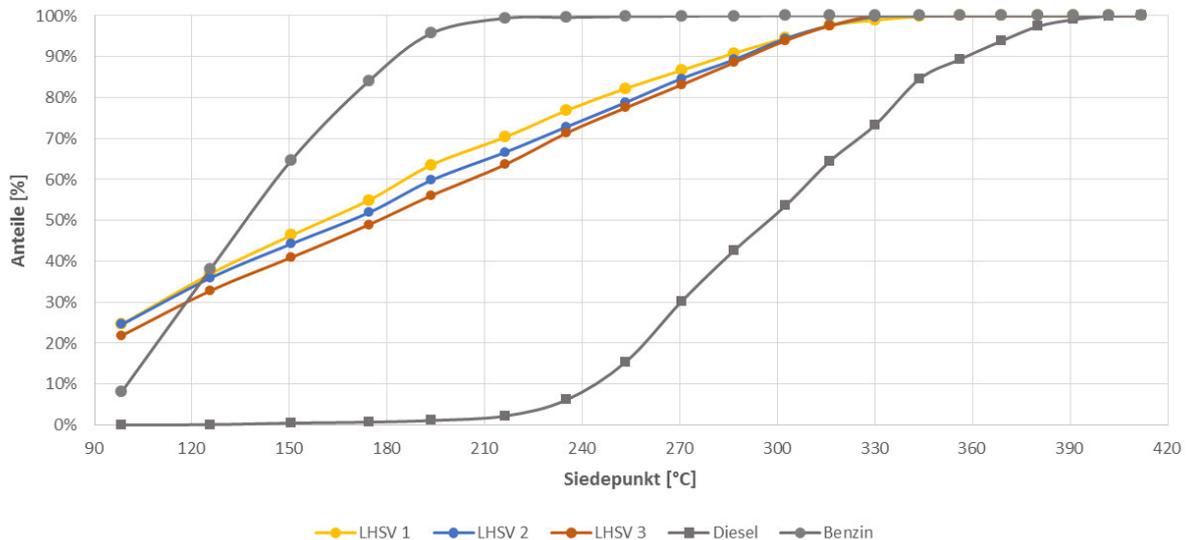


Abb. 3: Siedeverläufe der Produkte in Abhängigkeit der Durchflussraten im Vergleich zu Benzin und Diesel

Literatur

- [1] Schwaiger, N. et al., 2011: Liquid and Solid Products from Liquid-Phase Pyrolysis of Softwood, Bioenergy Resource, 4, 294-302
- [2] Ritzberger, J. et al., 2014: The bioCRACK Process – A Refinery Integrated Biomass-to-Liquid Concept to Produce Diesel from Biogenic Feedstock, Chemical Engineering Transactions, 39, 1189-1194

- [3] Schwaiger, N. et al., 2015: BiomassPyrolysisRefinery – Herstellung von nachhaltigen Treibstoffen, Chemie Ingenieur Technik, 87, 803-809

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

Simulation und Bewertung der Herstellung von biogenen Treibstoffen der zweiten Generation

Thomas Pichler, Nikolaus Schwaiger

Motivation der Forschung

Zusammen mit dem Wachstum der Bevölkerung und des Energiebedarfs steigt die Nachfrage nach flüssigen Treibstoffen. Ein wichtiger Schritt, um die daraus resultierenden Umweltprobleme in den Griff zu bekommen, ist die vermehrte Verwendung von biogenen Kraftstoffen im Transportsektor. In den letzten zwei Jahrzehnten führten neue gesetzliche Ansprüche zu einer intensiven Forschung zur Herstellung von Biokraftstoffen. Es konnten einige neue Kraftstoffe mit entsprechenden Eigenschaften gefunden werden. Im industriellen Maßstab konnten sich bis jetzt nur Biodiesel und Bioethanol etablieren. Für viele neue Kraftstoffe konnten bereits Synthesewege zur Herstellung aus Naturstoffen entwickelt werden, welche aber derzeit meist nur im Labormaßstab funktionieren. Eine umfassende Gesamtbetrachtung, z.B. des Prozessaufwandes oder der tatsächlichen CO₂-Ersparnis, fehlt in vielen Fällen. [1] Der Forschungsschwerpunkt liegt derzeit bei Biokraftstoffen der zweiten Generation. Diese Kraftstoffe stehen nicht mit der Nahrungsmittelindustrie in Konkurrenz, da für ihre Herstellung andere Arten von Biomasse eingesetzt werden. In erster Linie sind das Abfallstoffe, beispielsweise aus Lignozellulose, also holzartiger Biomasse. Im Rahmen des FFG-Förderprojekts Oxy-Gen2 werden in Kooperation mit AVL List GmbH, OMV Refining & Marketing GmbH und dem Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik (IFA) der TU Wien verschiedene vielversprechende Biokraftstoffe hinsichtlich ihrer motorischen Eignung, Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit untersucht.

Der Herstellungsprozess

Mögliche Herstellungswege basieren neben direkter und indirekter Biomasseverflüssigung auf verschiedenen Varianten des Biomasseaufschlusses. Ein vielversprechender Weg ist der autokatalytische Organosolv-

Prozess. Nach der Auftrennung in die Hauptkomponenten Zellulose, Hemizellulose und Lignin werden die Fraktionen, wie in Abbildung 1 gezeigt, durch Fermentation oder verschiedene Reaktivverfahren zu Kraftstoffen umgesetzt.

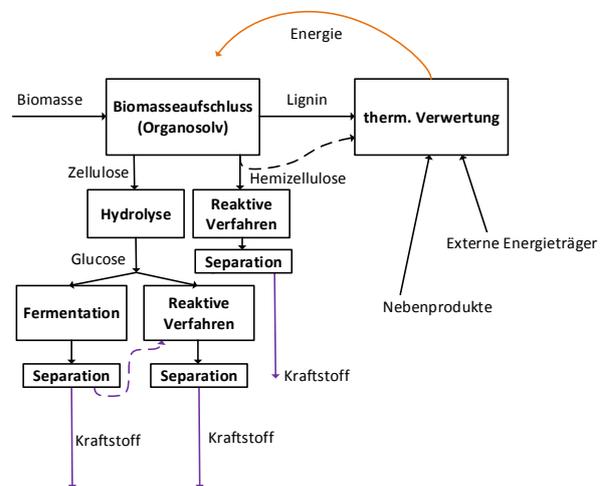


Abb.1: Möglicher Prozessweg der Kraftstoffherstellung

Es konnten die Herstellungsprozesse von Aceton (A), Butanol (B), Ethanol (E), Dibutylether (DBE), 2,5-Dimethylfuran (DMF), γ -Valerolacton (GVL) und 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) aus Zellulose, sowie 2-Methylfuran (MF) aus Hemizellulose simuliert werden. Lignin (LG) wird zusammen mit Nebenprodukten aus den weiteren Prozessschritten, wie Wasserstoff (H), Furfural (FF) oder Buten (BU), thermisch verwertet. Um den Bedarf an externen Energieträgern wie Kohle oder Gas zu reduzieren, ist es auch möglich, die Fraktion der Hemizellulose thermisch zu verwerten. Verschiedene Produktkonstellationen (siehe Tab. 1) konnten simuliert und anschließend hinsichtlich energetischer Kraftstoffeffizienz, Anlagenkosten, Betriebskosten und CO₂-Einsparung der Produkte bewertet werden. Der simulierte Biomasseeinsatz lag bei etwa 101 Tonnen pro Stunde. [2]

Gesamtprozess	Zellulose	Hemi-zellulose	NP für therm. Verw.
1	A, B	MTHF	H, FF, LG
2	A, DBE	MTHF	H, FF, LG, BU
3	DMF, MF	MTHF	FF, LG
4	GVL	MTHF	FF, LG
5	A, B	therm. Verw.	H, FF, LG
6	A, DBE	therm. Verw.	H, FF, LG, BU
7	DMF, MF	therm. Verw.	FF, LG
8	GVL	therm. Verw.	FF, LG

Tab. 1: Mögliche Bewertungskonstellationen der Produkte

Ergebnisse

Der Aufschluss von Miscanthus als lignozellulose Biomasse konnte auf Basis von Literaturdaten simuliert werden. Die Aufschlussprodukte waren die Grundlage für die Auslegung der weiteren Herstellungsprozesse der verschiedenen Biotreibstoffe. Prozessführungen zur Abtrennung der Zielkomponenten von Nebenprodukten konnten ebenfalls simuliert werden. Abb. 2 zeigt ein Beispiel für einen solchen Separationsprozess für die Fermentationsprodukte Aceton, Butanol und Ethanol. Aufbauend auf die Simulationsergebnisse konnten die Bewertungen durchgeführt werden. Die Anlagenkosten wurden über verfahrenstechnische Berechnungsmethoden basierend auf Kostenkorrelationen abgeschätzt.

Die Emissionen wurden nach EU-Richtlinie ermittelt. Auf ein Megajoule an produzierten Treibstoffen bezogen konnten die Emissionen mit denen von Kraftstoffen fossilen Ursprungs (Diesel) verglichen und eine CO₂-Einsparung berechnet werden.

Aufgrund der vorliegenden Daten zeigt sich, dass eine tatsächliche Treibhausgaseinsparung (positiver Wert in Tab. 2) nur bei Gesamtprozessen mit interner thermischer Nutzung der Hemizellulose-Fraktion - und selbst da nur teilweise - vorliegt. Die energetische Kraftstoffeffizienz zeigt, wieviel Energie aus der Biomasse für eine Energieeinheit im Kraftstoff aufgewendet wird. Tab. 2 bietet eine Übersicht der wichtigsten Ergebnisse. [2]

Gesamtprozess	energ. Kraftstoffeffizienz [MJ _{Biomasse} /MJ _{Kraftstoff}]	CO ₂ -Einsparung [%]
1	3,0	-53
2	3,5	-58
3	2,9	-87
4	3,0	-53
5	4,3	63
6	5,5	67
7	4,3	-29
8	4,5	56

Tab. 2: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Literatur

- [1] M. A. dos Santos Bernardes, Biofuel Production - Recent Developments and Prospects. 2011.
- [2] T. Pichler, "Simulation und Bewertung der Herstellung von sauerstoffhaltigen Dieseleratzkraftstoffen aus Zellulose und Hemizellulose," TU Graz, 2016

Fragen und Anregungen bitte an:

Dipl.-Ing. Thomas Pichler

Tel.: +43 (316) 873 – 7466

E-Mail: thomas.pichler@tugraz.at

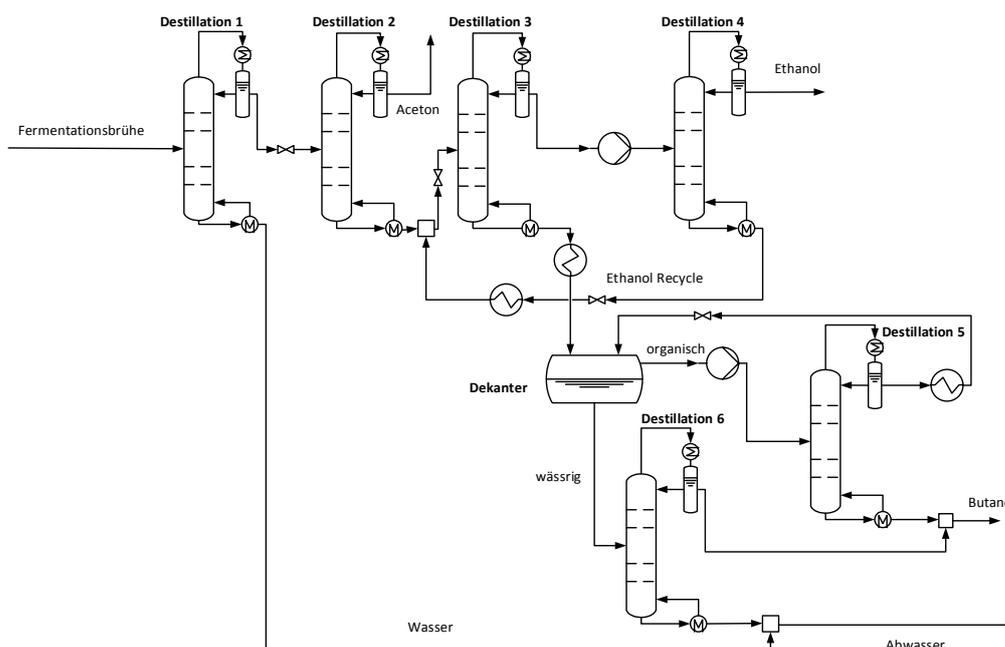


Abb. 2: Beispiel einer simulierten Produktisolierung nach einer Aceton/Butanol/Ethanol-Fermentation

Prozessintensivierung von Batch-Destillationsverfahren zur Obstbranderzeugung

Peter Scherübel, Nikolaus Gerzer, Peter Letonja

Methanol in Obstdestillaten

Bei der Erzeugung von Destillaten, insbesondere bei der Herstellung von Kernobstbränden besteht die Gefahr der Methanolbildung in der Maische. Der Grund hierfür liegt in wesentlichen Bestandteilen dieser Früchte – den Pektinen (siehe Abb. 1).

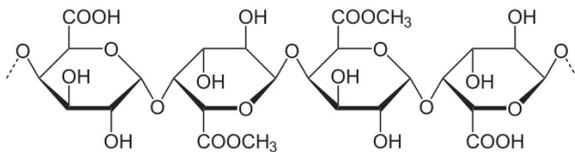


Abb. 1: Aufbau von Pektinen (Polygalacturonsäure)

Pektine sind Polysaccharide aus D-Galacturonsäure-Molekülen, deren Carboxylgruppen mit Methanol verestert sind – und genau hierin besteht die Gefahr. Pektine fungieren vereinfacht dargestellt als „Kittsubstanz“ zwischen den Zellen. Bei der alkoholischen Gärung, welche das gewünschte Ethanol liefert, werden Pektine durch fruchteigene Enzyme abgebaut, wobei dieser Vorgang im Sinne einer effizienteren Gärung durch gezielte Zugabe von Pektinesterasen forciert wird. Hierbei wird jedoch Methanol freigesetzt und gelangt somit in die Maische und folglich ins Destillat. Zwar hat Methanol an sich keine toxische Wirkung auf den menschlichen Organismus, wohl haben das aber die Stoffwechselprodukte Formaldehyd und Ameisensäure, die bis zum Tode führen können. Die Motivation der aktuellen Forschungsarbeit liegt darin, die Methanolkonzentration im Obstbrand durch Adaptierung bestehender Brennaggregate zu reduzieren.

Simulation und experimentelle Untersuchung

Entgegen der weitverbreiteten Meinung kann Methanol trotz des deutlich niedrigeren Siedepunkts gegenüber Ethanol unter Verwendung von herkömmlichen

Destillationsanlagen, wie sie in Kleinbrennereien verwendet werden, nicht zufriedenstellend im Vorlauf abgetrennt werden. Gleichgültig ob einfache Vorrichtungen in Form von Brennblasen, oder mehrstufige Bodenkolonnen eingesetzt werden [1], die gesetzlich in Österreich auf 3 Böden limitiert sind. Als charakteristische Bezugsgröße wird der Grenzwert von Methanol in mg Methanol / 100 ml Ethanol angegeben (mg/100 ml r.A) und von der EU reglementiert [2]. Dieser hängt von der eingesetzten Fruchtsorte ab und liegt beispielsweise für Williamsbirnen-Bränden bei 1350 mg/100 ml r.A. Zur Untersuchung der destillativen Trennung des ternären Gemisches Methanol/Ethanol/Wasser wurden sowohl dynamische Simulationen als auch experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Abb. 2 zeigt den Verlauf der Methanol- bzw. Ethanolkonzentration sowie den Blasenfüllstand und die Kopf-temperatur in Abhängigkeit von der Destillationszeit einer einstufigen Batch-Destillation. Darin ist zu erkennen, dass die Abnahme der Methanolkonzentration im Destillat deutlich geringer ist, als die Ethanolabnahme. Dies bedeutet, dass das Verhältnis von Methanol zu Ethanol im Lauf der Destillation zunimmt und somit keine effiziente Abtrennung von Methanol im Vorlauf erreicht werden kann [3].

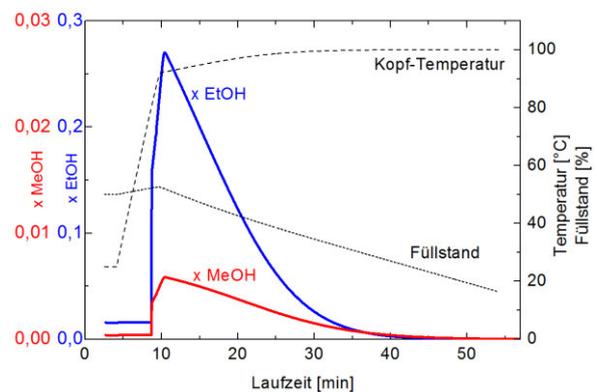


Abb. 2: Verlauf von Methanol und Ethanol im Destillat vs. Destillationszeit

Diese Aussage kann durch experimentelle Untersuchungen, welche in einer Labor-Batchdestillationskolonne ohne Einbauten durchgeführt wurden, bestätigt werden. Um Methanol wie gewünscht zu Beginn der Destillation im Vorlauf abzutrennen, ist es naheliegend, die Trennleistung der Anlage zu erhöhen. Hierzu wurde eine Laboranlage adaptiert, deren Aufbau mit in der Praxis eingesetzten Brennblasen vergleichbar ist. Im Zuge dessen wurde das herkömmliche Geistrohr, welches die Brennblase mit dem Destillat-kondensator verbindet mit einer gepackten Kolonne erweitert (Abb. 3).

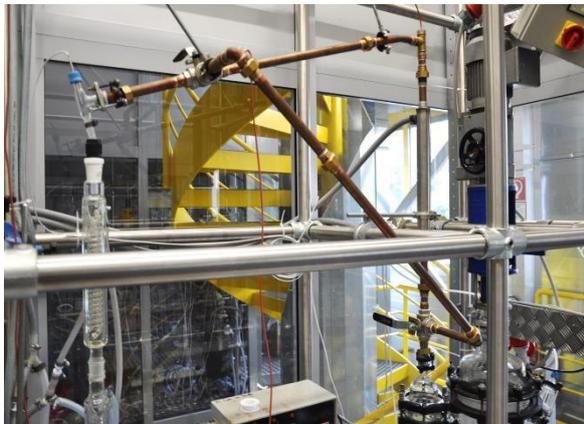


Abb. 3: Optionaler Wechsel zwischen Geistrohr und gepackter Kolonne durch Kugelhähne möglich

Diese ist als optionale Bypassschaltung ausgeführt und mit einem Koaxialwärmetauscher ausgestattet, der als Dephlegmator eingesetzt wird, um die Trennleistung zusätzlich zu erhöhen. Zu Beginn der Destillation wird anstelle des herkömmlichen Geistrohres, die Bypass-Schaltung gewählt, und durch die höhere Trennleistung Methanol im Vorlauf abgetrennt. Das eigentliche Zielprodukt, der Mittellauf, wird anschließend über das Geistrohr gewonnen, da die erhöhte Trennleistung zwar eine höhere Ethanolkonzentration liefert, jedoch weniger Aromastoffe ins Destillat gelangen. In Abb. 4 ist das charakteristische Verhältnis von Methanol zu Ethanol gegen das kumulierte Destillatvolumen in Abhängigkeit von der Heizleistung und der Dephlegmatortemperatur aufgetragen. Das zu trennende Gemisch setzte sich aus 5 gew-% Ethanol, 0,1 gew-% Methanol und Wasser zusammen. Abb. 4 zeigt, dass bei einer Heizleistung von 1,3 kW und einer Dephlegmatortemperatur von 69 °C das Verhältnis von Methanol zu Ethanol, verglichen mit dem herkömmlichen Geistrohr, eine effizientere Anreicherung von Methanol im Vorlauf ermöglicht. Anhand der experimentellen Ergebnisse kann die Aussage bestätigt

werden, dass unter Verwendung geeigneter Ausrüstung und Prozessbedingungen Methanol im Vorlauf effizienter vom gewünschten Produkt abgetrennt werden kann und somit prinzipiell Brände mit geringerem Methanolgehalt erzeugt werden können.

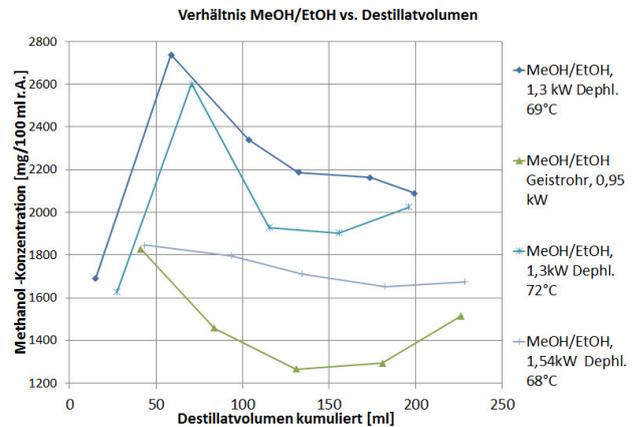


Abb. 4: Verhältnis von Methanol zu Ethanol vs. Destillatvolumen in Abhängigkeit von der Heizleistung und Dephlegmatortemperatur

Ausblick

In weiterer Folge soll neben der Untersuchung des ternären synthetischen Systems die Methanolabtrennung im Realsystem untersucht und modelliert werden. Das Ziel der aktuellen Forschung richtet sich an den Einsatz der Adaptierung vor allem im Bereich der Kleinbrennereien und landwirtschaftlichen Betriebe, um die Qualität der erzeugten Brände weiter zu steigern.

Literatur

- [1] Von Brüning, A., 2012, Maischebehandlung optimieren, Kleinbrennerei 03/2012
- [2] Amtsblatt der Europäischen Union, Verordnung (EG) Nr. 110/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates, 13.2.2008
- [3] Scherübel P., 2015: Das Dreistoffsystem Ethanol-Methanol-Wasser, TTTK 2015, Canazei

Fragen und Anregungen bitte an:

Peter Scherübel

Tel.: +43 (316) 873 – 7981

E-Mail: scheruebel@tugraz.at

Taylor-Couette Disc Contactors

Annika Grafschafter

Introduction

Environmental sustainability recommends a comprehensive change of raw materials from fossil towards biogenic raw materials. Technologies have to be optimized and adapted to the needs of the biorefinery and new separation techniques have to be developed. Among state of the art technologies, solvent extraction, reactive extraction or the combination of both show considerable potential to raise the feasibility of separation processes [1]. For applications in purification processes, the Taylor-Couette Disc Contactor (TCDC) may offer advantageous features. From the hydrodynamic perspective, the TCDC is a hybrid of a Rotating Disc Contactor (RDC) and Taylor-Couette reactor (TCR), according to Fig. 1. The main benefit of the TCDC is the absence of stator rings and the increased shaft diameter. Due to the design without stator rings, this type of solvent extractor is very suitable for the treatment of systems with crud formation and accumulation. Operation of the TCDC is characterized by a similar flow pattern to banded two phase flow of TCR reactors. Based on the design of internals the TCDC is expected to meet the requirements of intensive phase contact for extraction processes. [2]

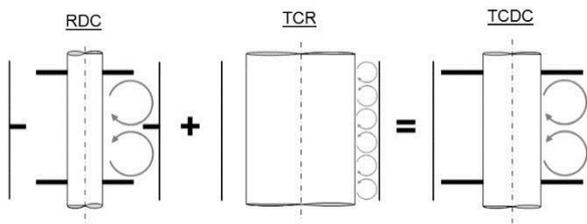


Fig. 1: Comparison of RDC, TCR and TCDC

The modeling of two-phase flow in chemical process applications is not an extraordinary task when it is possible to predict the specific mass transfer area, which is giving access to the basic design of the plug flow reactor (PFR) and the continuously stirred tank reactor (CSTR) cascade.

Basic design models

In general, continuously operating reactors are designed with the CSTR cascade or the PFR model. For the design of stirred liquid-liquid extraction columns literature recommends application of the PFR model. To consider axial back mixing, the classical HTU-NTU concept, as deduced from the PFR model, is extended with a height of dispersion unit (HDU-value) [3]:

$$H_{column} = \int dh = \frac{F_A}{CS \cdot k'' \cdot a} * \int_{c_{A0}}^{c_{A1}} \frac{dc_A}{c_A - c_A^*} \quad (1)$$

$$H_{column} = (HTU + HDU) * NTU \quad (2)$$

$$HDU = \frac{D_{ax,c}}{v_c} + \frac{D_{ax,d}}{v_d} \quad \text{if } \varepsilon = 1 \quad (3)$$

Fig. 2 shows experimental data of the concentration profile in the solvent phase along the column height compared with the concentration profile calculated with CSTR cascade and PFR design models. The PFR profile along the column height does not fit the experimental results (black profile in Fig. 2). With consideration of axial back mixing the concentration profile can be adjusted to the experimental data (blue profile in Fig. 2). However, the adjustment of the concentration profile does cause concentration leaps at the bottom and the top of the column which is a big issue in scale-up [4].

Is there any space for improvements?

Yes, there is!

Due to the formation of toroidal vortexes each compartment of the TCDC rather corresponds to two ideal stirred tank reactors in series when exceeding a critical rotational speed [4]. By assuming CSTR cascade design according to the following Eq. 4

$$c_{A,n} = \frac{c_{A,n-1} \pm k'' * \frac{V_r}{F_V} * a * c_A^*}{1 + k'' * \frac{V_r}{F_V} * a} \quad (4)$$

the concentration profile (red profile in Fig. 2) as well as the mass balance compare well with experimental data [4].

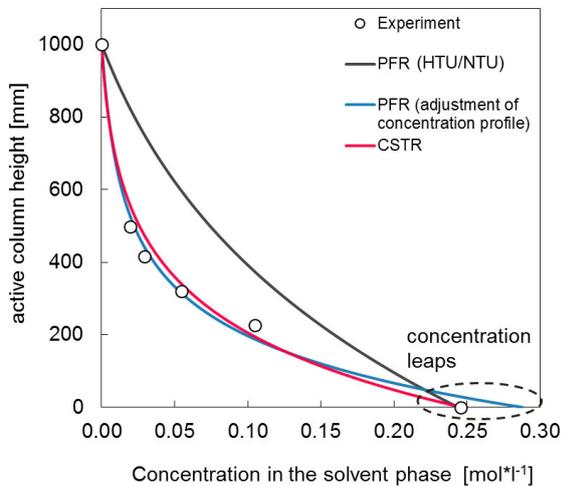


Fig. 2: Concentration profiles as calculated with PFR design, with adjusted concentration profile and CSTR cascade compared with experimental data

Regardless whether the CSTR or PFR design model has to be applied for apparatus design, the crucial point for successful design depends on the correct estimation of the specific mass-transfer area a . With given phase ratio and rotational speed the specific mass-transfer area a can be calculated via the Sauter mean diameter d_{32} and the dispersed phase hold-up φ :

$$a = \frac{A_{\text{phase boundary}}}{V_{\text{reactor}}} = 6 * \frac{\varphi}{d_{32}} \quad (5)$$

Since design rules for the prediction of the hydrodynamic parameters d_{32} and φ of TCDC contactors are still not available, new correlations were developed via dimensional analysis, which may offer quick access to reliable figures. As an example, Fig. 3 depicts experimental data of dispersed phase hold-up compared with predicted hold-up values calculated via simple correlations.

