

# Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung auf Adsorptionsgleichgewichte und den Verlauf chromatographischer Trennungen

**Dissertation**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doktoringenieurin / Doktoringenieur**

**(Dr.-Ing.)**

**von:** Dipl.-Ing. Ludmila Gueorguieva  
**geb. am:** 18.04.1972  
**in:** Sofia

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern  
Prof. Dr.-Ing. em. Henner Schmidt-Traub  
Prof. Dr. rer. nat. Franziska Scheffler  
eingereicht am: 30.09.2010  
Promotionskolloquium am: 10.12.2010

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Verfahrenstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Für die aufregende Aufgabenstellung, Betreuung, Unterstützung und Geduld während der Zusammenstellung dieser Arbeit danke ich ganz herzlich Herrn Prof. Seidel-Morgenstern. Danke für die wertvollen Anregungen und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Schmidt-Traub und Frau Prof. Scheffler danke ich für das Übernehmen der Begutachtung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt der Graduiertenförderungsprogramm des Landes Sachsen-Anhalt, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 578) und BMBF (FKZ:0315336A) für die finanzielle Unterstützung.

Bei Dr. Michael Wolff bedanke ich mich, dass er während die Zeit der Wiedereingliederung auf meiner Projektarbeit verzichtet hat und im Wesentlichen für den Abschluss dieser Arbeit beigetragen hat .

Frau Dr. Mirjana Kostova bedanke ich mich für die grossartige Hilfe und Unterstützung beim Finden eines Promotionsplatzes.

Weiterhin bedanke ich mich bei der Mitarbeiter des Lehrstuhls für chemische Verfahrenstechnik für die angenehme Arbeitsklima und freundschaftlichen Verhältniss. Besonderen Dank gilt der Mitarbeiter aus der Chromatographie Dr. Thomas Falk, Dr. Daria Beltscheva, Dr. Andualem Damteu und Dr. Knut Gedicke für die Diskussionen auf dem Gebiet der Chromatographie, Frau Marlis Chrobog für die Hilfe im Labor und Frau Marion Hesse für die grossartige Unterstützung in allen organisatorischen Aufgaben.

Für die Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen bedanke ich mich bei Nikolai Barzakov, Ralitzia Danova-Alt, Diana Weigl, Aleksandra Neykova.

Madeleine Büttner und Luise Borchert danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bei meiner Familie bedanke ich mich ganz herzlich für die Unterstützung von der Ferne während dieser lange Zeit.

Danke an Svetlana Jivkova, Kiril Kojouharov und Marina Gentscheva, die von Bulgarien hinter mir standen. Besonderen Dank gilt an Muhammed Al Wahab, Martin Elsner, Tanya Wolff, Nadya Dimitrova, Teodor Todorov, Monika Piorkowska, Jivko Jekov, Milka Lindemann, die mir hier in Deutschland den Rückhalt gegeben haben.

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Möglichkeiten zur Beschreibung der Gleichgewichte bei der Adsorption aus der flüssigen Phase und deren weiteren Anwendung in der präparativen Flüssigchromatographie unter Gradientenbedingungen.

Zunächst wird das Prinzip der Flüssigchromatographie erläutert. Anschliessend wird auf die Grundlagen der Adsorption aus der flüssigen Phase unter Verwendung der Konzepte der Beladungs- und Exzessgrössen eingegangen. Die zugrundeliegenden Phasenaufteilungen, die daraus folgenden Definitionen wesentlicher Grundgrössen werden einleitend gegeben. Nach einem Überblick zur Adsorptionsisothermenmodellen folgen die Messmethoden zu ihrer Bestimmung, die Grundgleichungen der Chromatographie sowie die Modelle zur Berechnung von Konzentrationsprofilen in chromatographischen Säulen und zur Beschreibung der Gradientenchromatographie.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird zunächst auf die Gleichheit der Konzepte der Beladungs- und Exzessgrössen eingegangen. Für entsprechende Adsorptionsisothermenmodelle wurde diese am Beispiel eines Modellstoffsystems gezeigt.

Im weiteren erfolgte die experimentelle Ermittlung der Adsorptionsgleichgewichte für die untersuchten Modellstoffsysteme unter Einsatz der "Elution by Characteristic Point"-Methode und der Perturbationsmethode. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Isothermenbestimmung mit der Perturbationsmethode und der Ermittlung der Parameter der Beladungsisothermen für Mehrkomponentensysteme. Weiterhin wurde in den verwendeten Adsorptionsisothermenmodell mittels empirischer Ansätze der Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung auf die Gleichgewichtsverteilung der Komponenten erfasst.

Eine Überprüfung des Adsorptionsisothermenmodells sowie des einfachen Säulenmodells nach Craig unter Berücksichtigung von Gradienten wurde mittels Vergleich von experimentell aufgenommenen und nachgerechneten Elutionsprofilen für verschiedene isokratische Bedingungen sowie unterschiedliche Gradientensteilheiten und -richtungen vorgenommen. Die Ergebnisse belegen die prinzipielle Anwendbarkeit der Vorgehensweise, zeigen jedoch auch Einschränkungen in der quantitativen Genauigkeit der Modelle auf.

# Abstract

Focus of this work is the illustration of possibilities to describe the equilibrium of adsorption from the liquid phase and their application in preparative gradient chromatography.

In the theoretical part at first the principle of fluid chromatography is explained. The fundamentals of both general concepts of adsorption at the solid/liquid interface (excess and loading quantities) are described. A definition of the phases involved and the corresponding relations is given. Overviews about adsorption isotherm models, experimental methods for estimation of the model parameters, classical dynamic models for calculation of the concentration profiles in chromatographic beds and gradient chromatography are presented.

In the experimental part for a model system the equality of both concepts for adsorption equilibria (excess and loading quantities) is presented. Further, two experimental methods - the elution by characteristic point and the perturbation method - are applied to determine the adsorption isotherms. The main purpose was to show the applicability of the perturbation method for the determination of competitive adsorption isotherms for multi-component systems. To model the separation under gradient conditions the parameters estimated for the Langmuir adsorption isotherm model depends on the actual solvent composition.

Finally, a comparison between experimental and simulated elution profiles under isocratic and gradient conditions was used to verify the used adsorption isotherm models and the classical cell model (Craig model). The results achieved demonstrate the applicability of the developed procedures but also show restrictions of the models regarding quantitative predictions.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Ziel</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Prinzip der Flüssigchromatographie . . . . .	9
2.2	Definitionen und Phasenverhältnisse . . . . .	13
2.2.1	Konzeptionelle Betrachtung der Phasenaufteilung . . . . .	13
2.2.2	Phasenaufteilung bei Adsorption aus der flüssigen Phase . . . . .	15
2.2.3	Phasenverhältnisse und Definitionen der Konzentrationen . . . . .	23
2.2.4	Umrechnung zwischen Exzess- und Absolutgrößen . . . . .	26
2.3	Modelle von Adsorptionsisothermen . . . . .	27
2.3.1	Beladungsisothermen . . . . .	27
2.3.2	Exzess-Isothermen-Modelle . . . . .	30
2.3.3	Umwandlung von Adsorptionsexzessisothermen in Beladungsisothermen und umgekehrt . . . . .	33
2.4	Grundlegende Informationen eines Chromatogramms . . . . .	37
2.4.1	Analytische Chromatographie . . . . .	39
2.4.2	Präparative Chromatographie . . . . .	40
2.5	Methoden zur experimentellen Bestimmung von Adsorptionsisothermen . . . . .	43
2.5.1	Übersicht statische Methoden . . . . .	43
2.5.2	Übersicht dynamische Methoden . . . . .	44
2.5.3	Perturbationsmethode . . . . .	45
2.5.4	Elution am charakteristischen Punkt . . . . .	48
2.6	Modellierung des chromatographischen Festbettes . . . . .	49
2.6.1	Massenbilanz einer chromatographischer Säule . . . . .	50

2.6.2	Gleichgewichtsmodell . . . . .	50
2.6.3	Zellenmodelle . . . . .	51
2.7	Modellierung der Gradientenchromatographie . . . . .	55
2.8	Numerische Lösungsmethoden . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Versuchsaufbau, Stoffsystem, Parameter</b>	<b>61</b>
3.1	Chromatographisches System . . . . .	61
3.2	Aufbau der Versuchsanlage . . . . .	63
3.3	Volumina der Verzögerungsstrecken . . . . .	64
3.4	Kalibrierung der Detektoren . . . . .	65
3.5	Parameter der chromatographischen Säule . . . . .	67
3.5.1	Phasenverhältnisse . . . . .	67
3.5.2	Bodenzahlen . . . . .	68
3.6	Versuchsprogramm . . . . .	69
3.6.1	Auswahl der Lösungsmittelzusammensetzung . . . . .	69
3.6.2	Ermittlung der Adsorptionsisothermen . . . . .	69
3.6.3	Experimente unter Gradientenbedingungen . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>71</b>
4.1	Auswahl des Konzepts zur Beschreibung der Gleichgewichte . . . . .	71
4.1.1	Exzess-Isothermen-Modell . . . . .	71
4.1.2	Umrechnung von Beladungs- und Exzess-Isothermen . . . . .	76
4.1.3	Prüfung der Äquivalenz und Auswahl des Konzepts für weitere Untersuchungen . . . . .	76
4.2	Auswahl des Lösungsmittelbereichs . . . . .	78
4.3	Bestimmung der Beladungsisothermen mit der ECP-Methode . . . . .	79
4.3.1	Langmuir-Isothermen-Modell . . . . .	81
4.3.2	Bi-Langmuir-Isothermen-Modell . . . . .	81
4.4	Bestimmung der Beladungsisothermen mit der Perturbationsmethode . . . . .	86
4.4.1	Langmuir-Isothermen-Modell . . . . .	88
4.4.2	Bi-Langmuir-Isothermen-Modell . . . . .	96
4.5	Bewertung der Methoden zur Messung der Adsorptionsisothermen . . . . .	102

4.6	Auswahl des Beladungsisothermenmodells . . . . .	109
4.7	Modelle zur Beschreibung der Gradientenchromatographie . . . . .	119
4.7.1	Bewertung der Modelle unter isokratischen Bedingungen . . . . .	120
4.7.2	Bewertung der Modelle zur Beschreibung der Gradientenchromatographie . . . . .	128
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>140</b>
<b>6</b>	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>142</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>146</b>
<b>A</b>	<b>Ableitung der Gleichungen 2.44 und 2.45</b>	<b>157</b>
A.1	Gleichung 2.44 ( <i>Weg 1</i> ) . . . . .	157
A.2	Gleichung 2.45 ( <i>Weg 2</i> ) . . . . .	158
<b>B</b>	<b>Kalibrierung der Detektoren</b>	<b>159</b>
B.1	Kalibrierung von HP 1100 (1) . . . . .	160
B.2	Kalibrierung von HP 1100 (2) . . . . .	161
B.3	Kalibrierung von Shimadzu . . . . .	162
<b>C</b>	<b>Konzentrationsüberladungsreihen</b>	<b>163</b>
<b>D</b>	<b>Perturbationsmethode</b>	<b>166</b>
D.1	Experimentelle Chromatogrammen . . . . .	167
D.2	Erhaltene Primärdaten . . . . .	168
D.2.1	Ternäre Systeme . . . . .	168
D.2.2	Quarternäre Systeme . . . . .	169
D.3	Angepasste und vorhergesagte Retentionszeiten . . . . .	171
D.3.1	Multi-Langmuir-Isothermen Modell . . . . .	171
D.3.2	Bi-Langmuir-Isothermen-Modell . . . . .	174

<b>E Gradienten</b>	<b>177</b>
E.1 Von 0,05 EA zu 0,15 EA . . . . .	177
E.2 Von 0,15 EA zu 0,05 EA . . . . .	182
E.3 Von 0,05 EA zu 0,30 EA . . . . .	187
E.4 Von 0,05 EA zu 0,50 EA . . . . .	190
<b>F Zusammenhänge zwischen der partiellen Ableitungen von Beladungs- und Exzess-Isothermen-Modelle</b>	<b>191</b>
<b>G Perturbationsmethode - Lösung der Gleichungen und partielle Ablei- tungen für das Langmuir-Isothermen-Modell</b>	<b>193</b>

# Kapitel 1

## Einleitung und Ziel

In vielen Bereichen der pharmazeutischen Industrie und in der Biotechnologie erfordert die Erzeugung reiner Substanzen eine Auftrennung von Stoffgemischen. Meistens werden Unterschiede in der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe genutzt. Eingesetzt werden nicht nur mechanische Trennverfahren wie z.B. Filtration, Zentrifugation, sondern auch viele klassische, im grösseren Massstab etablierte thermische Trennverfahren, wie Rektifikation, Destillation, Extraktion, Absorption, Adsorption. Gegenwärtig ist auf Grund ihrer hohen Trennschärfe eine steigende Tendenz zur Anwendung der Flüssigchromatographie zu beobachten. Insbesondere bei der Aufreinigung von temperaturempfindlichen Substanzen, wie z.B. Proteinen, wird sie nicht nur als Aufarbeitungsschritt, sondern von Capture bis zur Feinreinigung eingesetzt.

Das Prinzip der chromatographischen Trennung beruht auf der selektiven Verteilung zwischen einer mobilen und einer stationären Phase. Grundlage dieser Verteilung sind spezifische Wechselwirkungen zwischen den mit der mobilen, flüssigen Phase transportierten Komponenten des zu trennenden Stoffgemisches und den als stationäre Phase verwendeten porösen, gross-oberflächigen Feststoff.

Abhängig von Massstab und Zielsetzung der Trennung wird die Chromatographie als analytisches oder präparatives Verfahren eingesetzt. Die Bedeutung der analytischen Flüssigchromatographie liegt in der Erkennung und quantitativen Bestimmung einzelner Komponenten [Ung95]. Dabei kann das Verteilungsgleichgewicht einer Komponente zwischen fluiden und festen Phase durch einfache lineare Gesetze erfasst werden. Im Gegensatz zur analytischen Chromatographie ist es das Ziel der präparativen Chromatographie, Stoffe mit einer bestimmten, meistens hohen Reinheit in grösseren Mengen zu gewinnen. Präparative Trennverfahren werden überwiegend zur Aufbereitung von Ausgangsstoffen im Produktionsprozess sowie zur Konzentrierung und Reinigung von Stoffen verwendet [Gan93]. Die Modellierung solcher Trennprozesse ist relativ kompliziert, da die Verteilungsgleichgewichte der Komponenten in der Regel nur durch nichtlineare Funktionen beschrieben werden können.

Bei der praktischen Anwendung der präparativen Chromatographie und zur Optimierung der Trennung werden verschiedene sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Verfahren angewendet. Eine besonders effektive Vorgehensweise ist die Änderung der Betriebsparameter während der Auftrennung d.h. der Einsatz so genannter Gradienten. Solche Modulierungen bestimmter Betriebsparameter, z.B. der Zusammensetzung der mobilen Phase, werden eingesetzt, um gewünschte Selektivitäten und Retentionseigenschaften zu erzielen [Sn97]. Bis zur Einführung der Gradientenchromatographie in den 50-er Jahren bestanden die für flüssigchromatographische Trennungen eingesetzten mobilen Phasen aus reinen Eluenten oder aus Eluenten mit einer bestimmten aber konstanten Zusammensetzung [Sn98]. Diese sogenannten isokratischen Trennungen repräsentieren die konventionelle Form der Flüssigchromatographie. Im Allgemeinen funktioniert diese Vorgehensweise für eine grosse Anzahl von Trennungen, bei denen sich die Kapazitätsfaktoren der Gemischkomponenten nicht sehr stark unterscheiden. Bei der Gradientenchromatographie können abhängig von der Art der Chromatographie z.B. die Temperatur (Gas-Chromatographie), der Druck (Supercritical Fluid Chromatographie), die Elutionsstärke oder der Volumenstrom der mobilen Phase (Flüssigchromatographie) gezielt variiert werden. In der nachfolgender Tabelle sind einige Hauptgründe für die wachsende Anwendung der Gradientenchromatographie zusammengefasst [Sn06].

<b>Problem</b>	<b>Anwendung</b>
Allgemeine Elutionsprobleme	Substanzen mit breiten Retentionsspektrum
Komponenten mit schnell ändernden Retentionseigenschaften sogar bei kleinen Veränderungen der mobilen Phase	grosse Biomoleküle und synthetische Polymere
Allgemeine Trennprobleme	grosse Anzahl von Gemischen mit veränderlicher und/oder unbekannter Zusammensetzung; Entwicklung von separaten Trennungen für jede Komponente wäre nicht wirtschaftlich
Effiziente Methoden Anwendung	für jegliche Trennprobleme; die Trennmethode kann isokratisch oder mit Gradient sein
“Peak Tailing”	Proben die zu “Peak Tailing” neigen, wie z.B. protonierte Basen

Tabelle 1.1: Hauptgründe zur Anwendung der Gradientenchromatographie [Sn06].

Typische Effekte sind bei der Anwendung von Gradienten die Verkürzung von Retentionszeiten, die Reduzierung des Lösungsmittelverbrauchs und die Verbesserung von Selektivitäten [Sn68, Jan85, Seid05, Jan06]. Meistens wird in der Flüssigchromatographie die Elutionskraft der mobilen Phase geändert. Dieses kann z.B. durch Variation der Konzentration eines vorhandenen sogenannten Modifiers [Ant03, Jan06, Damt09] oder der Ionenstärke (Salzgehalt oder pH-Wert) [Kal04, Kr06, Kess07] realisiert werden. Das Effekt der Anwendung eines linearen Gradienten ist exemplarisch in Abb. 1.1 anhand eines simulierten Chromatogramms illustriert. Die Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung

bewirkt im Vergleich zum isokratischen Referenzfall eine schnellere Elution der Komponenten, Aufkonzentrierung der an dritter Stelle eluierende Komponente und somit eine Reduzierung der Zykluszeit der Trennung.

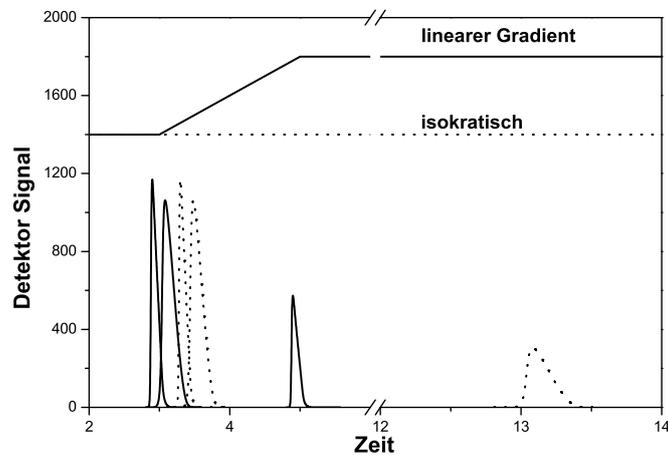


Abbildung 1.1: Typischer Einfluss von Gradienten auf die Elutionseigenschaften der zu trennenden Komponenten im Vergleich zum isokratischen Referenzfall.

Die Auslegung solcher Adsorptionsprozesse bei denen modulierte Lösungsmittelzusammensetzungen zum Einsatz kommen ist relativ kompliziert, da sich die die Triebkraft darstellenden Gleichgewichte örtlich und zeitlich ändern. Zur Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte sind in der Literatur eine grosse Anzahl von Modellen zur Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte zu finden [Hill60, Rad72, Ruthv84, Guioch94, Seid04]. Grundsätzlich beruhen alle diese Modellen auf zwei alternative Ansätze, der Exzess- und der Beladungsisothermen [Kipl65, Osc82].

Ein erster Block der Arbeit zielt auf die Darstellung der Grundlagen der Adsorption aus der flüssigen Phase. Die zwei verfügbaren Konzepte, der Beladungs- und Exzessgrößen sollten miteinander verglichen werden. Ein Schwerpunkt liegt bei der Diskussion der Phasenaufteilung. Es soll eine mögliche Umrechnung zwischen den Adsorptionisothermen für beide Konzepte vorgestellt werden.

Die Zielsetzung der Arbeit ist es, weiterhin einen Beitrag zur Beschreibung der präparativen Chromatographie unter Gradientenbedingungen zu leisten. Dazu ist die Bereitstellung von Adsorptionisothermen eine entscheidende Voraussetzung. Die gewonnenen Gleichgewichtsdaten sollen auf ihre Anwendbarkeit für eine Vorausberechnung von Chromatogrammen überprüft werden. Auf der Grundlage eines etablierten Zellenmodells, das sogenannte Craig-Modell [Damt10], soll ein Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Chromatogrammen durchgeführt werden. Dabei sollen verschiedene Modelle zur Beschreibung von Lösungsmittelgradienten hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für ein Modellsystem bewertet werden.

Kapitel 2 stellt zunächst die allgemeinen Konzepte zur Beschreibung der Gleichgewichte bei der Adsorption aus der flüssigen Phase vor. Weiterhin wird ein allgemeiner Überblick zu den theoretischen Grundlagen der Chromatographie gegeben. Näher wird auf die zwei Grundtypen von Adsorptionsisothermen - Beladungs- und Exzessisothermen eingegangen. Methoden zur ihrer Bestimmung, sowie die Modellierung des chromatographischen Festbettes werden dargestellt. Anschliessend werden die Typen von Gradienten und die Modelle zu ihrer Beschreibung erläutert.

Im Kapitel 3 werden das untersuchte Modellstoffsystem und die verwendete experimentelle Einrichtung dargestellt. Die durchgeführten Vorversuche und eine Zusammenstellung des später realisierten Versuchsprogramms werden erläutert.

Im Kapitel 4 werden die wichtigsten experimentellen und theoretischen Ergebnisse zusammengefasst. Am Beispiel der durchgeführten theoretischen Studie wird die Gleichheit der zwei grundlegenden thermodynamischen Konzepte zur Adsorption aus der flüssigen Phase gezeigt. Nach Auswahl des Konzepts werden im weiteren die nach zwei Methoden gemessenen Adsorptionsisothermen für das Modellstoffsystem vorgestellt. Anschliessend erfolgt anhand eines Vergleichs von berechneten und gemessenen Chromatogrammen eine Bewertung der Parameter bestimmt für zwei Beladungsisothermenmodelle. Nach Einführung der Modelle zur Beschreibung der Gradientenchromatographie erfolgt eine kritische Bewertung der erzielten Anpassungsgüte mittels den Vergleich von aufgenommenen und simulierten unter isokratischen und Gradientenbedingungen Chromatogramme.

Kapitel 5 enthält eine abschliessende Zusammenfassung der erzielten theoretischen und experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Prinzip der Flüssigchromatographie

Die Chromatographie ist ein Verfahren zur Stofftrennung. Der Trenneffekt beruht auf unterschiedliche Verteilungen der Gemischkomponenten zwischen einer fluiden mobilen Phase und einer festen stationären Phase (Abb. 2.1). Die Moleküle der zu trennenden Substanzen verteilen sich spezifisch zwischen den beiden Phasen [Boeck97], wodurch eine Trennung möglich ist.

Die Chromatographie ist ca. 150 Jahre alt. Der Begriff selbst ist allerdings wesentlich älter. Ursprünglich umfasste er lediglich die Lehre der Farben und Pigmente [Ritt06]. Als Entdecker der Chromatographie kann Friedrich Ferdinand Runge mit dem im Jahre 1855 erschienen Werk “Der Bildungstrieb der Stoffe” angesehen werden. Mitte des 19. Jahrhunderts, aufbauend auf der von Runge publizierten “Möglichkeiten zur Stofftrennung in Lösungen mittels der Wirkung des Papiers”, begann C. F. Schönbein die Kapillaranalyse analytisch anzuwenden. Im Jahre 1903 gelang es den russischen Botaniker M. E. Tswett Chlorophyl-Extrakte auf der festen Phase Inulin zu trennen [Tsw1903]. Ihm gelang auch die methodische Gestaltung des Trennverfahrens mit der Entwicklung eines Chromatogramms. Im Jahre 1904 untersuchte Hans Wislicenus die analytische Bestimmung von “Farbextrakten und künstlichen Farbstoffen” nach der von ihm entwickelten Methode der “Adsorptionsanalyse” an der von ihm für die Firma MERCK in Darmstadt hergestellten “gewachsenen” Tonerde. Die Arbeiten von Wislicenus hatten den Nachteil, dass die zu trennenden Substanzen nicht voneinander isoliert gewonnen wurden [Ritt06].

Bei der klassischen Säulen-Chromatographie besteht die stationäre Phase meist aus porösen Feststoff, der mit hoher Packungsdichte in eine chromatographische Trennsäule gefüllt wird. Die fluide Phase, von einer Pumpe gefördert, durchströmt mit konstanter Fließgeschwindigkeit die gepackte Trennsäule. Dabei füllt sie die Zwischenräume zwischen den porösen Partikel und deren interne Poren aus. Zu einem Zeitpunkt  $t = t_{dos}$  wird die Probe mit den zu trennenden Substanzen unmittelbar am Säuleneingang in die fluide

Phase dosiert. Während des Transports durch die Säule treten die Komponenten in spezifische Wechselwirkungen mit der stationären Phase. Dadurch resultieren unterschiedliche Verweilzeiten. Die Komponenten werden im Laufe der Zeit ( $t_1 < t_2 < t_3$  in Abb. 2.1) voneinander getrennt. Im Idealfall verlassen die Substanzen die Säule einzeln und können als reine Stoffe detektiert und/oder gewonnen werden [Ac91].

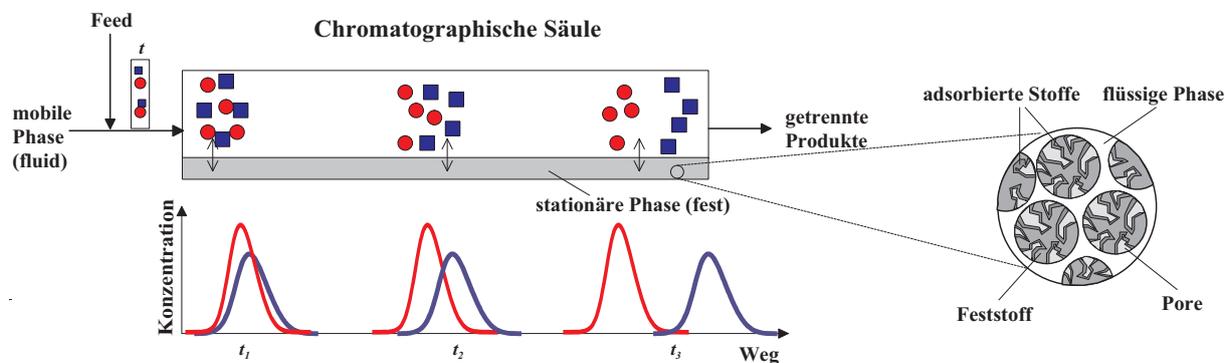


Abbildung 2.1: Prinzip der chromatographischen Trennung.

Im Hinblick auf dem Aggregatzustand der eingesetzten mobilen Phase werden chromatographische Trennsysteme wie folgt unterteilt: falls die mobile Phase eine Flüssigkeit ist, spricht man von Flüssig- oder Flüssigkeitschromatographie (LC), im Gegensatz zur Gaschromatographie (GC), bei der die mobile Phase ein Gas ist und zur überkritischen Chromatographie (SFC), bei der überkritische Fluide (meist überkritisches  $CO_2$ ) verwendet werden [Otto00].

Die verschiedenen Arten der chromatographischen Trennung unterscheiden sich nicht nur in der Art der eingesetzten mobilen Phase, sondern auch in den stationären Phase und damit in der Art der Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und den zu trennenden Stoffen. Einen Überblick über die Aufteilung der chromatographischen Methoden nach den Trennprinzipien enthält Tabelle 2.1 [Schw95].

Hier soll ein kurzer Überblick über die geläufigsten Arten der Flüssigchromatographie gegeben werden.

Das historisch zuerst genutzte Prinzip ist die Adsorption, d.h. die spezifische Anreicherung, der in der fluiden Phase vorliegenden Stoffes an der Phasengrenzfläche eines festen Stoffes [Schw86]. Bei der Adsorptionschromatographie erfolgt die Anlagerung der Moleküle an der Oberfläche der stationären Phase durch van-der-Waals-Kräfte [Naum97], d.h. durch s.g. physikalische Adsorption [Brd82]. Nach der Art verwendeten festen Phasen unterscheidet man: Normal-Phasen-(NP-), Umkehrphasen-(RP-) und Affinitäts-Chromatographie (s. Tab.2.1).

Trennprinzip	Chromatographische Methode	spezielle Varianten
Adsorption	Adsorptions-Chromatographie a) Adsorptions-Gas-Chromatographie (GC ) b) Adsorptions-Flüssigkeits-Chromatographie (LC)	Normal-Phasen-Chromatographie (NP), Umkehrphasen (an modifizierten Kieselgelen (Reversed phase, RP)  Affinitäts-Chromatographie
Verteilung	a) Verteilungs-Gas-Chromatographie b) Flüssig-Flüssig-Chromatographie	
Ionen-austausch	Ionenaustausch-/ Ionen-Chromatographie (IC)	
Grössenausschluss	Gelpermeations-(Ausschluss-) Chromatographie (GPC)	

Tabelle 2.1: Aufteilung chromatographischer Methoden nach den Trennprinzipien.

Bei der NP-Chromatographie bestehen die stationären Phasen meistens aus reinem Siliziumdioxid, dessen relativ hohe Polarität durch die auf der Oberfläche vorhandenen Silanol-Gruppen verursacht wird. Die mobile Phase ist in diesem Fall vergleichsweise unpolar (z.B. Hexan). Die zu trennenden Substanzen sind i.d.R. polar und adsorbieren stärker als der Eluent. Ein unpolarer Eluent eluiert langsamer als ein stärker polarer Eluent und polare Substanzen eluieren i.d.R. später als unpolare. Neben Siliziumoxid finden auch Aluminiumoxid, Titanoxid, Magnesiumoxid oder Polymere Verwendung [Ung95, Mey98].

Als stationäre Phase bei der RP-Chromatographie werden oft modifizierte Kieselgele eingesetzt. Die zu trennenden Komponenten treten dabei in Wechselwirkungen mit einer sehr unpolaren Oberfläche. Daher sind die Eluenten relativ polar wie z.B. Wasser, Mischungen aus Wasser und Methanol bzw. Acetonitril [Schw95]. Die Verbindungen die man mit dieser chromatographischen Technik trennen kann, decken ein breites Anwendungsbereich ab, da viele Substanzen in Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln löslich sind.

In der Affinitäts-Chromatographie erfolgt im Allgemeinen die Trennung der Substanzen mit Hilfe äusserst selektiver spezifischer Wechselwirkungskräfte [Phill92]. Reversible biochemische Wechselwirkungen zwischen Enzymen und Substraten oder zwischen Antikörper und Antigenen ermöglichen die Isolierung von Zielprodukten aus Gemischen, wenn

gewisse räumliche (sterische) und ladungsmässige Voraussetzungen erfüllt sind. Die auf dem Trägermaterial immobilisierten Liganden sind so selektiv, dass die Herstellung von Produkten mit hohen Reinheiten möglich ist. Mit der Affinitätschromatographie lassen sich Proteine, Lipide, Nucleinsäuren, Antikörper, Polysacchariden etc. erfolgreich isolieren und aufreinigen [Cha87, Goo02, Hage06].

Bei der flüssig-flüssig-Verteilungs-Chromatographie ist das Trägermaterial mit einer Flüssigkeit benetzt, die im Eluenten nicht lösbar ist. Das zu trennende Substanzgemisch verteilt sich zwischen den beiden flüssigen Phasen. Je besser eine Substanz in die der Oberfläche der stationären Phase benetzenden Flüssigkeit löslich ist, desto später wird sie eluiert.

Die Trennung in der Ionenaustausch-Chromatographie beruht auf selektiven Bindungen an positiv bzw. negativ geladenen Gruppen einer chromatographischen Trägermatrix. Die zu trennenden Substanzen konkurrieren als Gegenionen um die vorhandenen Bindungsplätze. Die Elution der Produkte erfolgt durch Verdrängung mittels stärker bindender Ionen (z.B. Salzen) oder durch Veränderung des pH-Wertes (Abstossung des Moleküls aufgrund der geänderten Ladung). Die eingesetzten Trägermaterialien bei dieser chromatographischen Methode werden in Anionen- und Kationenaustauscher sowie in starke und schwache Austauscher unterteilt [Will99, Fri00].

Bei der Gelpermeations- (Ausschluss-) Chromatographie erfolgt die Trennung nach Molekülgrösse. Die stationäre Phase sind Gele oder feste Materialien mit Poren, die eine spezifische Grösse bzw. Grössenverteilung aufweisen [Chi95]. Die Trennung erfolgt aufgrund eines Siebeffektes (sterischer Ausschluss)[Schw86]. Die Anwendungen dieser Chromatographie-Art liegen einerseits in der Fraktionierung und Auftrennung polymerer Gemische, DNA [Hag92], andererseits in der Bestimmung von relativen Molekülmassen von Polymeren [Boo89] oder Dextran [Chi99].

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Auftrennung der gewählten Modellsubstanzen das Prinzip der Adsorptionschromatographie eingesetzt. Dabei wird die Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (engl. High-performance-liquid-chromatography, HPLC) verwendet. Bei dieser Technik wird der Eluent unter hohem Druck durch eine mit sehr feinen Partikeln gefüllte Säule gepumpt. Der Säulenmantel besteht meist aus Stahl. Die in der analytischen Chemie am meisten verbreiteten Längen sind 5, 15 oder 25cm und die Säulen relativ dünn (2-5mm Innendurchmesser). Um hohe Trennleistungen zu erreichen, werden die Säulen mit kleinen Teilchen gepackt. Die gebräuchlichen Säulenfüllmaterialien haben einen Teilchendurchmesser von 3-25 $\mu\text{m}$ . Der mittlere Porendurchmesser bei Siliziumdioxid Materialien ist ca. 10nm. Die innere Oberfläche der Packungsmaterialien kann zwischen 10  $\text{m}^2$  und 500  $\text{m}^2$  pro Packungsmaterial liegen [Ung95]. Die eingesetzten Materialien müssen physikalisch und chemisch stabil sein [Luo97]. Unter diesen Bedingungen erfordert die Förderung der mobilen Phase die Überwindung eines relativ hohen Gegendrucks. Häufig werden sehr hohe Trennleistungen sogar in kürzeren Säulen (bis 10 cm) erzielt [Boeck97].

## 2.2 Definitionen und Phasenverhältnisse

Im folgenden werden für den Gegenstand dieser Arbeit wesentliche Definitionen zur Verteilung von Komponenten zwischen zwei Phasen und zur Phasenaufteilung vorgestellt.

### 2.2.1 Konzeptionelle Betrachtung der Phasenaufteilung

Für die Beschreibung von Grenzflächenerscheinungen zwischen zwei nicht mischbaren Phasen existieren zwei prinzipielle Konzepte: ein Konzept basierend auf sogenannten Exzessgrößen und ein Konzept der Absolutgrößen z.B. [Gib57, Kipl65, Rus78, Osc82]. Eine schematische Darstellung der beiden Konzepte ist in Abb. 2.2 zu sehen. Für die Betrachtung wird jeweils von einem hypothetischen Referenzsystem ausgegangen. Dieses Referenzsystem besteht aus den zwei homogenen Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ .

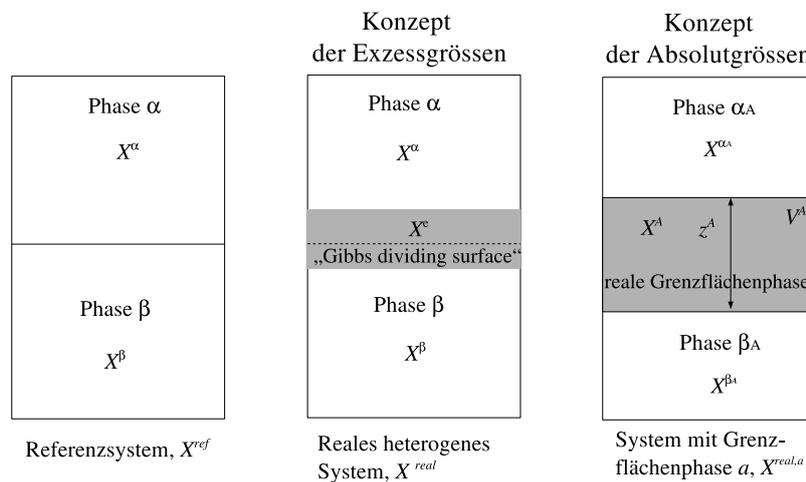


Abbildung 2.2: Konzepte der Phasenaufteilung

#### Das Konzept der Exzessgrößen

Das Konzept der Exzessgrößen beruht auf klassischen Arbeiten von Gibbs [Gib57]. Die beiden homogenen Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  werden von einer volumenfreien Grenzfläche, der sogenannten *Gibbs dividing surface*, getrennt. Eine extensive Größe  $X$  für das heterogene Gesamtsystem kann als Summe der entsprechenden Größen für beide homogenen Phasen definiert werden [Kal05]. Für das Referenzsystem gilt:

$$X^{ref} = X^\alpha + X^\beta \tag{2.1}$$

In der Realität auftretende Abweichungen von der Gültigkeit der Gl. 2.1 sind auf Grenzflächenerscheinungen zurückzuführen. Daraus folgt für ein derartigen Erscheinungen aus-

gesetztes System eine ‘‘Korrektur’’ durch Einführung von sogenannter extensiven Exzessgrössen (oberer Index  $e$ ):

$$X^e = X^{real} - X^\alpha - X^\beta \quad (2.2)$$

Eine extensive Exzessgrosse ergibt sich also als die Differenz zwischen der tatsächlichen extensiven Grösse  $X^{real}$  und der Summe der extensiven Grössen  $X^\alpha$  und  $X^\beta$  der Phasen des Referenzsystems.  $X^e$  ist ebenfalls eine Zustandsgrösse [Kal05].

Für das Vergleichssystem können die extensiven Grössen  $X^\alpha$  und  $X^\beta$  auch durch die entsprechenden partiellen Grössen  $x_i^\alpha$  und  $x_i^\beta$  in beiden Phasen und die Stoffmengen der Komponenten im Vergleichssystem,  $n_i^\alpha$  und  $n_i^\beta$  definiert werden:

$$X^e = X^{real} - \sum_{i=1}^{i^\alpha} n_i^\alpha x_i^\alpha - \sum_{i=1}^{i^\beta} n_i^\beta x_i^\beta \quad (2.3)$$

In Gl. (2.3) sind  $i^\alpha$ ,  $i^\beta$  die Anzahl der Komponenten in der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ .

### Das Konzept der Absolutgrössen

Beim Konzept der Absolutgrössen wird eine tatsächliche Grenzflachenphase mit einer endlichen Schichtdicke  $z^A$  und einem Volumen  $V^A$  definiert. Damit wird ein reales zweiphasen System in drei Phasen unterteilt: zwei getrennte, jeweils homogene Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  und eine Grenzflachenphase (bei Adsorptionsprozessen die Sorbatphase, oberer Index  $A$ ). In beiden homogenen Phasen gibt es keine direkte Grenzflacheneinflusse. Die Summe der Volumina dieser homogenen Phasen ist allerdings kleiner als die Summe der Volumina der Phasen des Vergleichssystems (Abb.2.2, rechts) entsprechend der Gleichungen (2.1) und (2.2). Diese Phasen werden ebenfalls mit dem Index  $A$  bezeichnet. Die Beschreibung einer extensiven Absolutgrosse  $X^A$  erfolgt über nachfolgender Gleichung [Kal05]:

$$X^A = X^{real} - X^{\alpha A} - X^{\beta A};$$

bzw. 
$$X^A = X^{real} - \sum_{i=1}^{i^\alpha} n_i^{\alpha A} x_i^\alpha - \sum_{i=1}^{i^\beta} n_i^{\beta A} x_i^\beta \quad (2.4)$$

Voraussetzung für die Nutzung des Konzepts ist die Kenntnis des Volumens  $V^A$  bzw. der Schichtdicke  $z^A$  der Grenzflachenphase.

