

Development of an Equation of State Incorporating Molecular Architecture

vorgelegt von
Diplom - Ingenieur
Kai Langenbach
aus Siegen

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. h.c. Dr. h.c. Günter Wozny
1. Gutachterin:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Sabine Enders
2. Gutachter:	Dr. rer. nat. habil. Dieter Browarzik

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.07.2013

Berlin 2013

D 83

Berichte aus der Thermodynamik

Kai Langenbach

**Development of an Equation of State Incorporating
Molecular Architecture**

D 83 (Diss. TU Berlin)

Shaker Verlag
Aachen 2013

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 2013

Copyright Shaker Verlag 2013

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-2119-6

ISSN 0946-0829

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

In memory of my father in law Ullus Schumacher.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von März 2011 bis Juni 2013 am Fachgebiet für Thermodynamik und thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Berlin.

Ich danke meiner Doktormutter Prof. Dr. rer. nat. habil. Sabine Enders besonders für das interessante Thema, das sie mir überlassen hat, für ihre wissenschaftlichen Anregungen, sowie die vielen interessanten Diskussionen und für die mir gebotene Möglichkeit zum freien wissenschaftlichen Arbeiten. Außerdem möchte ich ihr sehr dafür danken, dass sie mir ermöglicht hat, meine Arbeit im nationalen und internationalen Bereich vorzustellen.

Ich möchte Herrn Dr. rer. nat. habil. Dieter Browarzik für interessante fachliche Diskussionen und für die Übernahme des Koreferats danken. Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. h.c. Dr. h.c. Günter Wozny danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich danke auch allen meinen Kollegen in Berlin für die freundliche Atmosphäre am Arbeitsplatz und dafür, dass sie immer ein offenes Ohr hatten. Insbesondere möchte ich Udo Dorn, Gabriel Niño-Amézquita und Daniel Althans für anregende Gespräche und die Korrektur diverser Manuskripte danken. Mein besonderer Dank gilt auch meinem Büronachbarn Tommy Grunert, mit dem ich immer über meine momentanen Aufgaben diskutieren konnte und der bei der Korrektur mancher Einreichung geholfen hat. Außerdem möchte ich Götz Fischer herzlich für die Betreuung meines Computers und für sein schnelles Handeln in dringenden Fällen danken. Karin Daniel danke ich für ihre Unterstützung bei der Interpretation experimenteller Daten.

Herzlich danken möchte ich auch Dr. mont. Michael Fischlschweiger für viele anregende fachliche Diskussionen.

Ebenso danke ich Johannes Sailer ohne dessen Bachelorarbeit Teile dieser Dissertation nicht hätten entstehen können.

Herzlich möchte ich mich auch bei Dr. phil. habil. Lutz Unterseher für die Durchsicht und Korrektur von Teilen der vorliegenden Arbeit bedanken. Mein besonderer Dank geht auch an Dr. med. Florian Driehorst für das Korrekturlesen des finalen Manuskripts.

Nicht zuletzt danke ich ganz besonders meiner Familie für ihre Unterstützung während Studium und Promotion und vor Allem meiner Frau Kirsten für ihre durchgängige moralische und persönliche Unterstützung, ohne die ich manche Herausforderung nicht so hätte meistern können.

Für finanzielle Unterstützung danke ich der Max-Buchner Forschungstiftung (Nr. 2864) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (En 291/7-1).

Abstract

The thermodynamic modelling of pure substances and mixtures has undergone large changes since the emergence of physically based equations of state that allow the description of thermodynamic properties in terms of the free energy. Most of these equations of state focus on the energetic interactions between equal or different functional groups and do not include the molecular architecture of the compounds in question other than through adjustable parameters typically fit to experimental data. For example if an isomer of a substance with similar molecular weight, but differing structure, is to be described, the whole set of parameters needs to be readjusted with this kind of theory.

However, Freed and co-workers developed the Lattice Cluster Theory in which the molecular topology of a mixture's constituents directly enters into its free energy. As this theory is quite unwieldy in its original formulation, a simplification for engineering purposes is mandatory. Usually this simplification is performed by reducing the number of components from the multi-component case to *e.g.* two components and expanding the resulting equation in a series of its natural variables. In this thesis, the theory's complexity is reduced without losing any thermodynamic information in the multi-component case, by introduction of the segmental exchange interaction energy and subsequent re-summation and expansion in a multivariate series expansion. Furthermore, the coefficients of this series expansion are simplified using some graph invariants, showing that the unphysical contributions, which scale linear with the substances' molar mass in the original equations, cancel out exactly and the free energy only depends on a small subset of combinatorial numbers describing the molecular architecture.

The newly developed equation of state is used to perform some theoretical calculations concerning the influence of molecular topology on thermodynamic behaviour. Afterwards the theory is applied to phase equilibria of pure compounds, binary and ternary mixtures. The influence of branching on vapour pressure is predicted correctly for the case of alkane isomers. Vapour-liquid equilibria are also investigated for binary mixtures and the proposed mixing rules correctly capture the phase behaviour. Liquid-liquid equilibria are investigated for binary and ternary mixtures in the compressible and incompressible case. In the incompressible case the upper critical solution temperature of the solution of branched polyethylene in diphenyl ether is predicted correctly for different molar masses. In the compressible case, the phase behaviour of two hyper-branched polymers in different solvents is calculated and vapour-liquid, liquid-liquid, as well as vapour-liquid-liquid behaviour is described in good agreement with experiment.

