
Jonas Nowottny

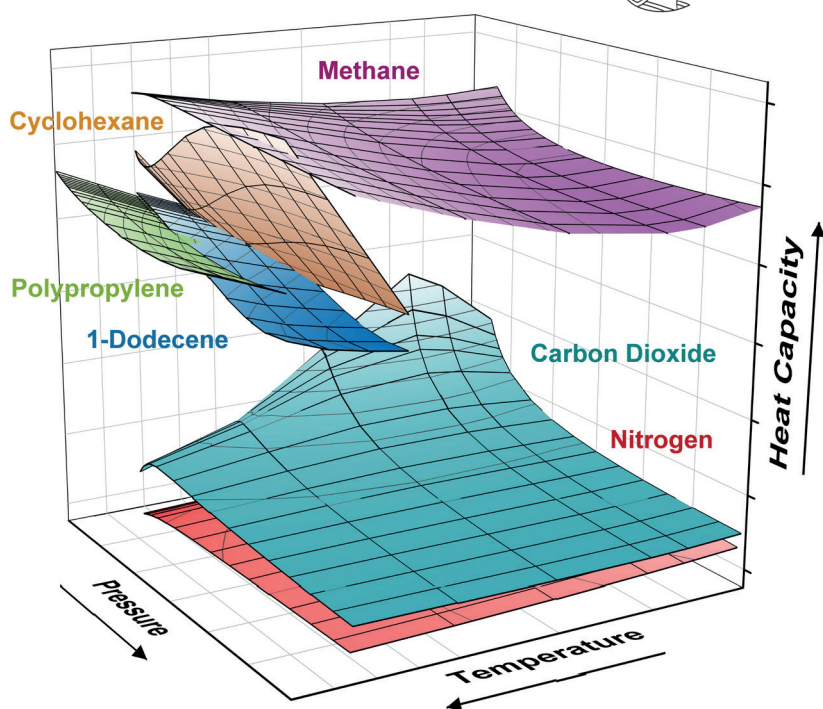
High-Pressure Calorimetry: Evaluation of Methods and Measurement of Heat Capacities

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik
Herausgeber: Prof. Dr. Markus Busch

Band 18



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



High-Pressure Calorimetry: Evaluation of Methods and Measurement of Heat Capacities

- Hochdruckkalorimetrie: Methodenevaluierung und Messung von Wärmekapazitäten -

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Dissertation
von Jonas Nowotny, M.Sc.
aus Darmstadt

Erstgutachter:	Prof. Dr. Markus Busch
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Rolf Schäfer

Darmstadt 2021

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Band 18

Jonas Nowottny

**High-Pressure Calorimetry: Evaluation of Methods
and Measurement of Heat Capacities**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Düren 2021

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2021

Copyright Shaker Verlag 2021

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8074-2

ISSN 2566-8609

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Danksagung

Eine Promotionsarbeit ist eine Herausforderung und in den allermeisten Fällen nie das Werk eines Einzelnen. Diese Arbeit ist erst durch die Hilfe und Unterstützung vieler anderer ermöglicht worden, bei denen ich mich ganz herzlich bedanken möchte.

Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Markus Busch für die Vergabe dieses interessanten und herausfordernden Themas bedanken. Er unterstützte diese Arbeit von Anfang an mit Ideen und vielen hilfreichen Diskussionen. Ich konnte mich auf seine Unterstützung und sein Vertrauen in meine Arbeit verlassen, und habe in meiner Zeit im Arbeitskreis auch Vieles zusätzlich zu meinem Thema lernen und mitnehmen können.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer für die Übernahme des Korreferats und konstruktive Kritik bedanken und bei Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski und Prof. Dr. Marcus Rose für die Bereitschaft als Fachprüfer Teil der Prüfungskommission zu sein.

Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. Stanislaw L. Randzio für die Hilfe und Beratung bei gerätespezifischen Problemen sowie für Reparaturen herzlich bedanken. Ohne dies, wäre diese Arbeit nicht in diesem Maße voran geschritten. Ich danke der Firma Setaram für die Möglichkeit und die Durchführung von Validierungsmessungen in einem ihrer Analytiklabore.

Darüber hinaus bedanke mich bei der Werkstatt des Fachbereichs Chemie und insbesondere bei Herrn Martin Schwarz für die freundliche Hilfe und die Unterstützung bei der Herstellung auch komplizierter technischer Werkteile. Frau Dorothea Mahr danke ich für die durchgeführten GPC Messungen und Frau Ursula Post für die Planung, die Koordination und das Arbeiten hinter den Kulissen, ohne die Vieles im Arbeitskreis sonst so nicht möglich wäre.

Ich möchte mich an dieser Stelle ganz herzlich auch beim restlichen Arbeitskreis Busch für die freundliche Arbeitsatmosphäre, die Unterhaltungen während eines Kaffees und auch die offenen Ohren, wenn einmal Probleme aufgetreten sind, bedanken. Insbesondere gebührt mein Dank meinen alten und neuen Bürokollegen Maria Stimeier, Sebastian Wilhelm und Christoph Mohl und auch Thomas Becker für seine Unterstützung bei software- und hochdruckspezifischen Problemen.

