

Dynamische Messung von Adsorptionsgleichgewichten an  
Nanopartikeln in nah- und überkritischen Lösungen:  
Experimenteller Ansatz und thermodynamische  
Modellierung

Vom Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg-Harburg  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

JOHANNES DAVID KERN

aus

Heidelberg

2017

Gutachten:

Dr. habil. Monika Johannsen

Prof. Dr.-Ing. Irina Smirnova

Tag der mündlichen Prüfung: 02. November 2017

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung und Ziel der Arbeit</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Theorie</b>	<b>7</b>
3.1	Überkritische Fluide . . . . .	7
3.2	Adsorption und Chromatographie . . . . .	8
3.3	Chromatographische Kenngrößen . . . . .	9
3.3.1	Hold-up Zeit . . . . .	9
3.3.2	Peak-Symmetrie und Asymmetrie-Faktor . . . . .	10
3.3.3	Effizienz und Höhenequivalent einer theoretischen Trennstufe . . . . .	10
3.4	Messung von Adsorptionsgleichgewichten . . . . .	13
3.4.1	Frontalanalyse . . . . .	13
3.4.2	Elution by Characteristic Points . . . . .	15
3.5	Thermodynamische Modellierung von Adsorptionsgleichgewichten . . . . .	16
3.5.1	PR-EoS/RAST/LF-Modell . . . . .	17
3.5.2	Der SAFT-VR Formalismus . . . . .	19
3.6	Adsorption an heterogenen Oberflächen . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>32</b>
4.1	Adsorptionsgleichgewichte mit chromatographischen Methoden . . . . .	32
4.2	Chromatographie mit Nanopartikeln . . . . .	34
4.3	Adsorptionsgleichgewichte mit Nanopartikeln . . . . .	35
4.4	Phasengleichgewichte überkritischer Fluide mit SAFT-VR . . . . .	35
4.5	Phasengleichgewichte überkritischer Fluide mit PR-EoS/RAST . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>36</b>
5.1	Berechnung der Fluideigenschaften von Kohlenstoffdioxid . . . . .	36
5.2	Adsorptionsanlage . . . . .	36
5.3	Bestimmen der Anlagentotvolumina . . . . .	37
5.3.1	Injektionsventil-Detektor . . . . .	38
5.3.2	Sättiger-Detektor . . . . .	38
5.3.3	Mischpunkt-Detektor . . . . .	38
5.4	Detektorkalibrierung für Feststoffe . . . . .	39
5.5	Detektorkalibrierung für Modifier . . . . .	40
5.6	Herstellen und Charakterisieren chromatographischer Säulen . . . . .	40
5.7	Nanopartikel als Packmaterial . . . . .	41
5.7.1	<i>In situ</i> Methode . . . . .	41
5.7.2	Slurry-Methode . . . . .	41
5.7.3	Trockenpackung . . . . .	42

5.8	Kommerzielle stationäre Phasen als Packmaterial . . . . .	42
5.8.1	Bestimmen der Porosität . . . . .	42
5.9	Frontalanalyse mit schwerflüchtigen Stoffen . . . . .	43
5.10	FACP mit Methanol . . . . .	43
5.11	Experimenteller Ansatz der Säulensegmente . . . . .	44
5.12	Erweiterung der bestehenden thermodynamischen Modelle . . . . .	46
5.12.1	Multilayeradsorption mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell . . . . .	46
5.12.2	Adsorption an heterogenen Oberflächen mit SAFT-VR . . . . .	47
5.13	Strategien zur Gewinnung der Modellparameter . . . . .	47
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>50</b>
6.1	Säulenpackmethoden mit Nanopartikeln . . . . .	50
6.1.1	<i>In situ</i> Methode . . . . .	50
6.1.2	Slurry-Methode . . . . .	50
6.1.3	Trockenpackung . . . . .	51
6.1.4	Eignung für die dynamische Adsorptionsmessung . . . . .	52
6.2	Frontalanalyse mit Nanopartikeln . . . . .	54
6.2.1	Adsorption von Ibuprofen an Nanopartikel . . . . .	54
6.2.2	Adsorption von Benzoesäure an Nanopartikel . . . . .	55
6.2.3	Fazit Nanopartikel . . . . .	57
6.3	Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K . . . . .	57
6.3.1	Adsorptionsenergieverteilungsfunktion . . . . .	58
6.3.2	Modellierung mit PR-EoS/RAST/LF . . . . .	59
6.3.3	Modellierung mit SAFT-VR und het-SAFT-VR . . . . .	62
6.3.4	Diskussion der Modelle . . . . .	65
6.4	Säulensegmentexperimente . . . . .	67
6.4.1	Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K . . . . .	67
6.4.2	Konsistenz der experimentellen Daten . . . . .	68
6.4.3	Adsorptionsenergieverteilungsfunktion . . . . .	70
6.4.4	Modellierung mit PR-EoS/RAST/BET . . . . .	71
6.4.5	Modellierung mit het-SAFT-VR . . . . .	73
6.4.6	Diskussion der Modelle . . . . .	79
6.5	Adsorption von Artemisinin an Silikagel . . . . .	81
6.5.1	Adsorptionsenergieverteilungsfunktion . . . . .	81
6.5.2	Modellierung mit PR-EoS/RAST/LF . . . . .	81
6.5.3	Modellierung mit het-SAFT-VR . . . . .	85
6.5.4	Diskussion der Modelle . . . . .	88
6.6	Modellierung der Adsorption von Ibuprofen an Nanopartikel . . . . .	91
6.6.1	Modellierung mit PR-EoS/RAST/BET . . . . .	91
6.6.2	Modellierung mit het-SAFT-VR . . . . .	93
6.6.3	Vergleich der Modelle . . . . .	96

6.7	Modellierung der Adsorption von Benzoesäure an Nanopartikel . . . . .	97
6.7.1	Modellierung mit PR-EoS/RAST/BET . . . . .	97
6.7.2	Modellierung mit het-SAFT-VR . . . . .	99
6.7.3	Vergleich der Modelle . . . . .	100
6.8	Thermodynamische Modellierung der Adsorption . . . . .	100
6.8.1	Quantitative Wiedergabe . . . . .	101
6.8.2	Reinstoffparameter und binäre Wechselwirkungsparameter . . . . .	103
6.8.3	Adsorptionsspezifische Parameter . . . . .	107
6.8.4	Wiedergabe der Druckabhängigkeit . . . . .	111
6.8.5	Fazit . . . . .	113
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>114</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>115</b>
A.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	115
A.2	Verwendete Säulen und Partikel . . . . .	115
A.3	Löslichkeitsdaten . . . . .	115
A.4	Isothermenparameter Langmuir und BET CO <sub>2</sub> /Methanol/Silikagel 308 K . . . .	117
A.5	Binäre Wechselwirkungsparameter der PR-EoS . . . . .	118
A.6	Tabellarische Phasengleichgewichtsdaten . . . . .	118

# Symbolverzeichnis

## ABKÜRZUNGEN

AED	Adsorptionsenergieverteilungsfunktion
ARD	average relative deviation
BET	Isothermengleichung nach Brunauer, Emmet und Teller
CPD	controlled particle deposition
DAD	diode array detector
ECP	elution by characteristic point
EM	expectation-maximization
FACP	frontal analysis by characteristic points
GAS	gas antisolvent process
HETP	height equivalent to a theoretical plate
HK	Hohlkugeln
IAST	ideal adsorbed solution theory
KP	kritischer Punkt
PR-EoS	Zustandsgleichung nach Peng und Robinson
PR-EoS/RAST/BET	PR-EoS/RAST-Modell mit BET-Isothermengleichung
PR-EoS/RAST/LF	PR-EoS/RAST-Modell mit Langmuir-Freundlich-Isothermengleichung
RAST	real adsorbed solution theory
RESS	rapid expansion of supercritical solutions process
SAFT	statistical associating fluids theory
SAFT-VR	statistical associating fluids theory with potentials of variable range
TP	Tripelpunkt
het-SAFT-VR	SAFT-VR Erweiterung für die Adsorption an energetisch heterogene Oberflächen
SFC	supercritical fluid chromatography
UV	Licht im ultravioletten Spektrum
VDW	van-der-Waals
VIS	Licht im sichtbaren Spektrum
VK	Vollkugeln

## LATEINISCHE BUCHSTABEN

$A$	Helmholtz-Energie
$A_f$	Asymmetrie-Faktor
$a$	molare Helmholtz-Energie
$a_i$	PR-EoS Adhäsionsdruck

$B$	Margules-Parameter
$B_i$	Virialkoeffizient i-ter Ordnung
$b$	PR-EoS Kovolumen
$b_I$	BET-Parameter
$c$	Konzentration
$c$	Freundlich-Exponent
$D$	Detektorsignal
$D_M$	Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase
$d_p$	Partikeldurchmesser
$\dot{F}$	Flussrate
$f$	Fugazität
$f_{2,max}^0$	maximale Fugazität in PR-EoS/RAST/BET- Isothermengleichung
$f_2^*$	Referenzfugazität Komponente 2
$g$	radiale Verteilungsfunktion
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$K$	Langmuir-Parameter in PR-EoS/RAST/LF- Isothermengleichung
$K^{HS}$	isotherme Kompressibilität
$k$	Retentionsfaktor
$k_0$	Verhältnis Intra- zu Interpartikelvolumen
$k_{ij}$	binärer Wechselwirkungsparameter der PR-EoS
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$k_{BET, i}$	BET-Parameter
$k_i$	Langmuir-Parameter
$L$	Länge
$l_{ij}$	binärer Wechselwirkungsparameter der PR-EoS
$M$	Masse
$m$	SAFT Kettenlänge
$N$	Teilchenzahl
$N_S$	Anzahl der Monomere
$n$	molare Teilchenzahl
$n_1^0$	Monolayeradsorption Kohlenstoffdioxid
$n_{2,mono}$	Monolayeradsorption in PR-EoS/RAST/BET
$P_{OW}$	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
$p$	Druck
$p_c$	kritischer Druck
$p_s$	Dampfdruck
$q$	Beladung
$R$	universelle Gaskonstante

$r$	Kugel-Kugel-Abstand
$S$	Oberfläche
$s^{(n)}$	Flächenbruch der Adsorptionsstelle (n)
$T$	thermodynamische Temperatur
$T_c$	kritische Temperatur
$t$	Zeit
$t_{F,10}$	Retentionszeit der Peakvorderseite bei 10 % max. Höhe
$t_M$	Totzeit
$t_R$	Retentionszeit
$t_{R,10}$	Retentionszeit der Peakrückseite bei 10 % max. Höhe
$u_{ij}$	Wechselwirkungspotential
$u_l$	Lineargeschwindigkeit der mobilen Phase
$V$	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$V_A$	Totvolumen der Adsorptionsanlage
$V_S$	Totvolumen der Leersäule
$w$	empirischer Packungsfaktor
$x$	Molenbruch in der adsorbierten Phase
$y$	Molenbruch der bulk-Phase
$Z$	Realgasfaktor
$z$	Abstand zur Wand

## GRIECHISCHE BUCHSTABEN

$\alpha$	BET-Parameter in PR-EoS/RAST/BET
$\alpha(T)$	PR-EoS $\alpha$ -Term
$\gamma$	Packungsdichte
$\gamma_P$	empirischer Festbettfaktor
$\epsilon$	Potentialtiefe des Kastenpotentials
$\epsilon_p$	Porosität
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient
$\pi$	Spreitdruck
$\pi^*$	Referenzspreitdruck
$\rho$	Dichte
$\rho_S$	Anzahldichte Monomere
$\Lambda$	thermische De-Broglie-Wellenlänge
$\lambda$	Reichweitenparameter des Kastenpotentials
$\lambda_P$	empirischer Packungskoeffizient
$\tau$	Aktivitätskoeffizient
$\zeta$	reduzierte Dichte



$\sigma$	Hartkugeldurchmesser
$\mu$	dynamische Viskosität
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente $i$
$\Theta(\epsilon, c)$	lokale Adsorptionsisotherme
$\Theta_P$	Maß für die Verwundenheit der Porenstruktur
$\omega$	azentrischer Faktor

## INDIZES

0	bezogen auf den Zeitpunkt Null
1	Komponente 1: Kohlenstoffdioxid
2	Komponente 2: Adsorptiv
<i>Ads</i>	bezogen auf die adsorbierte Phase
<i>a</i>	flächenspezifisch
<i>b</i>	bezogen auf die bulk-Phase
<i>chain</i>	bezogen auf den Beitrag der Kettenbildung
<i>eff</i>	effektiv
<i>eq</i>	bezogen auf das thermodynamische Gleichgewicht
<i>HD</i>	bezogen auf harte Scheiben
<i>HS</i>	bezogen auf harte Kugeln
<i>i</i>	bezogen auf Komponente $i$ in einer Mischung
<i>i0</i>	bezogen auf reine Komponente $i$
<i>ideal</i>	bezogen auf den idealen Zustand
<i>inj</i>	bezogen auf Injektion
<i>M</i>	massenspezifisch
<i>MD</i>	Mischpunkt-Detektor
<i>mono</i>	bezogen auf den Beitrag der Monomere
<i>p</i>	Partikel
<i>SM</i>	Sättiger-Mischpunkt
<i>wall,w</i>	bezogen auf die Wand
<i>wp</i>	Wand-Partikel
$(n)$	bezogen auf Adsorptionsstelle (n)

# 1 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der experimentellen und theoretischen Darstellung der Adsorption gelöster Substanzen in überkritischem Kohlenstoffdioxid an Nanopartikel. Dafür werden zunächst die wichtigsten theoretischen Grundlagen zur Adsorption, den experimentellen Methoden und der thermodynamischen Modellierung gelegt. Anschließend wird die Arbeit in die aktuellen wissenschaftlichen Entwicklungen eingeordnet und der Stand der Technik wiedergegeben. Zur Erläuterung des methodischen Vorgehens werden weiterhin die experimentellen Methoden und die Weiterentwicklungen der thermodynamischen Modelle dargelegt.

Im Ergebnis- und Diskussionsteil wird zunächst die experimentelle Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten aus überkritischem Kohlenstoffdioxid an Nanopartikel behandelt. Dafür wurden Modellnanopartikel aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{AlO}(\text{OH})$  mit unterschiedlichen Packmethoden in chromatographische Säulen gepackt und die gepackten Säulen hinsichtlich Packungsqualität und Eignung für dynamische Adsorptionsmessmethoden charakterisiert. Dabei stellte sich heraus, dass ein Kompromiss zwischen Packungsqualität und Druckverlust der Säule eingegangen werden muss. So ist es möglich, Säulen mit niedrigem Druckverlust für dynamische Methoden einzusetzen, die keine hohen Anforderungen an die Packungsqualität stellen, aber mit einem hohen Materialverbrauch einhergehen. Säulen mit höherer Packungsqualität ermöglichen Messmethoden mit niedrigerem Verbrauch an Substanzen, weisen jedoch einen höheren Druckverlust auf, der für die Auswertung der Messung berücksichtigt werden muss. Es wurden Messungen mittels Frontalanalyse durchgeführt unter Verwendung von trocken gepackten Säulen mit niedrigem Druckverlust. Als Modellsysteme wurden Adsorptionsgleichgewichte von Ibuprofen an  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Hohlkugeln bei 313 K und 10 MPa, 15 MPa und 20 MPa und von Benzoesäure an  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Hohlkugeln und  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Vollkugeln bei 313 K und 16 MPa gemessen. Für diese Messungen wurden nur geringe Partikelmassen von etwa 100 mg eingesetzt. Es wurde gezeigt, dass die Druckabhängigkeit der Adsorption von Ibuprofen im gemessenen Bereich gut aufgelöst werden kann. Aufgrund der hohen Löslichkeit des Ibuprofens in überkritischem Kohlenstoffdioxid konnten bei diesen Messungen keine Messpunkte im niedrigeren Konzentrationsbereich bestimmt werden. Anhand der Messungen mit Benzoesäure ließ sich jedoch zeigen, dass sich auch dieser Bereich der Isotherme mit der angewandten Methode auflösen lässt.

Nach der erfolgreichen Anwendung der Frontalanalyse auf geringe Mengen Nanopartikel in Säulen mit niedrigem Druckverlust, wurde untersucht, inwiefern die Adsorption in Säulen mit hohem Druckverlust modelliert werden kann. Dafür wurden weitere Experimente durchgeführt, um Adsorptionsdaten mit typischem Verhalten für überkritische Adsorption zu schaffen. Dabei wurden die Adsorption an energetisch heterogene Oberflächen und Multilayeradsorption in Systemen mit begrenzter Mischbarkeit berücksichtigt. Zusätzlich wurde ein Datensatz aus der Literatur zur Adsorption von Artemisinin an Silikagel herangezogen, da dieser die Adsorption eines schwerflüchtigen pharmazeutischen Wirkstoffes an ein polares Adsorbens in einem umfangreichen Temperatur- und Druckbereich enthält, was besonders nah am anwendungsbezogenen Fall für Wirkstoff-Träger-Systeme liegt. Die experimentellen Daten wurden mit Hilfe des Expectation-Maximization(EM)-Algorithmus hinsichtlich der Heterogenität der Oberfläche

untersucht und anschließend mit einem PR-EoS/RAST-Modell oder mit het-SAFT-VR modelliert.

Als Modellsystem für die Adsorption an heterogenen Oberflächen wurde die Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K und Drücken von 10,1 MPa bis 20,1 MPa mittels FACP (Frontal analysis by characteristic points) experimentell bestimmt. Die Isothermen zeigen zwischen 20,1 MPa und 12,7 MPa nur eine sehr schwache Druckabhängigkeit, aber eine deutliche Druckabhängigkeit zwischen 12,7 MPa und 10,1 MPa. Die Analyse durch Oberflächenheterogenität mit Hilfe des EM-Algorithmus zeigt eine bimodale Verteilungsfunktion der Adsorptionsenergie und lässt somit auf eine energetisch heterogene Oberfläche schließen. Die Adsorption lässt sich zufriedenstellend mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell beschreiben, die Heterogenität der Oberfläche wird aber nur unzureichend erfasst. Die Druckabhängigkeit kann mit einem Satz Parameter für alle Drücke wiedergegeben werden. Die Modellierung mit der homogenen SAFT-VR kann die Adsorption nicht abbilden. Mit dem weiterentwickelten het-SAFT-VR für heterogene Oberflächen jedoch, ist eine ausgezeichnete Wiedergabe der Adsorption möglich. Die Druckabhängigkeit kann in diesem Fall jedoch nur unzureichend erfasst werden.

Als Modellsystem für Multilayeradsorption wurde weiterhin die Adsorption von Methanol an Silikagel bei Drücken von 10,0 MPa bis 13,4 MPa und 348 K gemessen, da in diesem Temperaturbereich abhängig vom Druck eine Mischungslücke von Methanol und Kohlenstoffdioxid auftritt. Dadurch soll eine bulk-Phase mit begrenzter Löslichkeit des Adsorptivs geschaffen werden, wie es für gelöste Feststoffe in Adsorptionsprozessen üblich ist. Gleichzeitig wurde mit diesen Experimenten der Ansatz der „Säulensegmente“ eingeführt, bei dem Adsorptionsexperimente mit zwei Säulen unterschiedlicher Länge durchgeführt werden, um anschließend die Summe der Adsorption in den kurzen Säulen mit der Adsorption in der langen Säule vergleichen zu können. Dies erlaubt einen Konsistenztest der experimentellen Daten und soll zukünftig dazu dienen, Modelle zu testen, mit denen isobare Adsorptionsdaten aus druckverlustbehafteten Experimenten berechnet werden können. Es wurde gezeigt, dass der Säulensegmente-Ansatz funktioniert, der Messfehler jedoch bei stärkerer Druckabhängigkeit der Adsorption größer wird.

Die Methanoladsorption zeigte in diesen Experimenten das erwartete Verhalten, die Adsorption nimmt mit zunehmendem Druck ab. Die einzelnen Isothermen zeigen keine Sättigung, ihre Steigung nimmt dagegen zu, wenn die Konzentration sich der Löslichkeitsgrenze des Methanols annähert, was auf Multilayeradsorption hindeutet. Das PR-EoS/RAST-Modell wurde für dieses System mit einer BET-Gleichung modifiziert, um Multilayeradsorption beschreiben zu können. Das Modell zeigte sich für die Wiedergabe der Daten geeignet und die Druckabhängigkeit ließ sich mit einem Satz Parameter abbilden. Auch mit der heterogenen SAFT-VR ließen sich die Daten wiedergeben, obwohl das Modell nicht explizit für Multilayeradsorption geeignet ist. Die Druckabhängigkeit wird qualitativ korrekt beschrieben, jedoch wurde erst durch eine lineare Interpolation des Modellparameters  $\lambda_{ads}$  eine zufriedenstellende quantitative Wiedergabe erreicht.

Ausgehend davon wurden die Modelle an Literaturdaten für das System Kohlenstoffdioxid/-Artemisinin/Silikagel getestet, das einem typischen Stoffsystem für die Beladung von Wirkstoff-

Träger-Systemen entspricht. Es existieren umfangreiche experimentelle Daten bei 308 K, 318 K und 328 K und Drücken von jeweils 14,1 MPa, 16,1 MPa und 18,1 MPa. Die Daten wurden mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell bereits in der Literatur modelliert, jedoch wurde zur besseren Vergleichbarkeit eine erneute Modellierung durchgeführt, da in der Literatur eine andere Gleichung zur Bestimmung der Fugazitätskoeffizienten eingesetzt wurde. Die Wiedergabe der experimentellen Werte ist innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereichs gut, bei 308 K jedoch mit mangelnder Wiedergabe der Druckabhängigkeit. Allerdings konvergierte das Modell außerhalb dieses Bereichs nicht mehr, wenn für die PR-EoS binäre Wechselwirkungsparameter eingesetzt wurden, die aus Löslichkeitsdaten bestimmt wurden. Eine Freigabe der Wechselwirkungsparameter zur Anpassung ermöglichte eine ausgezeichnete Wiedergabe der Daten insbesondere der Druckabhängigkeit beim Einsatz von insgesamt acht anpassbaren Parametern. Mit der heterogenen SAFT-VR konnte ebenfalls der gesamte Datensatz mit guter Genauigkeit wiedergegeben werden. Die Reinstoffparameter aus Löslichkeitsdaten des Artemisinin erlauben eine gute Beschreibung, wobei der Modellfehler mit steigender Temperatur zunimmt, sowohl bei individueller Anpassung als auch wenn nur ein Parametersatz verwendet wird. Die Wiedergabe der Druckabhängigkeit ist bei 308 K sehr gut und zufriedenstellend für die restlichen Temperaturen. Es hat sich gezeigt, dass das PR-EoS/RAST/LF-Modell nur unter Verwendung angepasster binärer Wechselwirkungsparameter sinnvolle Phasengleichgewichte über den gesamten Konzentrationsbereich liefern konnte, was dem Ziel, möglichst alle Parameter im Voraus berechnen zu können, entgegen steht. Auch mit der heterogenen SAFT-VR musste der Reinstoffparameter  $m$  zur Anpassung freigegeben werden. Allerdings erhöht sich hierbei die Zahl der Parameter nur auf fünf gegenüber acht mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell.

Schließlich wurden die thermodynamischen Modelle auf die experimentellen Daten der Adsorption an Nanopartikel angewendet. Sowohl für die Adsorption von Ibuprofen als auch von Benzoesäure wurde das PR-EoS/RAST/BET-Modell beziehungsweise die heterogene SAFT-VR eingesetzt. Beide Modelle sind in der Lage den steilen Anstieg der Benzoesäure-Adsorptionsisotherme wiederzugeben, wobei für das PR-EoS/RAST/BET-Modell sechs und für het-SAFT-VR vier Parameter benötigt wurden. Dabei mussten für het-SAFT-VR nur Adsorptionsparameter an experimentelle Daten angepasst werden, während alle vorausberechneten Reinstoffparameter verwendet werden konnten. Auch die Adsorption von Ibuprofen konnte mit kleinem Fehler von beiden Modellen wiedergegeben werden. Die Druckabhängigkeit der Adsorption konnte mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell nur durch Freigabe der Isothermenparameter der BET-Gleichung wiedergegeben werden, was in vierzehn anpassbaren Parametern resultiert. Mit dem heterogenen SAFT-VR konnte die Druckabhängigkeit mithilfe einer linearen Interpolationsgleichung für den Flächenbruch  $s^{(1)}$  ausgezeichnet wiedergegeben werden, wofür nur sechs Parameter benötigt werden.

Es konnten also experimentelle Methoden zum einen zur Messung von Adsorptionsgleichgewichten an Nanopartikel entwickelt werden, die je nach Packmethode entsprechende Vor- und Nachteile besitzen, zum anderen wurde mit dem Säulensegmentansatz ein Werkzeug zur Untersuchung der Adsorption in Säulen mit großem Druckverlust beschrieben, das zu einem

---

besseren Verständnis der Adsorption in Nanopartikelsäulen und zu einem Konsistenztest von Adsorptionsmessungen herangezogen werden kann. Durch die Auswahl und Weiterentwicklung zustandsgleichungsbasierter, thermodynamischer Modelle konnten die experimentellen Daten auch im Bezug auf die Druckabhängigkeit erfolgreich beschrieben werden. Dies ermöglicht die Beschreibung von Adsorption in Säulen mit hohem Druckverlust, wie sie in Nanopartikelsäulen auftreten und bietet einen Anknüpfungspunkt für weitere Entwicklungen.

## 2 Einleitung und Ziel der Arbeit

Überkritische Fluide, besonders überkritisches Kohlenstoffdioxid, finden in der heutigen Zeit vermehrt Einsatz in einer Vielzahl von industriellen Prozessen. Prominente Vertreter dieser Prozesse sind die Extraktion, von allem von Naturstoffen, Kristallisationsprozesse wie dem "gas antisolvent process"(GAS) oder dem rapid expansion of supercritical solutions process"(RESS), aber auch adsorptive Prozesse wie analytische und präparative Chromatographie und die Beladung von Wirkstoff-Träger-Systemen für pharmazeutische Anwendungen [1]. Hierbei werden überkritische Fluide vor allem als umweltfreundlicher und kostengünstiger Ersatz für organische Lösemittel eingesetzt, aber auch aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften wie niedriger Viskosität und das Fehlen von Kapillareffekten aufgrund ihrer Einphasigkeit im überkritischen Gebiet. Weiterhin lässt sich die Lösemittelstärke über den Druck modulieren, was sie besonders interessant für Adsorptions- und Kristallisationsprozesse macht.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf Adsorptionsprozessen mit überkritischem Kohlenstoffdioxid und Nanopartikeln als spezielle Adsorbentien. Nanopartikel sind für Adsorptionsprozesse aus unterschiedlichen Gründen besonders interessant: Sie besitzen eine hohe spezifische Oberfläche und können durch ihre Struktur, Form oder Oberflächenmodifikation, beziehungsweise durch eine Kombination der genannten Eigenschaften, besondere Funktionen übernehmen. Gerade bei der Anwendung von Nanopartikeln als Wirkstoff-Träger-Systeme sind all diese Eigenschaften von großem Vorteil. So kann durch die hohe Oberfläche eine große Menge an Wirkstoff gebunden werden, gleichzeitig trägt sie gemeinsam mit der nanoskaligen Partikelgröße zu einem schnellen Auflösungsverhalten gerade von schlecht wasserlöslichen Wirkstoffen bei. Durch eine modifizierte Oberfläche ist die spezifische Adsorption eines Wirkstoffs gegenüber einer Verunreinigung möglich, während durch eine geschickte Wahl des Partikelmaterials und der Form des Partikels eine gezielte Freisetzung des Wirkstoffes abhängig von physikalischen und physiologischen Matrixeigenschaften erreicht wird.

Um solche Adsorptionsprozesse effektiv und verlässlich optimieren zu können, ist eine genaue Kenntnis der Adsorptionsgleichgewichte von großer Bedeutung. Die experimentelle Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten lässt sich in statische und dynamische Methoden unterteilen, wobei bei statischen Methoden das Adsorptionsgleichgewicht in einem geschlossenen System hergestellt wird, während das Adsorbens bei dynamischen Methoden mechanisch fixiert und von der fluiden Phase durchströmt wird. Statische Methoden sind zwar apparativ einfacher durchzuführen als dynamische Methoden, sind aber zeitintensiver und verbunden mit einem hohen Verbrauch an Partikeln und Adsorptiv. Gerade wenn in frühen Entwicklungsphasen wenig Partikel zur Verfügung stehen und teure pharmazeutische Wirkstoffe als Adsorptiv verwendet werden, sind dynamische Methoden von großem Vorteil. Aufgrund der geringen Partikelgröße im Nanometerbereich, kann jedoch die Durchströmung mit sehr hohen Druckverlusten einhergehen, was zu einem niedrigen Flussraten zur Folge hat und zum anderen die Messung der druckabhängigen Adsorptionsgleichgewichte beeinflusst.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung einer dynamischen Messmethode zur Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten an Nanopartikel aus überkritischem Kohlenstoffdi-

oxid. Hierbei steht einerseits der experimentelle Aspekt im Vordergrund. Es müssen Methoden gefunden und bewertet werden, um Nanopartikel in entsprechende chromatographische Säulen zu packen und diese für dynamische Messungen einzusetzen, wobei zunächst kein organisches Lösemittel als Modifier zugesetzt werden soll. In dieser Arbeit wird ein besonderes Augenmerk auf die Druckabhängigkeit der Adsorption gelegt. Sie soll an Modellsystemen experimentell bestimmt werden und Wege gefunden werden, wie mit hohen Druckverlusten in dynamischen Messungen umgegangen werden kann, um akkurate Adsorptionsgleichgewichte zu erhalten. Dafür soll andererseits ein Schwerpunkt auf die thermodynamische Modellierung gelegt werden, mit dem Ziel, die zugrundeliegenden Adsorptionsmechanismen theoretisch zu ergründen, die Druckabhängigkeit zu beschreiben und allgemein Modellierungsansätze zu finden, die in der Prozessoptimierung von Adsorptionsprozessen mit überkritischen Fluiden eingesetzt werden können.

## 3 Theorie

### 3.1 Überkritische Fluide

Als überkritisch bezeichnet man ein reines Fluid, wenn die Temperatur und der Druck über den kritischen Werten des betrachteten Stoffes liegen, wie es im p-T-Diagramm eines Reinstoffes in Abbildung 1 dargestellt ist. Erhöht man den Druck in einem System, das einen Stoff bei sei-

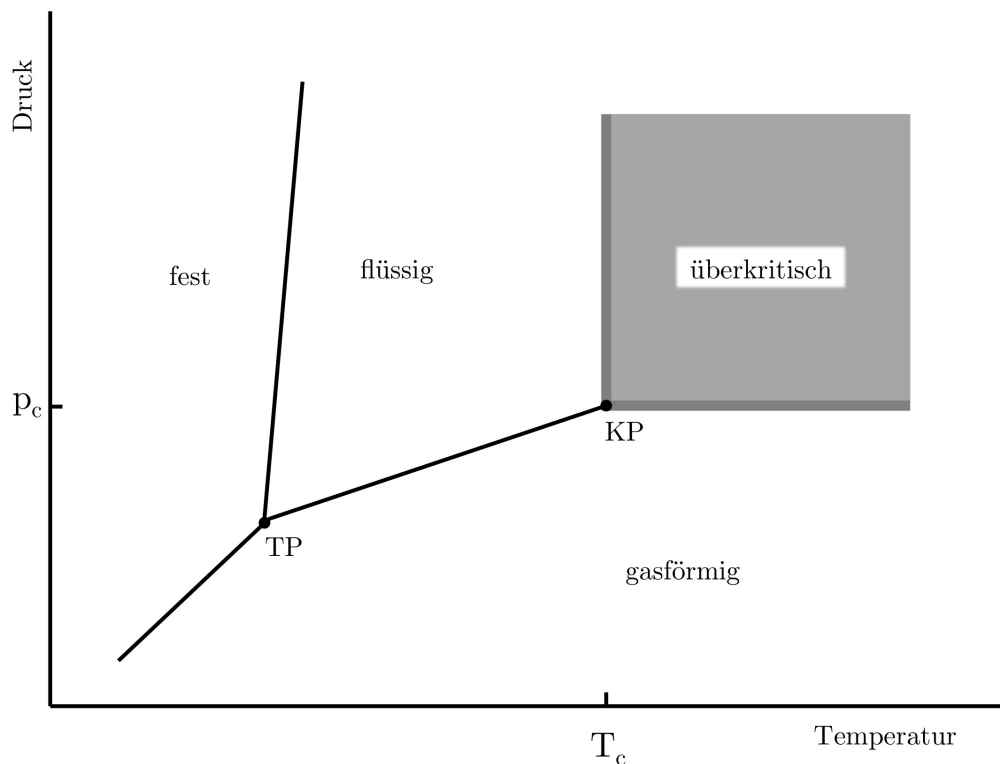


Abbildung 1: Verallgemeinertes pT-Phasendiagramm eines Reinstoffes mit den drei Aggregatzuständen und dem überkritischen Gebiet. Nach Brunner et al. [2].

ner kritischen Temperatur enthält, lässt sich beobachten wie sich die Dichte der Gasphase und der flüssigen Phase immer weiter aneinander annähern, bis sie am kritischen Druck schließlich gleichen und die Phasengrenzfläche verschwindet. Das überkritische Fluid besitzt dann Eigenschaften, die zwischen denen eines Gases und einer Flüssigkeit liegen. Für Gemische kann das gleiche Verhalten beobachtet werden, nur ist die Lage des kritischen Punktes abhängig von der Zusammensetzung und den kritischen Daten der Komponenten der Mischung. In der Nähe des kritischen Punktes ändern sich die Eigenschaften des Fluides besonders stark in Abhängigkeit des Druckes und der Temperatur, was bedeutet, dass bereits kleine Änderungen die Möglichkeit bieten, das Verhalten des Systems maßgeblich zu beeinflussen, was sich hervorragend für technische Prozesse nutzen lässt. Besonders hervorzuheben bei den technisch genutzten überkritischen Fluiden ist die Rolle des Kohlenstoffdioxids. Aufgrund der milden Bedingungen am kritischen Punkt, der guten und preiswerten Verfügbarkeit und der geringen gesundheitlichen Gefährdung für den Menschen, findet Kohlenstoffdioxid weitreichenden Einsatz in vielen technischen An-



wendungen. Aufgrund seiner unpolaren Natur findet Kohlenstoffdioxid vor allem Anwendung als Ersatz für oft gesundheits- und umweltschädliche organische Lösemittel wie n-Hexan oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Trichlormethan, was besonders im Lebensmittel- und Pharmabereich von Vorteil ist, wo Lösemittelrückstände oft kostenintensiv entfernt werden müssen. Typische Prozesse, für die überkritische Fluide eingesetzt werden, sind z.B. Extraktionsprozesse. Da durch schnelles Entspannen überkritischer Fluide die Lösemittelstärke innerhalb kurzer Zeit dramatisch abgesenkt werden kann, eignen sie sich auch zum Erzeugen hoher Übersättigungen, was für Kristallisations- und Mikronisierungsprozesse von Feststoffen wie RESS [3, 4] genutzt werden kann. Aufgrund der niedrigen Oberflächenspannung eignen sie sich auch für adsorptive Beladungsprozesse poröser Träger, zum Beispiel zur Herstellung von Wirkstoff-Träger-Systemen mit „controlled particle deposition“ (CPD) [5]. Durch die niedrige Viskosität können auch wenig permeable Festbetten mit geringem Druckverlust durchströmt werden, was günstig für den Einsatz in der heterogenen Katalyse oder chromatographischen Anwendungen mit sehr kleinen Partikeldurchmessern ist. Hier wirkt sich vor allem auch die hohe Diffusivität und schneller Massentransport in überkritischen Fluiden günstig aus. Oft können überkritische Fluide aufgrund ihrer zu geringen Lösemittelstärke für wirtschaftliche Prozesse oder um eine gewisse Elutionsstärke in der Chromatographie zu erreichen mit sogenannten Cosolventen oder Modifiern gemischt eingesetzt werden, um die Lösemittelstärke zu erhöhen oder auch um die Polarität des Lösemittels einzustellen. Hier kommen oft kurzkettige Alkohole (Methanol, Ethanol, 2-Propanol) oder seltener auch andere polare organische Lösemittel wie Aceton oder Ethylacetat zum Einsatz.

### 3.2 Adsorption und Chromatographie

Kommt eine fluide Phase in Kontakt mit einer festen Phase, können sich Moleküle aus der fluiden Phase an der Phasengrenzfläche anreichern. Dieser Prozess der Anlagerung an festen Oberflächen wird Adsorption genannt. Die Voraussetzung für Adsorption sind von der Oberfläche ausgehende Kraftfelder, die dafür sorgen, dass das chemische Potential einer Spezies in der fluiden Phase im Wirkungsbereich der Felder niedriger ist als in der fluiden Phase. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Die adsorbierenden Teilchen werden als Adsorptiv bezeichnet, die feste Phase als Adsorbens. Die Gesamtheit der festen Phase mit adsorbierten Molekülen wird adsorbierte Phase oder Adsorbat genannt. Abhängig vom Mechanismus kann Adsorption reversibel oder irreversibel stattfinden. Während Adsorption im Allgemeinen ein exothermer Prozess ist, ist der Umkehrprozess, die Desorption, energetisch endotherm. Adsorption kann entsprechend des zugrundeliegenden Mechanismus in Physisorption und Chemisorption unterteilt werden. Die Physisorption basiert maßgeblich auf Wechselwirkungen induzierter Dipole (van der Waals Kräfte) und anderer elektrostatischer Wechselwirkungen wie Dipol-Dipol und Quadrupol-Quadrupol Wechselwirkungen. Physisorption ist aufgrund der Vielzahl der beteiligten Wechselwirkungen oft energetisch heterogen und durch Ausbildung von mehreren Adsorptionsschichten (Multilayern) geprägt. Chemisorption hingegen ist definiert durch die Ausbildung einer chemischen Bindung und Austausch von Elektronen mit

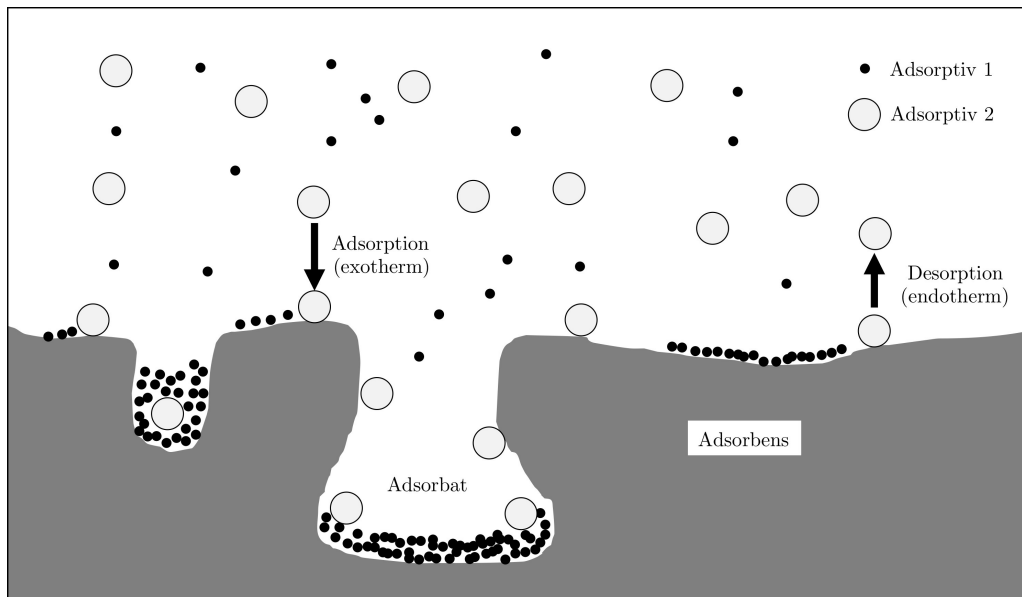


Abbildung 2: Schematische Darstellung und Nomenklatur der molekularen Vorgänge der Adsorption aus einer fluiden Phase an eine feste Oberfläche. Nach Keller und Staudt [6].

der festen Oberfläche, was zu wesentlich höheren Adsorptionsenergien als bei der Physisorption führt. Da hierdurch die Zahl der Adsorptionsstellen begrenzt ist, ist die Adsorption auf eine einfache Adsorptionsschicht (Monolayer) begrenzt.

Unterschiede in den Adsorptionsgleichgewichten von Stoffen sind das fundamentale Trennprinzip in der Chromatographie. Umgekehrt können chromatographische Methoden verwendet werden, um Adsorptionsgleichgewichte schnell und mit hoher Genauigkeit zu messen. Daher wird im Folgenden auf einige für diese Arbeit wichtigen chromatographischen Kenngrößen eingegangen.

### 3.3 Chromatographische Kenngrößen

In der Chromatographie wird eine Vielzahl an Kenngrößen verwendet, um zum Beispiel physikalische Eigenschaften der Säule und Systemeigenschaften des Gerätes zu charakterisieren oder eine Trennung zu bewerten. In den folgenden Abschnitten werden die für diese Arbeiten wichtigsten Größen vorgestellt.

#### 3.3.1 Hold-up Zeit

Die Zeit, die ein Peak einer nicht adsorbierenden Substanz vom Zeitpunkt der Injektion bis zur Aufzeichnung im Detektor benötigt, wird hold-up Zeit bzw. Totzeit genannt. Da für diese Zeit definitionsgemäß Adsorption keine Rolle spielt, wird die Zeit nur vom Volumen des Systems von der Injektion bis zum Detektor und dem Volumenstrom bestimmt. Das heißt die hold-up Zeit kann entweder durch Injektion eines nicht adsorbierenden Tracers direkt bestimmt werden oder mit der Gleichung

$$t_M = \frac{V_A + \epsilon_p V_S}{\dot{V}} \quad (1)$$

berechnet werden, wobei  $V_A$  das Totvolumen der Anlage zwischen Injektionspunkt und Detektor,  $V_S$  das Volumen der Leersäule,  $\epsilon_p$  die Porosität der Packung und  $\dot{V}$  den Volumenstrom der mobilen Phase bezeichnet. Die Porosität der Säule kann auf unterschiedliche Art bestimmt werden, wie in Abschnitt 5 in den entsprechenden Unterabschnitten beschrieben.

### 3.3.2 Peak-Symmetrie und Asymmetrie-Faktor

In der Chromatographie werden Peaks oft idealisiert als Gauss'sche Glockenkurven beschrieben, die ausschließlich durch die Retentionszeit  $t_R$  und die Varianz  $\sigma^2$  beschrieben werden können. In der Realität gibt es jedoch praktisch immer Abweichungen von dieser idealen Form, die unterschiedliche Ursachen haben können. Man unterscheidet bei asymmetrischen Peaks zwischen „Fronting“ und „Tailing“. Beim Fronting eluiert mehr als 50 % des Analyten vor dem Peakmaximum, beim Tailing mehr als 50 % danach. Dieses Verhalten wird mit der chromatographischen Kenngröße des Asymmetrie-Faktors beschrieben. Der Asymmetrie-Faktor ist definiert als

$$A_f = \frac{t_{R,10} - t_R}{t_R - t_{F,10}} \quad (2)$$

Dabei ist  $t_R$  die Retentionszeit des Peaks,  $t_{R,10}$  ist die Retentionszeit der Rückseite des Peaks bei 10 % der Peakhöhe,  $t_{F,10}$  ist die Retentionszeit der Vorderseite des Peaks bei 10 % der Peakhöhe. Bei Fronting des Peaks nimmt der Asymmetrie-Faktor Werte kleiner 1 an, bei Tailing Werte größer 1. Die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Peakform sind die Adsorptionsisotherme des Analyten und die Packungsqualität der Säule. Sobald die Konzentration im Peakmaximum den linearen Bereich der Adsorptionsisotherme überschreitet, sind keine symmetrischen Peaks mehr möglich. Die Packungsqualität kann einen vielfältigen Einfluss auf die Peakform haben. So führen Inhomogenitäten in der Packung und Abweichungen der gepackten Partikel von einer monodispersen Verteilung zu einer Verbreiterung der Peaks, was sich jedoch nicht auf die Symmetrie der Peaks auswirkt [7]. Peakverbreiterung und damit einhergehender Verlust von Effizienz einer Säule kann eine große Fehlerquelle für dynamische Adsorptionsmessungen darstellen, abhängig von der angewandten Methode. Auf diese Problematik wird bei der Beschreibung der jeweiligen Messmethoden in Abschnitt 3.4 näher eingegangen. Fehler im Festbett wie Kanalbildung oder Totvolumen, in denen eine Rückvermischung stattfinden kann, können die Peaksymmetrie beeinflussen. Diese Fehler im Festbett sind besonders problematisch für Adsorptionsmessungen, da sie dazu führen können, dass keine Totzeit für eine Säule unter definierten Flussbedingungen bestimmt werden kann. Dadurch lässt sich bei dynamischen Methoden die Massenbilanz nicht lösen, was die Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten unmöglich macht.

### 3.3.3 Effizienz und Höhenequivalent einer theoretischen Trennstufe

Die Effizienz bestimmt allgemein gesprochen die theoretische Trennleistung einer chromatographischen Säule und wird mit der Anzahl der theoretischen Trennstufen angegeben, wobei das Höhenequivalent einer Trennstufe der Längeneinheit entspricht, innerhalb derer sich für das betrachtete System das thermodynamische Gleichgewicht einstellt. Die Betrachtung einer

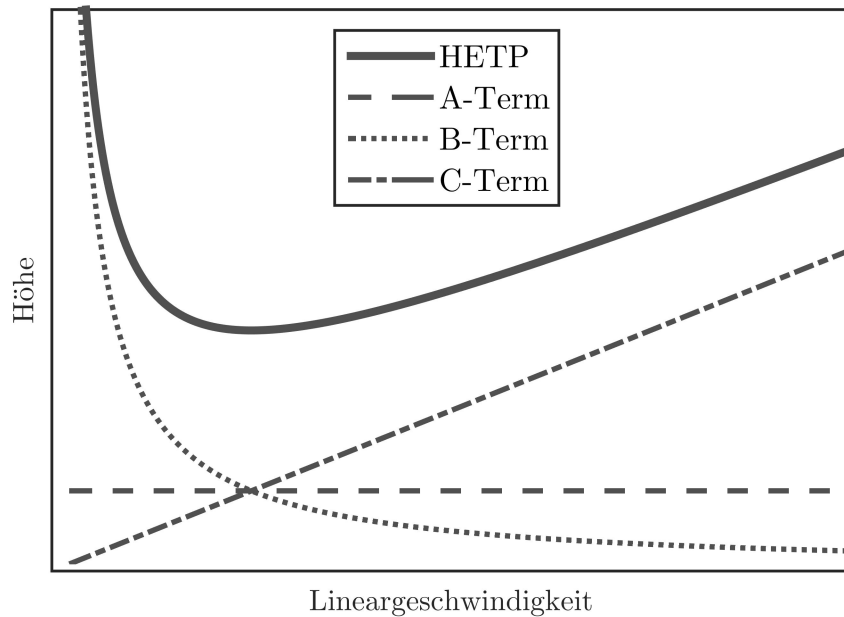


Abbildung 3: Graphische Darstellung der drei Terme der van-Deemter-Gleichung und ihrer Summe.

Trennung in Trennstufen stammt aus der thermischen Verfahrenstechnik, wo Trennungen, z.B. in Rektifikationskolonnen in tatsächlich physikalisch getrennten Stufen durchgeführt werden können. Der mathematischen Zusammenhang zwischen der Trennstufenhöhe *HETP* („Height Equivalent to a Theoretical Plate“) und Eigenschaften des Festbettes und dem Stofftransport wurde zuerst von van Deemter et al. [8] in Abhängigkeit der Lineargeschwindigkeit der mobilen Phase  $u_l$  formuliert:

$$HETP = A + \frac{B}{u_l} + Cu_l. \quad (3)$$

Der Wert der HETP setzt sich zusammen aus drei Termen, deren Beiträge in Abbildung 3 dargestellt sind. Die Beiträge zur Trennstufenhöhe werden in der kinetischen Theorie aufgeteilt in Eddy-Diffusion, Längsdiffusion und Massentransportwiderstand.

Dabei bezeichnet  $A$  den Beitrag der Eddy-Diffusion, verursacht durch unterschiedliche Wegstrecken, die die mobile Phase im Festbett zurücklegen kann. Er kann berechnet werden als

$$A = 2\lambda_P d_p, \quad (4)$$

wobei  $\lambda_P$  ein empirischer Packungskoeffizient ist und  $d_p$  der Partikeldurchmesser. Der Beitrag der Eddy-Diffusion ist damit nicht von der Lineargeschwindigkeit der mobilen Phase abhängig, sondern nur von der Beschaffenheit der Packung innerhalb der Säule. Betrachtet man den Fall von Nanopartikeln, wirkt sich der kleine Partikeldurchmesser positiv auf die Effizienz der Säule aus. Hier wird der Packungsfaktor entscheidend. Er wird beeinflusst von durch Abweichungen von einer monodispersen Partikelgrößenverteilung, die herstellungsbedingt oder durch mechanische Zerstörung der Partikel während des Packvorgangs entstehen können. Inhomogenitäten in der Packungsstruktur tragen ebenfalls zu einer Erhöhung des Packungskoeffizienten bei. Die-

se werden zum Beispiel durch die Packmethode verursacht oder durch Agglomeratbildung der Partikel, die besonders bei polaren Nanopartikeln in der Praxis nicht ausgeschlossen werden kann.

Der  $B$ -Term fasst den Einfluss der longitudinalen Diffusion der betrachteten Komponenten in der mobilen Phase zusammen als

$$\frac{B}{u_l} = \frac{2\gamma_P D_M}{u_l}. \quad (5)$$

Hier ist  $D_M$  der Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase und  $\gamma_P$  ein dimensionsloser Faktor, der die Strömungsverhältnisse im Festbett charakterisiert, die durch unterschiedliche große Freiräume innerhalb der Packung verursacht werden. Somit spielt auch beim Beitrag durch die Längsdiffusion die Packungsqualität eine Rolle. Im Gegensatz zum Beitrag der Eddy-Diffusion ist der Beitrag des Massentransportwiderstandes umgekehrt proportional zur Lineargeschwindigkeit. Besonders im Bezug auf SFC ist zu beachten, dass die oft hohen Diffusionskoeffizienten in überkritischen Lösungen den Beitrag erhöhen.

Im  $C$ -Term sind die Massentransportwiderstände von der mobilen Phase in die poröse Struktur der Partikel, an deren Oberfläche und wieder zurück zusammengefasst. Er kann daher aufgeteilt werden als Summe des Transportwiderstands der mobilen Phase

$$C_M u_l = \frac{w_P d_p^2}{D_M} u_l, \quad (6)$$

mit  $w_P$  als weiterem empirischen Packungsfaktor, und dem Transportwiderstand der stationären Phase

$$C_S u_l = \frac{\Theta_P (k_0 + k + k_0 k)^2 d_p^2}{30 D_M k_0 (1 + k_0)^2 (1 + k)^2} u_l \quad (7)$$

mit  $\Theta_P$  als Maß für die „Verwundenheit“ der Porenstruktur der Partikel, dem Retentionsfaktor  $k$  und  $k_0$  als Verhältnis des Intra- und Interpartikelvolumens. Der Beitrag des Massentransportwiderstandes ist proportional zur Lineargeschwindigkeit und wird sowohl in der mobilen Phase als auch in der stationären Phase von der Packungsstruktur beeinflusst. Anders als der Beitrag durch die Längsdiffusion, ist der Massentransportwiderstand umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase, weshalb sich die hohen Diffusionskoeffizienten in überkritischen Fluiden hier positiv auf die Trennstufenhöhe auswirken.

Die Effizienz einer Säule kann als Maß dafür genommen werden, wie viele Komponenten mit der Säule innerhalb möglichst kurzer Zeit getrennt werden können. Die Effizienz einer Säule spielt aber je nach Messmethode auch für die Bestimmung von Adsorptionsisothermen eine Rolle, da sie ein Maß dafür ist, wie stark ein Konzentrationsprofil beim Durchlaufen einer Säule durch Effekte verändert wird, die von der Adsorption unabhängig sind. Diese Effekte sind bei Adsorptionsmessungen als Störfaktoren zu betrachten, da sie sich mit Adsorptionseffekten überlagern und nicht oder nur sehr schwer zu trennen sind. Der Einfluss der Effizienz auf die jeweiligen Messmethoden ist in den jeweiligen Abschnitten genauer erläutert.

### 3.4 Messung von Adsorptionsgleichgewichten

Die Messmethoden zur Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten können grundsätzlich in zwei Kategorien eingeteilt werden: statische und dynamische Methoden. Statische Methoden zeichnen sich dadurch aus, dass eine Lösung, die das Adsorptiv enthält, in einem Reaktionsgefäß mit dem Adsorbens unter definierten Bedingungen in Kontakt gebracht wird. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wird die adsorbierte Menge bestimmt, zum Beispiel durch Auswaage des Adsorbens, durch on-line Messung der Adsorbensmasse oder durch Beprobung der fluiden Phase und Aufstellen einer Massenbilanz. Die Messung von Adsorptionsgleichgewichten in überkritischen Fluiden kann zum Beispiel in Autoklaven oder druckbeständigen Magnetschwebewaagen durchgeführt werden. Der Vorteil statischer Methoden ist, dass sie apparativ meist weniger aufwändig gestaltet sind und die physikalischen Bedingungen während der Messung konstant sind. Nachteilig ist die oft recht lange Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts. Weiterhin kann, da die Messung im geschlossenen System stattfindet, nur eine Adsorptivkonzentration pro Ansatz gemessen werden. Das Adsorbens kann nicht in-situ regeneriert werden, und wird meist nach einer Messung verworfen. Dynamische Methoden erfordern die stationäre Durchströmung des Adsorbens, wobei die Messung meist auf der Bestimmung der Zeit beruht, die eine aufgebrachte Probe braucht, um die Adsorbenspackung zu passieren oder bis die Packung vollständig mit Adsorptiv beladen ist. Man spricht bei Methoden, bei denen die disperse Flanke oder die Retentionszeit eines Peaks analysiert wird, von Peak-Methoden, bei Methoden, die die Gleichgewichtsbeladung der gesamten Säule erfordern, von Beladungsmethoden.

Dynamische Methoden liefern schnell Ergebnisse und können je nach Methode mit sehr kleinen Mengen Adsorptiv durchgeführt werden. Außerdem kann die Konzentration des Adsorptivs leicht eingestellt werden und mehrere Konzentrationsstufen mit derselben Packung Adsorbens durchgeführt werden. Das Adsorbens kann dabei in-situ regeneriert und für weitere Messungen eingesetzt werden. Nachteilig ist dabei vor allem, dass aufgrund des Druckverlustes über die Adsorbenspackung keine konstanten physikalischen Eigenschaften im System herrschen. Daher muss die Änderung des Drucks, und damit der Dichte des Fluids, und gegebenenfalls auch der Temperatur berücksichtigt werden. Ziel dieser Arbeit ist die Etablierung von dynamischen Messmethoden auch in Messsystemen mit nicht vernachlässigbarem Druckverlust. Daher wird in den folgenden Abschnitten näher auf die verwendeten dynamischen Methoden eingegangen.

#### 3.4.1 Frontalanalyse

Die Frontalanalyse beruht auf der Auswertung von Durchbruchkurven des Adsorptivs. Die Säule wird dafür mit reiner mobiler Phase equilibriert und anschließend wird ab einem definierten Zeitpunkt Adsorptiv mit konstanter Förderrate in die mobile Phase zudosiert. Sobald die Säule mit der vorgegebenen Konzentration des Adsorptivs in der mobilen Phase im Gleichgewicht steht, kann sie kein weiteres Adsorptiv aufnehmen und die Konzentration steigt auch hinter der Säule auf die eingestellte Konzentration an, was als Durchbruchkurve im Detektor aufgezeichnet werden kann, wie in Abbildung 4 dargestellt. Um die Adsorption bei mehreren Konzentrationen

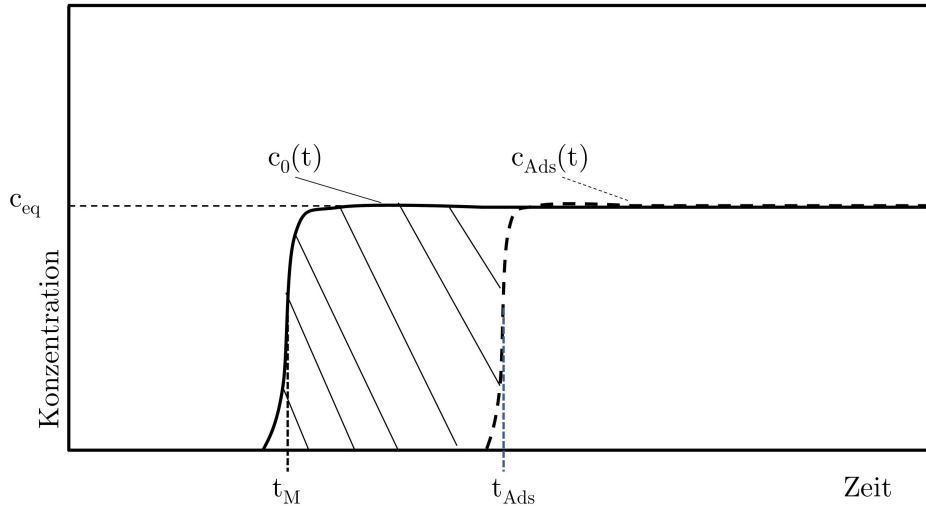


Abbildung 4: Konzentrationsverlauf am Säulenausgang über der Zeit während der Frontalanalyse gegenüber dem theoretischen Konzentrationsverlauf am Säulenausgang ohne Adsorption in der Säule.

zu messen, kann die Säule nach jeder Messungen wieder mit reiner mobiler Phase equilibriert werden und die Messung bei der nächsten Konzentrationsstufe durchgeführt werden. Alternativ kann die Konzentration des Adsorptivs in der mobilen Phase auch schrittweise erhöht werden, nachdem sich das jeweilige Gleichgewicht eingestellt hat („staircase mode“). Dadurch muss die jeweils gemessene adsorbierte Masse für jeden weiteren Schritt addiert werden, was auch dazu führt, dass sich auch der absolute Messfehler bei jedem Konzentrationsschritt erhöht. Die adsorbierte Masse auf der Säule kann aus einer einfachen Massenbilanz mit der Säule als Kontrollraum errechnet werden. Die Integrale Massenbilanz für die Säule lautet

$$M_{ein} = M_{aus} + M_{Ads} \quad (8)$$

mit der Masse  $M_{ein}$ , die über den Zeitraum der Messung in die Säule eingetreten ist, der Masse  $M_{aus}$ , die aus der Säule ausgetreten ist und der auf der Säule adsorbierten Masse  $M_{Ads}$ . Daraus ergibt sich

$$M_{Ads} = \dot{F}c_{eq}(t_{eq} - t_0 - t_M) - \dot{F} \int_{t_0+t_M}^{t_{eq}} c(t)dt, \quad (9)$$

wobei  $c_{eq}$  die Gleichgewichtskonzentration nach Erreichen des Plateaus ist. Die Startzeit der Messung ist  $t_0$  und  $t_{eq}$  die Zeit, zu der die Ausgangskonzentration gleich der Eingangskonzentration ist und somit Gleichgewicht in der Säule erreicht wurde. Die Funktion  $c(t)$  gibt den zeitlichen Verlauf der Konzentration hinter der Säule. Ein großer Vorteil der Frontalanalyse ist, dass sich das Integral über  $c(t)$  in Gleichung 9 theoretisch für beliebige Verläufe numerisch aus Detektordaten berechnen lässt. Dadurch ist die Methode unabhängig von der Effizienz der Säule und von der Adsorptionsisotherme, die vorliegt. Sind die Durchbruchkurven regelmäßig geformt und symmetrisch, kann  $c(t)$  vereinfacht als Sprungfunktion oder in der Praxis als

Boltzmannkurve mit dem Wendepunkt bei  $t_{Ads}$  angenommen werden. Dadurch vereinfacht sich Gleichung 9 zu

$$q_M = \frac{\dot{F}c_{eq}(t_{Ads} - t_0 - t_M)}{M_p}, \quad (10)$$

mit der massenspezifischen Beladung  $q_M$  und der Masse der Adsorbenspartikel  $M_p$ . Da die Säule bei dieser Methode vollständig mit Adsorptiv beladen wird, muss eine vergleichsweise große Menge dafür eingesetzt werden, abhängig davon wie stark die Substanz adsorbiert und wie viel Adsorbens in der Säule vorliegt.

