Fortschritt-Berichte VDI

VDI

Reihe 3

Verfahrenstechnik

Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.
Juan José Wilhelm Victoria Villeda,
Berlin

Nr. 950

Reaction Network Generation and Evaluation for the Design of Biofuel Value Chains

Berichte aus der
Aachener Verfahrenstechnik - Prozesstechnik

RWTH Aachen University

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

Reaction Network Generation and Evaluation for the Design of Biofuel Value Chains

Generierung und Evaluierung von Reaktionsnetzwerken für die Auslegung von Biokraftstoff-Wertschöpfungsketten

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Juan José Wilhelm Victoria Villeda

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Marquardt
Univ.-Prof. Dr.-Ing. André Bardow
Tag der mündlichen Prüfung: 28.10.2016

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

Fortschritt-Berichte VDI

Reihe 3

Verfahrenstechnik

Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.
Juan José Wilhelm Victoria Villeda,
Berlin

Nr. 950

Reaction Network Generation and Evaluation for the Design of Biofuel Value Chains

Berichte aus der
Aachener Verfahrenstechnik - Prozesstechnik

RWTH Aachen University

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

Victoria Villeda, Juan José Wilhelm
Reaction Network Generation and Evaluation for the Design of Biofuel Value Chains
Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 950. Düsseldorf: VDI Verlag 2017.
202 Seiten, 29 Bilder, 60 Tabellen.
ISBN 978-3-18-395003-4, ISSN 0178-9503,
€ 71,00/VDI-Mitgliederpreis € 63,90.

Für die Dokumentation: Biofuels – Value Chain Design – Formal Reaction Network Generation – Biofuel blend – Network evaluation – Optimization-based analysis – Elementary mode analysis – Network topology analysis

The present contribution addresses engineers and researchers in process systems engineering and computational chemistry. It provides a holistic approach to the design of biofuel synthesis value chains, consisting of several analytic stages. The model-based centers around the generation of reaction networks that head from substrates to desired products. The generation advances in in a formal manner, relying of fundamentals of chemistry, restrictable by empirical knowledge. By investigating the molecular structure of the network intermediates, quantitative statements on the selectivity of network reactions are derived. The networks are decomposed into elementary nodes, non-further decomposable sequences of reactions. Optimization-based techniques are employed to determine optimal synthesis pathways and biofuel blends. The employed evaluation criteria allow for deriving statements on techno-economic performance and network topology.

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter http://dnb.ddb.de abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Bibliothek
(German National Library)
The Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliographie (German National Bibliography); detailed bibliographic data is available via Internet at http://dnb.ddb.de.

D82 (Diss. RWTH Aachen University, 2016)

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Fotokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, im Internet und das der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.
ISSN 0178-9503
ISBN 978-3-18-395003-4

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

Vorwort

Die hier vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als Stipendiat der NRW Forschungsschule "Brennstoffgewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen" (BrenaRo) am Lehrstuhl für Prozesstechnik der Aachener Verfahrenstechnik an der RWTH Aachen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr.-Ing. Wolfgang Marquardt für die Förderung und Unterstützung während dieser Zeit. Ohne seine Begeisterungsfähigkeit und Offenheit gegenüber neuen Ansätzen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Weiterhin danke ich dem Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Bereitstellung der Stipendiatenstelle. Schließlich danke ich Professor Dr.-Ing. André Bardow für die Übernahme des Koreferats und Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hubertus Murrenhoff für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für die freundschaftliche und kollegiale Atmosphäre, die das Leben und Arbeiten in Aachen sehr angenehm gestaltet hat. Die enge Zusammenarbeit mit Manuel Dahmen und Manuel Hechinger sowie die Kooperation mit Kirsten Ulonska, Jörn Viell und Anna Voll innerhalb der TMFB-Gruppe sowie Christian Redepenning, Sebastian Recker und Mirko Skiborowski aus der Synthesegruppe war stets sehr angenehm und produktiv. Weiterhin danke ich Manuel Dahmen für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Mein größter Dank gilt meiner Familie. Was ihr zeit meines Lebens für mich geleistet habt und für mich bedeutet, kann man nicht in Worte fassen. Alles was ich kann, bin und erreicht habe, verdanke ich euch. Ohne eure bedingungslose Unterstützung wäre ich nicht dort, wo ich jetzt bin. Dafür bin ich euch unendlich dankbar.