Kurzfassung

Die thermodynamische Modellierung von Reinstoffen und Mischungen hat seit dem Aufkommen physikalisch basierter Zustandsgleichungen einen großen Wandel erfahren. Diese Zustandsgleichungen erlauben die Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften in Form der Freien Energie und sind meist auf die energetischen Wechselwirkungen zwischen gleichen oder unterschiedlichen funktionellen Gruppen fokussiert. Sie beinhalten die molekulare Architektur der in Frage kommenden Stoffe nur durch anpassbare Parameter. Zum Beispiel muss bei dieser Art Theorie für ein Isomer einer Substanz mit gleichem Molekulargewicht, aber anderer Struktur, der gesamte Parametersatz neu angepasst werden.

Dahingegen haben Freed und Mitarbeiter die Lattice Cluster Theory entwickelt, in der die molekulare Topologie der Mischungskonstituenten direkt in der Freien Energie berücksichtigt wird. Da diese Theorie in ihrer ursprünglichen Formulierung sehr unhandlich ist, ist eine Vereinfachung für Ingenieurzwecke notwendig, üblicherweise indem die Anzahl an Komponenten vom Multikomponentenfall z.B. zum Zweikomponentenfall reduziert wird und das Resultat in einer Reihe in den natürlichen Variablen entwickelt wird. In dieser Arbeit wird die Komplexität für den Multikomponentenfall durch Einführung der segmentbasierten Austauschwechselwirkungsenergie und anschließender Resummation und multivariater Reihenentwicklung reduziert ohne thermodynamische Information zu verlieren. Die Koeffizienten der Entwicklung werden unter Zuhilfenahme einiger Grapheninvarianten vereinfacht. Dadurch heben sich unphysikalische Beiträge aus der Originalformulierung, die linear mit der Molmasse skalieren, gegenseitig auf und die Freie Energie hängt nur noch von einer kleinen Teilmenge kombinatorischer Größen ab, die die molekulare Architektur beschreiben.

Mit der neu entwickelten Zustandsgleichung werden theoretische Berechnungen bezüglich des Einflusses der molekularen Topologie auf das thermodynamische Verhalten durchgeführt. Sie wird auf Phasengleichgewichte von Reinstoffen, von binären und ternären Mischungen angewandt. Der Verzweigungseinfluss auf den Dampfdruck von Alkanisomeren wird korrekt vorhergesagt. Dampf-Flüssig Gleichgewichte werden auch für binäre Gemische untersucht und die vorgeschlagenen Mischungsregeln erfassen das Phasenverhalten korrekt. Flüssig-Flüssig Gleichgewichte werden für binäre und ternäre Mischungen im kompressiblen und inkompressiblen Fall untersucht. Im Letzteren werden die oberen kritischen Lösungstemperaturen von verzweigtem Polyethylen in Diphenylether für verschiedene Molmassen korrekt vorhergesagt. Im kompressiblen Fall wird das Verhalten von zwei hypervverzweigten Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln in guter Übereinstimmung mit dem Experiment für Dampf-Flüssig, Flüssig-Flüssig und Dampf-Flüssig-Flüssig Gleichgewichte berechnet.

Contents

Nomenclature	I
List of Tables.....	VI
List of Figures	VII
1 Introduction	1
2 Background	5
2.1 Phase Equilibria and Stability	7
2.1.1 Effects of Molecular Mass	9
2.1.2 Effects of Branching.....	11
2.2 Types of Polymers Architectures	14
2.3 Lattice Theories and Framework of the Lattice Cluster Theory	16
2.3.1 Flory's Lattice Theory.....	16
2.3.2 Compressible Lattice Theory by Sanchez and Lacombe	20
2.3.3 Framework of Lattice Cluster Theory.....	23
2.4 Enhancement of the Tractability of Lattice Cluster Theory.....	36
3 Lattice Cluster Theory.....	43
3.1 Lattice Cluster Theory Equation of State for Multi-Component Mixtures.....	43
3.1.1 Free Energy of a Compressible Mixture with an Arbitrary Number of Species in the Framework of Lattice Cluster Theory	43
3.1.2 Equation of State and Chemical Potential from Lattice Cluster Theory.....	47
3.1.3 Stability and Critical Condition of Liquid-Liquid Demixing from Lattice Cluster Theory	52
3.1.4 Temperature and Mixed Derivatives.....	57
3.2 Lattice Cluster Theory for Incompressible Multi-Component Mixtures	59
3.3 Lattice Cluster Theory Equation of State for Pure Compounds.....	61
3.4 Transformation from Constrained to Unconstrained Variables for Numerical Purposes.....	62
4 Comparison to Experiment and Discussion	65
4.1 Parameterisation and Mixing Rules	65
4.2 Volatile Compounds.....	78
4.2.1 Branched Pure Alkanes.....	78
4.2.1 Mixtures of Linear Alkanes.....	80
4.2.2 Mixtures of Linear and Branched Alkanes	84
4.3 Polymers.....	86
4.3.1 Model Calculations	87
4.3.2 Parameter Estimation for Non-Volatile Substances.....	93
4.3.3 Comparison to Experimental Data	95
5 Summary and Outlook	105
References	111
Appendix A. Numerical Values of LCT Contributions for Implementation Purposes.....	i