### 3.4.2 Elution by Characteristic Points

Bei der „Elution by characteristic points“ (ECP)-Methode wird eine einzelne Injektion von Adsorptiv mit hoher Konzentration vorgenommen. Alternativ kann die Säule wie bei der Frontalanalyse bei hoher Gleichgewichtskonzentration beladen und anschließend mit reiner mobiler Phase desorbiert werden, wobei man von „frontal analysis by characteristic points“ (FACP) spricht. Im Falle der ECP ist der Verbrauch an Adsorptiv im Vergleich zur Frontalanalyse gering. Beide Vorgehensweisen sind einander äquivalent und können theoretisch identisch betrachtet werden. Die Berechnung der Adsorption erfolgt dabei basierend auf dem Zusammenhang der Wanderungsgeschwindigkeit einer Adsorptiv-Konzentration und der Adsorptionsisotherme. Für jeden Punkt des Elutionsprofils des Peaks gilt also

$$\frac{dq}{dc} = \frac{t_R(c) - t_M - t_{inj}}{t_M \frac{1 - \epsilon_p}{\epsilon_p}}, \quad (11)$$

mit der Breite des injizierten Peaks  $t_{inj}$  und der Porosität der Säule  $\epsilon_p$ . Die Adsorptionsisotherme kann entsprechend aus numerischer Integration von Gleichung 11 beginnend bei  $c = 0$  bestimmt werden. Entsprechend kann aus jedem Punkt des Elutionsprofils ein Punkt der Adsorptionsisotherme berechnet werden, wie schematisch in Abbildung 5 dargestellt. Der Konzentrationsbereich erstreckt sich dabei von Null bis zur höchsten Konzentration des Peaks beziehungsweise etwas darunter, da die höchsten Konzentrationen des Peaks verworfen werden sollten, weil der Messfehler hier besonders hoch ist. Alternativ zur numerischen Integration kann auch ein abgeleitetes Isothermenmodell direkt an die Messwerte der Ableitung der Isotherme gefittet werden, was den Vorteil hat, dass die Messwerte bei hoher und niedriger Konzentration für die Bestimmung der Isothermenparameter nicht verwendet werden müssen. Allerdings muss dafür das Isothermenmodell vorher festgelegt werden, was den wahren Adsorptionsmechanismus verschleiern kann. Durch die hohe Anzahl von Messpunkten bei nur einer Messung ist die Methode besonders schnell und kommt mit sehr geringen Mengen Adsorptiv aus. Jedoch sind die Anforderungen an die Säule besonders hoch. Da Gleichung 11 aus dem idealen chromatographischen Modell hergeleitet ist, gilt hier die Annahme unendlicher Trennstufenzahl der Säule. Durch die endliche Trennstufenzahl wird also ein systematischer Fehler eingeführt, der durch eine möglichst hohe Effizienz der Säule ausgeglichen werden muss. Guan et al. [9] kommen zu dem Schluss, dass eine Säule zur Bestimmung von Langmuir-Isothermenparametern



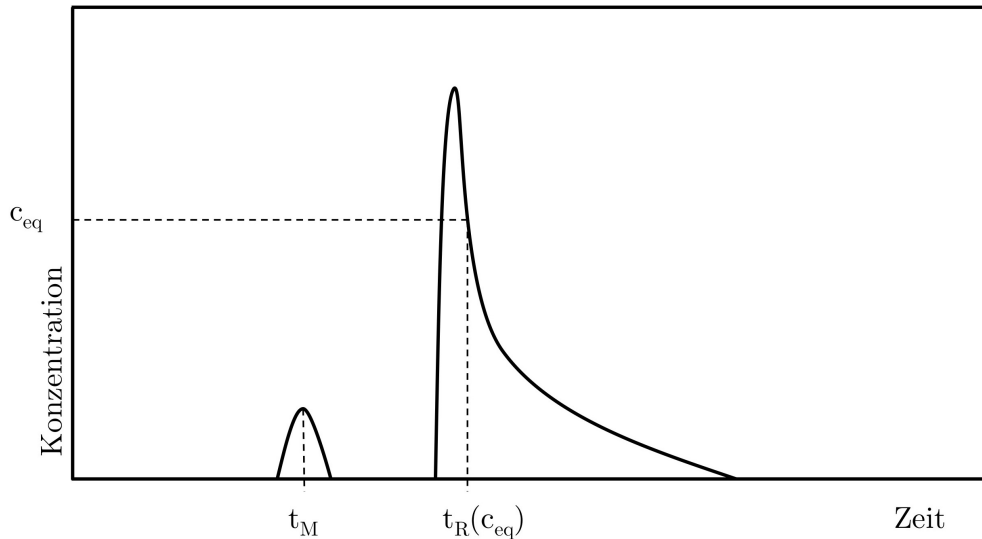


Abbildung 5: Konzentrationsverlauf am Säulenausgang über der Zeit während der ECP

mindestens 2000 Trennstufen haben sollte. Im Gegensatz zur Frontalanalyse wird für die ECP ein kalibrierter Detektor benötigt. Da für die Bestimmung von Adsorptionsisothermen oft möglichst der gesamte Konzentrationsbereich einer Isotherme abgedeckt werden soll, ist oft auch eine Kalibrierung außerhalb des linearen Bereich des Detektors notwendig, was eine weitere Fehlerquelle darstellen kann.

### 3.5 Thermodynamische Modellierung von Adsorptionsgleichgewichten

In dieser Arbeit wird ein Schwerpunkt auf die zustandsgleichungsbasierte Modellierung von Adsorptionsgleichgewichten gelegt. Die häufigste Art der Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten erfolgt unter Verwendung von oft empirischen oder semi-empirischen Adsorptionsisothermengleichungen. Diese sind numerisch einfach in der Handhabung und bieten bei Auswahl der richtigen Gleichung für das vorliegende Stoffsystem eine hervorragende Wiedergabe der experimentellen Daten. Die Auswahl des richtigen Modells kann jedoch schwierig sein und oft werden Vereinfachungen in Kauf genommen, die der Realität des betrachteten Systems nicht gerecht werden, besonders wenn die Adsorption aus überkritischen Fluiden betrachtet wird.

Adsorptionsisothermengleichungen sind generell für die Adsorption von Reinstoffen formuliert, vernachlässigen also bei der Adsorption von Substanzen aus der Lösung gänzlich die Adsorption des Lösemittels, was bei überkritischer Adsorption meist nicht gerechtfertigt ist, da Kohlenstoffdioxid und Modifier ebenfalls adsorbieren. Zusätzlich ist es mit reinen Isothermengleichungen nicht möglich, zwischen gemessenen Zuständen zu interpolieren. Zustandsgleichungsbasierte Modellierung dagegen erlaubt Interpolation, sofern das System innerhalb der gewünschten Bedingungen mit einem Satz Parameter beschrieben werden kann. Dies ist entscheidend, wenn in einem Adsorptionsprozess keine konstanten physikalischen Bedingungen möglich sind, zum Beispiel aufgrund des Druckverlustes innerhalb einer Trennsäule oder auf-

grund prozessbedingter Temperaturänderungen. In diesem Fall bietet eine Zustandsgleichung auch den Vorteil, andere physikalische Eigenschaften der Phasen berechnen zu können, wie Dichte oder Viskosität. Gleichzeitig wird in den hier verwendeten Modellen die Adsorption aller Komponenten des Systems berücksichtigt.

### 3.5.1 PR-EoS/RAST/LF-Modell

Das in diesem Abschnitt beschriebene Modell wurde von Wu et al. [10] vorgeschlagen und für die Adsorption von Toluol aus überkritischem Kohlenstoffdioxid an Aktivkohle verwendet. Die Adsorbierte Phase befindet sich demnach mit der überkritischen Phase in einem thermodynamischen Gleichgewicht, gemäß

$$f_i^b = f_i^{Ads}. \quad (12)$$

Die Fugazität der bulk-Phase ergibt sich mit den Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$  zu

$$f_i^b = y_i \varphi_i p. \quad (13)$$

Die Fugazitätskoeffizienten werden dabei mithilfe der thermischen Zustandsgleichung von Peng und Robinson [11]

$$p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (14)$$

berechnet, die im Folgenden mit PR-EoS abgekürzt wird. Die Reinstoffparameter der PR-EoS berechnen sich zu

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T) \quad (15)$$

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (16)$$

$$b(T_c) = 0,0778 \frac{RT_c}{p_c} \quad (17)$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (18)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,269922\omega^2 \quad (19)$$

$$\omega = -\log_{10} \left( \frac{p_s}{p_c} \right)_{T_r=0,7} - 1. \quad (20)$$

Die Gemischparameter werden gemäß der „one-fluid-Hypothese“ mit geeigneten Mischungsregeln aus den Reinstoffparametern berechnet. Das bedeutet, dass das Gemisch als Reinstoff aus gedachten Teilchen beschrieben wird, deren Eigenschaften als Überlagerung der Eigenschaften der Komponenten des Gemisches ausgedrückt werden. Dazu werden die folgenden Mischungs-

regeln mit zwei binären Wechselwirkungsparametern verwendet:

$$a(T) = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (21)$$

$$b = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k y_i y_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}). \quad (22)$$

Fugazitätskoeffizienten beschreiben die Abweichung eines Fluids vom Verhalten des idealen Gases und können ausgedrückt werden als

$$\ln \varphi_i = \int_0^p \left( \frac{V_{i0}}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp. \quad (23)$$

Das Integral in Gleichung 23 kann durch Einsetzen der PR-EoS gelöst werden und ergibt für den Fugazitätskoeffizienten einer Komponente in einem Gemisch

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & \frac{2 \sum_j x_j b_{ij} - b}{b} (Z - 1) - \ln \left( \frac{p(V - b)}{RT} \right) \\ & - \frac{a}{2\sqrt{2}RTb} \frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a} \ln \left( \frac{V(1 + \sqrt{2})b}{V(1 - \sqrt{2})b} \right) \\ & + \frac{a}{2\sqrt{2}RTb} \frac{2 \sum_j x_j b_{ij} - b}{b} \ln \left( \frac{V(1 + \sqrt{2})b}{V(1 - \sqrt{2})b} \right). \quad (24) \end{aligned}$$

Die Gemischfugazität der adsorbierten Phase wird mit der „Real-adsorbed-solutions-theory“ von Costa et al. [12]

$$f_i^{Ads} = \tau_i x_i f_i^0(T, \pi) \quad (25)$$

berechnet. Hier ist  $\tau_i$  der Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$  in der gemischten adsorbierten Phase und  $f_i^0$  die Fugazität der reinen adsorbierten Phase als Funktion der Temperatur und des Spreitdrucks  $\pi$ . Der Spreitdruck ist ein zweidimensionaler Druck, der anschaulich als die Differenz in der Oberflächenspannungen zwischen der bulk-Phase und dem reinen Adsorbens und der bulk-Phase und den mit adsorbierter Phase bedecktem Adsorbens verstanden werden kann. Der Spreitdruck ist experimentell schwer zugänglich und oft nicht bekannt. Um die Abhängigkeit der Fugazität vom Spreitdruck berechnen zu können, wird der Spreitdruck im Bezug zu einem willkürlichen Referenzzustand mit dem Spreitdruck  $\pi^*$  ausgedrückt:

$$\pi - \pi^* = \int_{f_i^*}^{f_i^0} \frac{RT}{S} n_{0i} d \ln f_i \quad (26)$$

mit der Oberfläche des Adsorbens  $S$ . Um das Integral in Gleichung 26 lösen zu können, wird die Beladung des Adsorbens mit reiner Komponente  $i$  in Abhängigkeit der Fugazität einer reinen bulk-Phase benötigt. Hierfür wird eine Adsorptionsisothermengleichung in Abhängigkeit der Fugazität eingeführt. Für die Anwendung auf binäre Systeme mit Kohlenstoffdioxid wird

für Kohlenstoffdioxid Monolayer-Adsorption angenommen. Aufgrund der hohen Fugazität von überkritischem Kohlenstoffdioxid, wird angenommen, dass das Adsorbens bei Reinstoffadsorption vollständig mit Kohlenstoffdioxid bedeckt ist. Damit ergibt sich als Isothermengleichung von Kohlenstoffdioxid

$$n_1^0 = n_1^\infty. \quad (27)$$

In der Arbeit von Wu wurde für die Adsorption von Toluol eine Adsorptionsisotherme des Langmuir-/Freundlich-Typs der Form

$$n_2^0 = n_{2,mono} \frac{K(f_2^0)^c}{1 + K(f_2^0)^c} \quad (28)$$

eingesetzt. Unter der Annahme, dass die für die Adsorption verfügbare Oberfläche nicht mischungsabhängig ist, folgt für den Zusammenhang zwischen Molenbrüchen der adsorbierten Phase und der Beladung beider Komponenten:

$$n_2 = \frac{x_2}{\frac{x_2}{n_2^0} + \frac{1-x_2}{n_1^0}}. \quad (29)$$

Die Aktivitätskoeffizienten der adsorbierten Phase werden mit einem Ein-Parameter Margules Ansatz

$$RT \ln \tau_1 = Bx_2^2 \quad (30)$$

$$RT \ln \tau_2 = Bx_1^2 \quad (31)$$

berechnet.

### 3.5.2 Der SAFT-VR Formalismus

Die Grundlagen für die „statistical associating fluid theory“ oder kurz „SAFT“, wurden beginnend 1984 in den Arbeiten zur Perturbationstheorie von Wertheim [13–16] gelegt. Der Begriff SAFT und die heutige Verwendung des Modells wurde jedoch zuerst von Chapman et al. [17] begründet. Die Gleichung fand daraufhin schnell Verbreitung in vielen technischen Anwendungen und wurde von mehreren Arbeitsgruppen weiterentwickelt beziehungsweise erweitert. Nur als Beispiele sind hervorzuheben die Arbeiten von Gross und Sadowski [18] zur „perturbed-chain-SAFT“ (PC-SAFT), von Kraska und Gubbins [19, 20] zur „Lennard-Jones-SAFT“ (LJ-SAFT) und von Gil-Villegas [21] zu „SAFT for chain molecules with potentials of variable range“ (SAFT-VR), welche für diese Arbeit verwendet wurde. Der Ansatz zu SAFT lässt sich leicht verstehen, wenn man Abbildung 6 betrachtet. Zunächst werden die Moleküle im System als harte Kugeln beschrieben. In einem nächsten Schritt werden die Kugeln mit attraktiven Wechselwirkungen versehen, z.B. mit dem Lennard-Jones Potential oder einem einfacheren Kastenpotential. Danach wird die Bildung von Ketten der harten Kugeln berücksichtigt, die die betrachteten Moleküle repräsentieren. Für assoziierende Stoffe können weiterhin noch spezielle Wechselwirkungen berücksichtigt werden, die durch assoziierende Gruppen der Ketten wiedergegeben werden. Entsprechend ist die SAFT-Zustandsgleichung in der freien Helmholtz-Energie

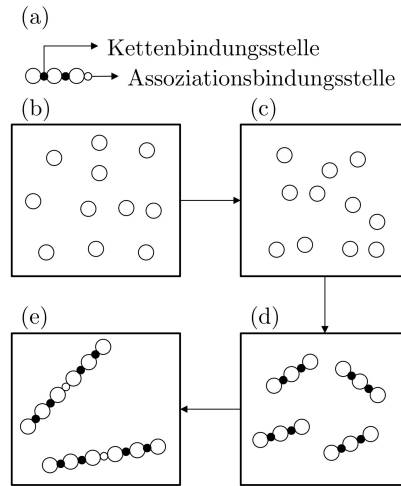


Abbildung 6: Grafische Darstellung der Beiträge der molekularen Prozesse zur Helmholtz-Energie in SAFT. (a) Molekülmodell (b) Hartkugelgas (c) Anziehung aufgrund des anziehenden Potentials (d) Kettenbildung (e) Assoziation. Nach Fu und Sandler [22].

formuliert als

$$\frac{A}{Nk_B T} = \frac{A_{ideal}}{Nk_B T} + \frac{A_{mono}}{Nk_B T} + \frac{A_{chain}}{Nk_B T} + \frac{A_{assoc}}{Nk_B T} \quad (32)$$

wobei  $A_{ideal}$  die ideale Helmholtz-Energie bezeichnet,  $A_{mono}$  ist der Beitrag der Monomere,  $A_{chain}$  ist der Beitrag aus der Bildung von Ketten und  $A_{assoc}$  ist der Beitrag aufgrund von assoziierender Gruppen der Ketten. Der ideale Beitrag lässt sich exakt aus der statistischen Mechanik ableiten und ist gegeben durch

$$\frac{A_{ideal}}{Nk_B T} = \left( \sum_{i=1}^n x_i \ln(\rho_i \Lambda_i^3) \right) - 1 \quad (33)$$

mit der Anzahldichte der Kettenmoleküle  $\rho = N/V$  und der thermischen de Broglie-Wellenlänge  $\Lambda$ , die sich zu

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (34)$$

berechnet. Dabei ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $m$  die Masse eines Moleküls. Die Berechnung der weiteren Beiträge unterscheidet sich innerhalb der verschiedenen SAFT Varianten. Im Folgenden werden die wichtigsten Terme der SAFT-VR Variante beschrieben, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Eine ausführliche Herleitung findet sich in der Literatur [21, 23, 24]. Der Beitrag der Monomere ist gegeben durch

$$\frac{A_{mono}}{Nk_B T} = \left( \sum_{i=1}^n x_i m_i \right) \frac{A_M}{N_S k_B T} = \left( \sum_{i=1}^n x_i m_i \right) a_M \quad (35)$$

mit  $m$  als Anzahl der Monomere innerhalb eines Kettenmoleküls und  $N_S$  als Anzahl der Monomere. Damit ist  $a_M$  die spezifische Helmholtz-Energie pro Monomer und kann aus einer

Reihenentwicklung im Reziproken der Temperatur  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  berechnet werden als

$$a_M = a_{HS} + \beta a_1 + \beta^2 a_2 + \dots \quad (36)$$

wobei die Reihe nach dem dritten Glied abgebrochen wird. Die Helmholtz-Energie der Hartkugeln kann mit der Gleichung von Boublík [25] und Mansoori [26]

$$a_{HS} = \frac{6}{\pi \rho_s} \left[ \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) + \frac{3\zeta_1 \zeta_2}{1 - \zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1 - \zeta_3)^2} \right] \quad (37)$$

berechnet werden. Hierin ist  $\rho_s$  die Anzahldichte aller Monomere in der Mischung und berechnet sich aus der Anzahldichte aller Moleküle in Mischung  $\rho$  zu

$$\rho_s = \rho \sum_{i=1}^n x_i m_i. \quad (38)$$

Die reduzierten Dichten  $\zeta_i$  sind definiert als

$$\zeta_l = \frac{\pi}{6} \rho_s \left[ \sum_{i=1}^n x_{s,i} \sigma_i^l \right] \quad (39)$$

mit dem Segmentdurchmesser eines Monomers  $\sigma_i$  und dem Anteilbruch der Segmente der Komponente  $i$  in der Mischung  $x_{s,i}$ . Die gesamte Packungsdichte der Mischung ist damit gegeben durch  $\zeta_3$ . Der erste Perturbationsterm der Mischung  $a_1$  ist gegeben durch

$$a_1 = -2\pi \rho_s \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \alpha_{kj}^{VDW} g_{kj}^{HS}(\sigma_{kj}; \zeta_3^{eff}) \quad (40)$$

mit dem van der Waals Wechselwirkungsparameter  $\alpha_{kj}^{VDW}$  und der radialen Verteilungsfunktion der harten Kugeln der Mischung  $g_{kj}^{HS}(r_{kj}; \zeta_3)$ . Die Partikel-Partikel Wechselwirkung wird durch die Wahl der Potentialfunktion bestimmt. In dieser Arbeit wurde für alle Berechnungen ein einfaches Kastenpotential gewählt, dass allgemein gegeben ist durch

$$u_{pp}(r_{ij}; \sigma_{ij}; \lambda_{ij}; \epsilon_{ij}) = \begin{cases} \infty & r_{ij} \leq 0 \\ -\epsilon_{ij} & 0 \leq r_{ij} \leq \lambda_{ij} \sigma_{ij} \\ 0 & r_{ij} > \lambda_{ij} \sigma_{ij} \end{cases} \quad (41)$$

mit dem Partikelabstand  $r_{ij}$ , dem Kugeldurchmesser  $\sigma_{ij}$ , dem Reichweitenparameter  $\lambda_{ij}$  und der Potentialtiefe  $\epsilon_{ij}$ . Der van der Waals Wechselwirkungsparameter ist für die Annahme eines Kastenpotentials gegeben durch

$$\alpha_{kj}^{VDW} = \frac{2}{3} \pi \epsilon_{kj} \sigma_{kj}^3 (\lambda_{kj}^3 - 1). \quad (42)$$

Mit der van der Waals „one-fluid-theory“ kann die radiale Verteilungsfunktion der Mischung als Verteilungsfunktion einer einzelnen Mischspezies formuliert werden als

$$a_1 = -\rho_s \alpha_x^{VDW} g_0^{HS}(\sigma_x; \zeta_x^{eff}) \quad (43)$$

mit

$$\alpha_x^{VDW} = \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \alpha_{kj}^{VDW}. \quad (44)$$

Der Wert der radialen Verteilungsfunktion bei Kontakt  $g_0^{HS}$  ist

$$g_0^{HS}(\sigma_x; \zeta_x^{eff}) = \frac{1 - \zeta_x^{eff}/2}{(1 - \zeta_x^{eff})^3}. \quad (45)$$

Die effektive Packungsdichte der Mischung berechnet sich zu

$$\zeta_x^{eff}(\zeta_x \lambda_x) = C_1(\lambda_x) \zeta_x + C_2(\lambda_x) \zeta_x^2 + C_3(\lambda_x) \zeta_x^3 \quad (46)$$

mit

$$\zeta_x = \frac{\pi}{6} \rho_s \sigma_x^3 \quad (47)$$

und

$$\sigma_x^3 = \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \sigma_{kj}^3. \quad (48)$$

Die Koeffizienten  $C_i$  werden näherungsweise als die der Reinstoffe angenommen. Diese sind gegeben durch

$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2,25855 & -1,50349 & 0,249434 \\ -0,669270 & 1,40049 & -0,827739 \\ 10,1576 & -15,0427 & 5,30827 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda_x \\ \lambda_x^2 \end{pmatrix} \quad (49)$$

mit dem gemittelten Reichweitenparameter der Mischung

$$\lambda_x = \frac{\sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \epsilon_{kj} \lambda_{kj}^3 \sigma_{kj}^3}{\sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \epsilon_{kj} \sigma_{kj}^3}. \quad (50)$$

Der zweite Perturbationsterm wird erhalten durch eine Näherung der lokalen Kompressibilität und erneut unter Annahme der van der Waal „one-fluid theory“ als

$$a_2 = -\frac{1}{2} \rho_s K^{HS} \alpha_{2x}^{VDW} g_{0x}^{HS}. \quad (51)$$

darin ist

$$g_{0x}^{HS} = g_0^{HS}(\sigma_x; \zeta_x^{eff}) + \rho_s \left( \frac{\partial g_0^{HS}(\sigma_x; \zeta_x^{eff})}{\partial \rho_s} \right) \quad (52)$$

mit

$$\rho_s \left( \frac{\partial g_0^{HS}(\sigma_x; \zeta_x^{eff})}{\partial \rho_s} \right) = \left( \frac{\partial g_0^{HS}(\sigma_x; \zeta_x^{eff})}{\partial \zeta_x^{eff}} \right) \left( \frac{\partial \zeta_x^{eff}}{\partial \zeta_x} \right) \zeta_x \quad (53)$$

$$\frac{\partial g_0^{HS}(\sigma_x; \zeta_x^{eff})}{\partial \zeta_x^{eff}} = \left( \frac{5/2 - \zeta_x^{eff}}{(1 - \zeta_x^{eff})^4} \right) \quad (54)$$

$$\frac{\partial \zeta_x^{eff}}{\partial \zeta_x} = C_1 + 2C_2 \zeta_x + 3C_3 \zeta_x^2 \quad (55)$$

und

$$\alpha_{2x}^{VDW} = \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \epsilon_{kj} \alpha_{kj}^{VDW} \quad (56)$$

worin  $K_{HS}$  der Perkus-Yervik-Ausdruck für die isotherme Kompressibilität der Hartkugeln ist:

$$K^{HS} = \frac{\zeta_0(1 - \zeta_3)^4}{\zeta_0(1 - \zeta_3)^2 + 6\zeta_1\zeta_2(1 - \zeta_3) + 9\zeta_2^3}. \quad (57)$$

Der Beitrag der Kettenbildung zur Helmholtz-Energie ist gegeben durch

$$a_{chain} = - \sum_k x_k (m_k - 1) \ln(y_{kk}^{SW}(\sigma_{kk})) \quad (58)$$

mit

$$y_{kk}^{SW}(\sigma_{kk}) = g_{kk}^{SW}(\sigma_{kk}) \exp(-\beta \epsilon_{kk}), \quad (59)$$

wobei die radiale Verteilungsfunktion der reinen Segmente bei Annahme eines Kastenpotential als Reihenentwicklung bei hoher Temperatur ausgedrückt werden kann als

$$g_{kk}^{SW}(\sigma_{kk}) = g_{kk}^{HS}(\sigma_{kk}) + \beta \epsilon_{kk} g_1(\sigma_{kk}). \quad (60)$$

Die Verteilungsfunktion für die Hartkugeln ist dann mit dem Ausdruck von Boublik [25]

$$g_{kj}^{HS}(\sigma_{kj}; \zeta_3) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + 3 \frac{D_{kj} \zeta_3}{(1 - \zeta_3)^2} + 2 \frac{(D_{kj} \zeta_3)^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (61)$$

worin die Parameter  $D_{kj}$  gegeben sind durch

$$D_{kj} = \frac{\sigma_{kk} \sigma_{jj}}{\sigma_{kk} + \sigma_{jj}} \frac{\sum_k x_{s,k} \sigma_{kk}^2}{\sum_k x_{s,k} \sigma_{kk}^3}. \quad (62)$$

Der Ausdruck für  $g_1(\sigma_{kk})$  leitet sich ab aus einer Formulierung des Druckes aus dem Clausius Virial Theorem [21] und aus einer Ableitung des ersten Perturbationsterms der Helmholtz-Energie nach der Dichte [27] als

$$g_1(\sigma_{kk}) = g_0^{HS}(\sigma_x; \zeta_x^{eff}) + (\lambda_{kk}^3 - 1) \frac{\partial g_0^{HS}(\sigma_x; \zeta_x^{eff})}{\partial \zeta_x^{eff}} \left( \frac{\lambda_{kk}}{3} \frac{\partial \zeta_x^{eff}}{\partial \lambda_{kk}} - \zeta_3 \frac{\partial \zeta_x^{eff}}{\partial \zeta_3} \right) \quad (63)$$



Die Ableitungsterme aus Gleichung 63 sind gegeben durch

$$\frac{\partial \zeta_x^{eff}}{\partial \lambda_{kk}} = \sum_{l=1}^3 \zeta_x^l \left( \frac{\partial C_l}{\partial \lambda_x} \right) \left( \frac{\partial \lambda_x}{\partial \lambda_{kk}} \right) \quad (64)$$

Der Ableitungsterm des gemischten Reichweitenparameters ist

$$\frac{\partial \lambda_x}{\partial \lambda_{kj}} = \left( \frac{x_{s,j} \sigma_{jj}^{3/2} \lambda_{kk}^2}{\lambda_x^2 \sigma_{2x}^3 (\lambda_{jj}^3 - 1)^{1/2}} \right) \sum_l x_{s,j} \epsilon_{jl} \sigma_{ll}^{3/2} (\lambda_{ll}^3 - 1)^{1/2} \quad (65)$$

mit

$$\frac{\partial \zeta_x^{eff}}{\partial \zeta_3} = \left( \frac{\partial \zeta_x^{eff}}{\partial \zeta_x} \right) \left( \frac{\partial \zeta_x}{\partial \zeta_3} \right) \quad (66)$$

und

$$\frac{\partial \zeta_x}{\partial \zeta_3} = \frac{\sigma_x^3}{\sum_k x_{s,k} \sigma_{kk}^3} \quad (67)$$

Das chemische Potential kann allgemein aus der spezifischen freien Energie  $a$  gebildet werden als

$$\frac{\mu_i}{k_B T} = a + N_i \left( \frac{\partial a}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{i \neq j}} \quad (68)$$

Entsprechend kann das chemische Potential aus der Summe der jeweiligen Beiträge

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i}{k_B T} = & a_{ideal} + N_i \left( \frac{\partial a_{ideal}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{i \neq j}} + a_{mono} + N_i \left( \frac{\partial a_{mono}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{i \neq j}} \\ & + a_{chain} + N_i \left( \frac{\partial a_{chain}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{i \neq j}} \end{aligned} \quad (69)$$

berechnet werden. Die Berechnung der Ableitungsterme der jeweiligen Beiträge in Gleichung 69 ist mathematisches Handwerk, jedoch sehr umfangreich, weswegen dafür an dieser Stelle an die Literatur verwiesen wird. Eine ausführliche Herleitung findet sich im Anhang der Doktorarbeit von Trejos [23].

Zur Modellierung von Adsorption wurde der 2D-SAFT-VR-Formalismus von Martinez und Mitarbeitern [24] angewandt. Der Ansatz entspricht einer Anpassung der SAFT-VR Zustandsgleichung um Adsorptionsgleichgewichte mit SAFT modellieren zu können. Hierfür werden die Eigenschaften des adsorbierten Fluids als das einer zweidimensionalen Phase beschrieben, die energetisch von der Wand beeinflusst wird. Die Helmholtz-Energie der adsorbierten Phase kann geschrieben werden als

$$\frac{A_{ads}}{N k_B T} = \frac{A_{2D}}{N k_B T} + \frac{A_{wall}}{N k_B T} \quad (70)$$

mit der freien Energie der zweidimensionalen Phase  $A_{2D}$  und dem Beitrag zur freien Energie durch die Wand  $A_{wall}$ . Die Wechselwirkung mit der Wand wird durch das Wandpotential

berücksichtigt. Die Wechselwirkung wird als diskretes Potential

$$u_{wp}(z; \sigma; \lambda_w; \epsilon_w) = \begin{cases} \infty & z \leq 0 \\ -\epsilon_{wp} & 0 < z \leq \lambda_w \sigma \\ 0 & z > \lambda_w \sigma \end{cases} \quad (71)$$

formuliert. Darin ist  $z$  der Abstand eines Teilchens von der Wand mit dem Kontaktfall  $z = 0$ ,  $\epsilon_{wp}$  ist die Tiefe des Wandpotentials,  $\lambda_w$  ist die Reichweite des Wandpotentials und  $\sigma$  der Durchmesser eines Monomers. Dabei wird angenommen, dass sich der Hartkugeldurchmesser der Segmente bei der Adsorption aus der bulk-Phase nicht verändert. Definiert man die adsorbierte Phase durch den Anteil der Moleküle, deren energetischer Zustand durch die Wand beeinflusst wird, kann die adsorbierte Phase auf den Raum festgelegt werden, der den Abstand  $\lambda_w \sigma$  von der Wand hat, wodurch sich sowohl Exzess- als auch absolute Adsorption leicht berechnet werden können. Mit Gleichung 71 ergibt sich also aus der Bildung der Zustandssumme und der Anwendung der Boltzmann Gleichung für die freie Energie  $A = -k_B T \ln Z$  der Ausdruck

$$\frac{A_{wall}}{Nk_B T} = -\ln \left( \frac{\lambda_w \sigma}{\Lambda} \right) + \beta u_{wp}(z^*), \quad (72)$$

worin  $\Lambda$  die thermische de Broglie Wellenlänge bezeichnet und  $z^*$  den Abstand von der Wand, der den Mittelwert der Boltzmann Konstante garantiert. Für das angenommene Wandpotential ergibt sich der einfache Fall  $u_{wp}(z^*) = -\epsilon_{wp}$ . Somit vereinfacht sich Gleichung 72 zu

$$\frac{A_{wall}}{Nk_B T} = -\ln \left( \frac{\lambda_w \sigma}{\Lambda} \right) - \epsilon_{wp}. \quad (73)$$

Die freie Energie der zweidimensionalen Phase berechnet sich analog dem SAFT-VR Ansatz als

$$\frac{A_{2D}}{Nk_B T} = \frac{A_{ideal}}{Nk_B T} + \frac{A_{mono}}{Nk_B T} + \frac{A_{chain}}{Nk_B T}. \quad (74)$$

Der ideale Beitrag zu freien Energie ist

$$a_{ideal} = \sum_{i=1}^n x_i \ln(\rho_i^{2D} \Lambda_i^2) - 1 \quad (75)$$

wobei  $\rho_i^{2D}$  die Anzahldichte der Moleküle der Spezies  $i$  bezeichnet, die sich aus zweidimensionalen Scheibensegmenten zusammensetzen. Der Beitrag der Monomere wird aus der Perturbationstheorie berechnet zu

$$a_{mono} = S a_M = S(a_{HD} + \beta a_1 + \beta^2 a_2) \quad (76)$$

mit

$$S = \sum_k x_k m_k \quad (77)$$

Der Beitrag der harten Scheiben ist  $a_{HD}$  mit den Perturbationstermen erster und zweiter Ordnung  $a_1$  und  $a_2$ . Der Beitrag der harten Scheiben wird berechnet aus der Zustandsgleichung von Santos et al. [28]

$$a_{HD} = -\omega - \ln(1 - \gamma)((B_3 - 3)\omega - 1) + \frac{\omega(1 + (B_3 - 3)\gamma)}{(1 - \gamma)} \quad (78)$$

mit dem Virialkoeffizienten  $B_3$

$$B_3 = \frac{16}{3} - \frac{4}{\pi}\sqrt{3}, \quad (79)$$

dem gemittelten Scheibendurchmesser  $\omega$

$$\omega = \frac{(\sum_k x_{s,k}\sigma_k)^2}{\sum_k x_{s,k}\sigma_k^2} \quad (80)$$

und der Packungsdichte der gemischten Scheiben  $\gamma$

$$\gamma = \frac{\pi}{4}\rho_s^{2D} \left( \sum_k x_{s,k}\sigma_k^2 \right). \quad (81)$$

worin  $\rho_s^{2D}$  die Anzahldichte der Segmente der Spezies  $i$  ist und  $x_{s,k}$  der Segmentenbruch der Spezies  $k$ . Der Perturbationsterm berechnet sich analog zum dreidimensionalen Fall zu

$$a_1 = -\rho_s^{2D}\alpha_x^{VDW}g_0^{HD}(\sigma_x; \gamma_x^{eff}) \quad (82)$$

mit dem one-fluid van der Waals Parameter  $\alpha_x^{VDW}$  und der radialen Verteilungsfunktion der harten Scheiben  $g_0^{HD}(\sigma_x; \gamma_x^{eff})$  für den Kontaktfall. Der one-fluid van der Waals Parameter wird gemittelt aus den van der Waals Parametern der zweier Wechselwirkungen  $\alpha_{kj}^{VDW}$

$$\alpha_x^{VDW} = \sum_k \sum_j x_{s,k}x_{s,j}\alpha_{kj}^{VDW}. \quad (83)$$

mit

$$\alpha_{kj}^{VDW} = \pi\epsilon_{kj}\sigma_{kj}^2 \frac{\lambda_{kj}^2 - 1}{2}. \quad (84)$$

Der Kontakt-Wert der radialen Verteilungsfunktion berechnet sich nach Henderson [29] als

$$g_0^{HD}(\sigma_x; \gamma_x^{eff}) = \frac{1 - 7\gamma_x^{eff}/16}{(1 - \gamma_x^{eff})^2} \quad (85)$$

mit der effektiven Packungsdichte der gemischten Scheiben

$$\gamma_x^{eff}(\gamma_x, \lambda_x) = d_1(\lambda_x)\gamma_x + d_2(\lambda_x)\gamma_x^2 \quad (86)$$

und der one-fluid Packungsdichte

$$\gamma_x = \frac{\pi}{4}\rho_s^{2D}\sigma_x^2. \quad (87)$$

Der one-fluid Scheibendurchmesser  $\sigma_x^2$  wird aus den zweier Wechselwirkungspaaren gemittelt

$$\sigma_x^2 = \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \sigma_{kj}^2. \quad (88)$$

Wie im dreidimensionalen Fall, wird die Parametrisierung für die effektive Packungsdichte näherungsweise von den Reinstoffen übernommen. Die Parameter  $d_1$  und  $d_2$  sind gegeben durch

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.4215 & -0.405625 & -0.0386998 \\ 1.5582 & -1.89768 & 0.405215 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda_x \\ \lambda_x^2 \end{pmatrix} \quad (89)$$

mit dem one-fluid Reichweitenparameter  $\lambda_x$

$$\lambda_x^2 = \frac{\sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \epsilon_{kj} \lambda_{kj}^2 \sigma_{kj}^2}{\sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \epsilon_{kj} \sigma_{kj}^2}. \quad (90)$$

Der zweite Perturbationsterm ist gegeben durch

$$a_2 = -\frac{1}{2} \rho_s^{2D} K^{HD} \alpha_{2x}^{VDW} g_{0x}^{HD} \quad (91)$$

mit

$$g_{0x}^{HD} = g_0^{HD}(\sigma_x; \gamma_x^{eff}) + \rho_s^{2D} \left( \frac{\partial g_0^{HD}(\sigma_x; \gamma_x^{eff})}{\partial \rho_s^{2D}} \right), \quad (92)$$

dem Ableitungsterm

$$\rho_s^{2D} \left( \frac{\partial g_0^{HD}(\sigma_x; \gamma_x^{eff})}{\partial \rho_s^{2D}} \right) = \left( \frac{\partial g_0^{HD}(\sigma_x; \gamma_x^{eff})}{\partial \gamma_x^{eff}} \right) \left( \frac{\partial \gamma_x^{eff}}{\partial \gamma_x} \right) \gamma_x \quad (93)$$

und

$$\alpha_{2x}^{VDW} = \sum_k \sum_j x_{s,k} x_{s,j} \epsilon_{kj} \alpha_{kj}^{VDW}. \quad (94)$$

Die isotherme Kompressibilität der harten Scheiben ist weiterhin

$$K^{HD} = \frac{(1 - \gamma)^3}{1 + (2\omega - 1)\gamma + 3\omega(B_3 - 3)\gamma^2 - \omega(B_3 - 3)\gamma^3}. \quad (95)$$

Zuletzt wird der Beitrag der Kettenbildung berechnet mit wie in den Arbeiten von Castro [30] und Galindo [27]

$$a_{chain} = - \sum_k x_k (m_k - 1) \ln(y_{kk}^{SW}(\sigma_{kk})) \quad (96)$$

wobei die Verteilungsfunktion  $y_{kk}$  gegeben ist durch

$$y_{kk}^{SW}(\sigma_{kk}) = g_{kk}^{SW}(\sigma_{kk}) \exp(-\beta \epsilon_{kk}) \quad (97)$$

mit

$$g_{kk}^{SW}(\sigma_{kk}) = g_{kk}^{HD}(\sigma_{kk}) + \beta \epsilon_{kk} g_1(\sigma_{kk}) \quad (98)$$

und dem Kontaktwert der radialen Verteilungsfunktion der reinen Scheiben  $g_{kk}^{HD}(\gamma)$

$$g_{kj}^{HD}(\gamma) = \frac{1}{2(1-\gamma)} + \frac{(1+B_3-3)\gamma\sigma_k\sigma_j}{2\omega_2(1-\gamma)^2}. \quad (99)$$

Der gemittelte Durchmesser zweiter Ordnung  $\omega_2$  wird aus den Durchmessern der harten Scheiben gemittelt als

$$\omega_l = \sum_k x_{s,k} \sigma_k^l. \quad (100)$$

Mit der one-fluid Theorie ergibt sich damit

$$g_1(\sigma_{kj}) = g_0^{HD}(\sigma_x; \gamma_x^{eff}) + (\lambda_{kj}^2 - 1) \frac{\partial g_0^{HD}(\sigma_x; \gamma_x^{eff})}{\partial \gamma_x^{eff}} \left( \frac{\lambda_{kj}}{2} \frac{\partial \gamma_x^{eff}}{\partial \lambda_{kj}} - \gamma \frac{\partial \gamma_x^{eff}}{\partial \gamma} \right), \quad (101)$$

worin der Ableitungsterm gegeben ist durch

$$\frac{\partial \gamma_x^{eff}}{\partial \lambda_{kj}} = \left[ \gamma_x \left( \frac{\partial d_1}{\partial \lambda_x} \right) + \gamma_x^2 \left( \frac{\partial d_2}{\partial \lambda_x} \right) \right] \left( \frac{\partial \lambda_x}{\partial \lambda_{kj}} \right) \quad (102)$$

mit

$$\frac{\partial \lambda_x}{\partial \lambda_{kj}} = \left( \frac{x_{s,j} \sigma_{jj} \lambda_{kk}}{\lambda_x \sigma_{2x}^2 (\lambda_{jj}^2 - 1)^{1/2}} \right) \sum_l x_{s,l} \epsilon_{jl} \sigma_{ll} (\lambda_{ll}^2 - 1)^{1/2} \quad (103)$$

und

$$\frac{\partial \gamma_x^{eff}}{\partial \gamma} = \left( \frac{\partial \gamma_x^{eff}}{\partial \gamma_x} \right) \left( \frac{\partial \gamma_x}{\partial \gamma} \right) \quad (104)$$

$$\frac{\partial \gamma_x}{\partial \gamma} = \frac{\sigma_x^2}{\sum_k x_{s,k} \sigma_{kk}^2}. \quad (105)$$

Das chemische Potential der Adsorbierten Phase kann ebenfalls aus der Summe der Beiträge der zweidimensionalen Phase und der Wand berechnet werden. Für das chemische Potential der adsorbierten Phase  $\mu_{ads}$  gilt

$$\mu_i^{ads} = \mu_i^{2D} + \mu_i^{wall}. \quad (106)$$

Der Beitrag der Wand zum chemischen Potential ergibt sich aus dem Beitrag der Wand zur freien Energie als

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{wall}}{k_B T} &= a_{wall} + N_i \left( \frac{\partial a_{wall}}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{i \neq j}} \\ &= -\ln \left( \frac{\lambda_w \sigma}{\Lambda} \right) - \frac{m \epsilon_{wp}}{k_B T} \end{aligned} \quad (107)$$

Das chemische Potential der zweidimensionalen Phase ist gemäß Gleichung 68

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{2D}}{k_B T} = & a_{ideal}^{2D} + N_i \left( \frac{\partial a_{ideal}^{2D}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{i \neq j}} + a_{mono}^{2D} + N_i \left( \frac{\partial a_{mono}^{2D}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{i \neq j}} \\ & + a_{chain}^{2D} + N_i \left( \frac{\partial a_{chain}^{2D}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{i \neq j}}. \end{aligned} \quad (108)$$

Eine detaillierte Herleitung der Ableitungsterme findet sich in der Doktorarbeit von Trejos [23].

### 3.6 Adsorption an heterogenen Oberflächen

In der Literatur wurde mehrfach beschrieben, dass technische Adsorption oft als Adsorption an energetisch heterogenen Oberflächen beschrieben werden muss [31–34]. Das heißt, dass auf der Oberfläche zwei oder mehr Arten von Adsorptionsstellen existieren, die sich in ihrer Wechselwirkung mit dem Adsorptiv unterscheiden und somit unterschiedliche Adsorptionsenergien zur Folge haben. In den folgenden Abschnitten werden numerische Methoden aufgezeigt, mit denen energetisch heterogene Adsorbentien charakterisiert und Adsorption daran modelliert werden kann.

Die meisten einfacheren Isothermenmodelle, wie die Langmuir Isotherme, wurden basierend auf der Annahme abgeleitet, dass die Oberfläche des Adsorbens homogen ist. D.h. unabhängig vom Ort auf der Oberfläche, an dem sich das Adsorptiv der Oberfläche annähert, wird die Adsorptionsenergie als konstant angenommen. Auch die BET-Isotherme zur Beschreibung von Multilayeradsorption geht von einer konstanten Adsorptionsenergie aus. Allerdings wird die Änderung der Adsorptionsenergie mit zunehmender Zahl an Layern berücksichtigt. In der Realität ist eine vollständig homogene Oberfläche mit nur einem Typ an Adsorptionsstellen selten gegeben. Vielmehr setzt sich die Oberfläche eines Adsorbens aus mehreren Adsorptionsstellen unterschiedlicher Energieniveaus zusammen. Betrachtet man die Verteilung von Adsorptionsstellen auf die jeweiligen Energieniveaus als diskrete Funktion, kann man die Adsorptionsisothermen des heterogenen Adsorbens auf einfache Weise als Summe der lokal homogenen Adsorptionsisothermen darstellen. Für den Fall einer lokalen Adsorption, die der Langmuir Isotherme gehorcht, lässt sich für den Fall zweier diskreter Adsorptionsenergieniveaus die bi-Langmuir Isotherme zu

$$q(c) = q_{1,max} \frac{k_1 c}{1 + k_1 c} + q_{2,max} \frac{k_2 c}{1 + k_2 c} \quad (109)$$

formulieren. Oder analog für den Fall der Multilayeradsorption die bi-BET Isotherme als

$$q(c) = q_{1,mono} \frac{k_{BET,1c}}{(1 - b_{1c})(1 - b_{1c} + k_{BET,1c})} + q_{2,mono} \frac{k_{BET,2c}}{(1 - b_{1c})(1 - b_{1c} + k_{BET,2c})}. \quad (110)$$

Geht man nun vom allgemeinen Fall einer kontinuierlichen Verteilung beliebig vieler energetischer Niveaus aus, lässt sich allgemein die Fundamentalgleichung der heterogenen Adsorption nach Jaroniec [35]

$$q(c) = \int_a^b f(\epsilon) \Theta(\epsilon, c) d\epsilon \quad (111)$$

aufstellen. Hierin sind  $a$  und  $b$  der kleinste bzw. der größte betrachtete Wert der Adsorptionsenergie  $\epsilon$ ,  $f(\epsilon)$  ist die dimensionslose Verteilungsfunktion der Adsorptionsenergie und  $\Theta(\epsilon, c)$  ist die lokale Adsorptionsisotherme in Abhängigkeit der Konzentration  $c$  in der bulk-Phase. Gleichung 111 hat die Form eines Fredholm-Integrals 1. Ordnung, dessen Lösung nicht trivial ist. Die Bestimmung der Funktion  $f(\epsilon)$  kann auf verschiedene Art vorgenommen werden. In dieser Arbeit wird die Lösung mittels eines „Expectation-Maximization(EM)“-Algorithmus angewandt. Als Annahme muss hierfür zunächst eine lokale Adsorptionsisotherme festgelegt werden. Für diese Arbeit wurde dafür entweder die Langmuir-Isotherme der Form

$$\Theta(k, c) = \frac{kc}{1 + kc} \quad (112)$$

gewählt, wobei  $k$  als ein energieähnlicher Parameter eingesetzt wird, der nicht mit der Adsorptionsenergie zu verwechseln ist. Für komplexeres Adsorptionsverhalten wurde auch eine lokale Adsorptionsisotherme des BET-Typs in der Form

$$\Theta(k_{BET}, c) = \frac{k_{BET}c}{(1 - b_I c)(1 - b_I c + k_{BET}c)} \quad (113)$$

verwendet. Hierin ist  $k_{BET}$  wieder ein energieähnlicher Parameter und  $b_I$  ein Maß für den Unterschied in der Adsorptionsenergie zwischen der Oberfläche des Adsorbens und den weiteren Adsorptionsschichten. Für den Fall  $k_{BET} = 0$  vereinfacht sich die Gleichung damit zur Langmuir-Isotherme. Vor der Anwendung des EM-Algorithmus muss  $b_I$  an die Isothermendaten gefittet werden. Die Notwendigkeit den Parameter  $k_{BET}$  an experimentelle Daten anpassen zu müssen, ergibt einen Nachteil für die Vorurteilsfreiheit des EM-Algorithmus, da für die Ermittlung des Parameter bereits eine Anzahl an Adsorptionsstellen für die BET-Isotherme gewählt werden muss.

Der EM-Algorithmus wurde zuerst von Shepp und Vardi [36] eingeführt und von Bialkowski [37] zur Anpassung von Parametern an mit Schrotrauschen überlagerte Messwerte angewandt. Stanley et al. [38] zeigten, dass der Algorithmus geeignet zur Lösung von Fredholm-Integralen 1. Ordnung und zur gleichzeitigen Anpassung von Parametern an rauschbehaftete Messdaten ist. Die Anwendung auf Adsorptionsdaten wie sie im Folgenden beschrieben wird, wurde von Stanley und Guiochon [39] publiziert. Zunächst wird Gleichung 111 diskretisiert dargestellt als

$$q(c_j) = \sum_{\epsilon_{min}}^{\epsilon_{max}} f(\epsilon_j) \Theta(c_j, \epsilon_j) \Delta\epsilon \quad (114)$$

mit der Auflösung im Energieraum  $\Delta\epsilon$ . Aus Gleichung 114 lässt sich aus der Energieverteilungsfunktion die Beladung  $q_{cal}(c_j)$  für den Datenpunkt  $c_j$  berechnen. Als Startwert für  $f(\epsilon)$  wird eine gleichmäßige Energieverteilung über den gesamten Bereich angenommen mit

$$f(\epsilon_i) = \frac{q_{max} - q_{min}}{M \Delta\epsilon}, \quad (115)$$

wobei  $q_{max}$  und  $q_{min}$  die maximale bzw. minimale gemessen Beladung darstellen und  $M$  ist

die Anzahl der betrachteten Energieintervalle der diskreten Verteilungsfunktion. Dadurch wird sichergestellt, dass es keine Verzerrung der Ergebnisverteilung durch die Startfunktion gibt. Die Verteilungsfunktion wird dann iterativ nach folgender Vorschrift berechnet:

$$f^{n+1}(\epsilon_i) = f^n(\epsilon_i) \sum_{c_{min}}^{c_{max}} \Theta(c_j, \epsilon_i) \Delta\epsilon \frac{q_{exp}(c_j)}{q_{cal}(c_j)}. \quad (116)$$

Als Konvergenzkriterium kann eine Zielfunktion für die Genauigkeit der Wiedergabe der experimentellen Daten festgelegt werden. In dieser Arbeit wurde, wie in der aktuellen Literatur üblich [31], nach  $10^6$  Iterationen abgebrochen.



## 4 Stand der Technik

### 4.1 Adsorptionsgleichgewichte mit chromatographischen Methoden

Das Messen von Adsorptionsgleichgewichten mit chromatographischen Methoden ist seit langem Teil der Routine, vor allem in der präparativen Chromatographie. Die vorhandenen Messmethoden wurden jedoch alle für die Flüssigchromatographie entwickelt. Während die zugrundeliegenden Prinzipien in der SFC die gleichen sind, gibt es aufgrund des Einsatzes von stark kompressiblen Fluiden einige wichtige Unterschiede, die zu beachten sind. In der Chromatographie mit Flüssigkeiten, die in der Regel als inkompressibel betrachtet werden können, sind der Massenstrom, aber auch der Volumenstrom, in der gesamten Anlage konstant. In der SFC steigt der Volumenstrom aufgrund des Druckverlustes des strömenden Fluids unweigerlich von der Pumpe zum Entspannungsventil hin an. Weiterhin sind bei konstantem Massenstrom unterschiedliche mittlere Volumenströme möglich, da die Dichte des Fluids vom Systemdruck abhängig ist, der durch Einstellen des Säulenhinterdrucks verändert werden kann. Tarafder und Guiochon [40] beschreiben ausführlich die Einflussfaktoren auf den Volumenstrom innerhalb des SFC Systems im Allgemeinen, aber auch speziell im Pumpenkopf einer Kolbenpumpe, da auch hier innerhalb eines Pumpenzyklus Dichteänderungen auftreten, wenn das Fluid von einem niedrigen auf ein höheres Druckniveau verdichtet wird. Der Einfluss von Temperatur und Modifiziergehalt wird eingehend diskutiert. Als Schlussfolgerung wird die Wichtigkeit der Betrachtung des Massenstroms hervorgehoben, sowie die genaue Kontrolle der physikalischen Parameter innerhalb der Anlage. In einer folgenden Publikation formulieren Gritti und Mitarbeiter [41] die exakten Massenbilanzen um die Säule für die Frontalanalyse in der SFC. Das System wird dabei mit Massenströmen und Massenbrüchen charakterisiert im Gegensatz zur Anwendung in der Flüssigchromatographie, wo üblicherweise in Volumenströmen und Konzentrationen gerechnet wird. Ein Vorteil bei der Verwendung von Massenbrüchen in der SFC ist, dass diese bei Volumenänderungen des Fluids konstant bleiben. Die Gruppe kommt zu dem Schluss, dass Frontalanalyse in der SFC eingesetzt werden kann. Sie legen für physikalisch sinnvolle Adsorptionsisothermen die Bedingungen fest, dass bei Messungen mindestens 20% Oberflächenbedeckung erreicht werden muss und der Säulenhinterdruck in einiger Entfernung zum kritischen Druck liegen muss, bei Druckverlusten über die Säule kleiner als 4 MPa.

Eine umfassende, vergleichende Studie wurde von Enmark et al. [42] durchgeführt. Hier wurden ECP, Perturbationsmethode, Retentionszeit-Methode und die inverse Methode verwendet, um die Adsorption von Antipyrin auf unmodifiziertes Silikagel mit Methanol als Modifier zu messen, wobei zusätzlich zu den instrumenteneigenen Messgeräten externe Geräte eingesetzt wurden, um den Druck, die Temperatur und Massenströme im System zu messen. Die Ergebnisse der verschiedenen Methoden wurden untereinander verglichen, indem mit den gewonnenen Adsorptionsisothermen überladene Peaks simuliert und mit Experimenten verglichen wurden. Alle Methoden lieferten gute Ergebnisse bis auf die Perturbationsmethode, die zu starken Abweichungen der simulierten Peaks gegenüber dem Experiment zeigte.

Da sowohl in der analytischen als auch der präparativen Chromatographie generell Modifier

eingesetzt werden, ist die Adsorption von Modifiern von Interesse. Lochmüller und Mink [43] untersuchten die Adsorption von 1-Hexanol und Methanol auf Silikagel bei verschiedenen Druck und Temperaturbedingungen. Als Messmethode wurde die Peak-Maxima-Methode eingesetzt, wobei Benzol als nicht-adsorbierender Tracer eingesetzt wurde. Beide Modifier adsorbieren an die Oberfläche, wobei Methanol bei allen Bedingungen zu höheren molaren Beladungen führte, die sowohl Druck- als auch Temperaturabhängigkeit zeigten. Die Adsorption wurde mit Langmuir-Isothermen modelliert.

Die Adsorption der Modifier Methanol, Ethanol und 2-Propanol an unmodifiziertes Silikagel wurde von Vajda und Guiochon [31] bis zu Konzentrationen von 5 % Massenanteil untersucht. Als Messmethode wurde hier Frontalanalyse eingesetzt, wobei Distickstoffmonoxid als nicht-adsorbierender Tracer verwendet wurde. Die massenspezifische Beladung nimmt in der Reihe Methanol > Ethanol > 2-Propanol ab. Einfluss von Druck und Temperatur wurden nicht untersucht. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Lochmüller und Mink für Methanol wurde als Adsorptionsmechanismus Multilayeradsorption auf einer heterogenen Oberfläche angenommen und die Isothermen mit biBET-Modellen beschrieben. Zur Identifizierung von energetisch unterschiedlichen Adsorptionsstellen wurde ein Expectation-Maximization-Algorithmus eingesetzt mit einer BET-Gleichung als lokale Adsorptionsisotherme. Für alle Stoffe wurden zwei Adsorptionsstellen gefunden.

In einer weiteren Arbeit untersuchten Vajda und Guiochon [44] die Adsorption von Methanol, Ethanol, 2-Propanol und Acetonitril an Silikagel über den gesamten Zusammensetzungsbereich mittels Perturbationsmethode. Es wurden sowohl die Exzess- als auch die absoluten Adsorptionsisothermen bestimmt, indem die Dicke der adsorbierten Phase aus der Exzess-Isotherme geschätzt wurde. Für alle Stoffe wurde Multilayer-Adsorption gefunden. Der Trend der Beladung aus der vorherigen Arbeit wurde bestätigt, wobei Acetonitril, das vorher nicht untersucht wurde, eine noch geringere Beladung als 2-Propanol aufweist.

Ebenfalls die Adsorption von Methanol über den gesamten Zusammensetzungsbereich untersuchten Glenne et al. [45]. Als stationäre Phase wurde eine Diol-modifizierte Silikagel-Phase verwendet. Zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte wurde mit Deuterium gelabeltes Methanol auf die mit Methanol equilibrierte stationäre Phase injiziert. Die gemessene Isotherme zeigt Monolayer-Adsorption. Multilayer-Adsorption ist in einem Teilbereich der Zusammensetzung größer 50 % Massenanteil möglich, kann aber innerhalb der Messgenauigkeit nicht zweifelsfrei festgestellt werden. Weiterhin wurde in der Arbeit die Genauigkeit der eingestellten Flussrate bei Mischungen aus Kohlenstoffdioxid und Methanol der verwendeten Anlage mit gemessenen Werten verglichen und besonders bei niedrigen Modifieranteilen bedeutsame Abweichungen gefunden.

Ushiki et al. [46, 47] veröffentlichten zwei Arbeiten zur Adsorption von Toluol, Aceton, n-Hexan, n-Decan und Methanol auf mesoporöses Silikagel bei verschiedenen Temperaturen und Drücken. Als Messmethode wurde Frontalanalyse verwendet. Die Adsorption zeigte eine ausgeprägte Druckabhängigkeit und die Isothermen konnten mit der Dubinin-Ashtakov-Gleichung modelliert werden. In einer anschließenden Arbeit [48] wurden die Messungen auf ternäre Systeme

me aus Kohlenstoffdioxid und Aceton, Toluol und n-Hexan erweitert. Als Adsorbens wurde dafür Aktivkohle eingesetzt. Auch für die ternären Systeme konnte die Dubinin-Ashtakov-Gleichung erfolgreich eingesetzt werden.

Die Adsorption von Feststoffen aus Kohlenstoffdioxid ohne Modifier untersuchten Kikic et al. [49] am Beispiel der Adsorption von Salizylsäure an Aktivkohle, wobei der Einfluss der Kohlenstoffdioxidichte bestimmt wurde. Als Messmethode kam dabei die Frontalanalyse zum Einsatz. Auf ähnliche Weise bestimmten Cross und Akgerman [50] die Gemischadsorption von Pentachlorophenol und Hexachlorophenol an Silikagel. Auch hier wurde Frontalanalyse angewandt, allerdings wurde diese hier auch als Trennmethode benutzt.

Die Adsorption des pharmazeutischen Wirkstoffes Artemisinin an Silikagel wurde von Xing et al. [51] bei Temperaturen von 308,1 K bis 328,1 K und Drücken von 14,1 MPa bis 18,1 MPa mittels Frontalanalyse gemessen. Es wurde kompetitive Adsorption mit Kohlenstoffdioxid festgestellt, die mit einem thermodynamischen Modell von Wu et al. [10] beschrieben wurde.

Adsorptionsmessung ternärer System, also bestehend aus Kohlenstoffdioxid, Modifier und Adsorptiv, wurden von Lübbert und Johannsen [52] durchgeführt. Es wurde die Adsorption von  $\alpha$ - und  $\delta$ -Tocopherol an Silikagel bei 313,15 K und Drücken von 16,1 MPa bis 26,1 MPa bestimmt. Die Adsorption der reinen Tocopherole wurde mit einer kubischen Hill-Isotherme modelliert und zur Vorhersage der Gemischadsorption wurde die „ideal adsorbed solution theory“ (IAST) verwendet. Die Daten wurden mit der Perturbationsmethode bestimmt.

Pèrez Molina und Johannsen [53] bestimmten die Adsorption von Benzoesäure an Silikagel mit 2-Propanol als Modifier bei einer Temperatur von 328,14 K bzw. 318,15 K und Drücken von 14 MPa bis 18 MPa. Weiterhin wurde der Einfluss der Modifierkonzentration zwischen 2 % und 10 % untersucht.

## 4.2 Chromatographie mit Nanopartikeln

Der Trend in der analytischen Chromatographie ging in den letzten zwei Jahrzehnten zu immer kleineren Partikeln mit Partikeldurchmessern bis zu 1,7  $\mu\text{m}$  vollporöse Partikel, wobei sich die Verkleinerung der Partikel zu verlangsamen scheint und nur oberflächlich poröse Partikel mit Durchmessern zwischen 2  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$  zu immer mehr Verwendung finden [54]. In der Literatur gibt es wenige Publikationen zu Versuchen mit wesentlich kleineren Partikeln. Zu erwähnen ist die Arbeit von Cintrón und Colón [55], die selbst synthetisierte Organosilikapartikel mit einem Durchmesser von 670 nm für die Trennung eines Testgemisches aus fünf Substanzen in unter fünf Minuten. Dies erforderte einen Säulenvordruck von 345 MPa bei einer Bettlänge von ca. 90 mm.

In einer weiteren Arbeit verwendeten Ai et al. [56] mit Cyclodextrinderivaten modifizierte Silikapartikel mit einem Durchmesser von 600 nm bis 900 nm zur Trennung von Enantiomeren mit einer guten Selektivität für sechs verschiedene chirale pharmazeutische Wirkstoffe.