Nach Gleichsetzen von  $X^{real}$  in den Gleichungen (2.3) und (2.4) kann der Zusammenhang zwischen einer extensiven Exzess- und einer Absolutgrosse folgendermassen dargestellt werden:

$$X^A = X^e + \sum_{i=1}^{i^\alpha} x_i^\alpha (n_i^\alpha - n_i^{\alpha A}) - \sum_{i=1}^{i^\beta} x_i^\beta (n_i^\beta - n_i^{\beta A}) \quad (2.5)$$

Die Anwendung der beiden Konzepte (Exzess- und Absolutgrossenkonzept) für die Adsorption an einem Festkörper erfordert die Festlegung der relevanten spezifischen Stoff-

mengen sowie der Phasenverhältnisse. Auf die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Ansätze und Definitionen wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

### 2.2.2 Phasenaufteilung bei Adsorption aus der flüssigen Phase

In ähnlicher Weise kann auch für die Betrachtung der Adsorption aus der Flüssigphase von einem Referenzsystem aus zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  ausgegangen werden. Als Phase  $\alpha$  wird die flüssige Phase (Liquid,  $L$ ) bezeichnet. Die Phase  $\beta$  ist der Feststoff (Adsorbens), an dessen Oberfläche und in dessen Porensystem sich die Komponenten spezifisch anreichern. Der Adsorbens ist dabei in der Regel ein hochporöser Feststoff. Es erweist sich deshalb als sinnvoll die Phase  $\beta$  in zwei Phasen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  aufzuteilen (s. Abb. 2.3). Phase  $\beta_1$  ist dabei das feste Skelett des Adsorbens (Solid,  $S$ ) und Phase  $\beta_2$  der Porenraum des Adsorbens (Poren,  $P$ ).

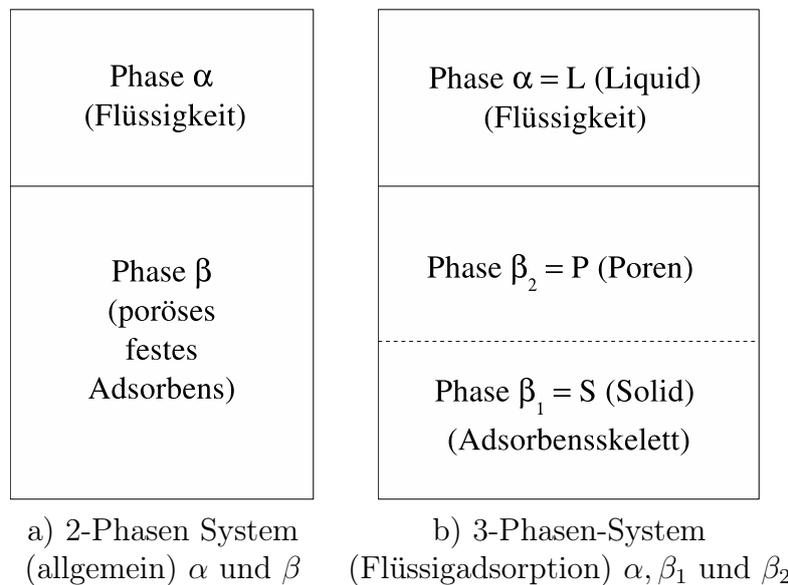


Abbildung 2.3: Phasenbetrachtung bei der Adsorption aus der Flüssigphase.

Für die weitere vereinfachte Betrachtung der Adsorptionsprozesse an der Phasengrenze flüssig-fest sollen einige Annahmen gemacht werden:

- das Skelett des Adsorbens ist nicht veränderlich, d.h. es hat eine “starre” Struktur und somit ein konstantes Volumen [Heuch89];
- es werden inkompressible und ideale Flüssigkeiten eingesetzt, d.h. es findet isochore Adsorption statt. Die Volumina der Phasen sind konstant und somit unabhängig von der lokalen Zusammensetzung und dem Abstand von der festen Phase [Kir88, Sigl91, Gell03];
- es finden keine chemische Reaktionen statt.

Vor dem Kontakt der beiden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  (Ausgangszustand), lassen sich für eine bestimmte Menge des unbeladenen Adsorbens folgenden Volumina und Stoffmengen für das im Abb. 2.3 b dargestellten 3-Phasen-System definieren. Für die flüssige Phase  $\alpha$  gilt:

- $V^\alpha = V^{0,L} = \text{const.}$ , Gesamtvolumen der flüssigen Phase  $\alpha$ ;
- $n^{0,L}$ ,  $\tilde{x}_i^{0,L}$ , anfängliche Gesamtstoffmenge und Molanteile der Komponente  $i$  in der flüssigen Phase  $\alpha$ .

Das isoliert betrachtete Skelett des Adsorbens (Phase  $\beta_1$ ) wird im Anfangszustand durch folgende Größen charakterisiert:

- $V^{\beta_1} = V^S = \text{const.}$ , Volumen des Skeletts des Adsorbens;
- $n^{0,S}$ ,  $\tilde{y}_i^{0,S}$ , Anfangsstoffmenge und Anfangsmolanteile der Komponente  $i$  in der festen Phase  $\beta_1$ .

Für die Poren des Adsorbens (Phase  $\beta_2$ ) gilt anfänglich:

- $V^{\beta_2} = V^P = \text{const.}$ , Volumen der Poren;
- $n^{0,P}$ ,  $\tilde{x}_i^{0,P}$  Anfangsstoffmenge und Anfangsmolanteile der Komponente  $i$  in den Poren (Phase  $\beta_2$ ).

Die dargestellte allgemeine Phasenaufteilung ist die Basis einer Analyse unter Anwendung der beiden im Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Konzepte der Exzess- und Absolutgrößen.

### 2.2.2.1 Konzept der Exzessgrößen

Bei der Betrachtung des Konzepts der Exzessgrößen wird das 3-Phasen-System (Abb. 2.4a) als “Quasi-2-Phasen-System” dargestellt. Nachdem man die drei separat betrachteten Phasen  $\alpha$ ,  $\beta_1$  und  $\beta_2$  im Kontakt bringt, erfolgt eine neue Verteilung der Komponenten zwischen diesen Phasen bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Ausgehend von den gemachten Annahmen existieren zwei Möglichkeiten zur Reduzierung in “Quasi-2-Phasen-Systeme”. Diese werden im folgenden als *Weg 1* und *Weg 2* bezeichnet und sind entsprechend in den Abbildungen 2.4b und 2.4c illustriert.

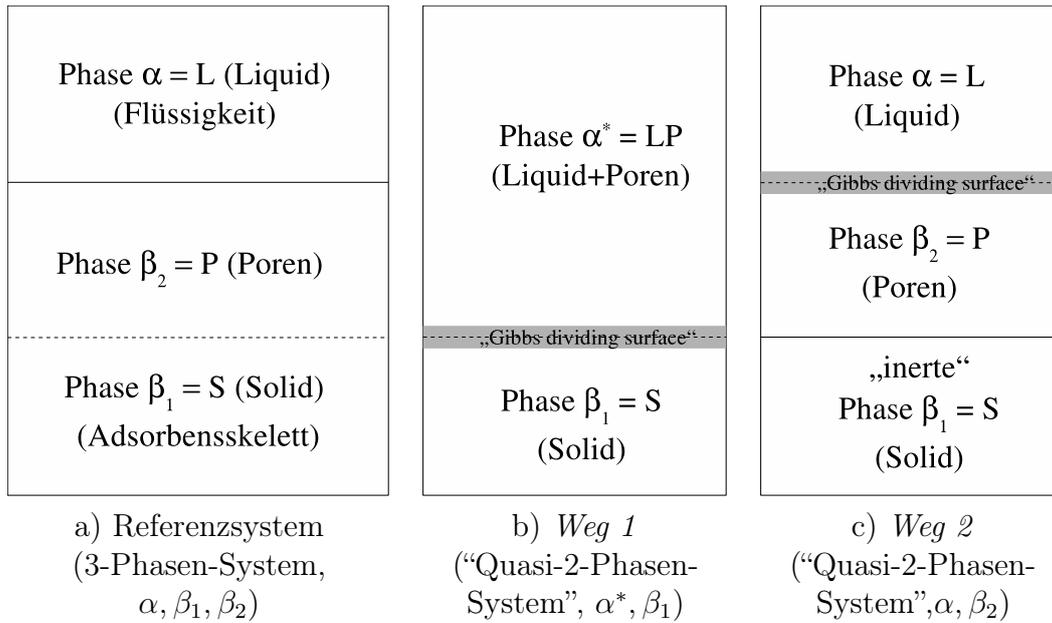


Abbildung 2.4: Möglichkeiten zur Phasenaufteilung bei der Anwendung des Konzepts der Exzessgrößen für die Adsorption von flüssigen Mischungen an einem Festkörper.

**Weg 1 (Zusammenfassen von  $\alpha$  und  $\beta_2$ , Abb. 2.4 b)**

Wie oben erläutert ist bei dieser Betrachtung der Phasenaufteilung die flüssige Phase  $\alpha$  durch eine Anfangsstoffmenge  $n^{0,L}$  charakterisiert. Hinsichtlich des Adsorbens wird anfänglich angenommen, dass eine eventuelle Vorbeladung,  $n^{0,S}$ , sich ausschliesslich in der Phase  $\beta_1$  (Skelett des Adsorbens) als volumenfreie Schicht befindet. Im Porenraum (Phase  $\beta_2$ ) liegt anfänglich keine Stoffmenge vor d.h.  $n^{0,P} = 0$ .

Nach dem Kontakt der drei Phasen werden die Poren des Adsorbens mit Flüssigkeit gefüllt. Dementsprechend nimmt bei dieser Neuverteilung die flüssige Phase das Volumen  $V^{LP} = V^{0,L} = V^L + V^P$  ein mit einer Gesamtstoffmenge der Komponenten  $n^{LP}$  [Scha76]. Es wird angenommen, dass die “Gibbs surface area” als Phasengrenzfläche zwischen dem Volumen, das die Flüssigkeit einnimmt, und dem Skelett des Feststoffs entsteht. Diese Phasengrenzfläche ist von den angrenzenden Phasen abhängig und wird nicht als thermodynamisch separate Phase betrachtet [Scha76, Heuch89]. Ihr Volumen ist typischerweise viel kleiner als das Volumen der Poren,  $V^P$  [Klink59, Kipl65]. Die “Gibbs dividing surface” wird deshalb hypothetisch als volumenfrei und als ein Teil der festen Phase ( $V^S$ ) betrachtet [Rus96]. Nach der Äquilibrierung gilt für die Gesamtmenge der Komponenten in der festen Phase:  $n^S \neq n^{0,S}$ .

Für das sich nach dem Kontakt der zwei Phasen ergebende und zu bilanzierende Gesamtvolumen  $V$  gilt (s. auch Abb. 2.4b):

$$V = V^{0,L} + V^P + V^S = V^{LP} + V^S \tag{2.6}$$

Für die Aufteilung der Stoffmengen zwischen den Phasen gilt weiterhin die folgende Bi-

lanzgleichung:

$$n^{0,L} + n^{0,S} = n^{LP} + n^S \quad (2.7)$$

mit

$$n^{0,L} = \sum_{i=1}^N n_i^{0,L} \quad n^{0,S} = \sum_{i=1}^N n_i^{0,S} \quad n^{LP} = \sum_{i=1}^N n_i^{LP} \quad n^S = \sum_{i=1}^N n_i^S \quad (2.8)$$

Damit gelten für die Molanteile jeder einzelnen Komponente  $i$  des  $N$ -Komponenten Gemisches in den jeweiligen Phasen:

$$\tilde{x}_i^{0,L} = \frac{n_i^{0,L}}{n^{0,L}}; \quad \tilde{y}_i^{0,S} = \frac{n_i^{0,S}}{n^{0,S}}; \quad \tilde{x}_i^{LP} = \frac{n_i^{LP}}{n^{LP}}; \quad \tilde{y}_i^S = \frac{n_i^S}{n^S} \quad i = 1..N \quad (2.9)$$

$$\sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^{0,L} = 1; \quad \sum_{i=1}^N \tilde{y}_i^{0,S} = 1; \quad \sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^{LP} = 1; \quad \sum_{i=1}^N \tilde{y}_i^S = 1 \quad (2.10)$$

Für jede Komponente  $i$  kann die folgende Bilanz im Analogie zu Gl. 2.7 aufgestellt werden:

$$n_i^{0,L} + n_i^{0,S} = n_i^{LP} + n_i^S \quad i = 1..N \quad (2.11)$$

wobei  $n_i^{0,L}$  und  $n_i^{0,S}$  die Anfangsstoffmengen der Komponente in der flüssigen Phase und im Skelett des Adsorbens sind.  $n_i^S$  und  $n_i^{LP}$  sind die sich ergebenden Gleichgewichtsstoffmengen der Komponente  $i$  nach dem Kontakt der beiden Phasen. Ausgehend von Gl. 2.11 und nach Einsetzen von Gl. 2.9 folgt:

$$\tilde{x}_i^{0,L} n^{0,L} + \tilde{y}_i^{0,S} n^{0,S} = \tilde{x}_i^{LP} n^{LP} + \tilde{y}_i^S n^S \quad i = 1..N \quad (2.12)$$

Nach Verwendung von Gl. 2.7 in Gl. 2.12 erhält man:

$$\tilde{x}_i^{0,L} n^{0,L} + \tilde{y}_i^{0,S} n^{0,S} = \tilde{x}_i^{LP} n^{0,L} + \tilde{x}_i^{LP} n^{0,S} - \tilde{x}_i^{LP} n^S + \tilde{y}_i^S n^S \quad i = 1..N \quad (2.13)$$

Nach Umstellung ergibt sich schliesslich:

$$n_i^{e,S} \equiv n^{0,L}(\tilde{x}_i^{0,L} - \tilde{x}_i^{LP}) = n^S(\tilde{y}_i^S - \tilde{x}_i^{LP}) + n^{0,S}(\tilde{x}_i^{LP} - \tilde{y}_i^{0,S}) \quad i = 1..N \quad (2.14)$$

Die auf beiden Seiten von Gl.(2.14) formulierten Stoffmengen werden als Oberflächen-Exzess,  $n_i^{e,S}$ , bezeichnet [Gib57, Kipl65]. Die Summation der Oberflächen-Exzesse über alle Komponenten  $i$  zeigt, dass gilt:

$$\sum_i^N n_i^e = 0 \quad (2.15)$$

Die Bestimmung der Gleichgewichtsstoffanteile in der Phasen  $\beta_1$  (d.h. der  $y_i^S$ ) und  $\alpha^*$  (d.h. der  $\tilde{x}_i^{LP}$ ) sowie der Gesamtstoffmengen  $n^S$  und  $n^{LP}$  für vorgegebene  $n^{0,S}$ ,  $\tilde{x}_i^{0,S}$ ,  $n^{0,L}$ ,  $\tilde{y}_i^{0,L}$  erfordert eine iterative Lösung des folgenden nichtlinearen Gleichungssystems:

- Gl. (2.14):  $n_i^{e,S}(\tilde{x}_i^{LP}) = n^S(\tilde{y}_i^S - \tilde{x}_i^{LP}) + n^{0,S}(\tilde{x}_i^{LP} - \tilde{y}_i^{0,S}) \quad i = 1..N$
- Gl. (2.10):

$$\sum_{i=1}^N \tilde{y}_i^S = 1 \quad \sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^{LP} = 1 \quad (2.16)$$

Zur Lösung des Systems soll ein Adsorptionsisothermenmodell bereitgestellt werden, d.h.

- ein Satz aus  $N$  Gleichungen:

$$\tilde{y}_i^S = \tilde{y}_i^S(\tilde{x}_1^{LP}, \tilde{x}_2^{LP}, \dots, \tilde{x}_N^{LP}) \quad i = 1..N \quad (2.17)$$

### **Weg 2 (Zusammenfassen von $\beta_1$ und $\beta_2$ , Abb. 2.4 c)**

Bei dieser Betrachtung der Phasenaufteilung gilt [Sirc85a, Sirc85b, Sirc93]:

- der Austausch erfolgt ausschliesslich zwischen den beiden flüssigen Phasen: in den Poren ( $P$ ) und um das Adsorbens ( $L$ );
- das Skelett des Adsorbens wird als inert betrachtet und nur für die Bilanzierung der Gesamtvolumina einbezogen.

Diese Annahmen erlauben die Definition der Anfangsstoffmengen der Komponenten in beiden flüssigen Phasen. In der Phase  $\alpha$  liegt die Gesamtstoffmenge  $n^{0,L}$  vor. Im Bezug auf den Porenraum des Adsorbens befinden sich, im Fall einer Vorbeladung, die Stoffmengen,  $n^{0,P}$ .

Nach dem Kontakt der Phasen werden die Volumina der zwei flüssigen Phasen folgendermassen definiert:  $V^L$  - Volumen der freien flüssigen Phase um das Adsorbens (Liquid,  $L$ ) und  $V^P$  - Volumen der Flüssigkeit in den Poren, Phase  $P$ . Die entsprechenden Gesamtstoffmengen sind:  $n^L \neq n^{0,L}$  und  $n^P \neq n^{0,P}$ . Das "Gibbs dividing surface" ist somit zwischen zwei flüssigen Phasen definiert (Abb. 2.4 c). Das zu bilanzierende Gesamtvolumen für diesen *Weg 2* ist [Sirc99]:

$$V = V^{0,L} + V^P + V^S = V^L + V^P + V^S \quad (2.18)$$

Für die neue Aufteilung der Stoffmengen nach der Äquilibrierung gilt die folgende Bilanzgleichung:

$$n^{0,L} + n^{0,P} = n^L + n^P \quad (2.19)$$

mit

$$n^{0,L} = \sum_{i=1}^N n_i^{0,L} \quad n^{0,P} = \sum_{i=1}^N n_i^{0,P} \quad n^L = \sum_{i=1}^N n_i^L \quad n^P = \sum_{i=1}^N n_i^P \quad (2.20)$$

Die Molanteile der Komponenten in der jeweiligen Phase werden wie folgt definiert:

$$\tilde{x}_i^{0,L} = \frac{n_i^{0,L}}{n^{0,L}}; \quad \tilde{x}_i^{0,P} = \frac{n_i^{0,P}}{n^{0,P}}; \quad \tilde{x}_i^L = \frac{n_i^L}{n^L}; \quad \tilde{x}_i^P = \frac{n_i^P}{n^P} \quad i = 1..N \quad (2.21)$$

Für diese gilt:

$$\sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^{0,L} = 1; \quad \sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^{0,P} = 1; \quad \sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^L = 1; \quad \sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^P = 1 \quad (2.22)$$

Für die einzelnen Komponenten  $i$  kann analog zu Gl. 2.19 die folgende Bilanz aufgestellt werden:

$$n_i^{0,L} + n_i^{0,P} = n_i^L + n_i^P \quad i = 1..N \quad (2.23)$$

wobei  $n_i^{0,L}$  und  $n_i^{0,P}$  die Anfangsstoffmengen der Komponente  $i$  in der flüssigen Phase um das Adsorbens und in den Poren sind. Die  $n_i^L$ ,  $n_i^P$  sind die Stoffmengen der Komponente  $i$  nach dem Kontakt der beiden Phasen. Ausgehend von Gl. 2.23 und unter Verwendung der entsprechenden Konzentrationen in Molanteilen (Gl. 2.21) folgt:

$$\tilde{x}_i^{0,L} n^{0,L} + \tilde{x}_i^{0,P} n^{0,P} = \tilde{x}_i^L n^L + \tilde{x}_i^P n^P \quad i = 1..N \quad (2.24)$$

Nach Einsetzen von Gl.2.19 in Gl.2.24 folgt weiterhin:

$$\tilde{x}_i^{0,L} n^{0,L} + \tilde{x}_i^{0,P} n^{0,P} = \tilde{x}_i^L (n^{0,L} + n^{0,P} - n^P) + \tilde{x}_i^P n^P \quad i = 1..N \quad (2.25)$$

Damit ergibt sich:

$$n_i^{e,P} \equiv n^{0,L} (\tilde{x}_i^{0,L} - \tilde{x}_i^L) = n^P (\tilde{x}_i^P - \tilde{x}_i^L) + n^{0,P} (\tilde{x}_i^L - \tilde{x}_i^{0,P}) \quad i = 1..N \quad (2.26)$$

Die Stoffmengen in beiden Seiten der Gl. 2.26 stellen im Vergleich zu Gl. 2.14 eine andere Ausdrucksmöglichkeit des Oberflächen-Exzesses,  $n_i^e$ , dar. Ähnlich wie bei dem oben vorgestellten *Weg 1* gilt auch hier für die Summation der Exzesse aller Komponenten:

$$\sum_{i=1}^N n_i^{e,P} = 0 \quad (2.27)$$

Die Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung in den Phasen  $\beta_2$  (d.h. der  $\tilde{x}_i^P$ ) und  $\alpha$  (d.h. der  $\tilde{x}_i^L$ ) sowie der Gesamtstoffmengen in den Phasen  $\alpha$  und  $\beta_2$ ,  $n^L$  und

$n^P$ , für vorgegebene  $n^{0,L}$ ,  $\tilde{x}_i^{0,L}$ ,  $n^{0,P}$ ,  $\tilde{x}_i^{0,P}$  erfordert die iterative Lösung des folgenden Gleichungssystems:

- Gl. (2.26):  $n_i^e = n^P(\tilde{x}_i^P - \tilde{x}_i^L) + n^{0,P}(\tilde{x}_i^L - \tilde{x}_i^{0,P}) \quad i = 1..N$

- Gl. (2.22):

$$\sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^P = 1; \quad \sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^L = 1 \quad (2.28)$$

Die Lösung des Systems erfordert die Bereitstellung eines Isothermenmodells, d.h.

- ein Satz aus  $N$  Gleichungen:

$$\tilde{x}_i^P = \tilde{x}_i^P(\tilde{x}_1^L, \tilde{x}_2^L, \dots, \tilde{x}_N^L) \quad i = 1..N \quad (2.29)$$

### 2.2.2.2 Konzept der Absolutgrößen

Innerhalb des Konzeptes der Absolutgrößen wird wieder vom 3-Phasen-Referenzsystem (Abb. 2.5a) ausgegangen. Ähnlich wie im Konzept der Exzess-Größen wird auch hier von den gleichen Anfangsvolumina und Anfangsstoffmengen ausgegangen (s. Kapitel 2.2.2).

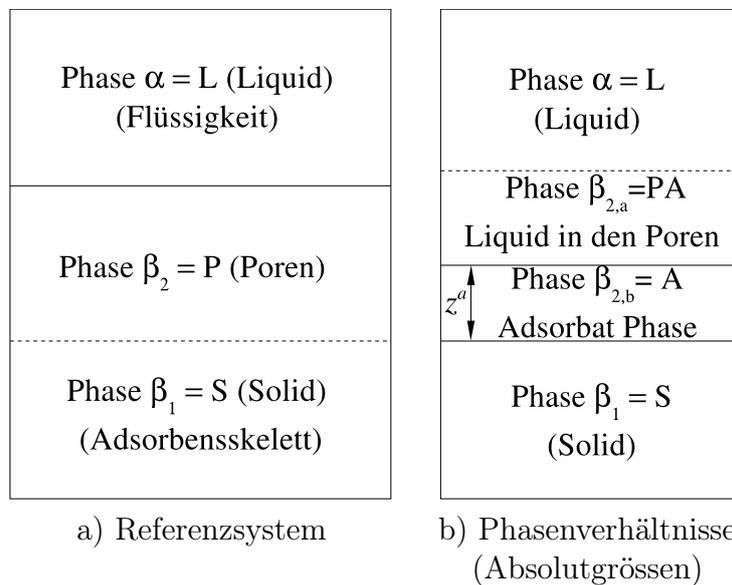


Abbildung 2.5: Möglichkeiten zur Phasenaufteilung bei der Anwendung des Konzeptes der Absolutgrößen für die Adsorption von flüssigen Mischungen an einem Festkörper (Referenzsystem wie in Abb. 2.4).

Im Anfangszustand gilt damit für die Gesamtstoffmenge in der flüssigen Phase:  $n^{0,L} > 0$ . Für ein vorbeladenes Adsorbens wird angenommen, dass sich die Stoffe anfänglich "volumenbehaftet" ausschliesslich auf der Adsorbensoberfläche befinden. Diese Anfangsstoffmenge wird folgendermassen bezeichnet:  $n^{0,A} > 0$ .

Nach dem Kontakt der Phasen und Einstellung des Gleichgewichts erfolgt eine neue Phasenaufteilung. Diese ist graphisch in Abb. 2.5 b dargestellt. Es wird eine flüssige nicht adsorbierte Phase ( $\alpha + \beta_{2,A}$ ) (Liquid + Liquid in einem Teil des Porenraums,  $LPA$ ) postuliert. Diese Phase reicht nicht an die Adsorbensoberfläche heran. Das Volumen dieser flüssigen Phase kann folgendermassen definiert werden:  $V^{LPA} = V^{0,L} = V^L + V^{PA}$ . Die Gesamtstoffmenge der Komponenten ist entsprechend  $n^{LPA}$ . Es werden eine Adsorbat Phase ( $A$ ) mit der Schichtdicke  $z^A$  und einem entsprechenden Volumen  $V^A$  sowie eine dort vorliegende Gesamtstoffmenge  $n^A$  eingeführt [Rus78, Rus96]. Somit gilt für das Volumen des Porenraums:  $V^P = V^{PA} + V^A$ . Das inerte Skelett des Adsorbens (Phase  $\beta_1$ ) ist unbeladen und durch die Stoffmenge  $n^S = 0$  charakterisiert. Für das sich ergebende, zu bilanzierende Gesamtvolumen,  $V$ , folgt:

$$V = V^{0,L} + V^P + V^S = V^{LPA} + V^A + V^S \quad (2.30)$$

Die Aufteilung der Stoffmengen in den neu gebildeten Phasen kann wie folgt formuliert werden:

$$n^{0,L} + n^{0,A} = n^{LPA} + n^A \quad (2.31)$$

mit

$$n^{0,L} = \sum_{i=1}^N n_i^{0,L} \quad n^{0,A} = \sum_{i=1}^N n_i^{0,A} \quad n^{LPA} = \sum_{i=1}^N n_i^{LPA} \quad n^A = \sum_{i=1}^N n_i^A \quad (2.32)$$

Weiterhin gelten für die Molanteile der Komponenten in den jeweiligen Phasen:

$$\tilde{x}_i^{0,L} = \frac{n_i^{0,L}}{n^{0,L}}; \quad \tilde{y}_i^{0,A} = \frac{n_i^{0,A}}{n^{0,A}}; \quad \tilde{x}_i^{LPA} = \frac{n_i^{LPA}}{n^{LPA}}; \quad \tilde{y}_i^A = \frac{n_i^A}{n^A} \quad i = 1..N \quad (2.33)$$

und

$$\sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^{0,L} = 1; \quad \sum_{i=1}^N \tilde{y}_i^{0,A} = 1; \quad \sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^{LPA} = 1; \quad \sum_{i=1}^N \tilde{y}_i^A = 1 \quad (2.34)$$

Für die einzelnen Komponenten kann analog zu Gl. 2.31 die folgende Bilanz aufgestellt werden:

$$n_i^{0,L} + n_i^{0,A} = n_i^{LPA} + n_i^A \quad i = 1..N \quad (2.35)$$

Nach Einsetzen der Molanteile gemäss Gl. 2.33 erhält man für Gl. 2.35:

$$\tilde{x}_i^{0,L} n^{0,L} + \tilde{y}_i^{0,A} n^{0,A} = \tilde{x}_i^{LPA} n^{LPA} + n_i^A \quad i = 1..N \quad (2.36)$$

Die Umstellung von Gl. 2.36 liefert:

$$n_i^A = \tilde{x}_i^{0,L} n^{0,L} - \tilde{x}_i^{LPA} n^{LPA} + \tilde{y}_i^{0,A} n^{0,A} \quad i = 1..N \quad (2.37)$$

Somit ist die Stoffmenge jeder Komponente in der adsorbierten Phase bestimmbar.

### 2.2.3 Phasenverhältnisse und Definitionen der Konzentrationen

Die praktische Aufteilung eines Gesamtvolumens,  $V$ , (s. Abb. 2.4 und Abb. 2.5) in Teilvolumina geschieht zweckmässiger durch die Einführung von Porositäten [Nic96]. Der Leerraum zwischen den Partikeln (beschrieben durch eine externe Porosität)  $\varepsilon_e$ , wird zur Charakterisierung des Volumenanteils der flüssigen Phase benötigt. Der Leerraum in den Partikeln wird durch die interne Porosität  $\varepsilon_{int}$  beschrieben. Zur Beschreibung des Gesamtflüssigkeitsanteils ist auch die s.g. totale Porosität  $\varepsilon_t$  gebräuchlich. Bei Konzept der Absolutgrössen kann die Phasenaufteilung mittels den Porositäten  $\varepsilon_A$  und  $\varepsilon_{LPA}$  erfolgen. Für die betrachteten Konzepte der Exzess- und Absolutgrössen ist eine Zusammenfassung der relevanten Phasenverhältnisse in Abb. 2.6 dargestellt.

Die oben genannten Porositäten können durch die folgenden Zusammenhänge quantitativ erfasst werden:

$$\varepsilon_e = \frac{V^L}{V}; \quad \varepsilon_{int} = \frac{V^P}{(1 - \varepsilon_e)V}; \quad \varepsilon_t = \frac{V^L + V^P}{V} = \varepsilon_e + (1 - \varepsilon_e)\varepsilon_{int} \quad (2.38)$$

$$\varepsilon_A = \frac{V^A}{V}; \quad \varepsilon_{LPA} = \frac{V^{LPA}}{V} = \varepsilon_t - \varepsilon_A$$

Als eine alternative, später eingesetzte Beschreibung, kann auch ein die Gesamtporosität,  $\varepsilon_t$ , und das Feststoffvolumen verwendende Phasenverhältnis,  $F$ , benutzt werden:

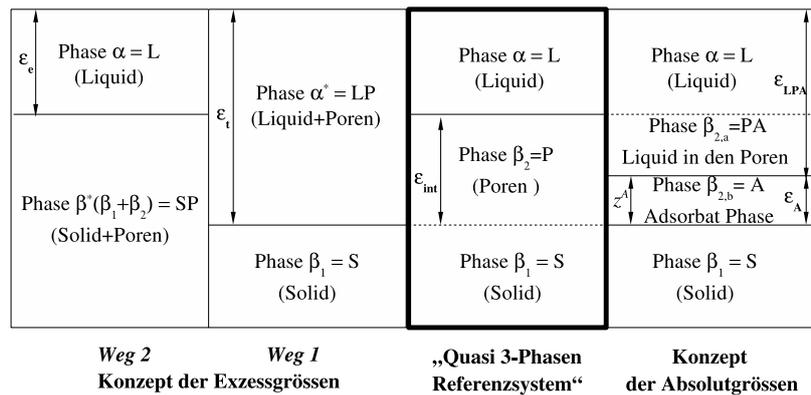


Abbildung 2.6: Phasenverhältnisse bei der Anwendung der Konzepte der Exzess- und Absolutgrössen für die Adsorption von flüssigen Mischungen an einem Festkörper.

$$F = \frac{V^S}{V^{LP}} = \frac{V - V^{LP}}{V^{LP}} = \frac{1 - \varepsilon_t}{\varepsilon_t} \quad (2.39)$$

Unter Verwendung der Volumina bzw. Porositäten sowie der Molmassen und Dichten können die Anteile und Konzentrationen der einzelnen Komponenten in den Phasen auf

unterschiedlicher Weise definiert werden. Dabei können Molanteile, Massenanteile oder Volumenanteile der Komponenten verwendet werden [Ev86, Kir88, Dabr90].

Da im experimentellen Teil dieser Arbeit ausschliesslich miteinander mischbare Flüssigkeiten betrachtet werden, erfolgt hier die Definition der Zusammensetzung über Volumenanteile,  $x_i$ . Die Umrechnung von Molanteilen,  $\tilde{x}_i$ , in Volumenanteile,  $x_i$ , und umgekehrt kann für eine Komponente  $i$  wie folgt formuliert werden:

$$\begin{aligned} \tilde{x}_i &= x_i \frac{V \rho_i \sum_{i=1}^N M_i}{M_i \sum_{i=1}^N m_i} \quad \text{oder} \quad \tilde{x}_i = \frac{n_i}{n} = \frac{\tilde{\rho}_i x_i}{\sum_{j=1}^N \tilde{\rho}_j x_j} \\ x_i &= \tilde{x}_i \frac{M_i \sum_{i=1}^N m_i}{V \rho_i \sum_{i=1}^N M_i} \quad \text{oder} \quad x_i = \frac{V_i}{V} = \frac{\tilde{x}_i / \tilde{\rho}_i}{\sum_{j=1}^N \tilde{x}_j / \tilde{\rho}_j} \end{aligned} \quad i = 1..N \quad (2.40)$$

wobei  $\tilde{\rho}_i$ ,  $\rho_i$  - die molare Dichte und die Dichte der Komponente  $i$  sind;  $V_i$  - das molare Volumen und  $M_i$ ,  $m_i$  - die Molmasse und die Masse der Komponente  $i$  sind.

Im Ausgangszustand gilt für die Volumenanteile der Komponenten in der flüssigen Phase  $L$ :

$$x_i^{0,L} = \frac{V_i^{0,L}}{V^{0,L}} \quad i = 1..N \quad (2.41)$$

Mit der entsprechenden Volumina bzw. Porositäten können in analoger Weise die Anteile der Komponente  $i$  in den Poren und in der festen Phase für die betrachteten Konzepte im Anfangszustand und nach Gleichgewichtseinstellung definiert werden. Diese sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt.

Eine andere Möglichkeit zur Definition der Zusammensetzung basiert auf der Verwendung von molaren Konzentrationen [mol/l]. Dementsprechend gilt für die Konzentrationen im Anfangszustand:

$$C_i^{0,L} = \frac{n_i^{0,L}}{V^{0,L}} \quad i = 1..N \quad (2.42)$$

Ähnlicherweise lassen sich im Gleichgewicht auch die molaren Konzentrationen der neugebildeten Phasen definieren. In der nachfolgende Tabelle 2.3 sind diese für die betrachteten Konzepte aufgeführt.

Die Umrechnung zwischen den unterschiedlichen Ausdrücke für die Konzentrationen ist in der nachfolgende Tabelle 2.4 zusammengefasst:

	Exzess Größen		Absolut Größen
	Weg 1	Weg 2	
Flüssige Phase	$x_i^{LP} = \frac{V_i^{LP}}{\sqrt{LP}} = \frac{V_i^{LP}}{V\varepsilon_t}$	$x_i^L = \frac{V_i^L}{\sqrt{L}} = \frac{V_i^L}{V\varepsilon_e}$	$x_i^{LPA} = \frac{V_i^{LPA}}{\sqrt{LPA}} = \frac{V_i^{LPA}}{V\varepsilon_{LPA}}$
Poren	/	$x_i^{0,P} = \frac{V_i^P}{\sqrt{P}} = \frac{V_i^P}{\varepsilon_{int}(1-\varepsilon_e)V}$	/
	/	$x_i^P = \frac{V_i^P}{\sqrt{P}} = \frac{V_i^P}{\varepsilon_{int}(1-\varepsilon_e)V}$	/
Adsorbierte Phase	/	/	$y_i^{0,A} = \frac{V_i^{0,A}}{\sqrt{A}} = \frac{V_i^{0,A}}{V\varepsilon_A}$
	/	/	$y_i^A = \frac{V_i^A}{\sqrt{A}} = \frac{V_i^A}{V\varepsilon_A}$
Beladung Feststoff	$y_i^{0,S} = \frac{V_i^{0,S}}{\sqrt{S}} = \frac{V_i^{0,S}}{(1-\varepsilon_t)V}$	/	/
	$y_i^S = \frac{V_i^S}{\sqrt{S}} = \frac{V_i^S}{(1-\varepsilon_t)V}$	/	/

Tabelle 2.2: Verwendete Konzentrationen (in Volumenanteile) im Anfangs- und Gleichgewichtszustand für die Komponente  $i$ .

	Exzess Größen		Absolut Größen
	Weg 1	Weg 2	
flüssige Phase	$C_i^{LP} = \frac{n_i^{LP}}{\sqrt{LP}} = \frac{n_i^{LP}}{V\varepsilon_t}$	$C_i^L = \frac{n_i^L}{\sqrt{L}} = \frac{n_i^L}{V\varepsilon_e}$	$C_i^{LPA} = \frac{n_i^{LPA}}{\sqrt{LPA}} = \frac{n_i^{LPA}}{V\varepsilon_{LPA}}$
Poren	/	$C_i^{0,P} = \frac{n_i^{0,P}}{\sqrt{P}} = \frac{n_i^{0,P}}{\varepsilon_{int}(1-\varepsilon_e)V}$	/
	/	$C_i^P = \frac{n_i^P}{\sqrt{P}} = \frac{n_i^P}{\varepsilon_{int}(1-\varepsilon_e)V}$	/
Adsorbierte Phase	/	/	$q_i^{0,A} = \frac{n_i^{0,A}}{\sqrt{A}} = \frac{n_i^{0,A}}{V\varepsilon_A}$
	/	/	$q_i^A = \frac{n_i^A}{\sqrt{A}} = \frac{n_i^A}{V\varepsilon_A}$
Beladung Feststoff	$q_i^{0,S} = \frac{n_i^{0,S}}{\sqrt{S}} = \frac{n_i^{0,S}}{(1-\varepsilon_t)V}$	/	/
	$q_i^S = \frac{n_i^S}{\sqrt{S}} = \frac{n_i^S}{(1-\varepsilon_t)V}$	/	/
Exzess	$C_i^{\varepsilon,S} = \frac{n_i^{\varepsilon,S}}{\sqrt{S}} = \frac{n_i^{\varepsilon,S}}{(1-\varepsilon_t)V}$ *)	$C_i^{\varepsilon,P} = \frac{n_i^{\varepsilon,P}}{\sqrt{P}} = \frac{n_i^{\varepsilon,P}}{\varepsilon_{int}(1-\varepsilon_e)V}$	/

\*)  $C_i^{\varepsilon,S}$  später nur als  $C_i^\varepsilon$

Tabelle 2.3: Definition der molaren Konzentrationen im Anfangs- und Gleichgewichtszustand für die Komponente  $i$ .

	Molanteil	Volumenanteile	Molare Konzentration
	$\tilde{x}_i$	$x_i$	$C_i$
$\tilde{x}_i$	/	$x_i \frac{V \tilde{\rho}_i}{n}$	$\frac{C_i V}{n}$
$x_i$	$\tilde{x}_i \frac{n}{V \tilde{\rho}_i}$	/	$\frac{C_i}{\tilde{\rho}_i}$
$C_i$	$\frac{\tilde{x}_i n}{V}$	$x_i \tilde{\rho}_i$	/

Tabelle 2.4: Konzentrationsumrechnung für die Komponente  $i$ .

## 2.2.4 Umrechnung zwischen Exzess- und Absolutgrößen

Die Beschreibung der Adsorption aus der flüssigen Phase an einem Festkörper lässt sich mit beiden oben vorgestellten Konzepten der Exzess und Absolutgrößen in analoger Weise beschreiben.