Berlin, im Oktober 2016 *Juan José Wilhelm Victoria Villeda*

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

Contents

Notation **VIII**

Kurzfassung **XII**

Abstract **XV**

1 Introduction **1**

1.1 The multi-dimensional context of sustainable biofuels 2
1.2 Towards the integration of product and process design 4
1.3 Contribution of this thesis 7

2 Reaction network generation: Introduction to the basic algorithm **11**

2.1 Reaction network generators - a literature review 13
2.2 Computational representation of molecules 20
2.2.1 Molecules described by character strings 20
2.2.2 Molecules described by graphs 22
2.3 Computational representation of reactions 25
2.4 Formalisms of the reaction generator 26
2.4.1 Valence schemes and valence scheme transitions 28
2.4.2 Combination of valence schemes 29
2.4.3 Computing the adjacency of the non-hydrogen atoms 31
2.4.4 Combining valence schemes and adjacency schemes 34
2.4.5 Equilibrating the formal electric charge of the molecular bodies . . 38
2.5 Postprocessing of the generated MEs 41
2.5.1 Check for uniqueness 41
2.5.2 Identification of the main reaction product 44
2.6 Reaction network formulation 46
2.7 Workflow of reaction network generation 49
2.8 Conclusions 54

3 Reaction network generation: Including empirical knowledge **55**

3.1 Restrictions on the transition of valence schemes 55

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

3.2 Reaction rules . . . 57
3.3 Constraints on the molecular constitution and thermophysical properties . 63
3.3.1 Constraining the molecular constitution . . . 64
3.3.2 Restrictions on thermophysical properties . . . 64
3.4 Conclusions . . . 64

4 Reaction network generation: Network manipulation 66
4.1 Merging multiple networks . . . 66
4.2 Estimation of the selectivity of reactions . . . 68
4.3 Network reduction . . . 74
4.4 Conclusions . . . 76

5 Network evaluation strategy 77
5.1 Optimization-based network evaluation . . . 78
5.2 Multi-stage network evaluation . . . 79
5.2.1 Decomposition of the network into individual pathways . . . 80
5.2.2 Flux balancing in elementary modes . . . 85
5.2.3 Determination of the optimal flux distribution . . . 87
5.2.4 Integration of intermediate waste streams . . . 88
5.3 Discussion of the evaluation strategies . . . 90
5.3.1 Optimization based evaluation strategy . . . 90
5.3.2 Multi-stage evaluation strategy . . . 92
5.4 Conclusions . . . 93

6 Case studies 95
6.1 Defining a reference process . . . 95
6.2 Lignin gasification for hydrogen production . . . 96
6.3 Synthesis of 3-MTHF from itaconic acid . . . 97
6.3.1 Manually constructed reaction network . . . 98
6.3.2 Automated reaction network generation for 3-MTHF synthesis . . . 99
6.3.3 Evaluation of the reaction network . . . 104
6.3.4 Discussion of the evaluation results . . . 107
6.3.5 Comparison against the reference process . . . 110
6.3.6 Integration of intermediate waste streams . . . 112
6.4 Synthesis of 2-BF and 2-BTHF from furfural . . . 114
6.4.1 Reaction network generation for 2-BF and 2-BTHF synthesis . . . 115
6.4.2 Evaluation of the reaction network . . . 119
6.4.3 Discussion of the evaluation results . . . 119
6.4.4 Comparison against the reference process . . . 121

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

6.4.5 Integration of intermediate waste streams . . . 123
6.5 Conclusions . . . 125

7 Conclusions and outlook **128**
7.1 Increasing property model detail and accuracy . . . 129
7.2 Design of sustainable value chains . . . 130
7.3 Synthesis design outside the biofuel scope . . . 131

Appendices **132**

A - Mathematical preliminaries **133**
A.1 Graph theory . . . 133
A.2 Set theory . . . 136

B - Reactions rules **137**

C - Triggering and resulting patterns for determining non-selective reactions **138**