### 4.3 Adsorptionsgleichgewichte mit Nanopartikeln

Zur Messung von Adsorptionsgleichgewichten aus überkritischen Fluiden an Nanopartikel ist bisher wenig Literatur vorhanden und beschränkt sich auf die Adsorption von unter- oder überkritischen Gasen. Reiser et al. [57] veröffentlichten einen Artikel über die Adsorption von Stickstoff und Kohlenstoffdioxid an Aktivkohle, AlO(OH) Vollkugel-Nanopartikeln und AlO(OH) Hohlkugel-Nanopartikeln bei Temperaturen zwischen 298 K und 328 K und Drücken bis 23,5 MPa. Dabei wurde für Kohlenstoffdioxid bei 298 K und 313 K, also auch bei überkritischen Bedingungen Kapillarkondensation beobachtet. Die Messungen wurden gravimetrisch mit einer Hochdruck-Magnetschwebewaage durchgeführt.

### 4.4 Phasengleichgewichte überkritischer Fluide mit SAFT-VR

Die Beschreibung von Löslichkeitsdaten von schwerflüchtigen Stoffen in überkritischen Kohlenstoffdioxid untersuchten Hosseini et al. [58]. Experimentelle Daten aus der Literatur für zwanzig sowohl assoziierende als auch nicht-assoziierende Feststoffe wurden mit SAFT-VR modelliert. Dabei wurden je nach Stoffsystem Temperaturen von 308 K bis 313 K und Drücken von 8 MPa bis 35,5 MPa betrachtet. Die Reinstoffparameter für Kohlenstoffdioxid wurden dafür aus einem Fit an experimentelle Daten des Dampfdruckes zwischen 220 K und 300 K gewonnen.

Zur Berechnung von Adsorptionsgleichgewichten wurde SAFT-VR zum ersten Mal von Martinez und Mitarbeitern [24] verwendet. In der gegebenen Quelle wird der zweidimensionale Ansatz entwickelt und Literaturdaten der Adsorption von Stickstoff an Aktivkohle bei 318,2 K und Drücken bis ca. 14 MPa modelliert.

In einer weiteren Arbeit benutzen Castro und Mitarbeiter [59] SAFT-VR zur Beschreibung der Reinstoffadsorption von Kohlenstoffdioxid und verschiedenen Alkanen. Die Gase waren bei den verwendeten Literaturdaten immer unterkritisch.

Castro et al. [30] verwendeten dann SAFT-VR um die binäre Gemischadsorption von Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Methan bei 328,2 K zu beschreiben. Dabei wurden Drücke bis 14 MPa betrachtet, Kohlenstoffdioxid geht also in den verwendeten Experimenten in den kritischen Zustand über. Die Vorhersage der Gemischadsorption aus Adsorptionsdaten der Reinstoffadsorption ist in den meisten Fällen sehr gut.

### 4.5 Phasengleichgewichte überkritischer Fluide mit PR-EoS/RAST

In ihrer Arbeit stellen Wu et al. [10] ihr thermodynamisches Modell vor. Sie modellieren die Adsorption von Toluol an Aktivkohle bei Temperaturen von 308 K bis 328 K und Drücken von 8 MPa bis 18 MPa mit guter Genauigkeit. Die Adsorption von Kohlenstoffdioxid wird nicht gemessen, jedoch aus dem Modell berechnet.

Xing und Mitarbeiter [51] wenden das von Wu et al. erstellte Modell auf die Adsorption von Artemisinin an Silikagel bei 308,1 K bis 328,1 K und ca. 9 MPa bis 20 MPa an. Dabei kann die Druckabhängigkeit der Adsorption mit jeweils einem Satz Parametern vollständig beschrieben werden. Allerdings wird für jede Temperatur ein eigener Parametersatz benötigt.

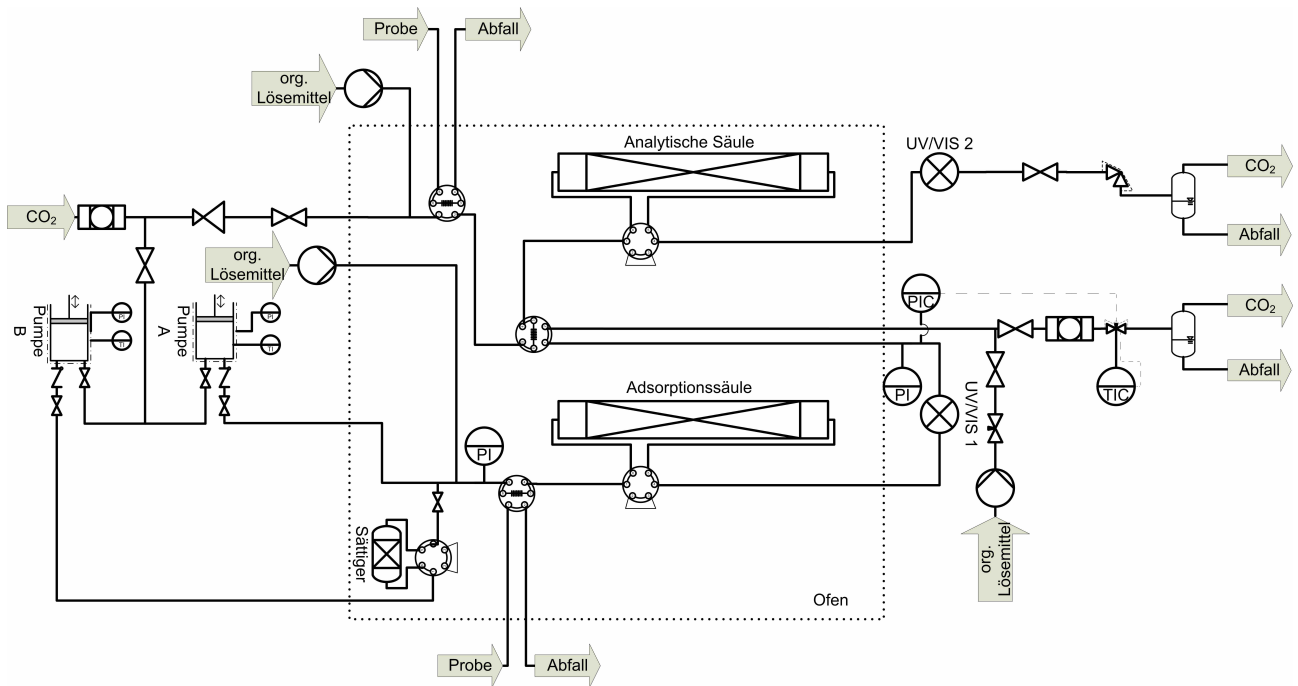


Abbildung 7: Fließbild der Adsorptionsanlage.

## 5 Material und Methoden

Im Folgenden werden die für diese Arbeit verwendeten Materialien, sowie experimentelle und numerische Methoden aufgeführt und erläutert. Als Konvention wird für die gesamte Arbeit festgelegt, dass im Bezug auf Konzentrationen das %-Zeichen gleichzusetzen ist mit der Bezeichnung „Massenprozent“ [% (kg/kg)]. Ferner wird vereinfachend festgelegt, dass Temperaturangaben in [K] auf ganze Zahlen gerundet angegeben werden. Dadurch werden die bei der Umrechnung von [°C] in [K] entstehenden Dezimalstellen vermieden, die eine zu hohe Messgenauigkeit suggerieren.

### 5.1 Berechnung der Fluideigenschaften von Kohlenstoffdioxid

Zur Berechnung der Fluideigenschaften von Kohlenstoffdioxid und Mischungen von Kohlenstoffdioxid und Methanol wurde das Programm REFPROP 9.0 des National Institute of Standardization and Technology, USA, verwendet. Berechnungen wurden mittels Microsoft Excel Add-In und mit einer Shared Library für Matlab durchgeführt.

### 5.2 Adsorptionsanlage

Die Adsorptionsanlage, dargestellt in Abbildung 7, besteht aus zwei gekoppelten chromatographischen Systemen, von denen eines mit der Adsorptionssäule bestückt ist, die das zu untersuchende Adsorbens enthält. Das zweite System ist mit einer analytischen Säule ausgestattet. Kohlenstoffdioxid wird kondensiert und auf bis zu 30 MPa komprimiert. Zum Fördern des Kohlenstoffdioxids werden über ein Wasserbad temperierte Hochdruck-Spritzenpumpen verwendet, die pulsationsfreien und genauen Fluss der mobilen Phase zur Adsorptionssäule ermöglichen.

Für Frontalanalysemessungen mit festen Analyten wird der Kohlenstoffdioxidstrom aus Pumpe B durch einen Sättiger geleitet, der mit Feststoff gefüllt werden kann. Der beladene Strom aus dem Sättiger wird anschließend mit reinem Kohlenstoffdioxid aus Pumpe A gemischt, um definiert Konzentrationsplateaus einstellen zu können. Zur Aufzeichnung von Durchbruchkurven bzw. zur Detektion von Peaks werden in beiden Systemen UV/VIS-Detektoren eingesetzt. Für das Adsorptionssystem wird ein DAD Detektor verwendet, im analytischen System ein Detektor mit fester Detektionswellenlänge. Der Kohlenstoffdioxid-Strom im Adsorptionssystem wird durch Setzen eines konstanten Volumenstroms an den Spritzenpumpen eingestellt. Der Druck stromabwärts der Säule wird durch einen PID-Regler kontrolliert, der ein beheiztes Nadelventil steuert, in dem das Kohlenstoffdioxid kontrolliert entspannt wird. Bei Betrieb der Anlage ohne zusätzlichen Modifier, kann das Nadelventil mit organischem Lösemittel gespült werden, um ein Verstopfen des Ventils durch ausgefallenen Analyten zu verhindern. Das analytische System ist durch ein Rheodyne 2-Wege-Probeventil mit dem Adsorptionssystem verbunden. Diese Konfiguration ermöglicht die Konzentrationsbestimmung im Adsorptionssystem, wenn die Konzentration des Analyten den Messbereich des Detektors übersteigt oder wenn die Adsorption mehrerer Analyten bestimmt werden soll. Das analytische System wird über einen Druckminderer mit Kohlenstoffdioxid versorgt. Nach dem Füllen der Spritzenpumpen, wird der Kohlenstoffdioxid-Druck auf 30 MPa eingestellt und anschließend der Säulenvordruck am Druckminderer eingestellt. Der Kohlenstoffdioxid-Strom wird dann von Hand an einem Nadelventil eingestellt und durch ein Rotameter auf der Niederdruckseite des Nadelventils kontrolliert.

### 5.3 Bestimmen der Anlagentotvolumina

Die Messung von Adsorption mit dynamischen Methoden basiert grundsätzlich auf der Auswertung von Wanderungsgeschwindigkeiten von Konzentrationsprofilen. Da diese Konzentrationsprofile in einem Festbett von Adsorbens nicht kontinuierlich beobachtet werden können, sondern nur die Startzeit der Messung und die Detektion der entsprechenden Konzentrationsänderung im Detektor gemessen werden können, muss genau bekannt sein, welcher Anteil dieser Zeitspanne durch Adsorptionseffekte in der Säule verursacht wird und wie viel Zeit benötigt wird, nur um das Volumen der Anlage beziehungsweise der Säule zu durchlaufen. In der Chromatographie wird die Zeit, die ein Signal benötigt, um das freie Volumen oder „Totvolumen“ einer Anlage bis zum Detektor zu durchwandern, als Totzeit bezeichnet. Das Totvolumen setzt sich dabei zusammen aus dem Volumen der Anlagenteile, wie Kapillaren, Ventile etc. und auch dem freien Volumen in der Säule, also dem Volumen, das nicht durch Adsorbens eingenommen wird. Je nach Art der Messung können sich diese Volumina unterscheiden, abhängig davon, ob das Eingangskonzentrationsprofil in Form einer Injektion, Start einer Pumpe oder Umschalten eines Ventils erzeugt wird. Die folgenden Abschnitte erläutern die Methoden, mit denen die jeweiligen Volumina bestimmt wurden. Bestimmt wurden diese nur für das Adsorptionssystem, da die Totzeiten nur für die Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte und nicht für die Analytik benötigt werden. Für die Messungen, die mit Injektionen durchgeführt wurden, wurde n-Hexan als Tracer verwendet, da es auf polaren Adsorbentien nur sehr schwach adsor-

biert. Obwohl für Messungen ohne Säule auch Tracer verwendet werden könnten, die stärker im UV-Bereich absorbieren, wurde aus Gründen der Konsistenz hierfür auch n-Hexan verwendet. Als Detektionswellenlänge des Detektors wurde 220 nm gewählt. Zur Berechnung der Volumina wurden wie im Folgenden erläutert die Verweilzeiten von Testinjektionen gemessen und die benötigten Volumenströme mit Hilfe der REFPROP Stoffdatentabelle bestimmt.

### 5.3.1 Injektionsventil-Detektor

Um das Volumen der Anlagenteile vom Injektionsventil zum Detektor zu bestimmen, wurde die Säule durch einen geraden Verbinder mit vernachlässigbar kleinem Volumen ersetzt. Die Anlage wurde bei 313 K, 16 MPa Säulenhinterdruck und einem Fluss von  $2 \text{ ml min}^{-1}$  equilibriert. Sobald konstante Flussbedingungen erreicht waren, wurden Injektionen von n-Hexan durchgeführt. Die Injektionen wurden hierfür mindestens als Triplikate durchgeführt.

### 5.3.2 Sättiger-Detektor

Für die Bestimmung des Totvolumens zwischen Sättiger und Detektor durchläuft die Konzentrationsfront Zonen unterschiedlicher Flussrate, nämlich das Volumen zwischen Sättiger und dem Mischpunkt, in dem der Massenstrom vorliegt, der von Spritzenpumpe B gefördert wird. Die zweite Zone befindet sich zwischen Mischpunkt und Detektor, wo der Massenstrom aus der Summe der geförderten Menge von beiden Spritzenpumpen gebildet wird. Daher müssen mehrere Messungen bei unterschiedlichen Flussverhältnissen von Pumpe A und Pumpe B durchgeführt werden, um das Volumen bestimmen zu können. Die gemessenen Retentionszeiten können mit der Gleichung

$$t_R = \frac{V_{SM}}{\dot{V}_B} + \frac{V_{MD}}{\dot{V}_A + \dot{V}_B} \quad (117)$$

beschrieben werden. Durch eine Anpassung als Parameter einer nichtlinearen Least-Squares-Optimierung, können die Volumina bestimmt werden.

### 5.3.3 Mischpunkt-Detektor

Das Volumen zwischen Mischpunkt und Detektor kann mit der Methode wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben bestimmt werden. Es wird jedoch separat bestimmt, um näher an der praktischen Bedeutung des Volumens innerhalb der Adsorptionmessmethode zu bleiben. Das Volumen bestimmt die Totzeit beim Ändern des Flussverhältnisses der Spritzenpumpen und soll daher durch ein Ändern dieses Verhältnisses bestimmt werden, um eventuell nicht bekannte Effekte zu berücksichtigen. Dafür wird die Anlage bei 313 K, 16 MPa Säulenhinterdruck und einem Fluss entsprechend der Flussrate der geplanten Messung equilibriert. Dabei wird der Fluss an Pumpe B zunächst auf 10 % des Gesamtflusses eingestellt. Für die Messung wird die Flussrate schrittweise zu definierten Zeitpunkten um 10 Prozentpunkte erhöht und die Konzentrationsprofile werden aufgezeichnet. Es werden Totzeiten aus mindestens fünf Konzentrationsschritten gemittelt.

## 5.4 Detektorkalibrierung für Feststoffe

Nicht für jede Adsorptionsmessung mit Feststoffen musste der Detektor des Adsorptionssystems aufwändig kalibriert werden. Hier spielte vor allem die Löslichkeit des Feststoffes in überkritischem Kohlenstoffdioxid eine Rolle. Für die vergleichsweise gering lösliche Benzoessäure konnte ein einfaches Kalibrierverfahren verwendet werden.

Lösungen unterschiedlicher Konzentration in Ethylacetat (4,5; 11,3; 22,5; 33,8; 45,0; 90,0; 180,0 mg ml<sup>-1</sup>) wurden mit einem Injektionsvolumen von 20 µl injiziert. Das Probelösemittel wurde mit einer Lichrosorb C18 Phase mit 5 µm Partikeldurchmesser und Säulendimensionen von 50 × 4,6 mm von der Benzoessäure getrennt, so dass die Peaks für die Kalibrierung frei von störenden Einflüssen des Modifiers sind. Die Peaks wurden bei einer Wellenlänge von 286 nm detektiert.

Die benötigte Kalibrierfunktion des Detektors muss das Detektorsignal mit der Konzentration des Analyten in der Flusszelle des Detektors verknüpfen. Als bekannte Größe zur Kalibrierung dient hier die Masse des injizierten Analyten. Diese berechnet sich für eine Injektion aus dem Konzentrationsverlauf im Detektor zu

$$m_{inj} = \dot{V} \int_{t_{start}}^{t_{end}} c(t) dt, \quad (118)$$

wobei die Integrationsgrenzen  $t_{start}$  und  $t_{end}$  den Anfang bzw. das Ende des Peaks bezeichnen,  $c(t)$  ist der Konzentrationsverlauf im Detektor über der Zeit und  $\dot{V}$  ist der Volumenstrom in der Messzelle. Gesucht ist eine Kalibrierfunktion  $c(D, p_i)$ , die das Detektorsignal  $D$  mit der Konzentration in der Messzelle verknüpft. Die Parameter  $p_i$  müssen dafür an experimentelle Daten angepasst werden. Aufgrund der hohen Konzentrationen während der Adsorptionsmessungen ist die Detektorantwort hier nicht-linear. Für diese Arbeit wurde als Kalibrierfunktion eine Polynom 3. Ordnung verwendet

$$c(D, p_i) = p_0 + p_1 D + p_2 D^2 + p_3 D^3. \quad (119)$$

Eingesetzt in Gleichung 118 ergibt sich für die injizierte Masse

$$m_{inj} = \dot{V} \int_{t_{start}}^{t_{end}} \left( p_0 + p_1 D(t) + p_2 D(t)^2 + p_3 D(t)^3 \right) dt. \quad (120)$$

Das Integral kann leicht numerisch für jeden Peak berechnet werden. Zur Bestimmung der Parameter  $p_i$  wird die Summe Fehlerquadrate der injizierten Masse

$$S^2 = \sum_{i=1}^N (m_{i,exp} - m_{i,cal})^2 \quad (121)$$

mit Hilfe des Excel Solvers minimiert.

Für das in wesentlich höheren Konzentrationen lösliche Ibuprofen erreichten injizierte Peaks nicht die Peakhöhe, um den Absorptionbereich bei Frontalanalyseexperimenten vollständig



abzudecken. Daher wurde hier das analytische System zur Messung der Plateaukonzentration verwendet, wie in Abschnitt 5.9 beschrieben.

## 5.5 Detektorkalibrierung für Modifier

Zur Kalibrierung des Detektors für die Messung von Modifier mittels der FACP-Methode wurden Stufengradienten mit 20 Konzentrationsstufen in das System injiziert, wobei für jede Kalibrierung mindestens vier Wiederholungen durchgeführt wurden. Für die Kalibrierung wurde die Säule in den bypass-Modus geschaltet, der Druck auf den mittleren Säulendruck der geplanten Messung und die entsprechende Ofentemperatur eingestellt. Für die Kalibrierung wurde das aufgezeichnete Signal bei einer Wellenlänge von 202 nm verwendet. Die Konzentration der einzelnen Plateaus wurde aus den eingestellten Massenströmen von Kohlenstoffdioxid und Modifier mit Hilfe von REFPROP berechnet. Zur Bestimmung der Absorption der Plateaus wurden die Detektorsignale in Origin importiert und Boltzmannkurven

$$y(t) = \frac{D_1 - D_2}{1 + \exp\left(\frac{(t-t_0)}{dx}\right)} + D_2 \quad (122)$$

an die jeweiligen Stufen gefittet.  $D_1$  und  $D_2$  stellen dabei die Absorption des unteren bzw. oberen Plateaus dar, mit der Zeit  $t_0$  und Steigung  $dx$  im Wendepunkt. Das obere Plateau der Kurve wurde als Absorptionswert für die jeweilige Konzentration genommen und für die Kalibrierung benutzt. Aufgrund der weit in den nichtlinearen Bereich des Detektors hineinreichenden Konzentration des Modifiers wurde ein Polynom 7. Ordnung

$$c(p_i, D) = \sum_{k=0}^7 p_k D^k \quad (123)$$

als Kalibrierfunktion verwendet, da nur hier eine zufriedenstellende Wiedergabe des unteren Konzentrationsbereiches gewährleistet war, ohne dass physikalisch nicht sinnvolle Wendepunkte der Kalibrierfunktion auftraten.

## 5.6 Herstellen und Charakterisieren chromatographischer Säulen

Um gepackte Säulen für Adsorptionsversuche herzustellen, wurden verschiedene Packmethoden untersucht und verglichen. Für alle Packmethoden wurden kommerzielle Säulen aus Edelstahl für die Hochdruck-Flüssigchromatographie verwendet. Die Säulen werden üblicherweise nach ihren inneren Abmaßen charakterisiert, nämlich Länge des Festbettes und innerer Durchmesser der Säule in der Schreibweise 'Bettlänge  $\times$  innerer Durchmesser' in Millimeter. Um das Packungsmaterial in der Säule zurückzuhalten, kommt bei kommerziell bezogenen Leersäulen ein sogenanntes „Siebsandwich“ zum Einsatz. Dabei handelt es sich um drei Lagen Glasfasergebe mit einer Porengröße von circa 0,5  $\mu\text{m}$ , die zur mechanischen Stabilisierung zwischen zwei dünnen Metallsieben mit einer Porengröße von circa 5  $\mu\text{m}$  eingelegt werden. Zum Bestimmen der Masse der Partikel in der gepackten Säule wird die Leermasse der Säule inklusive aller An-

schlüsse und Filter vor dem Packvorgang bestimmt. Die Auswaage der gepackten Säule erfolgt nach Equilibrieren der Säule mit reinem Kohlenstoffdioxid in der Adsorptionsanlage bei einem mittleren Säulendruck von 16 MPa und einer Ofentemperatur von 313 K. Das Wiegen der Säule wurde nach vollständigem Entspannen des Kohlenstoffdioxids durchgeführt. Eine vollständige Liste der verwendeten Säulengeometrien und Partikel befindet sich im Anhang in Tabelle A.2.

## 5.7 Nanopartikel als Packmaterial

Da für Nanopartikel keine etablierte Packmethode existiert, wurden unterschiedliche Methoden getestet, die im Folgenden aufgeführt sind.

### 5.7.1 *In situ* Methode

Um die Nanopartikeln in der Säule zu halten, wird der Ausgang einer Säule mit den Abmaßen  $30 \times 4,6$  mm mit einem Siebsandwich verschlossen. Anschließend wird die Säule mit einer Suspension aus 3% Nanopartikeln in 2-Propanol gefüllt und danach wird der Eingang der Säule ebenfalls mit einem Siebsandwich verschlossen. Die mit Slurry gefüllte Säule wird vertikal im Ofen der Adsorptionsanlage eingesetzt und mit den entsprechenden Kapillaren verbunden. Die Anlage wird dann mit  $\text{CO}_2$  unter Druck gesetzt, wobei das 2-Propanol aus der Säule ausgetrieben und die Nanopartikel am Siebsandwich des Säulenausgangs anfiltriert werden. So entsteht ein dünnes Festbett mit unbekannter Schichtdicke am Säulenausgang.

### 5.7.2 Slurry-Methode

Die Slurry-Methode ist die gängige Vorgehensweise zum Packen hocheffizienter Säulen für die Hochdruck-Flüssigchromatographie. Für diese Arbeit wurde zum Packen von Nanopartikeln eine Slurry mit einem Massenanteil der Nanopartikeln von 4% verwendet. Als Lösemittel wurde Methanol eingesetzt, da sich polare Partikel darin gut suspendieren lassen und es eine niedrige Viskosität besitzt, was bei den besonders kleinen Partikeldurchmessern wichtig ist, um den Druckverluste über die Säule beim Packen möglichst gering zu halten. Die Slurry wurde für 5-10 min im Ultraschallbad behandelt, bis die Slurry optisch homogen erschien. Eine Säule mit den Abmaßen  $10 \times 4,6$  mm wurde am Ausgang mit einem Siebsandwich verschlossen und vollständig mit Slurry gefüllt. Die Säule wurde mit einem Reservoir verbunden und die restliche Slurry in das Reservoir gefüllt und vorsichtig mit frischem Methanol vollständig gefüllt, so dass möglichst wenig Luft im Reservoir verblieb. Anschließend wurde das Reservoir mit einer Pumpe verbunden und Methanol mit einem konstanten Druck von circa 60 MPa in das Reservoir gepumpt. Dadurch wurden die Nanopartikel am Säulenausgang anfiltriert, wodurch ein Festbett entsteht, das durch weiteren Zustrom von Partikeln aus dem Reservoir schließlich die gesamte Säule ausfüllt. Der Packvorgang wurde beendet, nachdem das Volumen der eingesetzten Slurry plus etwa 20% an Lösemittel am Säulenausgang aufgefangen wurden. Abschließend wurden eventuell überschüssige Partikel von der Säule abgenommen und die Säule mit einem Siebsandwich verschlossen.

### 5.7.3 Trockenpackung

Für die Trockenpackung wurden die Partikel ohne Vorbehandlung eingesetzt. Die Partikel wurden mit einem Spatel in eine  $10 \times 4,6$  mm Säule gefüllt, deren Ausgang mit einem Siebsandwich verschlossen wurde. Anschließend wurde der Säuleneingang ebenfalls verschlossen und die Säule in die Adsorptionsanlage eingebaut. Dort wurde die Säule mit Kohlenstoffdioxid bei 313 K und 16 MPa gespült. Anschließend wurde die Säule wieder am Eingang geöffnet und geprüft, ob das Festbett weiter kompaktiert wurde. Gegebenenfalls wurden zusätzliche Partikel hinzugegeben und die Säule wieder verschlossen. Die Prozedur wurde wiederholt bis das Festbett nicht mehr sichtbar weiter kompaktiert wurde.

## 5.8 Kommerzielle stationäre Phasen als Packmaterial

Für kommerzielles Packmaterial wurde eine Slurry-Methode eingesetzt, wie sie für Säulen für die Anwendung in der HPLC üblich ist. Die Slurry wurde mit einem Massenanteil von etwa 15 % hergestellt, die vor dem Starten des Packvorgangs 5 bis 10 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert wurde. Anschließend wurde die Säule wie in Abschnitt 5.7.2 beschrieben bei 60 MPa gepackt. Der Packvorgang wurde nach Durchfluss des Slurry-Volumens plus etwa 20 % beendet.

### 5.8.1 Bestimmen der Porosität

Zur Bestimmung der Porosität von Säulen mit kommerziellem Packmaterial wurde die Massendifferenzmethode eingesetzt [60]. Dabei wird die fertig gepackte Säule zunächst mit etwa 20 Säulenvolumen Trichlormethan equilibriert und anschließend gewogen. Danach wird die Säule auf die gleiche Weise mit Methanol equilibriert und erneut die Masse der gefüllten Säule gewogen. Aus der Volumenbilanz kann unter Zuhilfenahme der Flüssigkeitsdichten von Trichlormethan und Methanol das freie Volumen bestimmt werden, das sich aus der Porosität der Partikel und dem Interpartikelvolumen zusammensetzt.

$$V_{frei} = \frac{M_{CHCl_3} - M_{MeOH}}{\rho_{CHCl_3} - \rho_{MeOH}} \quad (124)$$

mit der Masse der mit Trichlormethan equilibrierten Säule  $M_{CHCl_3}$ , der Masse der mit Methanol equilibrierten Säule  $M_{MeOH}$ , der Dichte von Trichlormethan  $\rho_{CHCl_3}$  und der Dichte von Methanol  $\rho_{MeOH}$ . Die Porosität berechnet sich dann zu

$$\epsilon_p = \frac{V_{frei}}{V_S} \quad (125)$$

mit dem Volumen der Leersäule  $V_S$ . Gleichzeitig kann aus dem geometrischen Volumen der eingesetzten Leersäule das Volumen der Partikel in der Säule und aus der Auswaage der Partikelmasse auf die Dichte der eingesetzten Partikel geschlossen werden. In der zitierten Quelle wurde für die Massendifferenzmethode Tetrachlormethan eingesetzt. Aufgrund der Genauigkeit

moderner Feinwaagen wurde für diese Arbeit Trichlormethan eingesetzt, das zwar eine etwas geringere Dichte besitzt, aber bereits im Labor verfügbar war.

## 5.9 Frontalanalyse mit schwerflüchtigen Stoffen

Aufgrund der hohen Affinität der untersuchten Stoffe zu den verwendeten, sehr polaren Adsorbentien ist die Equilibrierung nach einer Messung sehr zeitaufwändig. Daher wurde die Frontalanalyse im „staircase“ Modus durchgeführt. Alle Experimente wurden mindestens zweimal durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Bevor eine Messung begonnen wurde, wurde das gesamte System, einschließlich des Sättigers, für mindestens eine Stunde auf Betriebsdruck gebracht und auf Versuchstemperatur temperiert. Die Messung wurde gestartet, wenn die Basislinie stabil war und alle Drücke im System konstant waren. Das Starten der Messung erfolgte durch gleichzeitiges Umschalten des Sättigers aus der „bypass“-Stellung in den Kohlenstoffdioxid-Strom aus Pumpe B und Starten der Zeitmessung. Sobald ein stabiles Konzentrationsplateau im Detektorsignal erreicht war, wurden zwei aufeinanderfolgende Proben mit einem zeitlichen Abstand von ca. 1 min in das analytische System injiziert. Anschließend wurde der Fluss an Pumpe B entsprechend der nächsten Konzentrationsstufe erhöht und der Fluss an Pumpe A um den gleichen Wert verringert. Dieses Vorgehen wurde wiederholt bis das Flussverhältnis maximal 95 % Fluss aus Pumpe B erreichte, um ein Ausfallen von Feststoff in der Anlage zu verhindern. Je nach Versuchsbedingungen und Druckverlust der Säule konnte auch ein Beenden des Versuchs bei niedrigeren Flussverhältnissen notwendig sein. Je nach Löslichkeit des zu untersuchenden Stoffes, wurde die Konzentration des schwerflüchtigen Feststoffes im Kohlenstoffdioxidstrom unterschiedlich gemessen. Bei niedrigen Löslichkeiten wie für Benzoesäure konnte der Detektor mittels einer Reihe von Injektionen in das Adsorptionssystem, wie in Abschnitt 5.4 beschrieben, kalibriert werden. Im Falle des gut löslichen Ibuprofen-Racemats wurde das analytische System der Adsorptionsanlage zur Konzentrationsbestimmung verwendet. Dazu wurde das analytische System mit Injektionen von Ibuprofen gelöst in n-Hexan linear kalibriert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die höchste Konzentration der Injektionslösungen höher als die Löslichkeit des Ibuprofens in überkritischem Kohlenstoffdioxid war. Der Detektor des analytischen Systems wurde dafür auf eine Wellenlänge von 238 nm eingestellt.

## 5.10 FACP mit Methanol

Für die Messungen mit der "Frontal analysis by characteristic points"(FACP) wurden beide Spritzenpumpen gleichzeitig zum Fördern von Kohlenstoffdioxid verwendet. Dabei wurde mit jeder Pumpe die Hälfte des gewünschten Massenstroms gefördert. Nach Equilibrieren der Säule mit reinem Kohlenstoffdioxid wurde die Messung am Messcomputer gestartet. Die Zudosierung von Modifier erfolgte über ein an der Modifizierpumpe eingegebenes Zeitprogramm. Da die höchste messbare Konzentration durch den Messbereich des Detektors vorgegeben ist, wurde die Höhe des Konzentrationsplateaus so gewählt, dass die Konzentration oberhalb der höchsten

Konzentration lag, die für die Detektorkalibrierung verwendet wurde. Als Detektionswellenlänge wurde dafür 202 nm eingestellt. Die Messungen wurden mindestens in Duplikaten durchgeführt.

## 5.11 Experimenteller Ansatz der Säulensegmente

Wenn Adsorptionsexperimente mit einer Säule mit hohem Druckverlust durchgeführt werden, kann aufgrund des Dichteprofiles in der Säule nur eine Überlagerung der Adsorptionsverhalten des Fluids bei unterschiedlichen Drücken bzw. Dichten gemessen werden. Um Einblick zu erhalten, wie sich diese überlagerte Adsorption aus den jeweiligen Beiträgen bei näherungsweise konstanten Dichten zusammensetzt, wurden die Säulensegmentexperimente entwickelt. Dabei werden zwei Säulen eingesetzt, die mit der gleichen stationären Phase gepackt wurden, wobei die Bettlänge einer Säule um einen Faktor kürzer ist, der der Anzahl der zu untersuchenden Segmente entspricht. Der Versuchsansatz ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt. Für diese

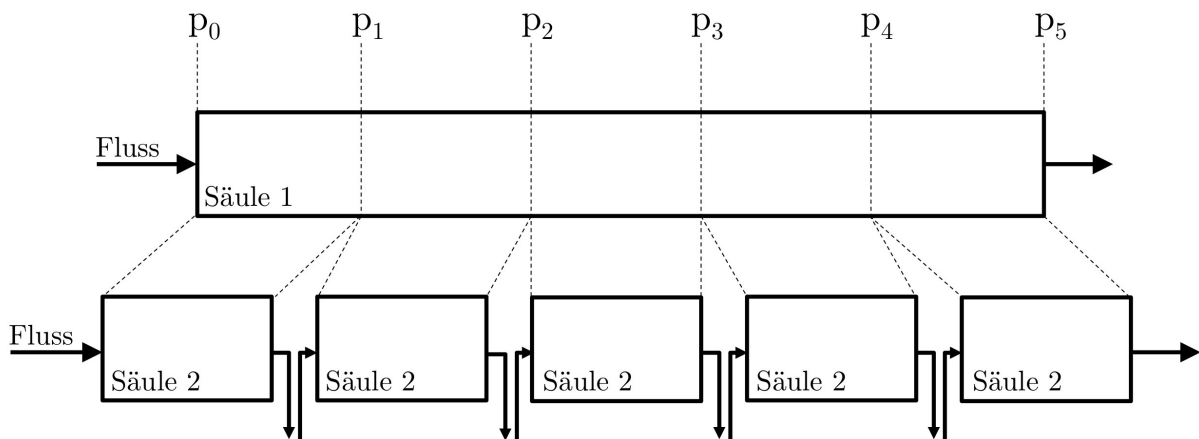


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Messung von Adsorptionsgleichgewichten in Säulen mit hohem Druckverlust mit einem Zwei-Säulen-Ansatz.

Arbeit wurde die längere Säule in fünf Segmente unterteilt. Auf diese Weise kann experimentell die Adsorption in den gedachten Segmenten der langen Säule bestimmt werden und gleichzeitig die überlagerte Adsorption der Segmente gemessen werden. Da die Frontalanalyse auf einer Massenbilanz basiert, kann damit leicht die adsorbierte Masse in der langen Säule und den Segmenten bestimmt werden. Dabei muss die Summe der adsorbierten Massen in den Segmenten gleich der adsorbierten Masse in der langen Säule sein, gemäß der Gleichung

$$q_{ges}(x_2) = \sum_{i=1}^N q_i(x_2). \quad (126)$$

mit der Exzess-Adsorptionsisotherme  $q_{ges}(x_2)$  der langen Säule und der Isotherme des  $i$ -ten Segments  $q_i(x_2)$  und der Anzahl der Segmente  $N$ . Dabei ist  $x_2$  der Massenbruch des betrachteten Adsorptivs. Hierbei ist entscheidend, dass der Massenbruch verwendet wird, da er im Gegensatz zur Volumenkonzentration während der Expansion konstant ist.

Dies erlaubt zum einen eine Beurteilung der Konsistenz der Messwerte, da die Daten Gleichung 126 erfüllen müssen, zum anderen können damit Modellierungsmethoden auf ihrer Eignung zur korrekten Beschreibung der Druckabhängigkeit untersucht werden. Interessant ist dabei z.B. ob die Modelle in der Lage sind, die Isothermen der Segmente zu berechnen, wenn als experimentelle Eingangsdaten nur die Dichtegradienten-behaftete Isotherme der langen Säule verwendet wird.

Um die experimentellen Bedingungen für die Versuche mit der kurzen Säule zu erhalten, muss das Druckprofil der langen Säule bekannt sein. Dafür wurde zunächst die lange Säule unter Versuchsbedingungen in der Adsorptionsanlage equilibriert und der Druckverlust gemessen. Um das Druckprofil zu berechnen wurde die Säule in gedachte Segmente unterteilt, so dass die Fluideigenschaften innerhalb des Segments als konstant angenommen werden konnten. Für die durchgeführten Berechnungen wurde eine willkürliche Anzahl von hundert Segmenten gewählt, da eine weitere Erhöhung der Zahl der Segmente keine signifikante Änderung der betrachteten Druckprofile zur Folge hatte. Zur Berechnung des Druckverlustes wurde die Gleichung von Darcy,

$$\Delta p(z) = \frac{\dot{V}(z)\mu(z)\Delta z}{-\kappa A}, \quad (127)$$

angewendet. Mit

$$\begin{aligned} \dot{V} &= f(\dot{m}, \rho) \\ \rho &= f(p(z), T) \\ \mu &= f(p(z), T). \end{aligned}$$

Hier ist  $\dot{V}$  der Volumenstrom in der Säule,  $\rho$  ist die Dichte und  $\mu$  die dynamische Viskosität des reinen Kohlenstoffdioxids. Im Nenner stehen die Permeabilität der Packung  $\kappa$  und die innere Querschnittsfläche der Säule. Weiterhin ist  $\dot{m}$  der Massenstrom,  $p$  ist der Druck in Abhängigkeit der Längenkoordinate über die Säule  $z$  und  $T$  die Temperatur in der Säule, die als konstant angenommen wird. Für die Berechnung des Druckprofils wurde von einer konstanten Permeabilität der Säule aus gegangen. Daher wurde der Nenner von Gleichung 127 in einer konstanten  $C = -\kappa A$  zusammengefasst. Als Startwert für die Iteration wurde  $C$  mit dem Druckverlust der gesamten Säule und der Dichte und Viskosität bei mittlerem Säulendruck berechnet. Der Eingangsdruck der Säule wird für die Iteration konstant auf den Wert des experimentellen Eingangsdruck gesetzt und  $C$  so lange iteriert, bis der Ausgangsdruck des Profils dem experimentellen Wert entspricht.

Nachdem auf diese Weise die experimentellen Bedingungen für die Versuche mit den entsprechenden Säulen ermittelt wurden, wurden Frontalanalysemessungen durchgeführt. Dafür wurde die jeweilige Säule unter den entsprechenden Bedingungen equilibriert. Zum Fördern des reinen Kohlenstoffdioxids wurde jeweils nur eine Spritzenpumpe verwendet, während die zweite Spritzenpumpe bei einem Druck möglichst nah an den Förderbedingungen gehalten wurde. Bevor das Kohlenstoffdioxid in der ersten Spritzenpumpe verbraucht war, wurde der Betrieb auf die zweite Spritzenpumpe umgestellt und die erste Spritzenpumpe neu befüllt und wieder-

um bei Betriebsdruck gehalten. Für die Frontalanalysemessungen wurden Zeitprogramme in der Modifizerpumpe programmiert, die durch den Messcomputer gestartet werden können. Da die Re-equilibrierung bei diesen Experimenten innerhalb von ca. 45 min beendet ist, wurden die Experimente nicht im staircase-Modus durchgeführt, sondern die Säule wurde nach jedem Konzentrationsplateau des Modifiers vollständig equilibriert und danach das nächste Plateau gemessen. Dadurch wird der kumulative Fehler vermieden, der im staircase-Modus auftritt.

## 5.12 Erweiterung der bestehenden thermodynamischen Modelle

Um den spezifischen Anforderungen der hier betrachteten Systeme gerecht zu werden, wurden die Modelle aus der Literatur den jeweiligen Anforderungen entsprechend angepasst beziehungsweise erweitert. Dies gilt insbesondere für die Beschreibung der Adsorption an energetisch heterogene Adsorbentien und Multilayeradsorption.

### 5.12.1 Multilayeradsorption mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell

Um auch Multilayer-Adsorption entsprechend beschreiben zu können, wurde das PR-EoS/-RAST/Langmuir-Modell für diese Arbeit entsprechend abgewandelt. Als Adsorptionsisotherme für die zweite Komponente wurde eine Gleichung des BET-Typs gewählt:

$$n_2^0 = n_{2,mono} \frac{f_2^0 f_{2,max}^0}{(f_{2,max}^0 + (\alpha - 1)f_2^0)(f_{2,max}^0 - f_2^0)}. \quad (128)$$

Diese enthält drei Parameter, denen in der ursprünglichen BET-Gleichung eine physikalische Bedeutung zugeordnet werden kann. Der Parameter  $n_{2,mono}$  bestimmt die Monolayer Adsorption,  $\alpha$  ist ein Maß für die Differenz in der Adsorptionenthalpie der unterschiedlichen Adsorptionsschichten,  $f_{2,max}^0$  bestimmt die Lage der Asymptote und hat damit analoge Bedeutung z.B. zum Dampfdruck in der Gasadsorption oder der Löslichkeit in der Adsorption aus flüssigen Lösungen.

Bei Verwendung der BET-Gleichung im PR-EoS/RAST-Modell gibt es keine geschlossene Lösung für den Molenbruch  $x_2$ . Nach Einsetzen von Gleichung 27 und 128 in Gleichung 29 und Umformen ergibt sich für das Lösen nach  $x_2$  ein Nullstellenproblem

$$0 = \frac{n_{2,mono}}{\alpha n_1^0} \left( \Phi^0(x_2) - \Phi^* - \ln \left( \frac{f_1^0(x_2)}{f_1^*} \right) \right) \quad (129)$$

$$\Phi^0(x_2) = \ln \left( \frac{f_{2,max}^0 - f_2^0(x_2) + \alpha f_2^0(x_2)}{f_2^0(x_2) - f_{2,max}^0} \right) \quad (130)$$

$$\Phi^* = \ln \left( \frac{f_{2,max}^0 - f_2^* + \alpha f_2^*}{f_2^* - f_{2,max}^0} \right), \quad (131)$$

das mit dem Newton Verfahren iterativ gelöst werden kann.

### 5.12.2 Adsorption an heterogenen Oberflächen mit SAFT-VR

Um heterogene Adsorption mit dem SAFT-VR Modell beschreiben zu können, musste das Modell dafür zunächst angepasst werden. Dafür wurden die folgenden vereinfachenden Annahmen getroffen:

- Die Flächendichte der Adsorptionsstellen ist unabhängig von der Adsorptionsenergie auf dem gesamten Adsorbens konstant
- Die Adsorptionsenergie einer Adsorptionsstelle wird nicht durch die Nachbarschaft zu einer anderen Adsorptionsstelle beeinflusst
- Die Adsorption beschränkt sich auf die Bildung eines Monolayers
- Für Kohlenstoffdioxid wird homogene Adsorption angenommen

Um die Oberfläche des Adsorbens charakterisieren zu können, wurde zunächst ein Flächenbruch definiert als

$$s^{(n)} = \frac{S^{(n)}}{\sum_k S^{(k)}}, \quad (132)$$

worin  $S^{(n)}$  die Fläche des Adsorbens ist, die mit Adsorptionsstellen ( $n$ ) besetzt ist. Die adsorbierte Phase wird dann beschrieben als Summe der adsorbierten Phasen an die Flächen der unterschiedlichen Adsorptionsstellen. Entsprechend gilt dann im thermodynamischen Gleichgewicht die Gleichheit der chemischen Potentiale

$$\mu_{i,bulk} = \mu_{i,ads}^{(1)} = \mu_{i,ads}^{(2)} = \dots = \mu_{i,ads}^{(K)}. \quad (133)$$

Die chemischen Potentiale können wie in Abschnitt 3.5.2 angegeben berechnet werden.

In dieser Arbeit wurden bei der Modellierung von heterogener Adsorption nur zwei Adsorptionsstellen unterschieden. Der Unterschied in den Wechselwirkungen wird durch unterschiedliche Wand-Wechselwirkungspotentiale  $\epsilon_{wp}^{(i)}$  berücksichtigt, während davon ausgegangen wird, dass der Reichweitenparameter  $\lambda_{ads}$  unabhängig vom Potential der Wand ist. Die Reichweitenparameter der Wand  $\lambda_w^{(i)}$  werden ebenfalls als konstant angenommen, und um nur Monolayeradsorption zuzulassen als  $\lambda_w^{(i)} = 0,8165$  gesetzt, wie von Martinez et al. [24] angegeben. Für den Fall von zwei Adsorptionsstellen kann die flächenspezifische Exzess-Adsorption auf einfache Weise berechnet werden als

$$q_a = s^{(1)} q_a^{(1)}(\epsilon_{wp}^{(1)}) + s^{(2)} q_a^{(2)}(\epsilon_{wp}^{(2)}), \quad (134)$$

wobei die Gleichgewichtsadsorption  $q_a^{(n)}(\epsilon_{wp}^{(i)})$  entsprechend durch Lösen von Gleichung 133 bestimmt werden kann. Im Folgenden wird für das zweidimensionale SAFT-VR für energetische heterogene Oberflächen die Abkürzung „het-SAFT-VR“ verwendet.

## 5.13 Strategien zur Gewinnung der Modellparameter

Alle in dieser Arbeit verwendeten Modelle setzen voraus, dass bestimmte Parameter direkt an experimentell bestimmte Adsorptionsgleichgewichte angepasst werden. Ein Ziel der Modellie-



rung ist es, mit möglichst wenig anpassbaren Parametern auszukommen und möglichst viele Parameter aus theoretischen Überlegungen abzuleiten oder aus einfachen Reinstoffdaten, wie zum Beispiel dem Dampfdruck oder der Dichte, zu berechnen.

Im Falle der PR-EoS wurden die Reinstoffparameter, also die kritische Temperatur, der kritische Druck und der azentrische Faktor, aus der Literatur übernommen, wie in Tabelle 1 angegeben. Es ist nicht möglich, die binären Wechselwirkungsparameter aus Reinstoffdaten zu

Tabelle 1: Reinstoffparameter der PR-EoS für die in dieser Arbeit verwendeten Stoffe aus der Literatur.

	$T_c$ [K]	$p_c$ [MPa]	$\omega$ [–]
Kohlenstoffdioxid [61]	304,3	7,38	0,224
Methanol [62]	513,0	8,10	0,591
Ibuprofen [63]	749,7	2,33	0,819
Benzoesäure [64]	751,0	4,47	0,604
Artemisinin [51]	767,7	2,45	0,603

bestimmen, sie müssen direkt für die Mischung bestimmt werden. Daher wurden für flüchtige Stoffe Phasengleichgewichtsdaten von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten eingesetzt, um die binären Wechselwirkungsparameter zu bestimmen. Für Feststoffe wurden Löslichkeitsdaten in überkritischem Kohlenstoffdioxid verwendet, um die Wechselwirkungsparameter zu bestimmen. Im Zuge der Parameteroptimierung wurden die Parameter  $n_1^0$ ,  $n_{2,mono}$ ,  $B$ ,  $f_2^*$ ,  $\alpha$  und  $f_{2,max}^0$  an die experimentellen Adsorptionsgleichgewichte angepasst.

Für SAFT-VR werden ausschließlich Reinstoffparameter verwendet. Daher wurden, wo möglich, Reinstoffdaten zur Bestimmung der Parameter benutzt. Die Parameter wurden entweder, soweit vorhanden, aus der Literatur entnommen oder selbst an experimentelle Daten angepasst. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 2 aufgelistet. Für flüchtige Stoffe kamen dafür

Tabelle 2: Best-Fit Reinstoffparameter der SAFT-VR für die in dieser Arbeit verwendeten Stoffe, bestimmt aus Reinstoff- oder Löslichkeitsdaten bzw. entnommen aus der Literatur.

	$m$ [–]	$\sigma$ [Å]	$\lambda$ [–]	$\epsilon/k_B$ [K]	$\epsilon_{wp}$ [J]	
Kohlenstoffdioxid [30]	2,00	2,79	1,526	179,3	$1,4851 \cdot 10^{-20}$ [59]	Literatur
Methanol [62]	1,94	2,11	1,480	405,0	–	Dampfdruck, 180 K bis 500 K
Ibuprofen [3]	5,44	1,74	1,886	368,2	–	Löslichkeitsdaten, 313 K
Benzoesäure [65]	1,00	3,18	1,691	319,3	–	Löslichkeitsdaten, 328 K
Artemisinin [66]	11,95	1,40	1,433	295,6	–	Löslichkeitsdaten, 308 K bis 328 K

Dampfdruckdaten zum Einsatz. Für Feststoffe wurden, wie für die PR-EoS, Löslichkeitsdaten in überkritischem Kohlenstoffdioxid verwendet, da die benötigten Reinstoffdaten, wie zum Beispiel der Sublimationsdruck, oft nicht zur Verfügung stehen und nur schwer experimentell zu bestimmen sind. Der Parametersatz zur Anpassung an Adsorptionsdaten bestand aus  $\lambda_{ads}$  und  $\epsilon_{wp}$ , beziehungsweise für das heterogene SAFT-VR aus  $\lambda_{ads}$ ,  $\epsilon_{wp}^{(1)}$ ,  $\epsilon_{wp}^{(2)}$  und  $s^{(1)}$ . Neben den Reinstoffparametern wurde für Kohlenstoffdioxid auch die Potentialtiefe des Wand-Partikel-Potentials aus der Literatur entnommen. Für die homogene Adsorption des Kohlenstoffdioxids an Silikagel wurde der von Castro et al. [59] publizierte Wert von  $\epsilon_{wp}=1,4851 \cdot 10^{-20}$  J verwendet.

Als Anpassungsstrategie für alle Modelle wurde zunächst versucht, zufriedenstellende Parametersätze mit möglichst wenigen anpassbaren Parametern zu erhalten. Im Falle der PR-EoS wurde dann, um die Beschreibung der Daten zu verbessern, zum Teil zusätzlich die binären Wechselwirkungsparameter zur Anpassung freigegeben. Für SAFT-VR wurde bei nicht zufriedenstellender Wiedergabe der Daten zunächst die Kettenlänge  $m$  freigegeben, da hier die besten Ergebnisse erzielt wurden.

Die Parameteroptimierung wurde in Matlab mit Hilfe des Optimtools-Pakets durchgeführt. Als Optimierungsalgorithmus wurde der Trust-Region-Reflective-Algorithmus verwendet. Passende Startwerte wurde vor der Optimierung durch Ausprobieren ermittelt.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Säulenpackmethoden mit Nanopartikeln

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Versuche zum Herstellen von chromatographischen Säulen mit Nanopartikeln dargestellt. Die Ergebnisse der eingesetzten Packmethoden, die in Abschnitt 5.6 beschrieben wurden, werden zunächst einzeln aufgeführt und in Abschnitt 6.1.4 vergleichend gegenübergestellt.

#### 6.1.1 *In situ* Methode

Da zunächst von sehr hohen Druckverlusten beim Durchströmen von Festbetten aus Nanopartikeln ausgegangen werden muss, wurde zunächst versucht, ein Festbett mit möglichst geringer Schichtdicke herzustellen. Trotz der geringen Menge eingesetzter AluC Nanopartikel, und damit entsprechend geringen Schichtdicke des Festbetts, kann beispielsweise ein Druckverlust von 2,1 MPa einer Säule bei Testbedingungen von  $1,6 \text{ mL min}^{-1}$  Flussrate, einer Ofentemperatur von 313 K und einem Säulenhinterdruck von 14,8 MPa gemessen werden. In Anbetracht der Menge der Partikel ist der Druckverlust hoch, jedoch liegt er in einem Bereich, der für chromatographische Systeme beim Einsatz von längeren Säulen größerer Partikel üblich ist und keine technische Herausforderung darstellt. Ein Auswiegen der Säule ergab in diesem Fall eine Partikelmasse von 19 mg, was 95 % der eingesetzten Masse der Partikel in der Slurry entspricht und auf eine gute Rückhaltung der Partikel durch das Siebsandwich-Filter hindeutet. Ein Nachteil der Methode ist die geringe mechanische Stabilität des Festbetts. Da die Partikel nur am Säulenausgang anfiltriert werden und über den Partikeln ein Totvolumen in der Säule entsteht, sind die Partikel nicht mechanisch fixiert. Dadurch können Druckstöße oder ein Entspannen der Säule die Packung zerstören, was ein erneutes Packen notwendig macht. Testinjektionen von Naphthalin zeigen stark tailende Peaks mit einem Asymmetrie-Faktor von 4,9.

#### 6.1.2 Slurry-Methode

Da Versuche mit der *in situ* Methode ergaben, dass die zu erwartenden Druckverluste über Packungen aus Nanopartikeln hoch aber technisch beherrschbar sind, wurden weitere Versuche durchgeführt, um Packungen mit höherer Qualität zu erzeugen. Bei der Slurrymethode wird die Säule vollständig gefüllt, das heißt bei den durchgeführten Versuchen betrug die Bettlänge 1 cm. Für diese Packmethode kamen sowohl AluC als auch AlO(OH)-Vollkugeln zum Einsatz. Zum Packen von AluC wurde eine Partikelsuspension mit 4 % Massenanteil Partikeln in 2-Propanol hergestellt. Der Packvorgang wurde bei konstantem Druck von 60 MPa durchgeführt und war nach etwa 7 h beendet. Die Masse der Partikel in der Säule war 146 mg, entsprechend 46 % der Masse, die zum Packen eingesetzt wurde. Der hohe Verlust an Partikeln erklärt sich durch den Porendurchmesser der Filter im Siebsandwich, der mit 500 nm deutlich höher ist als der mittlere Partikeldurchmesser der AluC Partikel mit 13 nm. Dadurch findet eine vollständige Rückhaltung der Partikel erst statt, nachdem genügend Partikel am Säulenausgang anfiltriert wurden, die selbst als Filter wirken. Die Partikel, die den Filter passieren, können jedoch problemlos

am Säulenausgang aufgefangen werden und weiter verwendet werden. Weiterhin beinhaltet die Gesamtmasse der eingesetzten Partikel auch den Überschuss der hinzugegeben wurde, um vollständiges Füllen der Säule zu gewährleisten und vor dem Verschließen der Säule vom Bett in der Säule abgenommen wurde. Auch diese Partikel können weiterhin verwendet werden.

Der Druckverlust der AluC-Säule betrug 16 MPa bei einem Fluss von  $0,3 \text{ ml min}^{-1}$ , 313 K Ofentemperatur und einem Säulenhinterdruck von 8 MPa. Dieser Druckverlust ist technisch noch problemlos beherrschbar, ist jedoch für Adsorptionsmessungen nicht mehr vernachlässigbar klein. Injektionen von Naphthalin zeigen sehr symmetrische Peaks, mit einem Asymmetriefaktor von 1,1. Außerdem ist eine sehr deutliche Trennung vom Probelösemittel n-Hexan zu erkennen. Eine signifikante Retention gegenüber der Totzeit ist eine zwingende Notwendigkeit, um Adsorptionsgleichgewichte mit einer Säule messen zu können.

Eine weitere Säule wurde mit AlO(OH)-Vollkugeln unter den gleichen Bedingungen wie mit AluC gepackt, wobei der Massenanteil der Partikel in der Slurry 4,5 % betrug. Die Masse der Partikel in der Säule war 185 mg, was 47 % der eingesetzten Partikelmasse ist und vergleichbar mit dem Wert für die AluC Säule ist. Die Säule wurde unter den gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen in der Adsorptionsanlage getestet, allerdings resultierten diese Bedingungen in einem Fluss von  $0,08 \text{ ml min}^{-1}$ , was deutlich niedriger ist, als der Fluss durch die AluC-Säule, der Flusswiderstand durch die AlO(OH)-Säule also niedriger ist. Bei abnehmendem Partikeldurchmesser, sollte der Druckverlust über die Packung zunehmen. Das umgekehrte Verhalten, das hier beobachtet wurde erklärt sich vermutlich durch eine nicht homogene Packungsstruktur der Säulen und ein unterschiedliches Agglomerationsverhalten der Partikel. Bei nanoskaligen Partikeldurchmessern kann auch nicht von einem vollständigen Aufbrechen von Agglomeraten im Ultraschallbad ausgegangen werden.

### 6.1.3 Trockenpackung

Beim Trockenpacken der Nanopartikel stellte sich grundsätzlich ein sehr niedriger Druckverlust ein, jedoch war die Anwendung der Trockenpackmethode nicht auf alle Partikel anwendbar. Das Packen der AluC Partikel war nicht möglich, da die Partikel sich nicht in der Säule verdichten ließen. Für AlO(OH)-Vollkugeln wurde ein Druckverlust von 0,1 MPa bei einer Flussrate von  $1,2 \text{ ml min}^{-1}$ , einer Ofentemperatur von 313 K und einem Säulenhinterdruck von 11,6 MPa gemessen. Die Menge an Partikeln in der Säule betrug dabei 100 mg. Für die AlO(OH)-Hohlkugeln betrug der Druckverlust ebenfalls 0,1 MPa bei einer Flussrate von  $1,7 \text{ ml min}^{-1}$ , einer Ofentemperatur von 313 K und einem Säulenhinterdruck von 16 MPa. Die Partikelmasse betrug 97 mg. Bei beiden Säulen wurde kein Verlust an Partikeln während des Packvorgangs festgestellt. Da die Partikel nicht suspendiert werden, liegen sie zum Zeitpunkt des Packens in agglomeriert und bilden entsprechend Sekundärpartikel mit Durchmessern, die offenbar oberhalb des Porendurchmessers der Siebsandwichfilter liegt, wodurch eine vollständige Rückhaltung in der Säule möglich ist. Für beide Partikelarten zeigen sich bei Testinjektionen von Naphthalin erwartungsgemäß recht breite Peaks, da durch die Agglomeration der Partikel eine breite Verteilung der Durchmesser der Sekundärpartikel zu erwarten ist und durch das fehlende Suspendieren in

Tabelle 3: Eigenschaften der mit den unterschiedlichen Packmethoden hergestellten Nanopartikelsäulen.  $L_C$ : Länge Säule,  $L_B$ : Länge des Festbetts,  $\epsilon_p$ : Porosität der Säule,  $m_P$ : Masse Nanopartikel in der Säule

Partikel/Packmethode	$L_C/L_B$ [mm]	$\epsilon_p$	$m_P$ [mg]
AluC/ <i>in situ</i>	30/n.b.	n.b.	19
AluC/slurry	10/10	0,78	146
AlOOH-VK/slurry	10/10	0,48	185
AlOOH-VK/trocken	10/10	0,91	100
AlOOH-HK/trocken	10/10	0,92	97

Lösemittel eine weniger geordnete Struktur der Partikel beim Packen entsteht. Die Asymmetriefaktoren betragen 2,3 für die Hohlkugeln und 1,6 für die Vollkugeln. Die Trennung von n-Hexan ist für beide Partikelarten aufgrund der breiteren Peaks nicht vollständig wie bei den Slurrygepackten Säulen, aber die stärkere Retention des Naphthalin im Vergleich zu n-Hexan ist ersichtlich.

#### 6.1.4 Eignung für die dynamische Adsorptionsmessung

Entsprechend der unterschiedlichen Packmethoden unterscheiden sich die Säulen deutlich in ihren physikalischen Eigenschaften, welche in Tabelle 3 zusammengefasst sind. Die mit der *in situ* Methode gepackte Säule weist dabei mit etwa 19 mg die kleinste Partikelmasse auf. Die Bettlänge und die Porosität der Säule können jedoch nicht bestimmt werden, während bei den anderen Packmethoden, bei denen die Säule vollständig gefüllt wurden, die Bettlängen der durch die Geometrie der Säule vorgegebene Länge aufweisen. Erwartungsgemäß können mit der Slurry-Methode Säulen mit den höchsten Partikelmassen hergestellt werden, da die Partikel während des Packvorgangs stark kompaktiert werden, wobei die AlO(OH)-Vollkugel-Säule die höchste Partikelmasse mit 185 mg beinhaltet. Entsprechend der Partikelmassen unterscheiden sich auch die Porositäten der Säulen. Dabei ist die Porosität der Slurrygepackten AluC-Säule etwa in einem Bereich, der bei kommerziellen Säulen mit porösen Partikeln gemessen wird, was ein Hinweis ist, dass die AluC-Partikel agglomeriert vorliegen und recht stark von einer idealen Kugelpackung abweichen. Die AlO(OH)-Vollkugel-Säule, die mit der Slurry-Methode gepackt wurde, weist eine wesentlich niedrigere Porosität auf, was auf eine dichtere Packung der Partikel hinweist. Überraschend sind die fast identischen Eigenschaften der AlO(OH)-Vollkugel- und AlO(OH)-Hohlkugel-Säulen, die trocken gepackt wurden. Die Porositäten sind sehr hoch, was für eine sehr lockere Packung spricht. Offenbar kommt die höhere Porosität der Hohlkugeln in der Gesamtporosität der Säule durch das hohe Interpartikelvolumen nicht zum Tragen.