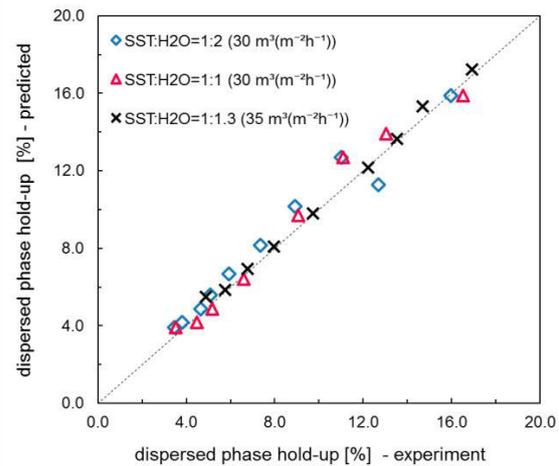


Fig. 3: Predicted dispersed phase hold-up compared with experimental results

Conclusion

The results of mass transfer experiments in a pilot plant scale TCDC have confirmed that the concentration profile along the column height and the separation efficiency can be precisely modeled with CSTR cascade design. For the prediction of the hydrodynamic parameters d_{32} and φ correlations were determined via dimensional analysis, providing accurate results.

Literature

- [1] D. Cascaval, A.-I. Galaction, *Hem. Ind.* **2004**, 58 (9), 375–386. DOI: 10.2298/HEMIND0409375C
- [2] E. Aksamija, C. Weinländer, R. Sarzio, M. Siebenhofer, *Sep. Sci. Technol.* **2015**, 50 (18), 2844–2852. DOI: 10.1080/01496395.2015.1085406
- [3] A. Mersmann, M. Kind, J. Stichlmair, *Thermische Verfahrenstechnik*, *Chemische Technik / Verfahrenstechnik*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg **2005**.
- [4] A. Graftschafter, E. Aksamija, M. Siebenhofer, *Chem. Eng. Technol.* **2016**, DOI: 10.1002/ceat.201600191

Questions and remarks to:

Annika Graftschafter

Tel.: +43 (316) 873 - 4977

E-Mail: a.graftschafter@tugraz.at

Biobased chemicals

Daniela Painer, Susanne Lux

Motivation

Broths from the biorefinery are overwhelmingly multi-component mixtures with low concentration of valuable constituents. Chemical interaction of constituents may demand highly complex separation and isolation steps. To improve competitiveness of biorefineries, reactive separation concepts have become a high priority task in chemical engineering, targeting in less energy consumption and improved economics. Separation of azeotropic mixtures is a representative challenge.

Pulping does generate wastewater with acetic acid and formic acid at low concentration. Kraft pulping with a capacity of 200 000 t pulp a⁻¹ may produce as much as 75 500 t a⁻¹ of carboxylic and hydroxycarboxylic acids [1]. Details for formic acid and acetic acid are given in Tab. 1. Amount and composition strongly depend on the wood processed and the process itself. Combustion and digestion in the wastewater treatment plant represent state of the art treatment processes.

	Relative composition of the acid mixture [%]	Acid formation [t a ⁻¹]
Formic acid	12	9 100
Acetic acid	29	21 800
Total amount of acids	61 g/L	75 500

Tab. 1: Formic acid and acetic acid concentration in birch pulping black liquor and their estimated formation in a Kraft pulping plant (capacity: 200 000 t pulp a⁻¹) [1]

Formic acid/Acetic acid/Water

Aqueous mixtures of formic acid and acetic acid show an impressive boiling point surface with a binary and a ternary azeotrope according to Fig. 1.

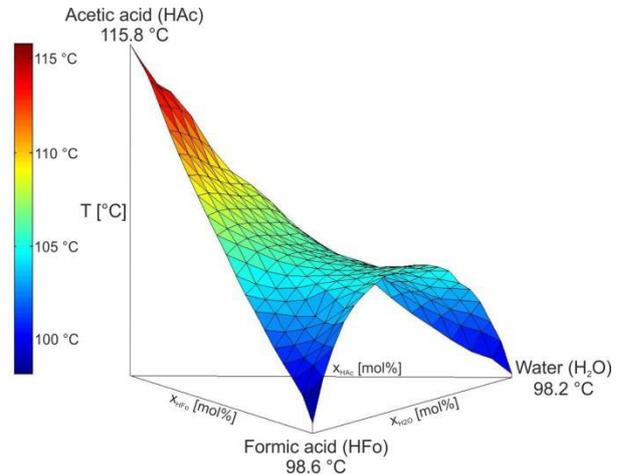


Fig. 1: Boiling point surface of formic acid/acetic acid/water at 950 mbar [2]

Besides the ternary saddle point azeotrope also the three binary mixtures are challenging separation tasks as shown in Fig. 2. Formic acid and water form a binary high boiling azeotrope. Acetic acid and formic acid have a low relative volatility over the whole concentration range. Therefore isolation of constituents by distillation is just impossible.

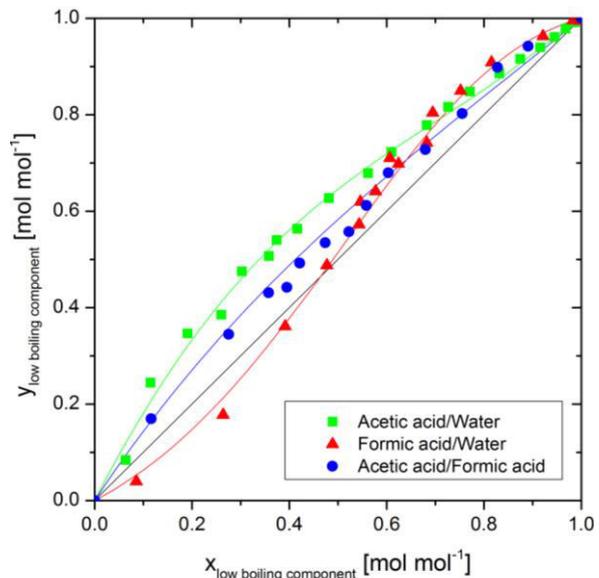


Fig. 2: Vapor-liquid equilibrium of acetic acid/water, formic acid/water and acetic acid/formic acid at 950 mbar, calculated with NRTL-Haydn O'Connell

Reactive Distillation

Reactive distillation provides a great opportunity to deal with azeotropes. By chemical conversion, e.g. esterification with methanol (in general: a low molecular weight alcohol), the carboxylic acids are continuously removed from the reaction broth as low boiling methyl esters. Azeotropes are outperformed and the reaction equilibrium is shifted towards complete conversion. Fig. 3 shows the feed with the corresponding final bottom product composition from batch reactive distillation experiments of formic acid/acetic acid/water with methanol. The ternary map is split into four distillation areas by the distillation border lines. Starting from each distillation field, the borders can be easily crossed and the binary system acetic acid/water was reached. Due to the higher reaction rate of formic acid compared to acetic acid, formic acid can be completely converted to methyl formate and removed. [3] Admixture of an acidic catalyst would result in enhanced reaction rates and complete conversion and removal of both carboxylic acids.

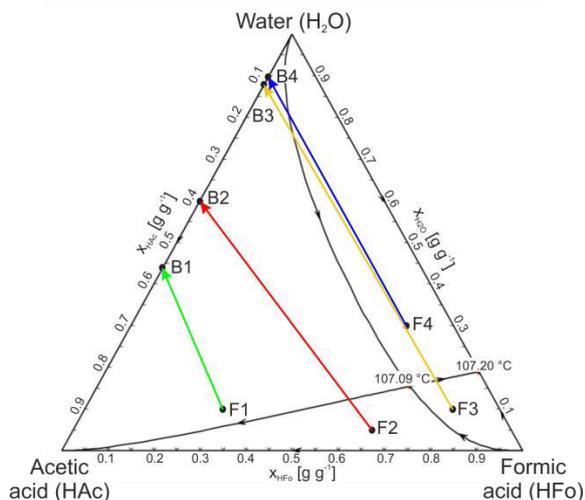


Fig. 3: Uncatalyzed batch reactive distillation of formic acid/acetic acid/water mixtures (F1: 30/60/10, F2: 65/30/5, F3: 80/10/10, F4: 60/10/30) with the final bottom product (B); molar ratio of methanol: formic acid=2.4, reflux ratio=10, ambient pressure [3]

Pervaporation

The distillate from reactive distillation of formic acid/acetic acid/water with methanol contains mainly the methyl ester and some excess methanol depending on the separation efficiency of the rectification column. The bottleneck is the separation of methanol/methyl acetate due to the low boiling azeotrope. Pervaporation is perfectly suited for separating this mixture. The TU Graz | Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology, NAWI Graz

separation performance of different hydrophilic membranes was investigated (Fig. 4). All membranes were appropriate to overcome the azeotrope. With increasing degree of cross-linking of the membrane, the separation performance increases. However, the total permeate flux decreases due to the higher barrier effect. [4]

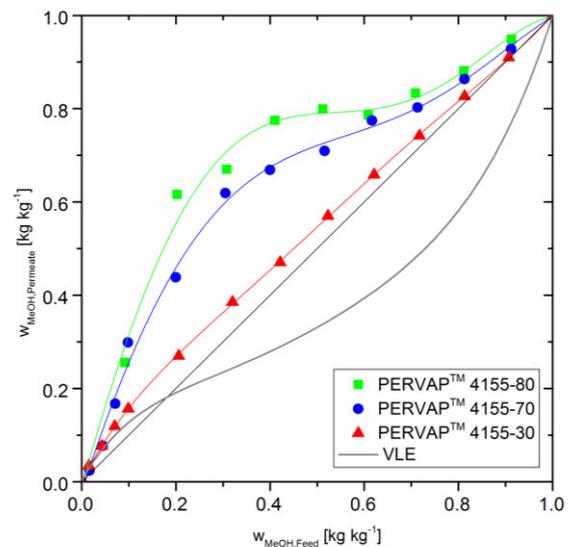


Fig. 4: Pervaporation experiments with hydrophilic membranes (Pervap™ 4155-30, Pervap™ 4155-70 and Pervap™ 4155-80) of methanol/methyl acetate in comparison with the vapor-liquid equilibrium (VLE) at 1.013 bar [4]

Literature

- [1] Sjöström E., 1977: The behavior of wood polysaccharides during alkaline pulping processes. Tappi 60, S. 151-154
- [2] Painer, D., Lux, S., Siebenhofer, M., 2015: Reaktive Trennung von Essigsäure/Ameisensäure/ Wasser-Gemischen aus der Bioraffinerie. Chem. Ing. Tech. 87, No. 6, S. 843-847
- [3] Painer, D., Lux, S., Siebenhofer, M., 2015: Recovery of Formic acid and acetic acid from waste water using reactive distillation. Sep. Sci. Technol. 50, S. 2930-2936
- [4] Lux, S., Winkler T., Forstinger M., Friesenbichler S., Siebenhofer, M., 2015: Pervaporative separation of methanol-methyl acetate mixtures with commercial PVA membranes Sep. Sci. Technol. 50, S. 2930-2936

Questions and remarks to:

Daniela Painer

Tel.: +43 (316) 873 - 7474

E-Mail: d.painer@tugraz.at

Application of Heuristic Process Development for Isolation of Dilute Carboxylic Acids from Biobased Effluents

Andreas Toth, Susanne Lux

Introduction

Isolation of volatile carboxylic acids from dilute aqueous feed challenges standard separation technologies in terms of efficiency and economy. Therefore, development of alternatives by applying heuristic methods is needed. Based on the theory of inventive problem solving (TIPS) from Genrich Altshuller [1], different tools of this theory are applicable. For application and testing of these heuristic approaches, the isolation of aqueous acetic acid with low concentration is investigated.

Problem Definition and Solution

The combination of boiling points (118 °C for acetic acid and 100 °C for water at ambient pressure) and extremely low relative volatility exclude simple distillative separation, as huge amounts of water would have to be evaporated at very high reflux ratio. This issue could be overcome by changing the properties of the components through chemical conversion. Especially for carboxylic acids, esterification provides the capability of varying the constituent properties through choice

of the alcohol. Since esterification is an equilibrium reaction, conversion in the feed would prevent appropriate reaction progress due to the high excess of water. According to Le Chatelier pressure, temperature and concentration of educts and products influence the reaction equilibrium composition. Elevated temperature will not ensure significant conversion rates. The conversion has to be transferred to a nearly water-free environment to positively affect the reaction equilibrium. Alternatively the reaction product can be removed instantaneously from the aqueous system. Improvement can be achieved by adding a nearly water immiscible solvent to the system. This technological extension provides four basic routes for combining esterification with a liquid-liquid extraction step according to Fig. 1.

- *Route 1:* (Catalyzed) esterification in the aqueous phase and extraction of the ester (*C*); the alcohol (*B*) and the catalyst (*CAT*) are preferably water soluble.
- *Route 2:* Extraction of the acid (*A*), (catalyzed) esterification in the solvent phase and back-extraction of water (*D*); the alcohol (*B*) and the catalyst (*CAT*) need high solubility in the solvent phase.

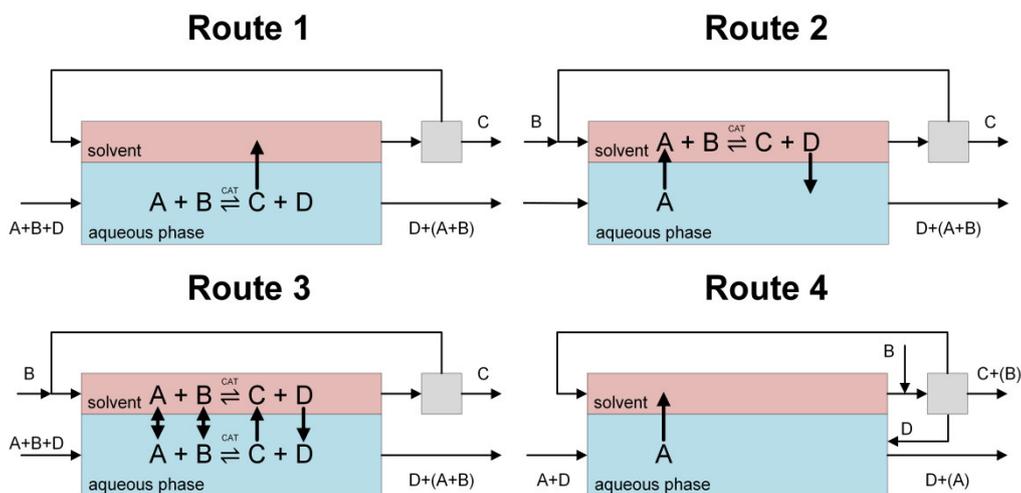


Fig. 1: Selection of process routes for esterification in a biphasic system (*A* acid, *B* alcohol, *C* ester, *D* water, *CAT* catalyst)

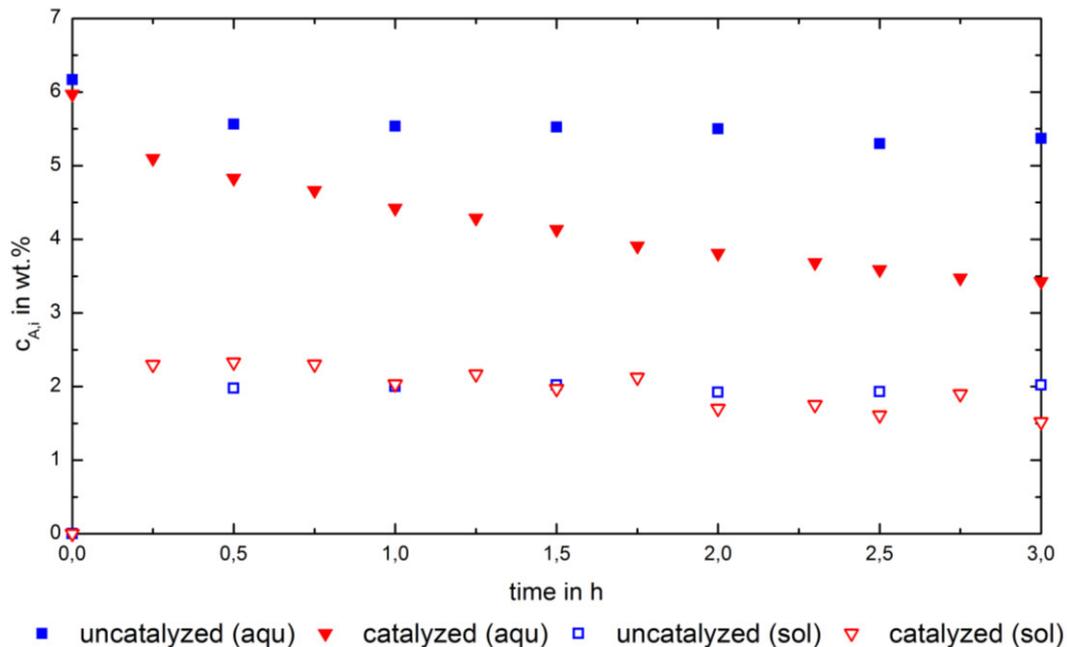


Fig. 3: Reaction progress of acetic acid esterification with 1,5 molar excess of *n*-octanol at 60 °C and 3 h reaction time

- *Route 3:* (Catalyzed) esterification in both phases and extraction of the ester (*C*); solubility of the alcohol (*B*) in the aqueous phase and the solvent phase is similar.
- *Route 4:* Extraction of the acid (*A*) and (catalyzed) esterification in the solvent regeneration step; the alcohol (*B*) is fed to the solvent regeneration step.

end. The investigated approach yielded a separation efficiency of over 80 % (78 % conversion of acetic acid to octyl acetate plus 2 % extraction of acetic acid). The solvent phase contains a low amount of unreacted acetic acid at the end of the experiment. Reaction progress of the intensified process (including catalysis and emulsion formation) in comparison to an uncatalyzed reference experiment is shown in Fig. 3.

Proof of Concept – Route 2

Practical investigation of the approach has been carried out for route 2 in a stirred tank reactor. To implement this route, *n*-octanol was chosen as alcohol, *n*-undecane as a diluent and 4-dodecylbenzenesulfonic acid was used as a homogeneous catalyst. Due to its surface active properties, it enlarges the mass transfer area by emulsifying the biphasic system.

After a reaction time of 5 hours at 60 °C, the reaction was stopped. Evaluation of the process was done by determining the separation efficiency *SE* according to equation (1) as well as by determining the overall conversion of acetic acid.

$$SE = \frac{m_{A,in} - m_{A,sol,out} - m_{A,aqu,out}}{m_{A,in}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Within this equation $m_{A,in}$ is the total mass of acetic acid at the beginning, $m_{A,sol,out}$ the total mass of acetic acid in the solvent phase at the end and $m_{A,aqu,out}$ the total mass of acetic acid in the aqueous phase at the

Outlook

Investigation of the remaining routes will be a central task in future work. Concerning route 2, the modeling of reaction kinetics will be investigated. Due to formation of stable emulsions, the downstream processing is a special task. Centrifugation as well as emulsion splitting in the electric field are treatment steps for dealing with these emulsions. The principle of changing the properties will be extended to the catalyst itself to make emulsification more controllable.

Literature

- [1] M. A. Orloff, *Grundlagen der klassischen TRIZ*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.

Questions and remarks to:

Andreas Toth

Tel.: +43 (316) 873 - 7460

E-Mail: andreas.toth@tugraz.at

Turbidity Control

Robert Macher-Ambrosch

Motivation

Emulsification may cause a problem in different processes in the chemical industry since at least one additional separation step is necessary to break the emulsion. Emulsions can be formed e.g. in solvent extraction of fermentation broths and stabilised with proteins [1]. Another possibility of emulsion formation is the process intensification of the separation of carboxylic acids from biorefinery effluents. In latter case the emulsion is formed intentionally to enhance reactions.

According to state of the art technologies oil-in-water (O/W) emulsions are separated by applying different techniques such as gravity settling, air flotation or packed bed settling. In these processes the coalescence step is very important, which leads to problems with separation when surfactants stabilize. In principle strong electrolytes like acids, iron and aluminium sulphates can be used for coagulation but a second step for purification of the water phase may be necessary to suffice the quality requirements for discharging the effluent. [2] Non chemical emulsion splitting techniques would offer an alternative to electrolyte based coagulation processes. Therefore electrical splitting in the DC-field has been investigated [3].

Experimental setup and results

O/W emulsions with an amount of 0.5 weight % dispersed solvent phase have been investigated. The oil phase consisted of ShellSol-K and 0.1 weight % 4-dodecylbenzene sulfonic acid (4-DBSA). 4-DBSA is a highly active catalyst for carboxylic acids esterification [4] and it is a strong anionic surfactant. Complete phase separation after conversion is therefore a must for application of 4-DBSA in esterification.

The basic set up for investigation of DC-splitting is shown in Fig. 1. This setup just consists of two electrodes with a fixed distance of e.g. 10 cm. A voltmeter

and an ammeter are needed for process control under electrical field operation conditions.

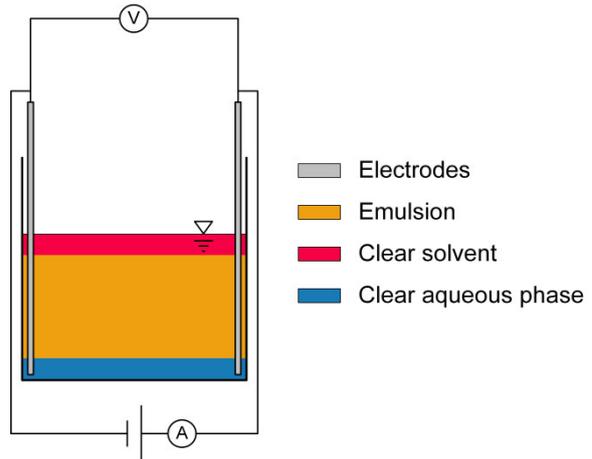


Fig. 1: DC-splitting device with two plate electrodes

For large scale applications the electrode arrangement is adapted according to Fig. 2. The number of electrodes has been increased and the geometry has been changed to obtain different field strength. The test-equipment was equipped with a 4 rod electrode frame between neighbouring plates to increase the electric field intensity and therefore the electrophoretic movement of droplets towards the electrodes.

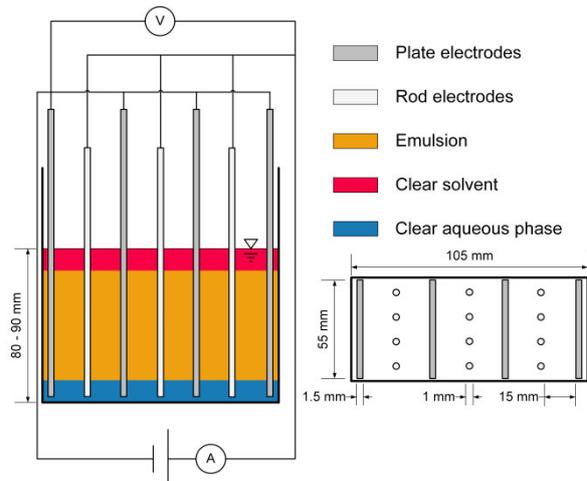


Fig. 2: Geometry of the DC-splitting device in rod-plate arrangement.

Phase separation progress was monitored with a camera (Nikon D90) with time-lapse photography which leads to a set of photographs. In Fig. 3 the effect of different setups on phase separation is depicted and compared optically after separation time of 180 min. It can be seen that the plate-plate equipment doesn't show a significant difference in brightness compared to separation in the gravitational field, while plate-rod arrangement did seemingly act on the dispersion. The results of the quantitative analyses of the picture brightness are depicted in Fig. 4. It is obvious that the gravitational field offers poor separation. The plate-plate geometry shows a better performance but would not suffice the demand for satisfying separation in industrial application. Dispersion splitting process in the plate-rod arrangement shows almost complete separation after 90 minutes.



Fig. 3: Optical comparison of dispersed phase separation. Gravitational field (left hand side), plate-plate geometry at 120 V/m (middle) and plate-rod geometry at 200 V/m (right hand side); the upper pictures show the emulsion at the beginning of each experiment the lower figures show the result after 180 min

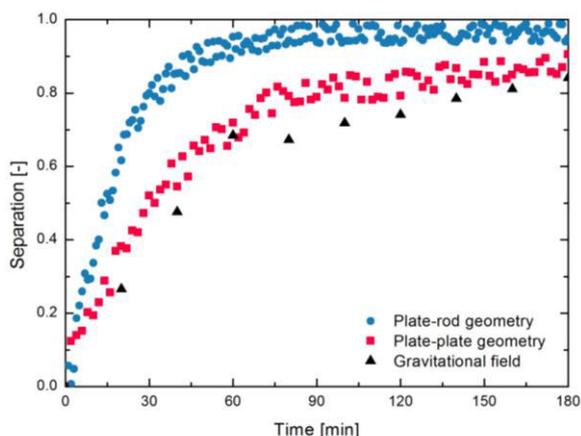


Fig. 4 Comparison of gravitational field separation, electrical field splitting in plate-plate arrangement at 120 V/m and plate-rod arrangement at 200 V/m

Summary

Emulsions are a big issue whether they are formed unintended or intended. Splitting of O/W emulsions under electrical DC-field force is an alternative option to chemical splitting by coagulation.

Literature

- [1] Lennie, S., Halling P.J., Bell G., 1989: Causes of Emulsion Formation during Solvent Extraction of Fermentation Broths and its Reduction by Surfactants. *Biotechnol. Bioeng.* Vol. 35 P 948-950.
- [2] Mohammadi, T., Kazemimoghadam, M., Saadabadi, M., 2003: Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions. *Desalination.* Vol. 157 P 369-375
- [3] Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L.C., Elnashaie S.S.E.H., Pendashteh A., 2016: Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. *Sep. Purif. Technol.* Vol. 170 P 377-407
- [4] Dittmar, T., Dimming, T., Ondruschka, B., Heyn, B., Haupt, J., Lauterbach, M. 2003: Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Rapsöl und Alt fetten im diskontinuierlichen Betrieb. *Chem. Ing. Tech.*, Vol. 5 No. 75, p. 595-601

Questions and remarks to:

Robert Macher-Ambrosch

Tel.: +43 (316) 873 - 7475

E-Mail: r.macher-ambrosch@tugraz.at

Separation of carboxylic and hydroxy-carboxylic acids from dilute aqueous feed

Nuttakul Mungma, Marlene Kienberger

Introduction

Fossil fuels are the basis for many convenience products in the daily live. Since the 1980s, much attention has been paid on the substitution of fossil fuels by renewable feedstock. The goal is to provide platform chemicals from renewable feedstock, which for example serve as starting material for bio plastic production. Lactic acid is handled as the most important monomer for poly lactic acid (PLA) production. Global lactic acid demand in 2013 was 714.2 kilo tons, 360.8 kilo tons were used for PLA [1]; Data show that the lactic acid demand is growing by about 7 % per year. Commercially, lactic acid is produced by fermentation of bio-resource materials but it is also available in industrial waste streams, for example in the pulp and paper industry. The present work focuses on the selective separation of carboxylic and hydroxycarboxylic acids by extraction.