Ausgehend vom Konzept der Absolutgrößen und einer Adsorbatphase mit der Dicke einer monomolekularen Schicht, kann man die Annahme machen, dass diese Schicht ( $z^A, V^A$ ) im Vergleich zum Porenraum ein viel kleineres Volumen hat und sie als Teil des Adsorbens angenommen werden kann [Klink59, Kipl65]. In diesem Fall bildet sich eine flüssige Phase, die die Poren des Adsorbens füllt und eine feste Phase, bestehend aus dem Skelett des Adsorbens (vgl. Abb. 2.4b). Für die Gesamtstoffmengen in diesen zwei Phasen gilt:  $n^{LPA} \equiv n^{LP}$ ;  $n^A \equiv n^S$ . Dementsprechend können Gl. 2.31 und Gl. 2.35 modifiziert werden. Nach Umformen erhält man folgenden Ausdruck:

$$n^{0,L}(\tilde{x}_i^{0,L} - \tilde{x}_i^{LP}) = n^S(\tilde{y}_i^S - \tilde{x}_i^{LP}) + n^{0,S}(\tilde{x}_i^{LP} - \tilde{y}_i^{0,S}) \quad i = 1..N \quad (2.43)$$

Somit geht das Konzept der Absolutgrößen in das Konzept der Exzessgrößen (*Weg 1*) über (vgl. mit Gl. 2.14).

Ausgehend vom Konzept der Exzessgrößen und unter Berücksichtigung der Definitionen in Tab. 2.3 kann aus Gl. 2.14 und Gl. 2.26 der konzentrationsbezogenen Exzess  $C_i^e$  für beiden betrachteten Wege formuliert werden:

*Weg 1*

$$C_i^{e,S} \equiv \left( \frac{\varepsilon_t}{1 - \varepsilon_t} \right) \left( C_i^{0,L} - C_i^{LP} \frac{\sum_{i=1}^N C_i^{0,L}}{\sum_{i=1}^N C_i^{LP}} \right) = q_i^S - q_i^{0,S} - C_i^{LP} \frac{\left( \sum_{j=1}^N q_j^S - \sum_{j=1}^N q_j^{0,S} \right)}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP}} \quad (2.44)$$

*Weg 2*

$$C_i^{e,P} \equiv \left( \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_t - \varepsilon_e} \right) \left( C_i^{0,L} - C_i^L \frac{\sum_{i=1}^N C_i^{0,L}}{\sum_{i=1}^N C_i^L} \right) = C_i^P - C_i^{0,P} - C_i^L \frac{\left( \sum_{j=1}^N C_j^P - \sum_{j=1}^N C_j^{0,P} \right)}{\sum_{j=1}^N C_j^L} \quad (2.45)$$

Gleichung 2.44 stellt die Basis des Zusammenhangs zwischen Absolut- und Exzessgrößen. Die ausführliche Ableitung der beiden Gleichungen ist im Anhang A angegeben. Die Auflösung der Bilanzgleichungen (2.14), (2.44) erlaubt bei Kenntnis aller Exzesse

$n_i^{e,S,P}$ ,  $C_i^{e,S,P}$  die Bestimmung der Zusammensetzung der adsorbierten Menge in der festen Phase, d.h. der  $q_i^{S,A}$  bzw.  $y_i^{S,A}$  und  $C_i^P$  bzw.  $C_i^L$ . In der Literatur sind zahlreiche Exzessisothermen-Modelle  $C_i^{e,S,P}(C_1^{LP,L}, C_2^{LP,L}, \dots, C_N^{LP,L})$  sowie Absolutisothermen Modelle  $q_i^{S,A}(C_1^{LP}, C_2^{LP}, \dots, C_N^{LP})$  zu finden. Im folgenden werden einige der wichtigsten Beziehungen kurz zusammengefasst.

## 2.3 Modelle von Adsorptionsisothermen

Die Gleichgewichtsverteilung der Komponenten zwischen einer mobilen und einer stationären Phase bei einer bestimmten Temperatur wird durch Adsorptionsisothermen erfasst. Eine Adsorptionsisotherme gilt immer nur für ein definiertes System aus Feststoff und flüssiger Phase sowie der gelösten Substanzen. In der Literatur sind eine Vielzahl unterschiedlicher Modelle vorgeschlagen worden (s.u.a. [Hill60, Ruthv84, Guioch94, Seid95]). In diesem Abschnitt soll auf die für diese Arbeit relevante Modelle eingegangen werden.

Es werden zwei Grundtypen von Adsorptionsisothermen erfasst: zunächst Modelle, die den Zusammenhang zwischen der Feststoffbeladung  $q^{S,A}$  als Funktion der Konzentration  $C^{LP}$  der in der Flüssigphase  $q^{S,A} = f(C^{LP})$  beschreiben d.h. Beladungsisothermen Modelle und weiter im Abschnitt 2.3.2 Modelle, die die isotherme Veränderung der Zusammensetzung der flüssigen Phase nach Eintauchen des Adsorbens in die Flüssigkeit beschreiben d.h. - Adsorptionsexzess-Modelle.

### 2.3.1 Beladungsisothermen

Die Beschreibung der Flüssigadsorption mittels Beladungsisothermen ist weit verbreitet [Jozw05, Gr07, Kell08, Sam08]. Die Beladung des Feststoffs  $q^{S,A}$  wird mittels der Änderung der Konzentration in der flüssigen Phase  $C^{LP}$  ermittelt. Das Volumen bzw. die verwendete Porosität geht als Bezugsgrösse in die Adsorptionsisotherme ein und wird somit ihr Bestandteil. Im Gegensatz zur Exzessisothermen, wird hier der Eluent als inert angenommen. Damit reduziert sich die Anzahl der Komponenten von  $N$  auf  $N - 1$  d.h. ohne das nicht adsorbierbare Hauptlösungsmittel.

#### Langmuir-Isothermen-Modell

Das am häufigsten angewandte Beladungsisothermenmodell zur Beschreibung monomolekularer Adsorption gelöster Einzelstoffe ist das am Anfang des 20. Jahrhunderts von Langmuir [Lang18] entwickelte Isothermen-Modell:

$$q^{S,A} = q_s \frac{bC^{LP}}{1 + bC^{LP}} \quad (2.46)$$

Hierbei ist  $q_s$  die Sättigungskapazität des Feststoffs und  $b$  eine temperaturabhängige energetische Konstante. Für die Sättigungsbeladung gilt ausserdem  $q_s = a/b$ , wobei  $a$  der Anfangsanstieg der Isotherme ist. Das Modell wurde zunächst für die Beschreibung der Chemisorption an einer Reihe von deutlich lokalisierten Adsorptionsplätzen angewandt. Der Herleitung von Gl. 2.46 liegen die folgenden Annahmen zu Grunde:

- alle Adsorptionsplätze sind energetisch äquivalent;
- jedes Adsorptionszentrum kann nur mit einem Molekül besetzt werden;
- es bildet sich nur eine Mono-Schicht von adsorbierten Moleküle aus;
- die adsorbierten Moleküle haben keine Wechselwirkungen untereinander.

Für kleine Konzentrationen,  $C^{LP}$ , geht die Langmuir-Isotherme in eine lineare Isotherme über:

$$q^{S,A} = K_H C^{LP} \quad (2.47)$$

Dabei ist  $K_H = q_s b$  die Henry-Konstante.

Um das Adsorptionsverhalten von Gemischen zu quantifizieren, lässt sich Gl. 2.46 auf das Multi-Langmuir-Modell erweitern:

$$q_i^{S,A} = q_s \frac{b_i C_i^{LP}}{1 + \sum_{j=1}^{N-1} b_j C_j^{LP}} \quad i = 1..N - 1 \quad (2.48)$$

Mit Gl. 2.48 kann man die Beladung für jede Komponente  $i$  eines Gemisches beschreiben. Für eine thermodynamisch konsistente Beschreibung muss für alle Komponenten die gleiche Sättigungsbeladung,  $q_s$ , vorliegen. Mit der Einführung einer spezifischen Sättigungsbeladung,  $q_{s,i}$ , für jede Komponente erhöht sich allerdings die Flexibilität der Gleichung [Broug48].

### Bi-Langmuir-Isothermen-Modell

Die gemachten im Langmuir-Isothermen-Modell Annahmen begrenzen seine Anwendbarkeit. In der Literatur ist eine Vielzahl von erweiterten Beladungsisothermen-Modellen vorgestellt worden, wie z.B. das Hill-Modell [Hill60] und die Ideal Adsorbed Solution-Theorie [Myer65, Rad72]. Einen ausführlichen Überblick über weitere Isothermentypen ist bei [Ruthv84, Guioch94, Seid95, Guioch03] zu finden.

Eine einfache Erweiterung des Langmuir-Modells ist das Bi-Langmuir-Isothermen-Modell [Grah53]. Dieses Modell ermöglicht die Beschreibung von Gleichgewichten auf heterogenen Feststoffoberflächen. Es wird vereinfachend angenommen, dass zwei energetisch

unterschiedliche Adsorptionszentren (I und II) vorliegen:

$$q^{S,A} = q_s^I \frac{b^I C^{LP}}{1 + b^I C^{LP}} + q_s^{II} \frac{b^{II} C^{LP}}{1 + b^{II} C^{LP}} \quad (2.49)$$

Hierbei sind  $q_s^I$  und  $q_s^{II}$  die Sättigungsbeladungen der Komponenten für beide Adsorptionszentren sowie  $b^I$  und  $b^{II}$  die entsprechenden energetischen Konstanten.

Dieses Modell ist leistungsfähiger als das klassische Langmuir-Modell und liefert für viele Stoffsysteme gute Ergebnisse [Guioch94]. Mit vier verschiedenen Parameter pro Komponente ist es sehr flexibel.

Ähnlich wie das Langmuir-Modell kann auch das Bi-Langmuir-Modell für Gemische erweitert werden.

$$q_i^{S,A} = q_{s,i}^I \frac{b_i^I C_i^{LP}}{1 + \sum_{j=1}^{N-1} b_j^I C_j^{LP}} + q_{s,i}^{II} \frac{b_i^{II} C_i^{LP}}{1 + \sum_{j=1}^{N-1} b_j^{II} C_j^{LP}} \quad i = 1..N - 1 \quad (2.50)$$

Das Modell ist thermodynamisch konsistent, wenn die Gesamtsättigungskapazität für alle Komponenten eines Gemisches gleich ist. Um eine bessere Beschreibung von experimentellen Daten zu erzielen, wird teilweise auf diese Bedingung verzichtet.

### Weitere Adsorptionsisothermen Modelle

Die Anwendung der zwei bereits vorgestellten Beladungsmodelle, Langmuir und Bi-Langmuir, ist auf idealen Systemen begrenzt. Die realen Systemen erfordern zunächst die Definition eines Referenzsystems mit idealen oder perfekten Verhalten. Die Abweichungen vom idealen Verhalten werden dann von Aktivitätskoeffizienten bzw. Exzess-Funktionen erfasst [Ev64].

Das reale Verhalten der adsorbierten Phase (laut Konzept der Absolutgrößen, s. Abschnitt 2.2.2.2) kann durch die Einführung von Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^A$  beschrieben werden. Unter Vernachlässigung realer Effekte in der Flüssigphase gilt folgender Zusammenhang [Rad72, Seid88]:

$$\tilde{x}_i^{LPA} = \gamma_i^A(\tilde{y}_i^A, \pi^*) \tilde{x}_i^{0,L}(\pi^*) \tilde{y}_i^A \quad i = 1..N - 1 \quad (2.51)$$

Die Aktivitätskoeffizienten in der Adsorbatphase,  $\gamma_i^A$ , sind eine Funktion der Adsorbatphasenzusammensetzungen  $\tilde{y}_i^A$  und des modifizierten Spreitungsdruk  $\pi^*$  und lassen sich aus experimentellen Gemischgleichgewichtsdaten ermitteln. Zur Beschreibung des funktionellen Zusammenhangs der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^A$  von diesen Größen sind in der Literatur verschiedene Modellgleichungen zu finden [Talu86, Kab98].

Für die thermodynamische Konsistenz der Aktivitätskoeffizienten,  $\gamma_i^A$ , müssen ausserdem folgende Bedingungen gelten [Lis00]:

- in sehr verdünnten Lösungen ( $C_i^{LPA} \rightarrow 0$ ) sind die Aktivitätskoeffizienten gleich Eins;
- geht der modifizierte Spreitungsdruck des Gemisches  $\pi_{gem}^*$  ( $\pi_{gem}^* = \pi_i^*(C_i^{LPA})$ ) gegen Null, sind die realen Wechselwirkungen zwischen der Komponenten vernachlässigbar, d.h.:

$$\lim_{\pi_{gem}^* \rightarrow 0} \gamma_i^A = 1 \quad i = 1..N - 1 \quad (2.52)$$

- ist der Anteil einer der Komponenten des Gemisches im Überschuss, nähert sich der entsprechende Aktivitätskoeffizient dem Wert Eins:

$$\lim_{q_i^A \rightarrow 1} \gamma_i^A = 1 \quad i = 1..N - 1 \quad (2.53)$$

### 2.3.2 Exzess-Isothermen-Modelle

In den nachfolgenden Betrachtungen wird exemplarisch der *Weg 1* des Konzepts der Exzessgrößen weiterverfolgt (s. Abschnitt 2.2.2.1). Die verwendete Notation ist in Anlehnung an dieses Konzept.

#### Allgemeine Formel für das Oberflächen-Exzess

In der Literatur sind zahlreiche Adsorptionsexzess-Isothermen-Modelle zu finden [Lar71, Val89]. Eines der am häufigsten verwendeten Modelle zur Quantifizierung des Oberflächen-Exzesses für Moleküle gleicher Grösse lautet [Mink73]:

$$n_i^{e,S} = \frac{\sum_{j=1}^N \tilde{x}_i^{LP} \tilde{x}_j^{LP} (1 - K_{ij})}{\sum_{j=1}^N \tilde{x}_j^{LP} K_{ij}} \quad i = 1..N \quad (2.54)$$

wobei für die "Gleichgewichtskonstante"  $K_{ij}$  gilt:

$$K_{ij} = \frac{\gamma_{F,i}^S \gamma_j^{LP}}{\gamma_i^{LP} \gamma_{F,j}^S} \exp \left[ \frac{(\phi - \phi_j^0)}{RT} - \frac{(\phi - \phi_i^0)}{RT} \right] \quad i, j = 1..N \quad (2.55)$$

$\phi$  - ist die freie Benetzungsenthalpie (free energie of immersion);  $\phi_i^0, \phi_j^0$  - sind die Energien der Immersion des Adsorbens in den reinen Komponenten;  $\gamma_{F,i}^S, \gamma_{F,j}^S$  - sind die Aktivitätskoeffizienten in der festen Phase;  $\gamma_i^{LP}, \gamma_j^{LP}$  - sind die Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase. Die Aktivitätskoeffizienten in der festen Phase ( $\gamma_{F,i}^S, \gamma_{F,j}^S$ ) sind Funktionen der Zusammensetzung dieser Phase ( $\tilde{y}_i^S$ ), die ihrerseits eine Funktion der Zusammensetzung der flüssigen Phase ist [Mink73]:

$$\tilde{y}_i^S = \frac{\tilde{x}_i^{LP} K_{ij}}{\sum_{j=1}^N \tilde{x}_j^{LP} K_{ij}} \quad i, j = 1..N \quad (2.56)$$

Für  $K_{ij}$  gelten folgende Bedingungen:

$$\begin{aligned} K_{ij} &= 1 & (i = j) \\ K_{ij} &= 1/K_{ji} & i, j = 1..N \\ K_{ij} &= K_{ip}/K_{pj} & i, j, p = 1..N \end{aligned} \quad (2.57)$$

Bei Molekülen unterschiedlicher Grösse kann Gl. 2.54 wie folgt erweitert werden.

$$n_i^{e,S} = \frac{\sum_{j=1}^N \tilde{x}_i^{LP} \tilde{x}_j^{LP} (1 - K_{ij})}{\sum_{j=1}^N \tilde{x}_j^{LP} K_{ij} / \bar{m}_j} \quad i = 1..N \quad (2.58)$$

wobei für Gl. 2.55 gilt:

$$K_{ij} = \frac{\gamma_{F,i}^S \gamma_j^{LP}}{\gamma_i^{LP} \gamma_{F,j}^S} \exp \left[ \frac{(\phi - \phi_j^0)}{\bar{m}_j RT} - \frac{(\phi - \phi_i^0)}{\bar{m}_i RT} \right] \quad i, j = 1..N \quad (2.59)$$

Dabei sind die  $\bar{m}_i$  und  $\bar{m}_j$  die Molzahlen von  $i, j$  in der monomolekulare Schicht pro Einheitsmenge an Adsorbens.

Bei Verwendung von Volumenanteilen anstelle von Molanteilen lautet die allgemeine Formel für den Oberflächenexzess (vgl. Gl. 2.58):

$$n_i^{e,S} = \frac{1}{\sum_{j=1}^N x_j^{LP} \tilde{\rho}_j} \frac{\sum_{j=1}^N x_i^{LP} x_j^{LP} \tilde{\rho}_i \tilde{\rho}_j (1 - K_{ij})}{\sum_{j=1}^N x_j^{LP} \tilde{\rho}_j K_{ij} / \bar{m}} \quad i = 1..N \quad (2.60)$$

Für die Volumenanteile,  $y_i^S$ , in der adsorbierten Phase ergibt sich dabei:

$$y_i^S = \frac{x_i^{LP} K_{ij} \tilde{\rho}_i}{\sum_{j=1}^N x_j^{LP} K_{ij} \tilde{\rho}_j} \quad i, j = 1..N \quad (2.61)$$

Unter Verwendung von molaren Konzentrationen können Gl. (2.58) und Gl. (2.59) folgendermassen formuliert werden:

$$n_i^{e,S} = \frac{1}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP}} \frac{\sum_{j=1}^N C_i^{LP} C_j^{LP} (1 - K_{ij})}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP} K_{ij} / \bar{m}_j} \quad i = 1..N \quad (2.62)$$

$$\tilde{y}_i = \frac{C_i^{LP} K_{ij}}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP} K_{ij}} \quad i, j = 1..N \quad (2.63)$$

Nach Anwendung der Definition des Exzesses kann Gl. (2.62) beim Einführen der Porosität

(s.Tab. 2.2) auch folgendermassen ausgedrückt werden:

$$C_i^e = \frac{n_i^{e,S}}{V^S} = \frac{1}{(1 - \varepsilon_t)V \sum_{j=1}^N C_j^{LP}} \frac{\sum_{j=1}^N C_i^{LP} C_j^{LP} (1 - K_{ij})}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP} K_{ij} / \bar{m}_j} \quad i = 1..N \quad (2.64)$$

### Aktivitätskoeffizienten

Die Bestimmung des Adsorptionsexzesses mit dem beschriebenen Modell erfordert die Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten der Komponenten in beiden Phasen. Zu deren Berechnung stehen in der Literatur verschiedene Modelle zur Verfügung. Eine Übersicht der gebräuchlichen Modelle und Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten befindet sich u.a. bei [Praus99, Neve02]. Abhängig von der Art des Ansatzes ermöglichen diese Modelle Extrapolationen hinsichtlich der Temperatur, der Berechnung von Mehrkomponenten Gemische mit Hilfe binären Daten, der Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichte aufgrund von Löslichkeitsdaten sowie im Falle von Gruppenbeitragsmethoden die Vorhersage von Gleichgewichtsdaten für Systeme mit chemisch ähnlichen Komponenten. Die gebräuchlichen Ansätze verwenden zwei oder drei temperaturabhängige anpassbare Parameter für binäre Systeme. Im Allgemeinen unterteilen sich diese Modelle in drei Gruppen: Modelle mit empirischen Korrelationen (z.B. Redlich-Kister-Polynome); Modelle nach dem Konzept der lokalen Zusammensetzung (z.B. Wilson [Wils64], NRTL [Ren68], UNIQUAC [Abr75]); Gruppenbeitragsmethoden (UNIFAC [Fred77]).

Für die Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase (vgl. *Weg 1* Konzept der Exzessgrößen, Abschnitt 2.2.2.1) können die bekannten Ansätze herangezogen werden. Da der Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$  in der adsorbierten Phase,  $\gamma_i^S$ , (Teil der festen Phase, *Weg 1*) über die freie Benetzungsenthalpie gekoppelt ist [Sirc71, Lar71, Sirc72, Mink73]:

$$\gamma_i^S = \gamma_i^{LP} \frac{\tilde{x}_i^{LP}}{\tilde{y}_i^S} \exp \left[ \frac{(\phi - \phi_i^0)}{\bar{m}_i RT} \right] \quad i = 1..N \quad (2.65)$$

kann dieser über entsprechende Gruppenbeitragsmethoden ermittelt werden [Frie96]. Bei der Berechnung von  $\gamma_i^S$  sollen die Modellparameter die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, den Komponenten und des Adsorbens, Adsorbens selbst (unter Berücksichtigung seiner Heterogenität), enthalten.

In der vorliegenden Arbeit wird bei der Auswertung der experimentellen Daten vereinfachend angenommen, dass

$$\frac{\gamma_i^S(\tilde{y}_i^S) \gamma_j^{LP}(\tilde{x}_j^{LP})}{\gamma_i^{LP}(\tilde{x}_i^{LP}) \gamma_j^S(\tilde{y}_j^S)} = 1 \quad i, j = 1..N \quad (2.66)$$

Ausgehend von der Phasenaufteilung beim Konzept der Absolutgrößen ist die Adsorbat Phase ( $A$ ) eine separate Phase, gebildet zwischen der flüssigen Phase und den Adsor-

bens (vgl. Abschnitt 2.2.2.2). Laut der Phasenaufteilung im Konzept der Exzessgrößen *Weg 1* (vgl. Abschnitt 2.2.2.1) ist die Adsorptionsphase ein Teil der festen Phase ( $S$ ) und wird nicht als thermodynamisch separate Phase betrachtet. Im Allgemeinen sind die Aktivitätskoeffizienten für diese Phasen  $\gamma_i^A$  und  $\gamma_i^S$  nicht gleich.

Im weiteren wird bei der Anwendung der Beladungsisothermenmodelle zur Auswertung der experimentellen Daten von idealen Systemen ausgegangen, d.h.  $\gamma_i^A = 1$ . Bei der Verwendung der Exzess-Isothermenmodelle gilt für die Aktivitätskoeffizienten in den beiden Phasen,  $\gamma_i^{LP}$  und  $\gamma_i^S$ , vereinfachend Gl. 2.66.

### 2.3.3 Umwandlung von Adsorptionsexzessisothermen in Beladungsisothermen und umgekehrt

Die Beschreibung der Adsorption aus der Flüssigphase kann mittels Adsorptionsexzess- und Beladungsisothermen erfolgen. Dabei ist der Adsorptionsexzess,  $n_i^e$  bzw.  $C_i^e$ , eine relativ abstrakte fundamentale thermodynamische Größe. Die aktuelle Molenzahl,  $n_i^S$ , in der Adsorptionsphase bzw. die entsprechende Beladung,  $q_i^S$ , sind in der Regel direkt nutzbar für die Auslegung von Trennprozessen. Eine Verbindung zwischen den Adsorptionsexzess und der Beladung gibt Gl. (2.14), hier noch einmal aufgeführt:

$$n_i^e = n^S(\tilde{y}_i^S - \tilde{x}_i^{LP}) + n^{0,S}(\tilde{x}_i^{LP} - \tilde{y}_i^{0,S}) \quad i = 1..N$$

Nach Substitution von Gl. (2.8) in Gl. (2.14) folgt:

$$n_i^e = n_i^S \left( 1 - \frac{\tilde{x}_i^{LP}}{\tilde{y}_i^S} \right) + n_i^{0,S} \left( \frac{\tilde{x}_i^{LP}}{\tilde{y}_i^{0,S}} - 1 \right) \quad i = 1..N \quad (2.67)$$

Beim Vorliegen von sehr niedrigen Konzentrationen der Komponenten in der Ausgangslösung d.h.  $\tilde{x}_i^{LP} \ll 1$  reduziert sich Gl. (2.67) folgendermassen:

$$n_i^e \cong n_i^S - n_i^{0,S} \quad \text{bzw.} \quad C_i^e \cong q_i^S - q_i^{0,S} \quad i = 1..N \quad (2.68)$$

Daraus folgt, dass in verdünnten Lösungen der Adsorptionsexzess für eine gelöste Komponente  $i$  annähernd gleich der aktuellen Menge der in der adsorbierten Phase aufgenommenen Menge dieser Komponente ist. Es ist zu beachten, dass bei der Ermittlung der Beladung  $q_i^S$  für die Komponente  $i$  auch alle anderen in der flüssigen Phase vorhandenen Komponenten berücksichtigt werden sollen. Die thermodynamisch exakte Beschreibung der Adsorption im gesamten Konzentrationsbereich ist somit mit dem Adsorptionsexzess möglich. Eine ausführliche Darstellung beim Vorliegen von verdünnten Lösungen ist bei [Sirc70, Sirc86] zu entnehmen.

Eine direkte Verbindung zwischen beiden Exzess- und Beladungsisothermen wird durch die bereits eingeführte Gl. (2.44) gegeben.

$$C_i^e \equiv \left( \frac{\varepsilon_t}{1 - \varepsilon_t} \right) \left( C_i^{0,L} - C_i^{LP} \frac{\sum_{i=1}^N C_i^{0,L}}{\sum_{i=1}^N C_i^{LP}} \right) = q_i^S - q_i^{0,S} - C_i^{LP} \frac{\left( \sum_{j=1}^N q_j^S - \sum_{j=1}^N q_j^{0,S} \right)}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP}}$$

Diese Gleichung ermöglicht bei Kenntnis der Beladung oder beim Vorliegen eines Beladungsisothermenmodells die Berechnung des Adsorptionsexzesses. Dabei gibt es für ihre Anwendung keine Einschränkungen bezüglich der Anzahl der Komponenten im System.

$$C_i^e = q_i^{S,A} - q_i^{0,S,A} - C_i^{LP} \frac{\left( \sum_{j=1}^N q_j^{S,A} - \sum_{j=1}^N q_j^{0,S,A} \right)}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP}} \quad i = 1..N \quad (2.69)$$

Das zu lösende lineare Gleichungssystem ist überbestimmt. Für jede einzelne Komponente sind die Unbekannten entweder der Adsorptionsexzess oder die Beladung. Für die Lösung dieses Systems stehen folgende Schliessbedingungen, abgeleitet aus den Komponentenbilanzen Gl. 2.11 und Gl. 2.35, zur Verfügung:

flüssige Phase:

$$C_N^{LP} = \sum_{i=1}^N C_i^{0,L} + \frac{\varepsilon_t}{1 - \varepsilon_t} \left( \sum_{i=1}^N q_i^{0,S,A} - \sum_{i=1}^N q_i^{S,A} \right) - \sum_{i=1}^{N-1} C_i^{LP} \quad (2.70)$$

feste Phase:

$$q_N^{S,A} = \sum_{i=1}^N q_i^{0,S,A} + \frac{\varepsilon_t}{1 - \varepsilon_t} \left( \sum_{i=1}^N C_i^{0,L} - \sum_{i=1}^N C_i^{LP} \right) - \sum_{i=1}^{N-1} q_i^{S,A} \quad (2.71)$$

Bei der Verwendung der molaren Konzentrationen der Komponenten müssen ausserdem die folgenden Bedingungen, abgeleitet aus Gl. (2.10), beachtet werden:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^{0,L} = \sum_{i=1}^N \frac{C_i^{0,L}}{\sum_{j=1}^N C_j^{0,L}} = 1 \quad \sum_{i=1}^N \tilde{x}_i^{LP} = \sum_{i=1}^N \frac{C_i^{LP}}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP}} = 1 \\ \sum_{i=1}^N \tilde{y}_i^{0,S} = \sum_{i=1}^N \frac{q_i^{0,S}}{\sum_{j=1}^N q_j^{0,S}} = 1 \quad \sum_{i=1}^N \tilde{y}_i^S = \sum_{i=1}^N \frac{q_i^S}{\sum_{j=1}^N q_j^S} = 1 \end{aligned} \quad (2.72)$$

### Zahlenbeispiel für die Umrechnung von Isothermentypen

Als Beispiel ist hier die Umrechnung zwischen beiden Konzepten für ein Gleichgewichtszustand aufgeführt. Im folgenden sind die zu lösenden Gleichungen bei der Adsorption von 3 Komponenten unter Anwendung der Schliessbedingung in Gl. (2.71) zusammengefasst:

Exzessisothermen:

$$\begin{aligned}
C_1^e &= q_1^{S,A} - q_1^{0,S,A} - \frac{\varepsilon_t}{1-\varepsilon_t} C_1^{LP} \left( \frac{C_1^{0,L} + C_2^{0,L} + C_3^{0,L}}{C_1^{LP} + C_2^{LP} + C_3^{LP}} - 1 \right) \\
C_2^e &= q_2^{S,A} - q_2^{0,S,A} - \frac{\varepsilon_t}{1-\varepsilon_t} C_2^{LP} \left( \frac{C_1^{0,L} + C_2^{0,L} + C_3^{0,L}}{C_1^{LP} + C_2^{LP} + C_3^{LP}} - 1 \right) \\
C_3^e &= q_3^{S,A} - q_3^{0,S,A} - \frac{\varepsilon_t}{1-\varepsilon_t} C_3^{LP} \left( \frac{C_1^{0,L} + C_2^{0,L} + C_3^{0,L}}{C_1^{LP} + C_2^{LP} + C_3^{LP}} - 1 \right) = -C_1^e - C_2^e
\end{aligned} \tag{2.73}$$

Beladungsisothermen:

$$\begin{aligned}
q_1^{S,A} &= C_1^e + q_1^{0,S,A} + \frac{\varepsilon_t}{1-\varepsilon_t} C_1^{LP} \left( \frac{C_1^{0,L} + C_2^{0,L} + C_3^{0,L}}{C_1^{LP} + C_2^{LP} + C_3^{LP}} - 1 \right) \\
q_2^{S,A} &= C_2^e + q_2^{0,S,A} + \frac{\varepsilon_t}{1-\varepsilon_t} C_2^{LP} \left( \frac{C_1^{0,L} + C_2^{0,L} + C_3^{0,L}}{C_1^{LP} + C_2^{LP} + C_3^{LP}} - 1 \right) \\
q_3^{S,A} &= C_3^e + q_3^{0,S,A} + \frac{\varepsilon_t}{1-\varepsilon_t} C_3^{LP} \left( \frac{C_1^{0,L} + C_2^{0,L} + C_3^{0,L}}{C_1^{LP} + C_2^{LP} + C_3^{LP}} - 1 \right) = \\
&= -q_1^{S,A} - q_2^{S,A} + q_1^{0,S,A} + q_2^{0,S,A} + q_3^{0,S,A} + \frac{\varepsilon_t}{1-\varepsilon_t} \left( \frac{C_1^{0,L} + C_2^{0,L} + C_3^{0,L}}{C_1^{LP} + C_2^{LP} + C_3^{LP}} - 1 \right) (C_1^{LP} + C_2^{LP} + C_3^{LP})
\end{aligned} \tag{2.74}$$

### Umrechnung von Beladungs- ins Exzess-Isothermen

Für die folgende Betrachtung wurden exemplarisch zwei einfache Isothermenmodelle einbezogen. Für die Beladungsisothermen wurde dabei das Henry-Gesetz (Gl. 2.47) verwendet. Als Exzessisothermenmodell die von [Mink73] eingeführte Isotherme (Gl. 2.54) mit den entsprechenden Konzentrationseinheiten (2.64). Hier sind beide Gleichungen in der verwendeten Form nochmal dargestellt:

$$q_i^{S,A} = K_{H,i} C_i^{LP} \quad i = 1..N \tag{2.75}$$

$$C_i^e = \frac{1}{V(1-\varepsilon_t) \sum_{j=1}^N C_j^{LP}} \frac{\sum_{j=1}^N C_i^{LP} C_j^{LP} (1 - K_{ij})}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP} K_{ij}} \quad i = 1..N \tag{2.76}$$

Für die Umrechnung von Langmuir- ins Exzess-Isothermenmodell wurden folgende Werte verwendet:

$$\begin{array}{lllll}
C_1^{0,L} = 1 \text{ mol/l} & q_1^{0,S,A} = 0,4 \text{ mol/l} & C_1^{LP} = 0,8 \text{ mol/l} & K_{H,1} = 0,25 & \mathbf{q}_1^{S,A} = \mathbf{0,6} \text{ mol/l} \\
C_2^{0,L} = 1 \text{ mol/l} & q_2^{0,S,A} = 0,3 \text{ mol/l} & C_2^{LP} = 0,6 \text{ mol/l} & K_{H,2} = 0,67 & \mathbf{q}_2^{S,A} = \mathbf{0,7} \text{ mol/l} \\
C_3^{0,L} = 1 \text{ mol/l} & q_3^{0,S,A} = 0,7 \text{ mol/l} & C_3^{LP} = 0,4 \text{ mol/l} & K_{H,3} = 1,5 & \mathbf{q}_3^{S,A} = \mathbf{1,3} \text{ mol/l} \\
\sum_{i=1}^3 C_i^{0,L} = 3 & \sum_{i=1}^3 q_i^{0,S,A} = 1,4 & \sum_{i=1}^3 C_i^{LP} = 1,8 & & \sum_{i=1}^3 q_i^{S,A} = 2,6 \\
\sum_{i=1}^3 \frac{C_i^{0,L}}{\sum_{j=1}^3 C_j^{0,L}} = 1 & \sum_{i=1}^3 \frac{q_i^{0,S,A}}{\sum_{j=1}^3 q_j^{0,S,A}} = 1 & \sum_{i=1}^3 \frac{C_i^{LP}}{\sum_{j=1}^3 C_j^{LP}} = 1 & & \sum_{i=1}^3 \frac{q_i^{S,A}}{\sum_{j=1}^3 q_j^{S,A}} = 1
\end{array}$$

$$\varepsilon_t = 0,5 \quad V = 1 \text{ l} \tag{2.77}$$

Nach Einsetzen der Werte in Gl. 2.73 ergeben sich folgende Werte für  $C_i^e$ :

$$C_1^e = -0,3333 \quad C_2^e = 0 \quad C_3^e = 0,3333$$

Dieses Beispiel zeigt die Umrechnung eines Gleichgewichtszustandes gemäss des Beladungsisothermenmodells unter Verwendung von Henry-Isothermen in entsprechende Exzess-

Isothermen. Eine Summation der erhaltenen Werte für den Adsorptionsexzess ergibt, entsprechend der Bedingung in Gl. 2.15, Null.

### Umrechnung von Exzess- in Beladungsisothermen

Dieses Beispiel ist zur Überprüfung der Umrechnung von Exzess- in Beladungsisothermen. Dafür werden einige Werte vom oben gezeigten Umrechnungsbeispiel verwendet. Gegeben sind folgende Anfangsinformationen:

$$\begin{array}{llll}
 C_1^{0,L} = 1 \text{ mol/l} & C_1^{LP} = 0,8 \text{ mol/l} & C_1^e = -0,3333 & \frac{1-\varepsilon_t}{\varepsilon_t} = 1 \\
 C_2^{0,L} = 1 \text{ mol/l} & C_2^{LP} = 0,6 \text{ mol/l} & C_2^e = 0 & \varepsilon_t = 0,5 \\
 C_3^{0,L} = 1 \text{ mol/l} & C_3^{LP} = 0,4 \text{ mol/l} & C_3^e = 0,3333 & V = 1 \text{ l}
 \end{array} \quad (2.78)$$

Es gilt ausserdem:

$$\begin{array}{lll}
 K_{11} = 1 & K_{21} = 1/K_{12} & K_{31} = 1/K_{13} \\
 K_{22} = 1 & K_{23} = K_{13}/K_{12} & K_{32} = K_{12}/K_{13} \\
 K_{33} = 1 & & 
 \end{array} \quad (2.79)$$

Die drei Unbekannten sind  $K_{12}$ ,  $K_{13}$  und  $C_3^e$ . Diese werden aus den folgenden Gleichungen berechnet:

$$\begin{aligned}
 C_1^e &= \frac{1}{V(1-\varepsilon_t) \sum_{j=1}^3 C_j^{LP}} \frac{C_1^{LP} C_2^{LP} (1-K_{12}) + C_1^{LP} C_3^{LP} (1-K_{13})}{C_1^{LP} + C_2^{LP} K_{12} + C_3^{LP} K_{13}} \\
 C_2^e &= \frac{1}{V(1-\varepsilon_t) \sum_{j=1}^3 C_j^{LP}} \frac{C_1^{LP} C_2^{LP} (1-K_{21}) + C_2^{LP} C_3^{LP} (1-K_{23})}{C_1^{LP} K_{21} + C_2^{LP} + C_3^{LP} K_{23}}
 \end{aligned} \quad (2.80)$$

Es ergeben sich folgende Werte:  $K_{12} = 1,6$  und  $K_{13} = 2,8$ . Die Werte für  $K_{12}$  und  $K_{13}$  werden weiter für die Berechnung von  $C_3^e$  mit der nachfolgenden Gleichung verwendet:

$$C_3^e = \frac{1}{V(1-\varepsilon_t) \sum_{j=1}^3 C_j^{LP}} \frac{C_1^{LP} C_3^{LP} (1-K_{31}) + C_3^{LP} C_2^{LP} (1-K_{32})}{C_1^{LP} K_{31} + C_2^{LP} K_{32} + C_3^{LP}} = 0,3333 (= -C_1^e - C_2^e) \quad (2.81)$$

Entsprechend der Bedingung in Gl. 2.15 ist eine Summation über alle Exzess-Werte Null. Somit gilt z.B. für ein 3-Komponenten System  $C_3^e = -C_2^e - C_1^e$ . Zur Überprüfung der Umrechnung werden die Werte für  $C_1^e$ ,  $C_2^e$  und  $C_3^e$  in Gl. 2.73 eingesetzt. Damit ergeben sich folgende Beladungen für die drei Komponenten:

$$q_1 = 0,6 \text{ [mol/l]}; \quad q_2 = 0,7 \text{ [mol/l]} \quad q_3 = 1,3 \text{ [mol/l]} \quad (2.82)$$

Die Werte dieser Beladungen entsprechen den oben angegebenen Anfangswerten (s. Gl. 2.77).

Die hier dargestellte Umrechnung bezieht sich für einen Gleichgewichtszustand. Diese Vorgehensweise kann auch für die Umrechnung gesamter Isothermen verwendet werden.

## 2.4 Grundlegende Informationen eines Chromatogramms

Die quantitative Beschreibung von in Trennsäulen ablaufenden chromatographischen Prozessen erfordert die Definition einiger grundlegender Parameter. Der Ablauf einer typischen Trennung wurde bereits in Abb. 2.1 für ein binäres Gemisch illustriert. Ein Chromatogramm liefert zwei grundsätzlich unterschiedliche Informationen über die Trennung: die Peakfläche ist proportional zur Substanzmenge und gibt eine quantitative Information; die Verweilzeit (Retentionszeit) liefert eine qualitative Information. Die Bewertung dieser Informationen setzt Kenntnisse zur verwendeten Kombination an stationären und mobilen Phasen sowie des Elutionsverhaltens der reinen Stoffe voraus.

In Abb. 2.7 ist ein Chromatogramm von drei Substanzen dargestellt. Als Totzeit,  $t_0$ , wird die Retentionszeit einer Komponente, die in keinerlei Wechselwirkungen mit der stationären Phase tritt, bezeichnet. Die Retentionszeit einer Komponente  $i$ ,  $t_{R,i}$ , ist die Zeitdifferenz zwischen dem Zeitpunkt des Säuleneintritts bis zum Durchbruch am Säulenausgang. Bei symmetrischen Peaks liegt diese Zeit beim Peakmaximum. Zwei oder mehrere verschiedene Stoffe werden voneinander getrennt, wenn ihre Retentionszeiten unterschiedlich sind.

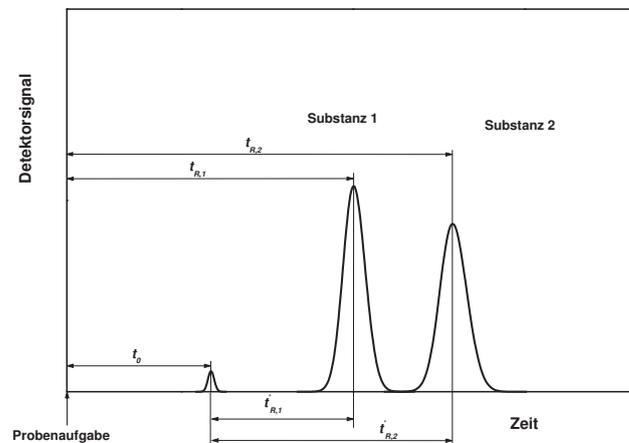


Abbildung 2.7: Das Chromatogramm und seine Kenngrößen.