Erwartungsgemäß zeigen die mit unterschiedlichen Methoden hergestellten Säulen sehr unterschiedliche Detektorsignale bei der Injektion von Naphthalin, wie in Abbildung 9 vergleichend dargestellt ist. Besonders bei der mit der *in situ* Methode gepackten Säule ist ein sehr starkes Tailing und ein vergleichsweise hohes Elutionsvolumen zu beobachten. Dies wird vermutlich hauptsächlich durch das Totvolumen in der Säule selbst, das sich durch die Packmethode unweigerlich ausbildet, und durch Rückvermischung verursacht. Auch eine Trennung vom Probe-

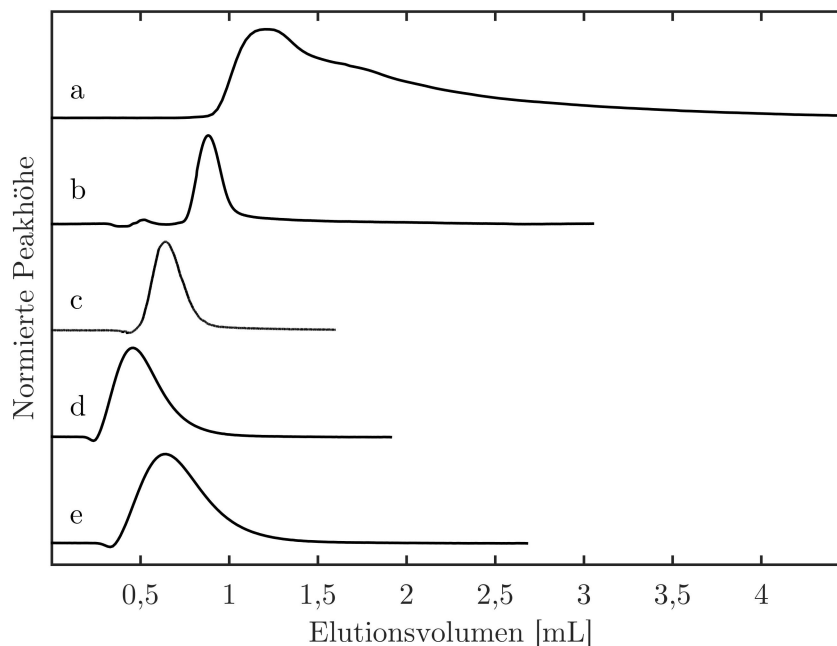


Abbildung 9: Detektorsignale der Testinjektionen von Naphthalin auf die mit unterschiedlichen Packmethoden hergestellten Nanopartikelsäulen. Die Signale sind jeweils auf die Peakhöhe normiert dargestellt. (a) AluC/*in situ* Methode (b) AluC/slurry Methode (c) AlO(OH)-VK/slurry Methode (d) AlO(OH)-VK/Trockenpackmethode (e) AlO(OH)-HK/Trockenpackmethode.

lösemittel n-Hexan ist nicht eindeutig zu erkennen. Die Säule wurde jedoch für Frontalanalyse-messungen eingesetzt und eine Retention des Analyten gegenüber der Totzeit festgestellt, die für Adsorptionsmessungen ausreichend ist. Aufgrund der schlecht charakterisierten Packungseigenschaften und der unklaren Strömungsverhältnisse innerhalb des Totvolumens in der Säule sollte die Methode nur eingesetzt werden, wenn nur sehr geringe Mengen an Partikeln verfügbar sind und eine hohe Genauigkeit der Messergebnisse eine untergeordnete Rolle spielt.

Die mit der Slurry-Methode gepackten Säulen zeigen beide sehr symmetrische und vergleichsweise schmale Peaks, was auf eine regelmäßige Packungsstruktur schließen lässt. Vor allem die mit AluC gepackte Säule weist eine sehr klare Trennung von n-Hexan und Naphthalin auf, was für die kurze Bettlänge ein sehr gutes Ergebnis ist. Die ausgeprägte Retention des Naphthalins zeigt, dass auch bei kleinen Partikelmassen die für die Messung der Adsorptionsgleichgewichte entscheidende Retention gegenüber der Totzeit gemessen werden kann. Die Symmetrie der Peaks ist jedoch noch kein ausreichendes Kriterium, um die Eignung der Säule für Peak-Methoden zu bewerten, da hier vor allem die Effizienz der Säule entscheidend ist. Diese ist aufgrund der zugrundeliegenden Massentransporteffekte von der Lineargeschwindigkeit des Fluids in der Säule abhängig. Wegen der hohen Druckverluste konnten in der verwendeten Apparatur jedoch keine wesentlich höheren Flussraten erreicht werden. Da der Massentransport in überkritischen Fluiden gegenüber Flüssigkeiten sehr schnell ist, liegen die Optima der Effizienz in Abhängigkeit der Flussrate zumeist bei Flussraten im Bereich von  $3 \text{ ml min}^{-1}$ , wenn poröse Partikel in Säulen mit 4,6 mm Innendurchmesser eingesetzt werden. Daher wären mit diesen Säulen weitere Experimente mit höheren Flussraten notwendig, um die Eignung eindeutig zu

bestimmen.

Bei den Säulen, die mit der Trockenpackmethode gepackt wurden, ist eine deutlich breitere Peakform zu erkennen. Auch tailen die Peaks stärker, als die Peaks auf den Säulen, die mit der Slurry-Methode gepackt wurden. Die Trennung von Naphthalin und Probelösemittel ist jedoch ebenfalls gegeben, die Unterschiede in der Retention können also aufgelöst werden. Die breite Peakform macht es sehr unwahrscheinlich, dass auch bei höheren Flussraten Effizienzen erreicht werden können, die für einen Einsatz für die Messung mit Peak-Methoden geeignet wären. Da für die Frontalanalyse die Effizienz der Säule keine Rolle spielt und eine signifikante Retention von Naphthalin festgestellt wurde, kann die Methode zur Messung mit Frontalanalyse eingesetzt werden. Die sehr niedrigen Druckverluste lassen eine Messung bei praktisch isobaren Bedingungen zu, was sie vor allem für die Messung der Druckabhängigkeit der Adsorption interessant macht. Ein Nachteil der Methode gegenüber der Slurry-Methode ist, dass das Packen nicht unter hohem Druck stattfindet. Dadurch kann sich das Festbett über die Zeit noch weiter kompaktieren und die Eigenschaften der Packung verändern. Dies ist bei den hohen Drücken von etwa 60 MPa, die bei der Slurry-Methode zum Einsatz kommen, nicht der Fall.

## 6.2 Frontalanalyse mit Nanopartikeln

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente mit Nanopartikeln vorgestellt und diskutiert. Die Versuche wurden mit Benzoesäure und RS-Ibuprofen durchgeführt. Benzoesäure wurde für die Versuche gewählt, da umfangreiche Phasengleichgewichtsdaten mit überkritischem Kohlenstoffdioxid vorhanden sind. Mit Benzoesäure wurden Experimente mit AlO(OH)-Hohlkugeln und mit AlO(OH)-Vollpartikeln durchgeführt, um den Einfluss der Struktur der Partikel untersuchen zu können. Die Experimente mit Ibuprofen wurden nur an Hohlkugeln durchgeführt, um ein System nah am Anwendungsfall eines Herstellungsprozesses für Wirkstoff-Träger-Systeme zu untersuchen. Hier wurde der Druck als wichtigster Einflussfaktor auf die Phasengleichgewichte variiert. Weiterhin unterscheiden sich Benzoesäure und Ibuprofen deutlich in ihrer Löslichkeit in überkritischem Kohlenstoffdioxid, wodurch der Einfluss der Löslichkeit auf die Adsorption und die Messmethode beurteilt werden kann.

### 6.2.1 Adsorption von Ibuprofen an Nanopartikel

Experimente zur Adsorption von Ibuprofen auf AlO(OH)-Hohlkugeln wurden bei einer Temperatur 313 K und mittleren Drücken von 10 MPa, 15 MPa und 20 MPa durchgeführt. Dabei wurde für alle Versuche der Volumenstrom der Spritzenpumpe auf  $2 \text{ ml min}^{-1}$  eingestellt. Die Messdaten der Versuche sind in Abbildung 10 graphisch dargestellt. Die Messwerte sind tabellarisch im Anhang in Tabelle A.10 aufgeführt. Die gemessenen Isothermen zeigen eine deutlich Druckabhängigkeit, wobei die maximale Beladung des Adsorbens von 20 MPa zu 15 MPa deutlich zunimmt. Von 15 MPa zu 10 MPa kann jedoch keine Zunahme der maximal gemessenen Beladung mehr festgestellt werden, allerdings wird die maximal gemessene Beladung bei 10 MPa bereits bei  $0,015 \text{ mmol mg}^{-1}$  erreicht, während sie bei 15 MPa erst bei  $0,09 \text{ mmol mg}^{-1}$  erreicht wird. Dieses Verhalten wirkt sich günstig auf eventuelle adsorptive Beladungsprozesse aus, da

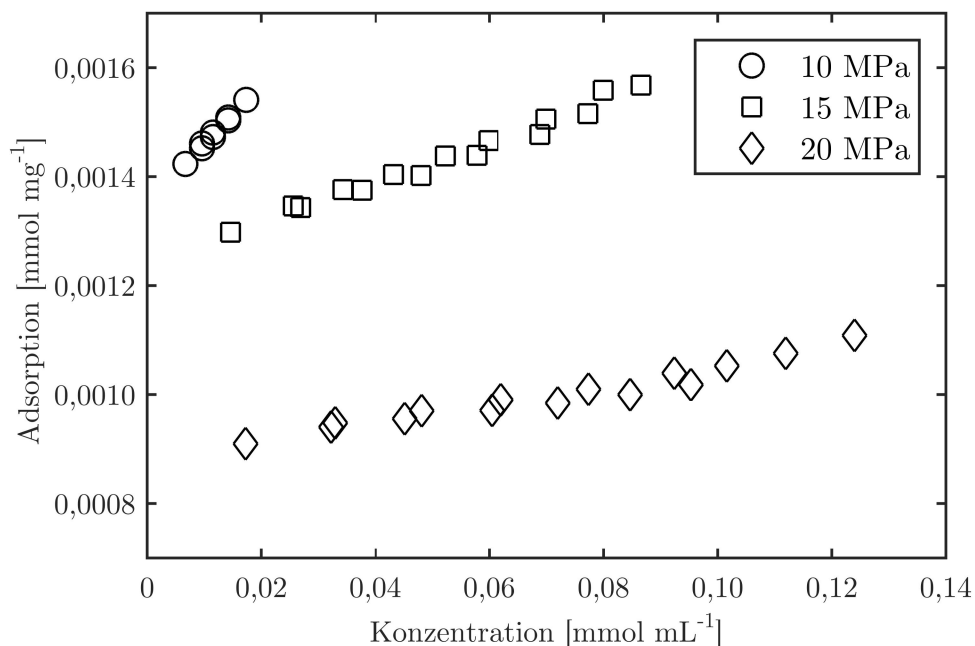


Abbildung 10: Experimentelle Daten der Adsorption von Ibuprofen an AIO(OH)-Hohlkugeln bei 313 K und 10 MPa, 15 MPa und 20 MPa.

hohe Beladungen bei energiesparenden niedrigen Drücken erreicht werden können. Die Adsorption steigt stetig mit der Konzentration an und erreicht im gemessenen Konzentrationsbereich keine Sättigung, was auf Multilayer Adsorption hindeutet. Aufgrund der hohen Löslichkeit des Ibuprofens in überkritischem Kohlenstoffdioxid kann die Adsorptionsisotherme bei niedrigen Konzentrationen nur ungenügend bestimmt werden, da der Sättiger bei geringeren Flussverhältnissen als 10% keine stabilen Konzentrationsplateaus liefert. Dennoch zeigt sich bei allen Isothermen eine sehr steile Anfangssteigung, was auf eine sehr starke Affinität des Ibuprofens zu den polaren Oberflächengruppen des AIO(OH) hinweist. Sehr starke Wechselwirkungen mit der Oberfläche begünstigen ihrerseits auch Multilayeradsorption [67]. Diese Beobachtung legt nahe, dass mit sinkender Kohlenstoffdioxidichte und damit abnehmender Löslichkeit zunächst die Bildung mehrerer Adsorptionslayer begünstigt wird, während eine weitere Absenkung unterhalb 15 MPa nur dazu führt, dass die Layer bei niedrigeren Konzentrationen gebildet werden. Ein weiterer Grund ist möglicherweise auch eine geringere kompetitive Adsorption von Kohlenstoffdioxid bei niedrigeren Drücken, während bei Drücken oberhalb 15 MPa Ibuprofen-Moleküle von Kohlenstoffdioxid aus der adsorbierten Phase verdrängt werden.

### 6.2.2 Adsorption von Benzoesäure an Nanopartikel

Nachdem die Adsorptionsversuche mit Ibuprofen an Nanopartikel erfolgreich verliefen, der Übergangsbereich vom linearen Teil der Adsorptionsisotherme zum nichtlinearen Teil jedoch nicht zufriedenstellend aufgelöst wurde, wurden weitere Versuche mit der weniger löslichen Benzoesäure durchgeführt. Dadurch sollten kleinere Konzentrationen für die ersten Konzentrationsstufen erreicht werden und Adsorptionsgleichgewichte von AIO(OH)-Hohlkugeln mit AIO(OH)-Vollkugeln verglichen werden. Zum Vergleich sind Löslichkeitsdaten von Ibuprofen



und Benzoesäure in überkritischem Kohlenstoffdioxid im Anhang in Tabelle A.3 und Tabelle A.4 angegeben.

Adsorptionsgleichgewichte von Benzoesäure an AlO(OH)-Hohl- und Vollkugeln wurden bei 313 K und einem Druck von 16 MPa bestimmt. Die Flussrate wurde dafür auf  $2 \text{ ml min}^{-1}$  an den Spritzenpumpen eingestellt. Die Messdaten sind grafisch in Abbildung 11 dargestellt. Die An-

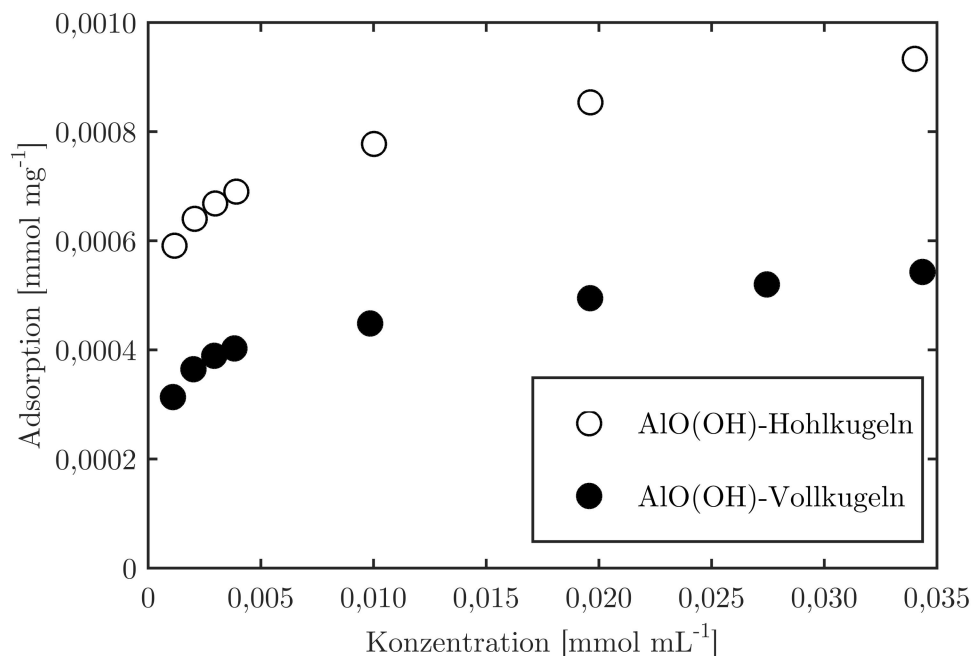


Abbildung 11: Vergleich der Adsorption von Benzoesäure an AlO(OH)-Hohlkugeln und AlO(OH)-Vollkugeln bei 313 K und 16 MPa.

fangssteigung ist auch hier sehr steil, im Gegensatz zu den Messungen mit Ibuprofen kann hier aber der Übergangsbereich in dem die Steigung der Isotherme abflacht gut aufgelöst werden. Aufgrund der niedrigeren Löslichkeit der Benzoesäure verglichen mit Ibuprofen, können niedrigere Konzentrationsplateaus eingestellt werden, die Messwerte im unteren Konzentrationsbereich erlauben. Der steile Anstieg der Isotherme ist mit der hohen Affinität der Benzoesäure zu der polaren Oberfläche der AlO(OH)-Partikel zu erklären. Die Isothermen der Voll- und der Hohlkugeln sind sich qualitativ sehr ähnlich, was zu erwarten ist, da die Partikel sich lediglich durch ihre spezifische Oberfläche und Porosität unterscheiden. Quantitativ ist die Adsorption auf die Hohlkugeln etwa um den Faktor 1,7 höher, während die spez. Oberfläche um den Faktor 3,7 größer ist. Dies könnte zum einen in kompetitiver Adsorption von Kohlenstoffdioxid und der Benzoesäure begründet sein, zum anderen ist es möglich, dass nicht die gesamte Oberfläche der Hohlkugeln für die Adsorption von Benzoesäure zur Verfügung steht. Die spezifische Oberfläche der Partikel, die als Berechnungsgrundlage verwendet wurde, wurde durch den Hersteller mittels Stickstoffadsorption bestimmt. Es ist möglich, dass innere Oberflächen für den molekularen Stickstoff zugänglich sind, während Benzoesäure mit deutlich höherem Molekulargewicht nicht eindringen kann. Weiterhin zeigen beide Isothermen kein Langmuir-Verhalten und nähern sich keiner Sättigung an, weshalb auch hier Multilayer-Adsorption vermutet wird.

### 6.2.3 Fazit Nanopartikel

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass dynamische Adsorptionsmethoden auf Nanopartikel angewendet werden können. Verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung von Säulen, die sich mit technisch gut realisierbaren Druckverlusten durchströmen lassen, wurden vorgestellt und diskutiert. Dabei hat sich gezeigt, dass unterschiedliche Packmethoden für unterschiedliche Anwendungsziele verwendet werden können, wobei stets ein Kompromiss zwischen hohem Druckverlust und hoher Packungsqualität gefunden werden muss. Es wurde gezeigt, dass Frontalanalyseexperimente mit Nanopartikelsäulen geeignet sind Adsorptionsgleichgewichte von Feststoffen gelöst in überkritischem Kohlenstoffdioxid zu messen. Dabei kann praktisch der gesamte Löslichkeitsbereich abgedeckt werden. Die Auflösung des unteren Konzentrationsbereiches der jeweiligen Isotherme hängt dabei von der Löslichkeit des Feststoffes ab, was durch eine Verbesserung des Sättigers noch optimiert werden kann.

Da für Frontanalysen hohe Mengen an Adsorptiv eingesetzt werden müssen und die Messzeiten im Vergleich zu Peak-Methoden lange sein können, besteht Interesse, Nanopartikelsäulen für derartige Messungen zugänglich zu machen. Wie vorher beschrieben, ist jedoch die notwendige Packungsqualität der Säule mit hohen Druckverlusten verknüpft, was eine Messung bei vernachlässigbarer Dichteänderung des Fluids unmöglich macht. Die Messung würde also keine isobaren Daten liefern, sondern eine Überlagerung von Adsorptionsgleichgewichten, die sich innerhalb der Säule in den unterschiedlichen Druckzonen einstellen. Der folgende Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dieser Problematik und versucht Lösungsansätze in Experiment und Theorie zu finden, um die druckabhängige Adsorption in Säulen mit hohem Druckverlust abzubilden und geeignete thermodynamische Modelle zur Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte zu finden und diese gegebenenfalls zu verbessern.

## 6.3 Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K

Zunächst wurden vergleichsweise einfache Systeme ausgewählt, um die thermodynamischen Modelle zu testen und die gegebenenfalls notwendigen Erweiterungen entwickeln zu können.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Adsorptionsgleichgewichte von Methanol an Silikagel wurden mit der FACP Methode, wie in Abschnitt 5.10 angegeben, gemessen. Als Adsorbens wurde eine Säule mit den Dimensionen  $250 \times 4,6$  mm mit Kromasil Si100 Silikapartikeln mit einem Durchmesser von  $5 \mu\text{m}$  gepackt. Eine Liste aller verwendeter Säulen und deren Eigenschaften befindet sich im Anhang in Tabelle A.2. Die Experimente wurden durchgeführt, um zunächst die Druckabhängigkeit der Methanoladsorption in Säulen mit möglichst kleinem Druckverlust zu untersuchen und möglichst nah an die Annahme von isochoren Bedingungen innerhalb der Säule heranzukommen. Hierfür wurde eine Säule von 25 cm Länge verwendet, um durch längere Retentionszeiten die Auflösung der Unterschiede in der Adsorption bei unterschiedlichen Drücken zu verbessern. Die Experimente wurden bei 308 K und mittleren Säulendrücken von 10,1 MPa, 12,7 MPa, 15,1 MPa und 20,1 MPa durchgeführt, was typischen SFC-Bedingungen entspricht. Weiterhin besitzen Kohlenstoffdioxid und Methanol in diesem Bereich ähnliche Dichten, wo-

durch extreme Unterschiede der Gemischdichten zu den Dichten der Reinstoffe vermieden werden sollen, da dadurch die Berechnung des Volumenstroms der Mischung erschwert wird.

Die experimentellen Daten sind in Abbildung 12 graphisch wiedergegeben. Es zeigt sich,

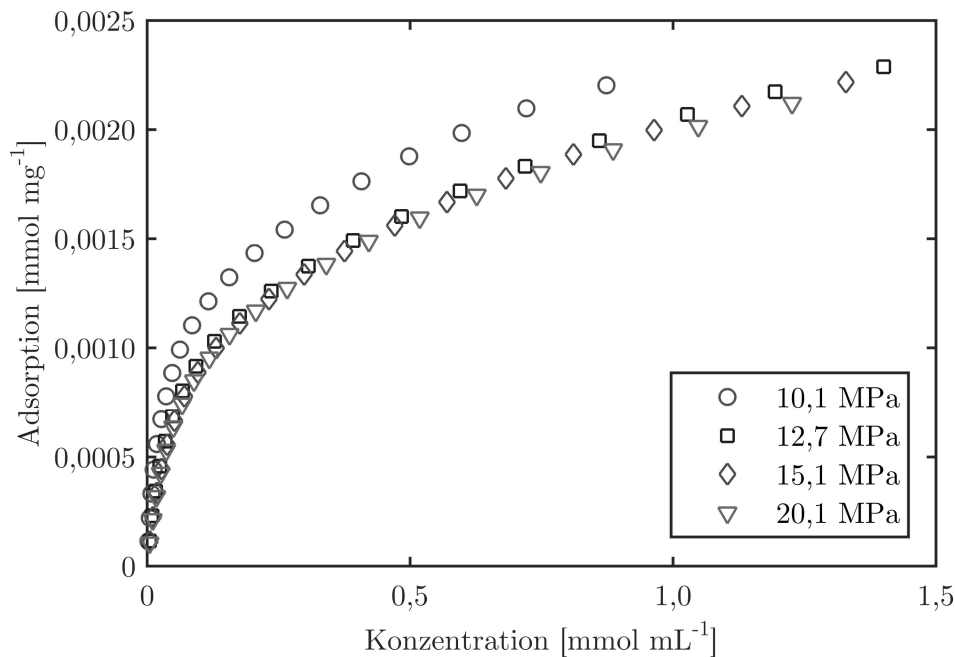


Abbildung 12: Experimentelle Daten der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K und 10,1 MPa, 12,7 MPa, 15,1 MPa und 20,1 MPa.

dass die Druckabhängigkeit der Adsorption für die Isothermen bei 12,7 MPa, 15,1 MPa und 20,1 MPa nur schwach ausgeprägt ist. Die Isothermen verlaufen nahezu identisch. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Adsorption bei niedrigeren Drücken stärker zu. Die Isotherme bei 10,1 MPa setzt sich deutlich von den anderen ab und verläuft höher, die Adsorption nimmt also, wie in den bisher beschriebenen Systemen, mit abnehmendem Druck zu. Die Steigungen der Isothermen scheinen monoton abzunehmen, wobei die Werte nicht in eine offensichtliche Sättigung der Oberfläche laufen. Während eine Anpassung von Langmuir- als auch BET-Gleichungen eine unbefriedigende Wiedergabe der gemessenen Isothermen ergeben, können die Daten mit dem bi-Langmuir Modell mit sehr kleinem Fehler beschrieben werden. Die Parameter der Anpassungen und das jeweilige Bestimmtheitsmaß sind in Tabelle A.5 und Tabelle A.6 im Anhang gegeben. Die Wiedergabe verbessert sich bei Verwenden des bi-BET Modells nicht, vielmehr konvergiert der BET-Parameter  $b_I$  gegen Null, wodurch das bi-BET Modell in das bi-Langmuir Modell übergeht (siehe Gleichung 113 in Abschnitt 3.6). Es wird also für die Adsorption unter diesen Bedingungen von der Bildung einer einfachen Adsorptionsschicht ausgegangen. Die Heterogenität der Oberfläche scheint jedoch für die nachfolgende Modellierung berücksichtigt werden zu müssen.

### 6.3.1 Adsorptionsenergieverteilungsfunktion

Die Analyse der Heterogenität der Adsorbensoberfläche wurde mithilfe des EM Algorithmus unter Annahme einer Langmuir Isotherme für die lokale Adsorption durchgeführt. Die berech-

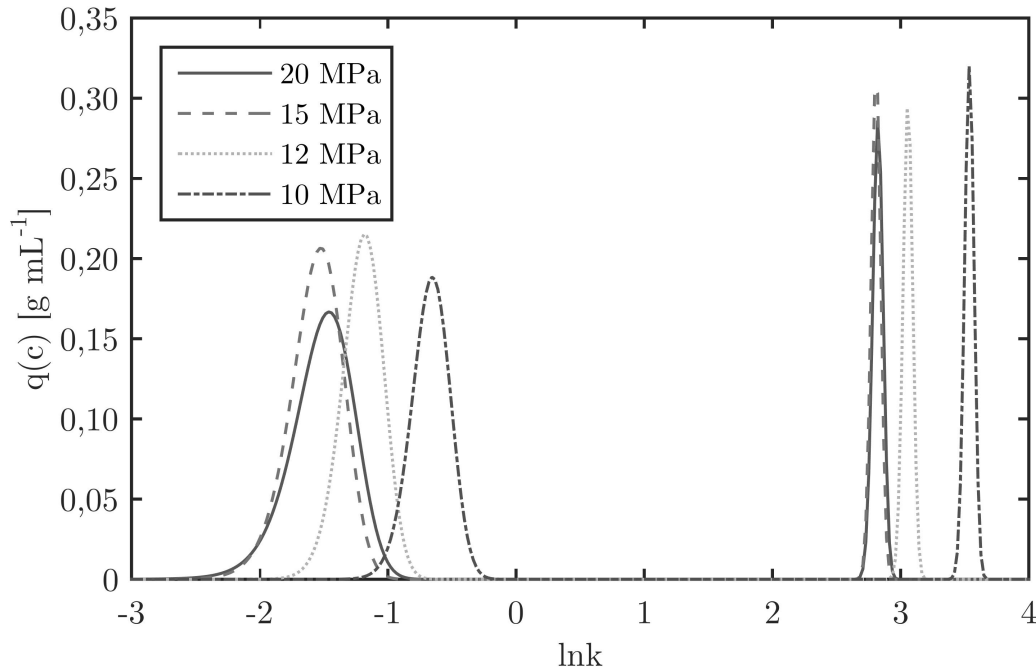


Abbildung 13: Adsorptionsenergieverteilungsfunktionen für die Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K und 10,1 MPa, 12,7 MPa, 15,1 MPa und 20,1 MPa.

neten Adsorptionsenergieverteilungsfunktionen sind graphisch in Abbildung 13 dargestellt. Für alle Isothermen wurden zwei deutlich abgegrenzte Peaks, also zwei energetisch unterschiedliche Adsorptionsstellen, gefunden. Die Verteilungsfunktionen konvergieren alle an den Rändern gegen Null, d.h. die Wahl der Grenzen war offensichtlich angemessen und die Wahl einer Langmuir Isotherme als lokales Adsorptionsmodell gerechtfertigt. Die Druckabhängigkeit der Adsorption geht aus den Verteilungsfunktion noch etwas deutlicher hervor als aus den geplotteten Daten. Während die Peak-Maxima für 20,1 MPa und 15,1 MPa nahezu aufeinander liegen, zeigt die Verteilung für 12,7 MPa bereits eine deutliche Verschiebung beider Peaks zu höheren Adsorptionsenergien, die für 10 MPa noch weiter zunimmt.

### 6.3.2 Modellierung mit PR-EoS/RAST/LF

Für die Modellierung der Daten mit dem PR-EoS/RAST Modell muss zunächst eine Adsorptionsisotherme gewählt werden. Da den Daten, wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, scheinbar keine Multilayeradsorption zugrunde liegt, die Adsorbensoberfläche jedoch energetisch heterogen ist, wurde die Langmuir-Freundlich-Isotherme (Gleichung 28 in Abschnitt 3.5.1) für die Modellierung gewählt. Wie von Sips [68] theoretisch gezeigt wurde, ist die Langmuir-Freundlich-Isotherme grundsätzlich in der Lage Adsorption an energetisch heterogene Oberflächen zu beschreiben. Die Heterogenität bezieht sich in diesem Fall auf eine exponentielle Verteilung der Adsorptionsenergie, was die hier berechneten bimodalen Verteilungsfunktionen nicht einschließt. Die Eignung der Isotherme muss also anhand der Modellierungsergebnisse kritisch diskutiert werden.

Zunächst wurde das Modell an jede Isotherme einzeln angepasst, also für isobare Verhältnisse. Dadurch soll die mit dem Modell bestmögliche Anpassung als Grundlage für die Diskussion der weiteren Modellierungsergebnisse geschaffen werden. Die Best-Fit Parameter der Anpassungen sind in Tabelle 4, oben, aufgeführt. Eine graphische Darstellung der Modellie-

Tabelle 4: Best-Fit Parameter für die Modellierung der druckabhängigen Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K und 10,1 MPa, 12,7 MPa, 15,1 MPa und 20,1 MPa mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell bei Anpassung an alle Drücke individuell oder simultan an alle Drücke.

Druck [MPa]	$n_1^0$ [ $\frac{\text{mmol}}{\text{mg}}$ ]	$n_{2,mono}$ [ $\frac{\text{mmol}}{\text{mg}}$ ]	$B/RT$ [-]	$f_2^*$ [ $10^x$ MPa]	$K$ [ $\text{MPa}^{-c}$ ]	$c$ [-]	ARD [%]
Anpassung an alle Drücke individuell							
10,1	71,52	0,0033	3,21	-9,76	0,297	0,585	7,8
12,7	71,52	0,0043	3,21	-9,76	0,177	0,541	7,5
15,1	71,52	0,0039	3,21	-9,76	0,196	0,584	7,0
20,1	71,52	0,0035	3,21	-9,76	0,235	0,605	6,5
Anpassung an alle Drücke simultan							
10,1	71,52	0,0037	3,21	-9,76	0,225	0,575	10,5
12,7	71,52	0,0037	3,21	-9,76	0,225	0,575	8,2
15,1	71,52	0,0037	3,21	-9,76	0,225	0,575	9,2
20,1	71,52	0,0037	3,21	-9,76	0,225	0,575	7,6
10,1-20,1	71,52	0,0037	3,21	-9,76	0,225	0,575	8,9

rungsergebnisse ist in Abbildung 14, links, gezeigt. Die Wiedergabe der experimentellen Daten ist innerhalb einer ARD zwischen 6,5% und 7,8% möglich. Im untersuchten Bereich scheint das gewählte Isothermenmodell den Adsorptionsmechanismus hinreichend genau abzubilden. Betrachtet man die Modellparameter fällt zunächst auf, dass sich die Parameter zwischen den gemessenen Drücken entweder nur wenig oder gar nicht voneinander unterscheiden. So bleiben die Monolayeradsorption des Kohlenstoffdioxid, der Margules-Parameter und die Referenzfugazität des Methanols für alle Drücke konstant. Dies spricht für eine physikalisch sinnvolle Bedeutung der Parameter. Der Margules-Parameter und die Referenzfugazität sind bestimmend für die thermodynamischen Eigenschaften des Systems und es ist zu erwarten, dass sie bei konstanter Temperatur unabhängig vom Druck sind. So zeigte sich zum Beispiel in der Arbeit von Xing et al. [51], dass die Referenzfugazität für die Adsorption von Artemisinin an Silikagel mit zunehmender Temperatur ebenfalls steigt, bei konstanter Temperatur aber unabhängig vom Druck ist. Die Monolayeradsorption des Kohlenstoffdioxids ist theoretisch nur von der spezifischen Oberfläche des Adsorbens abhängig und sollte daher auch konstant sein. Mit einem Wert von  $71,52 \text{ mmol mg}^{-1}$  ist sie allerdings unrealistisch hoch. Sie sollte sich von der Monolayeradsorption des Methanols nur ungefähr um den Faktor des Größenverhältnisses der Moleküle unterscheiden. Die Monolayeradsorption des Methanols variiert dagegen ohne erkennbaren Trend um einen Mittelwert von  $0,0038 \text{ mmol mg}^{-1}$ . Das gleiche Verhalten zeigen auch die Isothermenparameter  $c$  und  $K$ . Der Margules-Parameter  $B/RT$  ist positiv und deutlich größer als eins, was für ein stark reales Verhalten der adsorbierten Phase spricht, im Unterschied zu den kleinen Margules-Parametern bei der Adsorption von Ibuprofen und Benzoesäure an  $\text{AlO}(\text{OH})$ , die in Abschnitt 6.2 behandelt wurde.

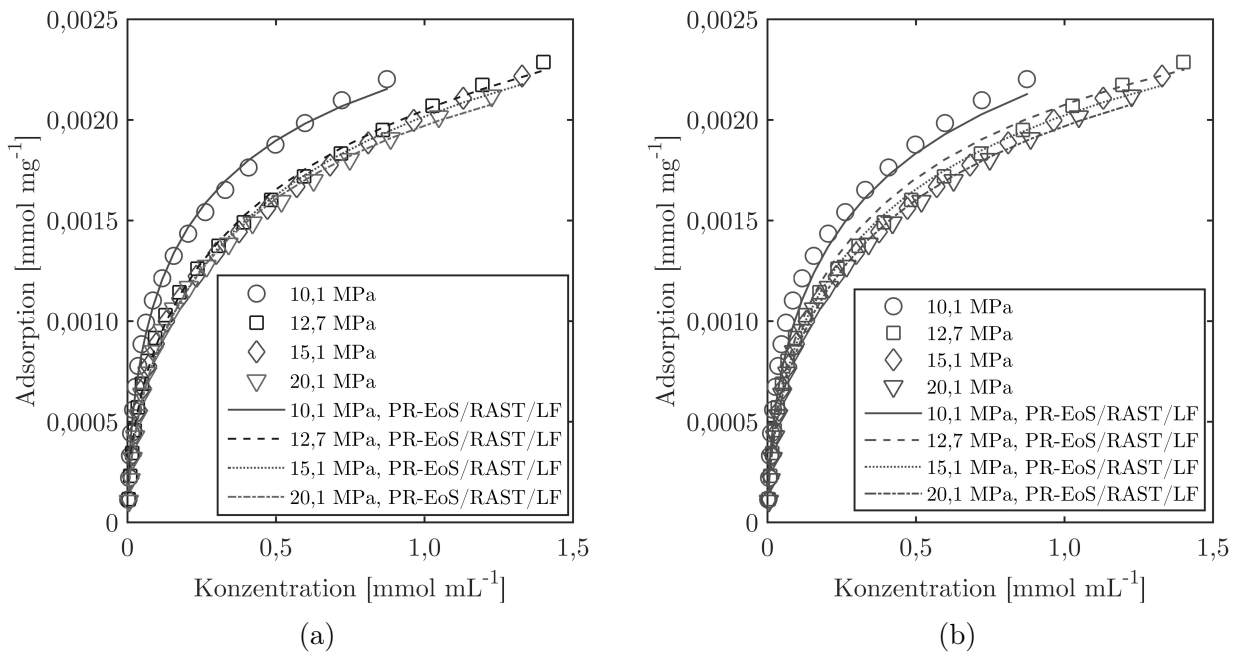


Abbildung 14: Modellierung der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K und 10,1 MPa, 12,7 MPa, 15,1 MPa und 20,1 MPa mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell bei (a) Individueller Anpassung an alle Drücke (b) Anpassung an alle Drücke simultan.

Nach der erfolgreichen Modellierung der einzelnen Isothermen wurden alle Drücke simultan für eine Anpassung der Modellparameter verwendet. Die Parameter sind mit den zugehörigen Modellfehlern in Tabelle 4, unten, aufgelistet. Im Vergleich zu den individuell angepassten Parametern ergeben sich nur geringfügige Änderungen. Der Modellfehler für alle Isothermen gemeinsam steigt von 7,2 % auf 8,9 %, wobei sich der Fehler für die jeweiligen Isothermen zwischen 7,6 % und 10,5 % bewegt. Sowohl der Margules-Parameter als auch die Referenzfugazität des Methanols bleiben konstant, was bedeutet, dass sich die Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften des Systems durch die Erweiterung auf einen ausgedehnten Druckbereich nicht ändert. Auch die Monolayeradsorption des Kohlenstoffdioxids bleibt konstant. Die Monolayeradsorption des Methanols, die bei individueller Anpassung leicht variierte, verändert sich etwa auf den Mittelwert der Werte bei individueller Anpassung. Berechnet man auf Grundlage des Molekülvolumens des Methanols [69] unter Annahme der dichtesten Flächenpackung (effektiver Flächenanteil für die Adsorption näherungsweise 0,785) die theoretische Monolayerbeladung des verwendeten Adsorbens, ergibt sich ein Wert von  $0,0039 \text{ mmol mg}^{-1}$ , was in Anbetracht der Ungewissheit des echten Moleküldurchmessers als identisch mit dem aus den experimentellen Daten gewonnenen Wert von  $0,0038 \text{ mmol mg}^{-1}$  angesehen werden kann. Dies spricht sowohl für die Verlässlichkeit der experimentellen Daten, als auch für die physikalisch korrekte Interpretierbarkeit der Modellparameter. Dies ist zwar, wie zuvor erwähnt, für die Monolayeradsorption des Kohlenstoffdioxids nicht der Fall, allerdings ist es hier nicht möglich ohne experimentelle Daten der tatsächlichen Kohlenstoffdioxidadsorption verlässliche Aussagen zu treffen. Außerdem existiert außer der Druckabhängigkeit der Methanoladsorption kein Kriterium für das Modell, die Kohlenstoffdioxidadsorption zu berechnen, was bei der großen Anzahl

an Freiheitsgraden des Modells zu den unrealistisch hohen Werten führen kann. Es ist durchaus möglich, dass das Modell durch Eingabe von Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsdaten die Methanoladsorption mit gleichbleibender Qualität wiedergeben könnte, bei gleichzeitig realistischerer Wiedergabe der Kohlenstoffdioxidadsorption.

### 6.3.3 Modellierung mit SAFT-VR und het-SAFT-VR

Für die Modellierung mit SAFT-VR wurde zunächst das ursprüngliche Modell verwendet. Als Anpassungsparameter wurden das Wand-Partikel Potential von Methanol  $\epsilon_{wp}$  und der Reichweitenparameter des Methanol in der adsorbierten Phase  $\lambda_{ads}$  gewählt. Für die Reichweitenparameter der Wand-Partikel-Wechselwirkungen wurde durchgehend ein Wert von  $\lambda_w=0,8165$  für Monolayeradsorption [24, 70] gewählt. Weiterhin wurden die Reinstoffparameter, wie in Tabelle 2 auf Seite 48 angegeben, verwendet. Die Anpassung wurde zunächst isothermenweise für jeden Druck separat durchgeführt, um die Möglichkeit des Modells zu prüfen, den Verlauf der Daten abzubilden. Die dafür bestimmten Best-Fit-Parameter sind in Tabelle 5 angegeben. Anhand der

Tabelle 5: Best-Fit Parameter für die Modellierung der druckabhängigen Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K mit der original SAFT-VR

Druck [MPa]	$\lambda_{ads}$ [-]	$\epsilon_{wp}/\epsilon$ [-]	ARD [%]
10,1	1,055	4,93	48,3
12,7	1,055	4,78	43,9
15,1	1,054	4,72	40,8
20,1	1,053	4,78	42,2

großen Modellfehler zwischen 40,8 % und 48,3 % ist ersichtlich, dass das Modell in dieser Form nicht für die Beschreibung des vorliegenden Stoffsystems unter den gegebenen experimentellen Bedingungen geeignet ist. Eine Ausweitung der anpassbaren Parameter brachte in diesem Fall keine nennenswerte Verbesserung der Modellgüte, weshalb stattdessen das bestehende Modell für die Adsorption an heterogene Oberflächen modifiziert wurde. Die eingeführten Anpassungen sind in Abschnitt 5.12.2 ausführlich beschrieben. Die Zahl der anpassbaren Parameter wird dadurch auf vier erhöht. Wie zuvor wird  $\lambda_{ads}$  zur Anpassung freigegeben, sowie nun die Wechselwirkungspotentialparameter für Methanol für zwei Adsorptionsstellen  $\epsilon_{wp}^{(1)}$  und  $\epsilon_{wp}^{(2)}$ . Für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid wird weiterhin von einer Adsorptionsstelle ausgegangen, was aufgrund der unpolaren Natur des Kohlenstoffdioxids und des polaren Adsorbens angemessen scheint. Als vierter freier Parameter wird der Flächenbruch  $s^{(1)}$  der Adsorptionsstelle (1) eingesetzt. Dies ist notwendig, da nicht von einer equimolaren Verteilung der Adsorptionsstellen auf der Adsorbensoberfläche ausgegangen werden kann. Als Adsorptionsstelle (1) wird diejenige mit der größeren Potentialtiefe definiert.

Zunächst wurde für den direkten Vergleich mit dem homogenen Modell eine individuelle Anpassung der Parameter an jede Isotherme durchgeführt. Die Parameter befinden sich in Tabelle 6. Die Modellfehler sind im Vergleich zum homogenen Modell stark gesunken und nehmen nun Werte zwischen 1,0 % und 2,4 % an. Um die Verbesserung der Beschreibung der Daten

Tabelle 6: Best-Fit Parameter für die Modellierung der druckabhängigen Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K mit der heterogenen SAFT-VR

Druck [MPa]	$\lambda_{ads}$ [-]	$\epsilon_{wp}^{(1)}/\epsilon$ [-]	$\epsilon_{wp}^{(2)}/\epsilon$ [-]	$s^{(1)}$ [-]	ARD [%]
individueller Fit					
10,1	1,078	6,47	4,05	0,141	2,4
12,7	1,073	6,35	4,34	0,127	1,3
15,1	1,069	6,22	4,31	0,123	1,2
20,1	1,077	6,25	4,30	0,125	1,0
gemeinsamer Fit					
10,1	1,053	6,36	4,36	0,138	19,1
12,7	1,053	6,36	4,36	0,138	2,4
15,1	1,053	6,36	4,36	0,138	15,1
20,1	1,053	6,36	4,36	0,138	8,4
10,1-20,1	1,053	6,36	4,36	0,138	11,3
gemeinsamer Fit $\lambda_{ads}$ variabel					
10,1	1,193	6,15	4,17	0,126	4,9
12,7	1,132	6,15	4,17	0,126	2,1
15,1	1,101	6,15	4,17	0,126	3,9
20,1	1,113	6,15	4,17	0,126	2,0
10,1 - 20,1	-	6,15	4,17	0,126	3,2

zu verdeutlichen, wurde das homogene Modell dem heterogenen in Abbildung 15 vergleichend gegenübergestellt. Die Werte der Potentialtiefe der Adsorptionsstelle (2) liegen sehr nah an den Werten, die mit dem homogenen Modell bestimmt wurden, während die Potentialtiefen der anderen Adsorptionsstelle etwa 50 % höher liegen. Den berechneten Flächenbrüchen zufolge variiert der Anteil der höherenergetischen Adsorptionsstellen auf der Oberfläche des Adsorbens zwischen 12,3 % und 14,1 %.

Der Wand-Wechselwirkungsparameter ist für kleine bulk-Dichten in erster Näherung gleich der Adsorptionsenergie, wie der Arbeit von Trejos [23, S. 95] entnommen werden kann. Die Adsorptionsenergie der Bindungsstelle (1) entspricht damit dem höheren Potentialparameter des Methanols. Dieser ändert sich mit dem Druck nur wenig und bewegt sich zwischen Werten von  $21,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 15,7 MPa und  $21,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 10,1 MPa. Dies deckt sich ausgezeichnet mit dem Literaturwert für die Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  von  $20,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [71]. Aufgrund der hohen Anzahl an Hydroxylgruppen auf unmodifiziertem Silikagel für die Chromatographie und der Hydroxylgruppe des Methanols erscheint es realistisch diese Bindungsenergie im Modell wiederzufinden. Die Energie der zweiten Bindungsstelle nimmt Werte an von  $13,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 10,1 MPa bis  $14,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 12,7 MPa. Die mittlere Differenz der Bindungsstellen beträgt  $7,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Während die absoluten Adsorptionsenergien aus der Adsorptionsenergieverteilungsfunktion nicht berechnet werden können, kann dennoch die Differenz mit der Gleichung [72]

$$\epsilon^{(2)} - \epsilon^{(1)} = RT \ln \left( \frac{k^{(2)}}{k^{(1)}} \right) \quad (135)$$



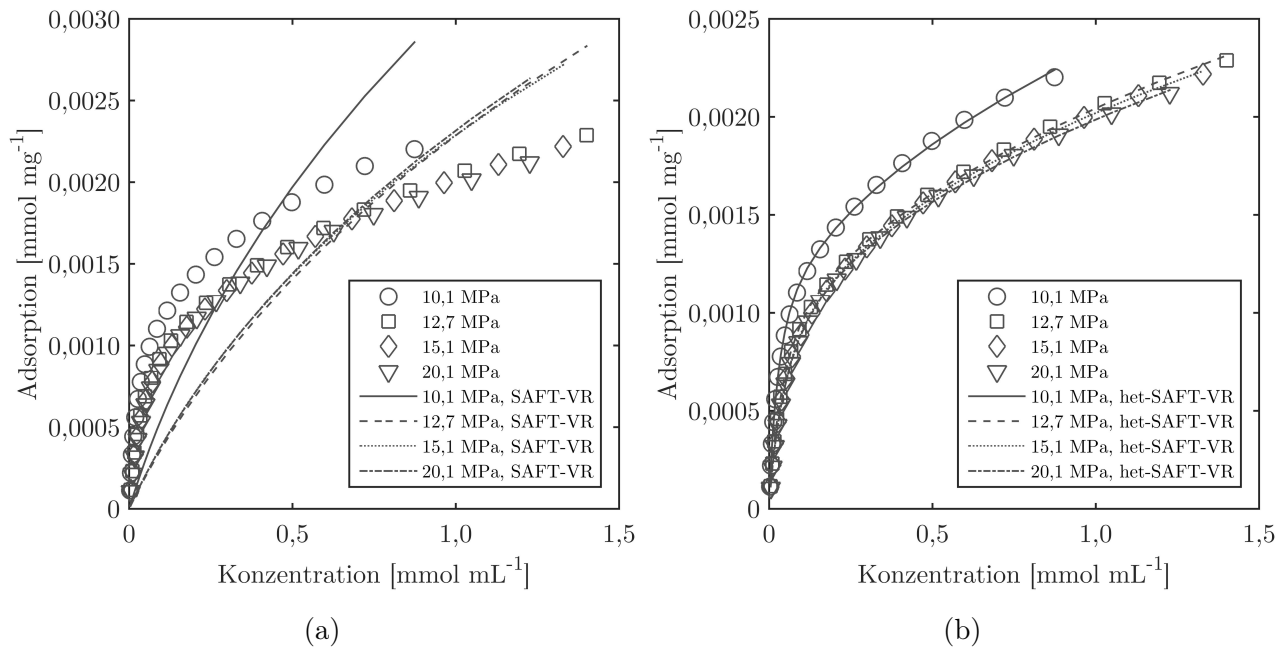


Abbildung 15: Modellierung der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K und 10,1 MPa, 12,7 MPa, 15,1 MPa und 20,1 MPa (a) homogene SAFT-VR (b) heterogene SAFT-VR

berechnet werden kann, wobei  $k^{(i)}$  der Langmuir Parameter ist (siehe Gleichung 112). Als Wert für  $k^{(i)}$  wird der entsprechende Wert des jeweiligen Peak-Maximums in der Verteilungsfunktion verwendet. Damit ergibt sich für die Differenzen der Adsorptionsenergien ein mittlerer Wert von  $10,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , der mit dem Wert aus SAFT-VR von  $7 \text{ kJ mol}^{-1}$  vergleichbar ist. Beide Werte lassen darauf schließen, dass auch die Wechselwirkung mit Adsorptionsstelle (2) polarer Natur ist, wenn auch schwächer als mit Adsorptionsstelle (1). Die Bindungsenergie von unpolaren Wechselwirkungen liegt noch deutlich niedriger. Die Energie der van-der-Waals Wechselwirkung zum Beispiel beträgt nur etwa  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  [73].

Als nächster Schritte wurde eine Anpassung der Modellparameter an alle Isothermen simultan durchgeführt, um zu prüfen, inwieweit das heterogene SAFT-VR Modell die Druckabhängigkeit der Adsorption mit einem Satz Parameter beschreiben kann. Die Ergebnisse der Parameteroptimierung sind in Abbildung 16 graphisch dargestellt. Gegenüber der individuellen Anpassung steigt der Modellfehler sehr deutlich auf 11,3% für alle Isothermen zusammen. Zudem gibt es große Unterschiede in der Wiedergabe der Daten zwischen den Isothermen. So variiert der Fehler zwischen 2,4% und 19,1% bei 12,7 MPa bzw. 10,1 MPa und die Druckabhängigkeit wird qualitativ nicht korrekt wiedergegeben. Obwohl das Modell also, wie durch die individuelle Anpassung gezeigt, den Mechanismus der Adsorption offensichtlich gut abbilden kann, scheint ein Effekt vernachlässigt zu sein, der für die Druckabhängigkeit der Adsorption verantwortlich ist.

Eine deutliche Verbesserung der Wiedergabe der Druckabhängigkeit wird erreicht, wenn der Reichweitenparameter des Methanols in der adsorbierten Phase  $\lambda_{ads}$  zur individuellen Anpassung an die jeweilige Isotherme freigegeben wird, während alle anderen Parameter mit dem Druck konstant gehalten werden. Dadurch sinkt der Modellfehler für alle Isothermen wieder

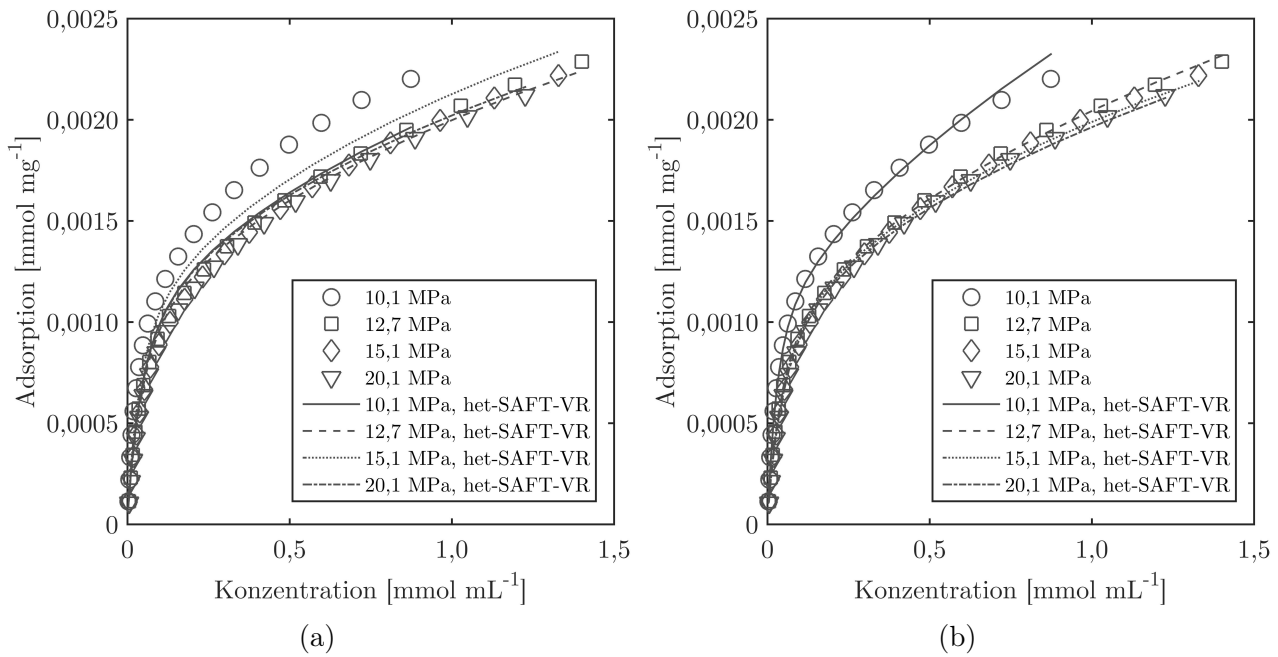


Abbildung 16: Modellierung der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K und 10,1 MPa, 12,7 MPa, 15,1 MPa und 20,1 MPa mit der heterogenen SAFT-VR: (a) Fit aller Isothermen simultan mit einem Parametersatz (b) Fit aller Isothermen simultan mit individuellem Fit von  $\lambda_{ads}$  für jede Isotherme

auf 3,2% und die individuellen Fehler der Isothermen sind weniger breit gestreut zwischen 2,0% und 4,9%. Ein Plot des Modells gegen die experimentellen Daten ist vergleichend zur Anpassung mit konstantem  $\lambda_{ads}$  in Abbildung 16 gezeigt. Die Druckabhängigkeit wird nun qualitativ korrekt und quantitativ mit kleinem Fehler abgebildet. Lediglich für die 10,1 MPa Isotherme weicht das Modell im oberen Konzentrationsbereich offensichtlich systematisch nach oben ab. Durch die Freigabe von  $\lambda_{ads}$  lässt sich also die Druckabhängigkeit im Modell besser beschreiben, wobei jedoch eine theoretische Begründung fehlt. Die systematische Abweichung in der 10,1 MPa Isotherme ist weiterhin ein Indiz, dass ein wichtiger Effekt im Modell nicht berücksichtigt wird.

### 6.3.4 Diskussion der Modelle

Vergleicht man die beiden angewendeten Modelle in diesem Abschnitt, zeigen sich deutliche Unterschiede. Betrachtet man zunächst die individuelle Anpassung der jeweiligen Modellparameter bei konstantem Druck, zeigt sich, dass das heterogene SAFT-VR die Isothermen mit wesentlich geringerem Modellfehler beschreibt. Dabei ist hervorzuheben, dass für SAFT-VR nur vier Parameter zur Anpassung freigegeben wurden, während das PR-EoS/RAST/LF-Modell sechs Parameter benötigt. Darüber hinaus konnten aus den individuellen Fits Adsorptionsenergien berechnet werden, die sehr gut zu den erwarteten Werten passen, was die physikalische Bedeutung der Modellparameter untermauert. Für das PR-EoS/RAST/LF-Modell wurde eine sehr gute Übereinstimmung der Monolayeradsorption aus geometrischen Überlegungen und der aus dem Modell bestimmten gefunden. Jedoch ist hier die Monolayeradsorption des Kohlenstoffdi-

oxids unrealistisch hoch, was die physikalische Bedeutsamkeit der Parameter wieder in Frage stellt. Die Kombination aus geringerer Anzahl an anpassbaren Parametern und geringerem Modellfehler mit SAFT-VR spricht für eine Beschreibung der Daten, die näher an der Realität des Systems liegt.

Weiteren Aufschluss über die Unterschiede der Modelle gibt eine Auswertung der Residuen, die in Abbildung 17 gegenübergestellt sind. Die Residuen beider Modelle sind offensichtlich

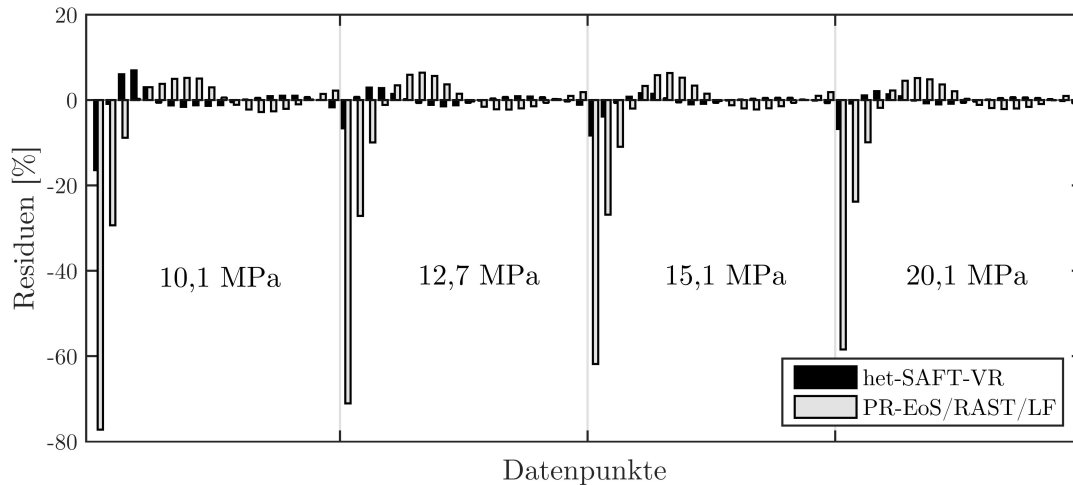


Abbildung 17: Vergleich der normierten Residuen der Modellierung der Adsorption von Methanol an Silika bei 10,1 MPa, 12,7 MPa, 15,1 MPa und 20,1 MPa und 308 K mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell und der heterogenen SAFT-VR jeweils mit individueller Anpassung an jede Isotherme einzeln

nicht zufällig verteilt, sondern zeigen systematische Abweichungen. Jedoch sind die Residuen des PR-EoS/RAST/LF-Modell vom Betrag deutlich größer. Besonders auffällig ist die große Abweichung des Modells für die ersten drei Datenpunkte, also bei Werten mit sehr kleiner Methanolkonzentration in der bulk-Phase. In diesem Bereich dominiert die Adsorption an die Adsorptionsstelle mit höherer Energie, während bei höheren Konzentrationen eine Überlagerung der beiden Adsorptionsstellen vorliegt. Die mangelnde Fähigkeit des Modells diesen Bereich abzubilden, kann auf die unimodale Adsorptionsenergieverteilung, die der Langmuir-Freundlich-Isotherme zugrunde liegt, zurückgeführt werden. Die Adsorptionsenergie wird zwischen den Adsorptionsstellen gemittelt wiedergegeben, wodurch das Modell in einem Bereich, in dem eine Adsorptionsstelle dominiert, versagt. Dieser Bereich ist jedoch besonders wichtig, wenn die Berechnung der Anfangssteigung der Isotherme von Bedeutung ist, zum Beispiel zur Vorhersage von Retentionsfaktoren in der Chromatographie.

Es ist offensichtlich, dass die Wiedergabe der Daten durch das PR-EoS/RAST/LF-Modell stark von der Wahl der Adsorptionsisotherme abhängt. Durch eine Isotherme, die in der Lage ist, bimodale Adsorptionsenergieverteilungen zu beschreiben, könnte vermutlich eine Verbesserung des Modellfehlers erreicht werden. Dies ist jedoch nicht nur mit erheblichem Aufwand durch die Anpassung des Quellcodes verbunden, sondern hätte auch eine weitere Steigerung der Anzahl der Modellparameter und damit der Freiheitsgrade der Parameteroptimierung zur Folge. Mit SAFT-VR entfällt die Wahl einer Isothermengleichung vollständig. Weiterhin kann die Zahl der

Adsorptionsstellen beliebig und ohne großen Aufwand festgelegt werden, was auf Grundlage einer Analyse der Adsorptionsenergieverteilung mit dem EM-Algorithmus erfolgen kann oder durch simples Ausprobieren, welche Anzahl an Adsorptionsstellen zufriedenstellende Ergebnisse erzielt.

Bei der Darstellung der Druckabhängigkeit der Daten ergeben sich ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den Modellen. Die ARD bei Anpassung mit SAFT-VR beträgt dabei 11,3% gegenüber dem PR-EoS/RAST/LF mit 8,9%. Aus den Modellfehlern lässt sich jedoch kein Schluss auf die qualitative Darstellung ziehen. Mit vier Anpassungsparametern ist SAFT-VR nicht in der Lage, die Druckabhängigkeit qualitativ korrekt zu beschreiben. Mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell ist dies mit den genannten sechs Parametern möglich.