Strategy

In a first approach a decision matrix was set up for the separation of the binary mixture lactic acid / water [2]. The development of the decision matrix followed in terms of cost a hierarchically order. The evaluation of mechanical unit operation gives a hint that with electrophoresis the separation task may be solved successfully. With mass transfer unit operations the separation task can be fulfilled.

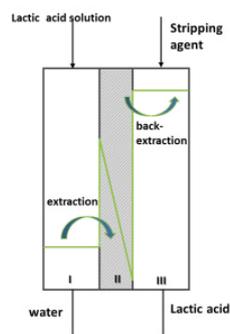


Fig. 1: Schematic drawing of the liquid membrane permeation process; the green line indicates the mass transfer

The approach does not cover the selective separation of hydroxycarboxylic and carboxylic acids, which is the focus of the present work. Supported liquid membrane permeation is a possible technology for the mentioned separation task. In the last few years significant advantages in the selective separation of metal ions were shown. Besides simultaneous extraction and back-extraction less extractant demand and long term stability qualify this technology for the given separation task. In the present proposal the basics for the selective recovery are developed. First, phase equilibrium data are measured at three different temperature levels for lactic acid and acetic acid.

The experiments were carried out in temperature controlled separation funnels in the range of 25 °C – 45 °C. The aqueous phase consisted of the single acids with an initial concentration between 0.1 – 0.9 mol/L. The organic phase was a mixture of 20 % by weight tri-n-octylamine (TOA) in *n*-undecane at ratio 1:1 by weight.

The separation funnels were automatically shaken at 150 rpm for 30 minutes. To ensure equilibration, phase separation was done overnight. Then the two phases were collected separately. The physical properties viscosity and density of the two phases were measured prior to HPLC analysis of acid in the aqueous phase.

Results

The influence of the pH-value on the distribution coefficient for lactic acid and acetic acid is depicted in Fig. 2. With decreasing pH-value the distribution coefficient increases for both acids. The experiments show that the distribution coefficient of lactic acid and acetic acid at the same pH-value differs. For selective separation of the acids these results are promising process char-

acteristics. Via pH-adjustment a selective recovery of one of the acids may be possible. The results fit well to literature data. In Tab. 1 the distribution coefficients are given for a concentration range of 0.17-0.40 mol/L. The extractant phase is different from the extractant phase used in the present proposal, it consists of octanol and TOA, where in the present proposal TOA in *n*-undecane is used.

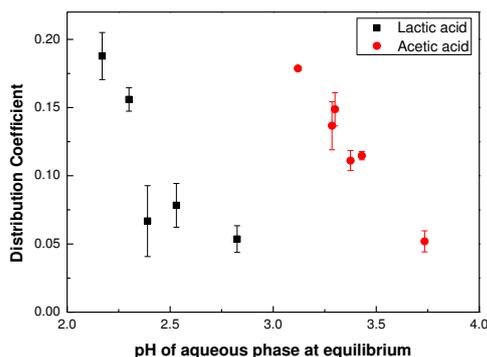


Fig. 2: Distribution coefficient versus pH-value for lactic acid (red) and acetic acid (blue). Extractant: 20% by weight TOA in *n*-undecane at 25°C

Acid	Extractant	Diluents	K_d	Reference
Lactic acid	TOA	Octanol	31	[3]
Acetic acid	TOA	Octanol	1.22-4.44	[4]
Formic acid	TOA	Octanol	NA	NA

Tab.1: Distribution coefficient of carboxylic acid for extraction with TOA in *n*-undecane

Besides pH-value the temperature dependency of the distribution was investigated. The initial concentration of the acids was the same for each temperature. In Fig. 3, the results for the extraction of acetic acid and lactic acid are depicted. It can be seen that with increasing temperature the distribution coefficient decreases for lactic acid.

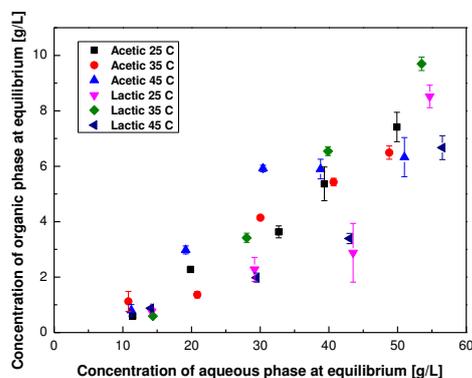


Fig. 3: Effect of temperature on acetic and lactic acid extraction with 20 % by weight TOA in *n*-undecane

The influence of temperature on the distribution coefficient is distinct for lactic acid but not for acetic acid. *Udachan* et al [3] confirm the measured data, the decreased extraction efficiency with increasing temperature is related to the exothermic reaction when the acid-amine complex is formed. With increasing temperature the dissociation shift as the pK_a value increases. This behavior leads to a decrease of proton concentration and hence enhanced extraction efficiency. Temperature influence on the lactic acid extraction is reported for physical extraction too. [5]

Conclusion

This work provides basics for lactic acid recovery from industrial feed. The selective separation of carboxylic and hydroxycarboxylic acids is targeted. Distribution coefficient of acetic acid and lactic acid are measured in dependence on the temperature and the pH-value. The next steps in this research project are further measurement of phase equilibria, modeling of phase equilibria and the application of liquid membrane permeation for the selective separation of lactic acid, acetic acid and formic acid.

Literature

- [1] James S., 2015: Lactic acid and poly lactic acid (PLA) market by 2020, Grand view research, Inc.
- [2] Mungma N, Kienberger M, Siebenhofer M., 2016: Process development strategies: Lactic acid isolation, Conference Proceedings of the 12th Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Austria.
- [3] Udachan S, Sahoo A., 2014: A Study of Parameters Affecting the Solvent Extraction of Lactic Acid From Fermentation Broth, vol. 31, no. 03, pp. 821–827.
- [4] Ahsan L, Jahan M, Ni Y., 2013: Recovery of acetic acid from the pre-hydrolysis liquor of kraft based dissolving pulp production process.
- [5] Han D, Hong Y, Hong W., 2000: Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction and Stripping, vol. 17, no. 5, pp. 528–533.

Questions and remarks to:

Nuttakul Mungma, M.Sc

Tel.: +43 (316)8737480

E-Mail: n.mungma@tugraz.at

Nutzungsoptimierte Modellierungstiefe für die Simulation hochgradig vernetzter Industrieanlagen

Florian Pöllabauer

Einleitung

Für die Auslegung und Optimierung verfahrenstechnischer Trennoperationen durch Computersimulation ist die Verwendung kommerzieller Prozesssimulatoren Stand der Technik.

Die industriellen Anwendungen reichen dabei vom detaillierten Feintuning der Betriebspunkte einzelner Apparate, wo Zusammensetzungen, Drücke und Temperaturen ausschlaggebend sind, bis hin zu ökonomisch-strategischen Optimierungsproblemen, in denen Kosten und Produktionsmengen hochgradig vernetzter Anlagen berücksichtigt werden. Für letztgenannte Anwendungen sind dem Detailgrad von Simulationsmodellen allerdings Grenzen hinsichtlich Stabilität und Rechenzeit gesetzt, was eine Verringerung der Modellierungstiefe im Modell erforderlich macht.

Diese Arbeit untersucht die Auswirkungen des Detailgrades von Simulationsmodellen auf die Genauigkeit und den Modellierungsaufwand mit dem Ziel, daraus je nach Zweck der Optimierungsrechnung Empfehlungen für eine nutzungsoptimierte Modellierungstiefe für die Simulation hochgradig vernetzter Industrieanlagen abzuleiten.

Am Beispiel des Anlagenverbundes einer Raffinerie wird die detaillierte Simulation mit herkömmlicher Software verschiedenen weniger detaillierten Ansätzen sowie messdatenbasierten Black-Box-Modellen gegenübergestellt.

Problembeschreibung

Wie in Abb. 1 skizziert ist eine Raffinerie ein komplexer Verbund einer Vielzahl von Anlagen, die Rohöl zu Produkten aufarbeiten und von Heizkraftwerken mit

Energie in Form von Dampf und Strom versorgt werden.

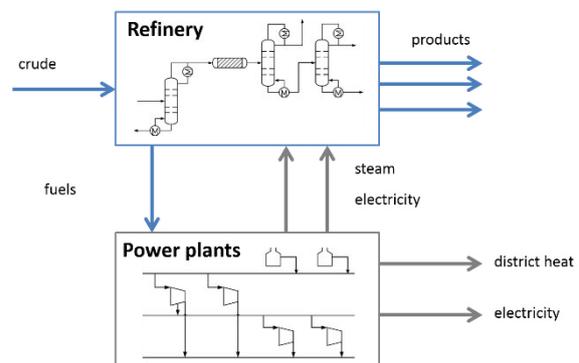


Abb. 1: Schematische Darstellung der gegenseitigen Abhängigkeit von Produktion und Energieversorgung

Die Aufgabe der Heizkraftwerke besteht zum einen darin, die in der Raffinerie anfallenden, nicht weiter verwertbaren Stoffe zu verbrennen, zum anderen aber vor allem darin, die Raffinerie und externe Kunden mit Dampf und Strom bzw. Fernwärme zu versorgen.

In einem derartig großen Anlagenverbund können Modellierung, Simulation und Optimierung auf folgenden unterschiedlichen Größenskalen erfolgen:

- Anlagenverbund (z.B. Raffinerie)
- Anlage (z.B. Rohöldestillationsanlage)
- Apparat (z.B. Kolonne)
- Trennstufe (als Teil der Kolonne)

Dazu können diverse Modellkonzepte, wie

- Rigorose Simulation
- Shortcut-Methoden
- Komponenten-Splitter
- Black Box Splitter

angewandt werden.

Für eine anlagenübergreifende Optimierung, die sowohl Produktion als auch die Energieversorgung sowie deren gegenseitige Abhängigkeit berücksichtigt, ist es notwendig vereinfachte Modelle anzuwenden.

Datenbasiertes Modellkonzept

Die Raffinerie wird in einem Top-Down-Ansatz als System von Subsystemen (Anlagen) betrachtet [1] und derart vereinfacht, dass das Modell die wesentlichen Produktströme und deren spezifischen Betriebsmittelbedarf abbildet. Die linearen Modellgleichungen werden durch Regression an reale Durchflussmessdaten angepasst und erfüllen die Massenbilanz um jede Anlage. Jedes Subsystem wird dadurch gemäß Abb. 2 auf eine deterministische Black Box reduziert.

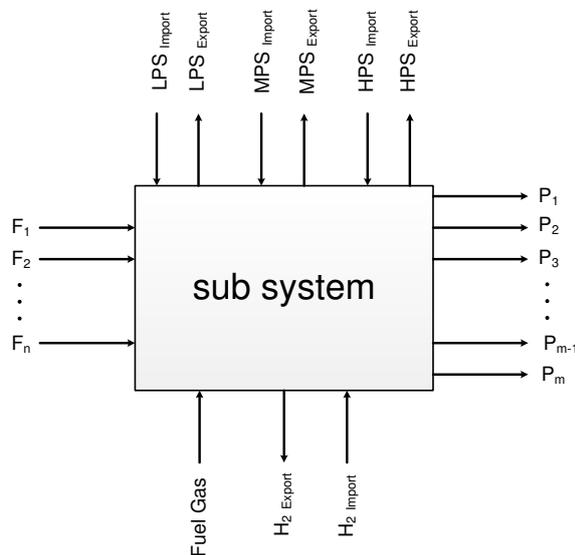


Abb. 2: Modellvorstellung einer Anlage

Das statische Gesamtmodell der Raffinerie wird durch Verschaltung dieser Funktionen mithilfe von Mischern und Splitttern erstellt. Der gesamte Betriebsmittelbedarf wird durch Summation über alle Anlagen berechnet.

Vereinfachung von Simulationsmodellen

Um die Komplexität und die Rechenzeit bestehender Anlagensimulationen zu verringern werden rigorose Kolonnen durch weniger detaillierte Modelle ersetzt und die Auswirkungen dieser Vereinfachungen auf

Produktzusammensetzungen und Energiebedarf untersucht, wie in Abb. 3 dargestellt.

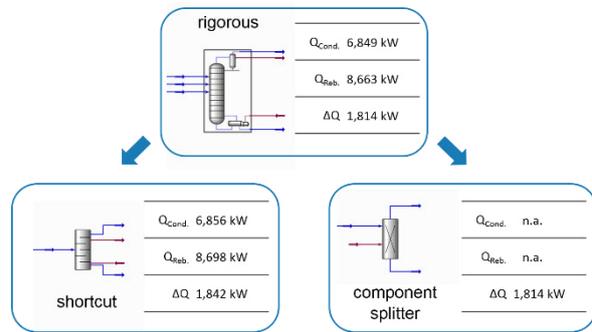


Abb. 3: Gegenüberstellung von Modellkonzepten für Destillationskolonnen

Für eine systematische Analyse der Fließbilder werden Methoden aus der Graphentheorie [2] angewandt, um die gegenseitigen Abhängigkeiten darzustellen und so die Basis für ein „Debottlenecking“ zu schaffen sowie ein vertieftes Prozessverständnis zu fördern.

Zusammenfassung

Mit der messdatenbasierten Modellierung kann eine erhebliche Reduktion der Modellierungstiefe erreicht werden, da dieser Ansatz beliebig verfeinert oder vereinfacht werden kann. Die wesentlichen Charakteristika eines Anlagenverbunds von mehreren Tausend Apparaten kann damit mit etwa 30 Gleichungen beschrieben werden. Für die Vereinfachung von Simulationsmodellen werden im nächsten Schritt spezielle Shortcut-Modelle für bestehende Kolonnen analysiert. Die Graphentheorie soll zur Herleitung eines exakten Komplexitätsmaßes von Chemieanlagen dienen.

Literatur

[1] Klatt, K.U., Marquardt, W., 2009: Perspectives for process systems engineering - Personal views from academia and industry, Computers and Chemical Engineering, 33(3), 536–550

[2] Barabasi, A.L., 2016: Network Science

Fragen und Anregungen bitte an:

Florian Pöllabauer

Tel.: +43 (316) 873 - 4988

E-Mail: florian.poellabauer@tugraz.at

Diskrete Modellierung - Erweiterung des Local-Composition Konzepts auf diskrete Energieklassen von Molekülen

Thomas Wallek, Christoph Mayer

Diskrete Modellierung

Diskrete Modellierung ist ein statistischer Ansatz zur Entwicklung thermodynamischer Modelle, der sich von klassischen Modellierungsmethoden vor allem dadurch unterscheidet, dass er die Shannon-Information äquivalent zur thermodynamischen Entropie verwendet [1]. Die prinzipielle Anwendbarkeit der diskreten Modellierung wurde durch Untersuchung der beiden physikalischen Grenzfälle des fluiden Bereichs, nämlich des Idealgasmodells und der kondensierten Phasen, erfolgreich nachgewiesen: für Idealgas konnten die thermische und kalorische Zustandsgleichung, die Wärmekapazität sowie die Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit der diskreten Modellierung abgeleitet werden [2]. Für kondensierte Phasen wurde anhand eines Gittersystems endlicher Größe ein Modell generiert, welches im Grenzfall auf die bekannte Lösung der quasichemischen Theorie nach Guggenheim führt, diesem aber bei Wahl geeigneter Entartungsfunktionen überlegen ist [3]. In einer aktuellen Arbeit wird der nächste Diskretisierungsschritt untersucht: von Zuständen endlicher Gittersysteme zu Zuständen bzw. Energieklassen von Einzelmolekülen in Wechselwirkung mit ihren nächsten Nachbarn mit dem Ziel der Modellierung dreidimensional orientierungsabhängiger Wechselwirkungen.

Das Local Composition Konzept

Gängige Aktivitätskoeffizientenmodelle der molekularen Thermodynamik, wie beispielsweise NRTL oder UNIQUAC, basieren auf lokalen Zusammensetzungen (local compositions) als Variablen der Modellierung, wie in Abb. 1 skizziert. Diese lokalen Zusammensetzungen stellen eine mittlere lokale Teilchendichte des Systems im Gleichgewicht dar und berücksichtigen auf diese Weise energetisch bevorzugte Ausrichtungen

zwischen einem Zentralmolekül und dessen unmittelbar wechselwirkenden Nachbarn.

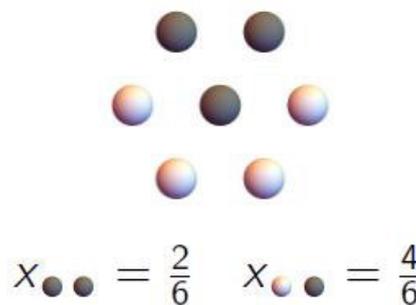


Abb. 1: Lokale Zusammensetzungen (local compositions) als gängige Variablen in Modellen der molekularen Thermodynamik

Diskrete Energieklassen von Einzelmolekülen

Demgegenüber verwendet die diskrete Modellierung Wahrscheinlichkeiten diskreter Zustände oder Energieklassen als Modellvariablen, wie in Abb. 2 für kugelförmige Moleküle (ohne gerichtete Wechselwirkungen) veranschaulicht.

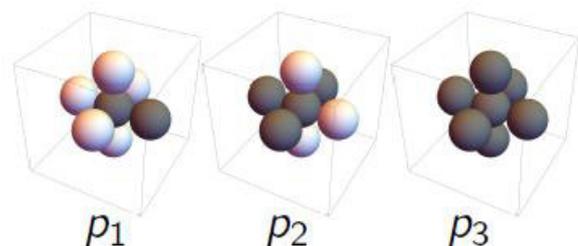


Abb. 2: Diskrete Zustände von Einzelmolekülen als Variablen der diskreten Modellierung. Je nach Typ (schwarz / weiß) und Anordnung der Nachbarmoleküle befindet sich das zentrale schwarze Molekül in einem jeweils anderen Zustand.

Statt einer mittleren Teilchendichte handelt es sich dabei um eine Verteilung von Anordnungsmöglichkeiten, bei der im Gegensatz zur lokalen Zusammensetzung

zung auch die räumliche Information der Anordnung der nächsten Nachbarn mit berücksichtigt wird. Mit diesen Wahrscheinlichkeiten können auch die Systemmittelwerte von Shannon-Entropie, innerer Energie und weiteren Nebenbedingungen formuliert werden.

Das Extremalprinzip

Die Gleichgewichtsverteilung der diskreten Wahrscheinlichkeiten wird durch Extremalisierung der Shannon-Entropie unter Nebenbedingungen mit dem Lagrange-Verfahren bestimmt. Abb. 3 zeigt die resultierende Gleichgewichtsverteilung in einem Gittersystem kugelförmiger Moleküle bei gegebener Zusammensetzung und Austauschenergie.

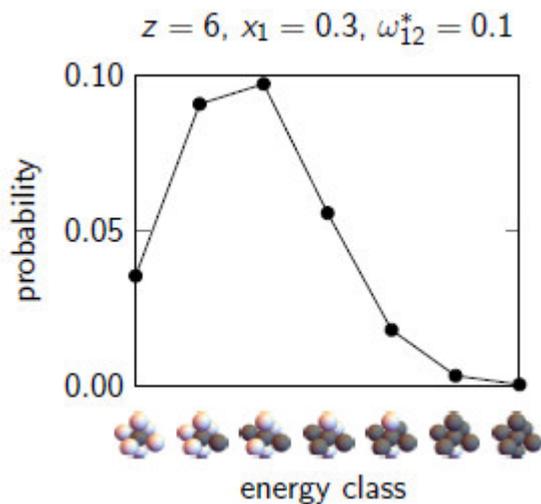


Abb. 3: Gleichgewichtsverteilung diskreter Energieklassen eines schwarzen Zentralmoleküls in einem Gittersystem gegebener Zusammensetzung und Austauschenergie, ω_{12} .

Orientierungsabhängige Wechselwirkungen

Der Vorteil des vorgestellten Ansatzes liegt in der inhärenten Berücksichtigung dreidimensional orientierungsabhängiger Wechselwirkungen in den Modellvariablen. Daher wird gegenwärtig die Anwendung der dargestellten Wahrscheinlichkeiten diskreter Zustände bzw. Energieklassen von kugelförmigen Molekülen auf gerichtete Wechselwirkungen erweitert, wobei zunächst ein Gittersystem verwendet wird, in dem Moleküle als sechsseitige Würfel modelliert werden. Wie Abb. 4 am Beispiel von Aceton zeigt, werden dabei den jeweiligen Würfelseiten individuelle energetische Eigenschaften zugeordnet, wie z.B. Donor- und Ak-

zeptorgruppe einer polaren Wechselwirkung bzw. Wasserstoffbrückenbindung oder eine neutrale, kaum wechselwirkende Eigenschaft. Auf diese Weise sind einfache, symmetrische Mischungen überraschend gut beschreibbar. Für dieses Modell werden Monte-Carlo Simulationen durchgeführt, die als Messlatte für das diskrete Modell dienen.

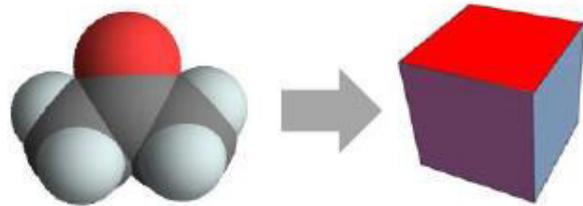


Abb. 4: Modellierung eines Aceton-Moleküls als Würfel

Ausblick

Damit wurde das Konzept der lokalen Zusammensetzungen um die Information der dreidimensional orientierungsabhängigen Nachbarschaft des betrachteten Zentralmoleküls erweitert. Im nächsten Schritt soll ein Vergleich mit dem Modell MOQUAC angestellt werden, das einen ähnlichen Ansatz verfolgt, allerdings auf klassischer statistischer Thermodynamik basiert.

Literatur

- [1] Pflieger, M., Wallek, T., Pfennig, A. "Constraints of Compound Systems: Prerequisites for Thermodynamic Modeling Based on Shannon Entropy" *Entropy* 2014, 16, 2990-3008.
- [2] Pflieger, M., Wallek, T., Pfennig, A. "Discrete Modeling: Thermodynamics Based on Shannon Entropy and Discrete States of Molecules" *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54: 4643-4654.
- [3] Wallek, T., Pflieger, M., Pfennig, A. "Discrete Modeling of Lattice Systems: The Concept of Shannon Entropy Applied to Strongly Interacting Systems" *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 2483-2492

Fragen und Anregungen bitte an:
 Thomas Wallek
 Tel.: +43 (316) 873 – 7966
 E-Mail: thomas.wallek@tugraz.at

Alkalische Brennstoffzelle

Ilena Kaltenböck, Birgit Pichler, Florian Gebetsroither, Bernhard Marius, Alexander Schenk, Viktor Hacker

Grundlagen

Die alkalische Brennstoffzelle (AFC) wurde in den 60er Jahren bereits in der Apollo Mission zur Bordstromversorgung eingesetzt. Für terrestrische Anwendungen wurde in den 80er Jahren die saure Polymer-elektrolytbrennstoffzellen (PEMFC) entwickelt.

Die alkalische Brennstoffzelle hat jedoch Vorteile gegenüber der mittlerweile kommerziell erhältlichen PEMFC. Neben den Vorteilen in der Reaktionskinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) im alkalischen Milieu, wird außerdem die *Verwendung unedler Platinfreier Katalysatoren* wie etwa Nickel ermöglicht [1].

Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer AFC. An der Anode wird Wasserstoff oxidiert, an der Kathode Sauerstoff reduziert. Die Elektroden sind über den Elektrolyten, 6 M KOH ionisch miteinander verbunden. Die an den Elektroden stattfindenden Reaktionen sind in Gl. 1-2 bzw. die Gesamtreaktion in Gl. 3 gegeben.

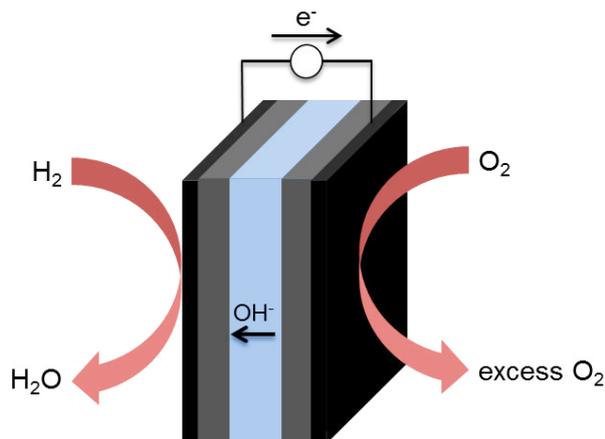
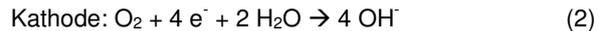
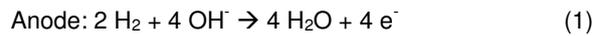


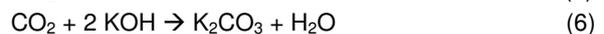
Abb. 1: Alkalische Brennstoffzelle



An der Kathode entstehen durch die Sauerstoffreduktion OH^- Ionen, wobei 4 e^- pro O_2 benötigt werden. Diese OH^- Ionen wandern von der Kathode zur Anode, wo sie mit H_2 zu Wasser reagieren. Es werden dabei 2 e^- pro H_2 Molekül frei.

Karbonat-Bildung

Einer der größten Herausforderungen der alkalischen Brennstoffzelle ist die Karbonatbildung durch das in der Luft enthaltene CO_2 . In Verbindung mit KOH , welches als Elektrolyt in der AFC verwendet wird, reagiert das CO_2 zu K_2CO_3 und Wasser (Reaktionen Gl. 4-6).



Kaliumcarbonat ist schwer löslich, fällt als Feststoff aus und belegt so mit der Zeit die Poren der Elektrode, was zu Leistungsabfällen führen kann. Bei Verwendung von Luft wäre es daher sinnvoll diese vorzubehandeln, um den CO_2 -Gehalt zu verringern und somit eine längere Lebensdauer der Kathode zu gewähren. Wasserstoff, welcher durch die Erdgasreformierung hergestellt wird, enthält Spuren von CO_2 , welches die Anode, vor allem in Langzeitanwendungen schädigt.

Katalysatoren

Der Einsatz edelmetallfreier, kostengünstiger Katalysatoren ist einer der größten Vorteile der AFC, da die Kosten einer Brennstoffzelle so stark reduziert werden können [1-2].

Als Anodenkatalysator kann Raney-Nickel verwendet werden. Raney-Nickel wird aus einer Nickel-Aluminium Legierung durch Behandlung mit Lauge

(KOH bzw. NaOH) gewonnen. Durch die alkalische Behandlung wird das Aluminium der Legierung größtenteils herausgelöst. Es entsteht so eine poröse, hochaktive Nickelstruktur, welche pyrophore Eigenschaften aufweist. Die hochaktive Nickelstruktur ist mit 0,5-1,2 Wasserstoffatomen pro Nickelatom geladen. Durch die pyrophoren Eigenschaften ist es notwendig das Raney-Nickel zu passivieren – das heißt die Oberfläche zu oxidieren, um den Katalysator bearbeitbar zu machen. Die Passivierung geschieht unter Zugabe von H_2O_2 oder durch das Einleiten von Sauerstoff in eine Raney-Nickel/Wasser Suspension. Nach dem Trocknen ist es so gefahrlos zu verarbeiten. Die Raney-Nickel katalysierten Anoden besitzen durch die Passivierung eine Oxid-Schicht, wodurch sie katalytisch inaktiv ist. Die Anoden müssen durch gezielte Reduktion der Oxidoberfläche vor der Anwendung aktiviert werden [3].