Die Netto-Retentionszeit,  $t'_{R,i}$ , ergibt sich nach Abzug der Totzeit,  $t_0$  [Naum97].

$$t'_{R,i} = t_{R,i} - t_0 \quad i = 1..N \quad (2.83)$$

In vielen Fällen wird zur Bewertung der Analysebedingungen der Kapazitätsfaktor,  $k'_i$ , verwendet.

$$k'_i = \frac{t_{R,i} - t_0}{t_0} = FK_{H,i} \quad i = 1..N \quad (2.84)$$

Der Kapazitätsfaktor ist unabhängig von der Säulenlänge und von der Fließgeschwindigkeit des Lösungsmittels. Er stellt eine auf das Säulentotvolumen normierte Nettoretentionszeit dar.

Häufig wird zur Bewertung der Trennleistung die Selektivität (Trennfaktor),  $\alpha_S$ , eines chromatographischen Systems verwendet. Man bezeichnet sie als das Verhältnis der Kapazitätsfaktoren der stärker ( $k'_2$ ) und der schwächer ( $k'_1$ ) adsorbierbaren Substanz.

$$\alpha_S = \frac{k'_2}{k'_1}, \quad (k'_2 > k'_1) \quad (2.85)$$

Ist  $\alpha_S = 1$ , so werden zwei Komponenten nicht getrennt.

Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung chromatographischer Trennungen ist die Zahl der theoretischen Böden,  $N_z$ . Die Bodenzahl ist ein Mass für peakverbreitende Effekte. Ursache sind hydrodynamische und kinetische Effekte, wie die axiale Dispersion und die Kinetik des Stoffübergangs [Ruthv84]. Je höher die Bodenzahl, desto geringer ist der Einfluss dieser Effekte auf die Trennung. Die Bestimmung der Bodenzahl,  $N_z$ , erfolgt durch Auswertung von experimentelle Elutionsprofile geringer Probenmengen. Zur Berechnung sind der zeitliche Mittelwert,  $\mu_t$ , (1. Absolutes Moment) und die Varianz,  $\sigma_t^2$ , (2. Zentrales Moment) für das Elutionsprofil am Säulenausgang zu bestimmen [Ruthv84].

$$\mu_t = \frac{\int_0^t tC(t)dt}{\int_0^t C(t)dt} \quad (2.86)$$

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^t (t - \mu_t)^2 C(t)dt}{\int_0^t C(t)dt} \quad (2.87)$$

Für einen gaußförmigen Peak kann zur Berechnung der Bodenzahl die Retentionszeit des Peakmaximums,  $t_R$ , und die Peakbreite auf halber Höhe,  $w_{1/2}$ , (Abb. 2.8) verwendet werden [Mey99].

$$N_z = \frac{\mu_t^2}{\sigma_t^2} = 5.54 \cdot \left( \frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2 \quad (2.88)$$

In der Flüssigchromatographie sind die axialen Mischungseffekte gegenüber der molekularen Diffusion dominierend. In erster Näherung kann für alle Komponenten die gleiche Bodenzahl angenommen werden.

Aus der Anzahl der Böden und der Länge der Säule,  $L$ , ergibt sich die Höhe eines theoretischen Bodens, *HETP* (high equivalent to a theoretical plate). Sie stellt ein Mass für die Effektivität einer Säule dar.

$$HETP = \frac{L}{N_z} \quad (2.89)$$

Der Zusammenhang zwischen der Höhe eines theoretischen Bodens, *HETP*, und der linearen Fließgeschwindigkeit der flüssigen Phase,  $u$ , kann häufig durch die Van-Deemter-

Gleichung beschrieben werden [Ruthv84].

$$HETP = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (2.90)$$

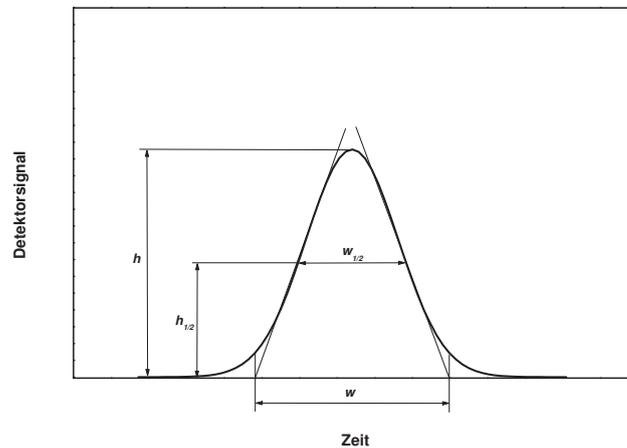


Abbildung 2.8: Idealer Gauß-Peak.

Die Parameter  $A$ ,  $B$  und  $C$  berücksichtigen die verschiedenen peakverbreitenden Effekte. Der Parameter  $A$  charakterisiert die Packungsgüte der Säule. Der Parameter  $B$  berücksichtigt die molekulare Diffusion und der Parameter  $C$  bewertet die Stofftransportwiderstände. Für die lineare Fließgeschwindigkeit gilt:

$$u = \frac{4\dot{V}}{\varepsilon\pi D^2} \quad (2.91)$$

Nach diesen grundlegenden Begriffserklärungen wird im folgenden ein Überblick über verschiedener Arbeitsweisen in der Chromatographie gegeben.

### 2.4.1 Analytische Chromatographie

Die Zielstellung der analytischen bzw. linearen Chromatographie ist die Identifizierung von speziellen Komponenten und/oder die Ermittlung von Gemischzusammensetzungen. Diese Methode ist durch das Aufgeben von geringeren Stoffmengen auf die Trennsäule charakterisiert. Dadurch sind die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten in der fluiden und in der festen Phase proportional. Die Verteilungsgleichgewichte der Stoffe sind folglich mathematisch einfach zu beschreiben. Das Aufbringen von grösseren Probenmengen auf der Trennsäule verursacht dagegen in der Regel nichtlineare Verteilungsgleichgewichte, die wesentlich schwieriger zu erfassen sind. Die quantitative Beschreibung

der nichtlinearen, präparativen Chromatographie basiert auf der Definitionen der linearen Chromatographie. Diese sind bereits umfassend in der Literatur beschrieben worden [Ruthv84, Guioch94, Seid95] und werden hier kurz zusammengefasst.

Das Gesamtvolumen einer Trennsäule  $V_S$  ergibt sich aus ihren geometrischen Abmessungen d.h. Durchmesser  $D$  und Länge  $L$ :

$$V_S = \frac{\pi}{4} D^2 L \quad (2.92)$$

Die Retentionszeit einer von der festen Phase nicht adsorbierbaren Komponente wird als Totzeit  $t_0$  bezeichnet. Die Totzeit ist das Verhältnis des Volumens der flüssigen Phase in der Säule,  $V^{LP}$ , und des Volumenstroms,  $\dot{V}$ , der durch die Säule geförderten mobilen Phase.

$$t_0 = \frac{V^{LP}}{\dot{V}} \quad (2.93)$$

Für die Retentionszeit,  $t_{R,i}$ , einer Komponente  $i$ , die in Wechselwirkungen mit der stationären Phase tritt, gilt die folgende Beziehung:

$$t_{R,i} = t_0(1 + F \cdot K_{H,i}) \quad i = 1..N \quad (2.94)$$

Die Zeit  $t_{R,i}$  wird auch Bruttoretentionszeit genannt. Hierbei ist  $F$  das Phasenverhältnis (s. Gl. 2.39). Zwei oder mehrere verschiedene Stoffe werden voneinander getrennt, wenn ihre Retentionszeiten unterschiedlich sind.

## 2.4.2 Präparative Chromatographie

Zwischen der präparativen (nichtlineare) und der analytischen (lineare) Chromatographie gibt es viele Ähnlichkeiten und klare Unterschiede. Die präparative Chromatographie ist ein Aufreinigungsverfahren. Hauptziel ist es, die Zielkomponente mit möglichst hoher Ausbeute in der erforderlichen Reinheit, möglichst schnell zu gewinnen. Sie wird eingesetzt wenn einfachere Methoden, wie z.B. die Filtration oder die Kristallisation nicht anwendbar sind [Her91]. Eine Zusammenstellung der charakteristischen Dimensionen chromatographischer Trennungen gibt Tab. 2.5.

	Innendurchmesser der Säulen	Typische Säulen Größen	Produkt Mengen
Analytisch	1mm - 6mm	250mm x 4,6mm i.d.	$\mu g$
Semi-präparativ	7mm - 25mm	250 x 10mm/22,5mm i.d.	$mg$
Präparativ	25mm - 150mm	300mm x 50mm/100mm i.d.	$g$
Produktion	> 150mm	1000mm x 300mm i.d.	$kg$

Tabelle 2.5: Charakteristische Dimensionen chromatographischer Trennsäulen (HPLC).

Im Gegenteil zur linearen Chromatographie werden in der präparativen Chromatographie grössere Stoffmengen dosiert und die Trennsäulen überladet. Diese Überladung kann, verglichen mit analytischen Trennungen, entweder durch eine Erhöhung der Konzentration, durch eine Erhöhung der injizierten Volumens oder eine Kombination aus beiden Verfahren, erzielt werden (s. Abb. 2.9). Durch die erhöhte Konzentration der Komponenten verändern sich die Verteilungsgleichgewichte und damit auch die Wanderungsgeschwindigkeiten bzw. die Retentionszeiten der Substanzen. Die Adsorptionsisothermen verlassen den linearen Bereich. Die Beladungen sind in diesem Fall abhängig von der Konzentration der Substanzen im Gemisch. Die Konzentration der Komponenten in der stationären Phase beim Gleichgewicht ist nicht mehr proportional der Konzentration in der mobilen Phase. Daraus resultiert auch eine Veränderung der Form des Gaußpeaks. In vielen Fällen werden die Retentionszeiten bei zunehmender Konzentration kleiner.

Durch die Aufgabe von grösseren Probenmengen an Komponenten auf die Trennsäule ergeben sich bei der präparativen Chromatographie im Vergleich zur analytischen die folgenden essentiellen Unterschiede [Seid95]:

- 1) Durch die aufgebrauchten höheren Konzentrationen verlassen grundsätzlich die Adsorptionsisothermen den linearen Bereich. Dabei hängt die in der stationären Phase adsorbierte Menge an Komponente  $i$  von der Konzentration der weiteren Substanzen im System. Dieser Zusammenhang ist nicht mehr linear.
- 2) Die höheren Konzentrationen verursachen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten im Gemisch. Dabei ist die Konkurrenz um freie Adsorptionsplätze auf der Feststoffoberfläche von grosser Bedeutung.

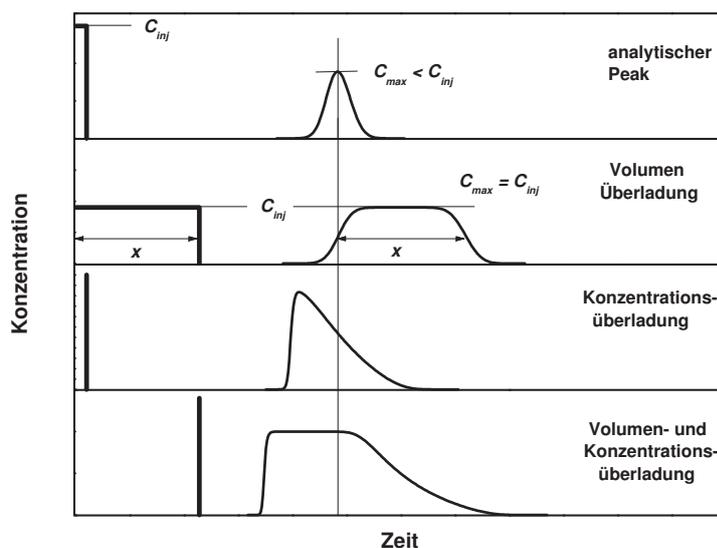


Abbildung 2.9: Überladungseffekte in der Chromatographie.

3) Die höhere Konzentrationen der Komponenten und die veränderten Verteilungsgleichgewichte bewirken eine Veränderung der Wanderungsgeschwindigkeiten bzw. der Retentionszeiten der Substanzen. Die resultierende Chromatogramme sind nicht mehr gaußförmig. Die mathematische Beschreibung des Trennprozesses ist schwieriger.

In Fall der präparativen Chromatographie gilt für die Retentionszeit der einzelnen Substanzen bei der Verwendung von Beladungsisothermen (Abschnitt 2.3.1) folgende Gleichung:

$$t_{R,i}(C^{LP}) = t_0 \left( 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{dq_i^{S,A}}{dC_i^{LP}} \right) \Big|_{C^{LP}} \quad i = 1..N - 1 \quad (2.95)$$

Diese konzentrationsabhängige Retentionszeit verarbeitet die Information über den lokalen Anstieg der Adsorptionisothermen. Sie berücksichtigt auch die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten im System und ist nach der folgenden Gleichung zu berechnen [Bl97]:

$$\frac{dq_i^{S,A}}{dC_i^{LP}} = \frac{\partial q_i^{S,A}}{\partial C_i^{LP}} + \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial q_i^{S,A}}{\partial C_j^{LP}} \frac{dC_j^{LP}}{dC_i^{LP}} \quad i = 1..N \quad (2.96)$$

Im Falle von Exzessisothermen (Abschnitt 2.3.2) können folgende Zusammenhänge geltend gemacht werden:

$$t_{R,i}(C^{LP}) = t_0 \left( 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left( \frac{\partial C_i^e}{\partial C_i^{LP}} - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial C_i^e}{\partial C_j^{LP}} \frac{dC_j^{LP}}{dC_i^{LP}} \right) \Big|_{C^{LP}} \right) \quad i = 1..N \quad (2.97)$$

wobei

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i^{S,A}}{\partial C_i^e} &= 1 \quad \text{bei } i = j \\ \frac{\partial q_i^{S,A}}{\partial C_j^e} &= -1 \quad \text{bei } i \neq j \end{aligned} \quad (2.98)$$

Diese Zusammenhänge lassen sich aus den Gleichungen 2.69 und 2.71 ableiten (s. auch Anhang F).

Heutzutage verwendet man bei präparativen chromatographischen Trennungen relativ kleine Partikel und effizient gepackte Trennsäulen. Daher überwiegen die thermodynamischen Effekte im Vergleich zu den kinetischen. Folglich ist die Kenntnis der Adsorptionisothermen die wichtigste Voraussetzung für die quantitative Modellierung chromatographischer Trennprozesse.

## 2.5 Methoden zur experimentellen Bestimmung von Adsorptionsisothermen

Zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen gelöster Substanzen wurden verschiedenen Messmethoden entwickelt. Diese lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: statische und dynamische Methoden. Im folgenden werden die Grundlagen dieser Methoden erläutert, wobei der Schwerpunkt auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verfahren der Elution bei charakteristischem Punkt (Elution by characteristic point, ECP) und Perturbationsmethode gelegt wird.

### 2.5.1 Übersicht statische Methoden

Die statischen Methoden (Batch-Methoden) beruhen auf der direkten Ermittlung von Gleichgewichtszuständen. Die Bestimmung erfolgt durch das Kontakt von einer Mischung mit bekannter Zusammensetzung mit einem Adsorbens. Nach dem Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts wird mit Hilfe von Analysen die Zusammensetzung der flüssigen Phase (Bulk-Phase) ermittelt. Häufig wird zur Auswertung statischer Methoden der Adsorptionsexzess herangezogen.

Die statischen Methoden lassen sich folgendermassen unterteilen:

- Schüttelmethode (oder Tauchmethode)

Bei dieser Methode werden die Substanzen in einem bestimmten Volumen an flüssiger Phase gelöst und mit einer bekannten Menge an Adsorbens in einem thermostatisierten Gefäss in Kontakt gebracht. Die Einstellung des Gleichgewichts kann durch Schütteln oder Rühren beschleunigt werden. Während der Versuchszeit werden Proben aus der Bulk-Phase entnommen und analysiert. Diese Methode ist die älteste und auch die einfachste aller Batch-Methoden.

- Adsorptions-Desorptions-Methode

Diese Methode verwendet eine gepackte Säule. Sie wird mit einer Bulk-Phase konstanter Konzentration so lange geflutet bis die Ausgangskonzentration der Eingangskonzentration entspricht. Anschliessend wird die gesättigte Säule mit reinem Eluent bis einer vollständiger Elution der Substanzen gespült. Der aufgefangene Austrittsstrom wird mengenmässig erfasst und analysiert.

- Kreislaufmethode oder Zirkulationsmethode

Hierbei wird eine bestimmte Menge an Adsorbens in einer Säule gepackt und mit Bulk-Phase im geschlossenen Kreislauf bis Einstellung des Gleichgewichts umgepumpt. Dabei erfolgt die Analyse der Zusammensetzung der Bulk-Phase Online. Zur Ermittlung von weiteren Isothermenpunkten wird der Kreislauf leergespült oder man dosiert eine andere Substanzmenge zu, um so die Konzentration sukzessive zu erhöhen.

Charakteristisch für alle statischen Methoden ist der hohe Zeit- und Substanzaufwand. Ein weiterer Nachteil besteht in der Bestimmung von Konzentrationsdifferenzen im Bereich geringer oder sehr hohen Konzentrationen. Weiterhin um eine Wiederverwendung der stationären Phase zu ermöglichen, soll diese gereinigt werden.

### 2.5.2 Übersicht dynamische Methoden

Die dynamischen Methoden beruhen auf der Analyse von experimentellen Konzentrations-Zeit-Verläufen, die am Ausgang einer Säule in Form von Chromatogrammen gewonnen werden [Seid95]. Dabei wird bei einer chromatographischen Säule, die sich anfänglich im Gleichgewicht befindet, eine Störung dieses Gleichgewichts durch Veränderung der Feedzusammensetzung am Säuleneingang verursacht. Durch die Auswertung des Antwortsignals dieser Störung ist es möglich die Adsorptionsisotherme zu ermitteln. Im allgemeinen werden die Messwerte für die Erstellung von Beladungsisothermen genutzt z.B. [Seid95, Bl97, Lis00]. Sie können aber auch zur direkten Ermittlung des Adsorptionsexzesses verwendet werden [Koe82].

Nach der Art und Umfang dieser Störung erfolgt die Unterscheidung der dynamischen Methoden. Sie können wie folgt unterteilt werden:

- Frontalanalyse
- Peak-Fitting-Methode
- Perturbations- oder Pulsmethode
- Elution am charakteristischen Punkt (Elution by characteristic Point, ECP).

Im folgenden werden diese Methoden kurz vorgestellt. Da die Perturbationsmethode und die ECP-Methode im Rahmen dieser Arbeit im weiteren benutzt werden, werden diese detaillierter beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der Frontalanalyse und der Peak-Fitting-Methode ist z.B. bei [Guioch94, Seid95, Lis00, Ant03] zu finden.

### Frontalanalyse (FA)

Bei der Frontalanalyse erfolgt die Ermittlung der Gleichgewichtsdaten mit Hilfe von Durchbruchkurven, gemessen für unterschiedlichen Substanzkonzentrationen. Dabei kann die Aufgabe der Substanz als eine Reihe von Injektionen grösserer Volumina (Adsorption und nachfolgende Desorption) oder nach der Stufenmethode erfolgen. Durch die Anwendung dieser Methode erhält man direkte Informationen über den Beladungsverlauf. Als Vorteil kann die Unempfindlichkeit gegenüber kinetischen Effekte bezeichnet werden. Diese Methode wird auch als eine der genauesten Methoden zur Bestimmung von Isothermen angesehen [Guioch94]. Als Nachteil gilt die Notwendigkeit der quantitativen Messung der Konzentrationsverläufe am Säulenausgang. Bei Einzelkomponenten ist dies problemlos, da das Detektorsignal proportional zur Konzentration ist. Bei Mehrkomponentengemischen sollen selektive Detektoren eingesetzt werden [Lis00]. Darüber hinaus werden grössere Substanzmengen benötigt.

### Peak-Fitting-Methode

Bei dieser Methode werden bestimmte experimentell ermittelte Chromatogramme mit simulierten Chromatogrammen verglichen. Mit Hilfe einer Zielfunktion wird eine Optimierung der thermodynamischen Parameter durchgeführt. Vorausgesetzt wird dabei die Kenntnis den Einfluss der kinetischen Parameter. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass das Adsorptionsisothermenmodell vor der Simulation gewählt werden soll. Ob das Gleichgewicht dabei gut beschrieben wird, kann erst nach der Simulation festgestellt werden. Mit den so angepassten Parameter kann dann die Beladung berechnet werden.

### 2.5.3 Perturbationsmethode

Vorgeschlagen wurde diese Methode Anfang der 60er Jahre für thermodynamische Untersuchungen in der Gaschromatographie. Die Bestimmung der Adsorptionsisothermen beruht auf die Auswertung der Retentionszeiten von kleinen Störungen in einem sich im Gleichgewicht befindlichen chromatographischen System [Bl97, Heu98, Bl99, Seid04]. Zur Ermittlung der gesamten Isotherme sollen diese Störungen auf unterschiedlichen Gleichgewichtskonzentrationsniveaus erfolgen. Abhängig von der Konzentration der injizierten Probe können diese Störungen positiv oder negativ sein. Allerdings sollen diese Injektionen klein genug sein, um die Säule im Gleichgewicht zu belassen [Bl97, Andr09]. Da bei dieser Methode nur Zeiten gemessen werden, ist eine Kalibrierung der Detektoren nicht notwendig [Seid95].

Zur Durchführung dieser Methode wird die chromatographische Säule mit reiner mobiler Phase oder mit mobiler Phase bekannter Konzentration geflutet und in einem Gleichgewichtszustand gebracht. Danach wird eine sehr stark verdünnte Probe, die die Ziel-

substanzen enthält, injiziert. Die sich ergebende Retentionszeit ( $t_R$ ) dieser Störung wird gemessen. Im Idealfall bewirkt diese Störung eine unendlich kleine Abweichung vom vorhandenen in der Säule Gleichgewicht. Nach Beendigung der Messung wird die Konzentration der mobilen Phase stufenweise erhöht und bis zur Einstellung des Gleichgewichts für das Konzentrationsniveau gehalten (Abb. 2.10). Die Flussrate der mobilen Phase in der chromatographischen Säule muss während des Experiments konstant bleiben.

Die Messung der Retentionszeit bei unbeladener Säule liefert den Anfangsanstieg der Isotherme. Die weiteren Störungen auf den Konzentrationsplateaus werden zur Bestimmung des nichtlinearen Teiles der Isothermen verwendet [Bl97].

Im Allgemeinen gelten für die Retentionszeiten Gl. 2.95 und Gl. 2.97, hier nochmal Gl. 2.95 aufgeführt:

$$t_{R,i}(C^{LP}) = t_0 \left( 1 + \frac{1 + \varepsilon_t}{\varepsilon_t} \frac{dq_i^{S,A}}{dC_i^{LP}} \Big|_{C^{LP}} \right) \quad i = 1..N \quad (2.99)$$

In Gl. 2.99 verarbeitet das totale Differential der Isotherme die notwendige Information über die Adsorptionsisotherme. Dabei gilt:

$$\frac{dq_i^{S,A}}{dC_i^{LP}} \Big|_{C^{LP}} = \sum_{j=1}^N \frac{\partial q_i^{S,A}}{\partial C_j^{LP}} \Big|_{C^{LP}} \frac{dC_j^{LP}}{dC_i^{LP}} \Big|_{C^{LP}} \quad (2.100)$$

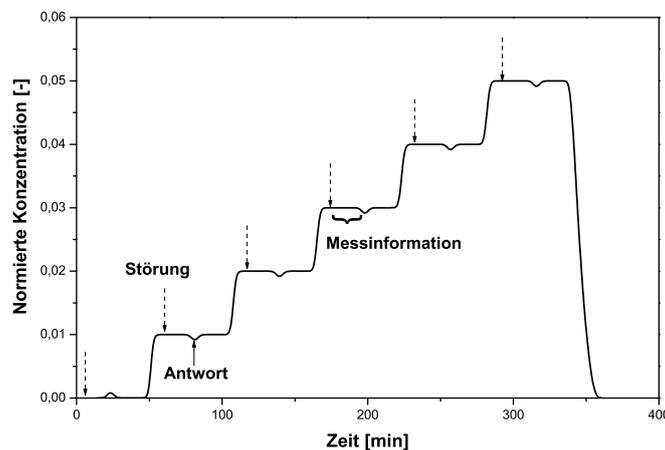


Abbildung 2.10: Prinzip der Perturbationsmethode.

Die experimentellen Retentionszeiten liefern die Information über die partiellen Ableitungen der Isothermen,  $\partial q_i^{S,A} / \partial C_i^{LP}$ . Zur weiteren Auswertung dieser Zeiten können z.B. die o.g. Langmuir-, Bi-Langmuir- und Exzess-Isothermen-Modelle herangezogen werden. Sind die Konzentrationen der Komponenten im System unterschiedlich von Null, beeinflusst die

Wanderung einer Komponente die Konzentration der anderen Komponenten. Dabei resultieren nach einer Störung genau so viele Antwortsignale, wie adsorbierte Komponenten vorhanden sind (Kohärenzbedingung) [Seid95, Bl97].

$$\frac{dq_i^{S,A}}{dC_i^{LP}} = \frac{dq_j^{S,A}}{dC_j^{LP}} \quad i, j = 1..N \quad (2.101)$$

Diese Bedingung ist die Grundlage zur Bestimmung der Parameter des verwendeten Isothermenmodells - Beladungs- oder Exzessmodell. Sie ermöglicht die Bestimmung der notwendigen Richtungsdifferentiale der Adsorptionsisothermen,  $dC_j^{LP}/dC_i^{LP}$ . Weiterhin erfolgt die Anpassung der freien Parameter eines gewählten Isothermenmodells durch den Angleich der theoretisch ermittelten an den experimentellen Retentionszeiten.

Die Berechnung der theoretischen Retentionszeiten bei mehr als eine adsorbierbare Komponente erfordert die Kenntnis der entsprechende Anzahl (größer eins) von Richtungsdifferentiale. Dabei soll bei Verwendung der Kohärenzbedingung (Gl. 2.101) bei zwei adsorbierbaren Komponenten eine quadratische Gleichung und bei drei eine Gleichung dritter Ordnung gelöst werden. Die partiellen Ableitungen sowie die Lösungen der sich ergebende Gleichungen für eine, zwei und drei adsorbierbaren Komponenten für das Multi-Langmuir-Isothermen-Modell sind im Anhang G angegeben. Als Beispiel sind im folgenden die Ableitungen im Fall von drei adsorbierbaren Komponenten zusammengefasst (s. auch Gleichungen 2.96 und 2.98):

Beladungsisothermen:

$$\begin{aligned} \frac{dq_1^{S,A}}{dC_1^{LP}} &= \frac{\partial q_1^{S,A}}{\partial C_1^{LP}} + \frac{\partial q_1^{S,A}}{\partial C_2^{LP}} \frac{dC_2^{LP}}{dC_1^{LP}} + \frac{\partial q_1^{S,A}}{\partial C_3^{LP}} \frac{dC_3^{LP}}{dC_1^{LP}} \\ \frac{dq_2^{S,A}}{dC_2^{LP}} &= \frac{\partial q_2^{S,A}}{\partial C_2^{LP}} + \frac{\partial q_2^{S,A}}{\partial C_1^{LP}} \frac{dC_1^{LP}}{dC_2^{LP}} + \frac{\partial q_2^{S,A}}{\partial C_3^{LP}} \frac{dC_3^{LP}}{dC_2^{LP}} \\ \frac{dq_3^{S,A}}{dC_3^{LP}} &= \frac{\partial q_3^{S,A}}{\partial C_3^{LP}} + \frac{\partial q_3^{S,A}}{\partial C_1^{LP}} \frac{dC_1^{LP}}{dC_3^{LP}} + \frac{\partial q_3^{S,A}}{\partial C_2^{LP}} \frac{dC_2^{LP}}{dC_3^{LP}} \end{aligned} \quad (2.102)$$

Exzessisothermen:

$$\begin{aligned} \frac{dq_1^{S,A}}{dC_1^{LP}} &= \frac{\partial C_1^e}{\partial C_1^{LP}} - \frac{\partial C_1^e}{\partial C_2^{LP}} \frac{dC_2^{LP}}{dC_1^{LP}} - \frac{\partial C_1^e}{\partial C_3^{LP}} \frac{dC_3^{LP}}{dC_1^{LP}} - \frac{\partial C_1^e}{\partial C_4^{LP}} \frac{dC_4^{LP}}{dC_1^{LP}} \\ \frac{dq_2^{S,A}}{dC_2^{LP}} &= \frac{\partial C_2^e}{\partial C_2^{LP}} - \frac{\partial C_2^e}{\partial C_1^{LP}} \frac{dC_1^{LP}}{dC_2^{LP}} - \frac{\partial C_2^e}{\partial C_3^{LP}} \frac{dC_3^{LP}}{dC_2^{LP}} - \frac{\partial C_2^e}{\partial C_4^{LP}} \frac{dC_4^{LP}}{dC_2^{LP}} \\ \frac{dq_3^{S,A}}{dC_3^{LP}} &= \frac{\partial C_3^e}{\partial C_3^{LP}} - \frac{\partial C_3^e}{\partial C_1^{LP}} \frac{dC_1^{LP}}{dC_3^{LP}} - \frac{\partial C_3^e}{\partial C_2^{LP}} \frac{dC_2^{LP}}{dC_3^{LP}} - \frac{\partial C_3^e}{\partial C_4^{LP}} \frac{dC_4^{LP}}{dC_3^{LP}} \end{aligned} \quad (2.103)$$

### 2.5.4 Elution am charakteristischen Punkt

Mit dieser Methode werden Elutionsprofile aufgenommen für Einzelstoffe ausgewertet. Die Grundlage dieser von Cremer und Huber [Crem61] zum ersten mal angewandten und als Elution by Characteristic Point (ECP) bezeichneten Methode ist die Gleichgewichtstheorie (Abschnitt 2.6.2), die alle kinetischen Peakverbreiterungseffekte vernachlässigt. Dies beschränkt die Anwendbarkeit der ECP-Methode auf sehr effizienter Trennsäulen mit hoher Bodenzahl [Hong94, Seid04]. Eine andere Voraussetzung zur Anwendung ist die Kalibrierung des Detektors.

Die Isothermenbestimmung bei der ECP Methode erfolgt durch Auswertung der dispersen Front des eluierenden Peaks. Beim Vorliegen einer Langmuir-Isotherme hat der überladene Peak eine kompressive Adsorptionsfront und eine disperse Desorptionsfront. Die Gleichgewichtstheorie liefert im nichtlinearen Fall für die Retentionszeit Gl. 2.95, hier nochmal aufgeführt:

$$t_R(C^{LP}) = t_0 \left( 1 + F \frac{dq^{S,A}}{dC^{LP}} \Big|_{C^{LP}} \right) \quad (2.104)$$

Somit ist die Retentionszeit einer bestimmten Konzentration vom lokalen Isothermenanstieg  $dq^{S,A}/dC^{LP}$  abhängig. Bei der Auswertung von Desorptionsfronten muss noch die Injektionszeit der Probe  $t_{inj}$  berücksichtigt werden (Gl. 2.105).

$$t_R(C^{LP}) = t_{inj} + t_0 \left( 1 + F \frac{dq^{S,A}}{dC^{LP}} \Big|_{C^{LP}} \right) \quad (2.105)$$

Gleichung 2.106 stellt den funktionalen Zusammenhang der Isothermenableitung von der gemessenen Retentionszeiten dar:

$$\frac{dq^{S,A}}{dC^{LP}} \Big|_{C^{LP}} = \frac{t_R(C^{LP}) - t_0 - t_{inj}}{F t_0} \quad (2.106)$$

Mit Hilfe numerischer Integration kann man die Beladung für die jeweilige Konzentration ermitteln.

$$q^{S,A}(C^{LP}) = \int_0^{C^{LP}} \frac{dq^{S,A}}{dC^{LP}} dC^{LP} = \int_0^{C^{LP}} \frac{t_R(C^{LP}) - t_0 - t_{inj}}{F t_0} dC^{LP} \quad (2.107)$$

Im Idealfall kann die Isotherme aus einem einzigen Peakprofil bestimmt werden. Bei der praktischen Anwendung liefern die Bereiche nahe am Peakmaximum und am Peakende selbst bei hoher Bodenzahlen Fehler. In Abb. 2.11 ist deshalb durch senkrechte Markierungen der Bereich angegeben, der für die Verwendung dieser Methode angemessen ist [B197]. In der Regel liegt dieser Bereich 15% vom Maximum und vom Ende des Peaks.

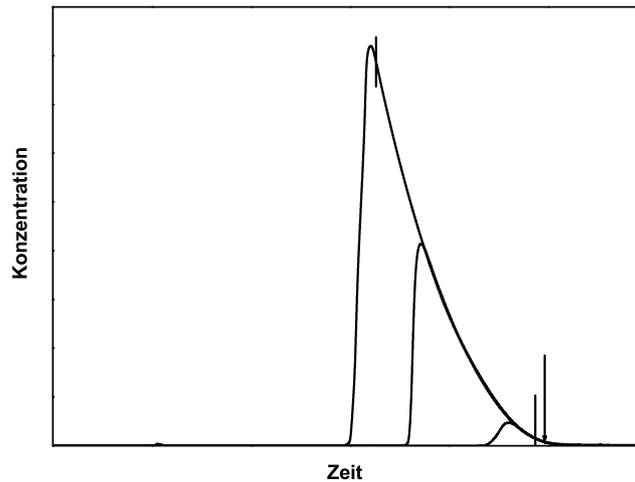


Abbildung 2.11: Konzentrationsprofile einer Überladungsreihe: der Pfeil zeigt die Lage des analytischen Peaks, die senkrechten Linien markieren den Bereich der typischerweise für die Verwendung dieser Methode herangezogen wird.

## 2.6 Modellierung des chromatographischen Festbettes

Die quantitative Analyse von in chromatographischen Festbetten ablaufenden Prozesse erfordert die Formulierung von Modellen zur deren Beschreibung. Diese basieren auf Material-, Energie- und Impulsbilanzen der verschiedenen Phasen sowie auf zusätzlichen Ansätzen bezüglich den Stoffeigenschaften, den Austauschströmen zwischen den Phasen und der Phasengleichgewichte [Steph88]. Auf Grund der spezifischen Eigenschaften der Prozessen werden diese Modellen häufig vereinfacht. Für chromatographische Trennprozesse sind in der Literatur unterschiedlichen Strategien beschrieben [West84, Guioch94, Seid95]. Im Allgemeinen können diese Modelle in Gleichgewichts-, Zellen- und kinetische Modelle unterteilt werden. Neben den modellspezifischen Annahmen wird vorausgesetzt:

- homogen gepackte Säulen
- vernachlässigbar kleine radiale Konzentrationsgradienten
- Isothermie
- konstante Fluidgeschwindigkeiten und Fluidichten
- keine chemische Reaktionen laufen ab.

Hier wird zunächst ein kurzer Überblick über einige der verfügbaren Modelle gegeben. Weiterhin wird näher auf das in dieser Arbeit verwendete Modell eingegangen.

### 2.6.1 Massenbilanz einer chromatographischer Säule

Die Massenbilanz einer chromatographischen Säule wurde zuerst von Wicke und später von Wilson und de Vault analysiert [Guioch94].

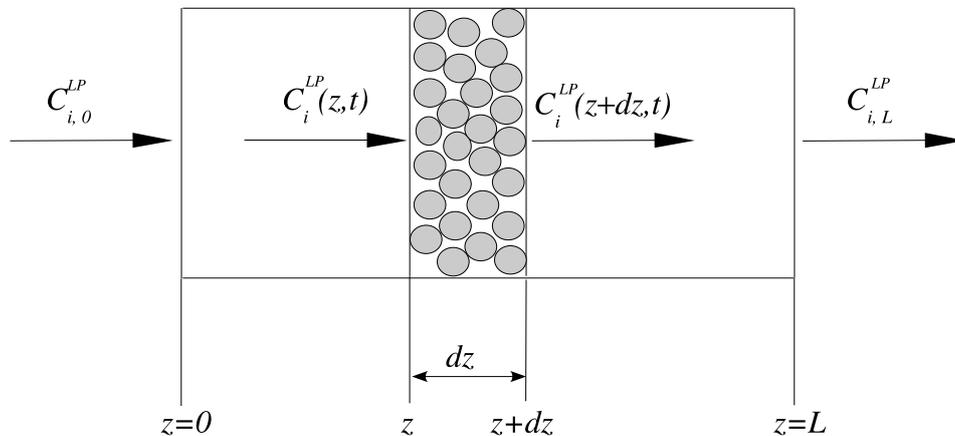


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines infinitesimalen Volumenelements der chromatographischen Säule.

Die grundlegende Bilanzgleichung für die Komponente  $i$  für ein infinitesimales Volumenelement (Abb. 2.12) kann wie folgt formuliert werden [Rhee86]:

$$\left( \dot{V} C_i^{LP} \varepsilon_{fl} A \right)_{z,t} - \left( \dot{V} C_i^{LP} \varepsilon_{fl} A \right)_{z+dz,t} = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [C_i^{LP} \varepsilon_{fl} A dz + q_i (1 - \varepsilon_{fl}) A dz] \right\}_{\bar{z},t} \quad (2.108)$$

Dabei repräsentiert die linke Seite der Anteil flüssiger Phase am Eingang und Ausgang des Volumenelements und die rechte Seite die im betrachteten Element in beiden Phasen akkumulierte Stoffmenge.

Diese einfache Massenbilanz ist die Basis für die nachfolgend kurz dargestellten Modelle.

### 2.6.2 Gleichgewichtsmodell

Das Gleichgewichtsmodell wurde schon in den 40er Jahre entwickelt und seitdem mehrfach detailliert in der Literatur beschrieben [Katt92, Bl97, Boeck97, Guioch94, Guioch03]. Dem Modell liegen die folgenden Annahmen zugrunde:

- vernachlässigbare kinetische Stofftransportwiderstände und Rückvermischungseffekte
- vorliegendes Gleichgewicht zwischen der mobilen und stationären Phase an jeder Stelle und zu jedem Zeitpunkt in der Säule.

Unter diese Annahmen lässt sich aus Gl. 2.108 die folgende Stoffbilanz für die Komponente

$i$  beim Vorliegen einer Beladungsisotherme formulieren:

$$\frac{\partial C_i^{LP}}{\partial t} + F \frac{\partial q_i^{S,A}(C_1^{LP}, C_2^{LP}, \dots, C_N^{LP})}{\partial t} + u \frac{\partial C_i^{LP}}{\partial z} = 0 \quad i = 1..N \quad (2.109)$$

Die Terme dieser Stoffbilanz erfassen die Akkumulation sowohl in der mobilen als auch in der stationären Phase sowie die Konvektion. Dabei ist  $C_i^{LP}$  die Konzentration in der mobilen Phase,  $q_i^{S,A}$  die Beladung der Komponente  $i$  auf dem Feststoff,  $t$  die Zeitkoordinate,  $z$  die Ortskoordinate,  $F$  das Phasenverhältnis (vgl. Abschnitt 2.2.3) und  $u$  die lineare Geschwindigkeit der mobilen Phase. Zur Lösung dieser Gleichung werden Anfangs- und Randbedingungen benötigt.

Schreibt man Gl. 2.109 in die Form:

$$\frac{\partial C_i^{LP}}{\partial t} + \frac{u}{1 + F \frac{dq_i^{S,A}}{dC_i^{LP}}} \frac{\partial C_i^{LP}}{\partial z} = 0 \quad i = 1..N \quad (2.110)$$

lässt sich folgender Ausdruck für die konzentrationsabhängige lineare Geschwindigkeit einer Komponente  $i$  ableiten:

$$u_{C_i}(C_i^{LP}) = \frac{u}{1 + F \frac{dq_i^{S,A}}{dC_i^{LP}}} \quad i = 1..N \quad (2.111)$$

Durch eine Umrechnung der Wanderungsgeschwindigkeit in die entsprechenden Verweilzeiten ergeben sich die Gleichungen 2.95 und 2.97 für die Retentionszeiten.