D - Property models **151**

E - Evaluation criteria **153**
E.1 Material balance related criteria . . . 154
E.2 Economic criteria . . . 155
E.3 Environmental criteria . . . 155
E.4 Energetic criteria . . . 157

F - Case study data **158**
F.1 Data of 3-MTHF synthesis from itaconic acid . . . 158
F.2 Data of 2-BTHF and 2-BF synthesis from furfural . . . 161

G - Software availability and handling **164**
G.1 Software availability . . . 164
G.2 Setting up the software environment . . . 164
G.3 Setting up a reaction generation task . . . 165

Bibliography **170**

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

Notation

Latin symbols

A	Atom Set	[–]
A	Stoichiometric Matrix	[–]
AE	Atom Efficiency	[%]
ARE	Average Relative Error	[%]
ALR	Annual Loan Repayment	[$/a]
AM	Adjacency Matrix	[–]
AS	Adjacency Scheme	[–]
B	Substrate Matrix	[–]
b	Vector of Fluxes Leaving a Network	[–]
BM	Bond Electron Matrix	[–]
C	Conversion	[%]
CE	Carbon Efficiency	[%]
CN	Cetane Number	[–]
E	Product Matrix	[–]
E	Edge Set	[–]
EC	Energy Consumption	[–]
EI	Environmental Impact	[–]
Em	Emissions Indicator	[–]
F	Flux Matrix	[–]
f	Flux Vector	[–]
H	Enthalpy	[kJ/kmole]
IC	Investment Cost	[$]
LD_{50}	Median Lethal Dose	[mg/kg]
MB	Molecular Body	[–]
MRE	Maximum Relative Error	[%]
MW	Molecular Weight	[g/mole]
N	Quantity	[–]

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

N	Absolute Molar Flux Matrix	[mole]
n	Normalized Molar Flux Matrix	[mole/mole]
p	Reaction Patterns Vector	[–]
p	Price	[$/kg] or [$/l]
Q	Formal Electric Charge (Molecule)	[–]
q	Formal Electric Charge (Atom)	[–]
r	Reaction	[–]
RC	Resource Consumption	[–]
rp	Resulting Patterns Vector	[–]
S	Selectivity	[%]
s	Substance	[–]
T	Temperature	[K]
t	Plant Lifetime	[y]
tp	Triggering Patterns Vector	[–]
TAC	Total Annualized Costs	[$/a]
TAR	Total Annualized Revenues	[$/a]
TP	Toxicity Potential	[–]
TS	Total Selectivity	[–]
TT	Transition Table	[–]
v	Stoichiometric Coefficient	[–]
V	Vertex Set	[–]
VE	Valence Electrons	[–]
VS	Valence Scheme	[–]
VSC	Valence Scheme Combinations	[–]
x	Fraction	[–]
Y	Yield	[%]
y	Molar Fraction	[–]
z	Interest Rate	[%]

Greek symbols

α	Weighting Factor of an Elementary Mode
γ	Scaling Factor of Normalized Fluxes
η	Efficiency
σ	Permutation of Valence Scheme Bonds
χ	Atomic Share

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

Abbreviations

2-BF	2-Butylfuran
2-BTHF	2-Butyltetrahydrofuran
3-MTHF	3-Methyltetrahydrofuran
BrenaRo	Brennstoffgewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen
BtL	Biomass to Liquid
C	Carbon
CI	Compression Ignition
CO_2	Carbon Dioxide
DB	Double Bond
DHF	Dihydrofuran
EM	Elementary Mode
FAME	Fatty Acid Methyl Esters
FIME	Family of Isomeric Molecular Ensembles
FTS	Fischer-Tropsch Synthesis
GAMS	General Algebraic Modeling System
H	Elementary Hydrogen
H_2	Molecular Hydrogen
H_2O	Water
IA	Itaconic Acid
LCA	Life Cycle Assessment
LP	Linear Programming
ME	Molecular Ensemble
MIP	Mixed-Integer Programming
MILP	Mixed-Integer Linear Programming
NBP	Normal Boiling Point
NLP	Non-Linear Programming
O	Oxygen
QSPR	Quantitative Structure Property Relationship
RNFA	Reaction Network Flux Analysis
SB	Single Bond
SMILES	Simplified Molecular Input Line Entry Specification
TB	Triple Bond
THF	Tetrahydrofuran
TMFB	Tailor-Made Fuels from Biomass
WTW	Well-to-Wheel (Analysis)