Als Katalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion an der Kathode, können bei der AFC Silber oder Metalloxide, z.B. Manganoxid oder Oxide des Perowskit Typs (ABO_3) verwendet werden.

Ergebnisse

Abb. 2 zeigt eine Strom-Spannungs-Kennlinie (I-U-Kennlinie) einer alkalischen Brennstoffzelle im Labormaßstab. In diesem Aufbau wurden kommerzielle Elektroden verwendet, wobei als Katalysatoren MnO_2 (Kathode) und aktiviertes Raney-Ni (Anode) zum Einsatz kamen. Die Anode wurde vor der Messung in der Brennstoffzelle in einer Halbzelle im Drei-Elektroden Aufbau aktiviert.

Die aktive Fläche der Elektroden betrug 4 cm^2 . Die Anode wurde mit einem Gasfluss von $5 \text{ ml H}_2 \text{ min}^{-1}$ und die Kathode mit $20 \text{ ml O}_2 \text{ min}^{-1}$ betrieben. Die Betriebstemperatur des Elektrolyten, betrug 40 °C und der Elektrolyt wurde nicht zirkuliert.

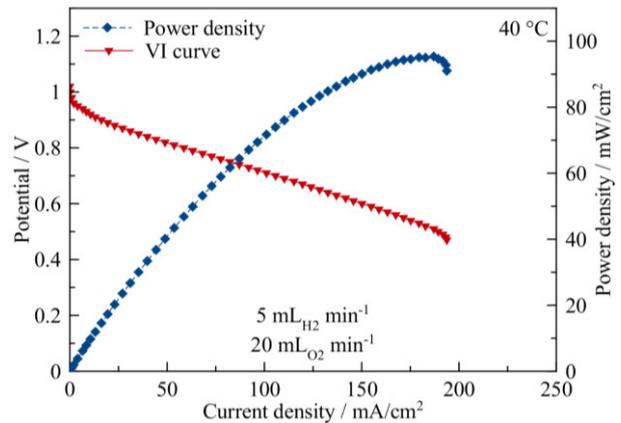


Abb. 2: Strom-Spannungs-Kennlinie einer alkalischen Brennstoffzelle

Literatur

- [1] Hacker, V., Schenk, A., Fraser, S.D., Kordes, K., 2015: Cells and Stacks. Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng..
- [2] Hacker, V., Schenk, A., Mitsushima, S., Takuto, A., Ota, K., 2016: Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells. Verlag der Technischen Universität Graz.
- [3] Schulze, M., Gülzow, E., Steinhilber, G., 2001: Activation of nickel-anodes for alkaline fuel cells. Appl. Surf. Sci. 179, S. 251-256.

Projektpartner

Das Projekt wird in Kooperation mit Apollo Energy Systems durchgeführt.

Fragen und Anregungen bitte an:

Ilana Kaltenböck
 Tel.: +43 (316) 873 – 8798
 E-Mail: i.kaltenboeck@tugraz.at

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

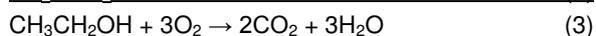
Materialentwicklung für die ADEFC

Bernd Cermenek, Ilena Kaltenboeck, Julia Raunicher,
Johanna Ranninger, Viktor Hacker

Einleitung

Die alkalische Direkt-Ethanol Brennstoffzelle (Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell, ADEFC) wandelt den erneuerbaren Energieträger Ethanol, der aus Biomasse oder aus landwirtschaftlichem Abfall erzeugt wird, im alkalischen Medium direkt ohne Vorbehandlung bzw. Reformierung in elektrische Energie um [1].

Ethanol wird im alkalischen Milieu (OH^-) an der Anode vollständig zu Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) oxidiert, wobei 12 Elektronen freigesetzt werden. Die Elektronen werden über den elektrischen Verbraucher zur Kathode geleitet (siehe Gl. 1) [1]. An der Kathode wird der zugeführte Sauerstoff mit Wasser und den 12 Elektronen zu Hydroxidionen (OH^-) reduziert, die durch eine Anionenaustauschermembran (AAM) zur Anode transportiert werden (siehe Gl. 2) [1]. Gl. 3 stellt die Gesamtreaktion der ADEFC dar. Die theoretische Zellspannung der ADEFC errechnet sich aus der Differenz des Kathoden- und Anodenpotentials und beträgt 1.145 V [1].



Der Betrieb der DEFC im alkalischen Medium ermöglicht den Einsatz von nicht-edelmetallhaltigen Katalysatoren (wie z.B. Nickel oder Mangan) sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite, wodurch die Kosten erheblich gesenkt werden [1].

Desweiteren werden unter alkalischen Bedingungen die Kinetik sowohl der Ethanoloxidationsreaktion (EOR) als auch der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) erhöht sowie der Ethanol-Crossover aufgrund des elektroosmotischen Drags der hydratisierten Hydroxidionen (OH^-) (\rightarrow AAMs leiten OH^- von Kathode zur Anode - in entgegengesetzter Richtung im Vergleich zu sauren Membranen) reduziert [2].

In diesem Energiewandler werden vorzugsweise hochaktive und langzeitstabile Pt-freie Katalysatorsysteme und chemisch, thermisch und mechanisch stabile Anionenaustauschermembranen mit hoher Anionenleitfähigkeit und niedriger Ethanolpermeabilität eingesetzt, um eine effiziente Stromversorgung für portable Anwendungen zu gewährleisten.

Projekt e!Polycat

Im Rahmen des FFG-Forschungsprojektes e!Polycat arbeitet die Brennstoffzellengruppe der Technischen Universität Graz in Kooperation mit den Projektpartnern JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH und der Karl-Franzens-Universität Graz um die Komponenten der zukunftssträchtigen, umweltfreundlichen ADEFC zu optimieren und die Leistungsdichte zu erhöhen.

- a) Ein limitierender Faktor dieses Brennstoffzellentyps ist die unvollständige Oxidation des Ethanols an den derzeit eingesetzten Anodenkatalysatoren. Während der alkalischen EOR kommt es zu einigen Reaktionszwischenprodukten (siehe Gl. 4 [1, 3]), die den Katalysator deaktivieren.



Im Rahmen dieses Forschungsprojektes werden Pt-freie Anodenkatalysatoren für die alkalische ADEFC untersucht und weiter entwickelt, die tolerant gegenüber den EOR Zwischenprodukten und kostengünstig gegenüber den Pt-basierten Katalysatoren sind. Diese Katalysatoren sind bei niedrigen Temperaturen (60-90 °C) noch nicht in der Lage, die stabile C-C-Bindung im Ethanolmolekül zu brechen, um eine vollständige Oxidation des Ethanols zu CO_2 , H_2O und eine Freisetzung von 12 Elektronen herbeizuführen [4]. Wird als Reaktionsprodukt der alkalischen EOR anstatt von Kohlendioxid vorwiegend Essigsäure (Acetatio-

- nen, siehe Gl. 4) produziert, vermindert sich der Faraday'sche Wirkungsgrad auf 33% [1].
- b) Im Rahmen dieses Forschungsprojektes werden Polysaccharid basierende AAMs hergestellt und deren Stabilität und Anionenleitfähigkeit erhöht sowie deren Ethanolpermeabilität reduziert, um zum einen eine Kostenreduktion sowie eine Leistungssteigerung der ADEFC zu erzielen und zum anderen die ADEFC umweltfreundlicher zu machen.
 - c) Im Falle des noch vorhandenen, aber stark reduzierten Ethanol-Crossovers (= kleine Menge an Ethanol gelangt von der Anoden- durch die Membran zur Kathodenseite) in der ADEFC, bildet sich ein Mischpotential an der Kathode aus, das eine Senkung des Kathodenpotentials und schlussendlich eine Erniedrigung der Leistung der ADEFC verursacht. Daher werden Ethanol-tolerante Kathodenkatalysatoren hergestellt, um sicher zu gehen, dass es zu keiner Oxidation des Ethanols am Katalysator bzw. zu keinen Aktivitätsverlusten gegenüber der ORR kommt.
 - d) Die hergestellten Pt-freien Anodenkatalysatoren sowie die Ethanol-toleranten Kathodenkatalysatoren werden zu Elektroden verarbeitet und zusammen mit einer kommerziellen oder mit einer selbsthergestellten AAM zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) bei einer gewissen Temperatur und bei einem gewissen Druck verpresst. Diese MEEs werden in einer Einzelzelle eingebaut (siehe Abb. 1) und deren Leistungsdichten durch Aufnahme von Strom/Spannungskennlinien sowie deren Impedanzen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) unter verschiedensten Bedingungen (Temperatur, Flussrate, Konzentration des Ethanols und der KOH) bestimmt.

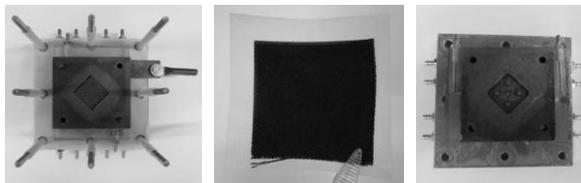


Abb. 1: Prototyp alkalische DEFC (Kathoden-Strömungsfeldplatte / MEE / Anoden-Strömungsfeldplatte).

Highlights

Im Rahmen des e!Polycat-Projektes wurden Pt-freie Anodenkatalysatoren entwickelt, die hohe Stabilität bzw. hohe Toleranz gegenüber den EOR-

Zwischenprodukten aufweisen. Auch Ethanol-tolerante Kathodenkatalysatoren wurden hergestellt, die die Oxidation des von der Anodenseite durch die Membran kommenden Ethanols verhindern und die eine hohe Aktivität gegenüber der ORR aufweisen. Die ex-situ charakterisierten Pt-freien Anodenkatalysatoren und die Ethanol-toleranten Kathodenkatalysatoren sowie die kommerziellen oder die selbsthergestellten AAMs wurden erfolgreich in Form von MEEs verarbeitet und in der alkalischen Direkt-Ethanol-Einzelbrennstoffzelle unter verschiedensten Bedingungen vermessen.

Die Projektpartner JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH und Karl-Franzens-Universität Graz entwickelten Chitosan-basierte AAMs mit hoher Stabilität, zufriedenstellender Anionenleitfähigkeit und niedriger Ethanolpermeabilität für die ADEFC [5]. Die Charakterisierung und Evaluierung dieser AAMs wurden in Kooperation von allen Projektpartnern durchgeführt.

Literatur

- [1] L. An, T.S. Zhao, Y.S. Li, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 1462–1468.
- [2] C. Bianchini, P. K. Shen, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4183-4206.
- [3] E.H. Yu, U. Krewer, K. Scott, *Energies* 3 (2010) 1499–1528.
- [4] T.S. Zhao, Y.S. Li, S.Y. Shen, *Front. Energy Power Eng. China* 4 (2010) 443–458.
- [5] B. Feketeöldi, B. Cermenek, C. Spirk, A. Schenk, C. Grimmer, M. Bodner, M. Koller, V. Ribitsch, V. Hacker, *J. Membr. Sci. Technol.* 6 (2016) 145.

Fragen und Anregungen bitte an:

Bernd Cermenek

Tel.: +43 (316) 873 - 8788

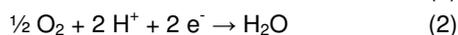
E-Mail: bernd.cermenek@tugraz.at

Investigation of failure modes limiting the lifetime of polymer electrolyte fuel cells

Merit Bodner, Mija Rami, Viktor Hacker

Introduction

Hydrogen can be produced from various feedstocks and energy sources and is thus considered the most important energy carrier for a sustainable future. Multiple approaches are possible for storage. Despite hydrogen often deriving from fossil fuels up to now, the combination of the excess energy from sources such as wind or photovoltaics with hydrogen production is especially suitable [1,2].



Polymer electrolyte fuel cells are able to convert the chemical energy of hydrogen directly into electrical energy (Eq. 1-3) at high efficiencies [3].

Limitations in lifetime are mainly caused by the degradation of the membrane electrode assembly (MEA). The degradation of the membrane has a different effect on the fuel cell operation than degradation of the electrodes. In order to improve durability, it is necessary to gain a profound understanding of each failure mode [4].

Degradation

Polymer electrolyte degradation may be caused by operation under undesirable conditions, resulting in thinning of the membrane. Pinholes and cracks can also be caused by mechanical stressors either within the fuel cell, during membrane manufacturing, or during implementation in the fuel cell. Defects of the membrane are expected to accelerate further degradation. Compared to normal operation, the local operation conditions around the pinholes change. Hydrogen and oxygen are oxidised directly, leading to a temperature increase at the affected area and water

formation. The direct consumption of the reactant gases can lead to local starvation conditions further down the channels, affecting the electrode corrosion process and inducing the formation of H_2O_2 in case of oxygen starvation [4].

AST Development

Accelerated stress tests (ASTs) accelerate degradation by operating the fuel cell at extreme conditions. Depending on the failure mode of interest, different approaches are possible. The most common are:

- humidity cycling
- open circuit voltage (OCV)
- fuel starvation
- load cycling
- voltage cycling
- start-stop
- operation at undesirable temperatures

While humidity cycling is known to promote mechanical membrane degradation due to swelling and shrinkage of the membrane, operation under OCV increases the formation of H_2O_2 , mainly causing chemical membrane decomposition [4].

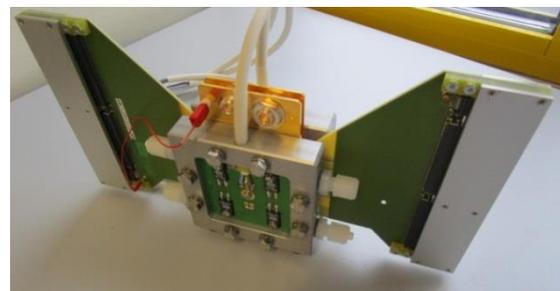


Fig. 1: Segmented single cell

Fuel starvation and to a certain extent also load and voltage cycling accelerate carbon corrosion, with the latter two also causing platinum catalyst agglomeration [3]. Start-stop cycling and operation at undesirable

temperatures promote various forms of degradation at the same time.

Experimental

In order to obtain a deeper understanding of local degradation processes, a single cell with a segmented cathode current collector from S++ Simulation Services was used. This device allows measuring the local current in 10 x 10 segments and the temperature is measured in 5 x 5 segments (Fig.1). Thereby, degradation can be localised by its effect on the local current and temperature conditions over an active area of 25 cm² (Fig. 2).

Additionally, the effluent water is analysed using a fluoride ion selective electrode, obtained from Thermo Scientific. The fluoride content is used to calculate the fluoride emission rate (FER) during fuel cell operation. The FER correlates with the chemical decomposition of the Nafion® ionomer and is thus used to determine polymer electrolyte membrane degradation.

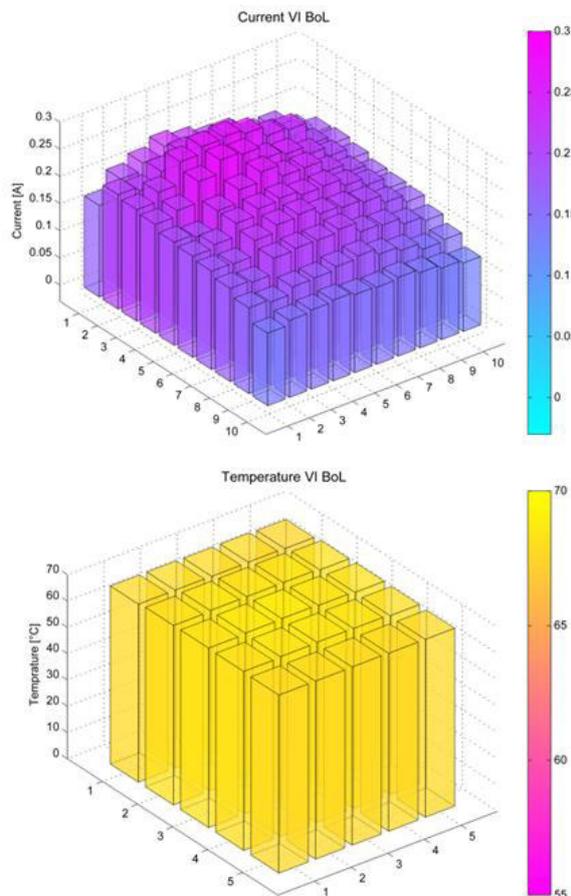


Fig. 2: Current (upper graphic) and temperature (lower graphic) distribution over an area of 25 cm² during VI measurement

Furthermore, the off-gas is analysed in regards of CO and CO₂ content. This is in relation to the carbon corrosion of the carbon backing layer of the electrode and the carbon based catalyst support. With these methods, the most common degradation phenomena can be detected.

Conclusion

Numerous types of failure modes are known and affect the fuel cell lifetime differently. Therefore, obtaining a fundamental understanding of these phenomena is crucial in order to make the fuel cell a competitive product for the future energy market. To achieve this, various characterisation methods are known, each specific for certain failure modes.

Literature

- [1] Sharaf OZ, Orhan MF. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;32:810–53.
- [2] Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today* 2009;139:244–60.
- [3] Bodner M, Hacker V. Localisation of Pinholes in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. In: Jordan C, editor. 10. Minisymposium. *Verfahrenstechnik*, Vienna: Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering; 2014, p. 87–90.
- [4] Bodner M, Hochenauer C, Hacker V. Effect of pinhole location on degradation in polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources* 2015;295:336–48.

The research leading to these results has received funding from the European Community's 7th Framework Programme for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Technology Initiative, Grant Agreement n° 621216.

Questions and remarks to:

Merit Bodner

Tel.: +43 (316) 873 - 8786

E-Mail: merit.bodner@tugraz.at

Viktor Hacker

Tel.: +43 (316) 873 – 8780

E-Mail: viktor.hacker@tugraz.at

PEM Range Extender Systeme

Merit Bodner, Philipp Schopp, Viktor Hacker

Einleitung

Brennstoffzellen sind eine vielversprechende Technologie zur zukünftig sauberen und effizienten Bereitstellung von elektrischer Energie. Vor allem für den Automobilbereich stellen sie zurzeit eine Schlüsseltechnologie dar: Herstellern ist es mit der Alternative zu kommerziellen Verbrennungskraftmaschinen möglich, eine Wettbewerbsdifferenzierung hinsichtlich Effizienz und Umweltbelastung zu erreichen. Speziell für automobiler Anwendungen ist die Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle weit fortgeschritten. Die Markteinführung von Brennstoffzellenfahrzeugen mit dieser Technologie hat bereits begonnen.

Der potentielle Markterfolg der Brennstoffzelle im automobilen Bereich ist von vielen Faktoren abhängig. Neben produktionstechnischen Einflüssen zur Wirtschaftlichkeit, wie verringerte Herstellungskosten durch Skaleneffekte, ist auch eine kontinuierliche Optimierung des Betriebsverhaltens von Brennstoffzellen notwendig. Dabei ist die Betrachtung von chemischen und physikalischen Vorgängen innerhalb der Zelle von höchstem Interesse. Eine wesentliche Hürde zum Markterfolg stellt aus heutiger Sicht die Lebensdauer einer Brennstoffzelleneinheit dar. Unterschiedliche Betriebsbedingungen, wie beispielsweise häufige Lastwechsel, Start-Stopp Betrieb, Leerlaufzeiten und kurzzeitig erhöhter Leistungsbedarf stellen eine hohe Belastung für alle Komponenten des Brennstoffzellen-Stacks dar. Abb. 1 zeigt den Einfluss von Lastwechseln, Start-Stopp Betrieb, Leerlauf und High Power Operation auf die Lebensdauer einer PEMFC.

Zusätzlich zu diesen betriebsbedingten Beanspruchungen müssen Brennstoffzellen auch bei Temperaturen unter null Grad Celsius funktionieren und nach einem solchen Kaltstart innerhalb kürzester Zeit verlässlich elektrische Energie für den Betrieb des Fahrzeuges zur Verfügung stellen.

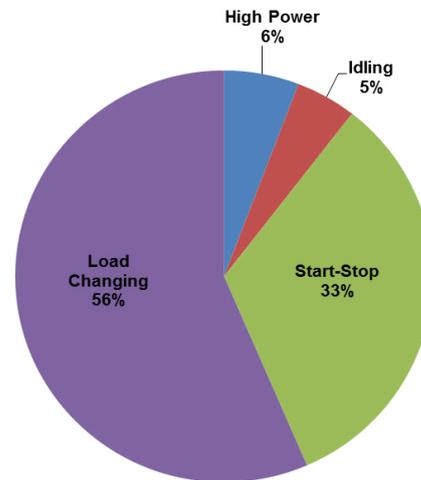


Abb. 1: Einfluss der unterschiedlichen Betriebsbedingungen auf die Lebensdauer von PEMFCs [1].

Accelerated Stress Tests

Um Ursachen lebensdauerverkürzender Betriebsbedingungen zu ergründen und die Langzeitstabilität von Brennstoffzellen beurteilen zu können, werden im Labor sogenannte Accelerated Stress Tests (ASTs) durchgeführt.

Durch das gezielte Hervorrufen schädigender Zustände wird eine beschleunigte Degradation der Zelle erreicht. Damit ist es möglich, unterschiedliche Schädigungsfaktoren einzeln zu untersuchen und Lösungsstrategien zum Vermeiden dieser Faktoren zu finden. Von besonderem Interesse ist dabei die Untersuchung der Membraneinheit. Sie ist das elektrochemisch wirksame Element und ihre Funktionalität hat starken Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzelle.

Vor diesem Hintergrund stellen ASTs ein wesentliches Werkzeug zur Verbesserung von Stabilität und Lebensdauer von PEMFCs dar. Sie ermöglichen es, mit verhältnismäßig geringem zeitlichem und finanziellem Aufwand die erwartete Lebensdauer von PEMFCs zu beurteilen und liefern tieferes Verständnis hinsichtlich unterschiedlicher Schädigungsmechanismen.

Das PEM REX S Projekt

Im Projekt PEM REX S soll ein wettbewerbsfähiges PEM System als Range Extender für batterieelektrische Fahrzeuge entwickelt werden. Ein wesentlicher Fokus des Projekts ist die Entwicklung von optimierten Betriebsverfahren und die Etablierung eines „*Diagnosis-based-Control*“ Ansatzes, mit dem auf Schädigungsmechanismen frühzeitig reagiert werden kann. Über eine Fahrzeugintegrationsstudie wird die Integrationsfähigkeit des entwickelten Antriebs in einem realen Fahrzeug demonstriert.

Im Zuge des Kooperationsprojektes PEM REX S wird an der TU Graz die Identifikation und Priorisierung kritischer Schädigungszustände betrieben. Zu besonders relevanten Schädigungszuständen werden in weiterer Folge AST-Messungen durchgeführt und durch das gewonnene Wissen über Degradationsmechanismen die Lebensdauer der Zelle maximiert. Zur Beurteilung der Auswirkung von schädigenden Faktoren auf das reale Antriebssystem, ist es notwendig, die Untersuchungen an PEMFC-Stacksystemen durchzuführen. Dazu wird im Rahmen des Projektes ein Brennstoffzellenstapel verschiedenen schädigenden Betriebsbedingungen unterworfen. Dies ist beispielsweise der Betrieb bei erhöhten Temperaturen, bei Sauerstoffunterversorgung der Kathode sowie Wasserstoffunterversorgung der Anode.

Wesentlichen Einfluss auf das Betriebsverhalten und daraus resultierende schadhafte Zustände hat der Aufbau des Stacks, im speziellen das Design des Strömungsfeldes. Die korrekte Auslegung verhindert eine Unterversorgung an Reaktionspartnern und die damit einhergehende Verringerung der Lebensdauer. Abb. 2 zeigt das Konzept einer zweiseitigen Strömungsfeld-Platte für einen Brennstoffzellenstapel.



Abb. 2: Konzept einer zweiseitigen Strömungsfeld-Platte eines Brennstoffzellenstapels.

Vergleichbarkeit der Daten

Ein wesentlicher Bestandteil des PEM REX S Projektes ist es, aus Gründen der Vergleichbarkeit, Testverfahren zu verwenden, welche von einer möglichst großen Anzahl an Forschungsgruppen verwendet werden. Ein Beispiel hierfür ist die Untersuchung der zyklischen Belastungen von PEMFCs, basierend auf Messmethoden und Protokollen des europäischen *Joint Research Centre* [2], sowie die Nutzung von unterschiedlichen AST-Protokollen des amerikanischen *Department of Energy* [3].

Literatur

- [1] Pucheng Pei, et al., "A Quick Evaluating Method for Automotive Fuel Cell Lifetime," *International Journal of Hydrogen Energy* 33(2008):3829–3836, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.04.048.
- [2] Tsoitridis G. et al., *EU harmonised test protocols for PEMFC MEA testing in single cell configuration for automotive applications*, 2015.
- [3] *Fuel Cell Technical Team Roadmap*, 2013.

Das Projekt PEM REX S ist eine Zusammenarbeit von TU Graz, der AVL List GmbH, der ElringKlinger AG und wird vom FFG als Kooperatives F&E Projekt gefördert.

<https://www2.ffg.at/verkehr/projekte>

Fragen und Anregungen bitte an:
Merit Bodner
Tel.: +43 (316) 873 - 8786
E-Mail: merit.bodner@tugraz.at

Philipp Schopp
Tel.: +43 (316) 873 – 7471
E-Mail: schopp@tugraz.at

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

Degradationsanalyse von Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen

Bernhard Marius, Merit Bodner, Viktor Hacker

Einleitung

Die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC) bietet mit dem Stand der Technik die Möglichkeit die individuelle Mobilität schadstofffrei und nachhaltig zu sichern. Um diese Technik in den kommerziellen Markt einführen zu können, ist jedoch eine Kostenreduktion und eine Verlängerung der Lebensdauer notwendig.

Die Lebensdauer solcher Zellen wird grundsätzlich von der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) und den Betriebsbedingungen bestimmt. Um die Lebensdauer zu verlängern, ist es notwendig, kritische Betriebsbedingungen zu erkennen und zu vermeiden. Mit Hilfe von sogenannten ‚Accelerated Stress Tests‘ (ASTs) ist es möglich, Langzeitbetriebszustände zu simulieren. Da im realen Betrieb keine konstanten Betriebsbedingungen möglich sind, werden bei den ASTs verschiedene Parameter variiert, um das reale Degradationsverhalten verstehen zu können.