## 6.4 Säulensegmentexperimente

Nachdem die Modelle erfolgreich an den Adsorptionsgleichgewichten von Methanol an Silikagel bei 308 K getestet beziehungsweise erweitert wurden, sollte in einem nächsten Schritt ein weiterer Datensatz erzeugt werden der ein komplexeres Adsorptionsverhalten sowie eine stärkere Druckabhängigkeit zeigt. Bei Betrachtung des Phasenverhaltens des Kohlenstoffdioxid-Methanol-Systems zeigt sich, dass bei Temperaturen von 323 K und darunter, Kohlenstoffdioxid und Methanol bei Drücken oberhalb von 10 MPa vollständig mischbar sind [74]. Anders ausgedrückt ist die Löslichkeit von Methanol oberhalb von 10 MPa nicht druckabhängig. Bei höheren Temperaturen ergibt sich jedoch eine Mischungslücke für Drücke oberhalb 10 MPa, die Löslichkeit wird also druckabhängig. Da die Löslichkeit des Adsorptivs in der bulk-Phase das Adsorptionsverhalten beeinflusst, sollte somit bei höheren Temperaturen auch eine Druckabhängigkeit der Adsorption zu beobachten sein. Gleichzeitig wurde der Versuchsansatz der Säulensegmente, wie in Abschnitt 5.11 beschrieben, eingeführt.

### 6.4.1 Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K

Die Messung der Adsorption von Methanol an 2  $\mu\text{m}$  MultoHigh U-Si unmodifizierten Silikagelpartikeln wurde bei einer Temperatur von 348 K und einem Massenstrom von reinem Kohlenstoffdioxid von  $1,3 \text{ g min}^{-1}$  durchgeführt. Dabei stellte sich in der Säule mit den Dimensionen  $250 \times 4,6 \text{ mm}$  bei einem Säulenhinterdruck von 10,0 MPa ein Vordruck von 13,4 MPa ein. Das aus diesen Bedingungen berechnete Druckprofil gibt die experimentell gemessenen Druckverluste in der Säule der Dimension  $50 \times 4,6 \text{ mm}$  innerhalb von  $\pm 0,1 \text{ MPa}$  wieder, was innerhalb der Messgenauigkeit der Druckabnehmer liegt. Die experimentellen Werte des Säulenhinterdrucks der kurzen Säule im Vergleich zu dem berechneten Druckprofil sind in Abbildung 18 dargestellt. Für die Adsorptionsmessung wurden zehn Konzentrationsplateaus mit Massenanteilen von 0,01% bis 5% in die Säule injiziert, wie in Abschnitt 5.11 beschrieben.

Wie die experimentellen Daten der Adsorptionsgleichgewichte in Abbildung 19 zeigen, ist eine deutliche Druckabhängigkeit messbar. Während im niedrigen Konzentrationsbereich unterhalb eines Massenanteils von 1% noch alle Isothermen praktisch aufeinander liegen, kommt es darüber zu einer Aufspaltung des Adsorptionsverhaltens. Wie im Fall der Adsorption von

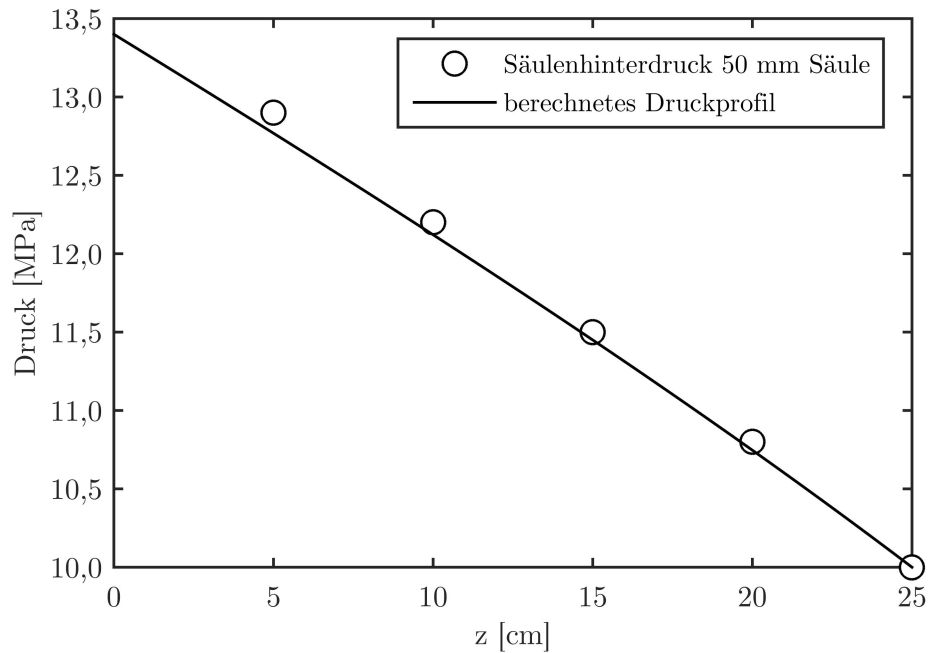


Abbildung 18: Berechnetes Druckprofil in einer 250 mm MultoHigh U-Si Säule mit 2 µm Partikeldurchmesser gegenüber den gemessenen Säulenhinterdrücken mit einer 50 mm MultoHigh U-Si Säule bei 1,3 g min<sup>-1</sup> Kohlenstoffdioxid und 348 K.

Ibuprofen und Benzoesäure an Nanopartikel nimmt die Adsorption mit abnehmendem Druck zu und die Adsorption scheint nicht in eine Sättigung zu laufen, was wiederum auf die Bildung von Multilayern hinweist. Es zeigt sich ähnlich zur Feststoffadsorption ein steiler Anstieg der Isothermen, vermutlich aufgrund von Wasserstoffbrückenbildung zwischen der Hydroxylgruppe des Alkohols und den freien Hydroxylgruppen der Silikagel-Oberfläche. Ebenso lässt sich ein steilerer Verlauf der Isothermen im Bereich zwischen 1 % und 5 % Methanolanteil beobachten, je niedriger der Druck und damit die Löslichkeit ist.

#### 6.4.2 Konsistenz der experimentellen Daten

Zur Beurteilung der Konsistenz der experimentellen Daten, kann die Summe der Adsorption der Segmente herangezogen werden. In Abbildung 20 sind die Ergebnisse eines Vorexperimentes mit 2-Propanol an C18-modifiziertes Silikagel und des Experimentes mit Methanol an unmodifiziertes Silikagel vergleichend gegenübergestellt.

Für die Adsorption von 2-Propanol an C18-Silikagel ist eine sehr gute Übereinstimmung der Summe der Segmente und der Adsorption in der langen Säule zu erkennen. Dies zeigt, dass der Ansatz funktioniert und die Summe auf die vorgeschlagene Weise gebildet werden kann. Dazu ist es notwendig, dass die entscheidenden Charakteristika der verwendeten Säulen identisch sind. Vor allem gleiche Porosität - und damit verknüpft auch die gleiche Menge Adsorbens pro Längeneinheit. Außerdem muss die bestimmte Totzeit für die jeweilige Messung korrekt sein, um konsistente Ergebnisse zu erzielen.

Im Falle der Adsorption von Methanol an unmodifiziertes Silika ist die Abweichung der Summe der Segmente von den Ergebnissen der langen Säule größer, als im Fall des C18-Silikagels.

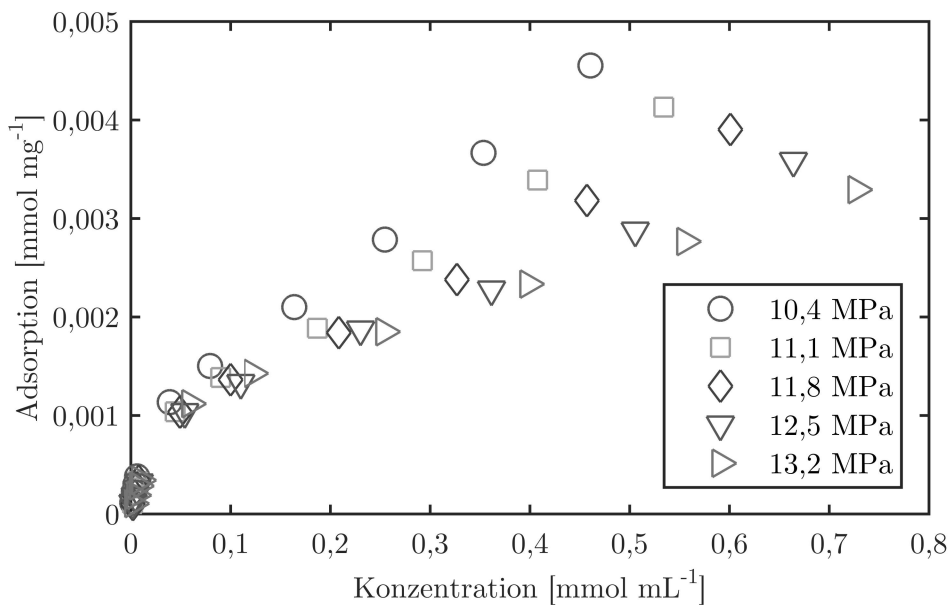
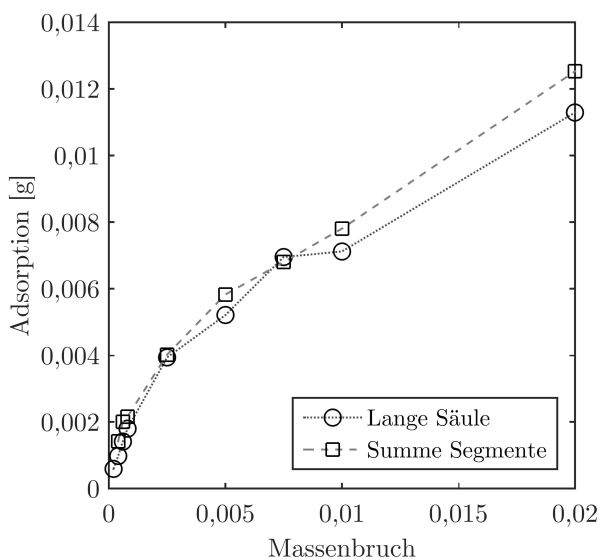
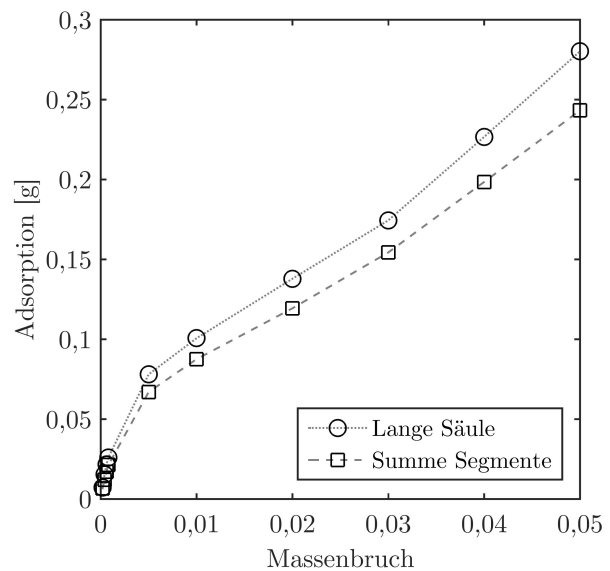


Abbildung 19: Experimentelle Daten der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K und Drücken zwischen 10 MPa und 13,4 MPa.



(a)



(b)

Abbildung 20: Vergleich der Adsorption aus der Summe der Segmente mit der Adsorption gemessen mit einer langen Säule. (a) Adsorption von 2-Propanol an C18-Silikagel bei 308 K (b) Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K. Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen als visuelle Hilfe.

Die Werte der Summe verlaufen systematisch unterhalb der Werte, die mit der langen Säule bestimmt wurden. Diese systematische Abweichung lässt vermutlich auf Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Totzeiten schließen. Da die Messungen mit Methanol bei einer Temperatur von 348 K durchgeführt wurden, ist zum einen die Änderung der Dichte des Kohlenstoffdioxids im Ofen im Vergleich zur Dichte in der Pumpe größer, zum anderen ist auch die relative Änderung der Dichte zwischen Säuleneingang und Säulenausgang der langen Säule deutlich größer, wodurch die Segmentexperimente bei sehr unterschiedlichen Volumenströmen durchgeführt werden mussten. Der Eingangs-Volumenstrom der langen Säule betrug  $3,5 \text{ ml min}^{-1}$  und stieg zum Säulenausgang aufgrund der Dichteänderung auf  $5,0 \text{ ml min}^{-1}$  an, was zu einem höheren Fehler bei der Bestimmung der Totzeit für jedes Experiment führen kann. Der durchschnittliche relative Fehler beträgt 14,5 %, wenn die Daten der langen Säule als die wahren angenommen werden. Dieser Wert relativiert sich, wenn man bedenkt, dass um einen systematischen Fehler dieser Größe zu erzeugen, nur ein Fehler von 2,9 % pro Segment nötig ist, wenn man davon ausgeht, dass der Fehler in allen Segmenten gleich ist.

### 6.4.3 Adsorptionsenergieverteilungsfunktion

Um geeignete Modellierungsansätze zu finden, wurde zunächst die Adsorptionsenergieverteilungsfunktion (AED) der experimentellen Daten untersucht, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben. Bei Verwendung der Langmuir-Isotherme als lokales Adsorptionsmodell konnten die Daten nur unzureichend beschrieben werden. Die AED zeigt einen Peak, divergiert jedoch am unteren Rand des gewählten Adsorptionsenergieintervalls, unabhängig vom gewählten minimalen Isothermenparameter  $k$ . Dies lässt darauf schließen, dass das lokale Isothermenmodell für die vorliegenden Daten ungeeignet ist. Daher wurde eine lokale BET-Isotherme gewählt, wie sie bereits von Vajda und Guiochon [31] für ähnliche Daten eingesetzt wurde. Die damit berechnete Adsorptionsenergieverteilung ist in Abbildung 21 für jedes Segment dargestellt. Für alle Segmente konnten zwei deutlich ausgeprägte Peaks festgestellt werden, während die AED an den Rändern gegen Null strebt, was für eine geeignete Wahl der Grenzen für den Isothermenparameter  $k_{BET}$  spricht. Die Adsorptionsenergie beider Adsorptionsstellen nimmt mit zunehmendem Druck ab. Betrachtet man beide Adsorptionsstellen für sich, kann man erkennen, dass die Peaks der energetisch niedrigeren Adsorptionsstelle über etwas mehr als zwei Größenordnungen verteilt sind. Weiterhin werden die Peaks mit abnehmendem Druck schmaler. Die Peaks der energetisch höheren Adsorptionsstelle dagegen sind für alle Drücke sehr schmal und liegen alle etwa innerhalb einer Größenordnung. Dies spiegelt wider, dass das Adsorptionsverhalten bei unterschiedlichen Drücken vor allem im höheren Konzentrationsbereich unterschiedlich ist. Im niedrigen Konzentrationsbereich, wo die Adsorption an hochenergetische Adsorptionsstellen dominiert, verlaufen die Isothermen fast identisch. Hier sind in diesem Fall die polaren Wechselwirkungen, vor allem Wasserstoffbrücken, ausschlaggebend. Im höheren Konzentrationsbereich, wo sich die Isothermen der Segmente deutlich unterscheiden, werden auch Adsorptionsstellen mit niedrigerem Energieniveau besetzt. Dies sind Adsorptionsstellen auf dem ersten und den weiteren Adsorptionslayern, also die Bildung von Multilayern, die bereits im einfachen BET

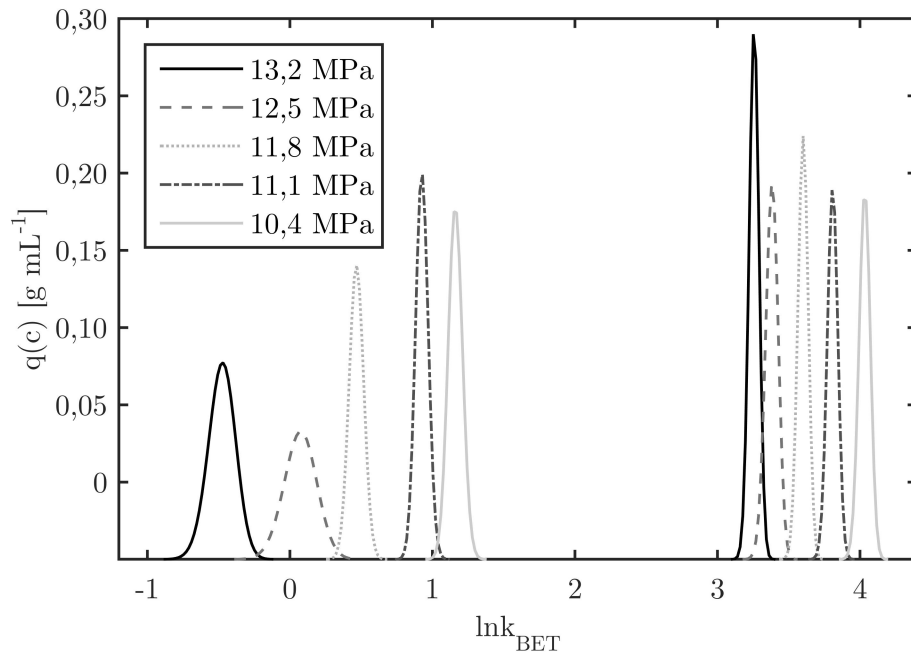


Abbildung 21: Adsorptionsenergieverteilungsfunktionen für die Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K und mittleren Drücken von 10,4 MPa, 11,1 MPa, 11,8 MPa, 12,5 MPa und 13,2 MPa.

Modell berücksichtigt wird. Weiterhin spielen bei hoher Adsorptivkonzentration auch unpolare Wechselwirkungen eine Rolle, die sich im niedriger energetischen Peak der jeweiligen AED wiederfinden und offensichtlich stärker vom Druck, bzw. der Dichte der bulk-Phase beeinflusst werden. Diese Beobachtungen zeigen die Anforderungen an ein thermodynamisches Modell auf, die erfüllt werden müssen, um der Realität der Adsorption gerecht zu werden. Zum einen muss die Realität der beteiligten Phasen beschrieben werden, zum anderen müssen eventuelle energetische Heterogenitäten der Oberfläche in Betracht gezogen werden. Weiterhin gilt es Multilayeradsorption korrekt zu beschreiben, die in ihrer Natur der Adsorption an einer heterogenen Oberfläche ähnelt, da die adsorbierte Phase im Grunde weitere Adsorptionsstellen zu bestehenden Oberfläche bietet, die sich jedoch energetisch von dieser unterscheiden. Im Folgenden wird die Eignung der ausgewählten Modelle die genannten Kriterien zu erfüllen, anhand der vorliegenden experimentellen Daten diskutiert.

#### 6.4.4 Modellierung mit PR-EoS/RAST/BET

Als eines von zwei Modellen kam das PR-EoS/RAST/BET-Modell, wie in Abschnitt 3.5.1 beschrieben zum Einsatz. Das Modell wurde zunächst von Wu et al. [10] entwickelt, um die Adsorption des flüchtigen Toluols an Aktivkohle zu modellieren, wobei es sich sowohl um ein unpolare Adsorbens als auch ein unpolares Adsorptiv handelt. Das Modell wurde auch von Xing et al. [51] erfolgreich eingesetzt, um die Adsorption von Artemisinin, einem eher unpolaren pharmazeutischen Wirkstoff, an Silikagel zu modellieren. Für die Modellierung der Adsorption eines flüchtigen, polaren, organischen Lösemittels wurden noch keine Ergebnisse publiziert. Wie in Abbildung 22 zu sehen ist, können die experimentellen Daten gut mit dem Modell beschrieben



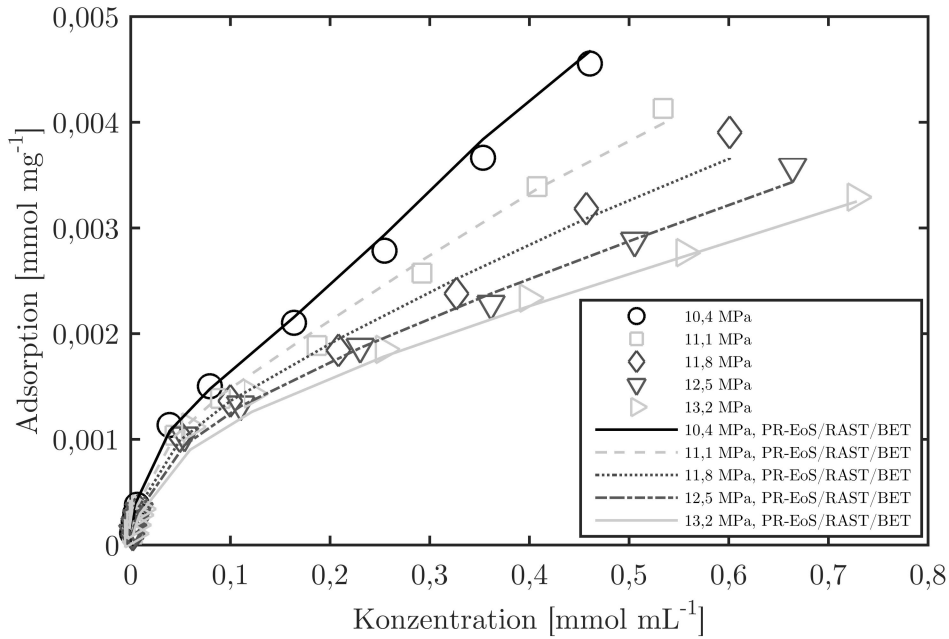


Abbildung 22: Modellierung der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell unter Verwendung eines Parametersatzes für alle Drücke.

werden. Der durchschnittliche relative Fehler beträgt dabei für alle Segmente zusammen 8,6 %. Die bestimmten Modellparameter sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Druckabhängigkeit

Tabelle 7: Best-Fit Parameter für die Modellierung der druckabhängigen Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K und 10,4 MPa, 11,1 MPa, 11,8 MPa, 12,5 MPa und 13,2 MPa mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell bei Anpassung an alle Drücke simultan.

Segment	$p$ [MPa]	$n_1^0$ [ $\frac{\text{mmol}}{\text{mg}}$ ]	$n_{2,mono}$ [ $\frac{\text{mmol}}{\text{mg}}$ ]	$B/RT$ [-]	$f_2^*$ [MPa]	$\alpha$ [-]	$f_{2,max}^0$ [MPa]	ARD [%]
1	13,2	0,0035	0,0491	0,385	0,0229	30,3	0,208	9,0
2	12,5	0,0035	0,0491	0,385	0,0229	30,3	0,208	3,5
3	11,8	0,0035	0,0491	0,385	0,0229	30,3	0,208	8,2
4	11,1	0,0035	0,0491	0,385	0,0229	30,3	0,208	10,9
5	10,4	0,0035	0,0491	0,385	0,0229	30,3	0,208	11,1
1 bis 5	10,0 bis 13,4	0,0035	0,0491	0,385	0,0229	30,3	0,208	8,6

der Adsorption kann mit nur einem Satz von Parametern wiedergegeben werden. Auffällige Abweichungen des Modells von den Daten können vor allem im niedrigen Konzentrationsbereich beobachtet werden, wie sich anhand der normierten Residuen in Abbildung 23 erkennen lässt. Während die Isothermen der experimentellen Daten erst bei etwa  $0,1 \text{ kmol/m}^3$ , also ab dem fünften Datenpunkt der jeweiligen Isotherme, einen deutlich unterschiedlichen Verlauf zeigen, laufen die berechneten Isothermen schon früher auseinander und geben die Daten in diesem Bereich somit schlechter wieder. Scheinbar systematische Abweichungen zeigen sich auch bei den jeweils letzten Datenpunkten der Segment-Isothermen, wo das Modell für die Segmente 2-4 die Daten zu niedrig wiedergibt.

Vergleicht man die Wiedergabe der Isothermen über den gesamten Druckbereich fällt auf, dass die Residuen einem klaren Trend folgen, wobei die Residuen für Segment 1 ausschließlich positiv

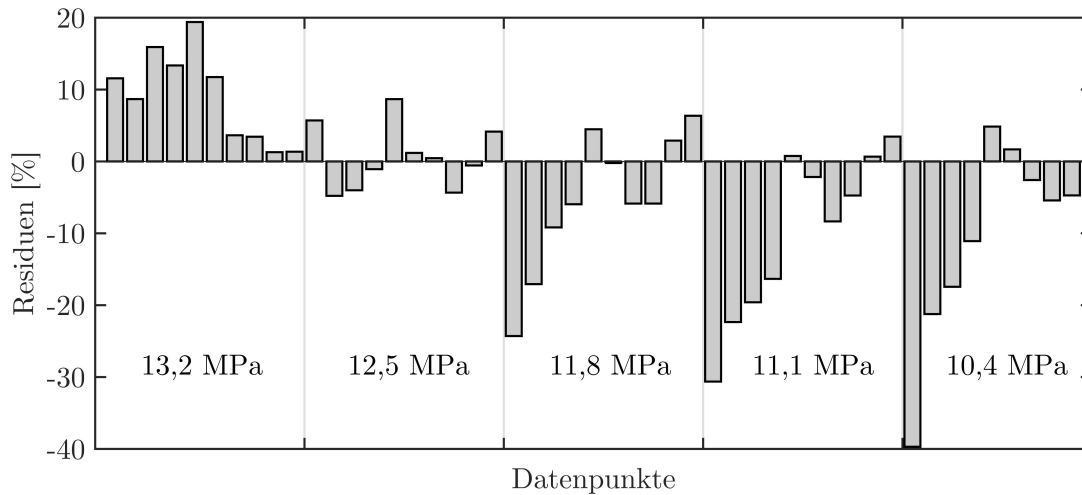


Abbildung 23: Normierte Residuen der Modellierung der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K und mittleren Drücken von 10,4 MPa, 11,1 MPa, 11,8 MPa, 12,5 MPa und 13,2 MPa mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell.

sind, ergibt sich für Segment 2 eine gleichmäßige Verteilung der Residuen um den Mittelwert, ab Segment 3 sind die Residuen überwiegend negativ und bleiben für Segment 4 und 5 weitgehend negativ und werden betragsmäßig im Mittel größer. Eine Abweichung der Residuen deutet im Allgemeinen auf einen systematischen Modellfehler hin, der aufgrund des Trends über die Segmente in diesem Fall die Wiedergabe der Druckabhängigkeit betrifft.

Die Kohlenstoffdioxid-Beladung  $n_1^0$  liegt mit einem Wert von  $0,0035 \text{ mmol mg}^{-1}$  in der Größenordnung des Wertes aus der Modellierung von Benzoesäure an die  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Hohlkugeln mit  $0,007 \text{ mmol mg}^{-1}$ , was aufgrund der vergleichbaren spezifischen Oberflächen von  $291 \text{ m}^2/\text{g}$  der  $2 \mu\text{m}$  MultoHigh U-Si Silikapartikel und  $530 \text{ m}^2/\text{g}$  für die  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Hohlkugeln realistisch ist. Der normierte Margules-Parameter  $B/RT$  ist mit einem Wert von  $0,385$  sehr nah an dem Wert, der für die Adsorption von Ibuprofen an die  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Hohlkugeln mit  $0,358$  bestimmt wurde. Gemessen an den Werten, die Wu et al. für die Adsorption von Toluol an Aktivkohle bestimmt hatten (zwischen  $1,186$  und  $1,523$ ), sind die hier bestimmten Werte überraschend klein, da Toluol Kohlenstoffdioxid chemisch wesentlich ähnlicher ist als das polare Methanol. Dies spiegelt sich z.B. in den azentrischen Faktoren der Stoffe wieder, mit  $0,224$  und  $0,257$  für Kohlenstoffdioxid [61] bzw. Toluol [75] und  $0,591$  für Methanol [76]. Entsprechend der vergleichsweise hohen Fugazitäten von Methanol sind auch die Werte für die Referenzugazität  $f_2^*$  und den Isothermen-Parameter  $f_{2,max}^0$  entsprechend höher als bei Benzoesäure oder Ibuprofen. Der Isothermenparameter  $\alpha$  ist dagegen wesentlich niedriger aufgrund des weniger steilen Anstiegs der Isothermen.

#### 6.4.5 Modellierung mit het-SAFT-VR

Aufgrund der mit dem EM-Algorithmus festgestellten zwei Peaks in der Adsorptionsenergieverteilungsfunktion, wurde die Erweiterung des SAFT-VR Modells für heterogene Oberflächen auf die Daten angewandt. Für die Bestimmung der Adsorptionsenergieverteilungsfunktion wurde

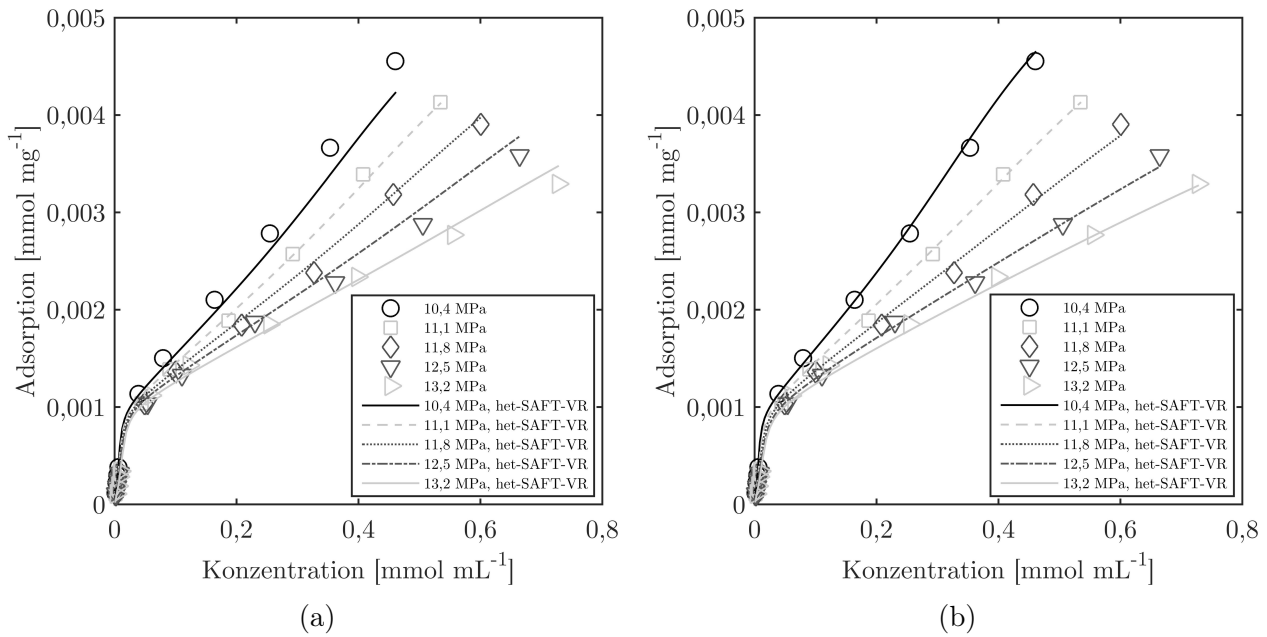


Abbildung 24: Modellierung der Adsorption vom Methanol an Silikagel bei 348 K und mittleren Drücken von 10,4 MPa, 11,1 MPa, 11,8 MPa, 12,5 MPa und 13,2 MPa mit dem heterogenen SAFT-VR. (a) Fit an alle Isothermen simultan mit 4 Parametern, (b) Fit an alle Isothermen simultan mit druckabhängigem  $\lambda_{Ads}$ .

als lokale Adsorptionsisotherme die BET-Gleichung zugrunde gelegt, welche als Adsorptionsmechanismus Multilayeradsorption annimmt. In der Literatur wurden bisher keine Anwendung des SAFT-VR Modells für Multilayeradsorption veröffentlicht und im Allgemeinen wird für die Reichweitenparameter des Wandpotentials ein Wert von  $\lambda_w = 0,8165$  angenommen, um die adsorbierte Phase auf die Bildung von Monolayern zu beschränken, wie z.B. in der Arbeit von Martinez [24] angegeben. Auch wenn das Modell durch Wahl höherer Werte für  $\lambda_w$  theoretisch in der Lage ist, mehrere Lagen Moleküle in der adsorbierten Phase zuzulassen, wird davon der Einfachheit halber in dieser Arbeit kein Gebrauch gemacht, da es die Zahl der zu bestimmenden Parameter und damit auch die Komplexität des Modells deutlich erhöht.

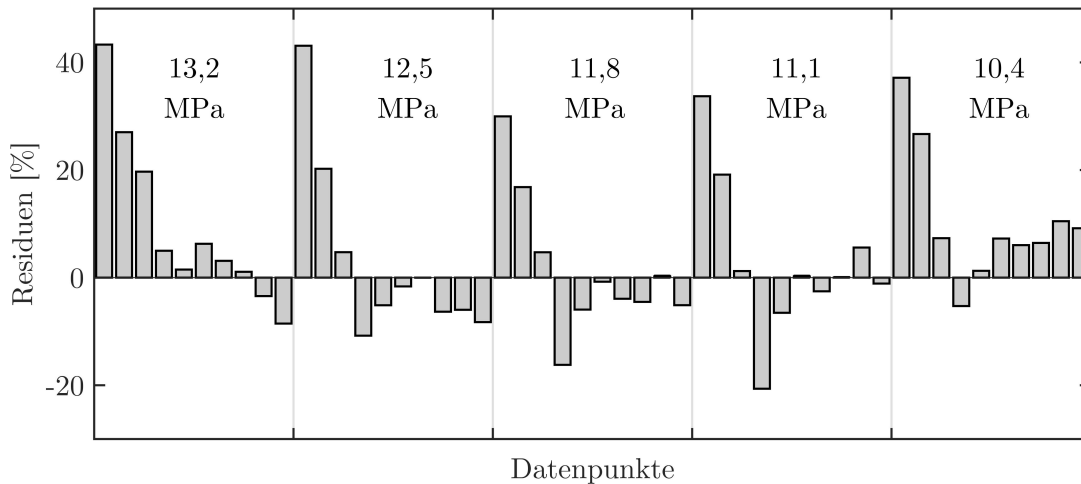
Für Kohlenstoffdioxid wurden die Reinstoffparameter verwendet, die von Castro et al. [30] publiziert wurden. Für Methanol wurden die Reinstoffparameter aus eigenen Fits verwendet. Die Parameter sowie eine genaue Beschreibung wie sie berechnet wurden, sind in Abschnitt 5.13 gegeben. Die Anzahl der an Adsorptionsexperimente angepasste Parameter sollte zunächst so klein wie möglich gehalten werden. Gute Ergebnisse wurden auf diese Weise mit der Anpassung von vier Parametern erzielt.

Als Fitparameter wurden die Wand-Partikel-Potentiale der beiden angenommenen Adsorptionsstellen von Methanol  $\epsilon_{wp}^{(1)}$  und  $\epsilon_{wp}^{(2)}$ , der Reichweitenparameter des adsorbierten Methanols  $\lambda_{ads}$  und der Flächenbruch der Adsorptionsstelle (1),  $s^{(1)}$ , verwendet. Die aus dem Modell mit den best-fit-Parametern berechneten Isothermen sind in Abbildung 24a gegen die experimentellen Daten aufgetragen. Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Obwohl für alle Isothermen nur ein Satz Parameter verwendet wurde, wird die Druckabhängigkeit be-

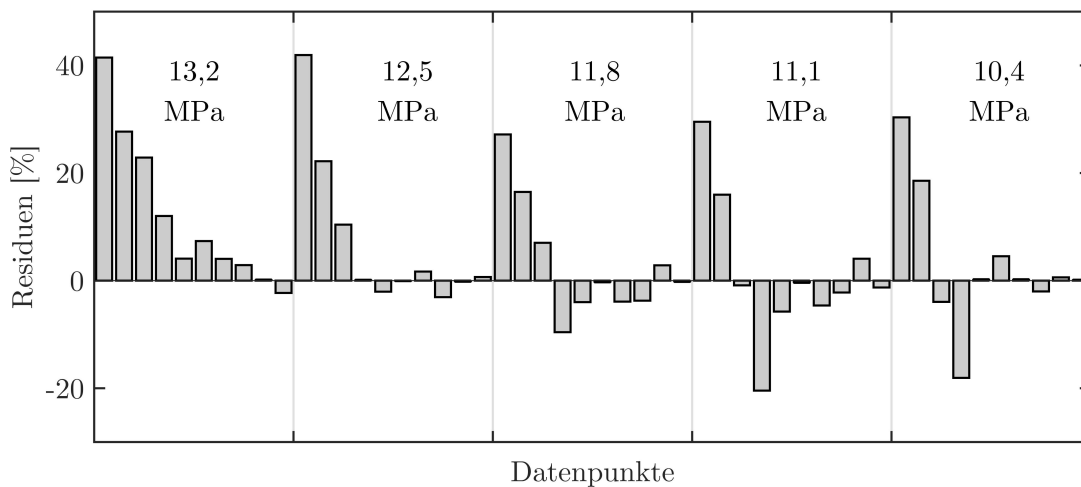
Tabelle 8: Best-Fit Parameter der druckabhängigen Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K und Drücken von 10,4 MPa, 11,1 MPa, 11,8 MPa, 12,5 MPa und 13,2 MPa mit der heterogenen SAFT-VR und unterschiedlichen Anpassungsstrategien für  $\lambda_{ads}$ .

Segment	$p$ [MPa]	$\lambda_{ads}$ [-]	$\epsilon_{wp}^{(1)}/\epsilon$ [-]	$\epsilon_{wp}^{(2)}/\epsilon$ [-]	$s^{(1)}$ [-]	ARD [%]
$\lambda_{ads}$ konstant						
1	13,2	1,65	5,12	3,35	0,129	11,9
2	12,5	1,65	5,12	3,35	0,129	10,6
3	11,8	1,65	5,12	3,35	0,129	8,8
4	11,1	1,65	5,12	3,35	0,129	9,1
5	10,4	1,65	5,12	3,35	0,129	11,7
1 bis 5	10 bis 13,4	1,65	5,12	3,35	0,129	10,4
$\lambda_{ads}$ individuell						
1	13,2	1,595	5,17	3,41	0,126	12,5
2	12,5	1,589	5,17	3,41	0,126	8,3
3	11,8	1,604	5,17	3,41	0,126	7,5
4	11,1	1,620	5,17	3,41	0,126	8,5
5	10,4	1,648	5,17	3,41	0,126	7,9
1 bis 5	10 bis 13,4					8,9
$\lambda_{ads}$ interpoliert						
1	13,2	1,567	5,17	3,41	0,126	16,3
2	12,5	1,587	5,17	3,41	0,126	8,50
3	11,8	1,605	5,17	3,41	0,126	7,56
4	11,1	1,624	5,17	3,41	0,126	8,9
5	10,4	1,645	5,17	3,41	0,126	7,9
1 bis 5	10 bis 13,4					9,9

reits qualitativ richtig wiedergegeben. Auch quantitativ wird eine ARD, berechnet über alle Isothermen, von 10,4% erreicht. Betrachtet man die Residuen der einzelnen Datenpunkte in Abbildung 25, erkennt man jedoch, dass die hohen prozentualen Abweichungen sich vor allem auf die ersten drei Datenpunkte konzentrieren, während die Abweichungen bei Punkten der höheren Konzentrationen wesentlich geringer sind. Obwohl die absoluten Abweichungen von den



(a)



(b)

Abbildung 25: Vergleich der normierten Residuen der Modellierung der Adsorption von Methanol an Silika bei 10,4 MPa, 11,1 MPa, 11,8 MPa, 12,5 MPa und 13,2 MPa und 348 K mit der heterogenen SAFT-VR. (a)  $\lambda_{ads}$  konstant (b)  $\lambda_{ads}$  individuell angepasst.

experimentellen Werten klein sind, gemessen an dem Bereich, in dem sie gemessen wurden, sind die prozentualen Abweichungen dennoch hoch. Die berechneten Werte der ersten drei Punkte sind für alle Isothermen zu hoch, was bedeutet, dass das Modell die Anfangssteigung in allen Fällen überschätzen würde, was nachteilig für die Berechnung von Henry-Koeffizienten und die damit verbundenen Kapazitätsfaktoren in der linearen Chromatographie ist.

Die Freigabe von  $\lambda_{ads}$  zur Anpassung an jede Isotherme separat, führt zu einer deutlich verbesserten quantitativen Wiedergabe der Messwerte, die vor allem für Konzentrationen größer

als  $0,1 \text{ mol}^{-1}$  ausgeprägt ist, wie in Abbildung 24b deutlich wird. Die ARD verbessert sich dadurch von 10,4 % auf 8,9 %. Dies spiegelt sich auch in den Residuen wieder. Für die niedrigsten drei Messpunkte ändern sich die Residuen kaum, was bedeutet, dass durch die Freigabe von  $\lambda_{ads}$  die Wiedergabe der Anfangssteigung der Isothermen nicht verbessert wird. Die quantitative Wiedergabe verbessert sich jedoch deutlich für die restlichen Werte.

Die Freigabe von  $\lambda_{ads}$  zur Anpassung an jede Isotherme separat, führt zu einer sehr hohen Gesamtzahl von acht anpassbaren Parametern. Um die Zahl zu verringern, wurde nach Methoden gesucht, das Verhalten von  $\lambda_{ads}$  mit dem Druck vorherzusagen oder zumindest zu interpolieren. Wie in Abbildung 26 dargestellt, nimmt  $\lambda_{ads}$  näherungsweise linear mit zunehmendem Druck ab. Es ergibt sich ein sehr guter linearer Zusammenhang für die Werte der Segmente 2

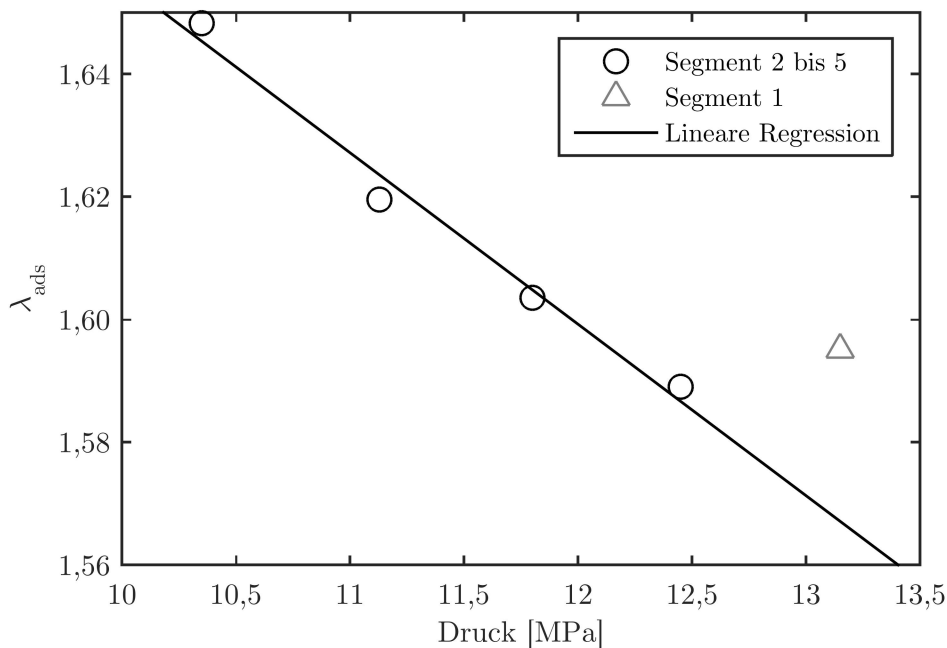


Abbildung 26: Lineare Regression der optimierten Parameter für  $\lambda_{ads}$  für die Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K und individueller Anpassung.

bis 4, während das für Segment 1 bestimmte  $\lambda_{ads}$  als einziger Wert recht deutlich von diesem Zusammenhang abweicht. Wenn man Tabelle 8 betrachtet, fällt auf, dass der Modellfehler für Segment 1 bei variablem  $\lambda_{ads}$  deutlich größer ist, als die Fehler der restlichen Segmente, was möglicherweise auch auf einen systematischen Fehler in den experimentellen Daten hinweist. Aufgrund dessen und der guten Wiedergabe der anderen Werte durch die lineare Gleichung, wurde die Anpassung der empirischen Gleichung nur an die Segmente 2 bis 4 durchgeführt. Dadurch kann mit der Gleichung

$$\lambda_{ads} = -0,027944 \frac{p}{\text{MPa}} + 1,9345, \quad (136)$$

wodurch  $\lambda_{ads}$  in Abhängigkeit vom Druck berechnet werden kann und so eine Interpolation zwischen den gemessenen Drücken möglich ist. Wie in Abbildung 27 gezeigt ist, ändert sich die Wiedergabe der Isothermen der Segmente 2 bis 4 praktisch nicht. Die Isotherme des 1. Segments

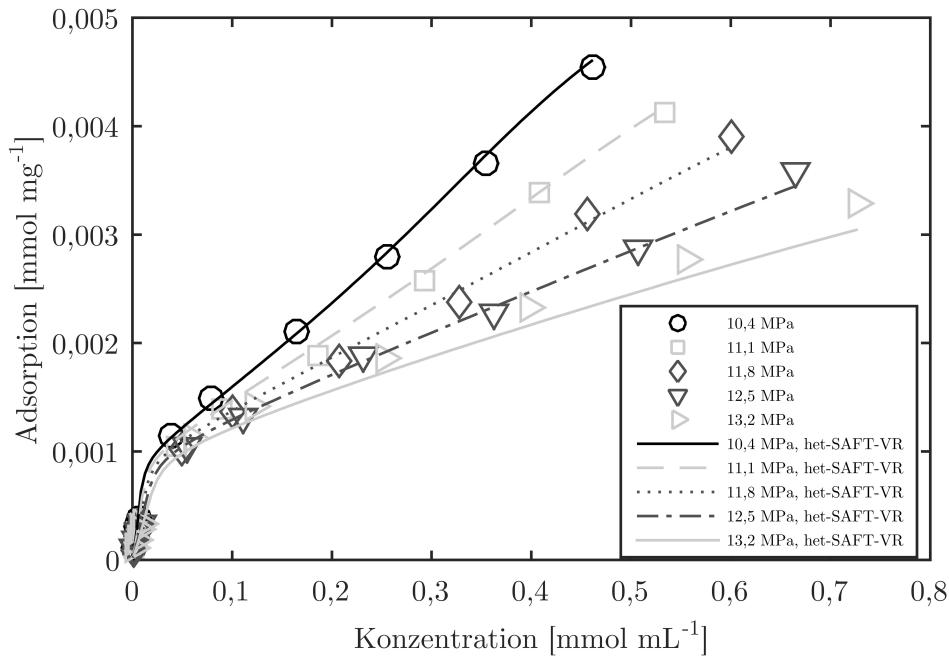


Abbildung 27: Modellierung der Adsorption vom Methanol an Silikagel bei 348 K und mittleren Drücken von 10,4 MPa, 11,1 MPa, 11,8 MPa, 12,5 MPa und 13,2 MPa mit dem heterogenen SAFT-VR und linearer Interpolationsgleichung für  $\lambda_{ads}$ .

wird durch das interpolierte  $\lambda_{ads}$  systematisch unterschätzt, wobei sich die Abweichung jedoch in Grenzen hält. Der Gesamtfehler der Anpassung ändert sich für alle Segmente gemeinsam berechnet von 8,9% auf 9,9%. Dabei wird die Steigerung des Fehlers maßgeblich durch die Isotherme des 1. Segments verursacht, wo der Fehler von 12,5% auf 16,3% steigt.

Die Verwendung der Interpolationsgleichung ist problematisch im Sinne der physikalischen Bedeutung der SAFT-VR Parameter. Es gibt zunächst keinen Grund zur Annahme, dass  $\lambda_{ads}$  mit dem Druck korrelieren sollte und die korrekte qualitative Wiedergabe des Adsorptionsverhaltens mit dem Druck spricht dafür, dass die SAFT-VR Parameter ihrer physikalischen Bedeutung gerecht werden. Die Interpolationsgleichung ist damit nur ein Mittel, um die bisher nicht erklärable quantitative Abweichung der berechneten Adsorption zu kompensieren und die Anzahl der Modellparameter gering zu halten. Offensichtlich gibt es Effekte, die vom Modell bisher nicht ausreichend abgebildet werden. Zum einen wird das Adsorbens vom Modell stark vereinfacht als glatte Wand mit einem einfachen Wechselwirkungspotential beschrieben, zum anderen wird die poröse Struktur dabei nicht beachtet. Weiterhin werden in der verwendeten Form des Modells assoziierende Gruppen, wie die Hydroxylgruppe des Methanols nicht berücksichtigt. In der bulk-Phase dominiert aufgrund des geringen Anteils von Methanol unter 5% Massenanteil die Zweierwechselwirkungen zwischen Kohlenstoffdioxid und Methanol und die Eigenassoziation des Methanols ist vernachlässigbar. In der adsorbierten Phase hingegen wird Methanol aufgrund der starken Affinität zum polaren Silikagel gegenüber der bulk-Phase angereichert, wodurch Methanol-Methanol Zweierwechselwirkungen an Bedeutung gewinnen.

### 6.4.6 Diskussion der Modelle

Für die Modellierung der druckabhängigen Adsorption von Methanol an Silikagel wurde das PR-EoS/RAST/BET Modell und SAFT-VR verwendet. Beide Modelle erlauben in diesem Fall eine gute Abbildung der gemessenen Isothermen, unterscheiden sich jedoch in einigen Punkten.

Während die quantitative Beschreibung im Mittel bei ähnlicher Anzahl von Parametern bei beiden Modellen sehr nah beieinander liegt, mit einer ARD von 8,6 % für das PR-EoS/RAST/BET-Modell und 9,9 % für SAFT-VR mit interpoliertem  $\lambda_{ads}$ , gibt es bei genauerer Betrachtung der Isothermen im Vergleich und innerhalb von bestimmten Bereichen innerhalb der Isothermen Unterschiede. In Abbildung 28 sind die Residuen der Modelle für alle Isothermen in einem Balkendiagramm vergleichend aufgetragen. In der Abbildung enthalten sind die Be-

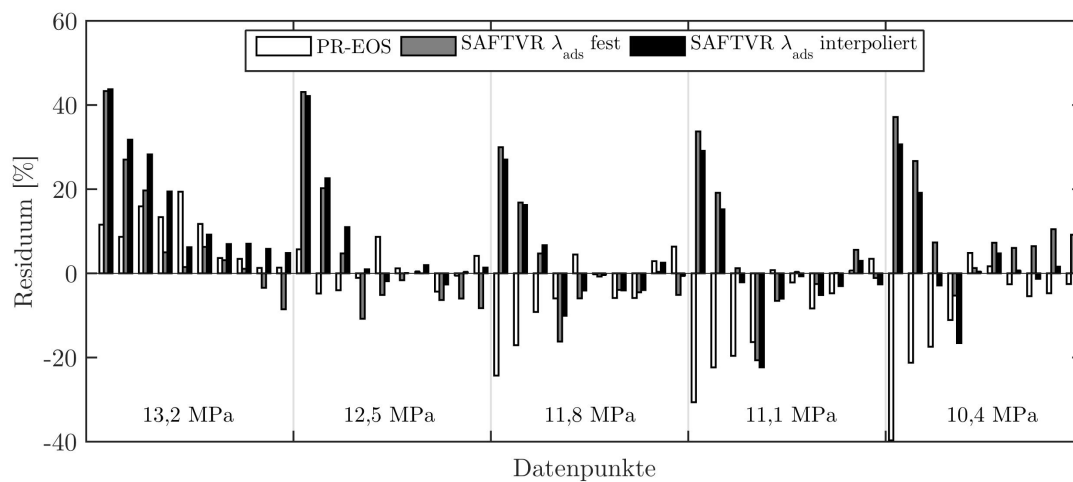


Abbildung 28: Vergleich der normierten Residuen der Modellierung der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 10,4 MPa, 11,1 MPa, 11,8 MPa, 12,5 MPa und 13,2 MPa und 348 K mit dem PR- EoS/RAST/BET-Modell und der heterogenen SAFT-VR.

rechnung mit dem PR-EoS/RAST Modell, SAFT-VR mit einem festen  $\lambda_{ads}$  für alle Isothermen und SAFT-VR mit interpoliertem  $\lambda_{ads}$  für jede Isotherme nach Gleichung 136. Es zeigt sich, dass für alle Modelle der relative Fehler bei den kleineren Konzentrationen in der bulk-Phase am größten ist und zu höheren Konzentrationen hin abnimmt. Das PR-EoS/RAST/BET Modell beschreibt die Datenpunkte im niedrigen Konzentrationsbereich für die Segmente 1 und 2 wesentlich besser als SAFT-VR, wobei in den Segmenten 3 bis 5 betragsmäßig etwa die gleichen Abweichungen auftreten, allerdings mit entgegengesetztem Vorzeichen. Im höheren Konzentrationsbereich dagegen, ist der Fehler mit SAFT-VR niedriger, ausgenommen für Segment 1, für das das interpolierte  $\lambda_{ads}$  deutlich vom linearen Verhalten der Interpolationsgleichung abweicht.

Auch bei der Wiedergabe der Druckabhängigkeit zeigen die Modelle Unterschiede. Für eine quantitativ zufriedenstellende Beschreibung der Daten werden für das PR-EoS Modell sechs anpassbare Parameter benötigt. Für SAFT-VR werden dafür, wenn der Reichweitenparameter für Methanol in der adsorbierten Phase individuell an die Isothermen angepasst wird, acht anpassbare Parameter benötigt. Diese Zahl kann jedoch durch Einführen der Interpolationsgleichung auf fünf Parameter reduziert werden. Vergleicht man die Verteilung der Residuen für bei-



de Modelle, fällt auf, dass sich hier unterschiedliche Muster zeigen, obwohl der Modellfehler im Mittel für beide Modelle fast gleich ist. Für das SAFT-VR Modell ergibt sich für alle Drücke eine sehr ähnliche Verteilung der Residuen innerhalb der Isotherme. Für das PR-EoS/RAST/BET Modell hingegen ergibt sich für die Verteilung der Residuen innerhalb der Isothermen über den Druck ein deutlich ausgeprägter Trend, wie bereits in Unterabschnitt “Modellierung mit PR-EoS/RAST/BET,, beschrieben. Dies zeigt sich auch in den größeren Unterschieden zwischen den Modellfehlern der einzelnen Isothermen für das PR-EoS/RAST/BET Modell, was auf eine mangelnde Wiedergabe der für die Druckabhängigkeit verantwortlichen Effekte des PR-EoS/RAST/BET Modells gegenüber SAFT-VR hinweist. Weiterhin ist durch das SAFT-VR Modell auch eine qualitativ besser Abbildung der Druckabhängigkeit gegeben, was den Übergangsbereich betrifft, in dem die Isothermen abflachen. Hier bildet das PR-EoS/RAST/BET Modell die Daten zu niedrig ab und sagt ein Aufspalten der Verläufe der Isothermen voraus, das aus den experimentellen Daten nicht hervorgeht. SAFT-VR zeigt im Übergangsbereich eine bessere Wiedergabe und ein Aufspalten der Verläufe der Isothermen erst bei höheren Konzentrationen.

Ein großer Vorteil von SAFT-VR ist die eindeutige Zuordnung der Modellparameter zu physikalischen Größen, die für einige im PR-EoS/RAST/BET Modell vorhandene Parameter nicht gegeben ist. So sind zum Beispiel die binären Wechselwirkungsparameter des PR-EoS/RAST/BET Modells rein empirischer Natur und müssen überdies aus Gemischdaten bestimmt werden, was ein besonders großer Nachteil ist, sobald die Anzahl der Komponenten in der bulk-Phase steigt. Bei Adsorptionsprozessen sind jedoch ternäre (z.B. CO<sub>2</sub>/Modifier/Adsorptiv) oder quaternäre Systeme (z.B. CO<sub>2</sub>/Modifier/Adsorptiv/Verunreinigung) üblich und eher häufiger vertreten als binäre Systeme. Die Parameter in SAFT-VR dagegen werden aus einem Molekülmodell abgeleitet, das zwar Vereinfachungen enthält, jedoch können die Parameter klar bestimmten Moleküleigenschaften zugeordnet werden, die mit Ergebnissen aus Monte Carlo Simulationen verglichen werden können, wie von McCabe et al. [77] durchgeführt, was in Zukunft eine *ab-initio* Berechnung der Parameter möglich machen könnte, sofern ausreichende Kenntnis der betrachteten Moleküle vorliegt. Für SAFT-VR werden ausschließlich Eigenschaften der Reinstoffe zur Berechnung des Mischungsverhaltens verwendet, was die experimentellen Vorarbeiten zur Berechnung komplexer Gemische deutlich verringert.

Ein wichtiger Aspekt ist auch das Lösen des Optimierungsproblems zum Bestimmen der best-fit Parameter der Modelle. Problematisch ist hierbei vor allem die BET-Gleichung des PR-EoS/BET/Modells, die eine vertikale Asymptote besitzt, was dazu führt, dass für positive Fugazitäten negative Beladungen auftreten können und sich die Beladung selbst bei kleinen Änderungen der Fugazität sprunghaft ändert. Dies stellt Optimierungsalgorithmen vor große Herausforderungen, besonders bei den vorliegenden Stoffsystemen, bei denen die Isothermen bis an die Löslichkeitsgrenze von Interesse sind. Hier müssen Startparameter und vor allem Parametergrenzen sorgfältig gewählt werden, die oft nur durch Ausprobieren gefunden werden können. Dies erschwert die Beurteilung, ob tatsächlich ein globales Minimum der Zielfunktion gefunden wurde.

## 6.5 Adsorption von Artemisinin an Silikagel

In diesem Abschnitt wird die Leistungsfähigkeit der Modelle untersucht, wenn das betrachtete Adsorptiv ein schwerflüchtiger Stoff ist. Hierfür werden Literaturdaten der Adsorption von Artemisinin aus überkritischem Kohlenstoffdioxid an Silikagel von Xing et al. [51] herangezogen. Die Daten wurden bei Temperaturen von 308 K, 318 K und 328 K und für jede Temperatur bei den Drücken 14,1 MPa, 16,1 MPa und 18,1 MPa gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption ist für diese Arbeit kein vorrangiges Ziel, da die Temperatur in dynamischen Adsorptionsmessungen im Allgemeinen gut kontrolliert werden kann. Jedoch kann es bei sehr hohen Druckverlusten innerhalb einer gepackten Säule ebenfalls zu Temperaturgradienten kommen, die die Adsorptionsgleichgewichte beeinflussen können. Für diesen Fall ist eine Bewertung der Modelle hinsichtlich der Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit ebenfalls interessant. Weiterhin müssen die Modelle selbstverständlich auch über einen möglichst großen Temperaturbereich einsetzbar sein.

Die Messungen zeigen eine in den eigenen Experimenten ebenfalls beobachtete Abnahme der Adsorption mit steigendem Druck, was auf die steigende Lösemittelkraft des Kohlenstoffdioxids mit steigendem Druck zurückgeführt wird. Für den Zusammenhang der Temperatur und der Beladung des Silikagels kann kein einfacher Trend bestimmt werden, jedoch ändert sich auch mit der Temperatur die Adsorption entsprechend der Änderung in der Lösemittelstärke der bulk-Phase.

### 6.5.1 Adsorptionsenergieverteilungsfunktion

Eine Analyse der Daten auf eine Heterogenität der Oberfläche ist nicht möglich, da die Messungen in einem zu kleinen Konzentrationsbereich durchgeführt wurden. Um die Adsorptionsstellen hoher Energie auflösen zu können, sind Daten bis in den linearen Bereich der Isotherme notwendig [78]. Silikagel ist jedoch ein sehr gut charakterisiertes Adsorbens und die Heterogenitäten der Oberfläche sind bekannt, weshalb für die Modellierung von einer heterogenen Oberfläche ausgegangen wird.

### 6.5.2 Modellierung mit PR-EoS/RAST/LF

Die Daten wurden von Xing und Mitarbeitern [51] bereits mit einem PR-EoS/RAST/LF-Modell beschrieben. Aufgrund der unterschiedlichen Wahl der Mischungsregeln und der Berechnung der Fugazitätskoeffizienten mit der PR-EoS wurde die Modellierung mit dem eigenen Modell selbst durchgeführt, um Vergleichbarkeit zu den restlichen Modellierungsergebnissen zu erhalten und die Modellierung ausweiten zu können.