Besonderer Dank gilt Jana Sartorius für die gute Zusammenarbeit innerhalb des Industrieprojektes sowie für das Korrekturlesen und für die Unterstützung beim Koordinieren von Messungen, wenn ich nicht vor Ort war. Sie hat maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Ich bedanke mich auch bei Marvin Bernhardt, Kristina Zentel, Jens Nowak und Florian Neuberger für die gemeinsame Zeit des Studiums.

Meiner Familie, vor allem meinem Vater und meiner Mutter, danke ich für ihre Unterstützung und ihre liebevolle und fürsorgliche Hilfe zu allen Zeitpunkten und insbesondere auch während der schwierigen Zeit gegen Ende dieser Arbeit. Ohne ihren Rückhalt wäre ich an vielen Stellen ins Straucheln gekommen.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meiner Frau Elisabeth für ihre liebevolle Anteilnahme, ihre aufopfernde Hilfe und ihren Rückhalt. Durch deinen Frohmut scheint jedes noch so große Problem machbar. Danke an euch alle und vielen Dank dir Elisabeth.

Contents

1	Introduction	5
2	Theory	8
2.1	Thermodynamics	8
2.1.1	Heat and Heat Capacity	8
2.2	Equation of State (EOS)	14
2.2.1	Redlich-Kwong-Soave (RKS)	14
2.2.2	Peng-Robinson (PR)	14
2.2.3	Tait-equation	15
2.2.4	Lee-Kesler-Plöcker (LKP)	15
2.2.5	European Gas Research Group Model (GERG-Model)	15
2.2.6	Perturbed-Chain Statistical-Associating-Fluid-Theory (PC-SAFT)	16
2.3	Thermal Analysis: The Calorimeter	18
2.3.1	Experimental set-up of Calorimeters	19
2.3.2	Measuring Principles for Heat Detection in Calorimeters	19
2.3.3	Operating mode of a Calorimeter: Thermodynamic conditions during a measurement	21
2.4	Application of Calorimeters in Thermal Analysis: DTA and DSC	22
2.4.1	Comparing Calorimeters: The Time Constant	23
2.4.2	Calibration of Calorimeters and Reference Substances	26
2.5	Methods for Experimental Determination of Heat Capacities	27
2.5.1	Resistance Wire	27
2.5.2	Flow Calorimetry	28
2.5.3	Speed of Sound	28
2.5.4	Difference Scanning Calorimetry: Three-Step Method	29
2.5.5	Difference Scanning Calorimetry: Two-Step Method	30
2.5.6	Difference Scanning Calorimetry: Temperature-Step Method	31
2.5.7	Difference Scanning Calorimetry: Pressure-Scan Method	32
2.5.8	Difference Scanning Calorimetry: Pressure-Step Method	34
2.5.9	Difference Scanning Calorimetry: Temperature Modulation	35
3	Experimental Section	38
3.1	DSC	38
3.1.1	Aluminium Crucibles	39
3.1.2	High-Pressure Steel Crucibles and their Closing under Pressure	39
3.2	Transitiometer	40
3.2.1	Indication and Regulation	43
3.2.2	Measurement Cells	45
3.2.3	Optional Sample Containers: The Ampoules	47
3.3	Size Exclusion Chromatography SEC	49

4 Method Evaluation: Determining a Pressure Dependence on Heat Capacities by Calorimetry	51
4.1 Time Constants of Applied Calorimeters	51
4.2 Method Processing for Determining Heat Capacities by Calorimetry	53
4.2.1 Comparison of Different Methods for Determination of Heat Capacities in the DSC	57
4.2.2 Approach: Influence of Pressure on Heat Capacities in High-Pressure Crucibles	60
4.2.3 Comparison of Different Methods for Determination of Heat Capacities in the Transitiometer	62
4.2.4 Evaluation of the Three-Step Method in the Transitiometer	62
4.2.5 Application of the Temperature-Step Method in the Transitiometer	69
4.2.6 Application of the Pressure-Scan Method in the Transitiometer	74
4.2.7 Application of the Pressure-Step Method in the Transitiometer	78
4.2.8 Conclusions to the Method Evaluation in DSC and Transitiometer	79
5 Results: Measurement of Thermo-Physical Properties in the Transitiometer	81
5.1 Pressure Scan: Densities	81
5.1.1 Excursus: Calorimetric Signal and Volume-Step During Pressure-Scan Experiments	82
5.1.2 Pressure Scan Experiments: Densities with Volume Correction	86
5.2 Pressure Scan: Expansion Coefficients	92
5.3 Pressure Scan: Heat Capacities	102
5.3.1 Important Parameters in the Evaluation Procedure of Heat Capacities from Expansion Coefficients	102
5.3.2 Results of Heat Capacities with the Pressure-Scan Method	105
5.3.3 Excursus: Comparing the Pressure dependence on Heat Capacities of Polypropylene measured in two different Devices and Laboratories	115
5.3.4 Validation of the Pressure-Scan with the Pressure-Step Method	118
5.4 Degradation of Polypropylene (and other Polymers) with Temperature and Time .	127
5.4.1 Progression of Molecular Weight with Temperature and Time	127
5.4.2 Determination of Impact of Molecular Weight Degradation of Polymer Samples on the Heat Capacity	132
5.5 Approach: Fitting of PC-SAFT Parameters to Measured Heat Capacities	137
5.6 Application of Experimentally Determined Heat Capacity Correlations in a fictive Tube Reactor Model	144
6 Summary	149
7 Outlook and Further Research	152