Accelerated Stress Tests

Während der ASTs werden gezielt Alterungserscheinungen innerhalb kurzer Zeit hervorgerufen, um die Auswirkungen von verschiedenen Parametern zu untersuchen. Zu diesen Parametern gehört u.a. der Lastwechsel bei konstanten Betriebsbedingungen. Durch pulsartige Belastungswechsel kommt es zu einer Wasserstoffunterversorgung. Diese Unterversorgung verursacht Kohlenstoffkorrosion, wodurch CO bzw. CO₂ über das Abgas emittiert wird, das mittels eines Gasanalyseturms detektiert wird. Zu den anderen untersuchten Parametern gehören die relative Feuchte, die unterschiedliche Brenngasversorgung, die Druckeinstellungen der Kathode und Anode sowie die Betriebstemperatur der Zelle.

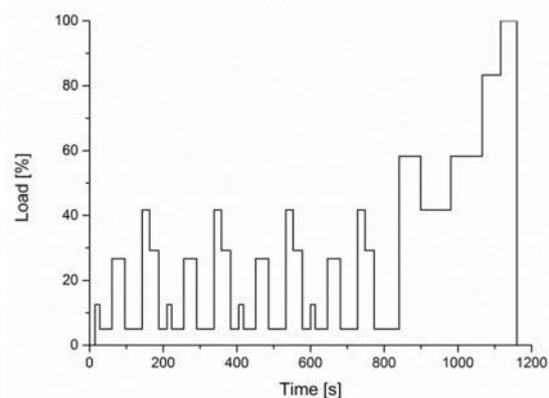


Abb. 1: Lastwechselprofil während eines AST

Charakterisierung der Zelle

Die MEA wird während der ASTs mittels einer segmentierten Zelle der Fa. S++ charakterisiert. Diese Zelle stellt die Temperatur und Stromdichte der MEA *in-situ* in 25 bzw. 100 Segmenten ortsaufgelöst dar.

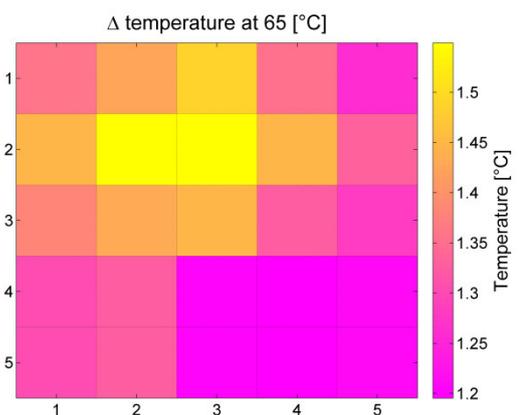


Abb. 2: Temperaturverteilung der MEA über 25 Segmente

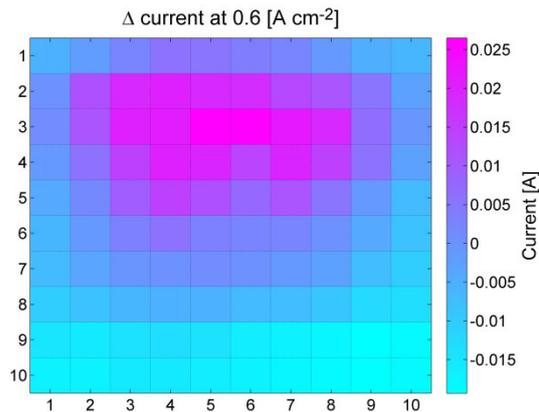


Abb. 3: Stromdichteverteilung einer MEA über 100 Segmente

Zusätzlich werden nach definierten Lastwechselzyklen bzw. Teststunden die Zellen elektrochemisch untersucht. Zu den Untersuchungsmethoden gehören Strom-Spannungskennlinien, Impedanzmessungen, Zyklovoltamogramme und Wasserstoffdiffusionsmessungen. Die Zyklovoltamogramme zeigen eine Abnahme der chemisch aktiven Oberfläche welche auf eine Agglomeration der Platinpartikeln hindeutet.

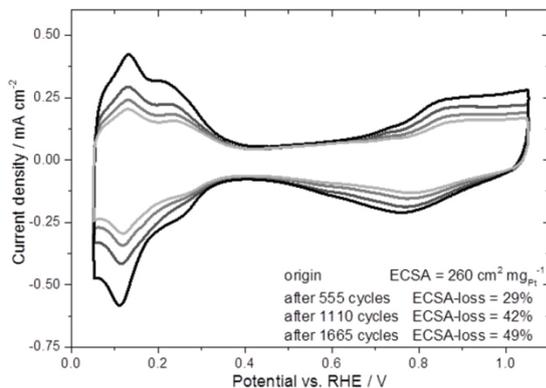


Abb. 4: Darstellung des Zusammenhangs von der Abnahme der elektrochemischen spezifischen Oberfläche und der Zyklenzahl

Ex-situ Charakterisierung

Da die elektrochemischen Analysemethoden nicht immer eindeutige Aussagen über den Degradationsmechanismus zulassen, werden die gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodukte getrennt voneinander analysiert. Hierzu wird das Abgas der Zelle durch eine Kühlfalle geleitet, das enthaltene Wasser wird auskondensiert und die übrigen Gase in einer Analyseeinheit detektiert. Das auskondensierte Wasser wird mittels einer fluoridselektiven Elektrode untersucht.

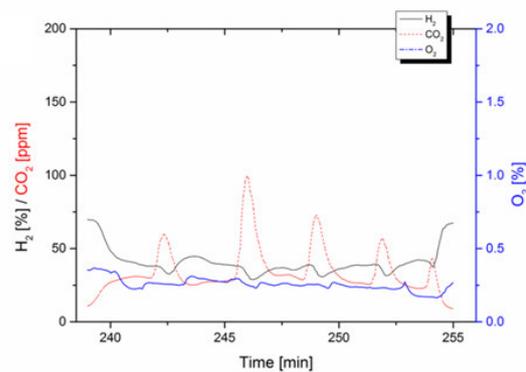


Abb. 5: Abgasanalyse zur Erkennung von Kohlenstoffkorrosionsprodukten nach einer Phase der Wasserstoffunterversorgung

Die Abwasseruntersuchung ermöglicht die Detektion von Fluoridionen die aus der Polymermembran stammen. Durch eine neue Probenvorbereitungsart ist es möglich, auch die fluoridhaltigen Fragmente zu detektieren und so auf die totale Fluorid Emissionsrate (tFER) zu schließen.

Degradationssimulationen

Mit den erhaltenen Versuchsdaten wird zurzeit mit einigen Projektpartnern ein Simulationsprogramm entwickelt, das es in Zukunft erlauben soll, die kritischen Betriebsbedingungen rechtzeitig zu erkennen. Dadurch sollte ein optimaler Betrieb der Zelle (BoP) und eine erhöhte Lebensdauer erreicht werden.

Projekte und Partner

Durch die Zusammenarbeit namhafter industrieller Partner und Forschungseinrichtungen (AVL, Magna ElringKlinger, ZBT) wurden in der Vergangenheit durch zahlreiche Projekte (z.B. SecondAct, FCDiamond, PemREX) Versuchs- und Auswerteprotokolle erstellt und erprobt. Durch das laufende Projekt Keytech4EV wird das Simulationsprogramm auf Brennstoffzellenstapel erweitert.

Fragen und Anregungen:

M.Bodner: merit.bodner@tugraz.at

B.Marius: b.marius@tugraz.at

V.Hacker: viktor.hacker@tugraz.at

Entwicklung und Charakterisierung von auf Platin basierenden Katalysatoren für die Sauerstoff Reduktionsreaktion in PEFCs

Alexander Schenk, Stefan Gamper, Clemens Bender, Katharina Kocher

Das Projekt MEA Power

Motivation

Die Hochtemperatur-Polymerelektrolytbrennstoffzelle (HT-PEFC) eignet sich hervorragend für die kombinierte Erzeugung von elektrischer Energie und Wärme in Einfamilienhäusern und Wohnungen.

In dieser Technologie finden vorwiegend Katalysatoren aus Platin in Form von Nanopartikel Einsatz. Besonders die Kathode wird mit großen Mengen an Platin beladen, um eine vernünftige Energieleistung zu erzielen [1]. Ein Hauptgrund für die hohe Platinbeladung liegt darin, dass Phosphationen, die im Säureelektrolyt enthalten sind, an der Oberfläche der Platinpartikel adsorbieren und deren katalytische Aktivität deaktivieren.

Um dieser Deaktivierung entgegen zu wirken, werden die Platinkatalysatoren mit anderen Metallen legiert. In saurer Umgebung binden Phosphationen z.B. nicht an Goldpartikeln. Aus diesem Grund können durch das Legieren von Platin mit Gold höhere Massenaktivitäten erreicht werden. Die Aktivität des Katalysators wird zudem durch Legierungseffekte verbessert. Aufgrund der hohen Korrosionsresistenz der angewendeten Materialien wird die Lebensdauer des Katalysators ebenfalls verbessert [2].

Experimentelles

Über die Bromidanionen-Austauschmethode (BAE method) [3] wurden Platin-Gold Nanopartikel auf oberflächenaktiviertem Kohlenstoff synthetisiert. Um den Einfluss von Gold auf die Stabilität und Aktivität des Katalysators in phosphorsaurem Elektrolyten zu testen, wurden Katalysatoren mit verschiedenen Goldan-

teilen hergestellt. Jeder Katalysator hatte einen Metallanteil von 20 gew.%.

Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte mittels Cyclovoltammetrie (CV) in einem RDE Setup. Um die Massenaktivität der jeweiligen Katalysatoren zu bestimmen, wurden CVs in entweder stickstoff- oder sauerstoffgesättigten Elektrolyten gemessen [3]. Der Einfluss von Gold auf die Aktivität des Katalysators in Anwesenheit von Phosphationen wurde überprüft, indem jeder Katalysator auch in 1 mM und 5 mM Phosphorsäure in HClO_4 charakterisiert wurde.

Zwischenresultate

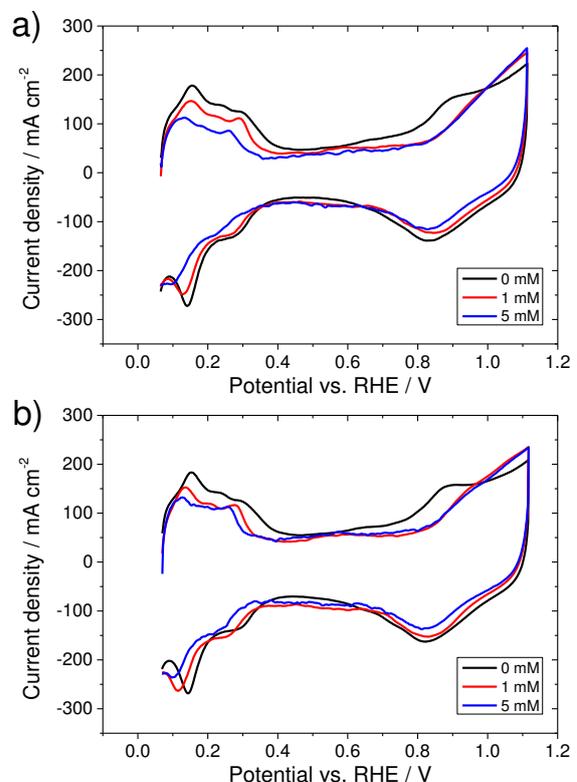


Abb. 1: CVs eines a) Pt/C und b) eines $\text{Pt}_{75}\text{Au}_{25}/\text{C}$ Katalysators bei unterschiedlichen Konzentrationen von Phosphorsäure im Elektrolyten.

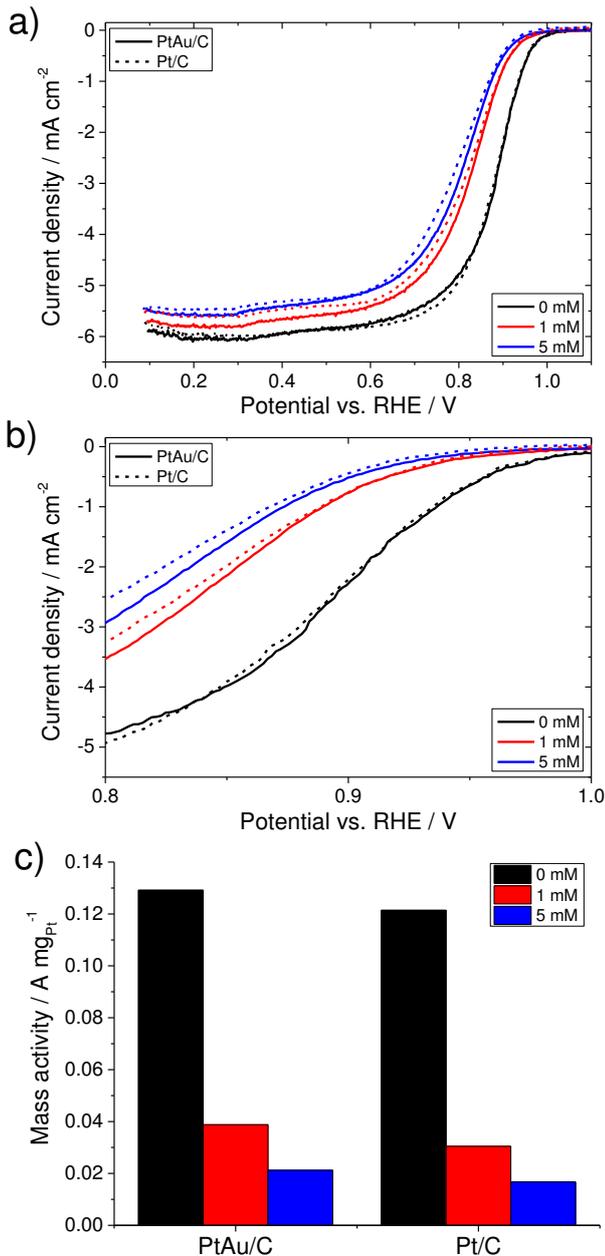


Abb. 2: Aktivitätsdaten der Katalysatoren bei unterschiedlichen Konzentrationen von Phosphorsäure im Elektrolyten: a) Vergleich von Pt/C und Pt₇₅Au₂₅/C, b) Zoom in den relevanten Potentialbereich, und c) Vergleich der Massenaktivität.

Fazit

Durch das Legieren von Platin mit Gold konnten Katalysatoren hergestellt werden, welche in Anwesenheit von Phosphationen stabiler und aktiver als reine Platin-Katalysatoren waren. Selbst im reinen Elektrolyten wurde ein Anstieg der Massenaktivität durch Legierungseffekte erzielt. Dadurch empfiehlt sich eine weitere Untersuchung der Anwendung dieser Katalysatoren im Bereich der Hochtemperatur-Polymerelektrolytbrennstoffzelle.

Ausblick

Um die wirklichen Anwendungsmöglichkeiten in realen Testbedingungen zu erforschen, werden basierend auf den Messergebnissen Brennstoffzellenelektroden für in-situ Messungen hergestellt und Langzeit- und Degradationstests in Brennstoffzellen durchgeführt.

Literatur

- [1] A. Schenk, C. Grimmer, M. Perchthaler, S. Weinberger, B. Pichler, C. Heinzl, C. Scheu, F. Mautner, B. Bitschnau, and V. Hacker: *Journal of Power Sources*, Volume 266 (2014), 313-322.
- [2] A. Schenk, S. Gamper, C. Grimmer, M. Bodner, S. Weinberger, and V. Hacker: *ECS Trans.* 75 (2016), 939-942
- [3] S. Gamper, A. Schenk, C. Bender, K. Kocher and V. Hacker: 2nd International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells, 31.08.2016.

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

Fragen und Anregungen bitte an:

Alexander Schenk

Tel.: +43 (316) 873 - 8793

E-Mail: alexander.schenk@tugraz.at

Viktor Hacker

Tel.: +43 (316) 873 - 8780

E-Mail: viktor.hacker@tugraz.at

Dampfreformierung von Ethanol für die Kopp- lung mit Hochtemperatur-Brennstoffzellen

Karin Malli, Gernot Voitic, Viktor Hacker

Motivation

Ethanol ist ein attraktiver erneuerbarer Energieträger, der hervorragende Eigenschaften für den mobilen Gebrauch mit sich bringt. Er weist neben einem hohen Energieinhalt sowie leichter Verfügbarkeit gute Lager- und Transportfähigkeit auf [1]. In Verbindung mit einer SOFC/MCFC kann er CO₂-neutral und effizient Energie liefern, wie zum Beispiel für den Transportsektor.

Eine Dampf-Reformereinheit für die Umsetzung des Ethanols zu Reformat vor der Brennstoffzelle ermöglicht die Minimierung von thermischer Belastung auf das keramische Material und reduziert die Gefahr von Verkokung [2]. Das Reformier-Brennstoffzellen System erhöht somit die Lebensdauer der Brennstoffzelle.

Aufgabenstellung

Im Labor für Brennstoffzellen wurde eine Reformereinheit zur Umsetzung eines Ethanol-Wasser-Gemisches in Betrieb genommen. Einen wichtigen Faktor stellt hierbei der Katalysator dar. Dessen Selektivität entscheidet sowohl über die Qualität des Produktgases als auch über die Performance sowie die Lebensdauer der nachgeschalteten Brennstoffzelle [3]. Neben den thermodynamischen Produkten (H₂, CO, CO₂, CH₄ und H₂O) können auch Kohlenwasserstoffe wie Acetaldehyd, Ethen und Ethan entstehen, die zur Verkokung und damit zu einer Verschlechterung des Systems führen (Abb. 1).

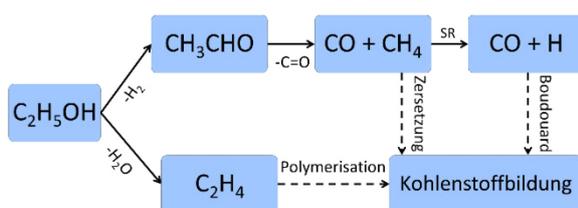


Abb. 1: Mögliche Reaktionsschritte, die zur Verkokung während der Ethanol-Reformierung führen.



Abb. 2: Zwei Katalysatoren auf metallischen Trägermaterialien. Ein Katalysator auf Gitterträgern (links), sowie auf gewickeltem Trägermaterial mit Wellenstruktur (rechts)

Um die Verkokungsgefahr im Betrieb zu vermeiden, werden im ersten Teil des Projektes mehrere Katalysatoren (Abb. 2) auf ihre Aktivität hin untersucht. Die Produktgaszusammensetzung bei verschiedenen Ethanol-Wasser-Mischungsverhältnissen (S/E) und Temperaturen werden analysiert und mit der jeweiligen thermodynamischen Zusammensetzung (Abb. 3) verglichen. Neben dem Produktgas wird der Ethanol-Umsatz zur Beurteilung der Katalysatoraktivität herangezogen. Die so erhaltenen Ergebnisse ermöglichen die Auswahl des am besten geeigneten Katalysators für weitere Untersuchungen in Hinblick auf die praktische Anwendung.

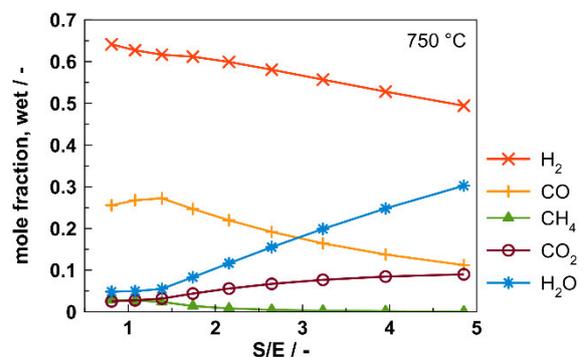


Abb. 3: Thermodynamische Zusammensetzung des Produktgases bei unterschiedlichen Ethanol-Wasser Mischungsverhältnissen bei 750 °C

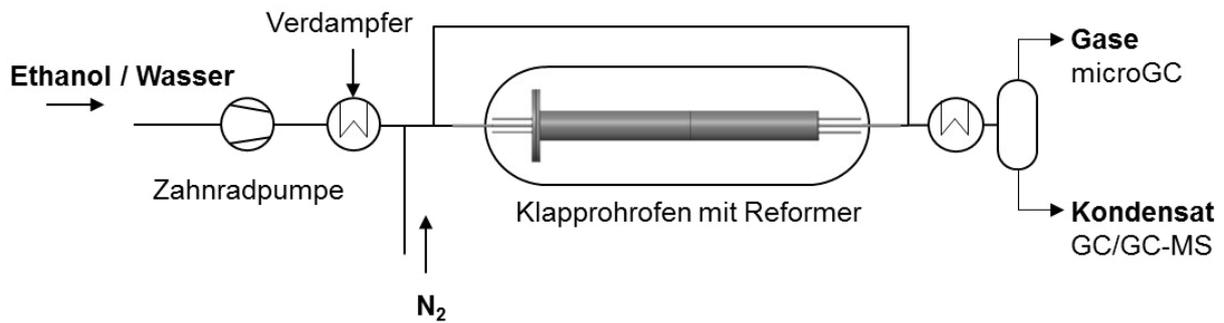


Abb. 4: Schematischer Aufbau des Teststandes für die Untersuchung von Katalysatoren für die Dampfreformierung von Ethanol

Experimentelles

Die Versuchsdurchführung erfolgt in dem in Abb. 4 schematisch dargestellten Teststand. In einem eigens für die Untersuchungen konzipierten Reaktorrohr werden die zylindrischen Katalysatoren (Abb. 2) platziert. Der Rohrreaktor wird mit einem Klapprohrofen beheizt. Eine Zahnradpumpe dosiert den Feed-Strom, der mittels Verdampfer kontinuierlich dem Reaktor zugeführt wird. Das Reformatgas wird im Gegenstromkondensator von der Flüssigphase getrennt und online mit einem microGC analysiert. Der Produktgasfluss wird mit Hilfe von Stickstoff, der mit 30 ml min^{-1} dem Feed-Strom als interner Standard beigemischt wird, berechnet. Das Kondensat wird mittels GC-MS auf Rückstände von organischen Komponenten untersucht, während der Ethanol-Umsatz im GC ermittelt wird. Diese umfangreichen Analysen ermöglichen es, das Entstehen von Kohlenwasserstoffen genau zu detektieren und die Aktivität des Katalysators zu beurteilen. Dadurch gelingt es die Gefahr von Verkokung durch Optimierung der Betriebsparameter zu senken.

Ausblick

Anhand der erhaltenen Ergebnisse wird in Zukunft der am besten geeignete Katalysator ausgewählt und in weiterer Folge genauer charakterisiert. Hierbei werden durch Variation des Katalysatordurchmessers und der Feed-Ströme die kritischen Betriebsparameter Raumgeschwindigkeit, Verkokungsverhalten und Schwefeltoleranz ermittelt. Die Ergebnisse werden einen wichtigen Beitrag für die erfolgreiche Kopplung der Ethanol-Reformereinheit mit einem Brennstoffzellen-System liefern.

Literatur

- [1] Rabenstein, G., 2010: Ethanolreformierung zur Wasserstoffproduktion für Brennstoffzellen. Dissertation, Technische Universität Graz, Graz.
- [2] Yokokawa, H., 2010: Overview of solid oxide fuel cell degradation, in Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, John Wiley & Sons, Ltd., S. 1-10.
- [3] Hou, T., Zhang, S., Chen, Y., Wang, D., Cai, W., 2015: Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 44, S. 132-148.

Fragen und Anregungen bitte an:

Karin Malli

Tel.: +43 (316) 873 - 8796

E-Mail: karin.malli@tugraz.at

Gernot Voitic

Tel.: +43 (316) 873 - 8790

E-Mail: gernot.voitic@tugraz.at

Wasserstoffspeicherung durch die zyklische Oxidation und Reduktion einer metallischen Kontaktmasse

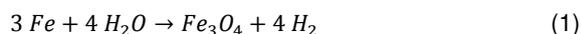
Sebastian Bock, Robert Zacharias, Viktor Hacker

Einleitung

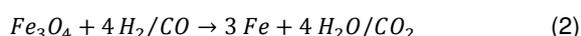
Durch die zukünftige Verknappung fossiler Brennstoffe und die aktuelle Klimaproblematik muss die Versorgung des weltweiten Energiebedarfs durch alternative Energiequellen forciert werden. Wasserstoff ist ein vielversprechender Energieträger, sowohl für mobile als auch für stationäre Anwendungen. Im Projekt HyStORM (Hydrogen Storage by Oxidation and Reduction of Metals) soll der Eisen-Dampf Prozess auf die Möglichkeit der Erzeugung und Speicherung von Hochdruckwasserstoff aus verschiedenen Biokraftstoffen der ersten und zweiten Generation untersucht werden.

Theoretische Betrachtung

Schon am Anfang des 20. Jahrhunderts wurde der Eisen-Dampf Prozess zur Erzeugung von Wasserstoff genutzt. Durch die Oxidation von Eisen zu Magnetit kann Wasserdampf zu Wasserstoff umgesetzt werden:



Der Prozess umfasst eine zyklische Oxidation und Reduktion einer eisenbasierten Kontaktmasse in einem Festbettreaktor oder einem fluidisierten Bett. Die Reduktion kann dabei mit Synthesegasen aus verschiedenen erneuerbaren Ressourcen durchgeführt werden und läuft dabei grundsätzlich nach folgendem Schema ab:



Die Reaktionstemperatur kann je nach Prozessführung zwischen 500 und 900 °C liegen. Durch die äquimolare Umsetzung des Synthesegases ist es möglich, Hochdruckwasserstoff ohne theoretische Umsatzverringering herzustellen.

Experimentelle Durchführung

Die experimentelle Evaluierung des Prozesses wird in einem auf 900 °C beheizbaren Hochdruckreaktor im Labormaßstab durchgeführt (Abb. 1).



Abb. 1: Laboraufbau zur Erzeugung von Hochdruckwasserstoff

Es werden verschiedene Synthesegasmischungen nachgebildet, um die Reduktion mit Gasen aus erneuerbaren Rohstoffen darzustellen. Durch eine geeignete Prozessführung eignet sich das Verfahren auch ausgezeichnet für die Erfassung eines reinen Kohlendioxidstroms (Carbon Capture and Storage).

Parallel dazu soll die Verbesserung der Zyklenstabilität von eisenbasierten Kontaktmassen durch verschiedene stabilisierende Zusätze (zB: Ce, Zr, Al) untersucht werden. Dazu werden im Labormaßstab verschiedene Synthesemethoden erprobt und mit thermogravimetrischer Analyse (TGA) die Massenänderung über die Oxidations- und Reduktionszyklen bestimmt (Abb. 2). Die Probenmenge bei diesen Versuchen beträgt ungefähr 40 mg. Zur Verwendung der Kontaktmasse in Reaktoren ist es notwendig diese zu

pelletieren, da beim Einsatz von Pulvern der Druckverlust im Reaktor durch die größere Länge und die höheren Durchflüsse zu groß werden würde. Aus diesem Grund wird parallel ein Teststand zur Ermittlung der Zyklenstabilität von pelletierter Kontaktmasse aufgebaut.