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

Subscripts and superscripts

$boil$	At Boiling Point
C	Carbon Atom
com	Combustion
$form$	Formation
FS	Feedstock
H	Hydrogen Atom
in	Flux Entering a Network
k	Iteration Variable
L	In Liquid State
$melt$	At Melting Point
T	Target
O	Oxygen Atom
out	Flux Leaving a Network
P	Product
$Path$	Pathways
R	Reaction
Rf	Refunctionalization
S	Substrate
T	Transposed Matrix
tot	Total
U	Upper Triangular Matrix
VS	Valence Scheme
VSC	Valence Scheme Combination
VT	Valence Scheme Transition
$-$	Out(-degree of a Vertex)
$+$	In(-degree of a Vertex)

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

Kurzfassung

Die stetige Verknappung fossiler Ressourcen sowie der steigende Energiebedarf erfordern eine Neuausrichtung der chemischen Industrie bezüglich der verwendeten Rohstoffe. Da die Menge des fossilen Kohlenstoffs begrenzt ist, ist es erforderlich, alternative Quellen zu erschließen, deren Verfügbarkeit auf lange Zeit gesichert ist. Dieser Wandel wird eine zentrale Rolle in der Entwicklung der chemischen Wertschöpfungsketten im Laufe der nächsten Jahre und Jahrzehnte einnehmen.

In den letzten Jahren hat sich Biomasse als wahrscheinlichster alternativer Kohlenstofflieferant herauskristallisiert. Die bisherigen Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie sind aufgrund der Beschaffenheit der Biomasse jedoch nicht oder nur teilweise übertragbar. Daher geht mit der Änderung der Rohstoffquelle sowohl die Identifikation neuer Chemikalien mit gewünschten Eigenschaften als auch die Entwicklung neuer Prozesse einher.

Da die Verschiebung zu erneuerbaren Rohstoffen auch den größten Abnehmer fossiler Energieträger, den Verkehrssektor, betrifft, steht die Herstellung von Biokraftstoffen als essentielle Herausforderung der nächsten Jahre im Fokus wissenschaftlicher Aufmerksamkeit. Zum Zweck der systematischen Identifikation von Biokraftstoffen wurde an der RWTH Aachen der Exzellenzcluster "Tailor-Made Fuels From Biomass" (zu Deutsch "Maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse") ins Leben gerufen. Dieser Forschungsverbund hat sich zum Ziel gesetzt, Kraftstoffe der nächsten Generation vorzuschlagen, die sowohl auf der Anwendungs- als auch auf der Herstellungsseite optimale Eigenschaften aufweisen. Diese optimalen Eigenschaften umfassen sowohl die wirtschaftliche und nachhaltige Synthese von Kraftstoffen aus Biomasse als auch eine emissionsarme und effiziente Verbrennung im Kolbenmotor.

In diesem Kontext fallen der computer-basierten Prozesstechnik zwei Aufgaben zu. Sie umfassen zum einen die Identifikation von Kraftstoffen, die definierte Eigenschaften erfüllen; zum anderen müssen dazugehörige Herstellungsprozesse vorgeschlagen und im Rahmen eines konzeptionellen Prozessentwurfs systematisch ausgearbeitet werden. Die Identifikation geeigneter Reaktionspfade ist der erste Schritt des konzeptionellen Prozessentwurfs. Die Auswahl von Reaktionspfaden erfolgte bisher meist auf der Basis experimenteller Untersuchungen und Heuristiken. Systematische Evaluierungkonzepte fußten auf manuell zusammengetragenen Reaktionsnetzwerken auf Basis von Literaturrecherchen.