Die in diesem Modell getroffenen Annahmen führen zu seiner beschränkten Anwendbarkeit (nur für Säulen mit unendlicher Effizienz).

### 2.6.3 Zellenmodelle

Die Prozesse in einem chromatographischen Festbett können auch durch klassische Zellenmodelle beschrieben werden. Die Zellenmodelle unterteilen die Trennsäule in eine diskrete Anzahl von gleichartigen Zellen. Dabei ist in jeder Zelle das Gleichgewicht zwischen stationärer und mobiler Phase eingestellt. Die Zellenmodelle lassen sich in zwei Arten unterteilen. Die eine Art von Modellen basiert auf einer Reihenschaltung von kontinuierlich durchströmten und vermischten Zellen und entspricht damit dem aus der Reaktionstechnik bekannten Modell der Rührkesselkaskade [Seid95]. Das zweite Modell nach Craig [Craig44] basiert auf den Annahme einer diskreten Aufenthaltszeit der Probe und der mobilen Phase in jeder Zelle, gefolgt von Austauschschritten. Im folgenden wird dieses Modell ausführlicher vorgestellt.

### Rührkesselkaskade

Dieses Modell verwendet die aus der Reaktionstechnik bekannten Gleichungen zur Beschreibung der Verweilzeiten in einer Rührkesselkaskade [West84]. Die Säule wird in gleich grosse Zellen,  $N_z$ , unterteilt. Diese werden kontinuierlich durchströmt. Es wird eine vollständige Vermischung angenommen. Weiterhin wird angenommen, dass sich die gesamte dosierte Substanzmenge,  $m_{inj}$ , am Anfang der Säule in der ersten Zelle befindet. Somit gilt für die erste Zelle zu Beginn des Prozesses:

$$C_{i,1}^{LP}(t=0) = C_i^{inj} \quad i = 1..N \quad (2.112)$$

In allen weiteren Zellen befindet sich anfänglich nur Lösungsmittel ( $C_{2..N_z}^{LP}(t=0) = 0$ ). Die notwendige Bilanzgleichung zur Beschreibung des örtlichen und zeitlichen Verlaufes der Konzentration für die  $N_z - 1$  Zellen einer chromatographischen Säule kann folgendermassen formuliert werden:

$$\frac{dC_{i,k}^{LP}}{dt} + F \frac{dq_{i,k}^{S,A}}{dt} = \frac{N_z}{t_0} (C_{i,k-1}^{LP} - C_{i,k}^{LP}) \quad i = 1..N \quad k = 2..N_z \quad (2.113)$$

Für das Volumen einer Zelle  $V_k$  gilt:

$$V_k = \frac{V_S}{N_z} \quad (2.114)$$

Unter Verwendung der Gl. 2.114 und 2.93 ergibt sich für Gl. 2.113:

$$\frac{dC_{i,k}^{LP}}{dt} + F \frac{dq_{i,k}^{S,A}}{dt} = \frac{\dot{V}}{\varepsilon_t V_k} (C_{i,k-1}^{LP} - C_{i,k}^{LP}) \quad i = 1..N \quad k = 2..N_z \quad (2.115)$$

Durch die Annahme, dass in jeder Zelle das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt ist, sind diese Gleichungen durch die Gemischisothermen gekoppelt. Es gilt:

$$\left. \frac{dq_{i,k}^{S,A}}{dt} \right|_{CLP} = \sum_{j=1}^N \left. \frac{\partial q_{i,k}^{S,A}}{\partial C_{j,k}^{LP}} \right|_{CLP} \left. \frac{dC_{j,k}^{LP}}{dt} \right|_{CLP} \quad i, j = 1..N \quad k = 2..N_z \quad (2.116)$$

Unter Berücksichtigung der Gl. 2.116 folgt für die Bilanzgleichung:

$$\frac{dC_{i,k}^{LP}}{dt} + F \sum_{j=1}^N \frac{dq_{i,k}^{S,A}}{dC_{j,k}^{LP}} \frac{dC_{j,k}^{LP}}{dt} = \frac{\dot{V}}{\varepsilon_t V_k} (C_{i,k-1}^{LP} - C_{i,k}^{LP}) \quad i = 1..N \quad k = 2..N_z \quad (2.117)$$

Die Bilanzgleichungen können wegen der nichtlinearen Gleichgewichtsbeziehungen nur numerisch gelöst werden (s. Kapitel 3.2).

## Craig-Modell

Das Craig-Modell beruht ebenfalls auf der Annahme, dass die Trennsäule in  $N_z$  Gleichgewichtszellen unterteilt ist. In Abb. 2.13 ist das Modell schematisch dargestellt.

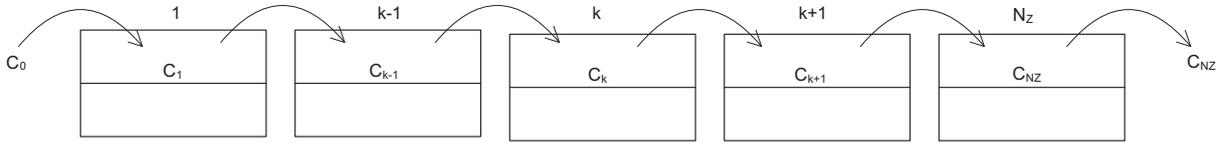


Abbildung 2.13: Prinzip des Craig-Modells.

In jeder Zelle befindet sich ein Volumenanteil  $\varepsilon_t$  an flüssiger Phase und ein Volumenanteil  $(1 - \varepsilon_t)$  an stationärer Phase. Weiterhin wird angenommen, dass sich die gesamte dosierte Substanzmenge,  $m_{inj}$ , am Anfang in der ersten Zelle befindet. Aufgrund der obigen Definition kann, im Analogie zu Gl. 2.112, die sich in dieser Zelle zu Beginn des Prozesses einstellende Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigphase ausgedrückt werden:

$$C_{i,1}^{LP}(t=0) = C_i^{inj} \quad i = 1..N \quad (2.118)$$

In allen weiteren Zellen befindet sich anfänglich nur Lösungsmittel ( $C_{2..N_z}^{LP}(t=0) = 0$ ). Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wird die mobile Phase aus der ersten in die nächste Zelle transportiert und durch Lösungsmittel ersetzt. Der sich in der flüssigen Phase befindliche Substanzanteil wird weiter mitgenommen und der adsorbierte Anteil verbleibt in der ersten Zelle. Durch ständige Wiederholung dieser Austauschschritte bewegt sich die mobile Phase von Zelle zu Zelle und die Substanz wird durch die Säule transportiert [Mihl98]. Für eine Zelle mit Volumen  $V_k$  ( $V_k = V_S/N_z$ ) kann für den Austauschschritt  $l$  folgende Massenbilanz aufgestellt werden:

$$m_{ges,k}^l = m_{fl,k}^l + m_{fest,k}^l = \varepsilon V_k C_k^{LP,l} + (1 - \varepsilon) V_k q_k^{S,A,l}(C_k^{LP,l}) \quad k = 1..N_z \quad (2.119)$$

Durch den Weitertransport ergibt sich eine neue Massenbilanz in der Zelle  $k$  für den Schritt  $l + 1$ .

$$m_{ges,k}^{l+1} = m_{ges,k}^l + \varepsilon V_k C_{k-1}^{LP,l} + (1 - \varepsilon) V_k q_k^{S,A,l}(C_k^{LP,l}) \quad k = 1..N_z \quad (2.120)$$

Diese neue Gesamtmenge verteilt sich wieder zwischen der flüssigen und der stationären Phase bis das neue Gleichgewicht erreicht ist. Es gilt dann die folgende Gleichung:

$$m_{ges,k}^{l+1} = \varepsilon V_k C_k^{LP,l+1} + (1 - \varepsilon) V_k q_k^{S,A,l+1}(C_k^{LP,l+1}) \quad k = 1..N_z \quad (2.121)$$

Dabei ist  $C_k^{LP,l+1}$  die neue Gleichgewichtskonzentration, die sich im Schritt  $l + 1$  eingestellt hat.

Durch Kombination der Gleichungen (2.119), (2.120), (2.121) und nach Dividieren durch  $\varepsilon V_k$  ergibt sich die folgende Bilanz für die Zelle  $k$ :

$$C_k^{LP,l+1} - C_{k-1}^{LP,l} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left( q_k^{S,A,l+1}(C_k^{LP,l+1}) - q_k^{S,A,l}(C_k^{LP,l}) \right) = 0 \quad k = 1..N_z \quad (2.122)$$

Zur Berechnung der neuen Konzentrationen  $C_k^{LP,l+1}$  muss man  $C_{k-1}^{LP,l}$ ,  $C_k^{LP,l}$ ,  $\varepsilon$  und die Adsorptionsisotherme  $q^{S,A}(C^{LP})$  kennen. Für nichtlineare Isothermen ist in der Regel eine iterative Lösung erforderlich. Für die Anwendung des Modells verbleibt die Angleichung der Austauschschritte an den Volumenstrom der mobilen Phase  $\dot{V}$ . Um sicher zu stellen, dass die am Säuleneingang aufgebrauchte Menge an nicht verzögerten Lösungsmittel nach Verstreichen der Totzeit  $t_0$  am Säuleneende ist bzw. am Ausgang der  $N$ -ten Zelle ankommt, soll gelten:

$$\Delta t N = t_0 = \frac{\varepsilon_t V_S}{\dot{V}} \quad \text{bzw.} \quad \Delta t = \frac{t_0}{N}; \quad t_{inj} = \frac{V_{inj}}{\dot{V}} \quad (2.123)$$

Mit der Zeitschrittweite,  $\Delta t$ , zwischen zwei Austauschschritten ist es möglich die Bilanzgleichung für alle Zellen des Craig-Modells zu lösen. Um die Berechnung zu initialisieren, sollen die Anfangsbedingungen ( $l = 1$ ) für die Zellen definiert werden. Geht man von einer nicht vorbeladenen Säule aus, gilt:

$$C_{i,k}^{LP,0} = 0, \quad q_{i,k}^{S,A} = 0 \quad i = 1..N \quad k = 1..N_z \quad (2.124)$$

Die Aufgabe der Probe am Säuleneingang ( $k = 0$ ) wird mit folgender Funktion beschrieben:

$$C_0^{LP,l} = \begin{cases} C_{inj} & l\Delta t \leq t \\ 0 & l\Delta t > t \end{cases} \quad (2.125)$$

Diese Gleichung beschreibt, dass am Säuleneingang während der Injektionszeit,  $t_{inj}$ , die Dosierkonzentration,  $C_{inj}$ , vorliegt. Danach wird reines Lösungsmittel zugeführt. Grundvoraussetzung für die Lösung der Bilanzgleichungen ist die Kenntnis der Adsorptionsisothermen.

## 2.7 Modellierung der Gradientenchromatographie

Die quantitative Beschreibung der Chromatographie unter Gradientenbedingungen erfordert die Einführung der entsprechenden Modelle. Die Anwendung von Gradienten ist mit der Veränderung der Betriebsparameter während der Trennung verbunden. Da diese Arbeit im Bereich der Flüssigchromatographie ist, werden im weiteren nur Lösungsmittelgradienten betrachtet. Die experimentelle Realisierung dieser erfolgt mittels Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung, d.h. Veränderung des Gehalts eines s.g. Modifiers. Im allgemeinen kann die Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung linear, stufenweise oder nichtlinear erfolgen. Einige der möglichen Formen von Gradienten sind in Abb. 2.14 zusammengefasst.

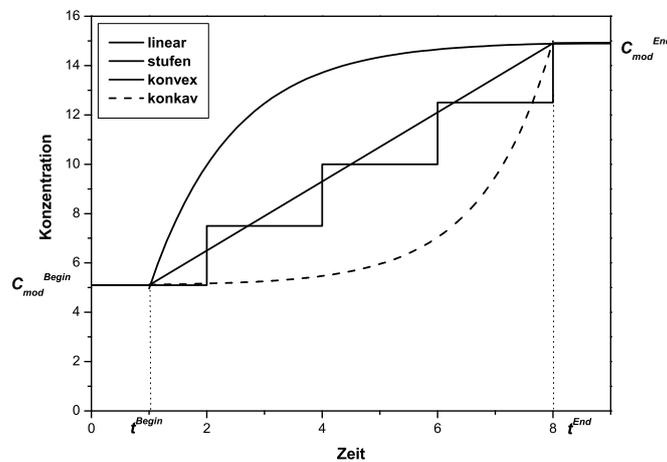


Abbildung 2.14: Mögliche Formen von Gradienten.

Die Form eines Gradienten hängt von der zeitlichen Änderung des Lösungsmittelgehalts ab. Diese kann in die Randbedingung des verwendeten Modells zur Beschreibung der chromatographischen Säule eingebaut werden. Eine flexible Funktion, die viele Gradiententypen beschreibt ist:

$$\begin{aligned}
 t \leq t_g^{Begin} & & C_{mod}(t) &= C_{mod}^{Begin} \\
 t_g^{Begin} \leq t \leq t_g^{End} & & C_{mod}(t) &= C_{mod}^{Begin} + (C_{mod}^{End} - C_{mod}^{Begin}) \left( \frac{t - t_g^{Begin}}{t_g} \right)^S \\
 t > t_g^{End} & & C_{mod}(t) &= C_{mod}^{End}
 \end{aligned} \tag{2.126}$$

Hierbei sind  $C_{mod}^{Begin}$ ,  $C_{mod}^{End}$  die Anfangs- und Endkonzentrationen des Modifiers;  $t_g = t_g^{End} - t_g^{Begin}$  ist die Dauer des Gradienten, gegeben durch die Differenz zwischen der Zeiten am Ende,  $t_g^{End}$ , und am Anfang,  $t_g^{Begin}$ , des Gradienten. Der Parameter  $S$  dient zur Beschreibung der Form eines Gradienten. Für  $S = 1$  ist die Form des Gradienten linear, für  $S > 1$  - konkav und für  $S < 1$  - konvex [Shan05]. Im allgemeinen ist die Optimierung

der Gradientenform eine herausfordernde Aufgabe, deren Ergebnis stark von der Auswahl der Zielfunktion abhängig ist [Gal96, Jan99b, Nik05]. Die meisten bisher durchgeführten Studien beziehen sich auf die Reversed Phase-Chromatographie sowohl für lineare [Jan98a, Gr03, Gr08, Nik09], als auch für nichtlineare [Scho79, Jan99b, Shan05, Damt09] Gradienten. Bei der Normal Phase-Chromatographie spielt häufig die Adsorbierbarkeit des Modifiers eine entscheidende Rolle bei der Optimierung [Jan98b, Jan02, Piatk06].

Die Auslegung von Adsorptionsprozessen, bei denen modulierte Lösungsmittelzusammensetzungen auftreten, ist relativ kompliziert, da sich die die Triebkraft darstellenden Gleichgewichte örtlich und zeitlich verändern (Abb. 2.15).

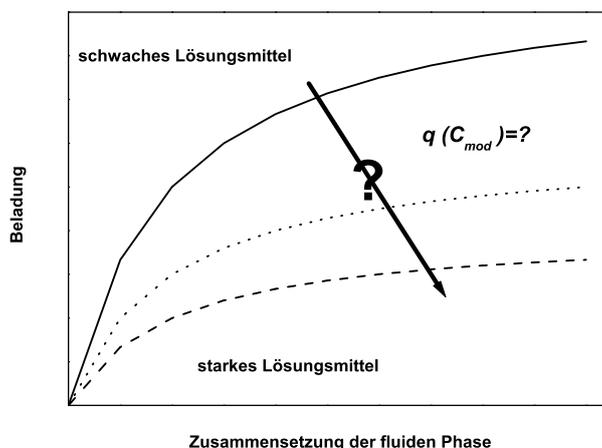


Abbildung 2.15: Einfluss eines Gradienten auf das Adsorptionsgleichgewicht.

In der Literatur sind viele Modelle zur Beschreibung der Änderung der Kapazitätsfaktoren,  $k'_i$ , (Gl. 2.84) als Funktion der Konzentration des Modifiers,  $C_{mod}$ , zu finden [Sn68, Socz69, Jan85, Gu92]. Es existieren zwei wesentliche Grundtypen von Wechselwirkungen zwischen den Modifier und den Komponenten:

- (a) der Modifier konkurriert mit den Komponenten um Adsorptionsplätze, aber beeinflusst nicht deren Kapazitätsfaktoren  $k'$ ;
- (b) der Modifier beeinflusst die Parameter der Adsorptionsisothermen bzw. der  $k'$ -Werte der Komponenten, hat aber selbst eine vernachlässigbare Adsorption an der stationären Phase.

Insbesondere für die RP-Chromatographie wurde ein Reihe von Modellen zur Beschreibung der Einfluss des Modifier entwickelt, z.B. das "linear solvent strength" (LSS) Modell, das "linear solvation energy relationship" (LSER) Modell, das "hydrophobic-substraction" Modell [Sn98, Wang02, Sn04, Bacz05, Nik09]. Hier soll nur eine kurze Zusammenfassung der am häufigsten verwendeten Modellen zu (b) gegeben werden [Gu92]:

$$\log k' = \alpha - \beta \log C_{mod} \quad (2.127)$$

$$\log k' = \alpha - \beta C_{mod} \quad (2.128)$$

$$\log(k' - \alpha) = -\beta C_{mod} \quad (2.129)$$

$$\log k' = \alpha - \beta \log C_{mod} + \gamma C_{mod} \quad (2.130)$$

$$\log k' = \alpha_0 + \alpha_1 C_{mod} + \alpha_2 C_{mod}^2 + \dots \quad (2.131)$$

$$k' = \alpha_0 + \alpha_1 C_{mod} + \alpha_2 C_{mod}^2 + \dots \quad (2.132)$$

Bei nichtlinearen Adsorptionsisothermen können die auftretenden Effekte durch den Modifier von komplexer Natur sein [Jan99a, Jan01]. Der Einfluss des Modifiers kann dabei in den Adsorptionsisothermenparameter mittels empirische Funktionen erfasst werden. Diese Funktionen können ebenfalls vom Typ der Gleichungen 2.127 bis 2.132 sein [Mel89, Gueor02, Ant03]. Dieses Vorgehen führt zu folgendem Ausdruck für das Multi-Langmuir-Isothermen-Modell:

$$q_i^{S,A} = \frac{a_i(C_{mod})C_i^{LP}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j(C_{mod})C_j^{LP}} \quad i = 1..N - 2 \quad (2.133)$$

Unter der Voraussetzung der Gültigkeit von Gl. 2.132 kann der Einfluss des Modifiers auf die Adsorptionsisothermenparameter  $a_i$  und  $b_i$  durch die Einführung der empirischen Parameter  $a_{ia}$ ,  $a_{ib}$ ,  $a_{ic}$ ,  $b_{ia}$ ,  $b_{ib}$ , und  $b_{ic}$  von Parabelfunktionen erfasst werden:

$$\begin{aligned} a_i(C_{mod}) &= a_{ic} + a_{ib}C_{mod} + a_{ia}C_{mod}^2 \\ b_i(C_{mod}) &= b_{ic} + b_{ib}C_{mod} + b_{ia}C_{mod}^2 \end{aligned} \quad i = 1..N - 2 \quad (2.134)$$

In dieser Arbeit wird später Gl. 2.134 in Kombination mit dem Multi-Langmuir-Modell, Gl. 2.133, verwendet.

Eine andere Möglichkeit zur Erfassung der Einfluss des Modifiers auf die Parameter  $a_i$  und  $b_i$  ist die Anwendung von Gl. 2.127. Dabei ergeben sich folgende Gleichungen für die empirische Parameter  $a_{i1}$ ,  $a_{i2}$ ,  $b_{i1}$  und  $b_{i2}$ :

$$a_i(C_{mod}) = (a_{i1}C_{mod})^{a_{i2}} \quad i = 1..N - 2 \quad (2.135)$$

$$b_i(C_{mod}) = (b_{i1}C_{mod})^{b_{i2}} \quad i = 1..N - 2 \quad (2.136)$$

Im manchen Fällen (z.B. bei höheren Modifier-Anteile) muss dieser Einfluss durch eigene Adsorptionsisothermen für den Modifier quantifiziert werden [Dan01]. Eine weitere Möglichkeit zur Erfassung seiner Wirkung ist dabei die Verwendung einer Kombination aus einer Isotherme für den Modifier und empirischen Parameter, die seine Wirkung auf die Adsorptionsisothermenparameter der weiteren Komponenten erfassen [Ant01].

Im allgemeinen kann der Modifier die Retentionseigenschaften der Komponenten unterschiedlich beeinflussen. Es können Abweichungen aus dem Gleichgewichtszustand auftreten (e.g. [Papp06]). Verursacht können diese konvektive Effekte durch [Sn98]: (a) nicht ausreichende Äquilibration mit der anfänglichen Lösungsmittelzusammensetzung (z.B. bei reinem Wasser) [Sn98]; (b) Entmischung des Lösungsmittels während des Gradienten; (c) langsame Konformation der Alkyl-Gruppen auf der stationären Phase infolge der Lösungsmittelzusammensetzung e.g. [Jan04]; (d) langsame Konformation der Moleküle der gelösten Substanzen infolge der Lösungsmittelzusammensetzung e.g. [Han93].

Beim Auftreten von Nichtidealitäten in der flüssigen und/oder stationären Phase können diese durch die Einführung von Aktivitätskoeffizienten erfasst werden (s. Kapitel 2.3.2). In solchen Fällen kann z.B. die RAS-Theorie (Real Adsorbed Solution) [Myer83] zur Anwendung kommen. In der Praxis sind allerdings die erforderlichen Aktivitätskoeffizienten nicht immer verfügbar und müssen experimentell bestimmt werden [Seid05].

Eine Beschreibung der Adsorptionsisothermen ist in solchen komplexen Systemen nicht ohne experimentelle Untersuchungen möglich. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Trennung eines binären Gemisches bei Verwendung eines binären Lösungsmittels bereits ein quarternäres System darstellt.

## 2.8 Numerische Lösungsmethoden

Zur Lösung des durch die Bilanzgleichung 2.117 (Rührkesselkaskadenmodell) beschriebenen Systems gewöhnlicher Differentialgleichungen stehen zwei numerische Methoden zur Verfügung. Die eine Methode verwendet klassische Verfahren zur numerischen Integration gewöhnlicher Differentialgleichungen. Dazu ist die Überführung der Gleichung 2.117 in folgende ODE-Standardform nötig [Seid95]:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, x_2, \dots, x_M, Parameter) \quad i = 1..N \quad (2.137)$$

Das erfordert nach Einsetzen der Gl. 2.117 die numerische Lösung eines linearen Gleichungssystems mit den unbekanntem zeitlichen Ableitungen der Konzentrationen der einzelnen Komponenten in der flüssigen Phase. Es ergeben sich dann  $K \cdot (N_z - 1)$  zu integrierenden gewöhnlichen Differenzialgleichungen für die Flüssigphasenkonzentration:

$$\frac{dC_{i,k}^{LP}}{dt} = f_i^k(C_{1,1}^{LP}, \dots, C_{1,N_z}^{LP}, C_{2,1}^{LP}, \dots, C_{2,N_z}^{LP}, C_{N,1}^{LP}, \dots, C_{N,N_z}^{LP}, Parameter) \quad (2.138)$$

$$i = 1..N \quad k = 1..N_z$$

Für chromatographische Probleme ist meistens die Anzahl der Zellen  $N_z$  sehr gross und der numerische Aufwand zur Lösung des Gleichungssystems 2.138 ist hoch.

Die zweite Methode zur Lösung der Gl. 2.117 beruht auf der Überführung der gewöhnlichen Ableitungen nach der Zeit in Differenzenquotienten. Die Anwendung dieser Vorgehensweise wurde bereits im Kapitel 2.6.4 dargestellt. Die Anwendung eines Lösungsmittelgradienten erfordert dabei dessen Einbeziehung in das verwendete Säulenmodell. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird zur Nachrechnung der Elutionsprofile das Craig-Modell verwendet. Das quantitative Erfassen von Gradienten wird deshalb hier genauer aufgeführt.

Unter Verwendung des Langmuir-Isothermen-Modells können die unbekannt Konzentrationen  $C_{i,k}^{LP,l+1}$  in jedem Gitterpunkt  $k$  mit Hilfe einer Iteration berechnet werden. Gl. 2.139 zeigt die verwendete, aus Gl. 2.125 in Verbindung mit Gl. 2.48 ableitbare Iterationsvorschrift zur Berechnung einer verbesserten  $(n+1)$ -ten Näherung basierend auf einer  $n$ -ten Näherung:

$$C_{n+1,i,k}^{LP,l+1} = \frac{\frac{1-\varepsilon_t}{\varepsilon_t} \left( \frac{a(C_{mod,k}^l) C_{i,k}^{LP,l}}{N} - C_{i,k-1}^{LP,l} \right)}{1 + \frac{1-\varepsilon_t}{\varepsilon_t} \left( \frac{a_i(C_{mod,k}^{l+1}) C_{i,k}^{LP,l+1}}{N} \right)} \quad (2.139)$$

$$i, j = 1..N; \quad k = 1..N_z$$

Diese Vorschrift kann problemlos für jegliche funktionale Zusammenhänge der Adsorptionsisothermenparameter von der Modifikonzentration,  $a_i(C_{mod})$  und  $b_i(C_{mod})$ , angewandt werden. Zur Initialisierung wird dabei der Wert des vorhergehenden Zeitschritts übernommen ( $C_{i,k}^{LP,l} = C_{i,k}^{LP,l+1}$ ). Die erforderlichen Randbedingungen für die Zielkomponenten werden entsprechend der Gl. 2.125 eingegeben. Die Adsorptionsisothermenparameter werden in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung berechnet. Dies kann z.B. durch Anwendung von Gl. 2.134 gemacht werden. Idealerweise gilt für die Änderung des Lösungsmittels die mit Gl. 2.126 eingeführte Randbedingung. In der chromatographischen Anlagen befinden sich normalerweise zusätzliche Verzögerungsvolumina wie Verbindungskapillaren oder Mischkammern. Bei der Anwendung von Lösungsmittelgradienten können diese Volumina zu einer späteren Einstellung der gewünschten Lösungsmittelzusammensetzung führen. Abhängig von ihrer Grösse sollten diese im mathematischen Modell erfasst werden. Je nach ihrer Geometrie kann vereinfachend das Modell eines idealen Durchflussrührkessels oder idealen Strömungsrohrs angenommen werden [Heu96]. In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Mischkammer (s. Kapitel 3.3) auf die aktuelle Lösungsmittelzusammensetzung als Zeitverschiebung,  $t_{V,2}$ , in die Formulierung der Randbedingungen für das Lösungsmittel am Säuleneingang einbezogen. Anstelle von Gl. 2.126 wurde folgende Randbedingung verwendet:

$$\begin{aligned}
 t \leq t_g^{Begin} + t_{V,2} & C_{mod}(t) = C_{mod}^{Begin} \\
 t_g^{Begin} + t_{V,2} \leq t \leq t_g^{End} & C_{mod}(t) = C_{mod}^{Begin} + (C_{mod}^{End} - C_{mod}^{Begin}) \left( \frac{t - t_g^{Begin}}{t_g} \right)^S \\
 t > t_g^{End} & C_{mod}(t) = C_{mod}^{End}
 \end{aligned} \tag{2.140}$$

Im Fall einer isokratischen Trennung erfolgen keine Veränderungen der Lösungsmittelzusammensetzung. Dementsprechend gilt für das Craig-Modell folgende Gleichung (vereinfachte Form von Gl. 2.139):

$$\begin{aligned}
 C_{n+1,i,k}^{LP,l+1} = & \frac{\frac{1-\varepsilon_t}{\varepsilon_t} \left( \frac{a_i C_{i,k}^{LP,l}}{N + \sum_{j=1} b_j C_{j,k}^{LP,l}} \right) - C_{i,k-1}^{LP,l}}{1 + \frac{1-\varepsilon_t}{\varepsilon_t} \left( \frac{a_i C_{i,k}^{LP,l+1}}{N + \sum_{j=1} b_j C_{j,k}^{LP,l+1}} \right)} \\
 & i, j = 1..N; \quad k = 1..N_z
 \end{aligned} \tag{2.141}$$

Für die Zielkomponenten gilt als Randbedingung Gl. 2.125. In diesem Fall wird keine Randbedingung für das Lösungsmittel benötigt, da seine Zusammensetzung sowie die Adsorptionsisothermenparameter während des Prozesses konstant bleiben.

# Kapitel 3

## Versuchsaufbau, Stoffsystem, Parameter

Der Vergleich zwischen Exzess und Beladungsisothermen und die Analyse der Chromatographie beim Einsatz von veränderlicher Lösungsmittelzusammensetzungen erforderten die experimentelle Aufnahme von Adsorptionisothermen sowie von Chromatogrammen unter isokratischen und Gradientenbedingungen. Dazu wurde zunächst ein Modellstoffsystem gewählt. Die verwendeten Modellsubstanzen und Versuchsapparatur werden in diesem Kapitel kurz beschrieben. Aufgeführt ist die Kalibrierung der Detektoren sowie die Bestimmung aller Säulenparameter und Totvolumina der Versuchsapparatur. Es wird das Versuchsprogramm, die zur Gewinnung der notwendigen Adsorptionisothermenparameter zur Modellierung der chromatographischen Trennung unter Gradientenbedingungen erforderlich ist, vorgestellt. Anschliessend wird eine Reihe von Experimente unter Gradientenbedingungen festgelegt. Diese sollen im weiteren zur Überprüfung der gemachten theoretischen Vorausberechnungen, festgelegt in der Zielstellung der Arbeit, dienen.

### 3.1 Chromatographisches System

Für die experimentellen Untersuchungen wurde eine kommerziell erhältliche Trennsäule YMC-Pack SIL Typ SL12S21 eingesetzt. Die Säule ist mit Normalphasen Kieselgel, sphärisch mit Partikelgrösse  $d_p = 20 \mu m$  und einer durchschnittlichen Porengrösse von 100 Angström gefüllt. Die geometrischen Abmessungen sind:  $L = 10 \text{ cm}$ ,  $d = 0,6 \text{ cm}$ . Das Volumen der Säule ist  $V_S = 2,826 \text{ cm}^3$ .

Als mobile Phase diente ein Gemisch aus n-Hexan und Ethylacetat (beide LiChrosolv, Merck, Darmstadt) in unterschiedlichen Volumenverhältnisse. In der folgenden Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Angaben zu den Lösungsmittel zusammengefasst.

	n-Hexan	Ethylacetat
Abkürzung	He	EA
Summenformel	$C_6H_{14}$	$C_4H_8O_2$
Molmasse [g/mol]	86,172	88,102
Dichte [g/ml]	0,659	0,900
Siedepunkt (1013 hPa)	69°C	77°C
Polarität $E^0(SiO_2)$ [Mey99]	0,00	0,45

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der chemisch-physikalischen Daten der Lösungsmittel, die als mobile Phase eingesetzt wurden.

Als Modellgemisch waren drei Cycloketone: Cyclopentanon, Cyclohexanon und Cycloheptanon (alle Merck, Darmstadt) ausgewählt. Sie wurden als Einzelstoffe sowie als Gemisch eingesetzt.

Die wichtigsten Angaben zu den Cycloketone und zu den verwendeten in dieser Arbeit Abkürzungen sind in der nachfolgende Tabelle 3.2 zusammengestellt.

	Cyclopentanon	Cyclohexanon	Cycloheptanon
Abkürzung	C5	C6	C7
Summenformel	$C_5H_8O$	$C_6H_{10}O$	$C_7H_{12}O$
Molmasse [g/mol]	84,120	98,15	112,17
Dichte [g/ml]	0,948	0,95	0,951

Tabelle 3.2: Zusammenstellung der Komponenten der Modellgemische.

Da die zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen eingesetzten Stoffe Flüssigkeiten und keine gelösten Stoffe sind, erwies sich als notwendig eine Überprüfung der Volumenänderung bei deren Mischung. Dafür wurden n-Hexan und Ethylacetat in verschiedenen Volumenanteile bis zum Gesamtvolumen von 500 ml gemischt. Nach dem Zusammenmischen der beiden Komponenten wurden diese für 30 min bei Zimmertemperatur gelassen. Danach wurde das Volumen der Mischung entnommen. Diese Experimente wurden für Lösungsmittelzusammensetzungen von He:EA=0,95:0,05; 0,90:10; 0,85:0,15; 0,80:0,20; 0,50:0,50 [Vol. – Ant.] durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Abb. 3.1 graphisch dargestellt.

Es wurde festgestellt, dass keine signifikante Volumenänderungen bei dem Zusammenmischen vorkommen. Diese liegen im Bereich dem Messfehler des verwendeten Messzylinders. Dementsprechend wurden für die nachfolgenden experimentellen Untersuchungen Konzentrationen in [Vol. – Ant.] (Volumen Anteile) verwendet.

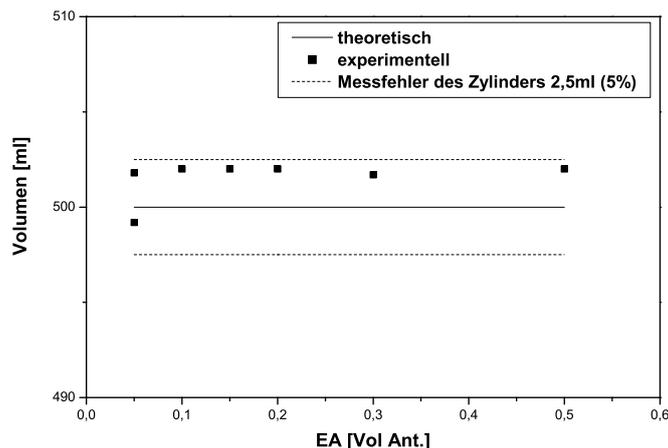


Abbildung 3.1: Experimentell bestimmten Volumenänderungen bei Mischung der Lösungsmittel.

## 3.2 Aufbau der Versuchsanlage

Die experimentellen Untersuchungen wurden mit einer analytischen HPLC-Anlage HP 1100 (Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn) durchgeführt. Die Anlage besteht aus einem Vakuumentgaser, einer quaternären Pumpe, einem automatischen Probengeber, einer Trennsäule in thermostatisierten Säulenraum und einem UV-Dioden-Array-Detektor. Die Erfassung der Messdaten erfolgte über einem PC mit der Software HP ChemStation. In der nachfolgenden Abbildung 3.2 ist die Versuchsanlage schematisch dargestellt.

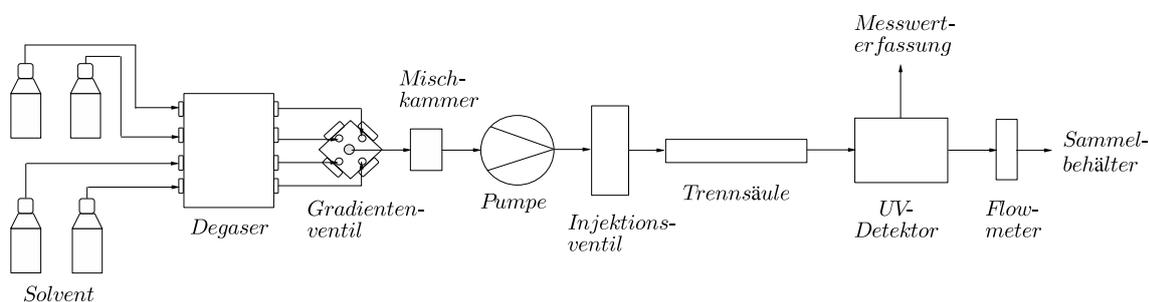


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der HP 1100 HPLC-Anlage.

Die von der Pumpe geförderte mobile Phase wird mittels einem Degaser zur Verhinderung

unerwünschter Blasenbildung entgast. Die Vierkanal-Gradientenpumpe (Arbeitsbereich 0,1-10 ml/min) besitzt ein Hochgeschwindigkeits-Proportionsventil (Gradientenventil) und einen Pumpenkanal. Das Gradientenventil sorgt für die Gradientenerzeugung durch Niederdruckmischung.

Der automatische Probengeber der Serie HP 1100 (Injektionsschleife 100  $\mu$ l) dient zur Aufnahme und zur Dosierung der Proben auf die Trennsäule.

Für die Experimente wurde eine Trennsäule YMC-Pack SIL (s. Abschnitt 3.1) verwendet. Um den Einfluss der Temperatur auszuschliessen, wurde die Säule in einem bei 25°C thermostatisierten Säulenraum eingebracht.

Die Detektion der Messergebnisse erfolgte über einen UV-Dioden-Array-Detektor (DAD, Spektralbereich 190-950nm) bei 320nm. Die zeitliche Verläufe der Ausgangssignale des UV-Dioden-Array-Detektors wurden von einem Personalcomputer mittels des Messwertfassungsprogramm HP ChemStation aufgezeichnet.

Die Kontrolle des tatsächlichen Volumenstroms erfolgte mit einem Flowmeter (Phase Sep, Phase Separations Inc., Deeside, Clwyd, UK). Alle Messungen wurden bei einem Volumenstrom von 1ml/min durchgeführt.

### 3.3 Volumina der Verzögerungsstrecken

Bei der angegebenen im Abschnitt 3.2 Versuchsanordnung befinden sich zwischen den Probengeber und den Säuleneingang sowie zwischen den Säulenausgang und den Detektor Verbindungskapillaren. Unter der Annahme einer vorliegenden Propfenströmung verursachen diese eine zeitliche Verschiebung des Detektorsignals. Für die Bestimmung dieser Verzögerung,  $V_{V,1}$ , wurde die Trennsäule durch ein totvolumenfreies Verbindungsstück ersetzt. Nach Aufgabe einer kleinen Probe wurde ihre Verzögerungszeit  $t_{V,1}$  gemessen und mit dem eingestellten Volumenstrom,  $\dot{V}$ , multipliziert.

$$V_{V,1} = t_{V,1} \dot{V} \quad (3.1)$$

Da die Gradientenerzeugung mittels Niederdruckmischung erfolgte, erreichten die Gradienten der Säuleneingang und dem Detektor mit einer Zeitverschiebung  $t_{V,2}$ . Für ihre Bestimmung wurde die Säule durch ein totvolumenfreies Verbindungsstück ersetzt. Es wurden für einen eingestellten Volumenstrom,  $\dot{V}$ , lineare Gradienten mit einer Dauer von  $t_g = (0, 5; 1; 2; 5) \text{ min}$  gefahren. Die Zeit bei halber Plateauhöhe,  $t_{V,2}^{1/2}$ , wurde bestimmt und davon die Hälfte der Gradientendauer subtrahiert [Hall02].

$$V_{V,2} = t_{V,2} \dot{V} = \left( t_{V,2}^{1/2} - \frac{t_g}{2} \right) \dot{V} \quad (3.2)$$

Alle Verzögerungsvolumina sind in der nachfolgende Tabelle 3.3 aufgeführt.

Verzögerungsvolumen	Bezeichnung	Grösse
Injektionsventil-Säuleneingang und Säulenausgang-Detektor	$V_{V,1}$	0,04ml
Gradientenventil-Säuleneingang und Säulenausgang-Detektor	$V_{V,2}$	1,02ml

Tabelle 3.3: Verzögerungsvolumina in der Versuchsanordnung.

Damit beziehen sich die in dieser Arbeit verwendeten Parameter und Berechnungen nur auf das reine Säulenvolumen, d.h. theoretisch findet die Injektion einer Probe oder die Aufprägung eines Gradienten direkt am Säuleneingang und die Detektion direkt am Säulenausgang statt.