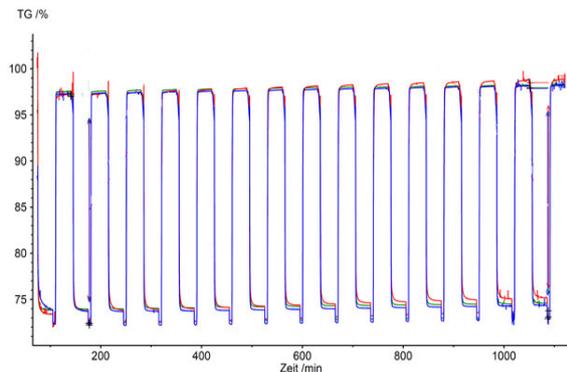


Abb. 2: Zyklenmessungen in der TGA

Thermodynamische Analysen sollen zudem die Möglichkeit bieten, die Eignung verschiedener Rohstoffe für die Wasserstoffspeicherung hinsichtlich des Prozesswirkungsgrades abschätzen zu können. Zusätzlich sollen limitierende Prozessparameter wie mögliche Kohlenstoffbildung oder die Wärmerückgewinnung untersucht werden. Dazu wurde ein entsprechendes Modell in Aspen-Plus erstellt, welches nun für thermodynamische Betrachtungen verwendet werden kann. Als Beispiel ist der thermodynamische Wirkungsgrad des Gesamtprozesses bei Reduktionsgasen aus dem Steam-Reforming von Methan als Vergleichsbasis gezeigt (Abb. 3).

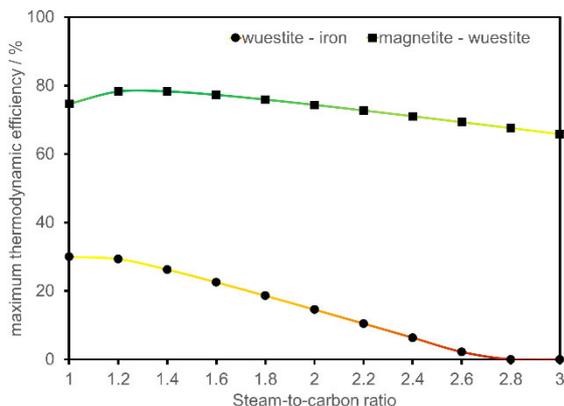


Abb. 3 Erzielbarer thermodynamischer Wirkungsgrad mit Synthesegas aus Methan

Ausblick

Im Rahmen des gestarteten Projektes sollen zukünftig verschiedene erneuerbare Rohstoffe auf ihre Eignung als Wasserstoffquelle und in weiterer Folge zum Beladen von Wasserstoffspeichern getestet werden. Dabei wird besonderes Augenmerk auf die Stabilität der Kontaktmasse und den realitätsnahen Versuchsaufbau im Labormaßstab gelegt. Thermodynamische Betrachtungen sollen zukünftig dabei helfen, die Möglichkeit der industriellen Anwendung abschätzen zu können.

Literatur

- [1] Hacker, V. (2003). A novel process for stationary hydrogen production: The reformer sponge iron cycle (RESC). *Journal of Power Sources*, 118(1–2), 311–314.
- [2] Voitic, G., Nestl, S., Malli, K., Wagner, J., Bitschnau, B., Mautner, F. A., & Hacker, V. (2016). High purity pressurised hydrogen production from syngas by the steam-iron process. *RSC Adv*.

Projektpartner

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

Fragen und Anregungen bitte an:

Sebastian Bock
 Tel.: +43 (316) 873 - 4984
 E-Mail: sebastian.bock@tugraz.at

Robert Zacharias
 Tel.: +43 (316) 873 - 4985
 E-Mail: robert.zacharias@tugraz.at

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

Wasserstoffspeicher in Form ionischer Flüssigkeiten

Christoph Grimmer, Reinhard Strasser, Jan Senn, Viktor Hacker

Einleitung

In unserer zukünftigen Gesellschaft wird Energie zunehmend aus erneuerbaren Energiequellen gewonnen. Ein grundlegendes Problem dieser Energiequellen sind die Fluktuationen im Zeitbereich von Stunden, Tagen bis hin zu Sommer/Winter Saisonabhängigkeit. Für dieses Problem ist es nötig Energie vom Zeitpunkt der Entstehung bis zum Zeitpunkt der Verwendung zu speichern.

Eine Möglichkeit der chemischen Energiespeicherung ist in Form von Wasserstoff. Wasserstoff hat den großen Vorteil, dass er aus verschiedensten Energiequellen erzeugt werden kann; durch Reformierung aus erneuerbaren und fossilen Kohlenwasserstoffen und durch Wasserelektrolyse mit elektrischem Strom.

Die Speicherung von Wasserstoff erfolgt nach heutigem Stand der Technik in Druckgasbehältern mit bis zu 700 bar. Weltweit wird an einer Vielzahl von alternativen Wasserstoffspeichern geforscht, die sich allgemein in Metallhydride, flüssige organische Verbindungen und chemische Hydride einteilen lassen. Ein spezieller und vielversprechender Ansatz im Bereich der chemischen Hydride ist die Verwendung ionischer Flüssigkeiten [1,2].

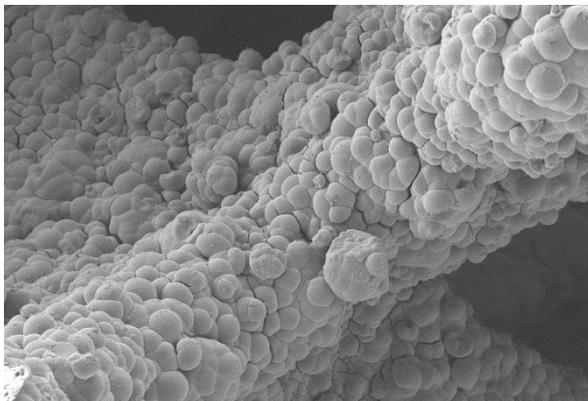


Abb. 1: Zwei Beispiele ionischer Flüssigkeit als Wasserstoffspeicher

Ionische Flüssigkeiten haben äußerst spezielle Charakteristika, indem sie sowohl Eigenschaften von flüssigen als auch von festen Stoffen aufweisen. Eine ionische Flüssigkeit besitzt keinen Dampfdruck und ist somit völlig unbrennbar – für einen Energiespeicher eine höchst ungewöhnliche und interessante Eigenschaft. Außerdem bieten diese Substanzen die Möglichkeit eines flüssigen Speichermediums, womit das Handling sowie die Speicherung wesentlich vereinfacht wird.

Die Flüssigkeit ist optisch von reinem Wasser nicht zu unterscheiden (farblose, klare Flüssigkeit mit ähnlicher Viskosität) und ist bei Normalbedingungen völlig stabil. Bei Kontakt mit einem Katalysator, bestehend aus Nickel und Cobalt, wird eine chemische Hydrolyse Reaktion in Gang gesetzt, wodurch der gespeicherten Wasserstoff umgehend freigesetzt wird [3]:

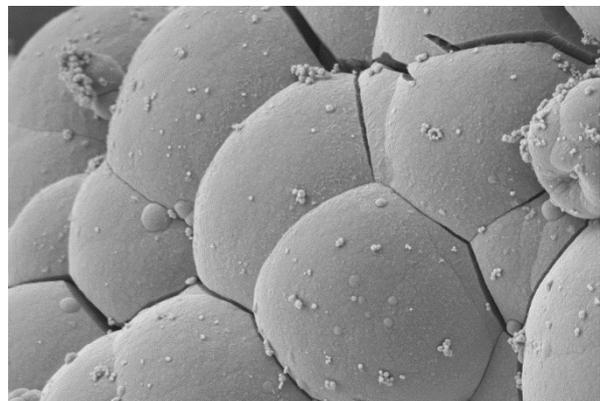
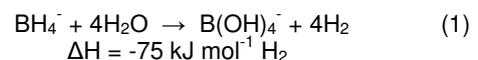


Abb. 2: Elektronenmikroskopieaufnahmen eines Katalysators für die Freisetzung des gespeicherten Wasserstoff [4]

Prototyp

Auf Basis dieser Technologie wurde im Labor für Brennstoffzellensysteme ein Prototyp realisiert. Kernstück des Prototypen ist ein Wasserstoff-Freisetzungsreaktor, welcher in der Lage ist mit 12 g Katalysator $1000 \text{ ml H}_2 \text{ min}^{-1}$ zu generieren. Mit 200 ml ionischer Flüssigkeit kann man so eine elektrische Leistung von 100 W bis zu einer Stunde bereitstellen. Abbildung 3 zeigt die Wasserstoffgenerierung über die Zeitdauer von 50 Minuten mit dem Gasfluss der nötig ist, um den Prototyp zu betreiben.

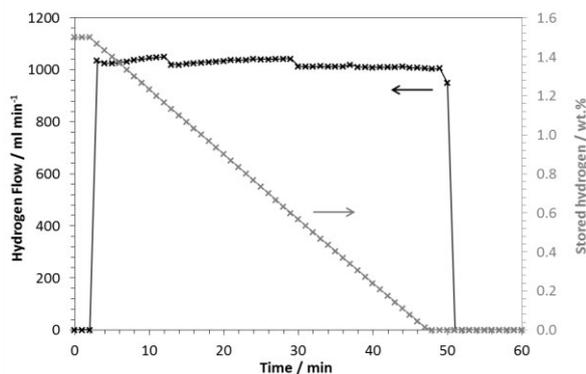


Abb. 3: Freisetzung des Wasserstoffs über 50 min, linke Achse: Wasserstofffluss, rechte Achse: verbleibender Wasserstoff

Der Wasserstoff wird einer Festelektrolyt-Brennstoffzelle zugeführt, welche diesen hocheffizient in Gleichstrom umwandelt. Spannungswandler und Wechselrichter machen die Energie über eine gewöhnliche 230 V Steckdose verfügbar.

Die Reinheit des freigesetzten Wasserstoffs spielt bei Betrieb von Brennstoffzellen eine wichtige Rolle – bereits Verunreinigungen im Ultraspurenbereich können die Brennstoffzelle schädigen. Mittels Massenspektrometrie wurde die Reinheit überprüft und ein Wasserstoffgehalt von 99.999% (ohne Berücksichtigung von Feuchtigkeit) konnte nachgewiesen werden [4].

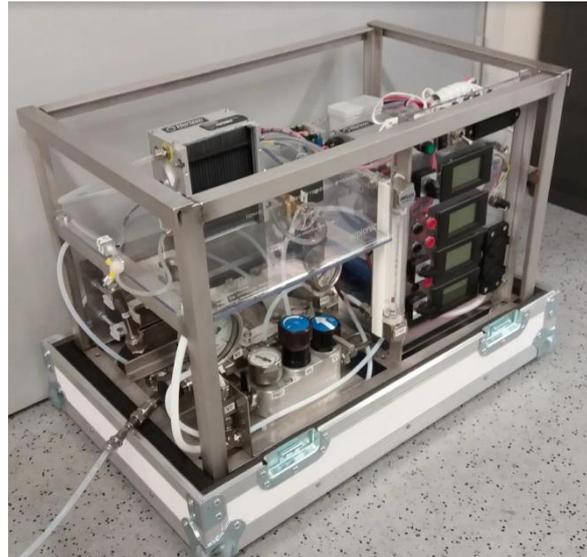


Abb. 4: Demoteststand im Labormaßstab

Literatur

- [1] R. Kalb, Method of Use of an Ionic Liquid for Storing Hydrogen, WO 2010/081657 A1, 2010.
- [2] R. Kalb, A. Kraynov, Use of an Ionic Liquid for Storing Hydrogen, WO 2013/113452 A1, 2013.
- [3] C. Grimmer, S. Nestl, J. Senn, V. Hacker, Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 2055.
- [4] C. Grimmer, J. Senn, T. Friedrich, D. Woisetschläger, N. Mayer, R. Kalb, M. Koncar, J. Wagner, V. Hacker, in: 5th Eur. PEFC H2 Forum - Proc., 2015, p. B0503; 1–8.

Fragen und Anregungen bitte an:
 Dr. Christoph Grimmer
 Tel.: +43 (316) 873 - 8784
 E-Mail: christoph.grimmer@tugraz.at

Bifunktionale Lufterlektroden für wiederaufladbare Zink/Luft-Fließbatterien

Birgit Pichler, Lucas Rešćec, Viktor Hacker

Einleitung

Fließbatterien sind eine vielversprechende Technologie um elektrische Energie aus stark fluktuierenden Quellen, wie Wind- und Solarkraftanlagen, schnell und kostengünstig zu speichern. Neben der bereits in Pilotanlagen getesteten Vanadium-Fließbatterie, stehen auch alternative Systeme wie die *Zink/Luft-Fließbatterie* im Fokus (siehe Abb. 1) [1].

Zn-Elektrode	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4 \text{OH}^-$
Lufterlektrode	$4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$
Gesamtreaktion	$2 \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{Zn} + 4 \text{OH}^- + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

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

Für dieses umweltfreundliche System kommen kostengünstige und weit verbreitete Materialien (Zink, KOH, edelmetallfreie Katalysatoren) zum Einsatz. Weiters wird bei dieser Art Fließbatterie eine hohe Energiedichte erreicht, da nur ein Aktivmaterial – Zink – in einem Tank gespeichert wird. Der zweite Reaktand – Sauerstoff – wird aus der Luft entnommen.

Seit Jahrzehnten wird das Zink/Luft-System in Hörgeräten als primäre Batterie eingesetzt.

Für die Kommerzialisierung von sekundären, also wiederaufladbaren, Systemen muss allerdings die Zyklenstabilität und auch die Lade-/Entladeeffizienz gesteigert werden. Neben der dendritenfreien Zinkabscheidung ist auch die Optimierung der Lufterlektrode von essentieller Bedeutung, wie in Abb. 2 zusammengefasst [1,2].

Herstellung der Lufterlektroden

In alkalischem Elektrolyt können auch edelmetallfreie Katalysatoren wie Oxidkatalysatoren verwendet werden. Dabei zeigen vor allem *Perowskite* (ABO_3) und *Spinelle* (AB_2O_4) hohe Aktivitäten gegenüber der Sauerstoffreduktionsreaktion beim Entladen als auch bezüglich der Sauerstoffentwicklungsreaktion beim Laden [2,3].

Im Zuge des Projekts *Luziflow* werden NiCo_2O_4 und verschiedene Perowskite (LaNiO_3 , $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$) mittels Imprägnier- oder Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Zusammen mit PTFE als Bindemittel und Kohlenstoffnanofasern als Leitfähigkeitsadditiv wird aus dem Katalysatorpulver ein Elektrodenteig hergestellt und auf Nickelschaum geträgert. Durch abschließendes Pressen/Sintern erhält die 4 cm^2 große Elektrode mechanische Stabilität (siehe Abb. 3 (links)) [3].

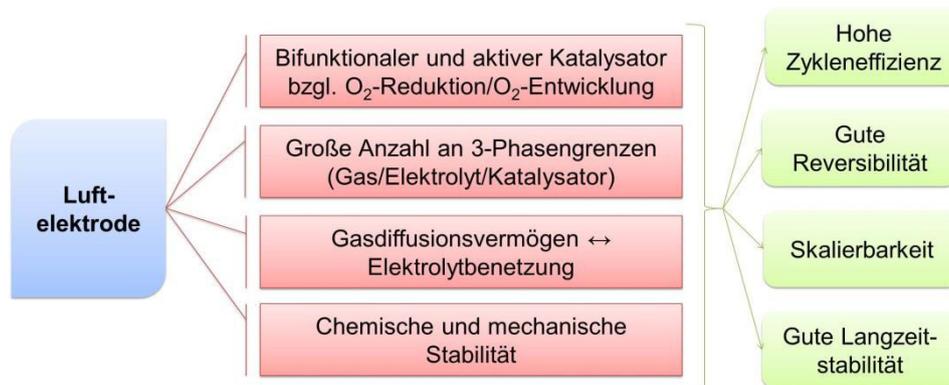


Abb. 2: Schema der wichtigsten Parameter zur Optimierung von Lufterlektroden und die daraus resultierenden Eigenschaften

Charakterisierung

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität des Oxidkatalysators erfolgt zunächst ex-situ mittels Zyklovoltammetrie auf rotierenden Scheibenelektroden. Die in-situ Aktivität und Stabilität wird anschließend in Elektroden-Halbzellenmessungen in klassischer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Dazu wird die Elektrode wie in Abb. 3 (rechts) dargestellt in eine selbstkonstruierte Messzelle eingebaut.



Abb. 3: Eine Lufterlektrode nach Pressen/Sintern (links), welche dann in die Halbzelle eingebaut wird (rechts)

Nach dem Einbau werden die Elektroden bei verschiedenen Stromstärken mit einem BaSyTec Cell Test System zyklisiert, d.h. für jeweils eine Stunde geladen und entladen. Die Messungen werden in 8 M KOH und bei Raumtemperatur durchgeführt wobei die Elektrode rückseitig durchgehend mit 25 mL min⁻¹ synthetischer Luft (80% N₂ / 20% O₂) versorgt wird.

Ergebnisse

Abb. 4 zeigt die galvanostatische Zyklisierung einer NiCo₂O₄ katalysierten Lufterlektrode bei verschiedenen Stromdichten bis 30 mA cm⁻².

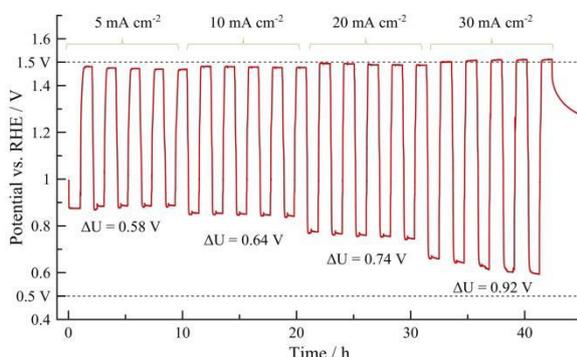


Abb. 4: Zyklisierung einer bifunktionalen Lufterlektrode bei verschiedenen Stromdichten

Besonders hervorzuheben ist die hohe Zyklenstabilität und die niedrigen Potentiale von unter 1.52 V beim Ladevorgang, d.h. während der Sauerstoffentwick-

lungsreaktion. Außerdem liegt die Potentialdifferenz zwischen Laden und Entladen bei unter 1 V. Allerdings muss die Langzeitstabilität während der Entladereaktion noch verbessert werden.

Zusammenfassung & Ausblick

Im Laufe des Projekts wurden bereits verschiedene edelmetallfreie Katalysatoren synthetisiert und in unterschiedlichen Elektrodenstrukturen charakterisiert. Die Elektroden zeigten hohe Aktivität gegenüber der Lade- und Entladereaktion und gute Langzeitstabilität bei niedrigen Stromdichten.

Eine ausführlichere physikalische Charakterisierung der Materialien mittels REM, EDX und BET ist in Zukunft geplant. Außerdem sind weitere Tests in zinkhaltigem Elektrolyt und neutralem Elektrolyt sowie Puls-lademessungen vorgesehen.

Literatur

- [1] J. Pan, et.al., "Preliminary study of alkaline single flowing Zn-O₂ battery," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 11, pp. 2191–2194, 2009.
- [2] L. Jörissen, "Bifunctional oxygen/air electrodes," *J. Power Sources*, vol. 155, no. 1, pp. 23–32, 2006.
- [3] S. W. T. Price, et.al., "The fabrication of a bifunctional oxygen electrode without carbon components for alkaline secondary batteries," *J. Power Sources*, vol. 259, pp. 43–49, 2014.

Danksagung

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

Fragen und Anregungen bitte an:

Birgit Pichler

Tel.: +43 (316) 873 - 8797

E-Mail: birgit.pichler@tugraz.at

Lithium-Ionen-Akkumulatoren bei kritischen Temperaturen – Gasanalyse und thermische Charakterisierung

Michael Lammer, Alexander Königseder, Viktor Hacker

Auf Grund ihrer Zyklenfestigkeit und hohen Energiedichte haben Lithium-Ionen-Akkumulatoren eine vorherrschende Position auf dem Gebiet elektrischer Energiespeicher eingenommen. Steigt die Temperatur der Zelle durch mechanische oder thermische Beanspruchung über ein kritisches Maß, so treten Zersetzungsreaktionen und exotherme, selbstbeschleunigende Abbauprozesse, die als thermisches Durchgehen bezeichnet werden, auf.

Experimentelle Durchführung

Im Projekt ISALIB werden Lithium-Ionen-Zellen gezielt thermischer Belastung ausgesetzt. Die zylindrischen Lithium-Ionen-Akkumulatoren des Formates 18650 (Durchmesser 18 mm, Höhe 65 mm) werden den Herstellerspezifikationen entsprechend nach einem UI-Ladeverfahren auf einen Ladezustand von 100% gebracht. Während einer definierten Heizrampe im Rohröfen wird die Zelltemperatur mittels Typ-K-Thermoelementen gemessen.

Bei bestimmten, kritischen Temperaturen treten die ersten Abbauvorgänge auf. Die Probenahme für die ex-situ-Gasanalyse erfolgt automatisiert. Eine Spritzenpumpe entnimmt dabei eine Probe aus dem Abgasstrom und dosiert diese für die Mikro-GC-Analyse (Agilent micro-GC 3000a) in ein argongefülltes Gefäß.

Die Erfassung der Gesamtgasmenge erfolgt durch Verdrängung des gleichen Volumens Flüssigkeit aus einem System kommunizierender Gefäße und kontinuierlicher Wägung zur Quantifizierung. Die aufgenommenen und emittierten Wärmemengen werden durch Bestimmung der zur Heizrampe relativen Temperaturen und deren Änderung berechnet. Eine breite Basis für die Charakterisierung und statistische Auswertung wird gewährt durch:

- Identifizierung charakteristischer Ereignisse,
- Bestimmung der Zellgaszusammensetzung,
- Quantifizierung der Gasmenge,
- Charakterisierung der Temperaturänderungen,
- Quantifizierung der Wärmemengen.

Ergebnisse

Durch Verdampfung und teilweiser Zersetzung des Elektrolyten stieg der Druck in der Zelle mit zunehmender Temperatur. Um die Zelle vor unkontrolliertem Bersten zu schützen brach bei einer Oberflächentemperatur von etwa 135 °C die Sicherheitsberstscheibe am Pluspol. Dabei gaste die Zelle das erste Mal aus. Dieses Ausgasen, der Beginn des thermischen Durchgehens (exothermer Onset) und die Deflagration der Zelle wurden über die Änderung der Zelltemperatur identifiziert und durch Quantifizierung der Gasemission bestätigt (Abb. 1).

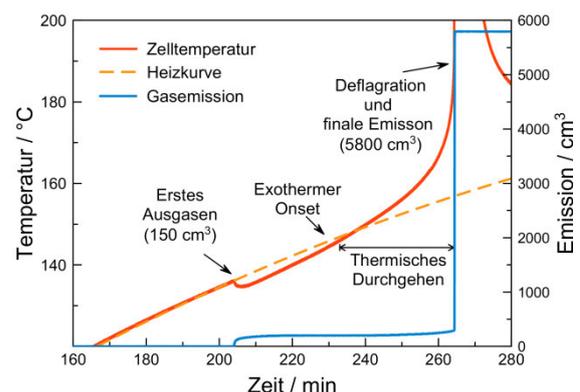
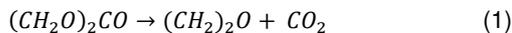


Abb. 1: Identifizierung der charakteristischen Ereignisse durch Temperaturmessung und Emissionsquantifizierung

Die automatisierte Gasprobenahme erfolgte während dieser charakteristischen Ereignisse. Die Analyse mittels Mikro-GC zeigte, dass während des ersten Ausgasens CO_2 als Hauptkomponente vorliegt. Als Quelle dient dabei mutmaßlich die thermische Degra-

dation des Elektrolytbestandteils Ethylencarbonat (Glg. 1) [1].



Als Produkte des thermischen Durchgehens wurden hauptsächlich CO₂, CO, H₂ und kurzkettige Kohlenwasserstoffe detektiert (Abb. 2).

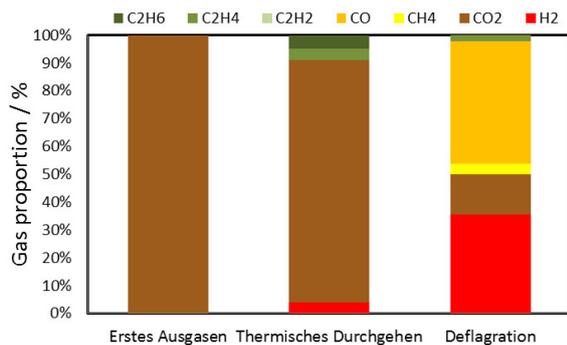


Abb. 2: Normierte Darstellung der Zusammensetzung des Zellgases bei den charakteristischen Ereignissen

Die Quantifizierung der Wärmemengen Q von erstem Ausgasen und Deflagration erfolgte über die Temperaturänderung ΔT , Masse m und Wärmekapazität C (Glg. 2) [2].

$$Q = \Delta T \cdot m \cdot C \quad (2)$$

Die Wärmemengen wurden über sechs Experimente bestimmt, die Gasmenge in einem weiteren (Tab. 1).

Ereignis	Wärme / J	Gasvolumen / cm ³
Erstes Ausgasen	-135.83 ± 26.99	152.4
Thermisches Durchgehen	n.a.	233.1
Deflagration	23681.63 ± 2737.52	5409.7

Tab. 1: Durchschnittliche Wärmeentwicklung und Gasemission bei charakteristischen Ereignissen

Für den Verlauf des thermischen Durchgehens wurde keine Wärmemenge bestimmt, da hier die Änderung der Temperatur kontinuierlich stieg. Voraussetzung für die Berechnung stellt die quasi-adiabate Umgebung während der schlagartigen Temperaturänderung dar [3].

Ausblick

Der Zusammenhang von Kathodenmaterial und Zellkapazität auf das thermische und chemische Verhal-

ten wird durch Untersuchung diverser kommerziell erhältlicher Hochenergie-Zelltypen untersucht.

Für einen tieferen Einblick in das Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen bei kritischen Temperaturen wird elektrochemische Impedanzspektroskopie eingesetzt. Diese Methode ist für Brennstoffzellen erprobt und soll im thermischen Schadensfall eine Voraussage über das thermische Durchgehen erlauben.

Eine in-situ-Gasmesszelle für die FTIR-Spektroskopie zur Ergänzung der Gasanalyse wurde konzipiert. Diese erweiterte Gasanalyse wird insbesondere zur absoluten Quantifizierung der Gase herangezogen.

Literatur

- [1] A. W. Golubkov, S. Scheickl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler, and V. Hacker, "Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge," RSC Adv., vol. 5, no. 70, pp. 57171–57186, 2015.
- [2] H. Maleki, S. Al Hallaj, J. R. Selman, R. B. Dinwidie, and H. Wang, "Thermal properties of lithium-ion battery and components," J. Electrochem. Soc., vol. 146, no. 3, p. 947, 1999.
- [3] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, and C. Chen, "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery," J. Power Sources, vol. 208, pp. 210–224, Jun. 2012.