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

Diese Vorgehensweise ist jedoch nicht nur fehleranfällig, sondern auch zeitaufwändig und begrenzt dadurch die Anzahl der untersuchbaren Fälle. Ganzheitliche, modellbasierte Ansätze zur Generierung, Identifikation und Evaluierung optimaler Synthesepfade im Rahmen der Biokraftstoffsynthese sind bisher kaum verfügbar.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt daher auf der computer-basierten Generierung und Auswertung von Reaktionsnetzwerken. Die Basis bildet eine graphentheoretische Formulierung von Molekülen und Reaktionen, wodurch die Entwicklung von kompakten und effizienten Algorithmen zur Modifikation der betrachteten Substanzen ermöglicht wird. Dadurch können, ausgehend von benutzerdefinierten Substraten, Reaktionspfade zu gewünschten Zielsubstanzen generiert werden. Die Formulierung erlaubt es auch, solche Reaktionen zu erzeugen und als Teil des Syntheseprozesses vorzuschlagen, die bisher noch nicht in der Literatur bekannt sind.

Zur Identifikation der einzelnen Reaktionspfade werden kombinatorische Methoden zur Analyse biologischer Netzwerke adaptiert. Ein mehrstufiger Ansatz aus Kombinatorik und Optimierung wird vorgeschlagen, der nicht nur eine ökonomische und ökologische Bewertung der Reaktionspfade ermöglicht, sondern auch die Topologie des Netzwerks erschließt und Aussagen über die Robustheit einer Syntheseentscheidung erlaubt. Aus einer Datenbank organischer Reaktionen werden experimentelle Daten abgerufen und in die Evaluierung integriert. Eingebettet in ein modellbasiertes Produkt-Prozess-Design können so Synthesepfade zu maßgeschneiderten Kraftstoffkandidaten systematisch identifiziert und für weiterführende Untersuchungen vorgeschlagen werden. In einem nachfolgenden Schritt wird geprüft, bis zu welchem Grad die Ausnutzung des Ausgangsmaterials erhöht werden kann, wenn auftretende Abfallströme in den Produktstrom integriert werden. Vorraussetzung ist hierbei, dass die resultierende Mischung ebenfalls die gewünschten Eigenschaften besitzt.

Generierung und Evaluierung von Reaktionsnetzwerken werden abschließend für zwei Fälle exemplarisch durchgeführt. Betrachtet wird dabei die Synthese von alternativen biobasierten Dieselkraftstoffen. Der erste Fall analysiert die Synthese von 3-MTHF ausgehend von Itakonsäure. Dieser Prozess wurde im Exzellenzcluster TMFB bereits detailliert untersucht. Es zeigt sich, dass das automatisch generierte Netzwerk eine Vielzahl bisher nicht betrachteter Reaktionen beinhaltet. Die angewendete Lösungsstrategie offenbart eine Vielzahl an Synthesepfaden und weist die wichtigsten Reaktionen des Netzwerks aus. Die Synthese von 3-MTHF leidet jedoch an den hohen Kosten des Substrats Itakonsäure, die auch durch die Integration der Abfallströme nicht wettgemacht werden können. Daher werden in einer zweiten Studie die strukturell ähnlichen Moleküle 2-BF und 2-BTHF vorgeschlagen und untersucht, die ausgehend vom aktuell günstigeren Furfural produziert werden können. Die durchgeführte Analyse zeigt, dass diese Substanzen effizient hergestellt werden können. Insbesondere dann, wenn Abfallströme in den Produktstrom integriert

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

werden, erscheint eine Synthese von 2-BTHF zu gegenwärtigen Marktpreisen von Furfural wirtschaftlich möglich.

Die präsentierten Methoden sind in einem Softwarepaket vereint. Dieser rein computerbasierte Ansatz beschleunigt und unterstützt den wissenschaftlichen Prozess der Identifikation neuer Kraftstoffe, indem detaillierte Netzwerke mit hohem Informationsgehalt in kurzer Zeit bereitgestellt werden. Darauf aufbauende Experimente können zielgerichtet geplant und ausgeführt werden, da vielversprechende Reaktionspfade schon vor Beginn der Versuche bekannt sind.

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

Abstract

The combination of continuously depleting fossil resources and the steadily increasing demand for energy pose upcoming challenges to the utilization of feedstock in chemical industry. Since the availability of fossil resources is limited by quantity, exploitation of alternative, long-term available sources is necessary. This transition will be a dominant center piece in the design of value chains in chemical industry within in the next years and decades.