### 3.4 Kalibrierung der Detektoren

Die quantitative Analyse der experimentell aufgenommenen Chromatogramme erfordert die Bestimmung des funktionalen Zusammenhangs zwischen der Substanzkonzentration und der Detektorantwort. Um eine ausreichende Messempfindlichkeit zu gewährleisten wird in der analytischen Chromatographie eine Wellenlänge mit möglichst hoher UV-Absorption gewählt. Dagegen bei präparativen Anwendungen ist die Konzentration der Komponenten am Säulenausgang hoch und die gewählte Wellenlänge ist im Spektralbereich mit möglichst geringer Absorption.

In dieser Arbeit wird die Kalibrierung des Detektors mit dem Ziel der Auswertung experimenteller Chromatogramme sowie deren Vergleich mit Simulationsrechnungen durchgeführt. Um den Sättigungsbereich des Detektors nicht zu erreichen und gleichzeitig einen grossen linearen Bereich zu gewährleisten, wurde eine Wellenlänge von  $\lambda = 320 \text{ nm}$  gewählt. Da viele der nachfolgenden experimentellen Untersuchungen bei unterschiedlichen oder veränderlichen Bedingungen in der mobilen Phase realisiert wurden, erfolgte die Kalibrierung für vier Lösungsmittelzusammensetzungen: He:EA=(0,95:0,05; 0,90:0,10; 0,85:0,15; 0,80:0,20; 0,70:0,30) [Vol. – Ant.]. Für die Durchführung der Experimente wurden drei Detektoren verwendet: HP1100 (1), (2) und Shimadzu. Die Kalibrierung erfolgte für alle drei Detektoren und für die entsprechende Lösungsmittelzusammensetzungen.

Zur Kalibrierung des Detektors wurden verschiedenen Kalibrierlösungen mit bekannter Konzentration der Komponenten,  $x_i^{inj}$  (in [Vol. Ant.]), verwendet. Die Injektionsvolumina  $V^{inj} = 0,02 \text{ ml}$  wurde konstant gehalten. Das spezifische injizierte auf der Säule Volumen,  $V_{kal}^{inj}$ , wurde wie folgt ermittelt:

$$V_{kal}^{inj} = x_i^{inj} V^{inj} \quad (3.3)$$

Die auf das Retentionsvolumen bezogene Kalibrierfläche,  $A^{kal}$  (in mAU\*ml), ergibt sich aus der Multiplikation der vermessenen Peakfläche,  $A^{Peak}$ , mit dem Volumenstrom,  $\dot{V}$ .

$$A_i^{kal} = \dot{V} \int_0^{\infty} S_i^{Det}(t) dt = \dot{V} A_i^{Peak} \quad (3.4)$$

Eine ausführliche graphische Zusammenfassung der experimentell ermittelten Kalibrierkurven für die drei Cycloketone sowie für alle verwendete Detektoren und Lösungsmittel ist im Anhang B zu finden.

Die Bestimmung der Kalibrierfaktoren,  $f_{kal}$ , erfolgte durch Anpassung mit einer Regressionskurve erster Ordnung (Gl. 3.5) mittels Minimierung der Fehlerquadratsummen.

$$V_{kal}^{inj} = f_{kal} A^{kal} \quad (3.5)$$

Das Vorliegen von linearen Zusammenhänge zwischen der Peakfläche,  $A^{kal}$ , und der spezifisch injizierten Volumen,  $V_{kal}^{inj}$ , entsprechend Gl. (3.5) ermöglicht die direkte Umrechnung von simulierten Konzentrations-Zeit-Verläufe in Detektorsignale [Bl97].

$$S = \frac{1}{f_{kal}} x = f_1 x \quad (3.6)$$

Die ermittelten Werte für die Kalibrierfunktionen sind im Anhang B Tab. B.1 aufgeführt.

Für die verwendeten Lösungsmittelzusammensetzungen ergeben sich verschiedene Kalibrierfaktoren. Diese weisen jedoch nur geringe Unterschiede, die innerhalb Toleranzen von 2% liegen. Dementsprechend wurden für alle Lösungsmittelzusammensetzungen und entsprechende UV-Detektoren, die in der nachfolgende Tabelle 3.4 zusammengefassten Kalibrierfaktoren, verwendet.

UV-Detektor		Kalibrierfaktor $f_{kal}$ [Vol. – Ant./mAU]	Kalibrierfaktor $f_1$ [mAU/Vol. – Ant.]
HP1100 (1)	C5	0,00197	507
	C7	0,00309	324
HP1100 (2)	C5	0,00203	492
	C6	0,00311	322
	C7	0,00210	477
Shimadzu	C5	0,00168	595
	C6	0,00309	324
	C7	0,00295	339

Tabelle 3.4: Zusammenstellung der Kalibrierfaktoren für die drei Cycloketone.

Da die Kalibrierfaktoren für die verwendeten Modellsubstanzen unterschiedlich sind, ist prinzipiell eine Umrechnung der aufgenommenen Signalprofile in Konzentrationsprofile

nur für die Einzelstoffe möglich. Die Umrechnung der theoretischen Konzentrationsprofile in Signal erfolgt mit der nachfolgende Gleichung:

$$Signal^{theor}(t) = \sum_{i=1}^N C_i^{theor}(t) f_i \quad (3.7)$$

Zur einheitlichen Darstellung der gemachten Vergleiche von experimentellen mit berechneten Chromatogrammen werden weiterhin in dieser Arbeit die theoretischen Konzentrationsprofile in Signal umgerechnet.

## 3.5 Parameter der chromatographischen Säule

### 3.5.1 Phasenverhältnisse

Die Ermittlung des Phasenverhältnisses einer Säule erfolgt über die Totzeit,  $t_0$ . Dabei werden sehr kleinen Mengen einer nicht retardierenden Substanz (z.B. eine der Komponenten des Lösungsmittels) auf der Säule aufgegeben. Die Lage des Peakmaximums bzw. Peakminimums bestimmt die absolute Totzeit,  $t_0^{abs}$ . In einigen Fällen kann die aufgegebene Störung ein Signal zuerst in negative und nachfolgend in positive Richtung bewirken. In solcher Fälle wird der Durchgang der Detektorantwort durch die Nulllinie als absolute Totzeit bezeichnet.

In dieser Arbeit wurde n-Hexan verwendet. Es wurden Probenmengen von 5 $\mu$ l, 10 $\mu$ l und 20 $\mu$ l auf der Säule bei einer mobilen Phase von He:EA=95:5 und 85:15 injiziert. Es wurde bei einem Volumenstrom von 1ml/min gearbeitet. Die gewonnene absolute Totzeit,  $t_0^{abs}$ , wurde mit dem Volumenstrom multipliziert und um das jeweilige Verzögerungsvolumen,  $V_{V,1}$ , (s. Abschnitt 3.3) verringert.

$$V^{LP} = t_0^{abs} \dot{V} - V_{V,1} \quad (3.8)$$

Das sich daraus ergebenden Volumen der flüssigen Phase,  $V^{LP}$ , der Säule ist 2,19ml bzw. die Totzeit (s.Gl. 2.93)  $t_0 = 2,19min$ .

Unter Einbeziehung der Gleichungen (2.38) und (2.39) kann man die totale Porosität und somit das Phasenverhältnis der Säule bestimmen, wobei das Volumen der Säule,  $V_S$ , wird über ihre geometrischen Abmessungen berechnet (s. Gl. 2.92). Für das benutzte Packungsmaterial beträgt die totale Porosität  $\varepsilon_t = 0,7751$ . Damit ergibt sich ein Phasenverhältnis (s. Gl.2.39) von  $F = 0,2902$ .

### 3.5.2 Bodenzahlen

Ein Mass für die Trennleistung einer Säule ist die Zahl der theoretischen Böden,  $N_z$ . Sie berücksichtigt alle kinetische Effekte in der Trennsäule, wie die auftretende Rückvermischung und Stofftransportwiderstände. Je höher die Bodenzahl ist, desto geringer ist der Einfluss der kinetischen Effekte auf die Trennung.

In dieser Arbeit wurden alle Experimente mit einem Volumenstrom von 1ml/min durchgeführt und eine Bestimmung der Abhängigkeit der Bodenzahl von der lineare Geschwindigkeit,  $u$ , erwies sich als nicht notwendig. Die experimentelle Bestimmung der Bodenzahl,  $N_z$ , erfolgte durch die Auswertung von Elutionsprofile für sehr kleine Probenmengen. Unter Berücksichtigung der analytischen Retentionszeiten der gaußförmigen Peaks und der Peakbreiten bei halber Höhe wurde mit Gleichung 2.88 die Bodenzahlen berechnet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Lösungsmittel He:EA [Vol. – Ant.]	Bodenzahl		
	C5	C6	C7
0,95:0,05	947	995	1156
0,85:0,15	1102	-	1083
0,80:0,20	1252	1364	1431

Tabelle 3.5: Zusammenstellung der Bodenzahlen für die drei Cycloketone und drei Lösungsmittelzusammensetzungen.

Die Anwendung des numerischen Verfahrens zur Lösung der auf dem Craig- Modell beruhende Stoffbilanz basiert auf der Annahme ähnlicher Bodenzahlen für alle Komponenten im System. Wie aus der Tab. 3.5 zu ersehen ist, sind alle für das Modellsystem bestimmte Bodenzahlen ähnlicher Grösse. Dementsprechend wird weiterhin für alle drei Cycloketone bei der Nachrechnung der Elutionsprofile eine Bodenzahl von 1100 verwendet.

## 3.6 Versuchsprogramm

Nach der Bestimmung der Säulen und Versuchsapparatur Parameter wurde eine Reihe von Experimenten zur Gewinnung von Daten zur Modellierung der Gradientenchromatographie durchgeführt. Es sollten Experimente zur Festlegung des Lösungsmittelkonzentrationsbereichs sowie Experimente zum Untersuchen des Trennverhaltens (Adsorptionsisothermen) der Modellsubstanzen bei verschiedene Lösungsmittelzusammensetzungen gemacht werden. Abschliessend sollten Experimente bei unterschiedlichen Gradientenbedingungen durchgeführt werden.

### 3.6.1 Auswahl der Lösungsmittelzusammensetzung

Die Durchführung der geplanten Experimente erforderte die Bestimmung des Einflusses des Lösungsmittelzusammensetzung auf die Elution der einzelnen Komponenten. Dafür wurden Elutionsprofile bei unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen aufgenommen. Die Auswertung der Trennleistung bei unterschiedlichen Bedingungen erfolgte mittels den Trennfaktor  $\alpha_{ij}$  (Gl. 2.85). Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Bewertung erfolgt im Kapitel 4.2.

### 3.6.2 Ermittlung der Adsorptionsisothermen

Die Kenntnis der Verteilungsgleichgewichte der gelösten Stoffe zwischen einer mobilen und festen Phase ist (s. Kap. 2.3) die Voraussetzung zur quantitativen Beschreibung präparativer chromatographischer Trennprozesse. Die experimentelle Bestimmung in dieser Arbeit erfolgte durch die Anwendung von zwei der dynamischen Methoden: die Perturbationsmethode und Elution am charakteristischen Punkt (Elution-By-Characteristic-Point-Methode, ECP).

#### **Perturbationsmethode**

Die Perturbationsmethode wurde für Einzelstoffe sowie für Gemische angewendet. Eine genauere Beschreibung ihrer Durchführung und Auswertung ist im Kapitel 2.5.3 zu finden. Die Messung der Adsorptionsisothermen wurde für binäre (EA/He; C7/He; C5/He), ternäre (C7/EA/He; C5/EA/He; C5/C7/He) und quarternäre (C5/C7/EA/He; C5/C6/C7/EA/He) Systeme durchgeführt.

#### **ECP-Methode**

Bei dieser Methode werden Elutionsprofile, die bei der Überladung der Trennsäule aufgenommen werden, ausgewertet. Die Anwendung und die Vorgehensweise zur Auswertung

der experimentellen Daten mit dieser Methode wurde ausführlich im Kapitel 2.5.4 beschrieben. Die gemessenen Überladungsreihen waren für Einzelstoffe und Lösungsmittelzusammensetzungen von He:EA=(0,95:0,05; 0,85:0,15; 0,80:0,20; 0,70:0,30) [Vol. – Ant.].

### 3.6.3 Experimente unter Gradientenbedingungen

Die wichtigste Voraussetzung zur Beschreibung der Chromatographie unter Gradientenbedingungen ist die Kenntnis der Verteilungsgleichgewichte der zu trennenden Substanzen. Die gewonnene mit beiden Methoden Daten zur Adsorptionsgleichgewicht sollten weiterhin auf ihre Anwendbarkeit zur quantitativen Beschreibung der Gradientenchromatographie überprüft werden. Dafür wurde abschliessend eine Reihe von Chromatogramme unter isokratischen und Gradientenbedingungen aufgenommen. Bei der Durchführung der Experimente unter Gradientenbedingungen wurde die Fließmittelstärke kontinuierlich verändert. Es wurden lineare Gradienten mit einer Dauer von  $t_g = 1; 2$  und  $5\text{min}$  gefahren. Die Zusammenmischung der Lösungsmittel erfolgte über zwei der Kanäle der Gradientenpumpe im Abb. 3.2, somit im Niederdruckbereich. Das Volumenstrom wurde konstant auf  $1\text{ml}/\text{min}$  gehalten. Die Zielkomponenten wurden im Lösungsmittel, das der Anfangsbedingungen entspricht, gelöst. Die Probenaufgabe erfolgte nach Äquilibrieren der Säule, unmittelbar am Säuleneingang. Es wurde so lange gewartet, bis alle Komponenten von der Säule eluiert wurden. Die Variation der Lösungsmittelzusammensetzung erfolgte in zwei Richtungen: von niedrige zu hohe EA-Konzentrationen und umgekehrt. Aufgenommen wurden Elutionsprofile für Einzelstoffe (C5 und C7) sowie für Gemische aus C5/C7/EA/He.

# Kapitel 4

## Ergebnisse

In diesem Kapitel erfolgt eine Zusammenfassung der experimentellen Daten. Als erstes wird der Vergleich zwischen den Beladungs- und Exzesskonzepten zur Beschreibung der Adsorption aus der flüssigen Phase am Beispiel der binären Systeme präsentiert. Weiterhin wird die experimentelle und theoretische Bewertung der mit zwei Methoden gemessenen Adsorptionsisothermen ausführlich vorgestellt. Es werden Bewertungen und Aussagen über die Anwendbarkeit dieser Methoden sowie über die mit den unterschiedlichen Beladungsmodellen bestimmten Adsorptionsisothermenparameter getroffen. Nach Anwendung der Modelle der Gradientenchromatographie erfolgt auf der Grundlage von Simulationsrechnungen für isokratische und Gradientenbedingungen eine Beurteilung der angewandten Modelle (Säulen- und Adsorptionsisothermen).

### 4.1 Auswahl des Konzepts zur Beschreibung der Gleichgewichte

Zur Bewertung der im theoretischen Teil vorgestellten Konzepte der Exzess- und Absolutgrößen zur Adsorption aus der flüssigen Phase wird in diesem Kapitel ein Vergleich zwischen beiden Konzepten gemacht. Dieser Vergleich zielt auf die Prüfung der Äquivalenz beider Konzepte ab. Anschliessend wird anhand von experimentell gewonnenen Gleichgewichtsdaten ein Konzept für die weiterführenden Untersuchungen gewählt.

#### 4.1.1 Exzess-Isothermen-Modell

Zur Bewertung der im theoretischen Teil aufgeführten Beladungs- und Exzesskonzepte zur Adsorption aus der flüssigen Phase wurden als Beispiel drei binäre Systeme (He/EA, He/C7, He/C5) gewählt. Als Exzessmodell wurde das Modell vorgestellt von [Mink73] und in der Form eingeführt mit Gl. 2.60 verwendet. Die Messung der Adsorptionsisothermen erfolgte mittels der Perturbationsmethode, vorgestellt im Kapitel 2.5.3. Die

Anwendung dieser Methode erforderte die Messung von Retentionszeiten aufgenommen auf unterschiedlichen Konzentrationsniveaus (Gleichgewichtsniveaus) der beiden Komponenten (s. Kapitel 2.5.3). Die Experimenten wurden bei einem Volumenstrom von  $1 \text{ ml/min}$  durchgeführt. Auf den unterschiedlichen Gleichgewichtsniveaus wurde reines EA mit  $V_{inj} = 2\mu\text{l}$  aufgegeben. Die bewirkten durch diese Störungen Retentionszeiten wurden gemessen. Diese sind für die drei binäre Systeme in der Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Aus diesen Zeiten wurden weiterhin die Parameter für das Langmuir- und Exzess-Isothermen-Modelle angepasst. Aus Gründen der Wiederholung wird hier keine ausführliche Darstellung der Anpassung für das Langmuir-Modell beschrieben. Die für dieses Modell angewendete Vorgehensweise ist im Kapitel 4.4 zusammengefasst. Für das Exzess-Isothermen-Modell erfolgte die Anpassung der Isothermenparameter mittels einer nichtlinearen Regression nach Marquardt. Das Ziel ist, die optimale Anpassung der experimentellen,  $t_R^{exp}$ , an der berechneten,  $t_R^{theor}$ , Retentionszeiten bzw. die Minimierung der Standardabweichung  $\sigma$  nach Gl. 4.1.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(N_{Daten} - N_{Par})} \sum_{n_D=1}^{N_{Daten}} \left( \frac{t_{R,i}^{theor} - t_{R,i}^{exp}}{t_{R,i}^{exp}} \right)^2} \quad n_D = 1..N_{Daten} \quad (4.1)$$

Die Berechnung der theoretischen Retentionszeiten für dieses Modell erfolgte

$C_{EA}$ [Vol. – Ant.]	$t_{R,EA}$ [min]
0,00	3,308
0,05	2,838
0,10	2,508
0,15	2,478
0,20	2,358
0,30	2,308
0,40	2,258
0,50	2,258
0,60	2,258
0,70	2,208
0,80	2,208
0,90	2,208
1,00	2,208

a)

$C_{C7}$ [Vol. – Ant.]	$t_{R,C7}$ [min]
0,0004	15,850
0,001	9,820
0,002	9,720
0,004	6,537
0,006	5,368
0,008	4,757
0,01	4,385
0,012	4,123
0,014	3,919
0,016	3,774
0,018	3,642
0,02	3,543

b)

$C_{C5}$ [Vol. – Ant.]	$t_{R,C5}$ [min]
0,0004	15,850
0,001	9,860
0,002	9,853
0,004	6,825
0,006	5,708
0,008	5,108
0,01	4,736
0,012	4,486
0,014	4,271
0,016	4,116
0,018	3,980
0,02	3,874

c)

Tabelle 4.1: Experimentell ermittelten Retentionszeiten für die binären Systeme: a) He/EA; b) C7/He; c) C5/He.

nach Gl. 2.99, hier nocheinmal aufgeführt:

$$t_{R,i}(C^{LP}) = t_0 \left( 1 + \frac{1 + \varepsilon_t}{\varepsilon_t} \frac{dq_i^{S,A}}{dC_i^{LP}} \Big|_{C^{LP}} \right) \quad i = 1..N \quad (4.2)$$

Bei der Anwendung des Exzess-Isothermen-Modells wurde im Anlehnung, der im Anhang G zusammengefassten Abhängigkeit der Ableitungen, folgender Zusammenhang verwendet:

$$\frac{dq_1^{S,A}}{dC_1^{LP}} = \frac{dC_1^e}{dC_1^{LP}} \quad (4.3)$$

Ausführlich sind die Anwendung der Methode, die Auswertung der experimentellen Daten und Anpassung der Parameter in den Kapiteln 2.5.3 und 4.4 beschrieben. Die angepassten für die drei binären Systeme Parameter sind in der nachfolgenden Tabelle 4.2 zusammengestellt.

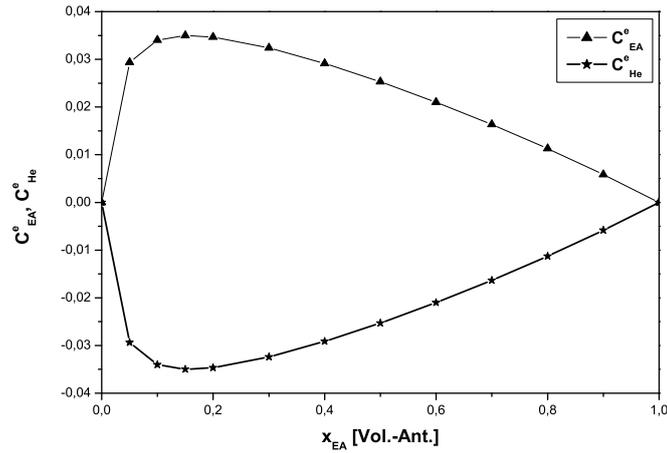
	He / EA	He / C7	He / C5
$K_{12}$ [-]	0,241	-	-
$K_{13}$ [-]	-	0,049	0,043
$m_1$	0,038	0,0115	0,014
$m_2$	0,479	-	-
$m_3$	-	0,830	0,880
Mittlere % Abweichung	1,4	7,7	8,4
Standard Abweichung, [%]	0,02	0,85	0,93

\* 1-He; 2-EA; 3-C5 oder C7

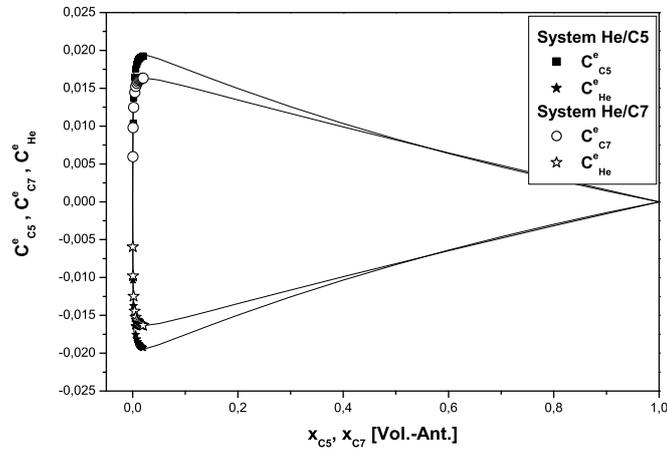
Tabelle 4.2: Parameter bestimmt für die binäre Systeme mit dem Exzess-Isothermen-Modell (Gl. 2.60).

Die Adsorptionsisotherme für das System He/EA wurde für das gesamte Konzentrationsbereich von EA 0 bis 1 [Vol. – Ant.] gemessen. Für die restlichen zwei Systemen wurden Daten für Konzentrationen von C5 und C7 bis zum 0,02 [Vol. – Ant.] aufgenommen. Die verwendeten experimentellen Retentionszeiten sind in der Tab. 4.1 zusammengefasst. Die berechneten mit den ermittelten Parameter Adsorptionsisothermen sind im Abb. 4.1 dargestellt.

Die entsprechenden Isothermen bestimmt mit dem Langmuir-Modell (Gl. 2.46) sind in der nachfolgende Abb. 4.2 dargestellt. Die Bestimmung der Parameter der Komponenten für dieses Modell erfolgte wieder mittels Auswertung der experimentellen Daten gemessen nach der Perturbationsmethode (Tab. 4.1). Die Anpassung der Adsorptionsisothermenparameter wurde in Analogie der mit dem Exzess-Isothermen-Modell verwendete Vorgehensweise durchgeführt. Da im Kapitel 4.4 eine ausführliche Darstellung der Vorgehensweise erfolgt, wird hier diese nicht weiter erläutert. Die verwendeten Parameter sind in Tab. 4.7 zusammengefasst und hier nicht nocheinmal aufgeführt.



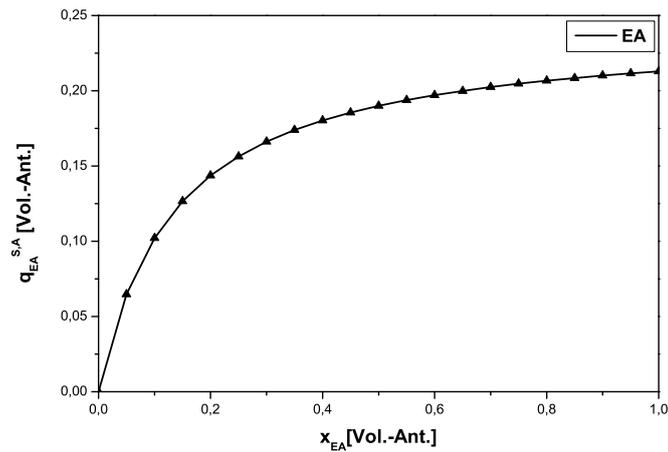
a)



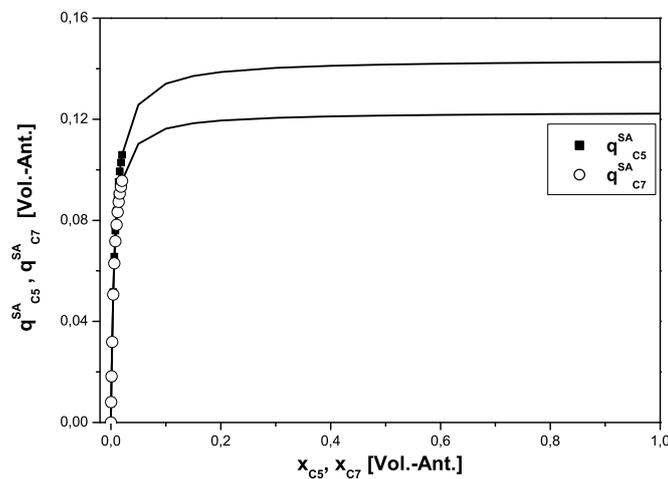
b)

Abbildung 4.1: Adsorptionsisothermen gemessen mit der Perturbationsmethode und Parameter bestimmt mit dem Exzess-Isothermen-Modell für die binären Systeme: a) für He / EA; b) He / C5 und He / C7 .

Charakteristisch für die Komponente EA und beide Typen von Isothermen ist der steile Anstieg bis zu einer Konzentration von 0,2 [Vol. – Ant.]. Für die Komponente C5 und C7 wurden die Daten nicht im gesamten Konzentrationsbereich aufgenommen. Die experimentellen Punkte und die errechnete Beladungen bzw. Werte für den Exzess sind auf die entsprechende Abbildungen markiert. Charakteristisch für beide Typen von Isothermen ist der sehr steile Anstieg. Die Beladungsisothermen für die Cycloketone weisen eine nahezu rechteckigen Form auf, was einer sehr schnellen Sättigung der stationären Phase entspricht. Bei den Exzessisothermen ist dies durch die ausgeprägten Dreieckform der Isothermen zu erkennen. Diese deutet auf eine starke “Affinität” der stationären Phase gegenüber der Komponenten C5 und C7 auf. Dieses Effekt kommt sehr stark zum Ausdruck, da es bei sehr niedrigen Konzentrationen der Komponenten gemessen wurde.



a)



b)

Abbildung 4.2: Adsorptionsisothermen gemessen mit der Perturbationsmethode und Parameter bestimmt mit dem Langmuir-Isothermen-Modell für die binären Systeme: a) He / EA; b) He / C5 und He / C7 .

Die Bestimmung der Adsorptionsisothermen bei Systemen mit mehr als zwei Komponenten ist im Allgemeinen mit der Perturbationsmethode kompliziert. Die Lösung des Gleichungssystem zur Bestimmung der Isothermenparameter erfordert eine iterative Lösung (s.Kapitel 2.5.3). Im Hinsicht der Anwendung von Beladungsisothermen, eine Komponente ist inert - das nicht adsorbierbare Lösungsmittel. Im Gegensatz, beim Konzept der Exzessgrößen soll auch dieser in Betracht genommen werden.

Eine weitere ausführliche Analyse der Parameterbestimmung für Mehrkomponenten Systeme bei der Anwendung von Exzessisothermen ist kein Gegenstand dieser Arbeit.

### 4.1.2 Umrechnung von Beladungs- und Exzess-Isothermen

Die mögliche Umwandlung von Beladungs- ins Exzessmodelle, angesprochen und gezeigt an einem theoretischen Beispiel (s. Kapitel 2.2.4 und 2.3.3), wird hier anhand eines der experimentellen Systeme (He/EA) überprüft. Als typischer Beladungsmodell wurde das Langmuir-Modell (Gl. 2.46) herangezogen. Laut das Konzept der Beladungsgrößen ist das Lösungsmittel He nicht adsorbierbar. Als Exzess-Modell wurde das Modell vorgestellt von [Mink73] und in der Form eingeführt mit Gl. 2.60 verwendet. Die ermittelten Parameter für das Langmuir- und Exzess-Modelle sind in der nachfolgenden Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Weiterhin wurde das Parametersatz für das Langmuir-Modell verwendet, um nach Gl. 2.69 die Parameter für das Exzess Modell zu berechnen. Die Umrechnung der Parameter erfolgte für drei Schnittpunkte der Isothermen. Aus den bekannten für diese Punkte Beladungen erfolgt die Berechnung der entsprechende Exzesswerte und nachfolgend werden die drei unbekannt Parameter der Exzessisothermenmodells bestimmt. Mit auf dieser Weise ermittelten Parameter wurden die Exzess-Adsorptionsisothermen berechnet. Diese sind im Abb. 4.3 dargestellt.

Langmuir- Isothermen-Modell					
$a_{EA}$		$b_{EA}$		Mittlere prozentuelle Abweichung	Standard Abweichung
[-]		[1/Vol. - Ant.]		Abweichung	[%]
1,767		7,3		0,743	0,027
Exzess-Isothermen-Modell					
$K_{12}$	$K_{21}$	$m_1$	$m_2$		
0,241	4,148	0,038	0,479	1,352	0,077

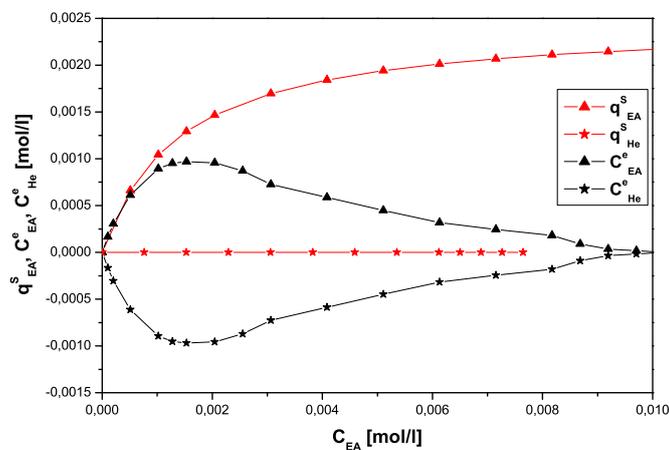
\* 1-He; 2-EA.

Tabelle 4.3: Parameter bestimmt für das System He:EA mit dem Langmuir- (Gl. 2.48) und Exzess-Isothermen-Modelle (Gl. 2.60).

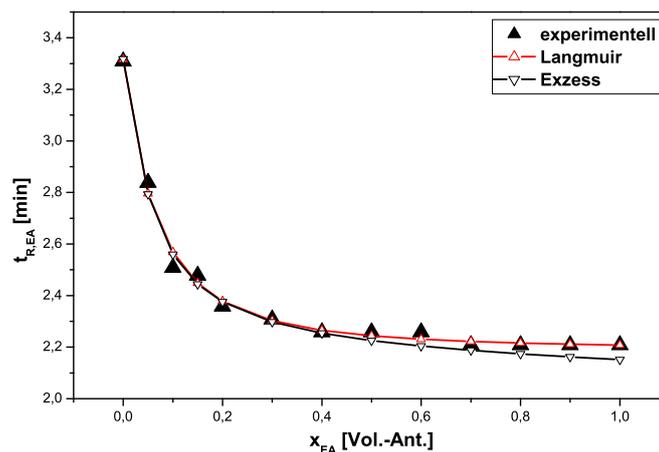
### 4.1.3 Prüfung der Äquivalenz und Auswahl des Konzepts für weitere Untersuchungen

Zur Überprüfung der Parametersätze wurden die theoretischen Retentionszeiten für das binäre System He/EA berechnet. Für die Nachrechnung der Retentionszeiten wurden die Parameter bestimmt für das Langmuir- und Exzess-Isothermen-Modelle aus der Perturbationsmethode verwendet. Die Parameter dieser Modellen sind entsprechend in Tab. 4.3 und Tab. 4.2 aufgeführt. Die so berechneten Retentionszeiten wurden mit der aus der Perturbationsmethode gemessenen Retentionszeiten verglichen. In Abb. 4.3 ist der Vergleich zusammengefasst.

Aus den berechneten theoretischen Retentionszeiten ist zu ersehen, dass die Anwendung der beiden Isothermen zur ähnlichen Ergebnisse führt. Die mit den Parameter des Exzess-Isothermen-Modells berechneten Zeiten zeigen im höheren Konzentrationsbereich von EA grössere Abweichungen von den experimentell ermittelten Retentionszeiten. Die Wiedergabe dieser Zeiten mit dem aus dem Langmuir-Isothermen-Modell bestimmten Parameter erfolgte genauer. Dementsprechend kann zusammengefasst werden, dass es für die weiterführende Untersuchungen einer der Konzepte (Beladungs- oder Exzessgrössen) und die dazugehörigen Modelle für Adsorptionsisothermen gewählt werden können. Als solches wird in der vorliegenden Arbeit das Konzept der Beladungsgrössen und Beladungsisothermenmodelle gewählt und weiter verwendet.



a)



b)

Abbildung 4.3: a) Adsorptionsisothermen für das System He/EA, Parameter bestimmt mit dem Langmuir-Modell und Umgerechnet für das Exzess-Modell; b) Vergleich der experimentellen und nachgerechneten Retentionszeiten für EA berechnet mit Parameter der Langmuir- und Exzess-Isothermen-Modelle.

## 4.2 Auswahl des Lösungsmittelbereichs

Zur Auswahl des Lösungsmittelbereichs wurde eine Reihe von Elutionsexperimenten unter isokratischen Bedingungen bei verschiedenen Lösungsmittelzusammensetzungen im Bereich von He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.] bis He:EA= 0,50:0,50 [Vol. – Ant.] gemacht. Es wurde ein Gemisch aus den drei Cycloketone (C5, C6, C7) mit Konzentrationen von je 0,02 [Vol. – Ant.] und  $V^{inj} = 2\mu\text{l}$  bei einem Volumenstrom von  $1\text{ml}/\text{min}$  auf der Säule injiziert. Die Trennleistung wurde mittels den Trennfaktor  $\alpha_{ij}$  (Gl. 2.85) bewertet. Dafür wurden die Retentionszeiten (Zeiten der Peakmaxima) der einzelnen Komponenten bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle 4.4 sind die ermittelten Retentionszeiten und Selektivitäten zusammengefasst.

Lösungsmittel He:EA [Vol. – Ant.]	$t_{R,i}$ [min]			$\alpha_{ij}$ [–]		
	C7	C6	C5	C7/C6	C6/C5	C7/C5
0,95:0,05	6,236	6,952	8,366	1,115	1,203	1,342
0,90:0,10	5,590	6,021	6,699	1,077	1,113	1,198
0,88:0,12	5,181	5,576	6,285	1,076	1,127	1,213
0,86:0,14	4,812	5,110	5,820	1,062	1,139	1,209
0,85:0,15	4,579	4,844	5,490	1,058	1,133	1,199
0,84:0,16	4,492	4,731	5,404	1,053	1,142	1,203
0,82:0,18	4,232	4,462	5,042	1,054	1,130	1,191
0,80:0,20	3,976	4,174	4,727	1,050	1,132	1,189
0,78:0,22	3,662	4,142	4,142	1,131	1	1,131
0,75:0,25	3,619	3,760	4,172	1,039	1,109	1,153
0,65:0,35	3,297	3,637	3,637	1,103	1	1,103
0,50:0,50	2,954	3,187	3,187	1,079	1	1,079

Tabelle 4.4: Übersicht der Retentionszeiten und der Trennfaktoren für die drei Cycloketone bei verschiedenen Fließmittelzusammensetzungen.

Für den untersuchten Lösungsmittelbereich nehmen mit steigenden Modifier-Gehalt die Retentionszeiten und Trennfaktoren ab. Zu beobachten ist, dass die bestimmten Trennfaktoren für alle Lösungsmittelzusammensetzungen und Komponenten in ähnlicher Grössenordnung (zwischen 1 und 1,3) liegen. Sogar bei niedrigeren Mengen von EA (0,05 [Vol. – Ant.]) konnte eine Basislinientrennung der drei Komponenten nicht festgestellt werden. Eine graphische Darstellung der erhaltenen Chromatogrammen für sechs Lösungsmittelzusammensetzungen ist im Abb. 4.4 gezeigt.

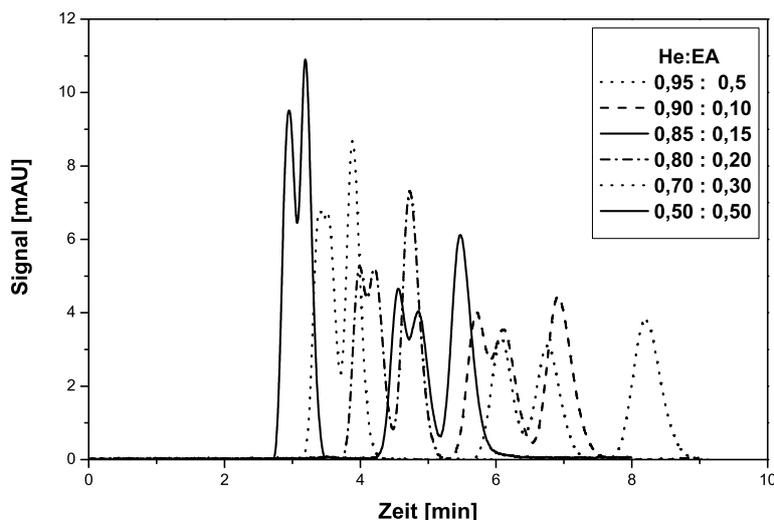


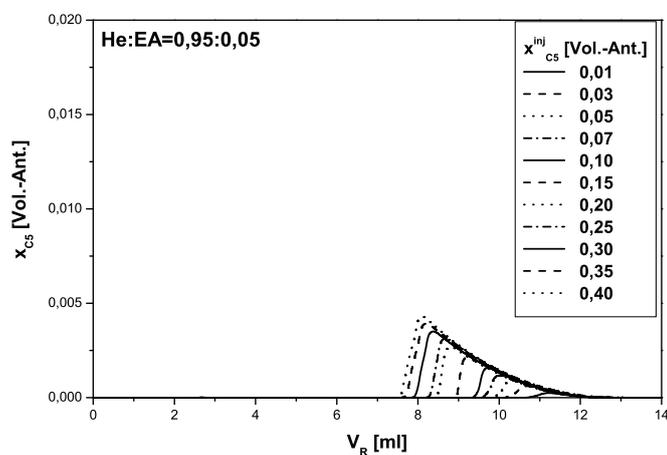
Abbildung 4.4: Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung auf die Elution von C7, C6, und C5.

Zusammenfassend wurden aus die erzielten Ergebnisse die Lösungsmittelbereiche zur Messung der Adsorptionsisothermen und zur Durchführung der Experimente unter Gradientenbedingungen festgelegt. Gewählt wurden Lösungsmittel mit einem Gehalt an EA im Bereich zwischen 0,15 und 0,05 [Vol. – Ant.]. Eine ausführliche Auflistung der verwendeten Lösungsmittelzusammensetzungen ist bei den jeweiligen Typ von Experimenten aufgeführt.