Projektpartner

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

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

„BioRefinery Engineering“ – An new master program at TU Graz starting WS 2017



M. Kienberger, M. Siebenhofer, W. Bauer



The story behind the master program

At COP2015 in Paris for the first time a step out of fossil fuel use was discussed. After the conference 195 countries agreed on reducing global warming to well below 2 °C. This goal cannot be achieved just by optimizing processes; new processes, new technologies based on renewable feedstocks need to be developed and investigated. Activities on renewable materials and sustainable energy production have for sure started before. In Horizon 2020 this is one of the most prominent topics. To solve problems occurring with the need of understanding renewable resources in terms of characterization, conversion and value chains skilled manpower is needed. Biorefineries are of particular interest as they serve as the backbone of several European policies such as SET plan or IEA TASK 42. Development in this sector is noticeably slow due to a lack of qualified personnel, a lack of cohesion and integration among stakeholders, and poor linkage between education and needs of the industry.

Behind this background the project **BioEnergyTrain** was launched and was accepted for funding in Horizon 2020. One goal of the project is to establish two new Masters programs to close the gap between needed skills and existing expertise on a Masters level.

The project BioEnergyTrain

The project brings together fifteen academic and industrial partners from six EU countries. Part of the project is the development of two new Master's programs namely "*Biorefinery Engineering (BRE)*" and "*Bio resource Value Chain Management (BVCM)*". Whereas the *BRE* Master's program will be implemented at Graz University of Technology (Austria), the *BVCM* curriculum will be implemented at the Universi-

ty of Twente (Netherlands). Fig. 1 gives an overview of the topics addressed in the two curricula. Focus of BRE is on engineering topics, whereas BVCM focuses on economic and value chain aspects. Additionally new formats for vocational training in cooperation with industrial and regional stakeholders and the participating universities are developed. A collection of 19 courses is developed jointly by respective experts from the project partners to assure that only cutting-edge knowledge is treated. These courses serve on one hand as teaching material for the newly developed curricula, and on the other hand the material will be made available on a web-based repository in the future to enable other educational institutions to make use of this material for their teaching purposes.

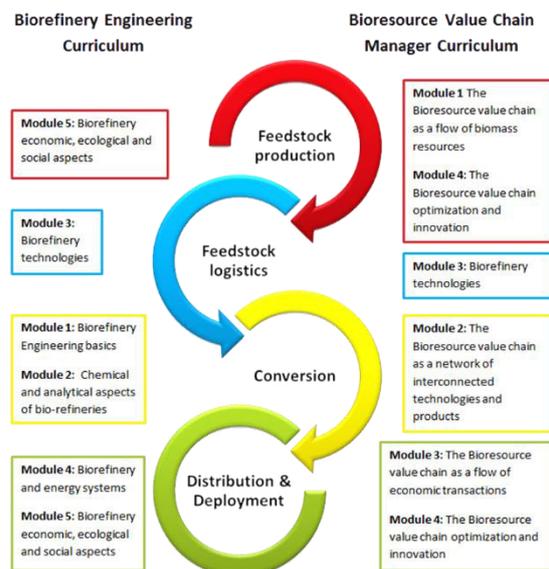


Fig. 1: Schematic approach of curricula development for BRE and BVCM (www.bioenergytrain.eu)

The Master's program "Biorefinery Engineering"

Based on the schematic structure shown in Fig. 1, the curriculum "Biorefinery Engineering" was developed to encompass basic engineering topics such as thermodynamics to applied topics such as life cycle analysis of bioresource value chains. The curriculum is subdivided into 8 compulsory modules and two specialization modules. Tab. 1 gives an overview of the modules and the topics covered in the modules.

Part of the BioEnergyTrain project is the development of cooperative training formats together with regional and industrial partner. The module "Practical Course Work" serves as a platform to confront students with real world work environments and problems, and to implement the developed formats. The following cooperative educational initiatives have been developed:

- Interdisciplinary Student Camps
- Pilot Plant Research Labs
- Design case work
- Open summer schools
- Participation in business qualification actions

The Master's program "Biorefinery Engineering" will start in the winter semester 2017 and will be taught in English. The curriculum addresses students from the NAWI-Graz bachelor studies "Environmental Systems Sciences / Natural Sciences-Technology" and "Chemistry". Bachelor's degree students from other studies will also be admitted, but will have to take additional courses from an adjustment module depending on their field of study. Key lectures from the BRE-curriculum will also be made available as electives in the Master's program "Chemical and Process Engineering".

Students who have completed the BRE Master's program are capable to work in interdisciplinary environment and teams. They understand specific problems related to renewable resources along the whole value chain and take over key positions in biobased industries due to their ability to understand different disciplines.

Questions and remarks to:

Marlene Kienberger

Tel.: +43 (316) 873 - 7480

E-Mail: marlene.kienberger@tugraz.at

Module	Semester	Topics	Compulsory /Specialization
Biorefinery Technologies 1	I	Bioprocess Technology; Crop Bio Resource Characterization and Properties; Lignocellulose Bio Resource Characterization and Properties	Compulsory
Chemical and Analytical Aspects of Biorefinery	I	Biobased Materials: Processing, Engineering and Analysis; Materials Chemistry	Compulsory
Biorefinery Engineering Basics 1	I + II	Thermodynamics; Chemical Thermodynamics; Introduction into Process Simulation and Process Design	Compulsory
Biorefinery Engineering Basics 2	I + II	Transport Processes; Mass Transfer Unit Operations	Compulsory
Biorefinery and Energy Systems	I + III	Thermal Conversion Routes for Energetic Biomass Utilization; Fundamentals of Electrical Power Systems for Biorefineries	Compulsory
Biorefinery Technologies 2	II + III	Chemical Engineering of Biobased Products; Lignocellulosic Biorefinery Processes	Compulsory
Practical Coursework	II + III	Biorefinery Project; Industry Excursion Biorefinery	Compulsory
Biorefinery Economic, Ecological and Social Aspects	III	Business Development for Bio Resources; LCA of Bio Resource Value Chains	Compulsory
Master thesis	IV		Compulsory
Energy Use	I, II + III	Selection from a course catalogue	Specialization
Material Use and Recovery	I, II + III	Selection from a course catalogue	Specialization

Tab. 1: Structure of the modules, the allocated semester, the topics addressed in the modules and the indication if the module is a compulsory or an advanced topic

"The European Summer School in High Pressure Technology (ESS-HPT 2016)"

Thomas Gamse

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

Die ESS-HPT fand heuer vom 3.7. bis 10.7.2016 an der Universität Maribor, Slowenien, und vom 11.7. bis 17.7.2016 an der TU Graz statt. Die Partneruniversitäten mussten für die Finanzierung die Teilnahmegebühr der Studierenden sowie die Reisekosten von Studierenden und Professoren tragen.



Abb. 1: TeilnehmerInnen der ESS-HPT 2016 bei der Weinverkostung in Maribor / SI

An dieser 14-tägigen Summer School nahmen 25 Studierende aus 10 unterschiedlichen Nationen teil. Die Vorlesungsinhalte wurden von den ProfessorInnen der 18 Partneruniversitäten sowie von 2 Experten aus der Industrie vermittelt.

Die Studierenden präsentierten auch heuer ihre Forschungsarbeiten in einem 15-minütigen Vortrag und die eingereichten Abstracts wurden in einem Book of Abstracts beim Verlag der Technischen Universität Graz (www.ub.tugraz.at/Verlag, ISBN (e-book) 978-3-85125-479-2) publiziert. Diese Aktivität wird von sämtlichen Studierenden extrem positiv aufgenommen, da

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

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



Abb.2: Industriebesuch bei Fa. NATEX Prozesstechnologie

ESS-HPT 2017 wird erneut im Zeitraum vom 2.7. bis 16.7.2017 an der Universität Maribor und der TU Graz organisiert.

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

Brennstoffzellen Sommerakademie

9th International Summer School on Advanced Studies of PEFCs
Technische Universität Graz, 28. August - 3. September 2016

Die „International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells“ wurde heuer zum neunten Mal als Aktivität im Rahmen der internationalen Kooperation mit der Yokohama National University durchgeführt.

Dieses interdisziplinäre Trainingsprogramm für junge WissenschaftlerInnen startete im Jahre 2008 in Folge des Abkommens der Technischen Universität Graz mit der Yokohama National University zum akademischen Austausch.



Abb. 1: TeilnehmerInnen der Brennstoffzellen Sommerakademie

Das Programm der Sommerakademie umfasst Forschung, Entwicklung und Anwendung von Brennstoffzellensystemen sowie die Themenbereiche Elektrochemie, Thermodynamik, Kinetik und Katalyse.

Das vorrangige Ziel der Veranstaltung ist die Vermittlung von theoretischen Grundlagen an junge WissenschaftlerInnen und die Schaffung einer Plattform des wissenschaftlichen Austausches in diesem interdisziplinären Wissenschaftszweig. Die Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses und der Wissenstransfer zwischen den ForscherInnen sind essentiell für die Implementierung dieser neuen und umweltschonenden Technologie.

52 StudentInnen aus China, Deutschland, Ecuador, Frankreich, Indien, Italien, Japan, Kroatien, Norwegen,

Österreich, Simbabwe und Südafrika nahmen an der Sommerakademie teil. International anerkannte Experten im Bereich der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie aus Deutschland, Frankreich, Italien, Japan, Österreich und Südafrika konnten als Vortragende für die Veranstaltung gewonnen werden.



Abb. 2: Ausflug auf den Schöckl

Die Kurzbeiträge der Sommerakademie wurden im gemeinsam erstellten Konferenzbericht veröffentlicht:

V. Hacker, A. Schenk, S. Mitsushima, T. Ararki, K. Ota, (eds.), „Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, 9th International Summer School“, Verlag der TU Graz (2016) ISBN: 978-3-85125-481-5

Fragen und Anregungen bitte an:

Prof. Viktor Hacker
Brigitte Hammer
Tel.: +43 (316) 873 – 8781
E-Mail: brigitte.hammer@tugraz.at
www.tugraz.at/fcsummerschool

ERASMUS+, CEEPUS sowie weitere internationale Aktivitäten 2016

Thomas Gamse

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

wie auch Forschung in einem internationalen Umfeld zu betreiben, lehren und diskutieren.

Im Rahmen der **ERASMUS+ Studienaufenthalte** ist CEET regelmäßig das Gastinstitut für Studierende aus ganz Europa, die während ihres Aufenthaltes entweder Lehrveranstaltungen absolvieren oder Abschlussarbeiten durchführen. In Summe waren 2016 folgende Studierende im Rahmen **internationaler Austauschprogramme** am CEET:

Name	Universität	Land	Aufenthaltsdauer
Simone SCHIAVO	University of Padova	Italien	6 Monate
Antonija KIRAC	University of Ljubljana	Slowenien	4 Monate
Dani SAVLI	Universität Laibach	Slowenien	5 Monate
Carlos TRUJILLO RIVERA	Universidad Castilla-La Mancha (UCLM)	Spanien	5 Monate
Maria MOLINA MOTINO	Universidad Castilla-La Mancha (UCLM)	Spanien	5 Monate
Aroonrat POONYARATANAS-RIKHAJON	King Mongkut's University of Technology North Bangkok	Thailand	6 Monate
Bhumphong RAJCHARAK	King Mongkut's University of Technology North Bangkok	Thailand	6 Monate
Chakkrapong CHAIBURI	Thaksin University	Thailand	4 Jahre
Nuntiporn SRIPROM	Rajamangala University of Technology Thanyaburi	Thailand	4 Monate
Runchida WINGOMIN	Rajamangala University of Technology Thanyaburi	Thailand	4 Monate
Sasiradee JANTASEE	Rajamangala University of Technology Thanyaburi	Thailand	6 Monate
Surankana CHAICHOOWONG	King Mongkut's University of Technology North Bangkok	Thailand	6 Monate
Suthida AUTHAYANUN	Srinakharinwirot University	Thailand	8 Monate
Sutita PANPA	Rajamangala University of Technology Thanyaburi	Thailand	4 Monate
Tunyahpat THANUPONGMANEE	Rajamangala University of Technology Thanyaburi	Thailand	4 Monate
Turgay KÖROGLU	Istanbul Technical University	Türkei	10 Monate

Tab. 1: Incoming students

Vom CEET fanden im Jahr 2016 bilaterale Verträge im Bereich der **ERASMUS+ Personalmobilität** mit folgenden Universitäten statt:

- Ruhr Universität Bochum / DE
- Universität Budapest / HU

Thomas Gamse gab Vorlesungen an der Ruhr Universität Bochum vom 17.1. bis 21.1.2016 und an der Universität Budapest vom 28.9. bis 30.9.2016. Umgekehrt waren Frau Prof. Edit Szekely von der Universität Budapest vom 17.5. bis 20.5.2016 sowie Herr Prof. Marcus Petermann von der Ruhr Universität Bochum vom 18.5. bis 20.5.2016 an der TU Graz. Deren Vorlesungen wurden in der Lehrveranstaltung "Verfahren mit überkritischen Fluiden" integriert und stellen somit auch einen Teil der Prüfung dar.

Das **CEEPUS Netzwerk** "Chemistry and Chemical Engineering CIII-SI-0708-04-1516" wurde von der Universität Maribor beantragt und die Finanzierung für das Studienjahr 2015/16 genehmigt. In diesem Netzwerk sind folgende 10 Partner involviert:

- University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Slovenia (Coordinator)
- Graz University of Technology, Institute for Chemical Engineering and Environmental Technology, Austria
- University of Tuzla, Faculty of Technology, Bosnia and Herzegovina

- University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Croatia
- Pannon University, Faculty of Information Technology, Hungary
- Pannon University, Faculty of Engineering Research Institute on Bioengineering, Membrane Technology and Energetics, Hungary
- University Sts.Cyril and Methodius – Skopje, Faculty of Technology and Metallurgy, Republic of Macedonia
- University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department for Energy and Process Engineering, Serbia
- University of SS. Cyril and Methodius in Trnava, Faculty of Natural Sciences, Slovak Republic
- University of Prishtina Hasan Prishtina, Department of Chemistry, Republic of Kosova

Im Rahmen dieses CEEPUS Netzwerkes gab Herr Thomas Gamse vom 4.4. bis 8.4.2016 an der Universität Zagreb Vorlesungen. Im Gegenzug hat Frau Prof. Dr. Vesna Rafajlovska von der Sts. Cyril and Methodius University in Skopje vom 17.5. bis 26.5.2016 ihre Lehrendenmobilität am CEET absolviert. Der Neuantrag dieses CEEPUS Netzwerkes für das Jahr 2016-2017 wurde leider nicht genehmigt.

CEET konnte 2016 folgende internationale Vortragende für Vorträge bzw. Vorlesungen gewinnen:

Name	Universität	Land
Prof. Shigenor MITSUSHIMA	Yokohama National University	Japan
Dr. Cordellia SITA	University of the Western Cape	Südafrika
Prof. Boniface KOKOH	Université de Poitiers	Frankreich
Prof. Takuto ARAKI	Yokohama National University	Japan
Prof. Ken-ichiro OTA	Yokohama National University	Japan
Dr. Uwe REIMER	Jülich Research Centre	Deutschland
Dr. Teko NAPPORN	Université de Poitiers	Frankreich
Prof. Angelo BASILE	University of Calabria	Italien
Prof. Rodolfo TACCANI	Università di Trieste	Italien

Tab. 2: Incoming professors

Statistisches

Im Wintersemester 2015/16 waren 13828 Studierende an der TU Graz inskribiert. Davon waren 527 im Bachelorstudium und 86 im Masterstudium Verfahrenstechnik gemeldet. Die Verfahrenstechniker gliedern sich in 20 % weibliche und 80 % männliche Studierende. Der Anteil an ausländische Studenten beträgt 10 %. Im WS 2015/16 haben sich 110 Studienanfänger für den Bachelor Verfahrenstechnik eingeschrieben. Dies zeigt, dass weiterhin ein großes Interesse an Verfahrenstechnik besteht, immerhin konnte der Durchschnitt der letzten 5 Jahre gehalten werden. Auch die Abschlussarbeiten zeigen beachtliche Zahlen. Allein durch das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik wurden im WS 2015/16 und im SS 2016 insgesamt 25 Bachelor und 17 Master „erzeugt“.

Doktoranden 2016

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

Jan Bernd Bol	AVL
Candela Campos Dominguez	tbd
Chakkrapong Chaiburi	tbd
Christoph Grimmer	TU Graz
Eva Kalvoda	VTU
Anton Reiter	AVL
Jürgen Ritzberger	Lenzing
Daniel Varga	tbd
Gernot Voitc	TU Graz

Neue Mitarbeiter 2016

Name	Stelle
Sebastian Bock	Universitäts-Projektassistent
Annika Graftschafner	Universitätsassistentin
Brigitte Hammer	Projektmitarbeiterin
Karin Malli	Universitäts-Projektassistentin
Bernhard Marius	Universitäts-Projektassistent
Kurt Mayer	Universitäts-Projektassistent
Thomas Pichler	Universitäts-Projektassistent
Florian Pöllabauer	Universitäts-Projektassistent
Andreas Toth	Universitätsassistent
Robert Zacharias	Universitäts-Projektassistent
Tim Zeiner	Universitätsprofessor

Familiäres

Das Jahr 2016 war nicht nur aus Sicht der Forschung ein sehr erfolgreiches, auch in privater Hinsicht war für einige Mitarbeiter des CEET ein tolles Jahr.

So liefen die beiden Institutsmitglieder Ilona Kaltenböck und Christoph Grimmer am 3. Dezember in den Hafen der Ehe ein.

Hinsichtlich der Geburtenrate wurden am CEET im Jahr 2016 neue Maßstäbe gesetzt. So konnten bis zum Redaktionsschluss gleich vier neue Erdenbürger in der CEET-Familie begrüßt werden. Den Anfang machte Emilia Gehrler, welche am 12.3. zur Welt kam und seitdem das Leben von Carmen und Alexander bereichert. Alexander Grebien, der seine Eltern Christina und Bernd Cermenek 10 Tage über den geplanten Termin hinaus warten ließ und am 11. August das Licht der Welt erblickte. Zitat der Eltern: „Das Warten hat sich gelohnt!“ Am 18. August konnte es Felix Macher-Ambrosch nicht mehr erwarten und erfreut seit diesem Tag Patrizia und Robert mit seinem sonnigen Gemüt. Am 10. November konnten Anna und Nikolaus Schwaiger ihren kleinen Theodor in die Arme schließen.

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

VERENA-Award

Mit dem bioCRACK-Verfahren überzeugte Nikolaus Schwaiger bei der Verleihung des Staatspreises für Innovation. Er hat mit BDI – BioEnergy International den VERENA-AWARD für Forschungsk Kooperationen im Energiebereich gewonnen.



Abb. 1: Preisverleihung des Verena-Awards. © VERBUND

Veröffentlichungen

Publikationen

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Sustainable iron production from mineral iron carbonate and hydrogen' *Green chemistry*, Bd 18, Nr. 23, S. 6255-6265. DOI: 10.1039/c6gc02160c

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S, Aniser, W & Siebenhofer, M 2016, 'Reductive calcination of mineral magnesite: hydrogenation of carbon dioxide without catalysts' *Chemical engineering & technology*, Bd 39, Nr. 11, S. 2035-2041. DOI: 10.1002/ceat.201600094

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S, Aniser, W & Siebenhofer, M 2016, 'Synthesis of carbon monoxide from hydrogen and magnesite/dolomite' *Chemie-Ingenieur-Technik*. DOI: 10.1002/cite.201600078

Bodner, M, Rami, M, Marius, B, Schenk, A & Hacker, V 2016, 'Determining Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells by Effluent Water Analysis' *ECS transactions*, Bd 75, Nr. 14, S. 703-706. DOI: 10.1149/07514.0703ecst

Bodner, M, Schenk, A, Marius, B, Rami, M & Hacker, V 2016, 'Air Starvation Accelerated Stress Tests in Polymer Electrolyte Fuel Cells' *ECS transactions*, Bd 75, Nr. 14, S. 769-776. DOI: 10.1149/07514.0769ecst

Feketeföldi, B, Cermenek, B, Spirk, C, Schenk, A, Grimmer, C, Bodner, M, Koller, M, Ribitsch, V & Hacker, V 2016, 'Chitosan-Based Anion Exchange Membranes for Direct Ethanol Fuel Cells' *Journal of Membrane Science & Technology*, Bd 6, Nr. 1, S. 145. DOI: 10.4172/2155-9589.1000145

Grafschafter, A, Aksamija, E & Siebenhofer, M 2016, 'The Taylor-Couette Disc Contactor' *Chemical engineering & technology*, Nr. ceat.201600191.R1.

Grimmer, C, Grandi, M, Zacharias, R, Cermenek, B, Weber, H, Morais, C, Napporn, TW, Weinberger, S, Schenk, A & Hacker, V 2016, 'The electrooxidation of borohydride: a mechanistic study on palladium (Pd/C) applying RRDE, ¹¹B-NMR and FTIR' *Applied catalysis / B*, Bd 180, S. 614-621. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.028>

Grimmer, C, Grandi, M, Zacharias, R, Weinberger, S, Schenk, A, Aksamija, E, Mautner, F-A, Bitschnau, B & Hacker, V 2016, 'Carbon Supported Nanocrystalline Manganese Oxide: Surpassing Platinum as Oxygen Reduction Catalyst in Direct Borohydride Fuel Cells' *Journal of the Electrochemical Society*, Bd 163, Nr. 8, S. F885-F890.

Grimmer, C, Zacharias, R, Grandi, M, Pichler, BE, Kaltenböck, I, Gebetsroither, F, Wagner, J, Cermenek, B, Weinberger, S, Schenk, A & Hacker, V 2016, 'A membrane-free and practical mixed electrolyte direct borohydride fuel cell' *Journal of the Electrochemical Society*, Bd 163, Nr. 3, S. 278-283. DOI: 10.1149/2.1111603jes

Hacker, V, Cermenek, B & Grimmer, C 2016, 'Direktverstromung von Ethanol' *Biobased future*, Bd 5, S. 19-19.

Leis, D, Lauß, B, Macher-Ambrosch, R, Pfennig, A, Nidetzky, B, Kratzer, R 2016 'Integration of whole-cell reaction and product isolation: Highly hydrophobic solvents promote in situ substrate supply and simplify extractive product isolation' *Journal of biotechnology*, in press

Mainar, AR, Colmenares, LC, Leonet, O, Alcaide, F, Iruin, JJ, Weinberger, S, Hacker, V, Iruin, E, Urdanpilleta, I & Blazquez, AJ 2016, 'Manganese oxide catalysts for secondary zinc air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance' *Electrochimica acta*, Bd 217, S. 80-91. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.052>

Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Isolierung biobasierter Chemikalien aus Prozessströmen' *Chemie-Ingenieur-Technik*.

Schenk, A, Gamper, S, Grimmer, C, Bodner, M, Weinberger, S & Hacker, V 2016, 'Phosphoric Acid Tolerant Oxygen Reduction Reaction Catalysts for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells' *ECS transactions*, Bd 75, Nr. 14, S. 939-942. DOI: doi:10.1149/07514.0939ecst

Schenk, A, Gamper, S, Grimmer, C, Pichler, BE, Bodner, M, Weinberger, S & Hacker, V 2016, 'Development of Low Cost High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane-Electrode-Assemblies for Combined Heat and Power Plants in Single Family Homes' *ECS transactions*, Bd 75, Nr. 14, S. 435-441. DOI: doi:10.1149/07514.0435ecst

Voitic, G & Hacker, V 2016, 'Recent advancements in chemical looping water splitting for the production of hydrogen' *RSC Advances*, Bd 6, S. 98267-98296.

Voitic, G, Malli, K, Schenk, A & Hacker, V 2016, 'Reformierung von biobasierten Kohlenwasserstoffen' *Biobased future*, S. 15 -15.

Voitic, G, Nestl, S, Malli, K, Wagner, J, Bitschnau, B, Mautner, F-A & Hacker, V 2016, 'High purity pressurised hydrogen production from syngas by the steam-iron process' *RSC Advances*, Bd 6, S. 53533-53541.

Buch (Herausgeberwerk)

Gamse, T 2016, *ESS-HPT 2016 Book of Abstracts "The European Summer School in High Pressure Technology"*. Verlag der Technischen Universität Graz, Graz.

Hacker, V, Schenk, A, Mitsushima, S, Araki, T & Ota, K (Hrsg.) 2016, *Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, 9th International Summer School*. Verlag der Technischen Universität Graz, Graz.

Beitrag in Buch/Bericht

Hacker, V, Bodner, M & Schenk, A 2016, Integration of a Membrane Reactor with a Fuel Cell. in *Integrated Membrane Systems and Processes*. 1 Aufl., John Wiley & Sons, S. 285-306.

Vorträge

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Hydrogen storage and carbon dioxide valorization through reductive calcination of mineral carbonates', San Francisco, USA / Vereinigte Staaten, 14/11/16 - 19/11/16.

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Methanation of carbon dioxide with a nickel/magnesium oxide catalyst', San Francisco, USA / Vereinigte Staaten, 14/11/16 - 19/11/16.

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Reductive Calcination - A means of Carbon Dioxide Utilisation in Minerals Processing' International Conference on Carbon Dioxide Utilisation, Sheffield, Großbritannien / Vereinigtes Königreich, 11/09/16 - 15/09/16.

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Renewable hydrogen storage for energy applications using mineral carbonates' 19th Symposium on Separations Science and Technology for Energy Applications, Gatlinburg, USA / Vereinigte Staaten, 10/10/16 - 12/10/16.

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Wasserstoffspeicherung, CO₂-Verwertung und Prozessoptimierung durch die reduzierende Kalzinierung mineralischer Rohstoffe' ProcessNet-Jahretagung und 32. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologie 2016, Aachen, Deutschland, 12/09/16 - 15/09/16.

Bauer, W, Narodoslowsky, M & Kienberger, M 2016, 'Biorefinery Engineering – A new Master Program at Graz University of Technology', Graz, Österreich, 11/05/16 - 12/05/16.

Bodner, M, Schenk, A, Marius, B, Rami, M & Hacker, V 2016, 'Air Starvation Accelerated Stress Tests in Polymer Electrolyte Fuel Cells' Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, Honolulu, USA / Vereinigte Staaten, 2/10/16 - 7/10/16.

Cermenek, B, Grimmer, C & Hacker, V 2016, 'Highly Efficient Anode Catalysts for Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells', Messina, Italien, 1/04/16.