More and more, biomass takes the stage as most promising alternative carbon source. However, current value chains are not or only to a limited extend transferrable due to the chemical and structural composition of biomass. Thus, a change in the carbon source will come hand in hand with the identification of novel chemical compounds with desired properties as well as with the development of corresponding production processes.

This shift towards biomass feedstock will affect all consumers of fossil energy carries, also the transportation sector as single largest consumer. This development positions biofuel production in the focus of academic research in the next years, both as challenge and also as opportunity. At RWTH Aachen University, the Cluster of Excellence "Tailor-Made Fuels from Biomass" was established to systematically identify and propose biofuels. Its overall objective is to propose next generation biofuels that exhibit optimal performance from an overall perspective, considering the production process as well as the thermo-physical properties. Thus, optimal performance takes into account the economic and sustainable synthesis of fuels from biomass and their efficient combustion in internal combustion engines at low emissions.

In this context, the task of computer-aided process systems engineering is twofold. It comprises on the one hand the identification of fuels that exhibit defined properties and on the other hand the identification and design of the corresponding production processes in a systematic conceptual process design approach. The first task to address here is to propose and evaluate suited reaction pathways from feedstock to desired product. Most often, the choice of reaction pathways was made based on experimental investigations and empirical knowledge. Systematic concepts for evaluating reaction pathway alternatives founded on manually assembled reaction networks, derived from exhaustive literature research. However, this approach is susceptible for incompleteness and time intense, thus posing methodological limits to the number investigatable scenarios. Holistic, model-based

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

approaches for generating, identifying and evaluating optimal synthesis pathways in the context of biofuel value chain design are only rarely available.

The contribution of this work is the computer-based generation and evaluation of reaction networks. It founds on formalisms of graph theory to abstract molecules and reactions, leading to compact and efficient algorithms for altering chemical substances. In this manner, reaction pathways are established from a user-defined feedstock to defined target substances, summing up to reaction networks. This way of abstracting the principles of chemical synthesis also allows for generating and proposing such reactions as part of the synthesis process that are not reported in literature so far.

Combinatorial methods from systems biology are employed to identify individual reaction pathway alternatives in the generated networks. A multi-stage approach of combinatorial and optimization-based methods is proposed to assess not only economic and ecological, but also topological aspects of the reaction pathways to allow for statements on the robustness of a design task. Experimental data, if available, is retrieved from a data base of organic reactions and included into the evaluation process. Embedded into a model-based product-process design, synthesis pathways towards tailored biofuel candidates can be systematically identified and proposed for further experimental investigations. In a subsequent step, the potential of blending unconverted intermediates and desired product while maintaining imposed property constraints is elucidated for the sake of increasing feedstock utilization.

Concluding this contribution, generation and evaluation of reaction networks is demonstrated by the example of two case studies, targeting the synthesis of bio-based diesel fuel surrogates. The synthesis of 3-MTHF starting from itaconic acid is topic of the first case study. This process was already investigated in detail in the Cluster of Excellence. It is shown that the computer-generated reaction network comprises a plethora of reactions that are so far not reported in literature. Likewise, the number of pathways identified by applying the evaluation routine distinctly increases in comparison to the results derived from manually assembled networks. Economic evaluation leads to the statement that this combination of feedstock and product suffers applicability due to the currently high prices of itaconic acid, which also cannot be compensated by integrating unconverted intermediates. Thus, the investigation of structurally similar compounds 2-BF and 2-BTHF is proposed and performed. Despite structural similarity, these substances can be derived from furfural, which is currently traded at lower market prices than itaconic acid. The analysis reveals that these substances can be produced sustainable from the provided feedstock, especially by integrating unconverted intermediates and final product. Under the presumed assumptions, the synthesis of 2-BTHF from furfural is economically viable under today's market conditions.

The presented methods are provided in a single software package. This computer-based

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

approach accelerates and supports the scientific process of biofuel identification by providing detailed reaction networks with a high information density in a short time span. With the information of promising reaction pathways at hand at already very early stage of the assessment, experimental investigation campaigns can be supported or even guided to achieve highest information gain with least effort.

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.

https://doi.org/10.51202/9783186950031-I
Generiert durch IP '18.223.136.26', am 22.05.2024, 07:48:05.
Das Erstellen und Weitergeben von Kopien dieses PDFs ist nicht zulässig.