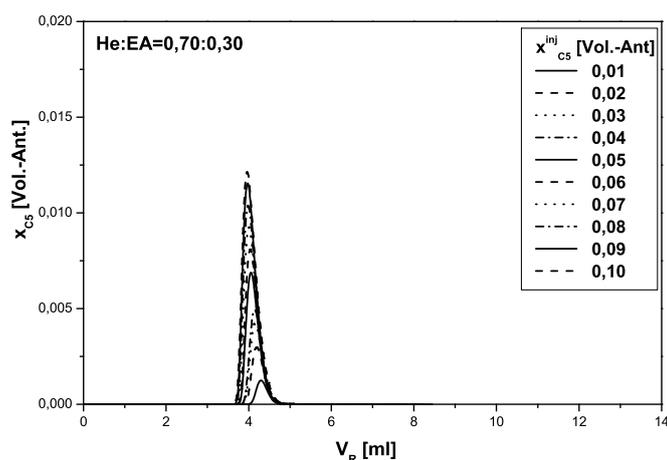
### 4.3 Bestimmung der Beladungsisothermen mit der ECP-Methode

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen für Einzelstoffe gibt die ECP-Methode (s. Kapitel 2.5.4). Mit dieser Methode erfolgte die Auswertung der Konzentrationsüberladungsreihen zusammengefasst im Anhang C. Bei der Durchführung der Experimente wurden die Lösungsmittelzusammensetzung sowie der Volumenstrom von  $1\text{ml}/\text{min}$  konstant gehalten. Bei der Aufnahme der Konzentrationsüberladungsreihen wurde die chromatographische Säule zuerst mit der flüssigen Phase äquilibriert. Danach erfolgte die Aufgabe der Probe mit den Zielsubstanzen. Die zu trennenden Stoffe waren im selben Lösungsmittel gelöst. Nach Verlassen der Säule wurden die Substanzen durch einen UV-Detektor registriert. Es wurden für die Einzelstoffe (C5, C6, C7) und folgender Lösungsmittelzusammensetzungen Überladungsreihen gemessen: He:EA=(0,95:0,05; 0,85:0,15; 0,80:0,20; 0,70:0,30) [Vol. – Ant.]. Als Beispiel sind in Abb. 4.5 die Konzentrationsüberladungsreihen für C5 bei zwei Lösungsmittelzusammensetzungen von He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.] (Abb. 4.5a) und He:EA=0,70:0,30 [Vol. – Ant.] (Abb. 4.5b) dargestellt.

Charakteristisch für die Elutionsprofile aller drei Komponenten waren eine schärfere Adsorptionsfront und eine Tailing aufweisende Desorptionsfront. Mit der zunehmender Überladung der Trennsäule verringerten sich die Retentionszeiten und die dispersen Rückfronten fielen zusammen. Dabei fiel das zeitliche Ende der Elutionpeaks für unterschiedlichen Injektionsmengen mit der Retentionszeit der analytischen (sehr geringen) Probenmenge zusammen. Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgte mit dem Langmuir- und dem Bi-Langmuir-Adsorptionsisothermenmodelle. Die genauere Vorgehensweise der Auswertung ist im Kapitel 2.5.4 zusammengefasst. Ausgehend von den ermittelten Bodenzahlen für die einzelnen Substanzen wurde bei allen Lösungsmittelzusammensetzungen die disperse Rückseite des Elutionsprofils der höchsten Injektionskonzentration ausgewertet. Im folgenden sind die mit beiden Adsorptionsisothermenmodellen bestimmten Parameter im einzelnen zusammengefasst.



a)



b)

Abbildung 4.5: Gemessene Elutionsprofile der Überladungsreihen für C5 bei a) He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.] und b) He:EA=0,70:0,30 [Vol. – Ant.].  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$ ,  $C^{inj} = 1$  [Vol. – Ant.] bis 40 [Vol. – Ant.], Wellenlänge  $\lambda = 320\text{ nm}$ .

### 4.3.1 Langmuir-Isothermen-Modell

Die Bestimmung der freien Parameter des Langmuir-Isothermen-Modells erfolgte bei Überführung der Steigung der Adsorptionsisothermen in den jeweiligen Zeitwerte analog der Gl. 2.106. Die erste Ableitung des Langmuir-Isothermen-Modells ist:

$$\frac{dq^{S,A}}{dC^{LP}} = \frac{a}{(1 + bC^{LP})^2} \quad (4.4)$$

Für die Anpassung der Parameter wird die disperse Desorptionsfront in einer  $V_R - C$  Diagramm (oder entsprechend in  $t_R - C$ ) übertragen. Aus dem Angleich der Ableitung des Isothermenmodells erfolgt die Bestimmung der Parameter (s. Gl. 2.106). Zur Anpassung dieser wurde die Software "ORIGIN" und einer nichtlinearen Regression nach Levenberg-Marquardt [Marq63] verwendet. Die Zielgrösse der Anpassung war die Minimierung der Fehlerquadratsumme,  $FQS$ , der experimentellen und theoretischen Isothermenanstiege,  $dq^{S,A}/dC^{LP}$ :

$$FQS = \frac{1}{N_{Daten} - N_{Par}} \sum_{n_D=1}^{N_{Daten}} \sum_{n_P=1}^{N_{Par}} w_{n_D n_P} \left[ \left( \frac{dq^{S,A}}{dC^{LP}} \right)_{exp} - \left( \frac{dq^{S,A}}{dC^{LP}} \right)_{theor} \right] \quad (4.5)$$

$n_D = 1..N_{Daten}; n_P = 1..N_{Par}$

In dieser Gleichung ist  $n_D = 1..N_{Daten}$  die Anzahl der experimentellen Daten,  $n_P = 1..N_P$  die Anzahl der Modellparameter und  $w_{n_D n_P}$  die Wichtung. Für alle Parameter wurde  $w_{n_D n_P} = 1$  verwendet.

Bei dieser Anpassungen wurde das Isothermenanstieg,  $a$ , (bzw. Sättigungsbeladung  $q^{S,A} = a/b$ ) für die unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen nicht festgelegt. In der nachfolgenden Tabelle 4.5 sind die erhaltene für das Langmuir-Isothermen-Modell Parameter zusammengefasst.

### 4.3.2 Bi-Langmuir-Isothermen-Modell

Die Auswertung der experimentellen Daten mit diesem Adsorptionsisothermenmodell erfolgte nach der gleichen Vorgehensweise wie mit dem Langmuir-Modell. Die erste Ableitung des Bi-Langmuir-Modells ist:

$$\frac{dq^{S,A}}{dC^{LP}} = \frac{a^I}{(1 + b^I C^{LP})^2} + \frac{a^{II}}{(1 + b^{II} C^{LP})^2} \quad (4.6)$$

Der Angleich dieser Ableitung an die disperse Desorptionsflanke diente zur Bestimmung der Adsorptionsisothermenparameter. Die Parameter sind in der Tab. 4.6 zusammengefasst.

Lösungsmittel- zusammen- setzung He : EA	C7		C6		C5	
	$a$ [-]	$b$ [1/Vol. – Ant.]	$a$ [-]	$b$ [1/Vol. – Ant.]	$a$ [-]	$b$ [1/Vol. – Ant.]
0,95 : 0,05	11,83	39,90	12,65	45,39	14,61	61,84
0,85 : 0,15	3,832	10,87	4,232	13,23	4,776	16,50
0,80 : 0,20	3,052	12,92	3,226	10,10	3,896	13,09
0,70 : 0,30	2,734	7,381	3,057	8,528	3,544	10,82

Tabelle 4.5: Adsorptionsisothermenparameter des Langmuir-Isothermen-Modells bestimmt nach der ECP Methode.

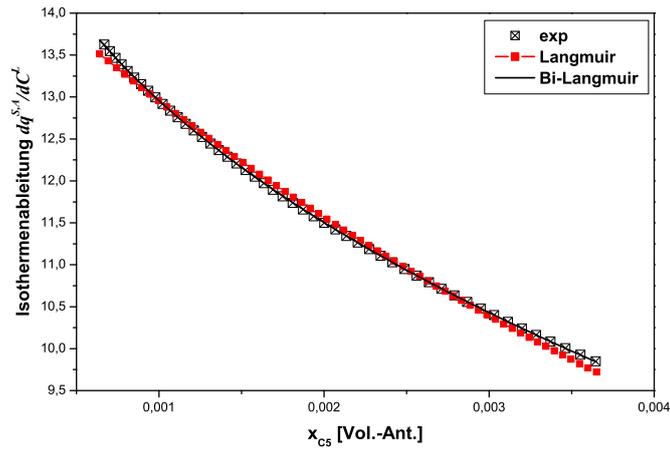
In Abb. 4.6 sind als Beispiel die Ergebnisse der Parameteranpassung bei einer Lösungsmittelzusammensetzung von He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.] mit dem Langmuir- und dem Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle dargestellt. Die Übereinstimmung der experimentellen mit dem berechneten Werte ist im allgemeinen relativ gut. Das Bi-Langmuir-Isothermen-Modell beschreibt besser die experimentellen Daten als das Langmuir-Modell. Bei der Anpassung der Parameter war nicht möglich einheitliche Parameter für den Anfangsanstieg der Isothermen,  $a_i^I$ ,  $a_i^{II}$ , (bzw. der Sättigungsbeladung  $q_{s,i}^I = a_i^I/b_i^I$  und  $q_{s,i}^{II} = a_i^{II}/b_i^{II}$ ) und jede Komponente zu bestimmen. Daher sind Aussagen über das Vorliegen von einem oder zwei Adsorptionszentren nicht relevant.

Weiterhin wurden mit diesen Parameter die jeweiligen Adsorptionsisothermen nach Gl. 2.46 und Gl. 2.49 berechnet. In der nachfolgende Abb. 4.7 sind diese für die drei Modellsubstanzen C5, C6, C7 und vier Lösungsmittelzusammensetzungen dargestellt.

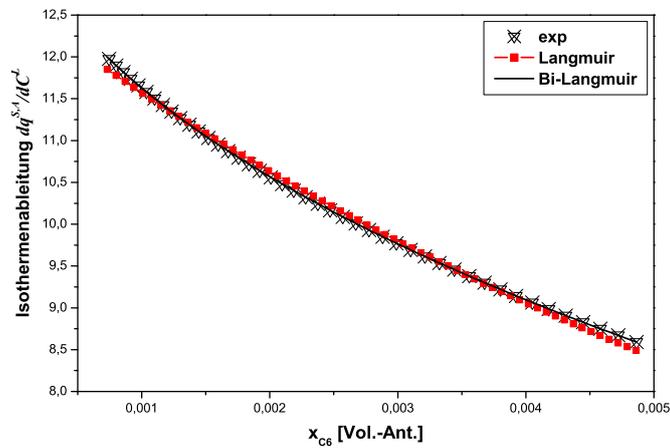
Die mit beiden Modellen berechneten Adsorptionsisothermen für die einzelnen Komponenten liegen ähnlich, jedoch fallen nicht für alle Lösungsmittelzusammensetzungen zusammen. Beim Vorliegen von höheren Anteile von He ist eine Abweichung zu beobachten. Diese ist grösser insbesondere für, die am besten adsorbierbare Komponente C5 und He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.]. Bei den niedrigeren Anteile von He (He:EA=0,80:0,20; 0,70:0,30) [Vol. – Ant.] liegen die Isothermen für die einzelnen Komponenten sehr Nah. Insgesamt liegen die Isothermen des Bi-Langmuir-Modells über die bestimmten mit dem Langmuir-Modell. Für beide Isothermenmodelle ist der Einfluss des Modifiers deutlich zu ersehen, je grösser der Anteil des Modifiers EA, desto kleiner ist der Isothermenanstieg.

Lösungs- mittel- zusammen- setzung He : EA	C7					C6					C5					
	$a^I$ [-]	$b^I$ [H/Vol.-Ant.]	$a^{II}$ [-]	$b^{II}$ [H/Vol.-Ant.]												
0,95 : 0,05	10,633	30,71	1,668	277,9	11,50	34,86	1,862	454,7	2,461	626,8	13,18	46,83				
0,85 : 0,15	0,421	324,8	3,675	9,028	3,907	10,07	0,595	178,4	0,999	143,9	4,106	11,35				
0,80 : 0,20	0,396	287,5	2,871	9,876	0,519	177,8	2,985	7,519	0,742	135,8	3,443	8,889				
0,70 : 0,30	0,848	1180	2,681	6,419	2,795	2280	2,988	7,280	0,485	412,2	3,387	8,328				

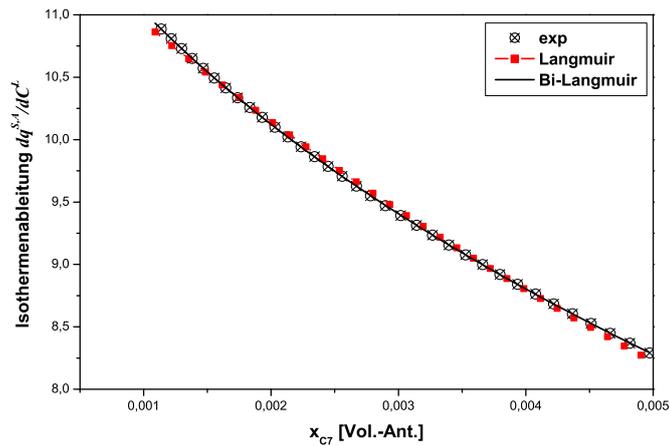
Tabelle 4.6: Adsorptionsisothermenparameter des Bi-Langmuir-Isothermen-Modells bestimmt nach der ECP Methode.



a)

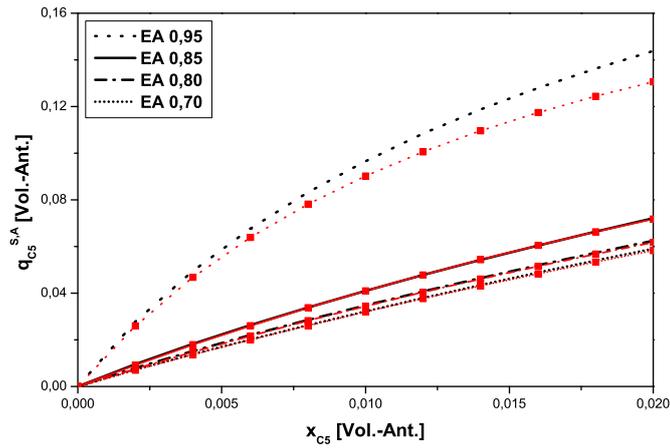


b)

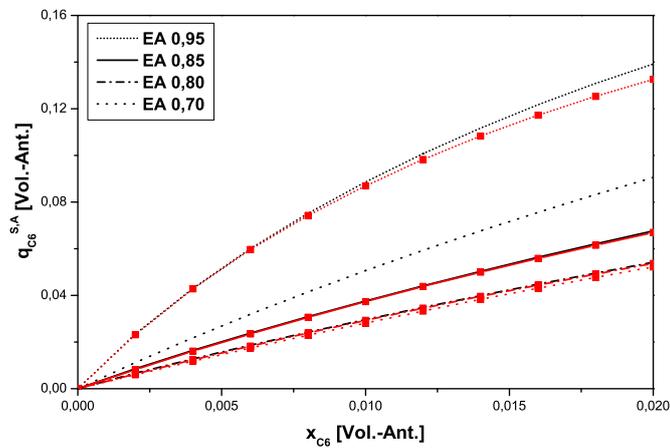


c)

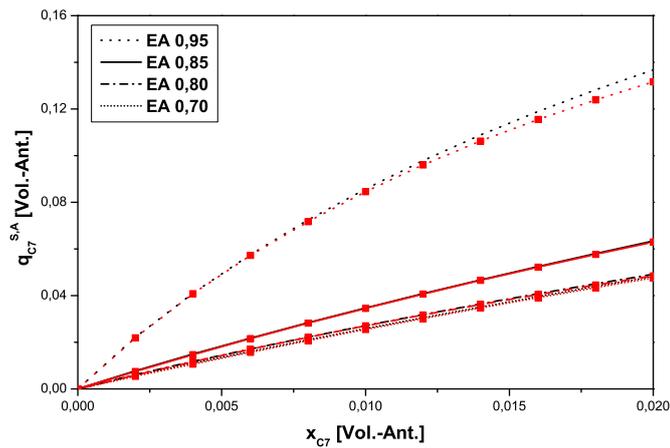
Abbildung 4.6: Vergleich der experimentell bestimmten Näherung der Isothermenableitung  $dq^{S,A}/dC^{LP}$  (Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle) bei einer Lösungsmittelzusammensetzung von He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.] für a) C5; b) C6; c) C7.



a)



b)



c)

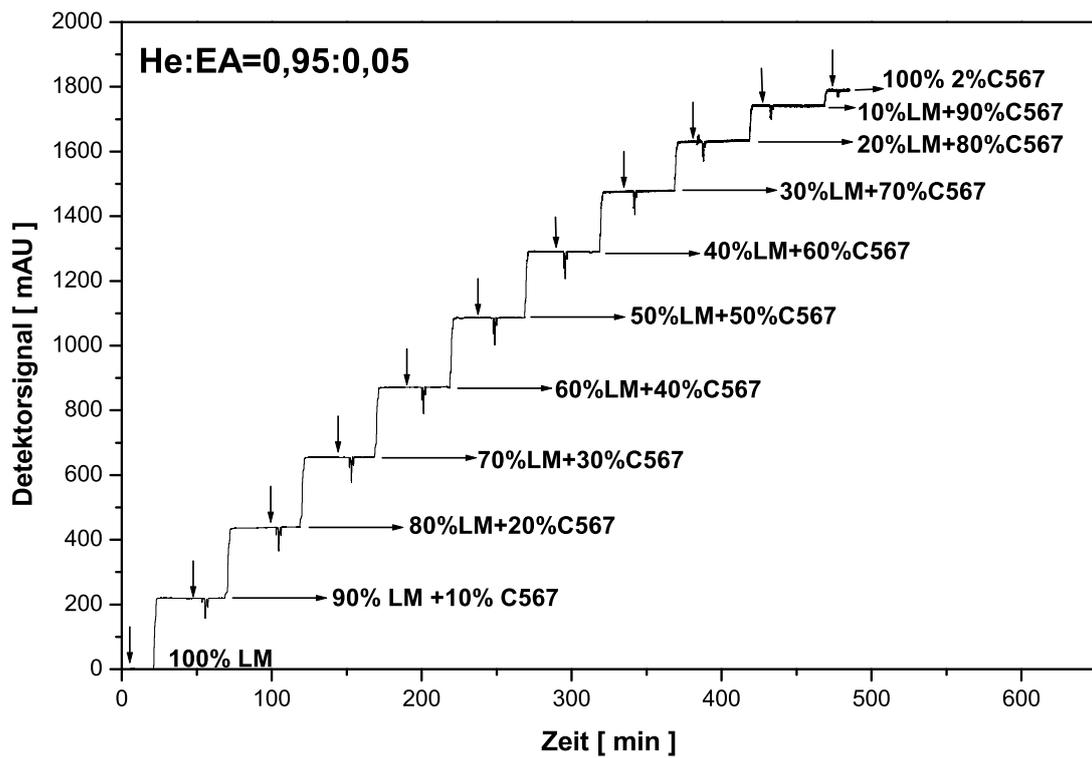
Abbildung 4.7: Vergleich der Adsorptionsisothermen für C5 (a), C6 (b) und C7 (c) bestimmt mit der ECP Methode und dem Langmuir- (Linie+Symbol) und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle (Linie).

## 4.4 Bestimmung der Beladungsisothermen mit der Perturbationsmethode

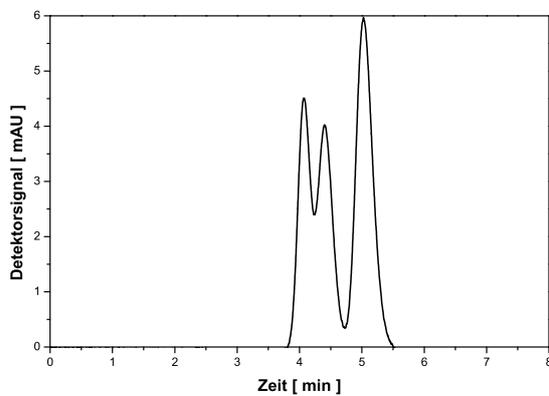
Eine andere Methode zur Messung von Adsorptionisothermen ist die in Kapitel 2.5.3 vorgestellte Perturbationsmethode. Die Anwendung dieser Methode ist nicht nur auf Einzelstoffe begrenzt. Die Bestimmung der Adsorptionisothermenparameter erfolgt durch die Auswertung der experimentellen Retentionszeiten der Komponenten im System (s. Kapitel 2.5.3). Dafür wurden Versuchsreihen mit unterschiedlichen Systemen (Variation der Komponentenanzahl und der Lösungsmittelzusammensetzung) durchgeführt. Da der Volumenstrom für alle Experimente  $1\text{ml}/\text{min}$  war, wurden die Retentionszeiten nicht in Retentionsvolumen umgerechnet. Es wurden die Retentionszeiten für die folgenden Systeme gemessen: binäre (EA/He; C7/He; C5/He), ternäre (C7/EA/He; C5/EA/He; C5/C7/He) und quarternäre (C5/C7/EA/He; C5/C6/C7/EA/He). Die Lösungsmittelzusammensetzungen war je nach Komplexität des Systems (bei der anschließende Betrachtung der einzelnen Systemen genauer aufgeführt) wie folgt: He:EA= (0,95:0,05; 0,90:0,10; 0,85:0,15; 0,80:0,20) [Vol. – Ant.].

Die chromatographische Säule wurde zuerst mit dem entsprechenden Lösungsmittel äquilibriert und in einem Gleichgewichtszustand gebracht. Danach wurde die Probe mit den Zielsubstanzen injiziert. Das Injektionsvolumen der Proben betrug  $2\mu\text{l}$  und die Konzentration war je 0,02 [Vol. – Ant.] von der einzelnen Komponenten für das entsprechende System. Die Retentionszeit der aufgebrauchten Störung wurde gemessen. Nach Beendigung der Messung wurde die Konzentration stufenweise erhöht und bis Einstellung der Gleichgewicht des entsprechenden Konzentrationsniveaus gehalten. Die Erhöhung der Plateaukonzentrationen erfolgte durch Mischen der Lösungen in Schritten von 0,01 [Vol. – Ant.], wobei die erste Stufe 1 [Vol. – Ant.] Lösungsmittel und 0 [Vol. – Ant.] z.B. 0,02 [Vol. – Ant.] C5/C6/C7/EA/He war. Auf jedem Gleichgewichtsplateau wurden  $2\mu\text{l}$  reines Lösungsmittel injiziert. Diese bewirkten je nach System unterschiedliche Anzahl von Störung, dessen Retentionszeiten gemessen wurden. Die praktische Durchführung des Lösungsmittelmischens erfolgte für das System C5/C6/C7/EA/He mittels der Gradientenpumpe (Abb.3.2). Für alle anderen Systemen wurden die Lösungen für jede einzelne Konzentrationsstufe separat (Verdünnung) hergestellt. In der folgenden Abb. 4.8 ist graphisch eine Messung für das System C5/C6/C7/EA/He bei He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.] dargestellt. Weitere Abbildungen für He:EA=(0,85:0,15; 0,80:0,20) [Vol. – Ant.] sind im Anhang D zu finden. Eine tabellarische Zusammenfassung der gemessenen Retentionszeiten der Störungen für alle o.g. Systeme ist auch im Anhang D zu finden. Für die binären Systeme sind diese Zeiten in der Tab. 4.2 aufgeführt.

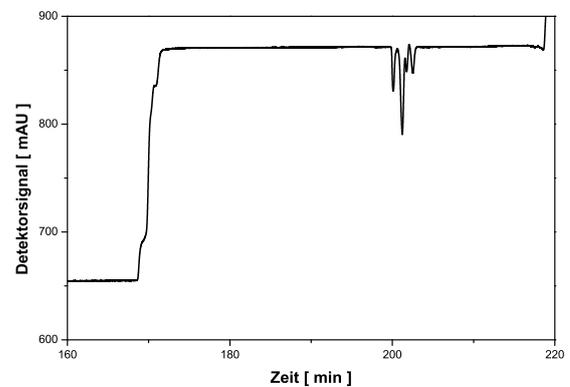
Die Bestimmung der Isothermenparameter erfolgte für das Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle mittels Anpassung durch nichtlineare Regression nach Marquardt [Marq63]. Für alle drei Isothermenmodelle wurden die Parameter zunächst für die binären



a)



b)



c)

Abbildung 4.8: a) Anwendung der Perturbationsmethode für ein Gemisch aus 0,02 [Vol. – Ant.] C5/C6/C7/EA/He in He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.]; b) Detektor-Antwortsignal der Störung bei 1 [Vol. – Ant.] (reines) Lösungsmittel; c) Detektor-Antwortsignal der Störung bei 0,60 [Vol. – Ant.] Lösungsmittel und 0,40 [Vol. – Ant.] von 0,02 [Vol. – Ant.] C5/C6/C7/EA/He.

Systeme (C5/He, C7/He, EA/He) angepasst. Im folgenden wurden diese zum Vorausberechnen der Retentionszeiten für die ternäre und quaternäre Systeme verwendet. Im Falle einer schlechten Wiedergabe der experimentellen Daten erfolgte eine Anpassung der Parameter für ternäre Systeme (C5/EA/He, C7/EA/He, C5/C7/He). Analog wurden diese

zum Vorausberechnen der Retentionszeiten für binäre und quarternäre Systeme eingesetzt. Als letzte Stufe wurden die Parameter für das quarternäre System C5/C7/EA/He angepasst. Für das System C5/C6/C7/EA/He erfolgte keine Anpassung der Parameter, da wie aus der Abb. 4.9f und Tab. D.5 (Anhang D) zu entnehmen ist, konnten die Retentionszeiten für die einzelnen Komponenten nicht eindeutig bestimmt werden (vgl. auch Tab. 4.4). Insbesondere für die höheren Konzentrationen von Ethylacetat (0, 15 und 0, 20 [Vol. – Ant.]) ist ein Zusammenfallen der Peaks für die Komponenten C7 und C6 zu beobachten.

Bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen wurde festgestellt, dass auch der Modifier Ethylacetat in kleinen Mengen adsorbiert wird. Die Retentionszeiten von EA für alle betrachteten Systemen waren im Bereich der Totzeit,  $t_0$ , der verwendeten chromatographischen Säule. Diese Zeiten wurden auch in der Auswertung der experimentellen Daten miteinbezogen. In der folgenden Abbildung 4.9 erfolgt eine graphische Darstellung der gemessenen Retentionszeiten für alle Systeme. Die Darstellung zeigt eine eindeutige Tendenz der Abnahme der Retentionszeiten mit zunehmenden Anteile an Ethylacetat. Die so ermittelten Daten wurden anschliessend mit den Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle korreliert.

#### 4.4.1 Langmuir-Isothermen-Modell

Die in der Experimenten ermittelten Retentionszeiten wurden für die Anpassung der Parameter des Langmuir-Isothermenmodells verwendet. In der folgenden Tabelle 4.7 sind die Parameter für die betrachteten Systeme zusammengefasst. Deren Bestimmung erfolgte für jedes binäres, ternäres und quarternäres System mit Hilfe des Marquardt-Optimierungsverfahrens [Marq63]. Die Anzahl der experimentellen Daten,  $N_{Daten}$ , die in der jeweiligen Optimierung einbezogen worden sind sowie die Anzahl der freien Parameter,  $N_{Par}$ , ist ebenfalls eingegeben. Das Ziel der Optimierung war, die Anpassung der experimentellen,  $t_{R,i}^{exp}$ , an die theoretischen,  $t_{R,i}^{theor}$ , Retentionszeiten bzw. die Minimierung der Standardabweichung  $\sigma$ , Gl. 4.1, hier nochmal aufgeführt:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(N_{Daten} - N_{Par})} \sum_{n_D=1}^{N_{Daten}} \left( \frac{t_{R,i}^{theor} - t_{R,i}^{exp}}{t_{R,i}^{exp}} \right)^2} \quad n_D = 1..N_{Daten} \quad (4.7)$$

Bei der Anpassung der Parameter war es nicht möglich eine einheitliche Sättigungsbeladung,  $q_{s,i}^{S,A} = a_i/b_i$ , zu bestimmen. Daher wurden für die einzelnen Systeme die Anfangsanstiege der Isothermen,  $a_i$ , frei gegeben. Für die ternären und quarternären Systemen wurden Parameter für ausgewählte Lösungsmittelzusammensetzungen (s.Tab. D.6) sowie einheitliche Parameter für alle drei Lösungsmittelzusammensetzungen angepasst. Für beide ternäre Systeme wurden zum Einem für jedes System die Parameter ermittelt. In einer nachfolgender Optimierung wurden die experimentellen Daten für beide Systeme

betrachtet und zusammenhängenden Parameter (für alle Komponenten) ermittelt. In der nachfolgende Tabelle 4.7 sind alle Parameter sowie die Anzahl der einbezogenen in einer Optimierung Daten und angepassten Parameter zusammengefasst.

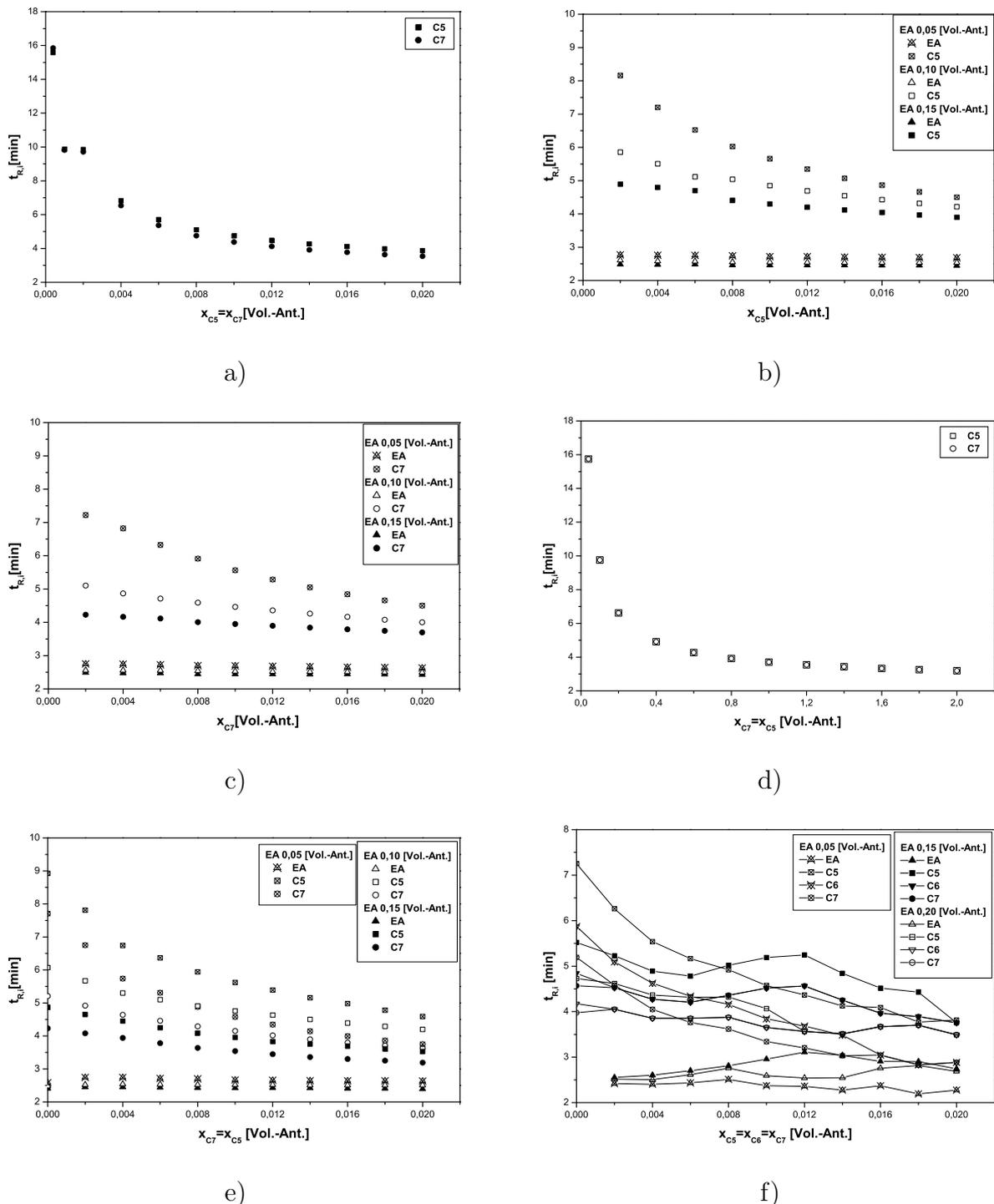


Abbildung 4.9: Zusammenfassung der gemessenen Retentionszeiten für die Systeme: a) C5/He, C7/He; b) C5/EA/He; c) C7/EA/He; d) C5/C7/He; e) C5/C7/EA/He. Lösungsmittelzusammensetzungen He:EA=(0,95:0,05; 0,90:0,10; 0,85:0,15); f) C5/C6/C7/EA/He Lösungsmittelzusammensetzungen He:EA=(0,95:0,05; 0,85:0,15; 0,80:0,20).

Die angepasste für das Langmuir-Isothermen-Modell Parametersätze weisen wesentliche

Unterschiede in den einzelnen Parameterwerte auf. Ein Vergleich der Parametersätze allein kann zu keinen Zusammenschlüssen führen. Inwieweit die Wirkung dieser Parameterunterschiede ist, kann anhand der berechneten Adsorptionsisothermen und den nachgerechneten Elutionsprofile beurteilt werden. Auf diesem Vergleich wird im Kapitel 4.6 näher eingegangen.

Die so bestimmten Adsorptionsisothermenparameter wurden weiterhin für die Berechnung der theoretischen Retentionszeiten der einzelnen Komponenten für entsprechende Systeme eingesetzt. Dafür wurde folgende Vorgehensweise verwendet:

- Anpassung der Parameter für das binäre (bzw. ternäre oder quarternäre) System;
- Nachrechnung der theoretischen Retentionszeiten für das binäre (bzw. ternäre oder quarternäre) System mit den so bestimmten Parameter;
- Anwendung dieser Parameter zur Vorausberechnung der Retentionszeiten für die restlichen zwei Systeme e.g. ternär und quarternär (bzw. binär und quarternär oder binär und ternär);
- Vergleich der so vorausberechneten mit den für das entsprechenden System experimentellen Retentionszeiten.

Als erstes Beispiel ist in Abb. 4.10 ein Vergleich zwischen experimentellen und vorausberechneten mit den aus den binären Systeme bestimmten Adsorptionsisothermenparameter Retentionszeiten gezeigt. In Abb. 4.10 a) und b) sind die experimentellen und berechneten Retentionszeiten für die binäre Systeme dargestellt. Diese Parameter wurden weiterhin zur Vorausberechnung der Retentionszeiten für die ternäre Systeme eingesetzt. In Abb. 4.10 c) und d) sind die experimentell bestimmten (Punkte) und vorausberechneten (Linie) mit diesen Parameter für ternäre Systeme Retentionszeiten zusammengefasst. Die Bilder zeigen, dass eine schlechte Übereinstimmung zwischen Experiment und Vorausberechnungen zu beobachten ist. Die Übertragung binär-ternär ist mit aus den binären Systeme und das Langmuir-Isothermen-Modell bestimmten Parameter nicht möglich. Damit können nicht die auftretende Effekte der Konkurrenzadsorption bei den ternären Systemen beschrieben werden.

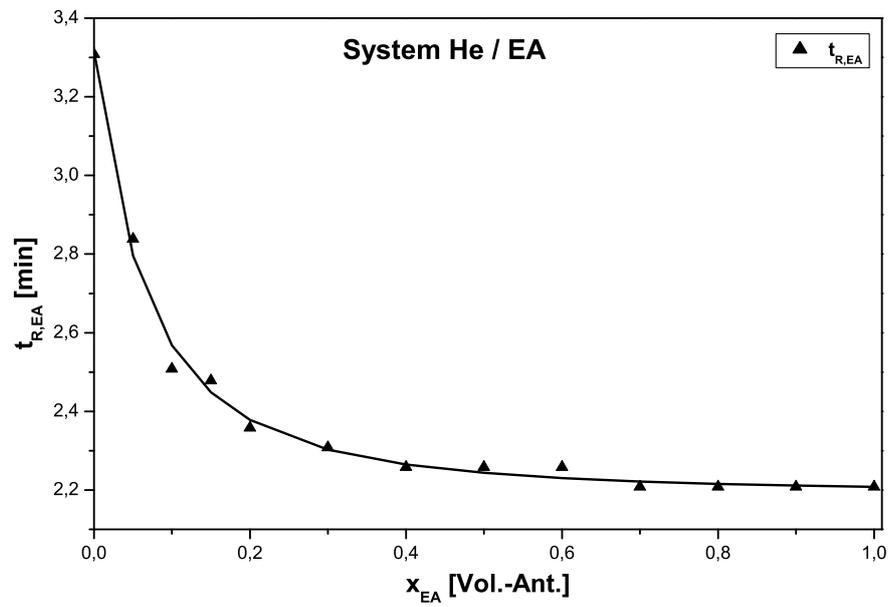
Als nächstes Beispiel ist in Abb. 4.11 das Vergleich zwischen experimentellen und vorausberechneten für die ternären und quarternären Systeme Retentionszeiten gezeigt. Die Parameter wurden mit dem Multi-Langmuir-Isothermen-Modell (Gl. 2.48) für die zwei ternäre Systeme C5/EA/He und C7/EA/He in einer Optimierungsprozedur angepasst. Die berechneten mit diesen Parameter Retentionszeiten für das quarternäre System sind in Abb. 4.11 c) zusammengefasst. Von den Abbildungen ist zu ersehen, dass die Parameterübertragung ternär - quarternär mit dem Multi-Langmuir- Isothermen-Modell mit relativ guter Genauigkeit möglich ist. Die Anwendung von dieses Modell ermöglicht eine

gute Erfassung der auftretenden Effekte der Konkurrenzadsorption zwischen den einzelnen Komponenten im System. Im weiteren ist dies eine Voraussetzung für eine einfachere Bestimmung der Adsorptionsisothermen Parameter und ihre Anwendung für Mehrkomponentensysteme.

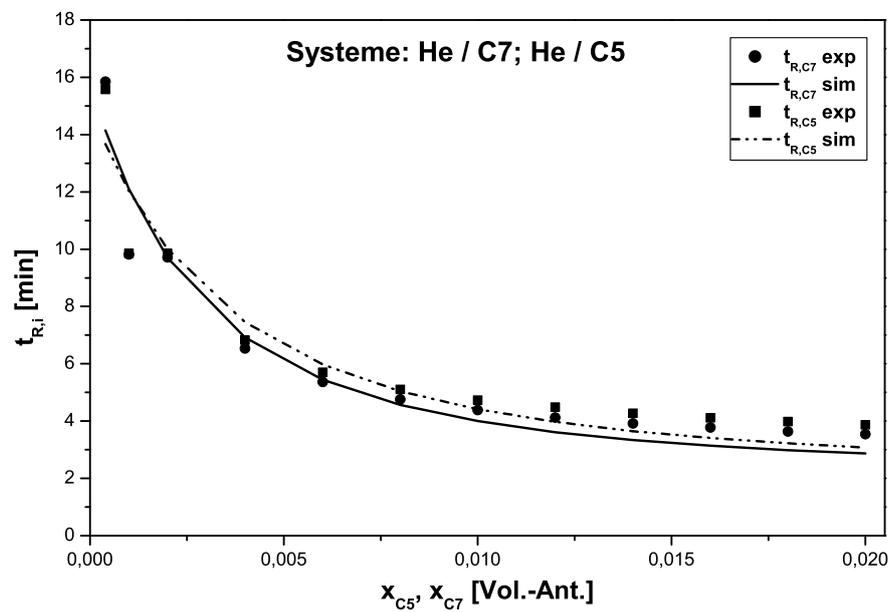
Weitere Abbildungen für die angepassten Retentionszeiten für die drei binäre Systeme (He/EA, He/C5, He/C7) mit Parameter bestimmt aus den ternären und quarternären Systeme sind im Anhang (Abb. D.2) zu finden.