Die Anpassung der insgesamt sechs Modellparameter erfolgte zunächst mit einem Satz Parameter pro gemessener Temperatur. Eine isothermenweise Anpassung je Druck fand nicht statt, da nicht genug Datenpunkte gemessen wurden, um für alle Isothermen ein bestimmtes beziehungsweise überbestimmtes Gleichungssystem für die Parameteroptimierung aufzustellen. Die optimierten Parameter sind in Tabelle 9 angegeben, die Modelle zusammen mit den experi-

mentellen Daten graphisch in Abbildung 29 aufgetragen. Die Modellfehler bei individueller

Tabelle 9: Best-Fit Parameter für die druck- und temperaturabhängige Adsorption von Artemisinin an Silikagel bei 308 K, 318 K und 328 K und 14,1 MPa, 16,1 MPa und 18,1 MPa mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell

T [K]	$n_1^0$ [ $\frac{\text{mmol}}{\text{mg}}$ ]	$n_{2,mono}$ [ $\frac{\text{mmol}}{\text{mg}}$ ]	$B$ [ $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$ ]	$f_2^*$ [10 <sup>x</sup> MPa]	$K$ [Pa <sup>-c</sup> ]	$c$ [-]	$k_{12}$ [-]	$l_{12}$ [-]	ARD [%]
Anpassung individuell, WW-Parameter aus Löslichkeitsdaten									
308,1	0,0064	0,0016	2236,8	-4,45	0,5168	0,564	0,2656	0,175	6,2
318,1	0,0081	0,0017	2223,6	-3,93	0,6223	0,809	0,2252	0,0853	2,6
328,1	0,0067	0,0020	2553,3	-4,72	0,1788	1,0	0,2337	0,1004	4,3
Anpassung individuell, WW-Parameter zur Anpassung freigegeben									
308,1	0,0046	0,0029	246,0	-7,74	5,3072	0,6757	0,2063	0,4671	1,1
318,1	0,0046	0,0018	246,0	-4,15	5,2917	0,624	0,1245	0,2772	1,7
328,1	0,0046	0,0014	246,0	-4,152	5,3022	0,6681	0,1632	0,4551	4,1
Anpassung an alle Temperaturen simultan, WW-Parameter aus Löslichkeitsdaten									
308,1	0,0060	0,0016	1904,1	-4,40	0,5048	0,6714	0,2656	0,175	6,7
318,1	0,0060	0,0016	1904,1	-4,40	0,5048	0,6714	0,2252	0,0853	7,5
328,1	0,0060	0,0016	1904,1	-4,40	0,5048	0,6714	0,2337	0,1004	13,9
308,1 - 3128,1	0,0060	0,0016	1904,1	-4,40	0,5048	0,6714	-	-	9,4
Extrapolation mit Parametern aus 308K									
308,1	0,0060	0,0016	1904,1	-4,40	0,5048	0,6714	0,2656	0,175	6,7
318,1	0,0060	0,0016	1904,1	-4,40	0,5048	0,6714	0,2252	0,0853	4,9
328,1	0,0060	0,0016	1904,1	-4,40	0,5048	0,6714	0,2337	0,1004	24,6
308,1 - 328,1	0,0060	0,0016	1904,1	-4,40	0,5048	0,6714	-	-	11,3

Anpassung liegen zwischen 2,6 % und 6,2 %. Diese Fehler sind im Mittel vergleichbar mit den Modellierungsergebnissen von Xing et al., wobei der Modellfehler der eigenen Anpassung über alle Temperaturen gemittelt etwas niedriger ist.

Während das Modell die Daten im Bereich, in dem experimentelle Daten vorhanden sind, zufriedenstellend beschreibt, zeigt sich hier ein großer Nachteil von Modellen mit einer großen Zahl an Freiheitsgraden. Obwohl die Gesamtzahl an Stützstellen für die Modellierung ausreichend ist, sind die Datenpunkte nicht gleichmäßig über den betrachteten Konzentrationsbereich verteilt. Es gibt keine Punkte im linearen Bereich der Adsorptionsisothermen, wodurch für das Modell während der Anpassung keine Notwendigkeit besteht, diesen Bereich physikalisch korrekt zu beschreiben, da er die Zielfunktion der Optimierung nicht beeinflusst. Dies hat zur Folge, dass mit den bestimmten Parametersätzen im Konzentrationsbereich unterhalb der gemessenen Werte teilweise die Phasengleichgewichtsbedingung nicht gelöst werden kann. Die aus dem Modell berechneten Adsorptionsisothermen in Abbildung 29 wurden ab der Konzentration aufwärts gezeichnet, ab der sicher eine Lösung für das Phasengleichgewicht gefunden werden konnte. Dies stellt die physikalische Sinnhaftigkeit der berechneten Parameter in Frage, da für den niedrigeren Konzentrationsbereich ebenfalls Phasengleichgewichte existieren müssen. Die Modellierung kann jedoch dennoch sinnvoll sein, sofern nur Gleichgewichte in diesem Bereich von Interesse sind. Ob dieses Problem auch in der Modellierung von Xing et al. [51] auftrat, wird in der Veröffentlichung nicht erwähnt. Aus dem Modell berechnete Adsorptionsgleichgewichte wurden nur für Konzentrationen gezeigt, für die auch experimentelle Werte existieren.

Eine Diskussion der Parameter aus der individuellen Anpassung ist somit nur bedingt sinnvoll. Es ist anzumerken, dass trotz der ungenügenden Wiedergabe der vollständigen Isothermen

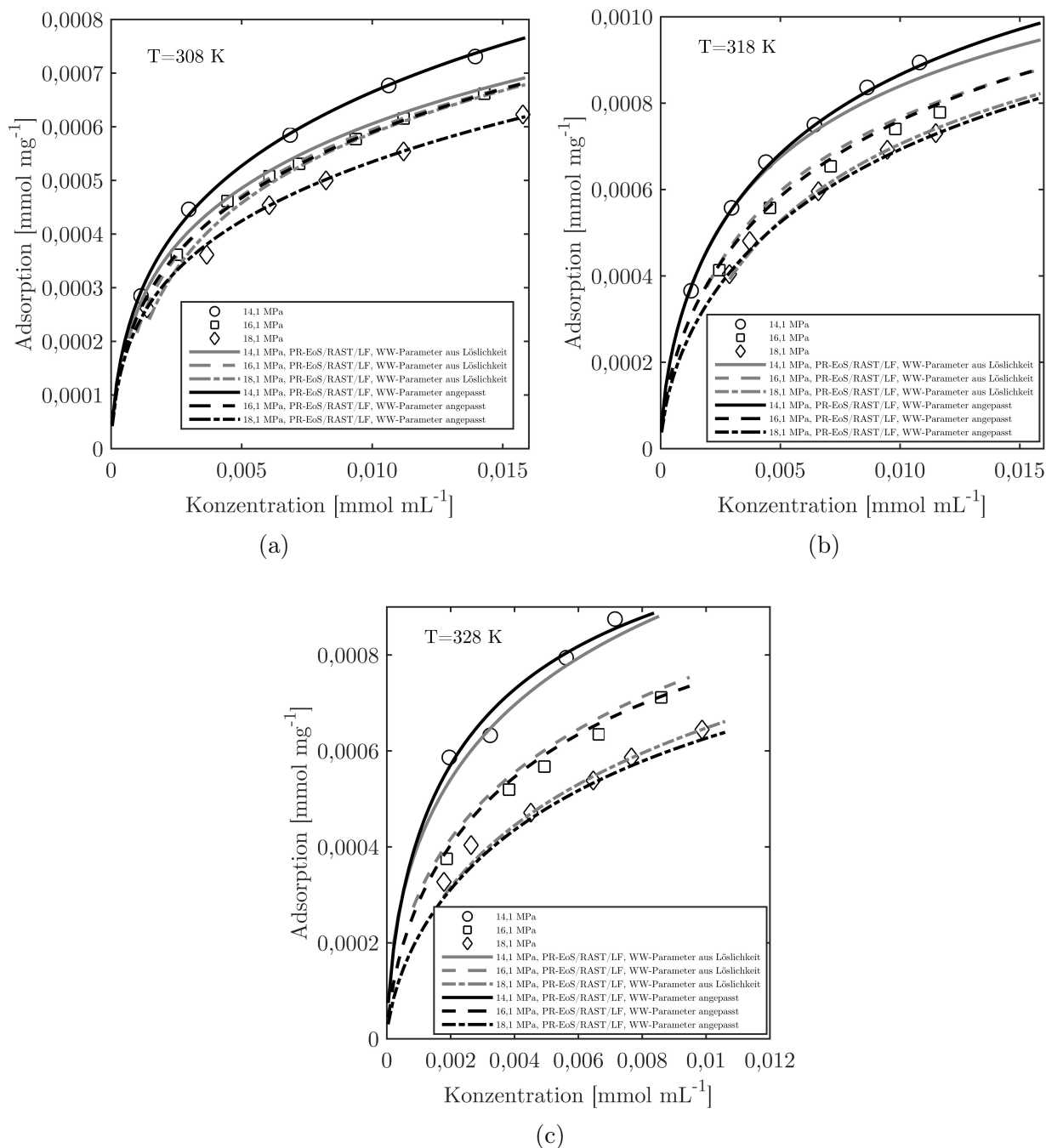


Abbildung 29: Modellierung der druck- und temperaturabhängigen Adsorption von Artemisinin an Silikagel mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell bei 14,1 MPa, 16,1 MPa und 18,1 MPa. (a) 308 K (b) 318 K (c) 328 K.

keine unrealistisch großen oder kleinen Parameter auftraten.

Bei Annahme eines Moleküldurchmessers von  $2,757 \text{ \AA}$  [79] für Kohlenstoffdioxid, errechnet sich die theoretische Monolayeradsorption zu  $0,0085 \text{ mmol mg}^{-1}$ , was sich recht gut mit den aus den Anpassungen berechneten Werten zwischen  $0,0064 \text{ mmol mg}^{-1}$  und  $0,0081 \text{ mmol mg}^{-1}$  deckt, obwohl dem Modell keine experimentellen Adsorptionsdaten von Kohlenstoffdioxid zur Anpassung zur Verfügung gestellt wurden. Die größten Unterschiede innerhalb der Parameter der jeweiligen Temperaturen zeigen die Isothermenparameter des Artemisinin. So steigt der Freundlich-Parameter  $c$  mit der Temperatur an und erreicht bei  $328,1 \text{ K}$  einen Wert von 1, wodurch sich das Isothermenmodell zum Langmuir-Verhalten vereinfacht. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, dass dies vor allem in dem bereits erwähnten kleinen Konzentrationsbereich der experimentellen Daten begründet liegt, der eventuell nicht ausreicht, um den Adsorptionsmechanismus genau zu bestimmen. Die starke Schwankung des Isothermenparameters  $K$ , der ein Maß für die Adsorptionsenergie ist, zeigt auch die Abhängigkeit des Modells von der gewählten Isotherme.

Offensichtlich war es mit der ersten Anpassungsstrategie nicht möglich, das thermodynamische Verhalten des Systems korrekt abzubilden. Als Ursache hierfür gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten, die sich im Grunde aus dem relativ hohen Maße an vereinfachten Annahmen, die die PR-EoS in Bezug auf die Eigenschaften der betrachteten Moleküle macht. Dabei ist zunächst zu erwähnen, wie die Moleküleigenschaften der Reinstoffe bestimmt werden, die in der PR-EoS stark vereinfacht in einem van-der-Waals-Volumen  $b$  und dem Adhäsionsdruck  $a$  ausgedrückt werden. Diese werden aus dem kritischen Druck, der kritischen Temperatur und dem azentrischen Faktor berechnet, wobei für den azentrischen Faktor Daten der Dampfdruckkurve benötigt werden. Für viele Feststoffe liegt die kritische Temperatur weit jenseits der thermischen Stabilität und der Dampfdruck ist oft zu gering, um experimentell bestimmt werden. Daher werden die kritischen Daten oft mit sogenannten Gruppenbeitragsmethoden berechnet, wobei die Ergebnisse je nach verwendeter Methode sehr unterschiedlich ausfallen können [80]. Weiterhin kommen zur Berechnung von Gemischeigenschaften mit der PR-EoS Mischungsregeln zum Einsatz, die rein empirische binäre Wechselwirkungsparameter enthalten, die wiederum an experimentelle Daten angepasst werden, um die vereinfachenden Annahmen und Abweichungen von der Realität bei der Berechnung der kritischen Daten auszugleichen. Die Ergebnisse der Anpassung sind selbstverständlich sowohl von der Art als auch dem Umfang der verwendeten experimentellen Daten abhängig, weshalb nicht grundsätzlich davon ausgegangen werden kann, dass die Wechselwirkungsparameter auf andere Datenarten übertragen werden können. Daher wurden für diese Arbeit in einem nächsten Schritt die binären Wechselwirkungsparameter direkt zur Anpassung an die Adsorptionsdaten freigegeben, was in einer Gesamtzahl von acht anpassbaren Parametern resultiert. Dies wurde in erster Linie getan, um festzustellen, inwieweit das Modell durch eine bessere Wahl von Wechselwirkungsparametern in der Lage ist, die Adsorptionsgleichgewichte über den gesamten Konzentrationsbereich zu berechnen.

Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind ebenfalls in Tabelle 9 aufgeführt und in Abbildung 29 den Ergebnissen aus der Anpassung mit Wechselwirkungsparametern aus Löslichkeitsdaten

gegenübergestellt. Wie erwartet verbessert sich die Wiedergabe der Daten deutlich. Für die Isothermen bei 308,1 K und 318,1 K sinken die Modellfehler erheblich auf 1,1 % beziehungsweise 1,7 %. Bei 328,1 K sinkt der Fehler nur geringfügig von 4,3 % auf 4,1 %. Wie jedoch in Abbildung 29 gesehen werden kann, konvergiert das Modell nun für alle gemessenen Daten innerhalb des gesamten Konzentrationsbereichs bis zu einer Artemisininkonzentration von Null, ohne dass der Anpassung weitere Daten bei niedrigeren Artemisininkonzentrationen hinzugefügt wurden. Dass nun überall Phasengleichgewichte existieren, spricht dafür, dass mit den Wechselwirkungsparametern aus Löslichkeitsdaten kein thermodynamisch korrektes Verhalten für die Adsorption vorausgesagt werden kann.

Um die Anwendungsmöglichkeit des Modells auf den gesamten Datenbereich mit einem Satz Parameter zu untersuchen, wurde ein Fit der Modellparameter den gesamten Datensatz durchgeführt. Dabei wurden jedoch weiterhin die binären Wechselwirkungsparameter der PR-EoS für die jeweilige Temperatur, wie bei den individuellen Fits, verwendet. Der Modellfehler nimmt dabei vor allem für die Isothermen bei 318,1 K und 328,1 K zu und steigt damit von 6,7 % bei 308,1 K auf 13,9 % bei 328,1 K an, womit der Fehler demselben Trend folgt wie bei der Anpassung mit freigegebenen Wechselwirkungsparametern, bei der der Fehler bei 328,1 K ebenfalls deutlich von denen der restlichen Temperaturen abweicht. Das Modell scheint das System also mit zunehmender Temperatur ungenauer zu beschreiben.

Weiterhin wurden die Parameter der individuellen Anpassung an die 308,1 K Isothermen verwendet, um das Adsorptionsverhalten der anderen Temperaturen zu extrapolieren. Dieser Parametersatz wurde gewählt, da er insgesamt den kleinsten mittleren Modellfehler erzielte. Auch hier wurden die binären Wechselwirkungsparameter aus den Löslichkeitsdaten verwendet, da für die Extrapolation keine Adsorptionsdaten der anderen Temperaturen verwendet werden sollten. Das Fehlerbild, das sich dabei ergibt ähnelt dem bei der simultanen Anpassung der Modellparameter. Die Fehler bei 308,1 K und 318,1 K liegen mit 6,7 % und 4,9 % recht nah beieinander, während der Fehler bei 328,1 K mit 24,6 % wesentlich höher liegt und für keine Anwendung des Modells sinnvoll scheint.

### 6.5.3 Modellierung mit het-SAFT-VR

Für die Modellierung der Adsorption von Artemisinin an Silikagel wurde das heterogene SAFT-VR verwendet, da es, wie in Abschnitt 6.5.1 beschrieben, bekanntermaßen energetisch unterschiedliche Adsorptionsstellen aufweist. Weiterhin hat sich der Ansatz auch für das System Kohlenstoffdioxid/Methanol/Silikagel bewährt. Als Kontrolle für die Gültigkeit der Annahme für jede Anpassung der Parameter kann auch der bestimmte Wert für den Flächenbruch  $s_1$  beziehungsweise die Werte für die Potentialtiefen herangezogen werden. Für den Fall, dass ein Potentialparameter zu Null oder der Flächenbruch zu Null oder Eins wird, geht das heterogene Modell in das homogene über. Sollte einer der Fälle als Ergebnis der Optimierung auftreten, müsste die Wahl des Modells überdacht werden.

Als Anpassungsparameter wurden die Potentialparameter  $\epsilon_{wp}^{(1)}$  und  $\epsilon_{wp}^{(2)}$  des Artemisinins, der Reichweitenparameter in der adsorbierten Phase des Artemisinins  $\lambda_{ads}$  und der Flächen-

bruch der höherenergetischen Adsorptionsstelle  $s^{(1)}$  verwendet. Zusätzlich wurde die Anzahl der Monomere eines Artemisininmoleküls  $m_2$  freigegeben, da sonst keine zufriedenstellende Wiedergabe der experimentellen Daten möglich war. Der Reichweitenparameter der Wand wurde sowohl für Kohlenstoffdioxid und für Methanol auf einen Wert von 0,8165 gesetzt, um nur Monolayeradsorption zu ermöglichen. Alle anderen Reinstoffparameter wurden wie zuvor aus der Literatur entnommen.

Zunächst wurde wie für die Modellierung mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell jeweils jede Temperatur mit einem Satz Parameter modelliert. Die Parameter sind in Tabelle 10 angegeben. Die Ergebnisse der Modellierung sind weiterhin in Abbildung 30 grafisch für jede Temperatur

Tabelle 10: Best-Fit Parameter für die druck- und temperaturabhängige Adsorption von Artemisinin an Silikagel bei 308 K, 318 K und 328 K und 14,1 MPa, 16,1 MPa und 18,1 MPa mit der heterogenen SAFT-VR.

$T$ [K]	$m$ [-]	$\lambda_{ads}$ [-]	$\epsilon_{wp}^{(1)}/\epsilon$ [-]	$\epsilon_{wp}^{(2)}/\epsilon$ [-]	$s^{(1)}$ [-]	ARD [%]
Individueller Fit						
308	6,77	1,04	2,57	1,70	0,131	2,0
318	6,67	1,05	2,55	1,73	0,156	3,6
328	7,78	1,02	2,46	1,35	0,129	6,1
Gemeinsamer Fit alle Daten						
308	6,4	1,06	2,68	0,22	0,134	4,0
318	6,4	1,06	2,68	0,22	0,134	7,2
328	6,4	1,06	2,68	0,22	0,134	11,4
308-328	6,4	1,06	2,68	0,22	0,134	7,3
Parameter aus Fit an 308 K						
308	6,77	1,04	2,57	1,70	0,131	2,0
318	6,77	1,04	2,57	1,70	0,131	5,1
328	6,77	1,04	2,57	1,70	0,131	16,3
308-328	6,77	1,04	2,57	1,70	0,131	7,4

einzel dargestellt. Die Modellfehler sind, wie sich in der Tabelle ablesen lässt, für jede Temperatur deutlich kleiner als mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell. Dabei fällt auf, dass der Fehler von 308 K bis 328 K von 2,0 % auf 6,1 % ansteigt. In den Plots ist ersichtlich, dass die Isothermen der Drücke mit steigender Temperatur immer weiter auseinanderrücken, was vom Modell offenbar nicht vollständig abgebildet werden kann, auch wenn der Verlauf qualitativ noch korrekt wiedergegeben wird.

Die Potentialtiefen beider Adsorptionsstellen sind für alle Temperaturen eher niedrig und unterscheiden sich nur wenig. Sie bewegen sich im Bereich  $6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $6,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  beziehungsweise  $3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $4,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was eher unpolaren Wechselwirkungen wie van-der-Waals-Kräften zuzuordnen ist. Dies ist sinnvoll, da Artemisinin mit einem Octanol-Wasser Verteilungskoeffizienten von  $\log P_{OW}=2,2$  als unpolar einzuordnen ist [81]. Im Vergleich besitzt Methanol einen  $\log P_{OW}$  von -0,82 [82]. Der Flächenbruch liegt im Bereich von 0,129 bis 0,156, was bedeutet, dass die Adsorption an die Adsorptionsstelle mit niedrigerer Energie unabhängig

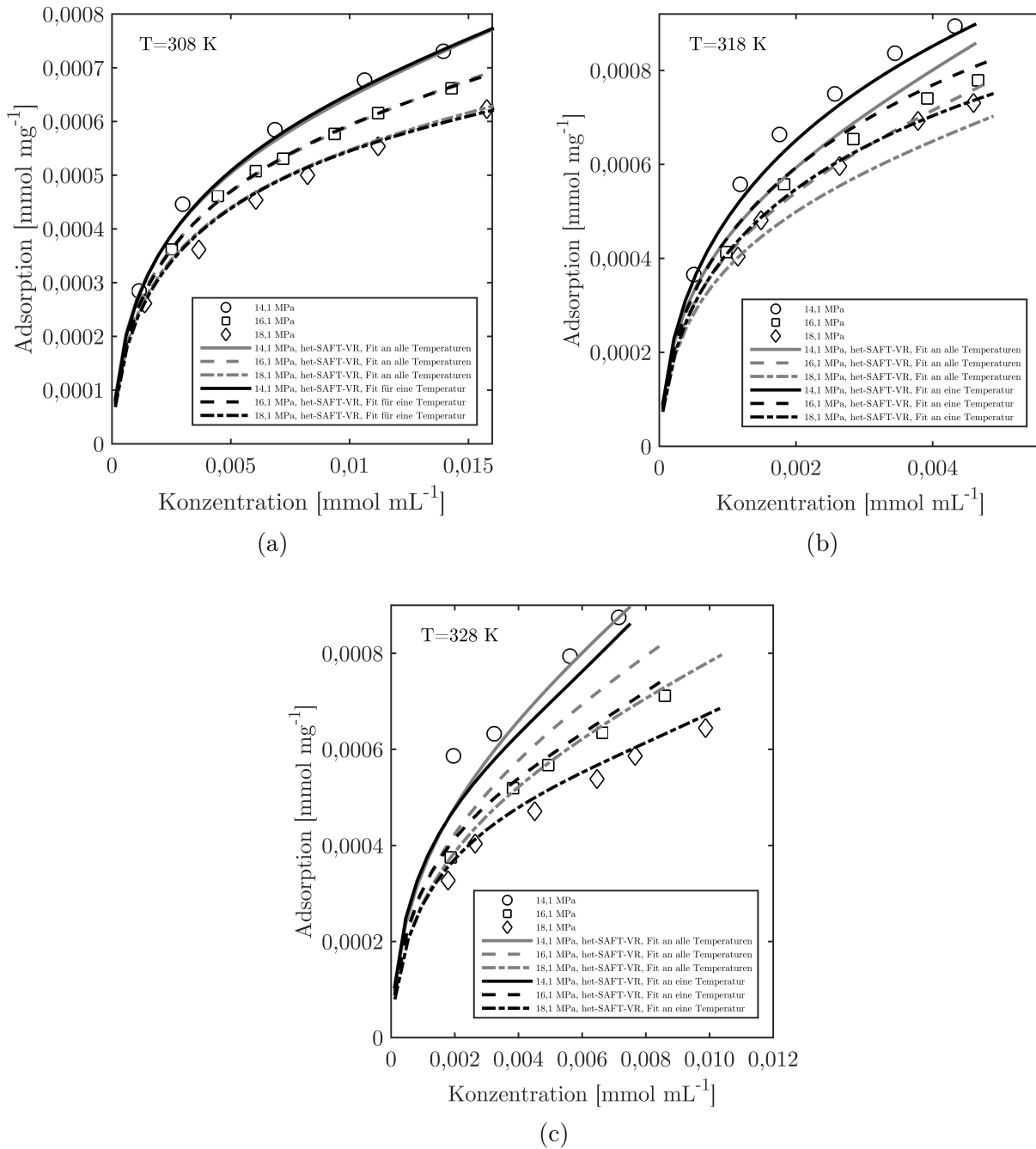


Abbildung 30: Modellierung der druck- und temperaturabhängigen Adsorption von Artemisinin an Silikagel mit der heterogenen SAFT-VR bei 14,1 MPa, 16,1 MPa und 18,1 MPa und jeweils einem Satz Parameter pro Temperatur. (a) 308 K (b) 318 K (c) 328 K.



von der Temperatur überwiegt.

Nach der erfolgreichen individuellen Modellierung der einzelnen Temperaturen wurde die Anpassung erweitert und alle Temperaturen mit einem gemeinsamen Satz Parameter gefittet, die in Tabelle 10 eingetragen sind. Erwartungsgemäß vergrößert sich der Modellfehler für alle Temperaturen, wobei er sich jeweils etwa verdoppelt. Dies resultiert in einem Fehler für das gesamte System von 7,3 %. In Abbildung 30 ist die Modellierung der jeweiligen Temperaturen mit einem Parametersatz mit den individuell jeweils besten Parametern vergleichend aufgetragen. Dort ist zu erkennen, dass der Fehler für die Temperaturen größer wird, je weiter die Isothermen abhängig vom Druck weiter auseinander wandern. Bei 308 K ist der Unterschied zwischen individuellem und gemeinsamen Fit sehr gering, während er bei 318 K etwas stärker ausgeprägt ist. Bei 328 K sind die Unterschiede am größten. Hier verläuft die berechnete 18,1 MPa Isotherme oberhalb der experimentellen Werte für 16,1 MPa. Unabhängig vom Modellfehler wird der Trend der Druckabhängigkeit bei konstanter Temperatur korrekt abgebildet.

Der Parameter  $m$  wird nach der Optimierung zu 6,4, was in etwa der Hälfte des selbst bestimmten Wertes 11,95 entspricht, der aus Löslichkeitsdaten gewonnen wurde. Diese deutliche Änderung zeigt die Notwendigkeit den Parameter zur Anpassung freizugeben. Hier gilt es weiterhin zu untersuchen, inwieweit die Art der Daten, aus denen die Reinstoffparameter gewonnen wurden, kompatibel für die Beschreibung von Adsorptionsdaten sind. Sowohl  $\lambda_{ads}$  als auch  $\epsilon_{wp}^{(1)}$  ändern sich kaum gegenüber der individuellen Anpassung,  $s^{(1)}$  nimmt in etwa den Mittelwert aus den individuell angepassten Werten an. Die Potentialtiefe  $\epsilon_{wp}^{(2)}$  dagegen sinkt erheblich, der Wert für  $\epsilon_{wp}^{(2)}/\epsilon$  wird zu 0,22. Ein Wert deutlich kleiner eins bedeutet, dass die Wechselwirkung mit der Adsorptionsstelle schwächer als mit einem zweiten Artemisinin-Molekül ist.

Aufgrund des sehr geringen Fehlers der 308 K Isothermen und der sehr ähnlichen Parameter zum gemeinsamen Fit, wurden die Adsorptionsdaten aller Temperaturen mit den Parametern extrapoliert, die ausschließlich aus den Daten der 308 K Isothermen gewonnen wurden. Der Modellfehler für die extrapolierten Isothermen mit 7,4 % ist dem Fehler des gemeinsamen Fits mit 7,3 % praktisch identisch. Für die jeweiligen Temperaturen gibt es jedoch deutliche Unterschiede. Während sich die Isothermen bei 308 K und 318 K gegenüber dem gemeinsamen Fit deutlich verbessern, wird der Fehler für die 328 K Isotherme deutlich größer. Da die Wiedergabe der 308 K und 318 K Isothermen im individuellen Fit ebenfalls besser ist, als die der 328 K Isothermen, scheint es oberhalb einer gewissen Temperatur ein Effekt an Wichtigkeit zu gewinnen, der vom Modell nur unzureichend abgebildet werden kann oder es liegt eine systematische Abweichung in den Daten vor. Es zeigt sich jedoch, dass es möglich ist, Daten auf andere Temperaturen zu extrapolieren.

#### 6.5.4 Diskussion der Modelle

Bei der individuellen Anpassung der Modellparameter bei konstanter Temperatur zeigt sich zunächst die Möglichkeit des Modells die Druckabhängigkeit der Adsorption zu beschreiben, ohne dass die eventuelle Temperaturabhängigkeit der Parameter berücksichtigt werden müsste. Die Anzahl der anpassbaren Parameter betrug dabei sechs für das PR-EoS/RAST/LF Mo-

dell und fünf für SAFT-VR. Bei einer reinen Betrachtung der Modellfehler verhalten sich die Modelle in dieser Hinsicht komplementär. Während für 308,1 K mit dem PR-EoS/RAST/LF Modell nur eine sehr geringe Druckabhängigkeit der berechneten Isothermen abgebildet wird, ist die Wiedergabe mit SAFT ausgezeichnet. Bei 318,1 K geben beide Modelle die Druckabhängigkeit mit geringem Fehler wieder, bei einer Temperatur von 328,1 K ist der Fehler des PR-EoS/RAST/Freundlich Modells geringer. Hier allerdings weicht die Wiedergabe mit dem SAFT Modell vor allem für den ersten Datenpunkt der Messwerte bei 14,1 MPa ab, weshalb die Möglichkeit besteht, dass die Abweichung durch einen höheren experimentellen Fehler begründet ist und die Wiedergabe durch das PR-EoS/RAST/LF Modell lediglich durch die höhere Anzahl an Freiheitsgraden eine bessere Anpassung erreicht.

Ein Nachteil des PR-EoS/RAST/LF Modells ist die Tatsache, dass das Modell für Artemisinin-Konzentrationen unterhalb der experimentellen Werte nicht konvergiert, die Gültigkeit des Modells also streng auf den Bereich der Eingabedaten begrenzt ist, während SAFT-VR für reines Kohlenstoffdioxid bis über die höchsten experimentell gemessenen Konzentrationen hinaus physikalisch sinnvolle Werte liefert. SAFT-VR ist also in diesem Fall offensichtlich besser geeignet, bei einer geringen Anzahl an Messwerten, die auch nicht gleichmäßig über den Konzentrationsbereich verteilt sind, physikalisch sinnvolle Modellparameter zu errechnen, die sich auch für die Extrapolation der Messwerte eignen. Darüber hinaus ist der Modellfehler insgesamt trotz des eingeschränkten Gültigkeitsbereichs im Mittel für das PR-EoS/RAST/LF Modell höher.

Der eingeschränkte Konzentrationsbereich für bestimmte Parametersätze des PR-EoS/RAST/Freundlich Modells ist auch für den Optimierungsalgorithmus problematisch, da fehlende Konvergenz der Phasengleichgewichtsroutinen in den Ausgabewerten abgefangen werden muss. Dies führt zu Sprüngen in der Zielfunktion der Optimierung, die bei gradientenbasierten Optimierungen die Wahrscheinlichkeit vergrößern, dass der Algorithmus in einem lokalen Minimum der Zielfunktion beendet wird.

Im vorliegenden Stoffsystem wurden für beide Modelle Löslichkeitsdaten in überkritischem Kohlenstoffdioxid verwendet, um im Falle von SAFT-VR die Reinstoffparameter und für die PR-EoS die binären Wechselwirkungsparameter zu berechnen. Es zeigte sich für beide Modelle, dass die so gewonnenen Parameter nicht direkt für die Modellierung von Adsorptionsgleichgewichten eingesetzt werden können. So musste für SAFT-VR die Kettenlänge  $m$  zur Anpassung freigegeben werden, wodurch fünf anstelle der vier Parameter für die adsorbierte Phase angepasst werden mussten. Für die PR-EoS konnte mit den bestimmten binären Wechselwirkungsparametern keine Konvergenz des Modells über den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich erreicht werden. Dies war nur möglich durch Freigabe der Wechselwirkungsparameter zur Anpassung an Adsorptionsdaten, was in einer Erhöhung der anpassbaren Parameter auf acht resultiert. Im Allgemeinen zeigt dies die bessere Eignung von SAFT-VR für Systeme mit schwacher Datenlage zeigt, da Modelle mit hoher Anzahl an Freiheitsgraden physikalisch unsinnige Parameter hervorbringen können, da der Datenbereich, der die Informationen enthält schlicht fehlt. Dies ist vergleichbar mit dem Versuch die Anfangssteigung einer Isothermen mit Hilfe einer Langmuir-Gleichung zu bestimmen, sofern nur Messwerte der Adsorption vorliegen, bei der das

Adsorbens bereits vollständig gesättigt ist. Eine Parameteroptimierung ist zwar möglich, jedoch wird der erhaltene Langmuir-Parameter  $k$  keine sinnvolle Information über die Anfangssteigung enthalten.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach der physikalischen Bedeutsamkeit der gewonnenen Parameter aus den jeweiligen Modellen. Ohne weitere Experimente oder das Modellieren weiterer sehr gut charakterisierter Systeme aus der Literatur ist es schwierig, eindeutige Aussagen über die physikalische Bedeutung der Parameter zu treffen. Jedoch kann zumindest an der generellen Gültigkeit der Parameter aus dem PR-EoS/RAST/LF Modell gezweifelt werden, da die fehlende Konvergenz im unteren Konzentrationsbereich physikalisch nicht sinnvoll ist, wenn auch die berechnete Monolayerbeladung mit Werten von  $0,00640 \text{ mmol mg}^{-1}$  bis  $0,0081 \text{ mmol mg}^{-1}$  sehr nah am theoretischen Wert von  $0,0085 \text{ mmol mg}^{-1}$  liegt (siehe Abschnitt 6.5.2). Sobald die binären Wechselwirkungsparameter zur Anpassung freigegeben werden, ist zwar die Konvergenz für den gesamten Konzentrationsbereich gegeben, jedoch ist bei der vorliegenden eingeschränkten Datenlage und der hohen Anzahl an acht anpassbaren Parametern ebenfalls die physikalische Bedeutung der Parameter zweifelhaft. Für die SAFT-VR-Parameter ist es schwierig vergleichbare Literaturwerte zu finden, jedoch entsprechen die gefundenen Potentialtiefen Werten, die dem erwarteten Bereich für eher unpolare Wechselwirkungen zugeordnet werden können, wie in Abschnitt 6.5.3 erläutert. Interessant zu untersuchen ist hier die Bedeutung der Kettenlänge  $m$ , die von der aus den Löslichkeitsdaten bestimmten deutlich abweicht. Ebenfalls unerwartet ist der sehr niedrige Wert für den Reichweitenparameter des Artemisinins in der adsorbierten Phase  $\lambda_{ads}$ , der sehr nah an dem minimalen Wert von 1 liegt. Die Parameter der Anpassung an 308,1 K bzw. 318,1 K nehmen sehr ähnliche Werte an, während die Werte für 328,1 K stärker abweichen, was ein Indiz dafür ist, dass bei höheren Temperaturen Effekte auftreten, die vom Modell nicht explizit erfasst werden und durch eine Temperaturabhängigkeit der Parameter kompensiert werden muss. Für die niedrigeren Temperaturen scheinen die Parameter jedoch sinnvoll zu sein. Mit dem PR-EoS/RAST/LF Modell lassen sich für alle Temperaturen recht große Änderungen vor allem der Isothermenparameter erkennen, was zum einen die Temperaturabhängigkeit der Parameter als auch die starke Abhängigkeit des Modells von einer empirischen Zustandsgleichung zeigt. Dies zeigt sich auch bei der Extrapolation der Adsorption auf höhere Temperaturen mit Hilfe der bei 308,1 K bestimmten Parameter. Trotz der geringeren Anzahl an Parametern der SAFT-VR ist eine Wiedergabe der Adsorption bei höheren Temperaturen mit kleinerem Fehler möglich als mit dem PR-EoS/RAST/LF Modell.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die quantitative Wiedergabe der Druckabhängigkeit der Adsorption für konstante Temperaturen mit dem PR-EoS/RAST/LF Modell SAFT-VR überlegen ist, sofern die binären Wechselwirkungsparameter in die Anpassung miteinbezogen werden, was in einer großen Anzahl von acht anpassbaren Parametern resultiert. Steht also der reine Modellfehler für die Anpassung der Daten im Vordergrund, ist das Modell sehr gut geeignet, zum Beispiel zum Einsatz in Simulationstools zur Optimierung von Adsorptionsprozessen.

Die Freigabe der binären Wechselwirkungsparameter hat vor allem aber den Nachteil, dass die Druckabhängigkeit direkt aus den Adsorptionsdaten bestimmt werden muss, was nicht mög-

lich ist, wenn die Druckabhängigkeit implizit in den Daten vorliegt, zum Beispiel in Form einer dynamischen Messung bei hohem Druckverlust. Unter der Bedingung, dass möglichst wenig Daten aus Adsorptionsmessungen für die Bestimmung der Parameter verwendet werden müssen, ist SAFT-VR überlegen. Bei der Anpassung von fünf Parametern ist die Wiedergabe der Druckabhängigkeit konsistenter als mit dem PR-EoS/RAST/LF Modell, mit dem die Druckabhängigkeit bei 308,1 K praktisch nicht wiedergegeben wird. Bei konstanter Temperatur kann mit SAFT-VR die Druckabhängigkeit qualitativ immer korrekt und quantitativ mit geringem Fehler beschrieben werden.

## 6.6 Modellierung der Adsorption von Ibuprofen an Nanopartikel

Nachdem die thermodynamischen Modelle, wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, auf ihre Eignung für die Beschreibung der Adsorption aus überkritischem Kohlenstoffdioxid hin getestet wurden, werden sie im Folgenden auf die experimentellen Daten der Adsorption an Nanopartikel angewendet. In diesem Unterabschnitt wird zunächst die Adsorption von Ibuprofen an AlO(OH)-Hohlkugeln behandelt. Die experimentellen Ergebnisse wurden in Abschnitt 6.2.1 vorgestellt und diskutiert.

### 6.6.1 Modellierung mit PR-EoS/RAST/BET

Die experimentellen Ergebnisse wurden mit dem PR-EoS/RAST/BET Modell beschrieben. Dafür wurden die Daten bei allen Drücken für einen gemeinsamen Fit verwendet. Die Monolayer-Beladung des reinen Kohlenstoffdioxids  $n_1^0$ , die Monolayer-Beladung  $n_{2,mono}$  des reinen Ibuprofens, der Margules-Parameters  $B$  und die Referenzfugazität des Ibuprofens  $f_2^*$  wurden als druckunabhängig angenommen und an alle Isothermen simultan angepasst. Dies wurde für  $n_1^0$  und  $n_{2,mono}$  gewählt, da die Monolayerbeladung eine physikalisch Konstante ist, die nur von der Packung der Moleküle auf der Oberfläche abhängig ist. Der Margules-Parameter  $B$  beschreibt die Realität der adsorbierten Phase, der üblicherweise flüssigkeitsähnliche Eigenschaften zugewiesen werden, weshalb der Einfluss des Drucks als eher zu vernachlässigen eingeschätzt wurde. Die Referenzfugazität  $f_2^*$  ist die Fugazität bei der der Spreitdruck der reinen adsorbierten Phase von Ibuprofen dem Spreitdruck der reinen adsorbierten Phase von Kohlenstoffdioxid bei einem willkürlichen Referenzdruck von 10 MPa. Da bei den Experimenten der Druck variiert und die Temperatur konstant gehalten wurde, wurde  $f_2^*$  als konstant angenommen. Die binären Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  und  $l_{ij}$  wurden aus Anpassung an Löslichkeitsdaten von Ibuprofen in überkritischem Kohlenstoffdioxid bei 313,14 K von Charoenthaikool et al. [3] gewonnen. Die optimierten Parameter sind  $k_{12} = 0,097$  und  $l_{12} = 0,0436$ . Wie in Abbildung 31 gezeigt, kann das Modell die experimentellen Daten sehr gut wiedergeben. Die Fit-Parameter sind in Tabelle 11 angegeben. Die gute Wiedergabe der Isothermen durch das Modell mit einer AARD zwischen 0,2 und 1,02 % zeigt, dass die Auswahl der konstanten Parameter gerechtfertigt war. Die Monolayer-Adsorption des Kohlenstoffdioxids  $n_1^0$  mit einem Wert von  $0,56 \text{ mmol g}^{-1}$  legt nahe, dass die Kohlenstoffdioxidadsorption nicht vernachlässigbar ist. Der berechnete Wert liegt jedoch etwas unter einem gemessenen Wert von Reiser et al. [57], die für die Adsorpti-

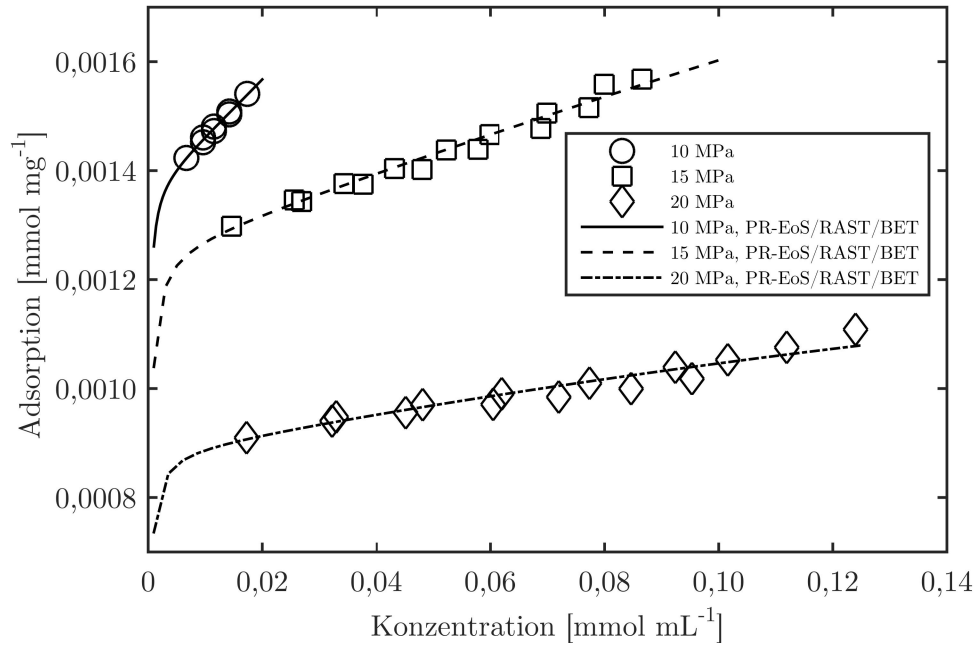


Abbildung 31: Modellierung der Adsorption von Ibuprofen an AlO(OH)-Hohlkugeln bei 313 K und 10 MPa, 15 MPa und 20 MPa mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell.

Tabelle 11: Best-Fit Parameter für die Adsorption von Ibuprofen an AlO(OH)-Hohlkugeln bei 313 K und 10 MPa, 15 MPa und 20 MPa mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell

$p$ [MPa]	$n_1^0$ [ $\frac{\text{mmol}}{\text{mg}}$ ]	$n_{2,mono}$ [ $\frac{\text{mmol}}{\text{mg}}$ ]	$B/RT$ [-]	$f_2^* \times 10^6$ [MPa]	$\alpha$ [-]	$f_{2,max}^0 \times 10^6$ [MPa]	ARD [%]
20	0,56	2,06	0,3587	0,424	2313,1	5,317	1,02
15	0,56	2,06	0,3587	0,424	1627,8	2,896	0,62
10	0,56	2,06	0,3587	0,424	1484,3	2,579	0,20

on von Kohlenstoffdioxid auf  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Hohlkugeln einen Wert von  $3,66 \text{ mmol g}^{-1}$  bei  $298 \text{ K}$  bestimmten. Der Unterschied könnte zum einen durch die Temperaturdifferenz erklärt werden, allerdings sollte die Monolayeradsorption nur von der zur Verfügung stehenden Fläche abhängen und daher mit der Temperatur konstant sein. Vielmehr wurde in dieser Veröffentlichung Multilayeradsorption für Kohlenstoffdioxid auf  $\text{AlO}(\text{OH})$  gefunden, was dafür spricht, dass die Adsorption im hier angewendeten Modell nicht die volle Realität der Kohlenstoffdioxidadsorption erfasst. Beide Parameter der BET-Gleichung zeigen einen abnehmenden Trend mit abnehmendem Druck.

### 6.6.2 Modellierung mit het-SAFT-VR

Die druckabhängige Adsorption von Ibuprofen an  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Hohlkugeln wurde mit SAFT-VR für heterogene Oberflächen modelliert. Dabei wurde als anpassbarer Parameter, neben dem Reichweitenparameter der adsorbierten Phase  $\lambda_{ads}$ , den Potentialtiefen der Adsorptionsstellen  $\epsilon_{wp}^{(1)}$ ,  $\epsilon_{wp}^{(2)}$  und dem Flächenbruch  $s^{(1)}$ , die Kettenlänge  $m$  freigegeben. Bei Verwendung des aus Löslichkeitsdaten bestimmten  $m$  war keine zufriedenstellende Wiedergabe der Adsorption möglich. Dies war ebenfalls mit SAFT-VR für homogene Oberflächen der Fall, weshalb das heterogene Modell gewählt wurde. Für die Adsorption des reinen Kohlenstoffdioxid wurde vereinfachend die Potentialtiefe für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid an Silikagel aus der Arbeit von Castro et al. [59] verwendet, da beide Adsorbentien sehr ähnliche Oberflächeneigenschaften besitzen.

Wie in Abbildung 32 zu sehen ist, kann mit dem heterogenen SAFT-VR der steile Anstieg der Isothermen und der anschließende flache Verlauf korrekt wiedergegeben werden. Die

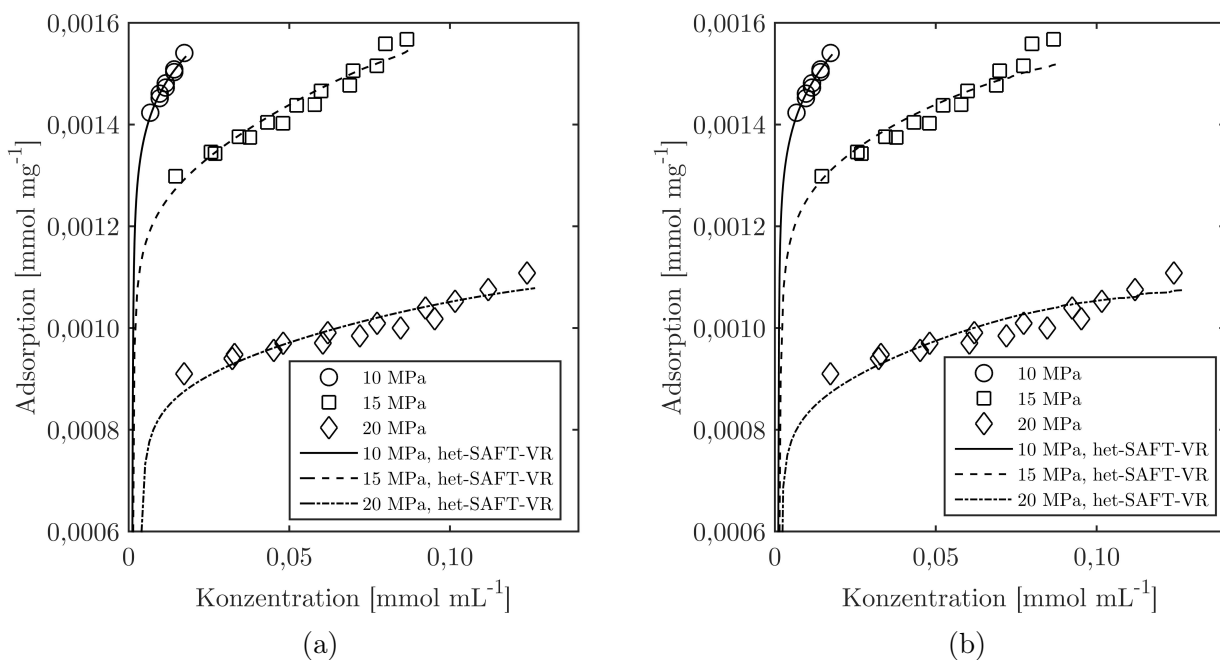


Abbildung 32: Modellierung der Adsorption von Ibuprofen an  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Hohlkugeln bei  $313 \text{ K}$  und  $10 \text{ MPa}$ ,  $15 \text{ MPa}$  und  $20 \text{ MPa}$  mit der heterogenen SAFT-VR. (a) Individueller Fit (b) Flächenbruch druckabhängig.

berechneten Anpassungsparameter dafür sind in Tabelle 12 aufgeführt. Die experimentellen

Tabelle 12: Best-Fit Parameter für die Adsorption von Ibuprofen an AlO(OH)-Hohlkugeln bei 313 K und 10 MPa, 15 MPa und 20 MPa mit der heterogenen SAFT-VR und unterschiedlichen Anpassungsstrategien.

$p$ [MPa]	$m$ [-]	$\lambda_{ads}$ [-]	$\epsilon_{wp}^{(1)}/\epsilon$ [-]	$\epsilon_{wp}^{(2)}/\epsilon$ [-]	$s^{(1)}$ [-]	ARD [%]
Individueller Fit						
10	1,36	1,60	7,27	4,20	0,067	0,4
15	1,23	1,60	7,88	4,47	0,057	1,1
20	1,16	1,60	7,60	4,52	0,041	1,8
Flächenbruch variabel						
10	1,24	1,59	7,79	4,43	0,066	0,4
15	1,24	1,59	7,79	4,43	0,058	1,3
20	1,24	1,59	7,79	4,43	0,039	2,1

Daten können mit sehr kleinen mittleren Fehlern von 0,4 % bis 1,8 % wiedergegeben werden, wobei angemerkt werden muss, dass der Konzentrationsbereich, in dem die Adsorptionsisotherme abflacht, in den experimentellen Daten fehlt und so das Modell nur auf den flachen Teil der Isotherme optimiert werden kann. Jedoch gibt das Modell den steilen Teil der Isotherme ohne Konvergenzprobleme oder unphysikalische Verläufe wieder.

Das Fehlen der Daten bei sehr niedrigen Konzentrationen spiegelt sich auch im Verhalten der Anpassungsparameter wider. Hier ist bei allen Parametern, außer  $\lambda_{ads}$  eine Variation mit dem Druck zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass bei fünf Anpassungsparametern redundantes Verhalten der Parameter vorliegt, wenn nicht die gesamte Isotherme und verschiedene Drücke und Temperaturen für die Anpassung verwendet werden.

Trotz gewisser Variationen der Parameter mit dem Druck, liegen die Werte der Parameter bei den jeweiligen Drücken nah beieinander. Für die Adsorptionsenergie der Adsorptionsstelle (1) ergibt sich dabei ein Wert zwischen  $22,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $24,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $7,27\epsilon$  bzw.  $7,88\epsilon$ ), für Adsorptionsstelle (2) zwischen  $12,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $4,20\epsilon$  bzw.  $4,52\epsilon$ ), was jeweils auf stark polare Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbens und Ibuprofen hinweist. Die optimierten Werte für  $s^{(1)}$  sprechen für eine deutlich größere Anzahl an Adsorptionsstellen des Typs (2) mit einem Anteil an der Gesamtfläche von 4,1 % bis 6,7 %.

Mit einem einzigen Satz der fünf gewählten Parameter ist keine zufriedenstellende Beschreibung der Druckabhängigkeit der Adsorption möglich, weshalb nach anderen Anpassungsstrategien gesucht wurde, um die Druckabhängigkeit zu erfassen. Bei der individuellen Anpassung der Parameter an die jeweiligen Isothermen bei konstantem Druck zeigte der Flächenbruch prozentual die größte Veränderung und nahm mit einem klaren Trend mit steigendem Druck ab. Daher wurde eine Anpassung der Parameter vorgenommen, bei der alle Parameter bis auf  $s^{(1)}$  an alle Daten simultan angepasst wurden, während  $s^{(1)}$  für jede Isotherme individuell optimiert wurde. Die gefundenen Modellparameter sind in Tabelle 12 angegeben. Die Verläufe aus den individuellen Fits und den Fits mit variablem Flächenbruch sind vergleichend in Abbildung 32

dargestellt.

Die Parameter unterscheiden sich nur wenig von denen aus der individuellen Anpassung und liegen alle innerhalb des Intervalls, das die jeweils größten und kleinsten Parameter der individuellen Anpassung ergeben. Die Werte der Flächenbrüche sind fast identisch zu denen der individuellen Anpassung, was die Wahl des Flächenbruchs zur Berücksichtigung der Druckabhängigkeit als sinnvoll bestätigt. Es zeigt, dass die restlichen Parameter, die die thermodynamischen Eigenschaften des Systems festlegen über den Druck konstant gehalten werden können. Wie in Tabelle 12 abgelesen werden kann, nimmt der Modellfehler dadurch im Falle der 10 MPa Isotherme gar nicht, und für die restlichen Isothermen nur sehr geringfügig zu.

Durch diese Anpassungsstrategie wird die Zahl der anpassbaren Parameter auf den gesamten Datensatz gesehen von fünfzehn auf sieben reduziert. Durch diese Art der Parameteroptimierung kann zwar die Anzahl der Parameter reduziert werden, jedoch ist so zunächst keine Interpolation zwischen den gemessenen Drücken möglich. Eine genauere Betrachtung der Flächenbrüche ergibt jedoch, dass sich diese linear mit der Dichte des reinen Kohlenstoffdioxids verhalten. Dieser empirische Zusammenhang ist in Abbildung 33 graphisch dargestellt und lässt sich mit der Gleichung

$$s^{(1)} = 1,3 \cdot 10^{-4} \frac{\rho_{0,CO_2}}{\text{kg m}^{-3}} - 0,043 \quad (137)$$

beschreiben. Physikalisch ist dieser Zusammenhang zunächst nicht zu erklären, er gibt jedoch

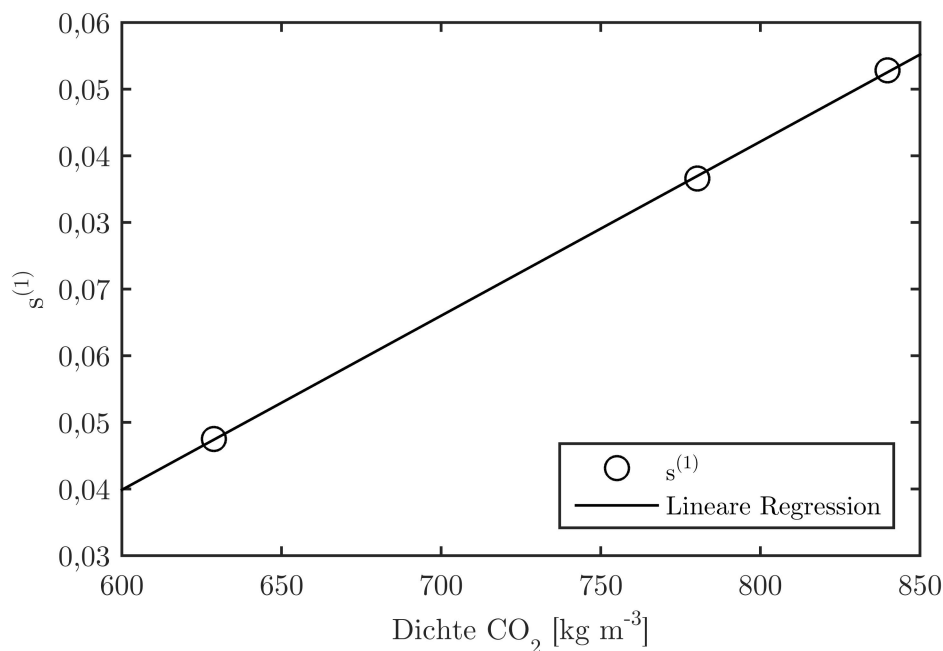


Abbildung 33: Lineare Regression des Flächenbruchs aus der Anpassung der druckabhängigen Adsorption von Ibuprofen an AlO(OH)-Hohlkugeln als Funktion der Dichte des reinen Kohlenstoffdioxids.

die Druckabhängigkeit sehr gut wieder. Im Rahmen der Modellannahmen sollte der Flächenbruch eine Konstante sein, solange sich Adsorbens und Adsorptiv nicht ändern. Ohne weitere experimentelle und theoretische Arbeiten ist dieser Zusammenhang nicht zu erklären. Als Er-



klärungsansatz dient jedoch die Möglichkeit, dass im vorliegenden System Multilayeradsorption vorliegt, welche vom Modell nicht direkt abgebildet werden kann, wie dies z.B. mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell der Fall ist. Im Modell ist jedoch die parallele Adsorption an unterschiedliche Adsorptionsstellen beschrieben, die sich auch als die Adsorption in zwei Lagen auf dem Adsorbens interpretieren lassen, wobei der Flächenbruch die Verteilung des Adsorbens auf die beiden Layer beschreiben würde. Das Modell wird zwar der Komplexität der Multilayeradsorption damit nicht vollständig gerecht, erlaubt aber möglicherweise ein empirisches Werkzeug zur Modellierung. So ergibt sich mit Hilfe der Interpolationsgleichung eine Gesamtzahl von sechs Parametern um den gesamten Datensatz mit sehr kleinem Fehler zu beschreiben und zwischen den gemessenen Drücken zu interpolieren.

### 6.6.3 Vergleich der Modelle

Mit beiden Modellen kann die Adsorption für dieses System mit sehr kleinen Fehlern beschrieben werden. Der mittlere Fehler für alle Drücke beträgt für das PR-EoS/RAST/BET-Modell 0,7 % bei gemeinsamer Anpassung der thermodynamischen Parameter und separater Anpassung der Isothermenparameter  $\alpha$  und  $f_{2,max}^0$  mit einer Gesamtzahl von zehn Parametern. Für das heterogene SAFT-VR beträgt der mittlere Fehler 1,3 % bei Anpassung mit variablem Flächenbruch. Durch Einsatz der Interpolationsgleichung beträgt hier die Gesamtzahl der anpassbaren Parameter sechs, wenn die drei Flächenbrüche durch die zwei Parameter der linearen Funktion der Flächenbrüche ersetzt werden.

Für das PR-EoS/RAST/BET-Modell liefert die Berechnung der binären Wechselwirkungsparameter aus Löslichkeitsdaten in diesem Fall gute Ergebnisse für die Modellierung. Bei SAFT-VR dagegen muss zumindest das aus Löslichkeitsdaten bestimmte  $m$  zur Anpassung an die Adsorptionsdaten freigegeben werden, was die Möglichkeit zur Vorausberechnung aller nicht-Adsorptions-Parameter mit SAFT-VR einschränkt. Die Gesamtzahl der anpassbaren Parameter bleibt mit SAFT-VR dennoch niedriger als mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell.

Beide Modelle liefern für dieses System und im gemessenen Bereich quantitativ gute Ergebnisse. Betrachtet man Abbildung 34, in der die Modelle graphisch gegen die Messdaten aufgetragen sind, erkennt man qualitative Unterschiede im Verlauf der berechneten Isothermen. Während die Verläufe für die 10 MPa Isothermen im Bereich der experimentellen Daten fast identisch sind, ergeben sich für die restlichen beiden Isothermen gewisse Unterschiede. Die größten Abweichungen der Modelle voneinander ergeben sich für die letzten beiden Datenpunkte der 15 MPa Isotherme und den ersten Datenpunkt der 20 MPa Isotherme. Die bessere Wiedergabe dieser Punkte beruht vor allem auf der flexibleren Anpassbarkeit des PR-EoS/RAST/BET-Modells durch zwei freie Isothermenparameter, die für jede Isotherme separat gefittet wurden. So ist der Modellfehler niedriger als mit SAFT-VR. Im Umkehrschluss bedeutet dies jedoch, dass lediglich drei von einundvierzig Datenpunkten den Verlauf der Isothermen maßgeblich beeinflussen, was wiederum den Nachteil der großen Anzahl an Freiheitsgraden deutlich macht.

Zusammenfassend lässt sich schließen, dass das PR-EoS/RAST/BET-Modell eine bessere quantitative Wiedergabe der Daten erlaubt, was in erster Linie durch die Verwendung einer

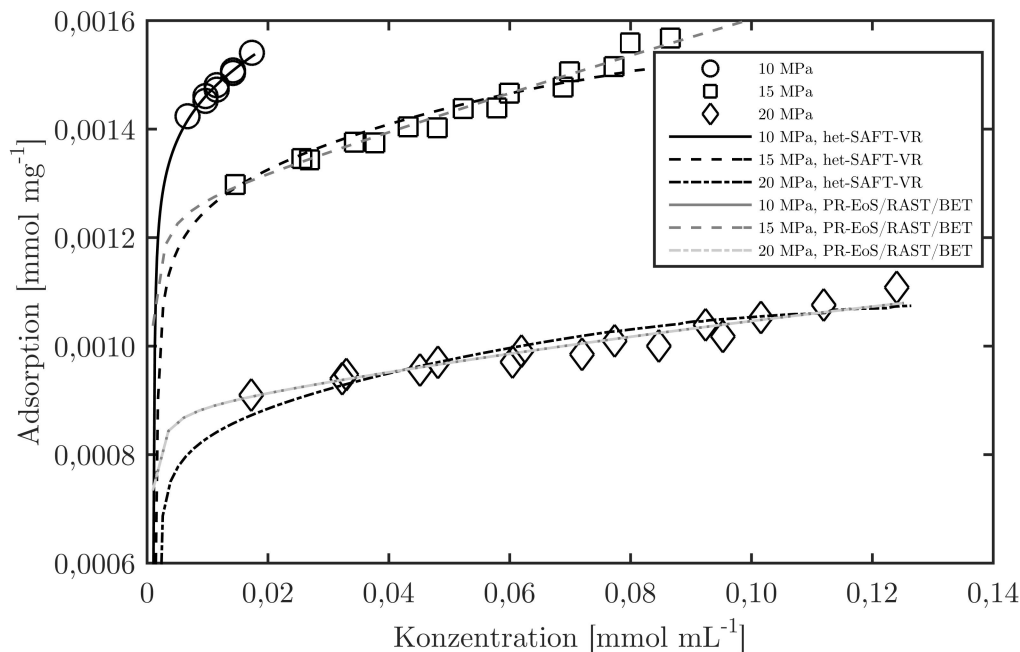


Abbildung 34: Vergleich der Modellierung der Adsorption von Ibuprofen an AlO(OH)-Hohlkugeln bei 313 K und 10 MPa, 15 MPa und 20 MPa mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell und der heterogenen SAFT-VR mit interpoliertem Flächenbruch.