- Cermenek, B, Grimmer, C & Hacker, V 2016, 'Power Generation of Liquid Fuels in Alkaline Direct Fuel Cells', Messina, Italien, 31/03/16.
- Grafschafter, A & Siebenhofer, M 2016, 'Design of Taylor-Couette Disc Contactors', San Francisco, USA / Vereinigte Staaten, 14/11/16 - 19/11/16.
- Grafschafter, A & Siebenhofer, M 2016, 'Hydrodynamic Modeling of Taylor-Couette Disc Contactors' 19th Symposium on Separations Science and Technology for Energy Applications, Gatlinburg, USA / Vereinigte Staaten, 10/10/16 - 12/10/16.
- Grafschafter, A & Siebenhofer, M 2016, 'Modeling of Taylor-Couette Disc Contactors', San Francisco, USA / Vereinigte Staaten, 14/11/16 - 19/11/16.
- Grimmer, C, Zacharias, R, Grandi, M & Hacker, V 2016, 'A Direct Borohydride Fuel Cell Without Hydrogen Release Side Reaction' 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Den Haag, Niederlande, 21/08/16 - 26/08/16.
- Hacker, V 2016, 'Austria - Activities: ANNEX 31 - Polymer Electrolyte Fuel Cells', Peking, China, 7/11/16 - 10/11/16.
- Hacker, V 2016, 'Austria - Activities: ANNEX 35 - Fuel Cells for Portable Applications', Peking, China, 7/11/16 - 10/11/16.
- Hacker, V 2016, 'Dezentrale Erzeugung elektrischer Energie und Elektromobilität mit Brennstoffzellen (AFC Annex 31 und 35)' IEA Vernetzungstreffen: Urbane Energieinnovationen – Beitrag zur Energiewende, Wien, Österreich, 20/10/16.
- Hacker, V, Schenk, A & Bodner, M 2016, 'Carbon support corrosion and membrane degradation' 9th International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Graz, Österreich, 28/08/16 - 3/09/16.
- Kalvoda, E & Pfennig, A 2016, 'Einfluss des Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze auf den Stofftransport von Einzeltropfen' Jahrestreffen Extraktion und grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse, Weimar, Deutschland, 14/03/16 - 15/03/16.
- Kienberger, M & Siebenhofer, M 2016, 'Future technologies for isolation and reactive separation of constituents from pulping effluents', Graz, Großbritannien / Vereinigtes Königreich, 11/05/16 - 12/05/16, S. 31 - 32.
- Kos, K & Wallek, T 2016, 'Property prediction for complex hydrocarbon mixtures by means of real-component surrogates', Prague, Tschechische Republik, 27/08/16 - 31/08/16.
- Lux, S, Painer, D, Winkler, T & Siebenhofer, M 2016, 'Synergistic effects in multicomponent pervaporation: Methanol-methyl acetate separation in presence of water and methyl formate' 19th Symposium on Separations Science and Technology for Energy Applications, Gatlinburg, USA / Vereinigte Staaten, 10/10/16 - 12/10/16.
- Macher-Ambrosch, R & Siebenhofer, M 2016, 'Turbidity Control' 42. Tief-Temperatur-Thermodynamik-Kolloquium TTTK 2016, Canazei, Italien, 21/02/16 - 27/02/16.
- Macher-Ambrosch, R, Toth, A & Siebenhofer, M 2016, 'Turbidity Control - Cleavage of Stable Emulsions', San Francisco, USA / Vereinigte Staaten, 14/11/16 - 19/11/16.
- Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Biobased chemicals from pulping byproducts' Paper & Biorefineries 2016, Graz, Österreich, 11/05/16 - 12/05/16.
- Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'From wastewater to biobased chemicals - Reactive distillation for fatty acid recovery' 43rd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Slowakei, 23/05/16 - 27/05/16.
- Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'From Wastewater to Biobased Chemicals: Reactive distillation for fatty acid recovery' COST Action FP1306 LIGNOVAL, Dubrovnik, Kroatien, 4/04/16 - 6/04/16.
- Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Isolation of biobased chemicals by combination of reactive distillation and pervaporation; Process modeling', San Francisco, USA / Vereinigte Staaten, 14/11/16 - 19/11/16.

Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Isolierung biobasierter Chemikalien aus Prozessströmen' ProcessNet-Jahrestagung und 32. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologie 2016, Aachen, Deutschland, 12/09/16 - 15/09/16.

Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Reactive Separations I - Prozessintensivierung in der Abwasserbereitung' 42. Tief-Temperatur-Thermodynamik-Kolloquium TTTK 2016, Canazei, Italien, 21/02/16 - 27/02/16.

Pöllabauer, F, Bachmann, G & Wallek, T 2016, 'A data-based modelling concept for highly cross-linked plants - Energy optimization of a refinery' 43rd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Slowakei, 23/05/16 - 27/05/16.

Pöllabauer, F, Bachmann, G & Wallek, T 2016, 'A holistic approach for energy optimization of highly cross-linked plants, using the example of a refinery', Prague, Tschechische Republik, 27/08/16 - 31/08/16.

Schenk, A, Gamper, S, Grimmer, C, Pichler, BE, Bodner, M, Weinberger, S & Hacker, V 2016, 'Development of Low Cost High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane-Electrode-Assemblies for Combined Heat and Power Plants in Single Family Homes' Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, Honolulu, USA / Vereinigte Staaten, 2/10/16 - 7/10/16.

Schenk, A, Grimmer, C, Bodner, M, Cermenek, B & Hacker, V 2016, 'DAFC, DBFC, HTPEM and AFC' 9th International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Graz, Österreich, 28/08/16 - 3/09/16, S. 139-149.

Toth, A, Lux, S, Painer, D & Siebenhofer, M 2016, 'Die Verfahrensentwicklung am Beispiel des binären Systems Wasser/Essigsäure' 42. Tief-Temperatur-Thermodynamik-Kolloquium TTTK 2016, Canazei, Italien, 21/02/16 - 27/02/16.

Toth, A, Macher-Ambrosch, R, Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Intensified Liquid-Liquid Extraction with Chemical Reaction By Emulsification', San Francisco, USA / Vereinigte Staaten, 14/11/16 - 19/11/16.

Toth, A, Painer, D, Macher-Ambrosch, R, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Isolation of Carboxylic Acids from Dilute Aqueous Solutions – Intensifying Approach By Conversion in Emulsified Reactive Solvents', San Francisco, USA / Vereinigte Staaten, 14/11/16 - 19/11/16.

Voitic, G, Hacker, V & Nestl, S 2016, 'The Steam Iron Process for Pressurized Hydrogen Production', San Francisco, USA / Vereinigte Staaten, 14/11/16 - 19/11/16.

Wallek, T, Pflieger, M & Andreas, P 2016, 'Discrete Modeling: The Concept of Shannon Entropy used for Thermodynamic Model Development', Prague, Tschechische Republik, 27/08/16 - 31/08/16.

Poster

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Die Kalzinierungskinetik eisenkarbonathaltiger Erze in reduzierender Atmosphäre' Jahrestreffen Reaktionstechnik 2016, Würzburg, Deutschland, 2/05/16 - 4/05/16.

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Reductive Calcination - A means of Carbon Dioxide Utilisation in Minerals Processing' International Conference on Carbon Dioxide Utilisation, Sheffield, Großbritannien / Vereinigtes Königreich, 11/09/16 - 15/09/16.

Baldauf-Sommerbauer, G, Lux, S, Aniser, W & Siebenhofer, M 2016, 'Die Herstellung von Synthesegas aus Wasserstoff und Magnesit/Dolomit' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.

Bodner, M, Cermenek, B, Rami, M, Schenk, A & Hacker, V 2016, 'MEMBRANE DEGRADATION MITIGATION BY THE PRESENCE OF PLATINUM ELECTROCATALYST', Graz, Österreich, 31/08/16 - 31/08/16.

Bodner, M, Rami, M, Marius, B, Schenk, A & Hacker, V 2016, 'Determining Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells by Effluent Water Analysis' Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, Honolulu, USA / Vereinigte Staaten, 2/10/16 - 7/10/16.

- Cermenek, B, Schenk, A, Weinberger, S, Grimmer, C & Hacker, V 2016, 'Sustainable and Economical Materials for the Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell', Bad Zwischenahn, Deutschland, 27/06/16 - 29/06/16.
- Chaiburi, C, Cermenek, B, Pichler, BE, Grimmer, C & Hacker, V 2016, 'Study on ethanol-tolerant electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Chaichoowong, S, Bol, JB, Bol, P, Sriariyanun, M & Gamse, T 2016, 'Isolation of valuable components from *Acalypha indica* using solvent extraction' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Gamper, S, Schenk, A, Bender, CEA, Kocher, K & Hacker, V 2016, 'Carbon based platinum-gold catalysts for the oxygen reduction reaction in high temperature PEFCs', Graz, Österreich, 31/08/16 - 31/08/16, S. 40-41.
- Giner Tovar, R, Fischer, WJ, Eckhart, R & Bauer, W 2016, 'Impact of sodium sulphite treatment on refining of medium kappa chemical pulp', Finnland, 5/09/16 - 9/11/16.
- Grimmer, C, Weinberger, S & Hacker, V 2016, 'Challenges for practical direct borohydride fuel cells'.
- Grimmer, C, Zacharias, R, Grandi, M & Hacker, V 2016, 'Platinum-free Direct Borohydride Fuel Cells', Graz, Österreich, 31/08/16 - 31/08/16.
- Holzer, G, Bol, JB, Gamse, T & Siebenhofer, M 2016, 'Anthocyanin Gewinnung aus der schwarzen Holunderbeere' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Kaltenböck, I, Grimmer, C, Cermenek, B & Hacker, V 2016, 'Non-precious cathode catalysts for direct liquid fuel cells', Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Kaltenböck, I, Zorn, PJ & Hacker, V 2016, 'A PASSIVE ALKALINE DIRECT ETHANOL FUEL CELL WITH AN AIR BREATHING CATHODE', Graz, Österreich, 31/08/16 - 31/08/16.
- Kaltenböck, I, Zorn, PJ, Cermenek, B, Pichler, BE & Hacker, V 2016, 'A passive, membraneless and platinum-free direct ethanol fuel cell' 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Den Haag, Niederlande, 21/08/16 - 26/08/16.
- Kalvoda, E & Pfennig, A 2016, 'Mass transfer measurements in extraction under column conditions' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Kos, K & Wallek, T 2016, 'Fuel Surrogate Design and Application to Commercial European Diesel' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Kos, K & Wallek, T 2016, 'Fuel Surrogate Design and Optimization for Combustion & Emissions Simulation', Graz, Österreich, 14/07/16 - 15/07/16.
- Kos, K & Wallek, T 2016, 'Surrogate Design for Complex Hydrocarbon Mixtures: Property Prediction by the Real-Component Approach' PPEPPD 2016, Porto, Portugal, 22/05/16 - 26/05/16.
- Lammer, M, Königseder, A & Hacker, V 2016, 'Investigation into thermal runaway of Li-ion batteries' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Lammer, M, Königseder, A & Hacker, V 2016, 'Vent-gas analysis of thermal ramp experiments on Li-ion batteries' 9th International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Graz, Österreich, 28/08/16 - 3/09/16.
- Lammer, M, Königseder, A, Mayer, K & Hacker, V 2016, 'Abusive thermal ramp and off gas investigation into lithium ion batteries' 15th Ulm Electrochemical Talks, Ulm/Blaubeuren, Deutschland, 20/07/16 - 21/09/16.
- Lammer, M, Königseder, A, Mayer, K & Hacker, V 2016, 'Investigation into the thermal runaway of Li-ion batteries by gas analysis and temperature monitoring' 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Den Haag, Niederlande, 21/08/16 - 26/08/16.

- Lammer, M, Königseder, A, Mayer, K, Lux, S & Hacker, V 2016, 'Determination of evolution of flammable gases during recycling of Li-ion batteries' Recy & DepoTech 2016, Leoben, Österreich, 8/11/16 - 11/11/16.
- Macher-Ambrosch, R & Siebenhofer, M 2016, 'Turbidity Control - Spaltung von stabilen Öl/Wasser Emulsionen' ProcessNet-Jahretagung und 32. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologie 2016, Aachen, Deutschland, 12/09/16 - 15/09/16.
- Macher-Ambrosch, R & Siebenhofer, M 2016, 'Turbidity Control' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Macher-Ambrosch, R, Toth, A & Siebenhofer, M 2016, 'Phase Separation of Emulsification Reaction Broths' 19th Symposium on Separations Science and Technology for Energy Applications, Gatlinburg, USA / Vereinigte Staaten, 10/10/16 - 12/10/16.
- Malli, K, Voitic, G, Nestl, S, Marius, B & Hacker, V 2016, 'Tungsten as Alternative Metal Oxygen Carrier for the Steam-Iron Process', Graz, Österreich, 31/08/16 - 31/08/16.
- Maunz, B, Voitic, G, Malli, K & Hacker, V 2016, 'Investigation of ethanol reforming by noble metal on wire mesh catalysts', Graz, Österreich, 31/08/16 - 31/08/16.
- Mungma, N 2016, 'Process development strategies: Lactic acid isolation' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Muster-Slawitsch, B, Prosinecki, T, Ahmad, Q, Sattler, C, Buchmaier, J, Lux, S, van Helden, W, Phan, A & Brunner, C 2016, 'Potential Enhancement of Solar Process Heat by Emerging Technologies' 11th ISES EuroSun Conference, 11/10/16 - 14/10/16.
- Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Energy efficient solvent recovery via reactive distillation', San Francisco, USA / Vereinigte Staaten, 14/11/16 - 19/11/16.
- Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Isolierung biogener Produkte durch Reaktivdestillation' Jahrestreffen Reaktionstechnik 2016, Würzburg, Deutschland, 2/05/16 - 4/05/16.
- Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Prozessintensivierung durch reaktive Trennverfahren in der Lösungsmittel-Rückgewinnung', Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Painer, D, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Reactive process concept for energy efficient azeotrope separation' 19th Symposium on Separations Science and Technology for Energy Applications, Gatlinburg, USA / Vereinigte Staaten, 10/10/16 - 12/10/16.
- Pichler, BE & Hacker, V 2016, 'Design of bifunctional air electrodes for rechargeable zinc/air redox flow systems' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Pichler, BE, Rescec, L, Kaltenböck, I, Weinberger, S & Hacker, V 2016, 'Characterization of Bifunctional Air Electrodes for Zinc/Air Flow Batteries used in Energy Storage', Graz, Österreich, 31/08/16 - 31/08/16.
- Pichler, BE, Weinberger, S & Hacker, V 2016, 'Design of bifunctional air electrodes for Zn/air redox flow batteries' 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Den Haag, Niederlande, 21/08/16 - 26/08/16.
- Pichler, BE, Weinberger, S & Hacker, V 2016, 'Influence of pulse charging on air electrodes for Zn/Air batteries' First International Zn/Air Battery Workshop (1st IZABW), Ulm, Deutschland, 5/04/16 - 7/04/16.
- Pöllabauer, F, Bachmann, G & Wallek, T 2016, 'Energy optimization of cross-linked plants using the example of a refinery', Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Pöllabauer, F, Bachmann, G & Wallek, T 2016, 'Linking Production and Utilities – a Holistic View on Plants and Energy Supply', San Francisco, USA / Vereinigte Staaten, 14/11/16 - 19/11/16.
- Poonyaratanasrikhajon, A, Macher-Ambrosch, R, Kangsadan, T & Siebenhofer, M 2016, 'O/W-Emulsions, Production and Stability' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.

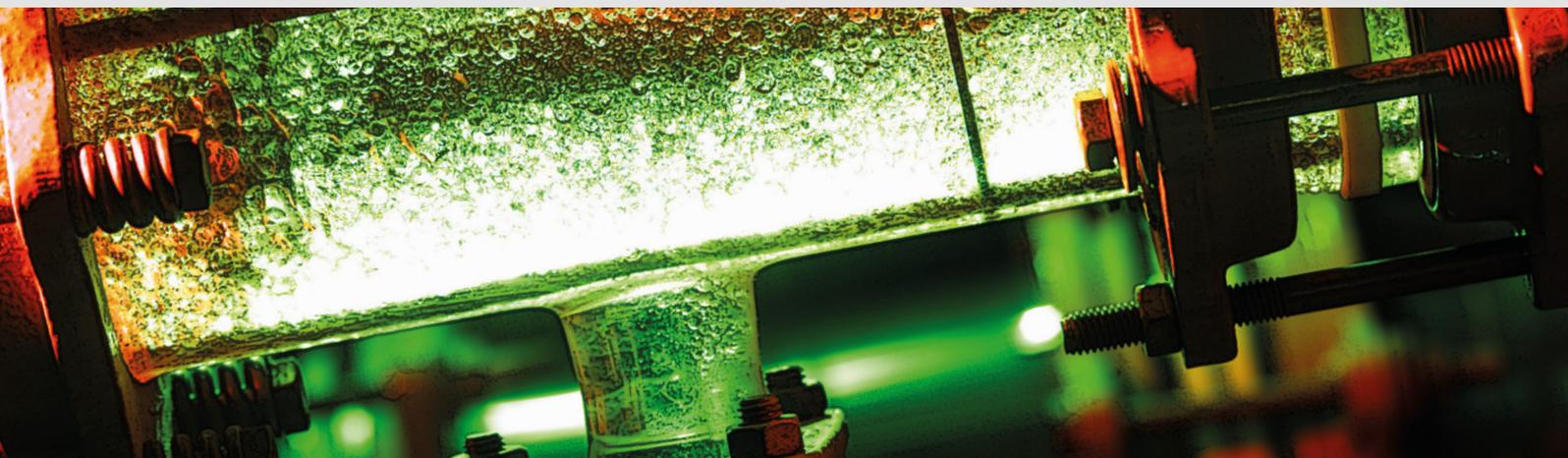
- Rajcharak, B, Bol, JB, Bol, P, Kangsadan, T & Siebenhofer, M 2016, 'Modeling of drop sedimentation in liquid-liquid phase separation' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Rami, M, Bodner, M & Hacker, V 2016, 'Optimization of Alkali Fusion of Nafion®', Graz, Österreich, 31/08/16 - 31/08/16.
- Rescec, L, Pichler, BE & Hacker, V 2016, 'Testing of Nickel-Cobalt-Oxide as a bifunctional catalyst in air electrodes for Zinc/Air Redox Flow Batteries', Graz, Österreich, 31/08/16 - 31/08/16.
- Schenk, A, Gamper, S, Grimmer, C, Bodner, M, Weinberger, S & Hacker, V 2016, 'Phosphoric Acid Tolerant Oxygen Reduction Reaction Catalysts for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells Catalyst Activity and Durability for Hydrogen and Reformate Acidic Fuel Cells' Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, Honolulu, USA / Vereinigte Staaten, 2/10/16 - 7/10/16.
- Schenk, A, Hammer, B, Bodner, M, Cermenek, B & Hacker, V 2016, 'The Austrian Participation in the IEA Technology Collaboration Program on Advanced Fuel Cells', Graz, Österreich, 31/08/16 - 31/08/16.
- Schopp, P, Bodner, M, Nestl, S & Hacker, V 2016, 'Layout of an Advanced Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack for Material Testing'.
- Toth, A, Lux, S, Painer, D & Siebenhofer, M 2016, 'Herausforderungen in der Technologie- und Verfahrensentwicklung und Lösungsalgorithmen' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Toth, A, Painer, D, Macher-Ambrosch, R, Lux, S & Siebenhofer, M 2016, 'Intensification of Liquid-Liquid Extraction with Chemical Reaction through Emulsification' 19th Symposium on Separations Science and Technology for Energy Applications, Gatlinburg, USA / Vereinigte Staaten, 10/10/16 - 12/10/16.
- Voitic, G, Nestl, S, Lammer, M, Wagner, J & Hacker, V 2016, 'Pressurized Hydrogen Production by Fixed-Bed Chemical Looping' 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 30/03/16 - 31/03/16.
- Wallek, T, Pflieger, M & Pfennig, A 2016, 'Discrete Modeling: The Concept of Shannon Entropy Used for Thermodynamic Model Development' PPEPPD 2016, Porto, Portugal, 22/05/16 - 26/05/16.
- Zacharias, R, Grimmer, C, Grandi, M & Hacker, V 2016, 'Anode and cathode catalyst development for the direct borohydride fuel cell in mixed electrolyte design' 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Den Haag, Niederlande, 21/08/16 - 26/08/16.
- Zorn, PJ, Kaltenböck, I & Hacker, V 2016, 'THE INFLUENCE OF A POLYMER BINDER ON STABILITY AND PERFORMANCE OF A PT-FREE CATHODE CATALYST LAYER FOR AN ALKALINE DIRECT ETHANOL FUEL CELL', Graz, Österreich, 31/08/16 - 31/08/16.

Lehrveranstaltungen

Lehrveranstaltung	Semesterwochenstunden
Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells	3 VU
Anlagen- und Prozesstechnik	3 VO
Anlagengenehmigungsverfahren	2 SE + 2VO
Bachelor-Projekt VT	4 PR
Biologische Abwasserreinigung	2 VO
Bioprozesse in der Umwelttechnik	2 VO
Branntwein AG	1 PR
Chemical Engineering and Environmental Technology	1 SE
Chemisch-/Thermische Abwasserreinigung	3 VU
Chemische Thermodynamik I	2 VO + 1 UE
Chemische Thermodynamik II	1 VO + 2 UE
Eigenschaften von Gemischen und Grenzflächen	3 VU
Einführung in die Prozesssimulation Anlagentechnik	1 VO + 2 UE
Einführung in die Verfahrenstechnik (STEOP)	2 VO + 2 PR
Fluid Phase Properties	3 VU
Fuel Cells and Energy Storage	2 VO
Grundlagen der Elektrotechnik VT	2 VO + 1 UE
Konstruktionsübungen	2 KU
Labor Chemische Thermodynamik	2 LU
Labor Reaktionstechnik I	1 LU
Labor Reaktionstechnik II	2 LU
Labor Reaktionstechnik VA	2 LU
Labor Thermische Trennverfahren I	1 LU
Labor Thermische Trennverfahren II	2 LU
Labor Umwelttechnik	2 LU
Luftreinhaltung / Abluftreinigung	3 VU
Modellbildung und Simulation	4 VU
Plant and Process Approval	2 SE
Plant and Process Design	3 VO
Project CE	2 KU
Projektarbeit für Bachelorarbeiten	0,5 DW
Prozessintensivierung und Hybridverfahren	2 VO + 1 UE
Reaktionstechnik I	3 VU
Reaktionstechnik II	2 VU
Reaktionstechnik VA	3 VU
Recycling	2 VU
Schadstoffe in der Umwelt	2 SE
Seminar für Masterarbeit	2 SE
Sicherheit und Umweltschutz in der Anlagentechnik	2 VO
Strömungsmechanik und Stoffaustausch VA	3 VU
Technische Nutzung Nachwachsender Rohstoffe – Stoffliche Nutzung	2 VO
Thermische Trennverfahren	3 VO + 2 UE
Umweltmanagement	2 VO
Umwelttechnologien	3 VO
Verfahren mit überkritischen Fluiden	2 SE
Verfahrenstechnik für ChemikerInnen	1,5 VO

MitarbeiterInnen

Mitarbeiterinnen (alphabetischer Reihenfolge)	Kontaktdaten Tel.: +43 316 873+DW E-Mail: name@tugraz.at	Bereich
Aniser, Wolfgang	wolfgang.aniser@	Prozessintensivierung
Baldauf-Sommerbauer, Georg, Dipl.-Ing. BSc	DW: 7960; baldauf-sommerbauer@	Prozessintensivierung
Bodner, Merit, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8786; merit.bodner@	Brennstoffzellentechnik
Bock, Sebastian, Dipl.-Ing. BSc.	DW: 4984; sebastian.bock@	Brennstoffzellentechnik
Cermenek, Bernd, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8788; bernd.cermenek@	Brennstoffzellentechnik
Fras, Rene	DW: 7975; rene.fras@	Werkstatt
Freißmuth, Jutta	DW: 7462; jutta.freissmuth@	Sekretariat
Friedrich, Theo, Dipl.-Ing. BSc	+43 664 967 34 31; theo.friedrich@	Brennstoffzellentechnik
Gamse, Thomas, Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7477; thomas.gamse@	Hochdruckextraktion
Gebetsroither, Florian, Dipl.-Ing.	DW: 8785; florian.gebetsroither@	Brennstoffzellentechnik
Gehrer, Carmen, Mag.rer.soc.oec.	DW: 8781; carmen.gehrer@	Brennstoffzellentechnik
Grafschafter, Annika, Dipl.-Ing. BSc.	DW: 4977; a.grafschafter@	Extraktion
Grimmer, Christoph, Dipl.-Ing. Dr.techn. BSc	DW: 8784; christoph.grimmer@	Brennstoffzellentechnik
Hacker, Viktor, Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 8780; viktor.hacker@	Leitung Brennstoffzellen- technik
Hammer, Brigitte, Bakk.rer.soc.oec.	DW: 8781; brigitte.hammer@	Brennstoffzellentechnik
Kaltenböck, Ilena, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8798; i.kaltenboeck@	Brennstoffzellentechnik
Kienberger, Marlene, Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7484; marlene.kienberger@	Reaktionstechnik
Koch, Bettina, Mag.phil.	DW: 7461; bettina.koch@	Sekretariat
Kunihs, Sarah	DW: 7479; sarah.kunihs@	Analytik
Lammer, Michael, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8795; michael.lammer@	Brennstoffzellentechnik
Letonja, Peter, Mag.rer.nat. Dr.techn.	DW: 7473; p.letonja@	Technikumsleitung
Luttenberger, Herta, Ing.	DW: 7478; h.luttenberger@	Analytik
Lux, Susanne, Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7476; susanne.lux@	Prozessintensivierung
Macher-Ambrosch, Robert, Dipl.-Ing. BSc	DW: 7475; r.macher-ambrosch@	Extraktion
Malli, Karin, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8796; karin.malli@	Brennstoffzellentechnik
Marius, Bernhard, Dipl.-Ing. BSc.	b.marius@	Brennstoffzellentechnik
Mayer, Kurt, Dipl.-Ing. BSc	kurt.mayer@	Brennstoffzellentechnik
Painer, Daniela, Dipl.-Ing. BSc	DW: 7474; d.painer@	Prozessintensivierung
Pichler, Birgit Elvira, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8797; birgit.pichler@	Brennstoffzellentechnik
Pichler, Thomas, Dipl.-Ing. BSc	DW: 7466; thomas.pichler@	Biomass to liquid
Pöllabauer, Florian, Dipl.-Ing. BSc.	DW: 4988; florian.poellabauer@	Thermodynamik
Schenk, Alexander, Dipl.-Ing. BSc Dr.techn.	DW: 8793; alexander.schenk@	Brennstoffzellentechnik
Scherübel, Peter, Dipl.-Ing.	DW: 7981; scheruebel@	Extraktion
Schwaiger, Nikolaus, Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7965; nikolaus.schwaiger@	Biomass to liquid
Siebenhofer, Matthäus, Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7480; m.siebenhofer@	Institutsleitung
Strasser, Reinhard	reinhard.strasser@	Brennstoffzellentechnik
Toth, Andreas, Dipl.-Ing. BSc	DW:7460; andreas.toth@	Prozessintensivierung
Voitic, Gernot, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8790; gernot.voitic@	Brennstoffzellentechnik
Wallek, Thomas, Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn.	DW: 7966; thomas.wallek@	Thermodynamik
Weinberger, Stephan, Dipl.-Ing. BSc	DW: 8783; stephan.weinberger@	Brennstoffzellentechnik
Weiß, Tanja	DW: 7479; tanja.weiss@	Analytik
Zacharias, Robert, MSc. BSc.	DW: 4985; robert.zacharias@	Brennstoffzellentechnik
Zeiner, Tim, Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil.	DW: 7482; tim.zeiner@	Prozesssimulation



Technische Universität Graz
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

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

INSTITUTSLEITUNG:
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus SIEBENHOFER
E-Mail: m.siebenhofer@tugraz.at
Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor HACKER
E-Mail: viktor.hacker@tugraz.at

ISBN 978-3-85125-503-4



9 783851 255034 >