Isothermengleichung bedingt ist, die in diesem Fall die Adsorption gut beschreibt. Jedoch ist keine Interpolation zwischen den Drücken möglich und es muss eine große Anzahl an Parametern angepasst werden. Das heterogene SAFT-VR liefert einen etwas höheren Modellfehler, der jedoch vor allem durch größere Abweichungen bei wenigen Datenpunkten bedingt ist. Dafür werden weniger Anpassungsparameter benötigt und mit Hilfe der Interpolationsgleichung für den Flächenbruch kann zwischen den gemessenen Drücken interpoliert werden.

## 6.7 Modellierung der Adsorption von Benzoesäure an Nanopartikel

Die Modelle wurden ebenfalls auf die Adsorption der Benzoesäure an AlO(OH)-Hohlkugeln und AlO(OH)-Vollkugeln angewendet, was im Folgenden diskutiert wird. Die experimentellen Daten der Adsorptionsgleichgewichte wurden in Abschnitt 6.2.2 beschrieben.

### 6.7.1 Modellierung mit PR-EoS/RAST/BET

Die Adsorption der Benzoesäure an AlO(OH)-Vollkugeln und AlO(OH)-Hohlkugeln wurde ebenfalls mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell beschrieben. Auch für dieses Stoffsystem erweist sich die Verwendung der BET-Gleichung als sinnvoll. Wie in Abbildung 35 gesehen werden kann, werden die Daten durch das Modell ausgezeichnet wiedergegeben. Die optimierten Parameter sind in Tabelle 13 angegeben. Die binären Wechselwirkungsparameter der PR-EoS wurden auch hier aus Löslichkeitsdaten von Benzoesäure in überkritischem Kohlenstoffdioxid bestimmt. Hierfür wurden die Daten von Kurnik et al. [83] bei einer Temperatur von 318 K herangezogen. Da sich bei diesen Versuchen das Adsorbens ändert, müssen alle Parameter

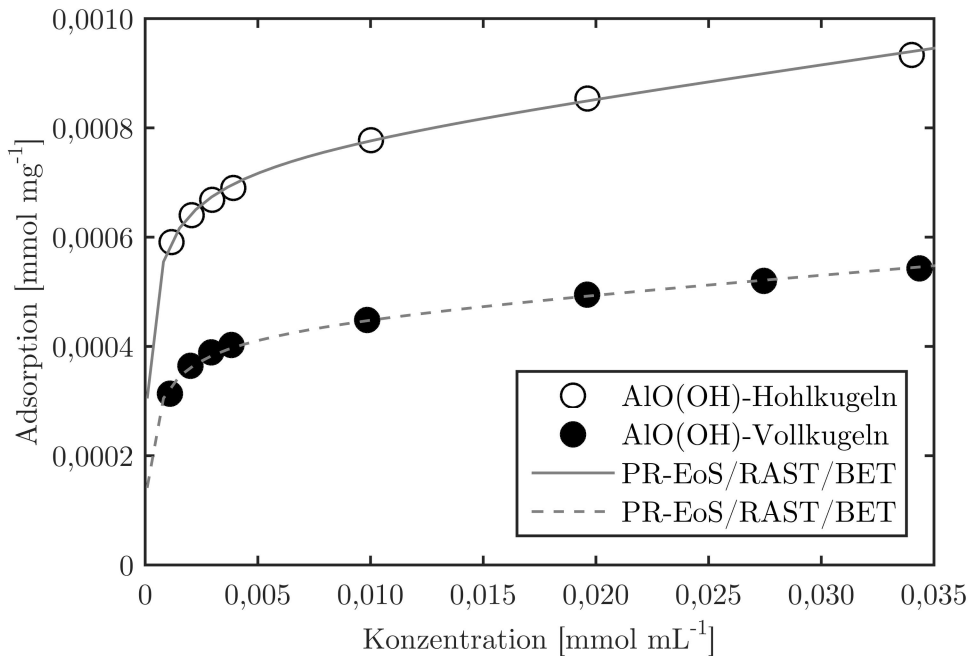


Abbildung 35: Modellierung der Adsorption von Benzoesäure an AlO(OH)-Hohlkugeln und AlO(OH)-Vollkugeln bei 313 K und 16 MPa mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell.

des Modells zur Anpassung an beide Isothermen unabhängig voneinander freigegeben werden. Die bestimmten Parameter sind  $k_{12} = 0,0191$  und  $l_{12} = -0,1059$ . Die Monolayeradsorption des reinen Kohlenstoffdioxids  $n_1^0$  ist für beide Isothermen deutlich niedriger als für Ibuprofen, obwohl das Adsorbens im Fall der Hohlkugeln dasselbe war. Dies zeigt, dass die Parameter keine direkte physikalische Bedeutung haben. Allerdings weisen die Parameter den richtigen Trend auf, da  $n_1^0$  mit zunehmender Oberfläche des Adsorbens ebenfalls zunimmt. Die Reinstoff-Monolayeradsorption der Benzoesäure nimmt ebenfalls mit zunehmender Oberfläche zu, allerdings nur gering. Bedenkt man die Zunahme der Adsorption von den Vollkugeln zu den Hohlkugeln mit einem Faktor von 1,7 rechnet das Modell den Großteil der Adsorption der Bildung von Multilayern zu. Die normierten Margules-Parameter  $B/RT$  sind in beiden Fällen nah an Null, was für die adsorbierte Phase Fugazitätskoeffizienten nahe Eins bedeutet. Die adsorbierte Phase wird also als nahezu ideal beschrieben. Der BET-Parameter  $\alpha$  nimmt von den Hohlkugeln zu den Vollkugeln hin zu, entsprechend der Aussage, dass die Zunahme der Adsorption vor allem durch Ausbildung von Multilayern erfolgt. Hingegen ändert sich  $f_{2,max}^0$  nur wenig, was zu der Annahme passt, dass es nur von der Löslichkeit des Adsorptivs in der bulk-Phase abhängig ist.

Tabelle 13: Best-Fit Parameter für die Adsorption von Benzoesäure an AlO(OH)-Hohlkugeln und AlO(OH)-Vollkugeln bei 313 K und 16 MPa mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell.

$p$ [MPa]	$n_1^0$ [ $\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$ ]	$n_{2,mono}$ [ $\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$ ]	$B/RT$ [-]	$f_2^* \times 10^6$ [MPa]	$\alpha$ [-]	$f_{2,max}^0 \times 10^6$ [MPa]	ARD [%]
AlO(OH)-Vollkugeln							
16	0,005	0,942	0,036	2,46	1744,8	0,193	1,19
AlO(OH)-Hohlkugeln							
16	0,007	1,091	0,098	0,94	1213,4	0,158	0,46

### 6.7.2 Modellierung mit het-SAFT-VR

Die Adsorption von Benzoesäure an AlO(OH)-Hohlkugeln und Vollkugeln wurde mit SAFT-VR für heterogene Oberflächen modelliert. Dabei wurden die vier anpassbaren Parameter  $\lambda_{ads}$ ,  $\epsilon_{wp}^{(1)}$ ,  $\epsilon_{wp}^{(2)}$  und  $s_1$  verwendet. Da für die Versuche unterschiedliche Adsorbentien verwendet wurden, wurden auch nur individuelle Fits der Parameter an jeweils eine Isotherme durchgeführt. Die optimierten Parameter sind in Tabelle 14 aufgelistet. Die Daten lassen sich mit sehr kleinen

Tabelle 14: Best-Fit Parameter für die Adsorption von Benzoesäure an AlO(OH)-Hohlkugeln und AlO(OH)-Vollkugeln bei 313 K und 16 MPa mit der heterogenen SAFT-VR.

	$\lambda_{ads}$ [-]	$\epsilon_{wp}^{(1)}/\epsilon$ [-]	$\epsilon_{wp}^{(2)}/\epsilon$ [-]	$s^{(1)}$ [-]	ARD [%]
AlOOH-HK	1,68	15,01	7,87	0,098	1,3
AlOOH-VK	1,81	14,41	8,29	0,218	0,5

Modellfehlern von 1,3 % und 0,5 % für die Hohlkugeln bzw. die Vollkugeln beschreiben. Wie in Abbildung 36 zu sehen ist, werden beide Isothermen im gesamten gemessenen Konzentrationsbereich korrekt wiedergegeben. Das Modell gibt die steile Anfangssteigung, den Übergangsbereich, in dem die Isotherme abflacht und den scheinbar linearen Teil bei höheren Konzentrationen bis fast zu Löslichkeitsgrenze der Benzoesäure ausgezeichnet wieder.

Dies rechtfertigt die Verwendung des heterogenen Modells, zumal sich die bestimmten Werte für die Potentialtiefen der Adsorptionsstellen etwa um den Faktor zwei unterscheiden. Die Potentialtiefen nehmen außerdem auch absolut betrachtet hohe Werte an. Für die Hohlkugeln betragen die Adsorptionsenergien  $39,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $15,01\epsilon$  bzw.  $7,87\epsilon$ ) und für die Vollkugeln  $38,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $22,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $14,41\epsilon$  bzw.  $8,29\epsilon$ ). Dies entspricht sehr polaren Wechselwirkungen, wie für die polar gebaute Benzoesäure, bestehend einem aromatischen Ring und einer freien Carbonsäurefunktion, erwartet werden kann.

Überraschend ist der deutliche Unterschied des Reichweitenparameters in der adsorbierten Phase, der für die Benzoesäure konstant sein sollte. Ebenfalls einen erheblichen Unterschied ergibt sich für den Flächenbruch  $s_1$ , der für die Vollkugeln mit 0,218 etwa doppelt so hoch ist wie für die Hohlkugeln mit 0,098. Grundsätzlich wurden die Vollkugeln ausgewählt, weil sie aus dem gleichen Material bestehen wie die Hohlkugeln. Es wurde jedoch bereits bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse, in Abschnitt 6.2.2, für Benzoesäure festgestellt, dass der quantitative Unterschied in der Adsorption nicht durch die spezifische Oberfläche allein erklärt werden kann, da die Adsorption an die Hohlkugeln nicht um den gleichen Faktor zunimmt wie die spezifische Oberfläche. Daher ist es berechtigt anzunehmen, dass die Adsorbentien auch unterschiedliche Oberflächeneigenschaften besitzen. Denkbar ist dabei zum Beispiel, dass die Hohlkugeln aufgrund ihrer besonderen inneren Struktur eine unterschiedliche Zugänglichkeit für Stickstoff, der für die Oberflächenmessung verwendet wird, und Benzoesäure aufweisen. Weiterhin ist aufgrund der unterschiedlichen Syntheseverfahren auch ein Unterschied in der Anzahl der freien Hydroxylgruppen möglich, wie er auch bei Silikagel unterschiedlicher Herstellung beobachtet werden kann. Gerade dafür ist der Flächenbruch im Modell ein direktes Maß. Für konkrete Aussagen wären jedoch weitere Experimente notwendig.

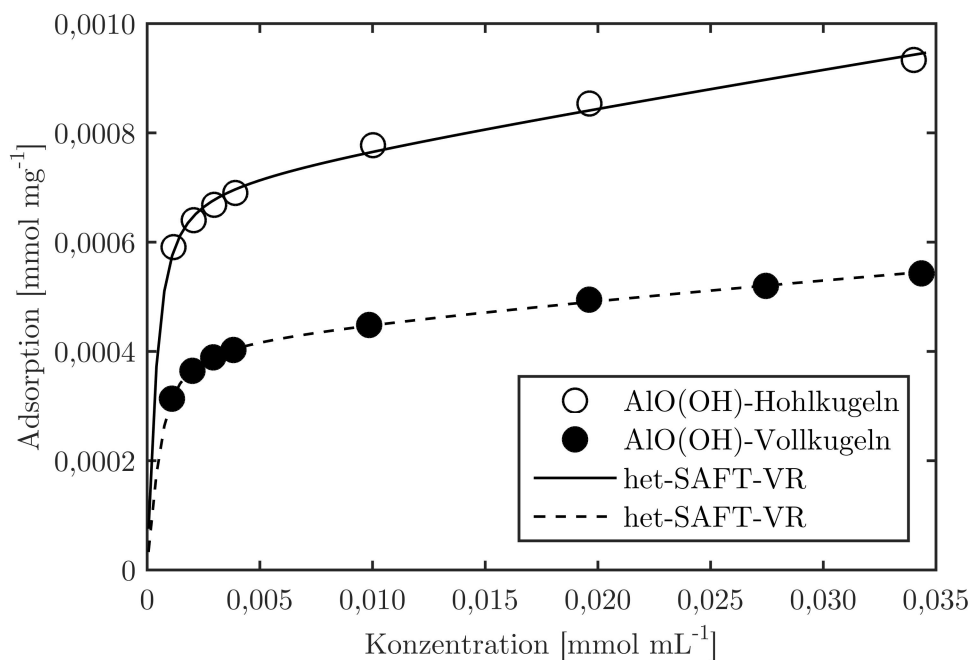


Abbildung 36: Modellierung der Adsorption von Benzoesäure an AlO(OH)-Hohlkugeln und AlO(OH)-Vollkugeln bei 313 K und 16 MPa mit der heterogenen SAFT-VR.

### 6.7.3 Vergleich der Modelle

Für dieses Stoffsystem ist die Beschreibung der Daten fast identisch. Da der Druck hier nicht variiert wurde, wird keine Aussage zur Druckabhängigkeit der Adsorption der Benzoesäure gemacht. Die Modellierungsergebnisse zeigen jedoch, dass beide Modelle in der Lage sind, die Adsorption eines polaren Feststoffes an ein polares Adsorbens praktisch über den gesamten gemessenen Konzentrationsbereich sehr gut wiederzugeben, wie in Abbildung 37 zu erkennen ist. Dabei können für beide Modelle die Parameter verwendet werden, die aus Löslichkeitsdaten bestimmt wurden. In diesem Fall ist das SAFT-VR-Modell in jeder Hinsicht besser geeignet, das Stoffsystem zu beschreiben, da die Modellfehler für beide Modelle praktisch identisch sind und SAFT-VR mit nur vier anpassbaren Parametern auskommt, gegenüber sechs für das PR-EoS/RAST/BET-Modell. Zusätzlich liefert SAFT-VR realistische Parameter, die physikalisch sinnvoll erscheinen, deren Richtigkeit jedoch noch experimentell zu belegen ist. In diesem Fall bietet SAFT-VR also zum einen die Möglichkeit, bei bekannten Stoffeigenschaften Adsorptionsgleichgewichte vorzuberechnen, zum anderen können bei unbekanntem Stoffeigenschaften Adsorptionsdaten zur Charakterisierung von Adsorbens und Adsorptiv hinsichtlich Adsorptionsenergie und der Verteilung von Adsorptionsstellen verwendet werden.

## 6.8 Thermodynamische Modellierung der Adsorption

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die thermodynamischen Modelle auf die einzelnen untersuchten Stoffsysteme angewendet und für den jeweiligen Fall diskutiert. Es wurden experimentelle Daten ausgewählt, die typisches Verhalten für die Adsorption aus überkritischen Fluiden abbilden, nämlich Mono- und Multilayeradsorption und die Adsorption an energetisch

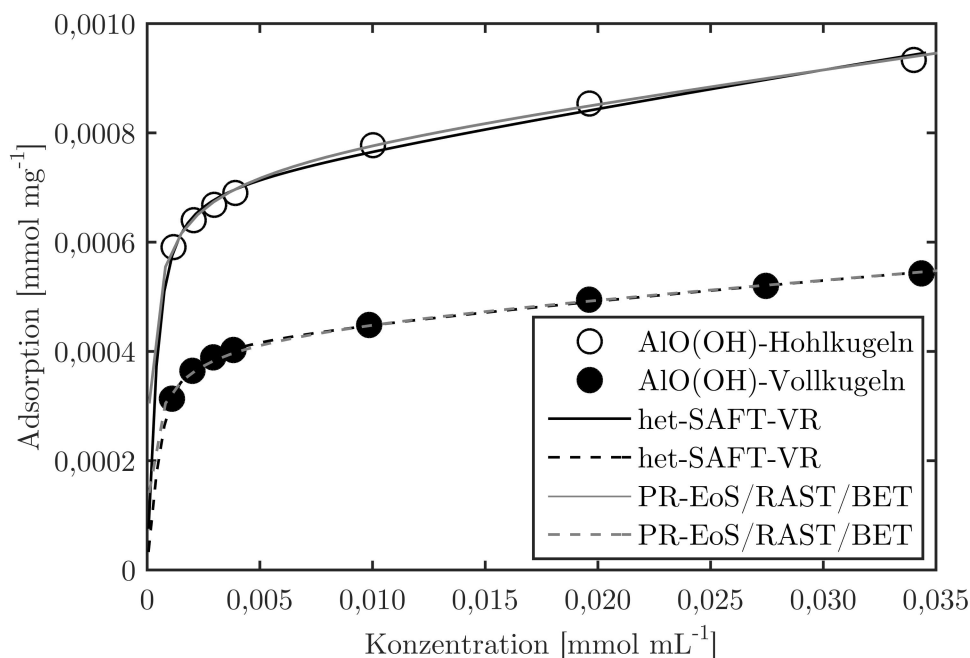


Abbildung 37: Vergleich der Modellierung der Adsorption von Benzoesäure an AlO(OH)-Hohlkugeln und AlO(OH)-Vollkugeln bei 313 K und 16 MPa mit dem PR-EoS/BET-Modell und der heterogenen SAFT-VR.

heterogene Oberflächen. Während die Modelle zuvor vorwiegend isoliert diskutiert wurden, werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse aller Modellierungen vergleichend gegenübergestellt und umfassend bewertet. Dabei werden die Ergebnisse insbesondere auf für die Anwendung wichtige Gesichtspunkte hin diskutiert. Dies betrifft die quantitative Wiedergabe der Messwerte und die Bestimmung der Modellparameter, sowie deren physikalische Bedeutung und damit einhergehend die Möglichkeit diese vorherzusagen beziehungsweise auf andere Stoffsysteme zu übertragen. Schließlich wird die Wiedergabe der Druckabhängigkeit betrachtet, die besonders für die Modellierung von Adsorption in Säulen mit hohem Druckverlust von Bedeutung ist.

### 6.8.1 Quantitative Wiedergabe

Für viele praktische Anwendungen der vorgestellten Modelle, zum Beispiel in Prozessoptimierungs-Software, ist es wichtig die Messdaten quantitativ mit möglichst geringem Fehler abzubilden. Zusätzlich ist es von Vorteil, wenn die Modelle dabei mit möglichst wenigen Parametern auskommen, um den Zeitaufwand der Modellierung zu begrenzen, das Optimierungsproblem einfach zu halten sowie das Finden globaler Optima zu verbessern und unphysikalische Verläufe der Modelle durch eine zu hohe Anzahl an Freiheitsgraden zu vermeiden. Bei den hier untersuchten Stoffsystemen und mit den verwendeten Anpassungsstrategien, wurden mit beiden verwendeten Modellen grundsätzlich sehr ähnliche Modellfehler erreicht, wobei SAFT-VR durchgehend mit weniger anpassbaren Parametern auskam. In Tabelle 15 sind die Modellfehler und die Anzahl der anpassbaren Parameter für den Fall einer Anpassung an jeweils den gesamten Datensatz angegeben. Die Adsorption von Benzoesäure wurde hierbei nicht berücksichtigt, da für die AlO(OH)-Hohlkugeln und AlO(OH)-Vollkugeln nur jeweils eine Isotherme bei einem

Tabelle 15: Vergleich der Modellfehler und Anzahl der Parameter  $N$  für die PR-EoS/RAST-Modelle und SAFT-VR für alle modellierten Daten, bei denen der gesamte Datensatz mit einem Satz Parameter beschrieben werden konnte.

ARD [%] / $N$	het-SAFT-VR	PR-EoS/RAST
CO <sub>2</sub> /Methanol/Silikagel, 348 K	10,4 / 4	8,6 / 6
CO <sub>2</sub> /Methanol/Silikagel, 308 K	11,3 / 4	8,9 / 6
CO <sub>2</sub> /Artemisinin/Silikagel	7,3 / 5	9,4 / 6
CO <sub>2</sub> /Ibuprofen/AlO(OH)-Hohlkugeln	1,4 / 6	- / -

Druck vorliegt.

Es wird deutlich, dass het-SAFT-VR im Fall der Daten der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K (Säulensegment-Experimente) mit einer ARD von 10,4 % eine ähnliche Wiedergabe wie das PR-EoS/RAST/BET-Modell mit 8,6 % erreicht. Für die Daten der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K (FACP-Messungen) ist der Fehler von het-SAFT-VR ebenfalls mit 11,3 % gegenüber 8,9 % nur wenige Prozentpunkte höher als mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell. Jedoch ist der qualitative Verlauf der Druckabhängigkeit mit het-SAFT-VR nicht korrekt wiedergeben. Dies lässt sich durch eine Freigabe von  $\lambda_{ads}$  für jeden Druck korrigieren. Dadurch sinkt der mittlere Fehler der Wiedergabe drastisch auf 3,2 %, wobei jedoch die Zahl der anpassbaren Parameter auf acht steigt und theoretisch keine Interpolation zwischen den jeweiligen Drücken möglich ist. Dass hierbei allerdings der Fehler geringer wird, als bei der individuellen Anpassung des PR-EoS/RAST/LF-Modells an die jeweiligen Drücke, zeigt das Potential des heterogenen SAFT-VR für die Anwendung auf diese Stoffsysteme. Zumal die Modellfehler der individuellen Fits mit jeweils vier Parametern besonders kleine Fehler zwischen 1,0 % und 2,4 % aufweisen, während die Fehler des PR-EoS/RAST/LF-Modells hier wesentlich höher zwischen 6,5 % und 7,8 % liegen.

Sucht man nach der Ursache für diesen deutlichen Unterschied der Fehler, obwohl das PR-EoS/RAST/LF-Modell in diesem Fall eine deutliche größere Anzahl an freien Parametern aufweist, stellt sich die Frage nach der Beschreibung der Adsorption an heterogenen Oberflächen. In dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass, wo es möglich war den EM-Algorithmus anzuwenden, auch eine Heterogenität der Oberfläche festgestellt wurde. Wie in Abschnitt 6.3.3 gezeigt wurde, ergibt die Untersuchung der Adsorptionsenergieverteilungsfunktion eine deutlich bimodale Verteilung der Adsorptionsenergie und die Erweiterung von het-SAFT-VR für die Adsorption an heterogene Oberflächen verbessert die Wiedergabe der Daten erheblich. Die einzige Möglichkeit des PR-EoS/RAST-Modells auf ein energetisch heterogenes Adsorbens zu reagieren, ist durch die Wahl der Adsorptionsisothermen. Die im ursprünglichen Modell verwendete Langmuir-Freundlich-Isotherme ist, wie Abschnitt 6.3.2 beschrieben, lediglich in der Lage unimodale Verteilungsfunktionen zu beschreiben. Eine Beschreibung bimodaler Verteilungen würde zum Beispiel den Einsatz einer bi-Langmuir-Isotherme (siehe Gleichung 110) erfordern, die jedoch die Zahl an freien Parametern von sechs auf neun erhöhen würde. Dies zeigt erneut die starke Abhängigkeit des PR-EoS/RAST Modells von der eingesetzten Isothermengleichung, die

für jeden Einzelfall neu ausgewählt werden muss. Auch bei der Verwendung von het-SAFT-VR muss der Adsorptionsmechanismus und die Beschaffenheit der Oberfläche bei der Anpassung der Parameter in Betracht gezogen werden. Der Vorteil ist hier jedoch, dass dabei die Routinen zur Gleichgewichtsberechnung unangetastet bleiben, wodurch der Aufwand deutlich niedriger ist und Fehlerquellen vermieden werden können.

Neben der Heterogenität der Oberfläche, kann auch Multilayeradsorption mit het-SAFT-VR beschrieben werden. Auch wenn sie im Modell nicht explizit vorgesehen ist, lässt sich der Verlauf mit den gegebenen Parametern dennoch abbilden. Dagegen kam bei der Beschreibung der Multilayeradsorption im Kontext der Säulensegmentexperimente mit dem PR-EoS/RAST-Modell eine BET-Isotherme zum Einsatz, um dem Adsorptionsverhalten gerecht zu werden. Die gefundene Heterogenität der Oberfläche wurde dabei außer Acht gelassen, um die Zahl der anpassbaren Parameter nicht zu hoch werden zu lassen. Mit het-SAFT-VR wurde die Erweiterung für heterogene Oberflächen eingesetzt und mit nur vier Parametern das Adsorptionsverhalten zufriedenstellend beschrieben. Durch eine empirische Interpolationsgleichung konnte die Beschreibung der Druckabhängigkeit weiter verbessert werden, erneut ohne in die Routinen zur Berechnung der freien Energie oder der Phasengleichgewichte eingreifen zu müssen.

In der Anwendung an die Adsorptionsgleichgewichte von Ibuprofen an  $\text{AlO}(\text{OH})$ -Hohlkugeln kann nur für het-SAFT-VR ein Parametersatz gefunden werden, mit dem es möglich ist, die Isothermen bei allen Drücken gleichzeitig zu beschreiben. Hierfür wurde eine Interpolationsgleichung für den Flächenbruch eingeführt, wodurch sich die Anzahl der anpassbaren Parameter von fünf auf sechs erhöht. Dadurch wird ein sehr geringer Modellfehler von 1,4 % erreicht.

### 6.8.2 Reinstoffparameter und binäre Wechselwirkungsparameter

Ein wichtiges Kriterium zur Auswahl von Modellen zur Anwendung in der industriellen Praxis ist die Möglichkeit Phasengleichgewichte mit einem Minimum an experimentellen Daten zu modellieren, zu interpolieren und im besten Fall vorauszuberechnen. Ein wichtiger Punkt dabei ist, ob die experimentellen Daten dabei aus Gemischdaten berechnet werden müssen oder aus den Eigenschaften der Reinstoffe bestimmt werden können. Für die PR-EoS/RAST-Modelle können nicht alle Parameter aus Reinstoffdaten gewonnen werden. Zwar basiert die Zustandsgleichung auf Größen, die aus den kritischen Daten der Reinstoffe gewonnen werden, in der Praxis sind jedoch immer binäre Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  und  $l_{ij}$  notwendig, um reale Systeme korrekt zu beschreiben. Diese modulieren die Mischungsregeln der Reinstoffparameter und müssen aus Gemischdaten bestimmt werden. Streng genommen handelt es sich also um Parameter, die sich direkt auf das Gemisch beziehen. Da die Reinstoffparameter für SAFT-VR in dieser Arbeit zumindest für Feststoffe aus Löslichkeitsdaten gewonnen werden, werden die Wechselwirkungsparameter der PR-EoS, die ebenfalls aus Löslichkeitsdaten bestimmt werden, zusammen mit den Reinstoffparametern diskutiert. Dadurch soll der Vergleich der beiden Modelle erleichtert werden.

Die binären Wechselwirkungsparameter Parameter der PR-EoS werden im Adsorptionsmodell nur zur Berechnung der bulk-Phase eingesetzt. Entsprechend ist die Übertragbarkeit der



Parameter also davon abhängig, ob die Fugazitäten der bulk- und der Feststoffphase im Löslichkeitsmodell korrekt wiedergegeben sind. Ist dies der Fall, sind die Fugazitäten der bulk-Phase im Adsorptionsmodell festgelegt und die richtige Wiedergabe der Adsorptionsgleichgewichte ist dann nur noch von der korrekten Beschreibung der Fugazitäten der adsorbierten Phase abhängig.

Bei den hier betrachteten experimentellen Daten, ist die Verwendbarkeit der Wechselwirkungsparameter vom gelösten Stoff abhängig. Die Phasengleichgewichtsberechnungen zeigen für Ibuprofen, Benzoesäure und Methanol sinnvolle Ergebnisse unter Verwendung der binären Wechselwirkungsparameter aus Löslichkeitsdaten im Fall der Feststoffe und aus Dampf-Flüssig-Gleichgewichten für reines Methanol. Die Verläufe der Adsorption können hier über den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich wiedergegeben werden, obwohl die Wechselwirkungsparameter nicht in allen Fällen für die jeweilige Temperatur bestimmt wurden, bei der sie zur Berechnung der Adsorption verwendet wurden. Für Artemisinin hingegen treten bei Verwendung der Wechselwirkungsparameter Probleme bei der Berechnung der Adsorptionsgleichgewichte auf. Es können keine Parameter gefunden werden, die eine zufriedenstellende Wiedergabe der Adsorption bei gleichzeitiger Konvergenz über den gesamten Konzentrationsbereich auch außerhalb der experimentell bestimmten Werte ermöglichen. Die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter kann dabei als Ursache ausgeschlossen werden, da im Fall von Artemisinin Wechselwirkungsparameter für die entsprechenden Temperaturen bestimmt wurden.

Ein deutlicher Unterschied von Artemisinin zu den restlichen untersuchten Stoffen ist ein deutlich größerer Wert für  $k_{12}$ . Dagegen ist  $l_{12}$  vom Betrag vergleichbar mit den Werten der restlichen Stoffe. Werden die Wechselwirkungsparameter zur Anpassung an Adsorptionsdaten freigegeben, stellt man fest, dass sich die  $l_{12}$  der jeweiligen Temperaturen wesentlich stärker verändern, als die  $k_{12}$ , wie in Tabelle 9 deutlich wird. Die deutliche Änderung der Wechselwirkungsparameter legt nahe, dass es eine Diskrepanz zwischen der Beschreibung der Fugazität der bulk-Phase und der adsorbierten Phase gibt. Da die Löslichkeitsdaten von Artemisinin in Kohlenstoffdioxid jedoch sehr gut wiedergegeben werden, liegt die Vermutung nahe, dass der Fehler in der Beschreibung der Fugazität der adsorbierten Phase liegt. Die Änderung von  $l_{12}$  kompensiert dabei die mangelnde Beschreibung der Fugazität in der adsorbierten Phase durch Anpassung der Fugazität der bulk-Phase im Modell. Eine Möglichkeit komplexere Verläufe der Fugazitäten der adsorbierten Phase darzustellen, wäre die Wahl einer anderen Gleichung für die Fugazität, wie zum Beispiel eine Virialgleichung zweiter Ordnung. Dadurch würde jedoch die Anzahl der anpassbaren Parameter wiederum erhöht.

Dass es offensichtlich möglich ist, die Adsorption mit dem gegebenen Modell zu beschreiben, zeigt der sehr geringe Fehler der Artemisininadsorption, wenn die Wechselwirkungsparameter zur Anpassung freigegeben werden. Es muss allerdings ein verlässlicher Weg gefunden werden, die passenden Wechselwirkungsparameter ohne die Verwendung von Adsorptionsdaten zu finden, was eine bessere Datenlage erfordert. Als Hinweis auf die Verwendbarkeit der Wechselwirkungsparameter aus anderen Phasengleichgewichtsdaten kann bisher nur ein möglichst

kleiner Wert für  $k_{12}$  angenommen werden.

Mit SAFT-VR wurde dagegen ein Modell gewählt, bei dem zumindest theoretisch alle Parameter aus Reinstoffdaten zu bestimmen sind. Auch hier gibt es praktische Einschränkungen, da die notwendigen Daten der Reinstoffe oft schwer experimentell zugänglich sind. Gerade schwerflüchtige Stoffe sind auch hier problematisch, da entsprechende Phasengleichgewichte zur Bestimmung der Parameter wie die Messung des Sublimationsdrucks, messtechnisch eine große Herausforderung darstellen. Da SAFT-VR auf einem vergleichsweise detaillierten Molekülmodell aufbaut, ist jedoch auch eine Bestimmung der Parameter aus Gruppenbeitragsmethoden oder Molecular-Dynamics-Simulationen denkbar, wie auch der umgekehrte Fall, in dem die Parameterisierung für die MD-Simulation aus den Modellparametern aus dem SAFT-Formalismus erhalten wird [84]. Die Reinstoffparameter der 3D-Moleküle können im Wesentlichen auf die 2D-Moleküle der adsorbierten Phase übertragen werden [24], mit Ausnahme der Potentialtiefe  $\epsilon$  und dem Reichweitenparameter  $\lambda_{ads}$ . Hier kann jedoch gut mit der Näherung gearbeitet werden, dass der Wert in der adsorbierten Phase 20 % bis 40 % niedriger ist. In dieser Arbeit wurden mit der Annahme  $\epsilon_{ads} = 0.8\epsilon$  gute Ergebnisse erzielt. Ein Wert von  $\lambda_{ads}$  kann berechnet werden, wenn das Verhältnis der kritischen Temperaturen der bulk- und der adsorbierten Phase bekannt ist. Dies ist jedoch nur für einige einfache Gase der Fall, weshalb  $\lambda_{ads}$  für diese Arbeit immer als Anpassungsparameter freigegeben wurde. Auch hier ist allerdings eine Berechnung aus der Simulation denkbar. Die übrigen Parameter  $\lambda_w$ ,  $\epsilon_{wp}^{(n)}$  und  $s_1^{(n)}$  sind spezifisch für die Wechselwirkung der Reinstoffe mit dem Adsorbens und müssen entsprechend aus Adsorptionsgleichgewichten bestimmt werden, sollten dann aber für eine beliebige Gemischadsorption auf demselben Adsorbens gültig sein. Interessant ist dabei zu untersuchen, ob  $s_1^{(n)}$  dabei vom adsorbierenden Reinstoff abhängig ist, oder sogar als Materialkonstante des Adsorbens auf andere Adsorptive übertragen werden kann.

Wie zuvor erwähnt, müssen die SAFT-VR Reinstoffparameter für schwerflüchtige Stoffe aus Löslichkeitsdaten in überkritischem Kohlenstoffdioxid bestimmt werden. Die Eignung der bestimmten Parameter das Adsorptionsverhalten korrekt zu beschreiben, zeigt sich jedoch erst in der Anwendung des Modells. So hat sich in dieser Arbeit herausgestellt, dass es für die Adsorption von Ibuprofen und Artemisinin nicht möglich war, alle aus Löslichkeitsdaten bestimmten Werte zu übernehmen. Erst durch die Freigabe von  $m$  als anpassbaren Parameter konnte eine zufriedenstellende Wiedergabe erreicht werden. Dabei wichen die Werte für  $m$  nach der Anpassung an Adsorptionsdaten auch erheblich von den Werten aus Löslichkeitsdaten ab. In Tabelle 16 sind die aus Löslichkeitsdaten bestimmten Werte für  $m$  und die aus Anpassung an Adsorptionsdaten ermittelten Werte gegenübergestellt. Für Artemisinin wurde der Wert von 11,95 aus Löslichkeitsdaten auf 6,4 gesenkt, für Ibuprofen steht ein Wert von 5,44 aus Löslichkeitsdaten gegenüber einem Wert von 1,24 bei der Anpassung an Adsorptionsdaten, wenn an den jeweils gesamten Datensatz des Stoffsystems angepasst wurde. Dagegen konnten bei der Adsorption von Methanol und Benzoesäure die aus Löslichkeitsdaten bestimmten Werte von 2,11 beziehungsweise 1,00 für die Modellierung der Adsorption verwendet werden. Hierbei ist auffällig, dass die Stoffe, bei denen  $m$  nicht für die Modellierung der Adsorption verwendet

Tabelle 16: Vergleich des het-SAFT-VR Modellparameters  $m$  aus Löslichkeitsdaten mit den Werten aus der jeweiligen Parameteroptimierung, wenn  $m$  zur Anpassung freigegeben wurde.

	$m$ aus Löslichkeitsdaten	$m$ angepasst an Adsorptionsdaten
Artemisinin	11,95	6,40
Ibuprofen	5,44	1,24
Benzoessäure	1,00	1,00
Methanol	2,11	2,11

werden konnte, deutlich höhere Werte aufweisen, als die restlichen Stoffe. Da die Löslichkeiten in überkritischem Kohlenstoffdioxid mit den bestimmten Werten für  $m$  jedoch gut berechnet werden können, liegt die Vermutung nahe, dass die Fugazitäten der adsorbierten Phase nicht korrekt berechnet werden oder dass eine Diskrepanz besteht aus dem notwendigen Wert für  $m$ , um die bulk-Phase zu beschreiben und der resultierenden Zahl der adsorbierten Moleküle (bzw. Ketten). Für diese Annahme spricht, dass mit kleinerem  $m$ , die Beschreibung der Adsorption verbessert wird, das heißt je mehr das Modell die Moleküle als Kastenpotential-Kugeln beschreibt. Bis zu einem Grenzwert von  $m = 1$ , bei dem die Anzahl der adsorbierten Moleküle der Zahl der adsorbierten Kugeln entspricht.

Die Verwendung von Löslichkeitsdaten zur Bestimmung der Reinstoffparameter für SAFT-VR beziehungsweise zur Bestimmung der binären Wechselwirkungsparameter für die PR-EoS ist für beide Modelle nicht in allen Fällen uneingeschränkt möglich. Mit het-SAFT-VR muss teilweise die Kettenlänge  $m$  als anpassbarer Parameter freigegeben werden, um eine korrekte Beschreibung der Daten zu ermöglichen, mit dem PR-EoS/RAST-Modell führt die Verwendung der Wechselwirkungsparameter aus Löslichkeitsdaten im Fall der Adsorption von Artemisinin zu fehlender Konvergenz des Modells über weite Bereiche der Artemisinkonzentration in der bulk-Phase. Eine klare Einordnung, wann die Parameter verwendbar sind, lässt sich aus den Daten nicht ableiten. Tendenziell scheint im Fall von het-SAFT-VR ein kleiner Wert von  $m$  günstig, um Adsorptionsgleichgewichte des betreffenden Stoffs zu beschreiben. Für die PR-EoS treten vor allem bei der Modellierung von Artemisinin Probleme auf, wo ein besonders hoher Wert für  $k_{12}$  nötig war, um die Löslichkeitsdaten zu beschreiben, während bei Systemen mit kleineren Werten zumindest keine Probleme mit der Konvergenz des Modells auftraten. Eine Freigabe der Wechselwirkungsparameter zur Anpassung resultierte jedoch nicht in einer Verringerung des Wertes von  $k_{12}$  sondern zu einem deutlich höheren  $l_{12}$ . Somit könnte eine zu große Differenz der Parameter ein Hinweis sein, dass mindestens einer der Parameter aus Löslichkeitsdaten zur Anpassung an Adsorptionsdaten freigegeben werden muss.

Für die Adsorption von Methanol konnten in allen Fällen die vorausbestimmten Parameter der Reinstoffe beziehungsweise der Wechselwirkungsparameter verwendet werden. Während die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter mit der PR-EoS aus Reinstoffdaten nicht möglich ist, konnten mit het-SAFT-VR alle Parameter der Reinstoffe für das System Kohlenstoffdioxid/Methanol ausschließlich aus Reinstoffdaten bestimmt werden und gute Ergebnisse bei der Modellierung von Adsorptionsgleichgewichten erzielt werden.

Tabelle 17: Monolayeradsorptionen für Kohlenstoffdioxid berechnet mit den PR-EoS/RAST-Modellen für alle untersuchten Stoffsysteme.

Adsorbens	spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$n_1^0$ berechnet [mmol mg <sup>-1</sup> ]	$n_1^0$ aus Modell [mmol mg <sup>-1</sup> ]	Adsorptiv
AlO(OH)-VK	143	0,0031	0,0050	Benzoessäure
AlO(OH)-HK	530	0,0116	0,0070	Benzoessäure
AlO(OH)-HK	530	0,0116	0,5600	Ibuprofen
2 µm Silikagel	291	0,0063	0,0035	Methanol
5 µm Silikagel	316	0,0069	71,5	Methanol
28 µm Silikagel	390	0,0085	0,0060	Artemisinin

### 6.8.3 Adsorptionsspezifische Parameter

Neben den Parametern zur Charakterisierung der Eigenschaften der Reinstoffe benötigen beide betrachteten Modelle ebenfalls Parameter, die für die Wechselwirkung der Reinstoffe beziehungsweise der Mischung mit einem jeweiligen Adsorbens spezifisch sind. Die Unterschiede in der Gewinnung beziehungsweise die Möglichkeiten einer eventuellen Vorausberechnung dieser Adsorptionsparameter der beiden Modelle werden im Folgenden diskutiert. Für das PR-EoS/RAST-Modell kommen dabei sowohl Adsorptionsparameter zum Einsatz, die für die Reinstoffe als auch für die Mischung definiert sind. Für die Mischung definiert ist der Margules-Parameter der adsorbierten Phase  $B$ . Für die Reinstoffe definiert sind die Parameter der jeweiligen Isothermengleichungen, die für die Reinstoffadsorption formuliert sind, sowie die Referenzfugazitäten  $f_i^*$ .

Der Margules-Parameter des PR-EoS/RAST-Modells  $B$  kann nur aus Adsorptionsdaten der Mischung bestimmt werden und kann ausschließlich aus Anpassung an Adsorptionsdaten der Mischung bestimmt werden. Eine Vorausberechnung ist bisher nicht möglich.

Die Isothermenparameter sind zwar grundsätzlich für die Reinstoffe definiert, jedoch ist die Reinstoffadsorption bei schwerflüchtigen Stoffen nicht oder nur sehr aufwändig (zum Beispiel unter Hochvakuumbedingungen) zu messen. Dasselbe gilt für die Referenzfugazität  $f_2^*$ , für die, sofern die Reinstoffadsorption messbar ist, der Spreitdruck bekannt sein muss, der ebenfalls experimentell schwer zu bestimmen ist [85]. Damit bleiben lediglich die Monolayerbeladungen der Reinstoffe, die aus einfachen geometrischen Überlegungen bei Kenntnis der effektiven Moleküldurchmesser berechnet werden können, wie es in den entsprechenden Abschnitten des Ergebnisteils geschehen ist.

Hier hat es sich gezeigt, dass die Übereinstimmung der berechneten Werte der Monolayeradsorptionen für Kohlenstoffdioxid für die beschriebenen Stoffsysteme sehr unterschiedlich ausfällt. Da Kohlenstoffdioxid bei allen Datensätzen als Adsorptiv betrachtet wurde, ist die berechnete und aus den Modellen mittels Parameteroptimierung bestimmte Monolayeradsorption in Tabelle 17 vergleichend für alle Adsorbentien angegeben. Es zeigt sich, dass in den meisten Fällen die Werte zumindest in der gleichen Größenordnung liegen, was zufriedenstellend ist, da für die Anpassung keinerlei Messdaten zur Adsorption von Kohlenstoffdioxid eingeflossen sind. Vor allem jedoch für die Anpassung der Ibuprofenadsorption auf AlO(OH)-Vollkugeln und die Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K sind die Werte um mehrere Größenordnungen zu hoch, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Bei diesen Systemen liegt eine Druckabhängigkeit

vor, die, wie im Falle von Ibuprofen, sehr stark ausgeprägt ist oder die sich im betrachteten Druckintervall sehr plötzlich ändert, wie bei Methanol bei 308 K, wo sich nur die Isotherme bei 10,1 MPa deutlich von den restlichen gemessenen Drücken unterscheidet. Dies weist darauf hin, dass für das Modell zur Beschreibung dieser Systeme physikalisch nicht sinnvolle Parameter nötig sind, der korrekte Mechanismus der Druckabhängigkeit vom Modell hier also nicht erfasst wird.

Im Gegensatz zu dem PR-EoS/RAST-Modell besitzen die Parameter bei SAFT-VR aufgrund des Molekülmodells eine sehr klare physikalische Bedeutung. Letztendlich bleibt es jedoch ein Modell und es muss bewertet werden, ob die Parameter ihrer Bedeutung im Rahmen des Modells gerecht werden oder ob sie aufgrund ungerechtfertigter Annahmen vielmehr als numerische „Stellschrauben“ gesehen werden können.

Sollen Parameter vorausberechnet oder verwendet werden, um das Verhalten eines Systems über die Grenzen der experimentell bestimmten Bedingungen hinaus zu extrapolieren, muss die physikalische Bedeutung der Parameter bekannt sein. Dann kann aus Messungen der jeweiligen Eigenschaften wie zum Beispiel der Adsorptionsenergie oder der Oberflächenzusammensetzung des Adsorptivs auf die zugehörigen Modellparameter geschlossen werden.

Für einen Beweis der Zuordnung der aus den Adsorptionsdaten berechneten Parameter zu den jeweiligen physikalischen Größen fehlen bisher die experimentellen Daten. Jedoch kann anhand der Werte der Parameter diskutiert werden, ob sie plausibel sind und es entsprechend sinnvoll ist, das Modell in dieser Richtung weiter zu untersuchen.

Bei SAFT-VR sind wie die Parameter zur Beschreibung einer bulk-Phase auch die adsorptionsspezifischen Parameter ausschließlich für die Reinstoffe definiert. Diskutiert werden hier die zur Anpassung verwendeten Parameter. Dies sind die Potentialtiefen des Wand-Partikel Potentials  $\epsilon_{wp}^{(n)}$ , der Reichweitenparameter der adsorbierten Phase  $\lambda_{ads}$  sowie der im heterogenen SAFT-VR eingeführte Flächenbruch  $s^{(1)}$ .

Für die Adsorption von Ibuprofen an AlO(OH)-Hohlkugeln ist für den Flächenbruch die Eigenschaft als Materialkonstante nicht erfüllt. Vielmehr verläuft er linear mit der Dichte des reinen Kohlenstoffdioxids und erlaubt so eine genaue Erfassung der Druckabhängigkeit. Die physikalische Bedeutung des Flächenbruchs ist dabei jedoch unklar, und wurde in Abschnitt 6.6.2 diskutiert. Der Vergleich der Flächenbrüche bei der Adsorption der Benzoesäure an AlO(OH)-Hohlkugeln und AlO(OH)-Vollkugeln zeigt deutliche Unterschiede mit einem Wert von 0,098 für die Hohlkugeln und 0,218 für die Vollkugeln, obwohl die Oberfläche der Adsorbentien sehr ähnlich sein sollte. Zumindest ist der Flächenbruch im Fall der Hohlkugeln ähnlich zu dem höchsten Flächenbruch der Ibuprofenadsorption an die Hohlkugeln mit einem Wert von 0,066.

Für Daten der Adsorption von Methanol an Silikagel gemessen mit der FACP-Methode bei 308 K und gemessen mittels Frontalanalyse im Rahmen der Säulensegmentexperimente bei 348 K zeigt sich, dass der Flächenbruch für beide Datensätze einen Wert von 0,126 annimmt, sofern die gleiche Anpassungsstrategie verwendet wird, nämlich die Anpassung der Parameter an den gesamten Datensatz mit Interpolation bzw. freier Anpassung von  $\lambda_{ads}$ . Hier kann der Flächenbruch als Materialkonstante betrachtet werden und wird so seiner physikalischen

Bedeutung im Modell gerecht. Die ist besonders interessant, da für die beiden Systeme, die sich nur in der Temperatur unterscheiden sehr unterschiedliche Verläufe der Adsorptionsisothermen beobachtet wurden. Auch für das System Artemisinin/Silikagel liegt der Flächenbruch mit einem Wert von 0,131 sehr nah an den für Methanol/Silikagel bestimmten Wert 0,126. Eine Übertragbarkeit des Flächenbruchs auf andere Adsorptive bei gleich bleibendem Adsorbens ist somit denkbar, hängt aber sicherlich auch von den Eigenschaften des Adsorptivs ab.

Die Vorausberechnung des Reichweitenparameters der Kugel-Kugel Potentiale der adsorbierten Phase  $\lambda_{ads}$  ist grundsätzlich aus dem kritischen Punkt der adsorbierten Phase möglich. Dieser ist jedoch nur für einige wenige, einfache Gase bekannt, weshalb die Berechnung für die meisten Stoffe nicht möglich ist. Theoretisch sollte sich  $\lambda_{ads}$ , auch wenn keine Vorausberechnung möglich ist, mit wenigen Adsorptionsexperimenten bestimmen lassen, um dann auf weitere Adsorbentien und Gemische übertragen werden zu können. In dieser Arbeit hat sich jedoch gezeigt, dass  $\lambda_{ads}$  in der Form, in der SAFT-VR hier angewendet wurde, stark vom Adsorbens und den Bedingungen abhängig ist. Vergleiche lassen sich anstellen, wo vergleichbare Daten vorhanden sind. So unterscheiden sich die Werte von  $\lambda_{ads}$  für die Adsorption von Benzoesäure an AlO(OH)-Hohlkugeln und AlO(OH)-Vollkugeln mit Werten von 1,68 bzw. 1,81. Obwohl hier alle Bedingungen gleich sind und nur das Adsorbens ausgetauscht wird, unterscheiden ergeben sich signifikant unterschiedliche Werte. Noch gravierender unterscheiden sich die Werte für das System Kohlenstoffdioxid/Methanol/Silikagel, wo zwar das Adsorbens das gleiche ist, die Phasengleichgewichtsmessungen jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken bestimmt wurden. Dabei ändert sich  $\lambda_{ads}$  für die Messungen bei 348 K in einem Bereich von 1,595 bis 1,648 und bei 308 K von 1,113 bis 1,193. Die Angabe in Intervallen begründet sich damit, dass  $\lambda_{ads}$  für diese Daten zur Wiedergabe der Druckabhängigkeit variiert wurde. Diese großen Unterschiede zusammen mit der Variation von  $\lambda_{ads}$  mit dem Druck, zeigen, dass der Parameter in der vorliegenden Variante von SAFT-VR nicht als feste Eigenschaft der Reinstoffe angenommen werden kann, sofern die Adsorption von über- bzw. nahkritischen Lösungen modelliert werden soll. Verantwortlich für die Unterschiede ist in diesem Fall am ehesten, dass bei den Adsorptionsisothermen bei 348 K von Multilayeradsorption ausgegangen wird, während bei der Adsorption bei 308 K vermutlich nur ein einfacher Layer gebildet wird. Die Wahl von  $\lambda_w = 0,8165$  lässt keine Bildung mehrerer Layer zu, weshalb der Verlauf der Multilayeradsorption vermutlich durch die Änderung in  $\lambda_{ads}$  und den Flächenbruch kompensiert wird, wie bereits anhand der Daten der Adsorption von Ibuprofen an AlO(OH)-Hohlkugeln in Abschnitt 6.6.2 diskutiert wurde.

Eine besondere Bedeutung unter den Adsorptionsparametern von SAFT-VR kommt den Potentialtiefen  $\epsilon_{wp}^{(n)}$  zu. So korrelieren direkt mit der Adsorptionsenergie und sind für den Grenzfall eine Dichte der bulk-Phase gegen Null identisch mit der Adsorptionsenergie für die jeweilige Bindungsstelle. Für die Stoffsysteme in dieser Arbeit existieren keine Daten für die zugrundeliegenden Adsorptionsenergien. Es wird an dieser Stelle jedoch diskutiert, wie plausibel die berechneten Potentialtiefen sind und ob eine Vorausberechnung der Potentialtiefen aus Messungen oder Simulationen der Adsorptionsenergie realistisch ist. Die berechneten Adsorptions-

Tabelle 18: Potentialtiefen der het-SAFT-VR berechnet aus den Parameteroptimierungen für alle untersuchten Stoffsysteme.

	$\epsilon_{wp}^{(1)}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_{wp}^{(2)}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Adsorbens
Benzoessäure/Hohlkugeln	39,8	20,9	AlO(OH)-Hohlkugeln
Benzoessäure/Vollkugeln	38,3	22,0	AlO(OH)-Vollkugeln
Ibuprofen	22,3 - 24,1	12,9 - 13,8	AlO(OH)-Hohlkugeln
Methanol 308 K	21,0 - 21,8	13,6 - 14,6	Silikagel
Methanol 348 K	17,2 - 18,0	11,4 - 11,9	Silikagel
Artemisinin	6,0 - 6,3	3,3 - 4,3	Silikagel

energien lassen sich gut mit den chemischen Eigenschaften der untersuchten Stoffe vereinbaren. Die Potentialtiefen, die für die jeweiligen Stoffsysteme bestimmt wurden, sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Es sind die Potentialtiefen der individuellen Anpassungen angegeben. Sofern für ein Stoffsystem mehrere Anpassungen bei unterschiedlichen physikalischen Bedingungen durchgeführt wurden, ist der Bereich der Potentialtiefen als Intervall angegeben.

Benzoessäure und Ibuprofen, die beide eine Carbonsäurefunktion besitzen, weisen die höchsten Adsorptionsenergien auf, wobei die schlechter in Kohlenstoffdioxid lösliche Benzoessäure deutlich höhere Werte aufweist als Ibuprofen. Die Unterschiede in den Adsorptionsenergien der Bindungsstelle (1) sind für Benzoessäure an die Hohlkugeln und die Vollkugeln relativ gering, wie es bei ähnlichen Adsorbentien zu erwarten ist. Für Methanol, das eine einfache Hydroxylgruppe aufweist, liegen die bestimmten Werte für die Messungen bei 308 K sehr nah an den theoretischen Werten der Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke der Konfiguration O–H...O von 20,5 kJ mol<sup>-1</sup> [71], wie bereits in Abschnitt 6.3.3 auf Seite diskutiert wurde. Da die Wechselwirkung des Methanols mit den freien Hydroxylgruppen auf der Silikageloberfläche genau diese Art der Wasserstoffbrücke ausbilden kann, zeigt, dass die berechneten Werte sinnvoll sind. Für die Adsorptionsgleichgewichte von Methanol an Silikagel bei 348 K werden für die Potentialtiefe niedrigere Werte berechnet. Die Temperatur sollte im Modell keinen Einfluss auf die Potentialtiefe haben, allerdings ist diese Abweichung vermutlich auf Multilayeradsorption bei diesen Bedingungen zurückzuführen, die vom Modell in dieser Form nicht explizit erfasst wird. Für die Adsorption von Artemisinin an Silikagel nehmen die Adsorptionsenergien die niedrigsten Werte an und befinden sich eher im Bereich von unpolaren Wechselwirkungen. Die deutlich niedrigeren Adsorptionsenergien sind darauf zurückzuführen, dass Artemisinin keine Hydroxylgruppen besitzt. Während die restlichen betrachteten Stoffe mit der Oberfläche als Lewis-Base und Lewis-Säure reagieren kann, kann Artemisinin über die freien Elektronenpaare seiner Sauerstoffatome lediglich als Lewis-Base reagieren, was vermutlich zu einer schwächeren Bindung führt. Diese Einschränkung der Möglichkeit mit der Oberfläche in Wechselwirkung zu treten ist vermutlich auch der Grund für die Abnahme in der Differenz der Adsorptionsenergien zwischen den Bindungsstellen von der Benzoessäure zum Artemisinin in Tabelle 18. Insgesamt geben die bestimmten Potentialtiefen beziehungsweise Adsorptionsenergien ein schlüssiges Bild der Wechselwirkungen der Adsorptive mit den Adsorbentien, was die Möglichkeit zur Vorausberechnung dieser Modellparameter wahrscheinlich macht.

#### 6.8.4 Wiedergabe der Druckabhängigkeit

Die für diese Arbeit entscheidende Eigenschaft der betrachteten Modelle ist die Fähigkeit, die Druckabhängigkeit der Adsorption möglichst korrekt wiederzugeben. In dieser Hinsicht, zeigen sich einige Unterschiede der betrachteten Modelle, die im Folgenden näher betrachtet werden.

Ein entscheidendes Merkmal der PR-EoS/RAST-Modelle ist die Berücksichtigung des Adsorptionsmechanismus und der quantitativen Adsorption der Reinstoffe mithilfe einer Adsorptionsisothermengleichung. Diese Gleichung ist weitestgehend unabhängig von den thermodynamischen Eigenschaften des betrachteten Systems, was eine gewisse Trennung zwischen der Phasengleichgewichtsthermodynamik und dem Verlauf der Isothermen erlaubt. Dies ermöglicht es dem Modell, den Verlauf der Adsorptionsisothermen zu zeichnen, während die Druckabhängigkeit über die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten berücksichtigt werden kann. Dadurch ist in einigen Fällen die quantitative Beschreibung druckabhängiger Adsorption besser als mit het-SAFT-VR, wie sich am Beispiel der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K zeigt, die im Rahmen der Säulensegmentexperimente gemessen wurde. Hier kann durch die Auswahl einer BET-Gleichung die Multilayeradsorption berücksichtigt werden, und die druckabhängige Adsorption so mit einem Satz Parameter beschrieben werden, wo mit het-SAFT-VR eine Interpolation von  $\lambda_{ads}$  notwendig ist, um zufriedenstellende Ergebnisse zu erzielen. Ein großer Nachteil dabei ist jedoch, dass zunächst eine passende Isothermengleichung ausgewählt werden muss, wobei die Integration der Gleichung in das PR-EoS/RAST-Modell nicht trivial ist und jeweils eine Anpassung des Quellcodes erfordert. Weiterhin erfordert die Trennung der Isothermengleichung und der thermodynamischen Parameter eine Vielzahl an anpassbaren Parametern, ganz besonders, falls komplexere Adsorptionsmechanismen eine Rolle spielen wie die Adsorption an heterogenen Oberflächen, die in praktischen Anwendungen wie der Chromatographie viel mehr die Regel als die Ausnahme ist. Im Fall eines sehr asymmetrischen Gemisches wie bei der Adsorption von Kohlenstoffdioxid und Ibuprofen an AlO(OH)-Nanopartikel, zeigt sich, dass das PR-EoS/RAST-Modell mit den binären Wechselwirkungsparametern aus Löslichkeitsdaten nicht in der Lage ist, die Druckabhängigkeit mit einem Satz Parametern oder mit einer Interpolationsgleichung wiederzugeben. Dadurch verliert das Modell seinen Vorteil gegenüber einfachen Isothermengleichungen, nämlich die Interpolation zwischen den gemessenen Drücken. Mit dem heterogenen SAFT-VR ist dies hingegen für dieses System möglich, obwohl die scheinbar vorliegende Multilayeradsorption im Modell noch nicht explizit berücksichtigt ist.

Eine Ursache dafür kann in der Bestimmung der binären Wechselwirkungsparameter gefunden werden. Wie sich am deutlichsten an der Adsorption des Artemisinin an Silikagel gezeigt hat, sind die Wechselwirkungsparameter aus Löslichkeitsdaten nicht immer für die Beschreibung der Adsorption geeignet. Im Falle des Artemisins lässt sich die Wiedergabe der Druckabhängigkeit durch die Freigabe der binären Wechselwirkungsparameter stark verbessern, wodurch sehr kleine Modellfehler zu erreichen sind. Jedoch erzeugt eine zu hohe Zahl an anpassbaren Parametern Redundanzen in der Beschreibung der Verläufe und erhöht die Wahrscheinlichkeit physikalisch nicht sinnvoller Parameter zu erzeugen. Daher wäre eine sehr große Menge experimenteller Daten notwendig, um verlässliche Parameter zu berechnen, die zu messen jedoch den



Sinn thermodynamischer Modelle, die Zahl der notwendigen Experimente für eine Prozessauslegung zu verringern, untergraben.

In SAFT-VR wird keine Isothermengleichung benötigt, das Modell berechnet den Verlauf der Adsorption aus den Helmholtz-Energien der bulk-Phase und der adsorbierten Phase, wobei die Ausdehnung der adsorbierten Phase durch die Reichweite der Wechselwirkung der Wand mit den Adsorptivmolekülen bestimmt wird. Die Wahl der Reinstoffparameter hat direkten Einfluss auf die Phasengleichgewichtsthermodynamik und damit auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen. Eine Trennung wie im Fall der PR-EoS/RAST-Modelle ist also nicht möglich. Daher muss der Mechanismus der Adsorption im Modell korrekt wiedergegeben sein, um die entsprechenden Isothermen berechnen zu können. Da die hier betrachteten Stoffsysteme zum Teil stark asymmetrische Gemische darstellen und Zustände weit entfernt vom idealen Gas betrachtet werden, ist zu erwarten, dass das Modell nicht allen auftretenden Effekten der Stoffsysteme gerecht wird. Durch die Einführung des heterogenen SAFT-VR konnte jedoch bereits eine gravierende Verbesserung der Beschreibung der experimentellen Daten erreicht werden, auch wenn die Wiedergabe der Druckabhängigkeit in den meisten Fällen nicht mit einem Satz Parameter gegeben war. Es zeigte sich jedoch in den Fällen der Adsorption von Ibuprofen an AlO(OH)-Nanopartikel und der Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K, dass die Druckabhängigkeit durch Einführen von einfachen, linearen Interpolationsgleichungen für den Flächenbruch  $s^{(1)}$  oder den Reichweitenparameter  $\lambda_{ads}$  sehr gut beschrieben werden kann. Die Variation dieser Parameter kann mit dem Modell in der Form, in der es in dieser Arbeit vorliegt nicht erklärt werden. Jedoch zeigt der Zusammenhang der Parameter mit dem Druck über einfache lineare Zusammenhänge, dass die Parameter offenbar einfachen Gesetzmäßigkeiten gehorchen, die im Modell noch nicht berücksichtigt sind und durch weitere Untersuchungen aufgedeckt werden können.

Für beide betrachteten Modelle gilt, dass die Verwendung von Parametern aus Löslichkeitsdaten oft nicht ausreicht, um die Druckabhängigkeit zu beschreiben. Also stellt sich die Frage, an welcher Stelle im Modell nach Verbesserungsmöglichkeiten gesucht werden muss. Besonders die PR-EoS wird häufig mit großem Erfolg für die Berechnung von Löslichkeiten in überkritischem Kohlenstoffdioxid eingesetzt [86–89]. Auch die wesentlich jüngere SAFT-VR wurde bereits mit guten Ergebnissen in diesem Bereich eingesetzt [58, 90]. Die Berechnung der Löslichkeit in überkritischem Kohlenstoffdioxid basiert im Wesentlichen auf der Berechnung des chemischen Potentials des überkritischen Gemisches in Abhängigkeit vom Druck, wobei die Temperatur zumeist konstant gehalten wird. Es gibt also bereits vielfache Bestätigung in der Literatur, dass das chemische Potential der bulk-Phase sehr gut berechnet werden kann. Es liegt somit nahe, Möglichkeiten zur Verbesserung in der Beschreibung der adsorbierten Phase zu suchen. Besonders het-SAFT-VR zeigt hier gute Ansatzpunkte zur Weiterentwicklung eines Modells zur Beschreibung der Thermodynamik der Adsorption, da durch die Entwicklung der Phase basierend auf den grundlegenden Eigenschaften der Moleküle ausreichend Flexibilität gegeben ist.

### 6.8.5 Fazit

Somit lässt sich für die Modelle schließen, dass die beste Wahl vom Anwendungsfall abhängt. Das PR-EoS/RAST-Modell kann durch die große Zahl an Parametern und vor allem die individuelle Wahl der Isothermengleichung komplexe Adsorptionsverläufe druckabhängig wiedergeben, sofern genügend experimentelle Daten vorliegen. Dafür muss jedoch die Isothermengleichung für jeden Fall gewählt werden und die große Zahl der Parameter macht die physikalische Bedeutung und damit die Eignung des Modells zur Charakterisierung der untersuchten Systeme fragwürdig. Bei het-SAFT-VR dagegen entfällt die Wahl einer Isothermengleichung vollständig. Die Zahl der anpassbaren Parameter ist wesentlich geringer, vor allem wenn für das PR-EoS/RAST-Modell komplexe Isothermengleichungen in Betracht gezogen werden, die energetische Heterogenitäten der Adsorbensoberfläche berücksichtigen. Dadurch ist het-SAFT-VR weniger flexibel in der Anpassung, was jedoch auch die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von redundanten Parametersätzen verringert und damit die physikalische Bedeutung der Parameter verbessert, was sich unter anderem darin zeigt, dass die bestimmten Potentialtiefen oft gut mit Bindungsenergien der erwarteten Wechselwirkungen mit dem Adsorbens übereinstimmen. Dies erhöht die Chancen deutlich, mit het-SAFT-VR die Druckabhängigkeit aus druckverlust-behafteten Adsorptionsexperimenten zu bestimmen. Darüber hinaus ist die Möglichkeit der het-SAFT-VR neben den Adsorptionsparametern nur mit Reinstoffdaten zu arbeiten ein entscheidender Vorteil bei der zukünftigen Anwendung auf ternäre bulk-Phasen, da sich dadurch gegenüber dem PR-EoS/RAST-Modell die zusätzlich nötigen Parameter drastisch reduzieren.

## 7 Ausblick

In zukünftigen Arbeiten im Anschluss an die vorliegende Dissertation könnte die Messmethode verbessert werden. Die Leistungsfähigkeit des Sättigers könnte erhöht werden, indem das zu verwendende Adsorptiv im Sättiger an inerte Partikel adsorbiert wird. So kann eine gleichmäßigere Durchströmung des Sättigers erreicht werden und das minimale Mischverhältnis von gesättigtem zu reinem Kohlenstoffdioxid könnte weiter gesenkt werden, um Messwerte bei kleineren Adsorptivkonzentrationen zu erhalten.

Weiterhin könnte die Eignung von Packungen von Nanopartikeln zur analytischen Trennung von Stoffgemischen mittels SFC untersucht werden. Moderne Kolbenpumpen können problemlos mit Säulenvordrücken von 100 MPa oder mehr betrieben werden und so Nanopartikelsäulen mit sinnvollen Flussraten durchströmen.

Um das PR-EoS/RAST-Modell weiter zu verbessern, können weitere Isothermengleichungen auf ihre Eignung zur Beschreibung von überkritischer Adsorption hin getestet werden. Vor allem die Verwendung von Isothermengleichungen, die in der Lage sind, Adsorption mit bimodalen oder komplizierteren Adsorptionsenergieverteilungsfunktionen zu beschreiben, könnte zu einer verbesserten Wiedergabe bei vielen Stoffsystemen führen. Außerdem könnten andere Zustandsgleichungen für die adsorbierte Phase zum Einsatz kommen, als die einfache Margules-Gleichung, wie zum Beispiel die Virialgleichung oder eine einfachere Zustandsgleichung für harte Scheiben, um die Realität einer adsorbierten Phase besser zu erfassen, als es mit einem Modell für Phasen der Fall ist, bei denen Oberflächenenergien vernachlässigbar klein sind.

Für weitere Arbeiten betreffend SAFT-VR wäre zunächst sinnvoll, die in dieser Arbeit berechneten Parameter mit unabhängig gemessenen physikalischen Größen, wie der Adsorptionsenergie zu vergleichen. Umgekehrt können auch bereits vermessene Adsorptionsdaten gut charakterisierter Stoffsysteme herangezogen werden, um mit dem bestehenden Modell Parameter zu bestimmen und mit den bekannten Oberflächeneigenschaften der Adsorbentien und den Adsorptionsenergien zu vergleichen.

Als Erweiterung des Modells wäre als nächster Schritt die Implementierung eines Eigenassoziationsterms der Helmholtzenergie in 2D-SAFT-VR erfolgversprechend. Bei assoziierenden Stoffen wie Alkoholen ist eine verbesserte Wiedergabe des Phasenverhaltens zu erwarten.

Ein weiterer Ansatzpunkt ist der Einsatz unterschiedlicher Potentialfunktionen statt des einfachen Kastenpotentials, wie zum Beispiel das Lennard-Jones oder das Yukawa-Potential.

Eine weitere Entwicklung des in dieser Arbeit vorgeschlagenen SAFT-VR für heterogene Adsorbentien wäre die Erweiterung des Modells explizit für Multilayeradsorption. Hier wäre eine Beschreibung der jeweiligen Layer der Adsorption als separate zweidimensionale Phasen möglich. Die erste Schicht könnte wie zuvor mit der heterogenen SAFT-VR beschrieben werden. Alle weiteren Layer werden als homogene Monolayeradsorption beschrieben, wobei das Wand-Partikel-Potential durch das Partikel-Partikel-Potential ersetzt wird. Die zugängliche Oberfläche der Layer kann dann jeweils aus dem Bedeckungsgrad des vorhergehenden Layers und so in Summe die Gesamtbeladung berechnet werden.

## A Anhang

### A.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle A.1: Verwendete Chemikalien und ihren Reinheiten

Stoff	Hersteller	Reinheit
Benzoessäure	Bernd Kraft GmbH	99,5 %
Chloroform	Carl Roth	Rotisolv $\geq 99,8$ %, UV/IR-Grade
Kohlenstoffdioxid	Yara GmbH	Gasreinheit 3.8 oder besser
Methanol	Carl Roth	Rotisolv $\geq 99,9$ %, UV/IR-Grade
2-Propanol	Carl Roth	Rotisolv $\geq 99,9$ %, UV/IR-Grade
R/S-Ibuprofen	BASF AG	Ph. Eur.
n-Hexan	BASF AG	technisch, $\geq 95$ %
Naphthalin	Fluka	purum, 98 %

### A.2 Verwendete Säulen und Partikel

Tabelle A.2: Verwendete kommerzielle und selbstgepackte Säulen

Partikel	$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_M$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$L \times \text{I.D.}$ [ $\text{mm} \times \text{mm}$ ]	$\epsilon_p$	$m_p$ [ $\text{mg}$ ]
selbst gepackt					
AlO(OH)-Hohlkugeln - trocken	0,020 bis 0,025	530	$10 \times 4,6$	0,920	97
AlO(OH)-Vollkugeln - trocken	0,010 bis 0,030	143	$10 \times 4,6$	0,910	100
AlO(OH)-Vollkugeln - slurry	0,010 bis 0,030	143	$10 \times 4,6$	0,480	185
AluC - slurry	0,013	350	$10 \times 4,6$	0,780	146
AluC - <i>in-situ</i>	0,013	350	$30 \times 4,6$	n.b.	19
Kromasil Silikagel Sil-100 Å	5	316	$250 \times 4,6$	0,775	2033
Kromasil Silikagel Sil-100 Å	5	316	$50 \times 4,6$	0,762	422
kommerziell gepackt					
CS Silikagel MultoHigh U Si	2,5	291	$250 \times 4,6$	0,797	1920
CS Silikagel MultoHigh U Si	2,5	291	$50 \times 4,6$	0,805	390

### A.3 Löslichkeitsdaten

Tabelle A.3: Löslichkeit von RS-Ibuprofen in überkritischem Kohlenstoffdioxid [3].

$T$ [K]	$p$ [MPa]	$y_2$ [mol/mol]
308,15	8,0	$0,053 \cdot 10^{-3}$
308,15	8,5	$0,543 \cdot 10^{-3}$
308,15	9,0	$0,995 \cdot 10^{-3}$
308,15	10,0	$1,350 \cdot 10^{-3}$
308,15	11,0	$1,810 \cdot 10^{-3}$

$T$ [K]	$p$ [MPa]	$y_2$ [mol/mol]
308,15	12,0	$2,130 \cdot 10^{-3}$
308,15	13,0	$2,500 \cdot 10^{-3}$
308,15	14,0	$2,430 \cdot 10^{-3}$
308,15	15,0	$2,680 \cdot 10^{-3}$
308,15	16,0	$3,230 \cdot 10^{-3}$
308,15	17,0	$3,820 \cdot 10^{-3}$
308,15	18,0	$3,780 \cdot 10^{-3}$
308,15	20,0	$4,230 \cdot 10^{-3}$
308,15	21,0	$4,230 \cdot 10^{-3}$
308,15	22,0	$4,410 \cdot 10^{-3}$
313,15	9,5	$0,585 \cdot 10^{-3}$
313,15	12,0	$2,320 \cdot 10^{-3}$
313,15	14,0	$3,180 \cdot 10^{-3}$
313,15	17,0	$4,670 \cdot 10^{-3}$
313,15	20,0	$6,800 \cdot 10^{-3}$
313,15	22,0	$6,490 \cdot 10^{-3}$
318,15	8,5	$0,030 \cdot 10^{-3}$
318,15	9,0	$0,040 \cdot 10^{-3}$
318,15	9,5	$0,113 \cdot 10^{-3}$
318,15	10,0	$0,302 \cdot 10^{-3}$
318,15	11,0	$1,290 \cdot 10^{-3}$
318,15	12,0	$2,000 \cdot 10^{-3}$
318,15	14,0	$3,740 \cdot 10^{-3}$
318,15	17,0	$5,840 \cdot 10^{-3}$

Tabelle A.4: Löslichkeit von Benzoesäure in überkritischem Kohlenstoffdioxid [65].

$T$ [K]	$p$ [MPa]	$y_2$ [mol/mol]
318,15	12	$0,990 \cdot 10^{-3}$
318,15	16	$2,110 \cdot 10^{-3}$
318,15	20	$2,650 \cdot 10^{-3}$
318,15	22	$3,290 \cdot 10^{-3}$
318,15	24	$3,510 \cdot 10^{-3}$
318,15	27	$3,750 \cdot 10^{-3}$
328,15	12	$0,451 \cdot 10^{-3}$
328,15	16	$1,905 \cdot 10^{-3}$
328,15	20	$3,336 \cdot 10^{-3}$

$T$ [K]	$p$ [MPa]	$y_2$ [mol/mol]
328,15	22	$3,867 \cdot 10^{-3}$
328,15	24	$4,277 \cdot 10^{-3}$
328,15	27	$4,687 \cdot 10^{-3}$

## A.4 Isothermenparameter Langmuir und BET CO<sub>2</sub>/Methanol/Silikagel 308 K

Tabelle A.5: Best-Fit Parameter der Langmuir- und biLangmuir-Isothermen angepasst an die Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K

$p$ [MPa]	$q_{1,max}$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]	$q_{2,max}$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]	$k_1$ [ml mmol <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [ml mmol <sup>-1</sup> ]	$R^2$
10,1	$2,16 \cdot 10^{-3}$	–	13,26	–	0,9714
10,1	$2,55 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	0,7473	38,82	0,9998
12,7	$2,29 \cdot 10^{-3}$	–	6,463	–	0,9673
12,7	$2,97 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	0,4706	24,94	1,0000
15,1	$2,27 \cdot 10^{-3}$	–	6,032	–	0,9743
15,1	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$	20,57	0,465	0,9999
20,1	$2,18 \cdot 10^{-3}$	–	6,557	–	0,9773
20,1	$1,36 \cdot 10^{-3}$	0,40	15,8	$1,747 \cdot 10^{-3}$	0,9993

Tabelle A.6: Best-Fit Parameter der BET- und biBET-Isothermen angepasst an die Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K

$p$ [MPa]	$q_{1,mono}$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]	$q_{2,mono}$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]	$k_{BET,1}$ [ml mmol <sup>-1</sup> ]	$k_{BET,2}$ [ml mmol <sup>-1</sup> ]	$b_I$ [ml mmol <sup>-1</sup> ]	$R^2$
10,1	$1,585 \cdot 10^{-3}$	–	26,10	–	0,367	0,9968
10,1	$2,403 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,88	40,68	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,9999
12,7	$1,574 \cdot 10^{-3}$	–	14,69	–	0,251	0,9959
12,7	$1,106 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	26,00	0,51	$7,6 \cdot 10^{-10}$	1,0000
15,1	$1,575 \cdot 10^{-3}$	–	12,81	–	0,251	0,9974
15,1	$1,135 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	20,77	0,47	$9,8 \cdot 10^{-9}$	1,0000
20,1	$1,533 \cdot 10^{-3}$	–	13,35	–	0,262	0,9980
20,1	$1,362 \cdot 10^{-3}$	0,2271	15,82	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$3,096 \cdot 10^{-3}$	0,9993

## A.5 Binäre Wechselwirkungsparameter der PR-EoS

Tabelle A.7: Adsorptionsgleichgewichte CO<sub>2</sub>/Benzoessäure/AlO(OH)-Vollkugeln, 313 K, 16 MPa

CO <sub>2</sub> + X	T [K]	$k_{12}$	$l_{12}$	Quelle Daten
Methanol	308	0,0912	0,0338	[91]
Benzoessäure	318	0,0191	-0,1059	[83]
RS-Ibuprofen	313	0,0970	0,0436	[3]
Artemisinin	308	0,2656	0,1750	[66]
Artemisinin	318	0,2252	0,0853	[66]
Artemisinin	328	0,2337	0,1004	[66]

## A.6 Tabellarische Phasengleichgewichtsdaten

Tabelle A.8: Adsorptionsgleichgewichte CO<sub>2</sub>/Benzoessäure/AlO(OH)-Vollkugeln, 313 K, 16 MPa

T [K]	p [MPa]	$c_2$ [mmol ml <sup>-1</sup> ]	$q_2$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]
313,1	16,0	0,0011	$3,1322 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,0	0,0020	$3,6464 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,0	0,0029	$3,8937 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,0	0,0038	$4,0239 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,0	0,0098	$4,4858 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,0	0,0196	$4,9492 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,0	0,0274	$5,1965 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,0	0,0344	$5,4291 \cdot 10^{-4}$

Tabelle A.9: Adsorptionsgleichgewichte CO<sub>2</sub>/Benzoessäure/AlO(OH)-Hohlkugeln, 313 K, 16 MPa

T [K]	p [MPa]	$c_2$ [mmol ml <sup>-1</sup> ]	$q_2$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]
313,1	16,2	0,0012	$5,9073 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,2	0,0021	$6,3994 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,2	0,0030	$6,6811 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,2	0,0039	$6,9030 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,2	0,0100	$7,7719 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,2	0,0196	$8,5391 \cdot 10^{-4}$
313,1	16,2	0,0340	$9,3326 \cdot 10^{-4}$

Tabelle A.10: Adsorptionsgleichgewichte  $\text{CO}_2$ /RS-Ibuprofen/ $\text{AlO}(\text{OH})$ -Hohlkugeln, 313 K, 10 MPa bis 20 MPa

T [K]	p [MPa]	$c_2$ [mmol ml <sup>-1</sup> ]	$q_2$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]
313,1	20,0	0,0172	$9,0999 \cdot 10^{-4}$
313,1	20,0	0,0330	$9,4776 \cdot 10^{-4}$
313,1	20,0	0,0481	$9,7008 \cdot 10^{-4}$
313,1	20,0	0,0620	$9,9054 \cdot 10^{-4}$
313,1	20,0	0,0773	$1,0094 \cdot 10^{-3}$
313,1	20,0	0,0924	$1,0391 \cdot 10^{-3}$
313,1	20,0	0,1016	$1,0527 \cdot 10^{-3}$
313,1	20,0	0,1119	$1,0756 \cdot 10^{-3}$
313,1	20,0	0,1240	$1,1083 \cdot 10^{-3}$
313,1	20,0	0,0172	$9,0999 \cdot 10^{-4}$
313,1	20,0	0,0323	$9,4013 \cdot 10^{-4}$
313,1	20,0	0,0452	$9,5578 \cdot 10^{-4}$
313,1	20,0	0,0605	$9,7059 \cdot 10^{-4}$
313,1	20,0	0,0720	$9,8455 \cdot 10^{-4}$
313,1	20,0	0,0847	$9,9998 \cdot 10^{-4}$
313,1	20,0	0,0953	$1,0181 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0146	$1,2982 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0256	$1,3460 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0343	$1,3760 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0432	$1,4041 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0523	$1,4378 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0599	$1,4661 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0699	$1,5057 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0799	$1,5588 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0146	$1,2982 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0269	$1,3431 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0377	$1,3748 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0480	$1,4023 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0578	$1,4391 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0688	$1,4772 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0772	$1,5154 \cdot 10^{-3}$
313,1	15,0	0,0866	$1,5677 \cdot 10^{-3}$
313,1	10,0	0,0067	$1,4234 \cdot 10^{-3}$
313,1	10,0	0,0096	$1,4519 \cdot 10^{-3}$
313,1	10,0	0,0115	$1,4726 \cdot 10^{-3}$



T [K]	p [MPa]	$c_2$ [mmol ml <sup>-1</sup> ]	$q_2$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]
313,1	10,0	0,0142	$1,5032 \cdot 10^{-3}$
313,1	10,0	0,0173	$1,5408 \cdot 10^{-3}$
313,1	10,0	0,0067	$1,4234 \cdot 10^{-3}$
313,1	10,0	0,0096	$1,4609 \cdot 10^{-3}$
313,1	10,0	0,0115	$1,4811 \cdot 10^{-3}$
313,1	10,0	0,0142	$1,5083 \cdot 10^{-3}$

Tabelle A.11: Adsorptionsgleichgewichte CO<sub>2</sub>/Methanol/Silikagel, 348 K, 10,3 MPa bis 13,2 MPa

T [K]	p [MPa]	$c_2$ [mmol ml <sup>-1</sup> ]	$q_2$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]
348,1	13,2	0,0023	$1,0704 \cdot 10^{-4}$
348,1	13,2	0,0047	$1,8865 \cdot 10^{-4}$
348,1	13,2	0,0070	$2,8348 \cdot 10^{-4}$
348,1	13,2	0,0094	$3,4170 \cdot 10^{-4}$
348,1	13,2	0,0596	$1,1180 \cdot 10^{-3}$
348,1	13,2	0,1216	$1,4285 \cdot 10^{-3}$
348,1	13,2	0,2540	$1,8508 \cdot 10^{-3}$
348,1	13,2	0,3983	$2,3358 \cdot 10^{-3}$
348,1	13,2	0,5556	$2,7674 \cdot 10^{-3}$
348,1	13,2	0,7272	$3,2917 \cdot 10^{-3}$
348,1	12,4	0,0021	$1,1363 \cdot 10^{-4}$
348,1	12,4	0,0042	$1,8340 \cdot 10^{-4}$
348,1	12,4	0,0064	$2,5297 \cdot 10^{-4}$
348,1	12,4	0,0085	$3,2081 \cdot 10^{-4}$
348,1	12,4	0,0541	$1,0353 \cdot 10^{-3}$
348,1	12,4	0,1103	$1,3296 \cdot 10^{-3}$
348,1	12,4	0,2303	$1,8741 \cdot 10^{-3}$
348,1	12,4	0,3616	$2,2803 \cdot 10^{-3}$
348,1	12,4	0,5057	$2,8784 \cdot 10^{-3}$
348,1	12,4	0,6642	$3,5839 \cdot 10^{-3}$
348,1	11,8	0,0019	$9,7176 \cdot 10^{-5}$
348,1	11,8	0,0039	$1,8210 \cdot 10^{-4}$
348,1	11,8	0,0058	$2,6440 \cdot 10^{-4}$
348,1	11,8	0,0077	$3,3303 \cdot 10^{-4}$
348,1	11,8	0,0491	$1,0339 \cdot 10^{-3}$
348,1	11,8	0,1001	$1,3615 \cdot 10^{-3}$
348,1	11,8	0,2085	$1,8421 \cdot 10^{-3}$

T [K]	p [MPa]	$c_2$ [mmol ml <sup>-1</sup> ]	$q_2$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]
348,1	11,8	0,3270	$2,3799 \cdot 10^{-3}$
348,1	11,8	0,4572	$3,1827 \cdot 10^{-3}$
348,1	11,8	0,6008	$3,9051 \cdot 10^{-3}$
348,1	11,1	0,0017	$1,0501 \cdot 10^{-4}$
348,1	11,1	0,0035	$1,9402 \cdot 10^{-4}$
348,1	11,1	0,0052	$2,6534 \cdot 10^{-4}$
348,1	11,1	0,0070	$3,3044 \cdot 10^{-4}$
348,1	11,1	0,0443	$1,0389 \cdot 10^{-3}$
348,1	11,1	0,0901	$1,3869 \cdot 10^{-3}$
348,1	11,1	0,1870	$1,8864 \cdot 10^{-3}$
348,1	11,1	0,2923	$2,5724 \cdot 10^{-3}$
348,1	11,1	0,4076	$3,3911 \cdot 10^{-3}$
348,1	11,1	0,5343	$4,1325 \cdot 10^{-3}$
348,1	10,3	0,0015	$1,1425 \cdot 10^{-4}$
348,1	10,3	0,0031	$2,2164 \cdot 10^{-4}$
348,1	10,3	0,0046	$3,0082 \cdot 10^{-4}$
348,1	10,3	0,0062	$3,8093 \cdot 10^{-4}$
348,1	10,3	0,0391	$1,1350 \cdot 10^{-3}$
348,1	10,3	0,0793	$1,5010 \cdot 10^{-3}$
348,1	10,3	0,1638	$2,1017 \cdot 10^{-3}$
348,1	10,3	0,2547	$2,7847 \cdot 10^{-3}$
348,1	10,3	0,3533	$3,6651 \cdot 10^{-3}$
348,1	10,3	0,4606	$4,5545 \cdot 10^{-3}$

Tabelle A.12: Adsorptionsgleichgewichte CO<sub>2</sub>/Methanol/Silikagel, 308 K, 10,1 MPa bis 20,1 MPa

T [K]	p [MPa]	$c_2$ [mmol ml <sup>-1</sup> ]	$q_2$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]
308,1	10,1	0,0028	$1,1326 \cdot 10^{-4}$
308,1	10,1	0,0053	$2,2067 \cdot 10^{-4}$
308,1	10,1	0,0083	$3,3180 \cdot 10^{-4}$
308,1	10,1	0,0123	$4,4240 \cdot 10^{-4}$
308,1	10,1	0,0186	$5,5932 \cdot 10^{-4}$
308,1	10,1	0,0270	$6,7308 \cdot 10^{-4}$
308,1	10,1	0,0359	$7,7736 \cdot 10^{-4}$
308,1	10,1	0,0477	$8,8480 \cdot 10^{-4}$
308,1	10,1	0,0626	$9,9224 \cdot 10^{-4}$
308,1	10,1	0,0855	$1,1028 \cdot 10^{-3}$

T [K]	p [MPa]	$c_2$ [mmol ml <sup>-1</sup> ]	$q_2$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]
308,1	10,1	0,1167	$1,2134 \cdot 10^{-3}$
308,1	10,1	0,1559	$1,3240 \cdot 10^{-3}$
308,1	10,1	0,2043	$1,4346 \cdot 10^{-3}$
308,1	10,1	0,2615	$1,5421 \cdot 10^{-3}$
308,1	10,1	0,3288	$1,6527 \cdot 10^{-3}$
308,1	10,1	0,4073	$1,7633 \cdot 10^{-3}$
308,1	10,1	0,4980	$1,8770 \cdot 10^{-3}$
308,1	10,1	0,5978	$1,9845 \cdot 10^{-3}$
308,1	10,1	0,7214	$2,0982 \cdot 10^{-3}$
308,1	10,1	0,8735	$2,2025 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	0,0043	$1,1508 \cdot 10^{-4}$
308,1	12,7	0,0095	$2,3068 \cdot 10^{-4}$
308,1	12,7	0,0158	$3,4444 \cdot 10^{-4}$
308,1	12,7	0,0239	$4,5820 \cdot 10^{-4}$
308,1	12,7	0,0345	$5,7196 \cdot 10^{-4}$
308,1	12,7	0,0486	$6,8888 \cdot 10^{-4}$
308,1	12,7	0,0673	$8,0264 \cdot 10^{-4}$
308,1	12,7	0,0927	$9,1640 \cdot 10^{-4}$
308,1	12,7	0,1283	$1,0302 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	0,1753	$1,1439 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	0,2356	$1,2608 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	0,3068	$1,3746 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	0,3918	$1,4915 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	0,4839	$1,6021 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	0,5949	$1,7190 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	0,7186	$1,8328 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	0,8599	$1,9497 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	1,0276	$2,0698 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	1,1944	$2,1741 \cdot 10^{-3}$
308,1	12,7	1,4003	$2,2878 \cdot 10^{-3}$
308,1	15,1	0,0050	$1,1209 \cdot 10^{-4}$
308,1	15,1	0,0112	$2,2370 \cdot 10^{-4}$
308,1	15,1	0,0186	$3,3496 \cdot 10^{-4}$
308,1	15,1	0,0274	$4,4556 \cdot 10^{-4}$
308,1	15,1	0,0381	$5,5616 \cdot 10^{-4}$
308,1	15,1	0,0520	$6,6676 \cdot 10^{-4}$
308,1	15,1	0,0708	$7,7736 \cdot 10^{-4}$
308,1	15,1	0,0965	$8,8796 \cdot 10^{-4}$

T [K]	p [MPa]	$c_2$ [mmol ml <sup>-1</sup> ]	$q_2$ [mmol mg <sup>-1</sup> ]
308,1	15,1	0,1310	$9,9856 \cdot 10^{-4}$
308,1	15,1	0,1763	$1,1123 \cdot 10^{-3}$
308,1	15,1	0,2318	$1,2229 \cdot 10^{-3}$
308,1	15,1	0,2987	$1,3367 \cdot 10^{-3}$
308,1	15,1	0,3753	$1,4441 \cdot 10^{-3}$
308,1	15,1	0,4711	$1,5610 \cdot 10^{-3}$
308,1	15,1	0,5699	$1,6685 \cdot 10^{-3}$
308,1	15,1	0,6822	$1,7759 \cdot 10^{-3}$
308,1	15,1	0,8108	$1,8865 \cdot 10^{-3}$
308,1	15,1	0,9639	$1,9971 \cdot 10^{-3}$
308,1	15,1	1,1307	$2,1077 \cdot 10^{-3}$
308,1	15,1	1,3286	$2,2183 \cdot 10^{-3}$
308,1	20,1	0,0047	$1,0658 \cdot 10^{-4}$
308,1	20,1	0,0103	$2,1374 \cdot 10^{-4}$
308,1	20,1	0,0172	$3,1916 \cdot 10^{-4}$
308,1	20,1	0,0257	$4,2660 \cdot 10^{-4}$
308,1	20,1	0,0361	$5,3088 \cdot 10^{-4}$
308,1	20,1	0,0496	$6,3832 \cdot 10^{-4}$
308,1	20,1	0,0666	$7,4260 \cdot 10^{-4}$
308,1	20,1	0,0892	$8,5004 \cdot 10^{-4}$
308,1	20,1	0,1182	$9,5432 \cdot 10^{-4}$
308,1	20,1	0,1568	$1,0618 \cdot 10^{-3}$
308,1	20,1	0,2067	$1,1692 \cdot 10^{-3}$
308,1	20,1	0,2665	$1,2735 \cdot 10^{-3}$
308,1	20,1	0,3403	$1,3841 \cdot 10^{-3}$
308,1	20,1	0,4214	$1,4884 \cdot 10^{-3}$
308,1	20,1	0,5180	$1,5958 \cdot 10^{-3}$
308,1	20,1	0,6264	$1,7001 \cdot 10^{-3}$
308,1	20,1	0,7486	$1,8044 \cdot 10^{-3}$
308,1	20,1	0,8863	$1,9086 \cdot 10^{-3}$
308,1	20,1	1,0483	$2,0161 \cdot 10^{-3}$
308,1	20,1	1,2262	$2,1204 \cdot 10^{-3}$

# Abbildungsverzeichnis

1	p-T-Diagramm eines Reinstoffes . . . . .	7
2	Schematische Darstellung der Adsorption . . . . .	9
3	Graphische Darstellung der drei Terme der van-Deemter-Gleichung und ihrer Summe . . . . .	11
4	Konzentrationsverlauf am Säulenausgang über der Zeit während der Frontalana- lyse gegenüber dem theoretischen Konzentrationsverlauf am Säulenausgang ohne Adsorption in der Säule . . . . .	14
5	Konzentrationsverlauf am Säulenausgang über der Zeit während der ECP . . . .	16
6	Schematische Darstellung SAFT . . . . .	20
7	Fließbild Adsorptionsanlage . . . . .	36
8	Schematische Darstellung der Messung von Adsorptionsgleichgewichten in Säulen mit hohem Druckverlust mit einem Zwei-Säulen-Ansatz . . . . .	44
9	Detektorsignale für Testinjektionen der Nanopartikelsäulen . . . . .	53
10	Experimentelle Daten Ibuprofen an AlO(OH)-Hohlkugeln . . . . .	55
11	Experimentelle Daten Benzoesäure an AlO(OH)-Hohl- und Vollkugeln . . . . .	56
12	Experimentelle Daten Methanol an Silikagel 308 K . . . . .	58
13	Adsorptionsenergieverteilungsfunktionen Methanol-Silikagel bei 308 K . . . . .	59
14	Modellierung Methanol-Silikagel 308 K mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell . . .	61
15	Modellierung Methanol-Silikagel 308 K mit SAFT-VR . . . . .	64
16	Modellierung Methanol-Silikagel 308 K mit der heterogenen SAFT-VR . . . . .	65
17	Normierte Residuen Methanol-Silikagel bei 308 K mit PR-EoS/RAST/LF und SAFT-VR . . . . .	66
18	Vergleich berechnetes mit gemessenem Druckprofil einer 250 mm MultoHigh U-Si Säule . . . . .	68
19	Experimentelle Daten Säulensegmente: Methanol an Silikagel bei 348 K . . . . .	69
20	Vergleich Summe Segmente für 2-Propanol-C18-Silikagel 308 K und für Methanol- Silika 348 K . . . . .	69
21	Adsorptionsenergieverteilungsfunktionen Methanol-Silikagel bei 348 K . . . . .	71
22	Modellierung Methanol-Silikagel 348 K mit PR-EoS/RAST/BET . . . . .	72
23	Normierte Residuen Methanol-Silikagel bei 348 K mit PR-EoS/RAST/BET . . .	73
24	Modellierung Methanol-Silikagel bei 348 K mit der heterogenen SAFT-VR . . . .	74
25	Normierte Residuen Methanol-Silikagel bei 348 K mit SAFT-VR: Anpassungs- strategie $\lambda_{ads}$ . . . . .	76
26	Lineare Regression von $\lambda_{ads}$ Methanol-Silikagel 348 K . . . . .	77
27	Modellierung Methanol-Silikagel bei 348 K mit der heterogenen SAFT-VR und interpoliertem $\lambda_{ads}$ . . . . .	78
28	Normierte Residuen Methanol-Silikagel 348 K mit PR-EoS/RAST/BET und der heterogenen SAFT-VR . . . . .	79

---

29	Modellierung Artemisinin-Silikagel bei 308 K, 318 K und 328 K mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell . . . . .	83
30	Modellierung Artemisinin-Silikagel bei 308 K, 318 K und 328 K mit der heterogenen SAFT-VR . . . . .	87
31	Modellierung Ibuprofen an AlO(OH)-Hohlkugeln PR-EoS/RAST/BET . . . . .	92
32	Modellierung Ibuprofen-AlO(OH)-Hohlkugeln bei 313 K mit der heterogenen SAFT-VR . . . . .	93
33	Lineare Regression des Flächenbruchs der druckabhängigen Adsorption von Ibuprofen an AlO(OH)-Hohlkugeln . . . . .	95
34	Vergleich Modellierung Ibuprofen-AlO(OH) mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell und der heterogenen SAFT-VR . . . . .	97
35	Modellierung Benzoessäure an AlO(OH)-Hohl- und Vollkugeln PR-EoS/RAST/-BET . . . . .	98
36	Modellierung Benzoessäure-AlO(OH) bei 313 K mit der heterogenen SAFT-VR .	100
37	Vergleich Modellierung Benzoessäure-AlO(OH) bei 313 K mit dem PR-EoS/RAST/-BET-Modell und der heterogenen SAFT-VR . . . . .	101

## Tabellenverzeichnis

1	Reinstoffparameter PR-EoS . . . . .	48
2	Reinstoffparameter SAFT-VR . . . . .	48
3	Liste der hergestellten Nanopartikelsäulen . . . . .	52
4	Best-Fit Parameter Methanol-Silikagel bei 308 K . . . . .	60
5	Best-Fit Parameter Methanol-Silika bei 308 K mit SAFT-VR . . . . .	62
6	Best-Fit Parameter für die Modellierung der druckabhängigen Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K mit der heterogenen SAFT-VR . . . . .	63
7	Best-Fit Parameter Methanol-Silikagel bei 348 K mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell . . . . .	72
8	Best-Fit Parameter der druckabhängigen Adsorption von Methanol an Silikagel bei 348 K und Drücken von 10,4 MPa, 11,1 MPa, 11,8 MPa, 12,5 MPa und 13,2 MPa mit der heterogenen SAFT-VR und unterschiedlichen Anpassungsstrategien für $\lambda_{ads}$ . . . . .	75
9	Best-Fit Parameter Artemisinin-Silikagel bei 308 K, 318 K und 328 K mit dem PR-EoS/RAST/LF-Modell . . . . .	82
10	Best-Fit Parameter Artemisinin-Silikagel bei 308 K, 318 K und 328 K mit der heterogenen SAFT-VR . . . . .	86
11	Best-Fit Parameter Ibuprofen-AIO(OH)-Hohlkugeln bei 313 K mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell . . . . .	92
12	Best-Fit Parameter Ibuprofen-AIO(OH)-Hohlkugeln bei 313 K mit der heterogenen SAFT-VR . . . . .	94
13	Best-Fit Parameter Benzoesäure-AIO(OH)-Hohlkugeln und AIO(OH)-Vollkugeln bei 313 K mit dem PR-EoS/RAST/BET-Modell . . . . .	98
14	Best-Fit Parameter Benzoesäure-AIO(OH)-Hohlkugeln und AIO(OH)-Vollkugeln bei 313 K mit der heterogenen SAFT-VR . . . . .	99
15	Vergleich Parameter vs. ARD für alle möglichen Systeme und Modelle mit einem Parametersatz für den gesamten Datensatz . . . . .	102
16	Vergleich het-SAFT-VR $m$ aus Löslichkeitsdaten und aus Parameteroptimierung	106
17	Monolayeradsorptionen für Kohlenstoffdioxid berechnet mit den PR-EoS/RAST-Modellen für alle untersuchten Stoffsysteme. . . . .	107
18	Potentialtiefen der het-SAFT-VR berechnet aus den Parameteroptimierungen für alle untersuchten Stoffsysteme. . . . .	110
A.1	Verwendete Chemikalien und ihren Reinheiten . . . . .	115
A.2	Verwendete kommerzielle und selbstgepackte Säulen . . . . .	115
A.3	Löslichkeit von RS-Ibuprofen in überkritischem Kohlenstoffdioxid . . . . .	115
A.4	Löslichkeit von Benzoesäure in überkritischem Kohlenstoffdioxid . . . . .	116
A.5	Best-Fit Parameter der Langmuir- und biLangmuir-Isothermen angepasst an die Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K . . . . .	117

---

A.6	Best-Fit Parameter der BET- und biBET-Isothermen angepasst an die Adsorption von Methanol an Silikagel bei 308 K . . . . .	117
A.7	Adsorptionsgleichgewichte CO <sub>2</sub> /Benzoessäure/AlO(OH)-Vollkugeln . . . . .	118
A.8	Adsorptionsgleichgewichte CO <sub>2</sub> /Benzoessäure/AlO(OH)-Vollkugeln . . . . .	118
A.9	Adsorptionsgleichgewichte CO <sub>2</sub> /Benzoessäure/AlO(OH)-Hohlkugeln . . . . .	118
A.10	Adsorptionsgleichgewichte CO <sub>2</sub> /RS-Ibuprofen/AlO(OH)-Hohlkugeln . . . . .	119
A.11	Adsorptionsgleichgewichte CO <sub>2</sub> /Methanol/Silikagel 348 K . . . . .	120
A.12	Adsorptionsgleichgewichte CO <sub>2</sub> /Methanol/Silikagel 308 K . . . . .	121



## Literatur

- [1] A. Tabernerero, E. M. Martín del Valle und M. A. Galán. „Supercritical fluids for pharmaceutical particle engineering: Methods, basic fundamentals and modelling“. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 60.2010 (Juni 2012), S. 9–25. DOI: 10.1016/j.cep.2012.06.004.
- [2] G. Brunner, S. Pilz, E. Lack, H. Seidlitz, V. Steinhagen und K. Stork. „Trennverfahren mit überkritischen Fluiden“. In: *Fluidverfahrenstechnik*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, S. 993–1130. DOI: 10.1002/9783527623631.ch11.
- [3] M. Charoenchaitrakool, F. Dehghani, N. R. Foster und H. K. Chan. „Micronization by Rapid Expansion of Supercritical Solutions to Enhance the Dissolution Rates of Poorly Water-Soluble Pharmaceuticals“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39.12 (Dez. 2000), S. 4794–4802. DOI: 10.1021/ie000151a.
- [4] P. Debenedetti, J. Tom und X. Kwauk. „Rapid expansion of supercritical solutions (RESS): fundamentals and applications“. In: *Fluid Phase Equilibria* 82 (Feb. 1993), S. 311–321. DOI: 10.1016/0378-3812(93)87155-T.
- [5] M. Türk, G. Upper, M. Steurethaler, K. Hussein und M. A. Wahl. „Complex formation of Ibuprofen and beta-Cyclodextrin by controlled particle deposition (CPD) using SC-CO<sub>2</sub>“. In: *Journal of Supercritical Fluids* 39.3 (2007), S. 435–443. DOI: 10.1016/j.supflu.2006.02.009.
- [6] J. U. Keller und R. Staudt. *Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005, S. 1–422. DOI: 10.1007/b102056.
- [7] F. Gritti und G. Guiochon. „Mass transfer kinetics , band broadening and column efficiency“. In: *Journal of Chromatography A* 1221 (2012), S. 2–40. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.04.058.
- [8] J. van Deemter, F. Zuiderweg und A. Klinkenberg. „Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography“. In: *Chemical Engineering Science* 5.6 (Sep. 1956), S. 271–289. DOI: 10.1016/0009-2509(56)80003-1.
- [9] H. Guan, B. J. Stanley und G. Guiochon. „Theoretical study of the accuracy and precision of the measurement of single-component isotherms by the elution by characteristic point method“. In: *Journal of Chromatography A* 659.1 (Jan. 1994), S. 27–41. DOI: 10.1016/0021-9673(94)85004-6.
- [10] Y. Y. Wu, D. S. H. Wong und C. S. Tan. „Thermodynamic model for the adsorption of toluene from supercritical carbon dioxide on activated carbon“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30.11 (Nov. 1991), S. 2492–2496. DOI: 10.1021/ie00059a021.
- [11] D.-Y. Peng und D. B. Robinson. „A New Two-Constant Equation of State“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15.1 (Feb. 1976), S. 59–64. DOI: 10.1021/i160057a011.

- [12] E. Costa, J. L. Sotelo, G. Calleja und C. Marrón. „Adsorption of binary and ternary hydrocarbon gas mixtures on activated carbon: Experimental determination and theoretical prediction of the ternary equilibrium data“. In: *AIChE Journal* 27.1 (Jan. 1981), S. 5–12. DOI: 10.1002/aic.690270103.
- [13] M. S. Wertheim. „Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics“. In: *Journal of Statistical Physics* 35.1-2 (Apr. 1984), S. 19–34. DOI: 10.1007/BF01017362.
- [14] M. S. Wertheim. „Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations“. In: *Journal of Statistical Physics* 35.1-2 (Apr. 1984), S. 35–47. DOI: 10.1007/BF01017363.
- [15] M. S. Wertheim. „Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites“. In: *Journal of Statistical Physics* 42.3-4 (Feb. 1986), S. 459–476. DOI: 10.1007/BF01127721.
- [16] M. S. Wertheim. „Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization“. In: *Journal of Statistical Physics* 42.3-4 (Feb. 1986), S. 477–492. DOI: 10.1007/BF01127722.
- [17] W. Chapman, K. Gubbins, G. Jackson und M. Radosz. „SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids“. In: *Fluid Phase Equilibria* 52 (Dez. 1989), S. 31–38. DOI: 10.1016/0378-3812(89)80308-5.
- [18] J. Gross und G. Sadowski. „Perturbed-Chain-SAFT: Development of a new equation of state for simple, associating, multipolar and polymeric compounds“. In: *Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media*. 2004.
- [19] T. Kraska und K. E. Gubbins. „Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 2. Binary Mixtures of n -Alkanes, 1-Alkanols, and Water“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35.12 (Jan. 1996), S. 4738–4746. DOI: 10.1021/ie960233s.
- [20] T. Kraska und K. E. Gubbins. „Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of State. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35.12 (Jan. 1996), S. 4727–4737. DOI: 10.1021/ie9602320.
- [21] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson und A. N. Burgess. „Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range“. In: *The Journal of Chemical Physics* 106.10 (1997), S. 4168. DOI: 10.1063/1.473101.
- [22] Y.-H. Fu und S. I. Sandler. „A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34.5 (Mai 1995), S. 1897–1909. DOI: 10.1021/ie00044a042.
- [23] V. M. Trejos Montoya. „Semiclassical statistical theory and computer simulations of confined quantum fluids“. PhD thesis. University of Guanajuato, 2014.

- [24] A. Martinez, M. Castro, C. McCabe und A. Gil-Villegas. „Predicting adsorption isotherms using a two-dimensional statistical associating fluid theory.“ In: *The Journal of chemical physics* 126.7 (Feb. 2007), S. 074707. DOI: 10.1063/1.2483505.
- [25] T. Boublík. „Hard-Sphere Equation of State“. In: *The Journal of Chemical Physics* 53.1 (Sep. 1970), S. 471. DOI: 10.1063/1.1673824.
- [26] G. A. Mansoori. „Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres“. In: *The Journal of Chemical Physics* 54.4 (Sep. 1971), S. 1523. DOI: 10.1063/1.1675048.
- [27] A. Galindo, L. A. Davies, A. Gil-Villegas und G. Jackson. „The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range“. In: *Molecular Physics* 93.2 (Feb. 1998), S. 241–252. DOI: 10.1080/002689798169249.
- [28] A. Santos. „Equation of state of a multicomponent d-dimensional hard-sphere fluid“. In: *Molecular Physics* 96.1 (Jan. 1999), S. 1–5. DOI: 10.1080/002689799165936. arXiv: 0204246 [cond-mat].
- [29] D. Henderson. „A simple equation of state for hard discs“. In: *Molecular Physics* 30.3 (Sep. 1975), S. 971–972. DOI: 10.1080/00268977500102511.
- [30] M. Castro, A. Martínez und A. Gil-Villegas. „Modelling Adsorption Isotherms of Binary Mixtures of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen“. In: *Adsorption Science & Technology* 29.1 (Jan. 2011), S. 59–70. DOI: 10.1260/0263-6174.29.1.59.
- [31] P. Vajda und G. Guiochon. „Modifier adsorption in supercritical fluid chromatography onto silica surface.“ In: *Journal of chromatography. A* 1305 (Aug. 2013), S. 293–9. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.06.075.
- [32] J. Samuelsson, A. Franz, B. J. Stanley und T. Fornstedt. „Thermodynamic characterization of separations on alkaline-stable silica-based C18 columns: why basic solutes may have better capacity and peak performance at higher pH.“ In: *Journal of chromatography. A* 1163.1-2 (Okt. 2007), S. 177–89. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.06.026.
- [33] T. Undin, J. Samuelsson, A. Törnroona und T. Fornstedt. „Evaluation of a combined linear-nonlinear approach for column characterization using modern alkaline-stable columns as model.“ In: *Journal of separation science* 36.11 (Juli 2013), S. 1753–61. DOI: 10.1002/jssc.201201132.
- [34] L. Asnin. „Adsorption models in chiral chromatography“. In: *Journal of Chromatography A* 1269 (Dez. 2012), S. 3–25. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.08.096.
- [35] M. Jaroniec. „Physical adsorption on heterogeneous solids“. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 18.3-4 (Jan. 1983), S. 149–225. DOI: 10.1016/0001-8686(83)87002-X.
- [36] L. A. Shepp und Y. Vardi. „Maximum Likelihood Reconstruction for Emission Tomography“. In: *IEEE Transactions on Medical Imaging* 1.2 (Okt. 1982), S. 113–122. DOI: 10.1109/TMI.1982.4307558.

- [37] S. E. Bialkowski. „Expectation-maximization algorithm for regression, deconvolution and smoothing of shot-noise limited data“. In: *Journal of Chemometrics* 5.3 (Mai 1991), S. 211–225. DOI: 10.1002/cem.1180050309.
- [38] B. J. Stanley, S. E. Bialkowski und D. B. Marshall. „Analysis of first-order rate constant spectra with regularized least-squares and expectation maximization. 1. Theory and numerical characterization“. In: *Analytical Chemistry* 65.3 (Feb. 1993), S. 259–267. DOI: 10.1021/ac00051a013.
- [39] B. J. Stanley und G. Guiochon. „Numerical estimation of adsorption energy distributions from adsorption isotherm data with the expectation-maximization method“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 97.30 (Juli 1993), S. 8098–8104. DOI: 10.1021/j100132a046.
- [40] A. Tarafder und G. Guiochon. „Accurate measurements of experimental parameters in supercritical fluid chromatography. I. Extent of variations of the mass and volumetric flow rates.“ In: *Journal of chromatography. A* 1285 (Apr. 2013), S. 148–58. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.01.080.
- [41] F. Gritti, A. Tarafder und G. Guiochon. „Interpretation of dynamic frontal analysis data in solid/supercritical fluid adsorption systems. I: Theory“. In: *Journal of Chromatography A* 1290 (Mai 2013), S. 73–81. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.02.049.
- [42] M. Enmark, P. Forssén, J. Samuelsson und T. Fornstedt. „Determination of adsorption isotherms in supercritical fluid chromatography.“ In: *Journal of chromatography. A* 1312 (Okt. 2013), S. 124–33. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.09.007.
- [43] C. H. Lochmüller und L. P. Mink. „Adsorption isotherms on silica for methanol and 1-hexanol modifiers from supercritical carbon dioxide“. In: *Journal of Chromatography A* 471.C (1989), S. 357–366. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)94183-9.
- [44] P. Vajda und G. Guiochon. „Surface excess isotherms of organic solvent mixtures in a system made of liquid carbon dioxide and a silicagel surface“. In: *Journal of Chromatography A* 1308 (Sep. 2013), S. 139–143. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.07.113.
- [45] E. Glenne, K. Öhlén, H. Leek, M. Klarqvist, J. Samuelsson und T. Fornstedt. „A closer study of methanol adsorption and its impact on solute retentions in supercritical fluid chromatography“. In: *Journal of Chromatography A* (2016). DOI: 10.1016/j.chroma.2016.03.006.
- [46] I. Ushiki, M. Ota, Y. Sato und H. Inomata. „Measurements and Dubinin–Astakhov correlation of adsorption equilibria of toluene, acetone, n-hexane, n-decane and methanol solutes in supercritical carbon dioxide on activated carbon at temperature from 313 to 353K and at pressure from 4.2 to 15.0MPa“. In: *Fluid Phase Equilibria* 344 (Apr. 2013), S. 101–107. DOI: 10.1016/j.fluid.2013.01.014.

- [47] I. Ushiki, M. Ota, Y. Sato und H. Inomata. „VOCs (acetone, toluene, and n-hexane) adsorption equilibria on mesoporous silica (MCM-41) over a wide range of supercritical carbon dioxide conditions: Experimental and theoretical approach by the Dubinin–Astakhov equation“. In: *Fluid Phase Equilibria* 403 (Okt. 2015), S. 78–84. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.06.019.
- [48] I. Ushiki, Y. Sato, M. Ota und H. Inomata. „Multicomponent (binary and ternary) adsorption equilibria of volatile organic compounds (acetone, toluene, and n-hexane) on activated carbon in supercritical carbon dioxide“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2016), acs.iecr.5b04383. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04383.
- [49] I. Kikic, P. Alessi, A. Cortesi, S. Macnaughton, N. Foster und B. Spicka. „An experimental study of supercritical adsorption equilibria of salicylic acid on activated carbon“. In: *Fluid Phase Equilibria* 117.1-2 (März 1996), S. 304–311. DOI: 10.1016/0378-3812(95)02967-2.
- [50] W. M. Cross und A. Akgerman. „Adsorptive separations using supercritical frontal analysis chromatography“. In: *AIChE Journal* 44.7 (1998), S. 1542–1554. DOI: 10.1002/aic.690440708.
- [51] H. Xing, B. Su, Q. Ren und Y. Yang. „Adsorption equilibria of artemisinin from supercritical carbon dioxide on silica gel“. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 49.2 (Juni 2009), S. 189–195. DOI: 10.1016/j.supflu.2009.01.003.
- [52] M. Lübbert, G. Brunner und M. Johannsen. „Adsorption equilibria of  $\alpha$ - and  $\delta$ -tocopherol from supercritical mixtures of carbon dioxide and 2-propanol onto silica by means of perturbation chromatography“. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 42.2 (Sep. 2007), S. 180–188. DOI: 10.1016/j.supflu.2007.02.002.
- [53] B. C. Pérez Molina und M. Johannsen. „Adsorption equilibria of benzoic acid on silica gel from supercritical carbon dioxide“. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 54.2 (Aug. 2010), S. 237–242. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.05.015.
- [54] F. Gritti und G. Guiochon. „The current revolution in column technology: How it began, where is it going?“ In: *Journal of Chromatography A* 1228 (März 2012), S. 2–19. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.07.014.
- [55] J. M. Cintrón und L. a. Colón. „Organo-silica nano-particles used in ultrahigh-pressure liquid chromatography“. In: *The Analyst* 127.6 (Mai 2002), S. 701–704. DOI: 10.1039/b203236h.
- [56] F. Ai, L. Li, S.-C. Ng und T. T. Y. Tan. „Sub-1-micron mesoporous silica particles functionalized with cyclodextrin derivative for rapid enantioseparations on ultra-high pressure liquid chromatography.“ In: *Journal of chromatography A* 1217.48 (Dez. 2010), S. 7502–6. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.09.061.
- [57] S. Reiser, D. Bolten, R. Staudt und M. Türk. „Adsorption of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on Activated Carbon, AlO(OH) Nanoparticles and AlO(OH) Hollow Spheres“. In: *Chemical Engineering & Technology* (Okt. 2015). DOI: 10.1002/ceat.201500387.

- [58] M. Hosseini Anvari und G. Pazuki. „A study on the predictive capability of the SAFT-VR equation of state for solubility of solids in supercritical CO<sub>2</sub>“. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 90 (Juni 2014), S. 73–83. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.03.005.
- [59] M. Castro, R. Martinez, A. Martinez und H. Rosu. „Adsorption of molecular gases on porous materials in the SAFT-VR approximation“. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 389.16 (Aug. 2010), S. 3140–3148. DOI: 10.1016/j.physa.2010.04.028. arXiv: arXiv:1012.4842v1.
- [60] R. M. McCormick und B. L. Karger. „Distribution phenomena of mobile-phase components and determination of dead volume in reversed-phase liquid chromatography“. In: *Analytical Chemistry* 52.14 (Dez. 1980), S. 2249–2257. DOI: 10.1021/ac50064a005.
- [61] A. Shariati und C. Peters. „Measurements and modeling of the phase behavior of ternary systems of interest for the GAS process: I. The system carbon dioxide + 1-propanol + salicylic acid“. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 23.3 (2002), S. 195–208.
- [62] National Institute of Standards and Technology. *Chemistry Webbook - Methyl Alcohol*. URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67561%7B%5C&%7DUnits=SI%7B%5C&%7DMask=4%7B%5C#%7DThermo-Phase> (besucht am 11. 11. 2016).
- [63] P. Coimbra, C. Duarte und H. Desousa. „Cubic equation-of-state correlation of the solubility of some anti-inflammatory drugs in supercritical carbon dioxide“. In: *Fluid Phase Equilibria* 239.2 (Jan. 2006), S. 188–199. DOI: 10.1016/j.fluid.2005.11.028.
- [64] E. Bertakis, I. Lemonis, S. Katsoufis, E. Voutsas, R. Dohrn, K. Magoulas und D. Tassios. „Measurement and thermodynamic modeling of solid–liquid–gas equilibrium of some organic compounds in the presence of CO<sub>2</sub>“. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 41.2 (Juni 2007), S. 238–245. DOI: 10.1016/j.supflu.2006.10.003.
- [65] L.-S. Lee, J.-F. Huang und O.-X. Zhu. „Solubilities of Solid Benzoic Acid, Phenanthrene, and 2,3-Dimethylhexane in Supercritical Carbon Dioxide“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 46.5 (Sep. 2001), S. 1156–1159. DOI: 10.1021/je0100140.
- [66] P. Coimbra, M. R. Blanco, H. S. R. Costa Silva, M. H. Gil und H. C. de Sousa. „Experimental Determination and Correlation of Artemisinin’s Solubility in Supercritical Carbon Dioxide“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 51.3 (Mai 2006), S. 1097–1104. DOI: 10.1021/je060015y.
- [67] R. Pandit, M. Schick und M. Wortis. „Systematics of multilayer adsorption phenomena on attractive substrates“. In: *Physical Review B* 26.9 (Nov. 1982), S. 5112–5140. DOI: 10.1103/PhysRevB.26.5112.
- [68] R. Sips. „On the Structure of a Catalyst Surface“. In: *The Journal of Chemical Physics* 16.5 (1948), S. 490. DOI: 10.1063/1.1746922.
- [69] H. W. Xiang, A. Laesecke und M. L. Huber. „A New Reference Correlation for the Viscosity of Methanol“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 35.4 (2006), S. 1597. DOI: 10.1063/1.2360605.

- [70] G. Jiménez, S. Santillán, C. Avendaño, M. Castro und A. Gil-Villegas. „Molecular Thermodynamics of Adsorption using Discrete-Potential Systems“. In: *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP* 63.3 (Mai 2008), S. 329–341. DOI: 10.2516/ogst:2008027.
- [71] M. W. Feyereisen, D. Feller und D. A. Dixon. „Hydrogen Bond Energy of the Water Dimer“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100.8 (Jan. 1996), S. 2993–2997. DOI: 10.1021/jp952860l.
- [72] H. Kim, F. Gritti und G. Guiochon. „Effect of the temperature on the isotherm parameters of phenol in reversed-phase liquid chromatography“. In: *Journal of Chromatography A* 1049.1-2 (Sep. 2004), S. 25–36. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.08.025.
- [73] J. M. Berg, J. L. Tymoczko und L. Stryer. *Stryer Biochemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. DOI: 10.1007/978-3-8274-2989-6.
- [74] E. Brunner, W. Hültenschmidt und G. Schlichthärle. „Fluid mixtures at high pressures IV. Isothermal phase equilibria in binary mixtures consisting of (methanol + hydrogen or nitrogen or methane or carbon monoxide or carbon dioxide)“. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 19.3 (März 1987), S. 273–291. DOI: 10.1016/0021-9614(87)90135-2.
- [75] D. J. Dixon und K. P. Johnston. „Molecular thermodynamics of solubilities in gas antisolvent crystallization“. In: *AIChE Journal* 37.10 (Okt. 1991), S. 1441–1449. DOI: 10.1002/aic.690371002.
- [76] C. Chang, C. Day, C. Ko und K. Chiu. „Densities and P-x-y- diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures“. In: *Fluid Phase Equilibria* 131.1-2 (1997), S. 243–258.
- [77] C. McCabe, A. Gil-Villegas und G. Jackson. *Gibbs ensemble computer simulation and SAFT-VR theory of non-conformal square-well monomer-dimer mixtures*. 1999. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00104-9.
- [78] F. Gritti und G. Guiochon. „Systematic errors in the measurement of adsorption isotherms by frontal analysis: Impact of the choice of column hold-up volume, range and density of the data points“. In: *Journal of Chromatography A* 1097.1 (2005), S. 98–115. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.08.029.
- [79] J. G. Harris und K. H. Yung. „Carbon Dioxide’s Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 99.31 (Aug. 1995), S. 12021–12024. DOI: 10.1021/j100031a034.
- [80] K. Joback und R. Reid. „Estimation of pure-component properties from group contributions“. In: *Chemical Engineering Communications* 57.1-6 (Juli 1987), S. 233–243. DOI: 10.1080/00986448708960487.
- [81] P. Augustijns, A. D’Hulst, J. Van Daele und R. Kinget. „Transport of Artemisinin and Sodium Artesunate in Caco-2 Intestinal Epithelial Cells“. In: *Journal of Pharmaceutical Sciences* 85.6 (Juni 1996), S. 577–579. DOI: 10.1021/js960001i.

- [82] R. Collander, M. Lindholm, C. M. Haug, J. Stene und N. A. Sørensen. „The Partition of Organic Compounds Between Higher Alcohols and Water.“ In: *Acta Chemica Scandinavica* 5 (1951), S. 774–780. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.05-0774.
- [83] R. T. Kurnik, S. J. Holla und R. C. Reid. „Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 26.1 (Jan. 1981), S. 47–51. DOI: 10.1021/je00023a016.
- [84] E. A. Müller und G. Jackson. „Force-Field Parameters from the SAFT- $\gamma$  Equation of State for Use in Coarse-Grained Molecular Simulations“. In: *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 5.1 (Juni 2014), S. 405–427. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-061312-103314.
- [85] M.-N. Bellon-Fontaine und O. Cerf. „Experimental determination of spreading pressure in solid/liquid/vapour systems“. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 4.1 (Jan. 1990), S. 475–480. DOI: 10.1163/156856190X00441.
- [86] G. J. Chin, Z. H. Chee, W. Chen und A. Rajendran. „Solubility of Flurbiprofen in CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> + Methanol“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 55.4 (Apr. 2010), S. 1542–1546. DOI: 10.1021/je900674t.
- [87] Z. Huang, W. D. Lu, S. Kawi und Y. C. Chiew. „Solubility of Aspirin in Supercritical Carbon Dioxide with and without Acetone“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 49.5 (Sep. 2004), S. 1323–1327. DOI: 10.1021/je0499465.
- [88] A. Stassi, R. Bettini, A. Gazzaniga, F. Giordano und A. Schiraldi. „Assessment of solubility of ketoprofen and vanillic acid in supercritical CO<sub>2</sub> under dynamic conditions“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 45.2 (2000), S. 161–165.
- [89] C. Garlapati und G. Madras. „Solubilities of palmitic and stearic fatty acids in supercritical carbon dioxide“. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 42.2 (2010), S. 193–197.
- [90] J. Cuevas, F. Llovel, A. Galindo, V. Vesovic, H. Segura und J. R. Pérez-Correa. „Solid-liquid equilibrium using the SAFT-VR equation of state: Solubility of naphthalene and acetic acid in binary mixtures and calculation of phase diagrams“. In: *Fluid Phase Equilibria* 306.1 (2011), S. 137–147. DOI: 10.1016/j.fluid.2011.01.022.
- [91] K. Bezanehtak, G. B. Combes, F. Dehghani, N. R. Foster und D. L. Tomasko. „Vapor-Liquid Equilibrium for Binary Systems of Carbon Dioxide + Methanol, Hydrogen + Methanol, and Hydrogen + Carbon Dioxide at High Pressures“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 47.2 (März 2002), S. 161–168. DOI: 10.1021/je010122m.