System	Anzahl Parameter	Anzahl Daten	$a_i$ [-]			$b_i$ [1/Vol. - Ant.]			$q_{s,i} = a_i/b_i$ [Vol. - Ant.]			Mittlere prozentuelle Abweichung [%]	Standard Abweichung [%]
			EA	C7	C5	EA	C7	C5	EA	C7	C5		
He/EA	2	13	1,767	/	/	7,300	/	/	0,242	/	/	0,743	0,027
He/C7	2	12	/	21,53	/	/	175,2	/	/	0,123	/	11,71	1,065
He/C5	2	12	/	/	20,14	/	140,2	/	/	/	0,144	11,30	1,017
He/EA/C5	4	30	10,96	/	28,40	34,36	/	128,8	0,319	/	0,220	2,680	0,105
He/EA/C7	4	30	20,77	33,27	/	56,53	168,0	/	0,367	/	0,198	2,994	0,110
He/EA/C5 und He/EA/C7	6	60	14,96	27,21	34,58	44,19	124,6	167,7	0,339	0,218	0,206	2,976	0,110
He/EA/C5/C7	6	33	17,50	31,02	38,82	54,73	144,3	150,6	0,319	0,215	0,258	3,614	0,142

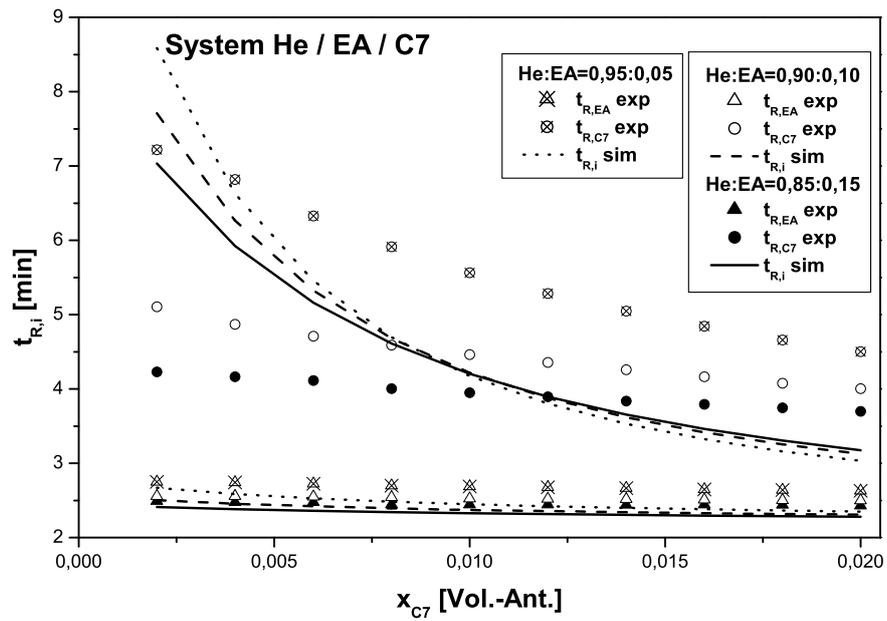
Tabelle 4.7: Angepasste für das Langmuir-Isothermen-Modell (Gl. 2.48) Parameter.



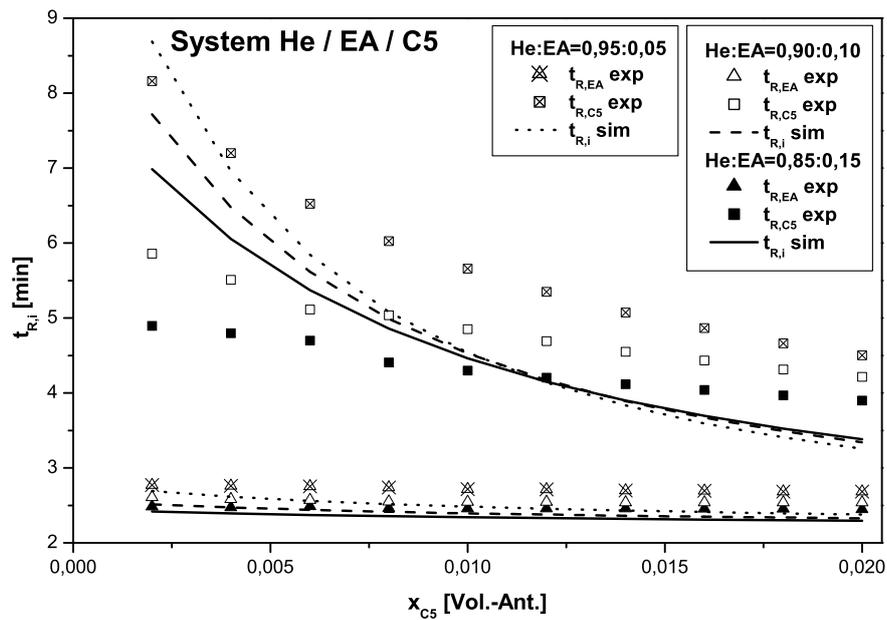
a)



b)

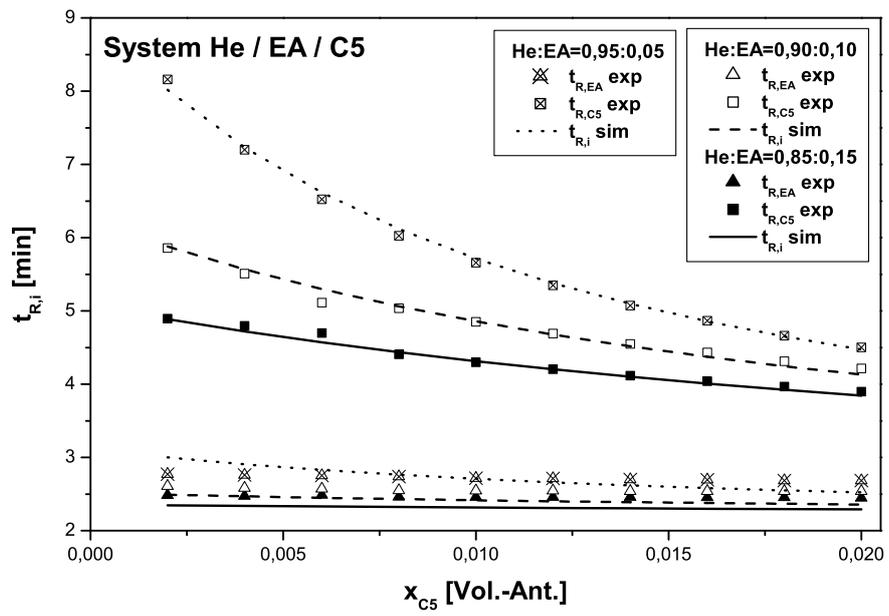


c)

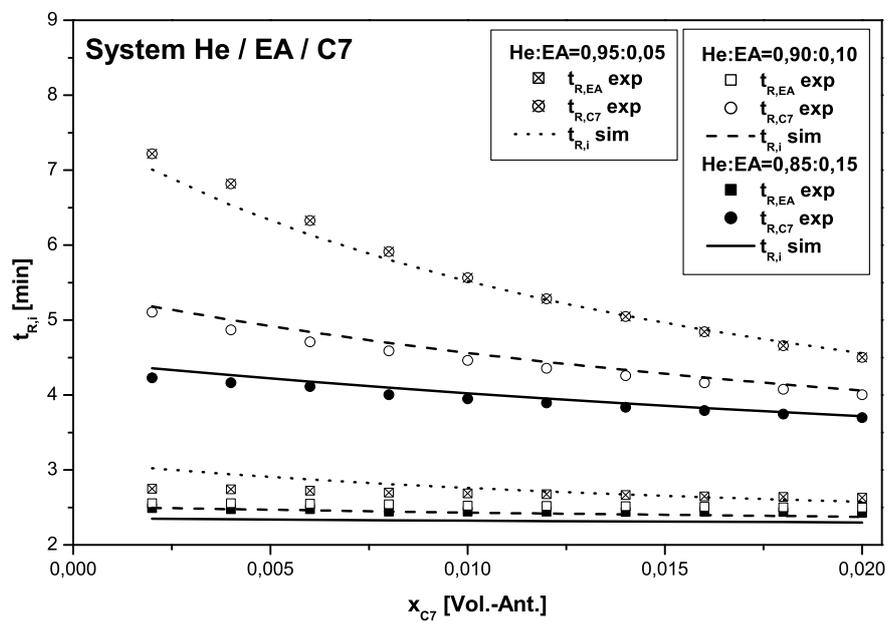


d)

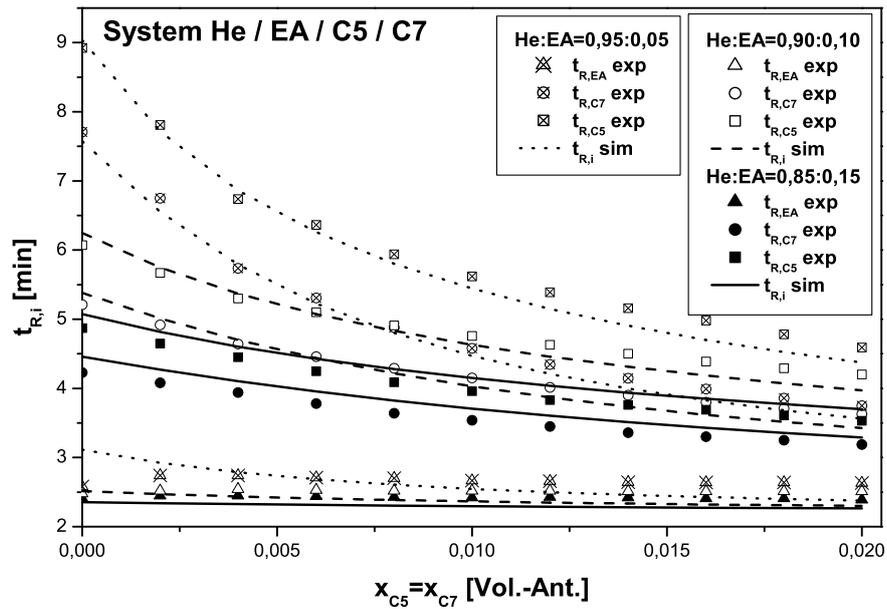
Abbildung 4.10: Vergleich zwischen der Retentionszeiten bestimmt von experimentellen Untersuchungen (Parameter bestimmt aus den binären Systemen (a), (b)) und mit diesen Parameter für die ternäre Systeme (c) und (d) vorausberechneten Retentionszeiten.



a)



b)



c)

Abbildung 4.11: Vergleich zwischen der Retentionszeiten bestimmt von experimentellen Untersuchungen (Parameter bestimmt aus den ternären Systemen (a), (b)) und mit diesen Parameter für die quaternäre Systeme (c) vorausberechneten Retentionszeiten.

In beiden Fällen liegen die für das entsprechende System vorausberechneten Retentionszeiten höher als die experimentell bestimmten Zeiten. Weiterhin sind in Abb. D.3 a) und b) die mit aus dem quaternären System bestimmten Parameter berechneten für die ternären Systeme Retentionszeiten dargestellt. Bei diesen Typ von Parameterübertragung (vom Mehrkomponentensystem auf einfacheres System) werden die experimentellen Retentionszeiten überschätzt. Dies ist der Komplexität der verwendeten Parameter zurückzuführen. Sie beinhalten Effekte der Zusammenwirkung zwischen den Komponenten, die bei den einfacheren Systemen nicht vorhanden sind.

Als letztes Beispiel (Abb. D.3 d) sind die mit Parameter bestimmt aus den binären Systeme vorausberechneten für das quaternäre System Retentionszeiten zusammengefasst. Auch in diesem Fall funktionierte die Parameterübertragung von einem binären System auf einen Mehrkomponentensystem nicht.

### 4.4.2 Bi-Langmuir-Isothermen-Modell

Die Retentionszeiten aus der experimentellen Versuchsreihen wurden weiterhin zur Bestimmung der Adsorptionsisothermenparameter des Bi-Langmuir-Isothermen-Modells verwendet. In Analogie zum Langmuir-Isothermen-Modell wurden auch hier Parameter für die binären, ternären und quarternären Systeme angepasst. Die ermittelten Isothermenparameter sind in der nachfolgende Tabelle 4.8 zusammengefasst. Die Korrelation mit diesem Modell war nicht möglich unter Verwendung von einheitlichen Parameter für den Isothermenanstieg  $a_i^I$ ,  $a_i^{II}$  bzw.  $q_{s,i}^I = a_i^I/b_i^I$ ,  $q_{s,i}^{II} = a_i^{II}/b_i^{II}$ . Daher wurden die Isothermenanstiege in der Regressionen frei gegeben. Für die ternären und quarternären Systeme wurden die Parameter für alle drei Lösungsmittelzusammensetzungen in einer Optimierungsprozedur bestimmt. Für die ternären Systemen (C5/EA/He und C7/EA/He) erfolgte zum Einem die Anpassung für jedes System separat. Zum Anderen wurden in einer anschliessenden Optimierung alle experimentelle Daten einbezogen und zusammenhängenden Parameter für beide Systeme bestimmt. Die Anzahl der freien Parameter sowie die Anzahl der in jeder Optimierung erfassten experimentellen Retentionszeiten sind in der Tabelle 4.8 eingegeben.

Ähnlich der mit dem Langmuir-Isothermen-Modell bestimmten Parametersätze gibt es auch bei diesem Modell Unterschiede in der Parameterwerte. Aus einem Vergleich zwischen den Parameterwerte können keine Zusammenschlüsse gemacht werden. Die Bewertung der Parametersätze wird im nachfolgenden Kapitel 4.6 mittels einen Vergleich der Adsorptionsisothermen und der berechneten mit experimentell aufgenommenen Elutionsprofile gemacht.

Die für das Bi-Langmuir-Isothermen-Modell korrelierten Parameter wurden weiterhin zur Vorausberechnung von theoretischen Retentionszeiten verwendet. Analog der mit dem Multi-Langmuir-Isothermen-Modell gemachten Studie wurde auch bei diesem Modell die gleiche Vorgehensweise (s. Kapitel 4.4.1) angewandt. Als erstes wurden die Parameter für die drei binären Systemen ermittelt. In Abb. 4.12 a) und b) sind die experimentellen (Punkte) und nachgerechneten (Linie) Retentionszeiten graphisch dargestellt. Ferner wurden diese Parameter zur Vorausberechnung von theoretischen Retentionszeiten für die ternären Systeme eingesetzt. Zusammengefasst sind diese Zeiten in Abb. 4.12 c) und d), wobei mit Punkte die experimentell bestimmten und mit durchgezogene Linie die errechneten Zeiten gezeigt sind.

Ähnlich der mit dem Langmuir-Isothermen-Modell erhaltenen Ergebnisse war auch mit diesem Modell die Parameterübertragung von binären in ternären System nicht möglich. Die aus den binären Systeme ermittelten Parameter konnten nicht die bei den komplexeren Stoffsysteme auftretenden Effekte beschreiben.

System	Anzahl Parameter	Anzahl Daten	EA				C5				C7				Mittlere prozentuelle Abweichung [%]	Standard Abweichung [%]
			$a^I$ [-]	$b^I$ #	$a^{II}$ [-]	$b^{II}$ #	$a^I$ [-]	$b^I$ #	$a^{II}$ [-]	$b^{II}$ #	$a^I$ [-]	$b^I$ #	$a^{II}$ [-]	$b^{II}$ #		
He/EA	4	13	0,187	7,278	1,580	7,278	/	/	/	/	/	/	/	0,743	0,030	
He/C7	4	12	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	4,032	0,670	
He/C5	4	12	/	/	/	/	21,94	334,4	2,711	10 <sup>-8</sup>	/	/	/	5,546	0,827	
He/EA/C7	8	30	1,308	4,860	10,71	262,8	/	/	/	/	/	0,507	7,382	122,1	497,8	0,405
He/EA/C5	8	30	322,8	999,4	1,129	3,998	503,8	4850	1,945	12,65	12,65	/	/	0,435	0,032	
He/EA/C7 und He/EA/C5	12	60	60,57	316,5	1,076	3,965	157,6	1000	1,039	4,747	4,747	100,2	1,250	1,250	12,50	0,150
He/EA/C5/C7	12	33	10 <sup>-6</sup>	139,3	2,514	12,93	73,25	563,1	2,643	1,586	1,586	68,31	96,09	10 <sup>-6</sup>	10,63	0,099

# alle  $b_i^I$  und  $b_i^{II}$  in [1/Vol. - Amt.]

Tabelle 4.8: Parameter bestimmt mit dem Bi-Langmuir-Isothermen-Modell (Gl. 2.50).

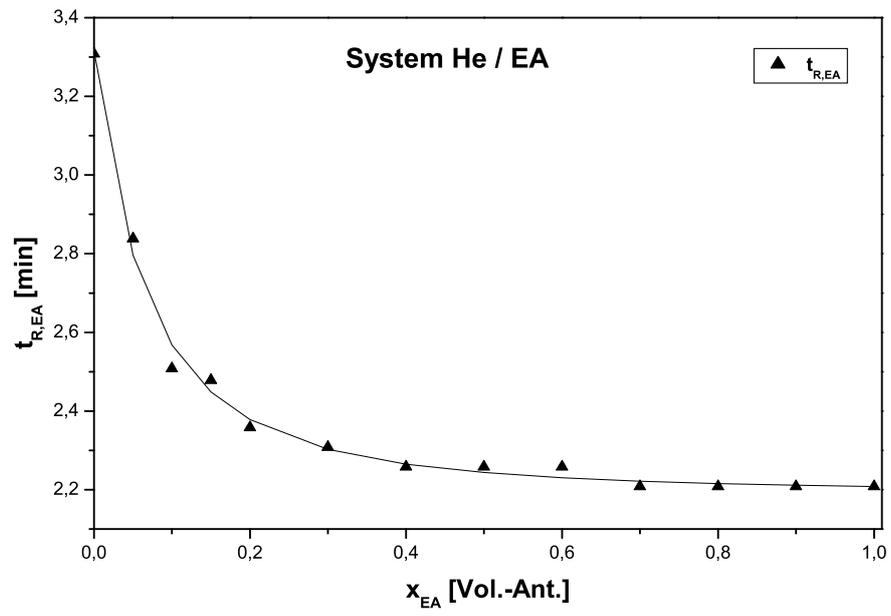
Weiterhin erfolgte eine Anpassung der Adsorptionsisothermenparameter für die ternären und quarternären Systeme. In der nachfolgenden Abb. 4.13 a) und b) sind die mit Parameter bestimmt aus den ternären Systeme (C7/EA/He und C5/EA/He) experimentell

ermittelten (Punkte) und theoretischen (Linie) Retentionszeiten. Die Anzahl der in der Optimierung einbezogenen Daten war 60 und die Anzahl der zu bestimmenden Parameter 12. Diese Parameter wurden weiterhin zur Vorausberechnung der Zeiten für die quarternären Systeme eingesetzt. In Abb. 4.13 c) ist dieser Vergleich der Retentionszeiten zusammengefasst. Die mit diesen Parameter berechneten theoretischen Retentionszeiten wiedergeben gut die experimentellen Retentionszeiten für alle Lösungsmittelzusammensetzungen und Komponenten. Zusammenfassend kann vermerkt werden, dass die Parameterübertragung ternär - quarternär mit dem Bi-Langmuir-Isothermen-Modell mit guter Genauigkeit möglich ist.

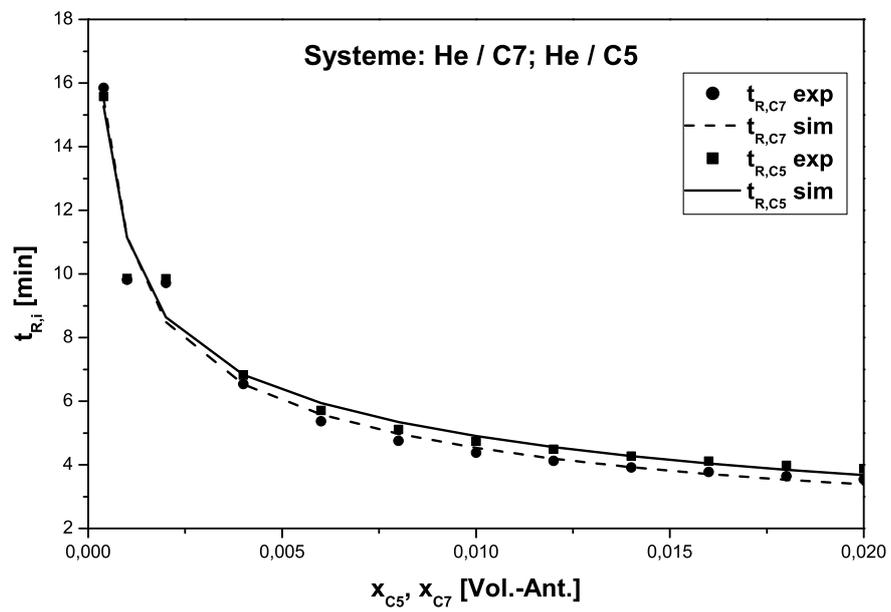
Im Anhang, Abb. D.4, sind weiterhin die für die binären Systeme mit Parameter aus den ternären (He/EA/C7, He/EA/C5) und quarternären System vorausberechneten Retentionszeiten zusammengefasst. Die Parameterübertragung vom quarternären System in die ternäre Systeme sowie von den binären Systeme (He/EA, He/C5, He/C7) in das quarternäre System sind im Abb. D.5 dargestellt. Bei diesen Systemen gibt es keine Übereinstimmung der berechneten mit experimentell aufgenommenen Retentionszeiten. Mit dem Bi-Langmuir-Modell ist auch nur eine begrenzte Parameterübertragung möglich.

Die Anwendung dieser Vorgehensweise zur Vorausberechnung von Retentionszeiten war mit dem Ziel einer einfacheren Bestimmung der Adsorptionsisothermen beim Einsatz der Perturbationsmethode. Eine mögliche Parameterübertragung würde die Messung und die nachfolgende Auswertung von experimentellen Daten, insbesondere für Mehrkomponentensysteme, vereinfachen. Betrachtet man vergleichsweise die mit dem Multi-Langmuir (Gl. 2.48) und dem Multi-Bi-Langmuir-Modellen (Gl. 2.50) bestimmten Parameter, ist die Wiedergabe der für die entsprechenden Systeme experimentell ermittelten Retentionszeiten mit relativ guter Genauigkeit möglich. Im weiteren wurden die korrelierten Parameter zur Vorausberechnung der Retentionszeiten für die restlichen verfügbaren Systeme angewandt. Eine erfolgreiche quantitative Vorausberechnung war mit beiden Isothermen-Modelle nur für das quarternäre System mit Parameter bestimmt aus den ternären Systemen möglich.

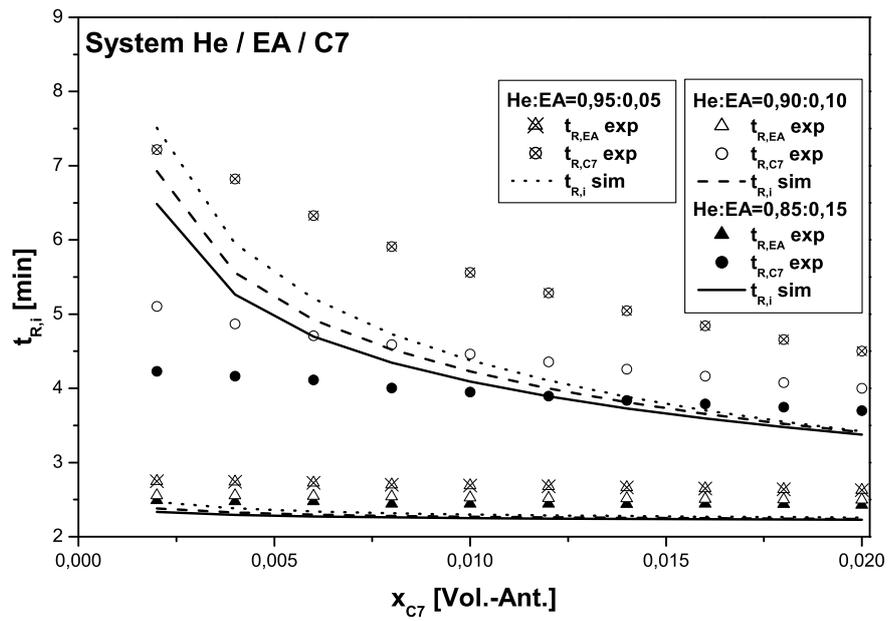
Abschliessend kann zusammengefasst werden, dass die Überprüfung der Genauigkeit bei der Parameterübertragung von ternären auf quarternären Systeme zu einem besseren Ergebnis mit dem Langmuir-Isothermen-Modell führte. Ein weiterer Vergleich von experimentell aufgenommenen mit berechneten Chromatogrammen erfolgt im Kapitel 4.6.



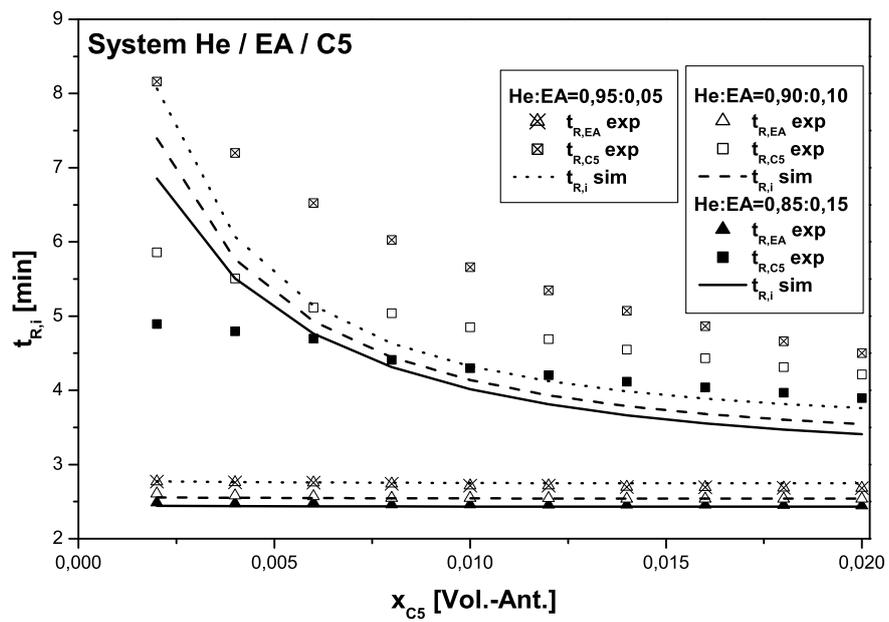
a)



b)

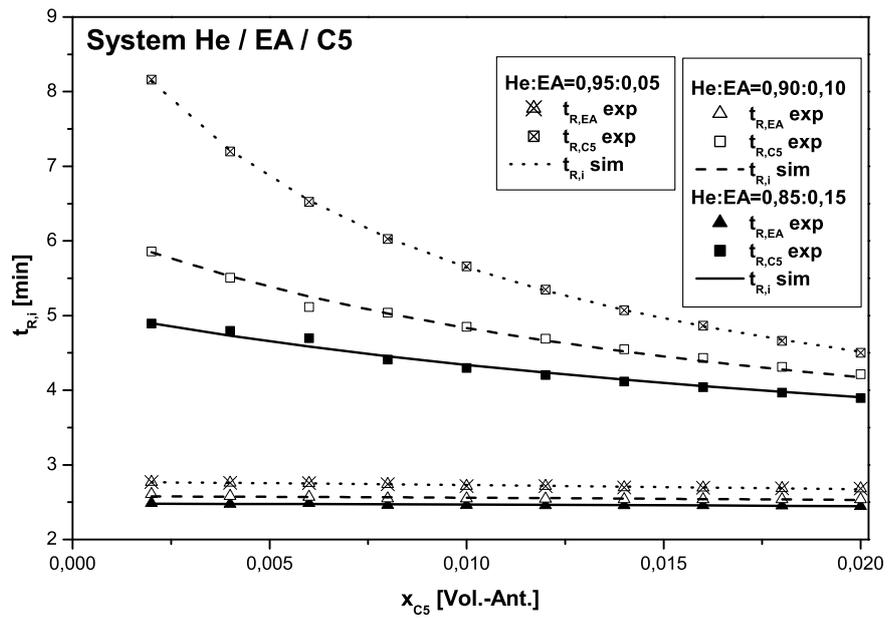


c)

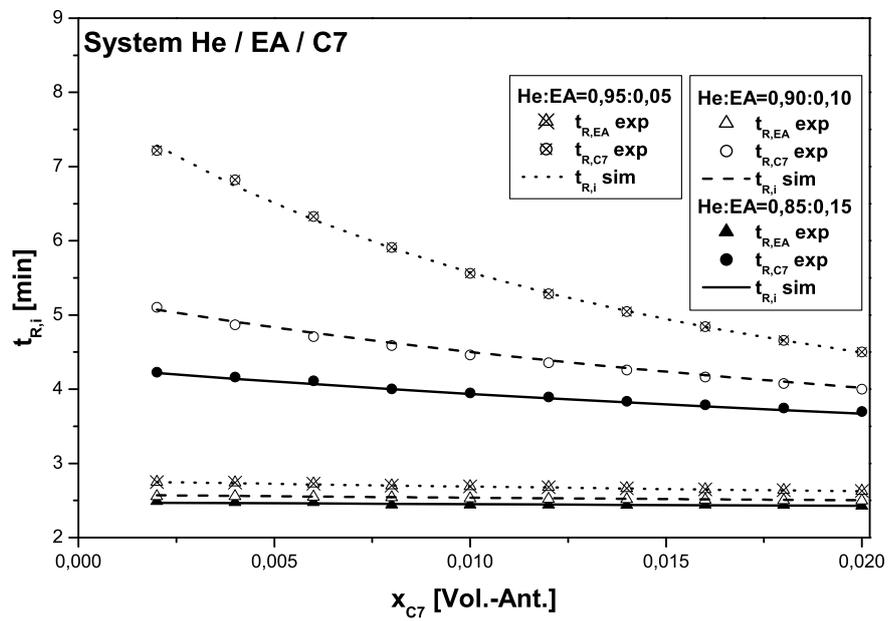


d)

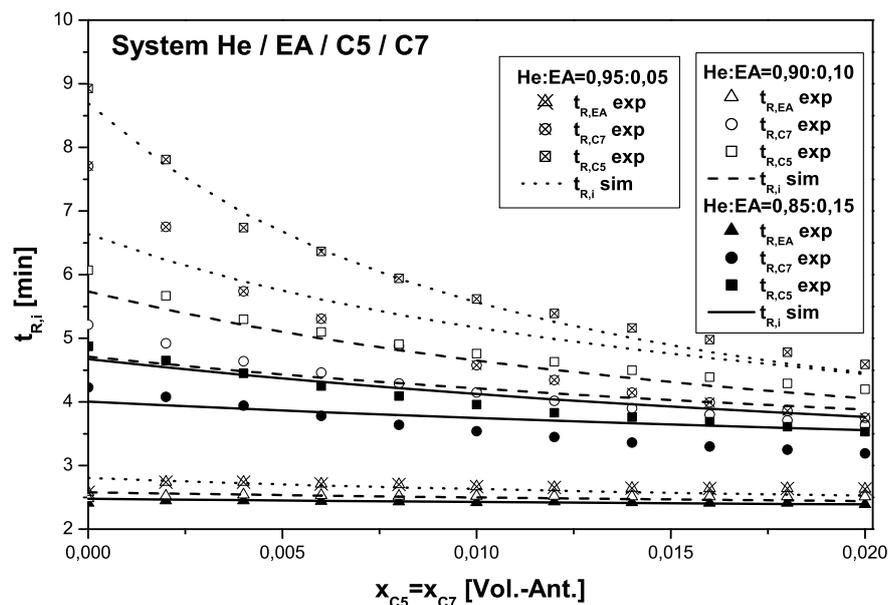
Abbildung 4.12: Vergleich zwischen der Retentionszeiten bestimmt von experimentellen Untersuchungen (Parameter bestimmt von den binären Systemen (a), (b)) und vorhergesagten mit diesen Parameter Retentionszeiten für die ternäre Systeme (c) und (d).



a)



b)



c)

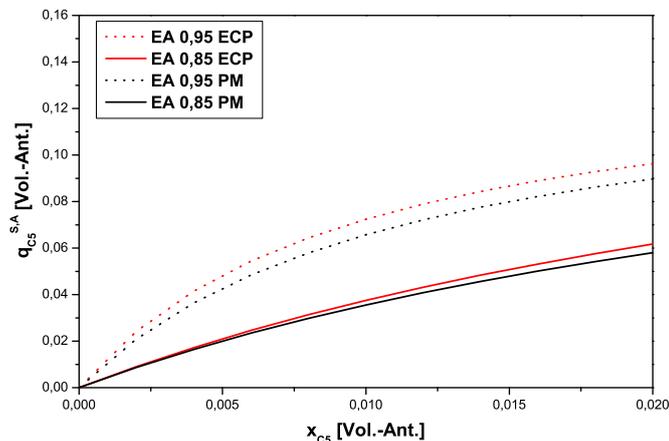
Abbildung 4.13: Vergleich zwischen der Retentionszeiten bestimmt von experimentellen Untersuchungen (Parameter bestimmt von den ternären Systemen (a), (b)) und vorhergesagten mit diesen Parameter Retentionszeiten für die quaternäre Systeme (c).

## 4.5 Bewertung der Methoden zur Messung der Adsorptionsisothermen

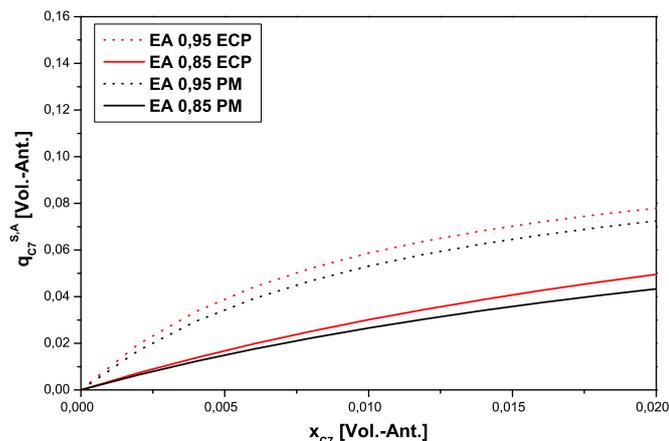
Die Bestimmung der Adsorptionsisothermen erfolgte nach zwei dynamischen Methoden (s. Kapitel 2.5) - Elution by characteristic point und Perturbationsmethode. Es wurden für zwei Beladungsmodellen die Adsorptionsisothermenparameter - Langmuir und Bi-Langmuir - bestimmt. Hier soll ein Vergleich der mit beiden Methoden bestimmten Isothermen gemacht werden. Im Hinblick der Gradientenchromatographie wurden für diesen Vergleich zwei Lösungsmittelzusammensetzungen gewählt: He:EA=(0,85:0,15; 0,95:0,05) [Vol.-Ant.]. Da bei der Anwendung der ECP-Methode eine Restriktion bezüglich der Zellenzahl der Säule gilt ( $N_Z \gg 1000$ ), geht man von einer grösseren Ungenauigkeit bei der verwendeten chromatographischen Säule aus. Die im folgenden vorgestellten Vergleiche sind für die zwei Lösungsmittelzusammensetzungen und die zwei Komponenten (C5 und C7) gemacht worden. Die für die Perturbationsmethode verwendeten Parameter sind in Tab. D.6 im Anhang E zu finden. Die mit der ECP-Methode verwendeten Parameter sind für das Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle entsprechend in den Tabellen 4.5 und 4.6 zusammengefasst.

In der nachfolgenden Abb. 4.14 ist das Vergleich zwischen der Isothermen berechnet mit dem Langmuir-Isothermen-Modell und bestimmt nach beiden Methoden dargestellt. Es

ist zu erkennen, dass für die betrachteten Bedingungen die Isothermen nicht zusammenfallen. Für den untersuchten Konzentrationsbereich liegen die Isothermen für beide Komponenten C5 und C7 sowie beiden Lösungsmittelzusammensetzungen Nah an einander. Die Adsorptionsisothermen bestimmt nach der ECP-Methode liegen über die nach der Perturbationsmethode bestimmten Isothermen.



a)



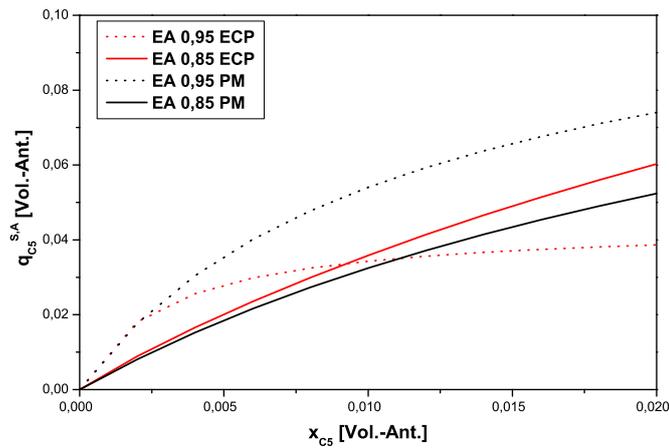
b)

Abbildung 4.14: Vergleich zwischen den Adsorptionsisothermen bestimmt für das Langmuir-Isothermen-Modell und gemessen nach der ECP- und Perturbationsmethode und zwei Lösungsmittelzusammensetzungen He : EA= (0,95:0,05; 0,85:0,15) [Vol. – Ant.] für a) C5; b) C7.

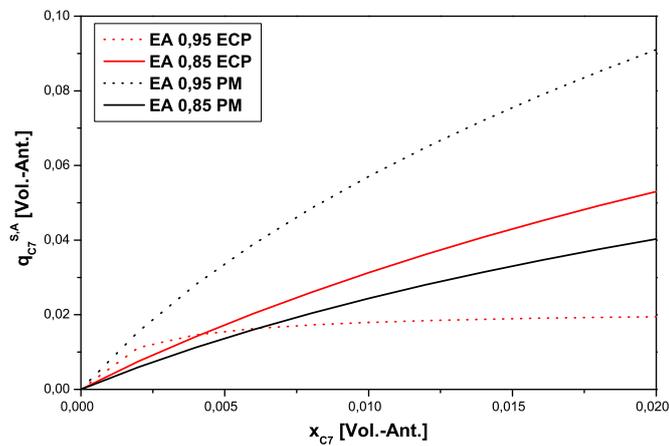
Abb. 4.15 stellt diesen Vergleich für das Bi-Langmuir-Isothermen-Modell. Die mit der ECP-Methode verwendeten Parameter sind in Tab. 4.6 zusammengefasst. Die Parameter für die Perturbationsmethode sind in Tab. D.6 im Anhang D zu finden.

Es wird deutlich, dass für die betrachteten Bedingungen die mit dem Bi-Langmuir-Modell berechneten Isothermen nicht zusammenliegen. Für die beide Lösungsmittelzusammensetzungen sind die Unterschiede zwischen den nach beiden gemessenen Isothermen signifi-

kant.



a)



b)

Abbildung 4.15: Vergleich zwischen den Adsorptionsisothermen bestimmt für das Bi-Langmuir-Isothermen-Modell und gemessen nach der ECP- und Perturbationsmethode und zwei Lösungsmittelzusammensetzungen He : EA= (0,95:0,05; 0,85:0,15) [Vol. – Ant.] für a) C5; b) C7.

Zur Bewertung der verwendeten Methoden wurden weiterhin experimentell aufgenommene Elutionsprofile herangezogen. Zur Berechnung der theoretischen Profile wurde das Craig-Modell verwendet. Die Zellenzahl war  $N_z = 1100$  und gleich für alle Komponenten. Die Lösungsmittelzusammensetzungen waren He:EA= (0,95:0,05;0,85:0,15) [Vol. – Ant.]. Es wurden Elutionprofile für die Einzelstoffe C5 und C7 sowie für Gemische nachgerechnet.

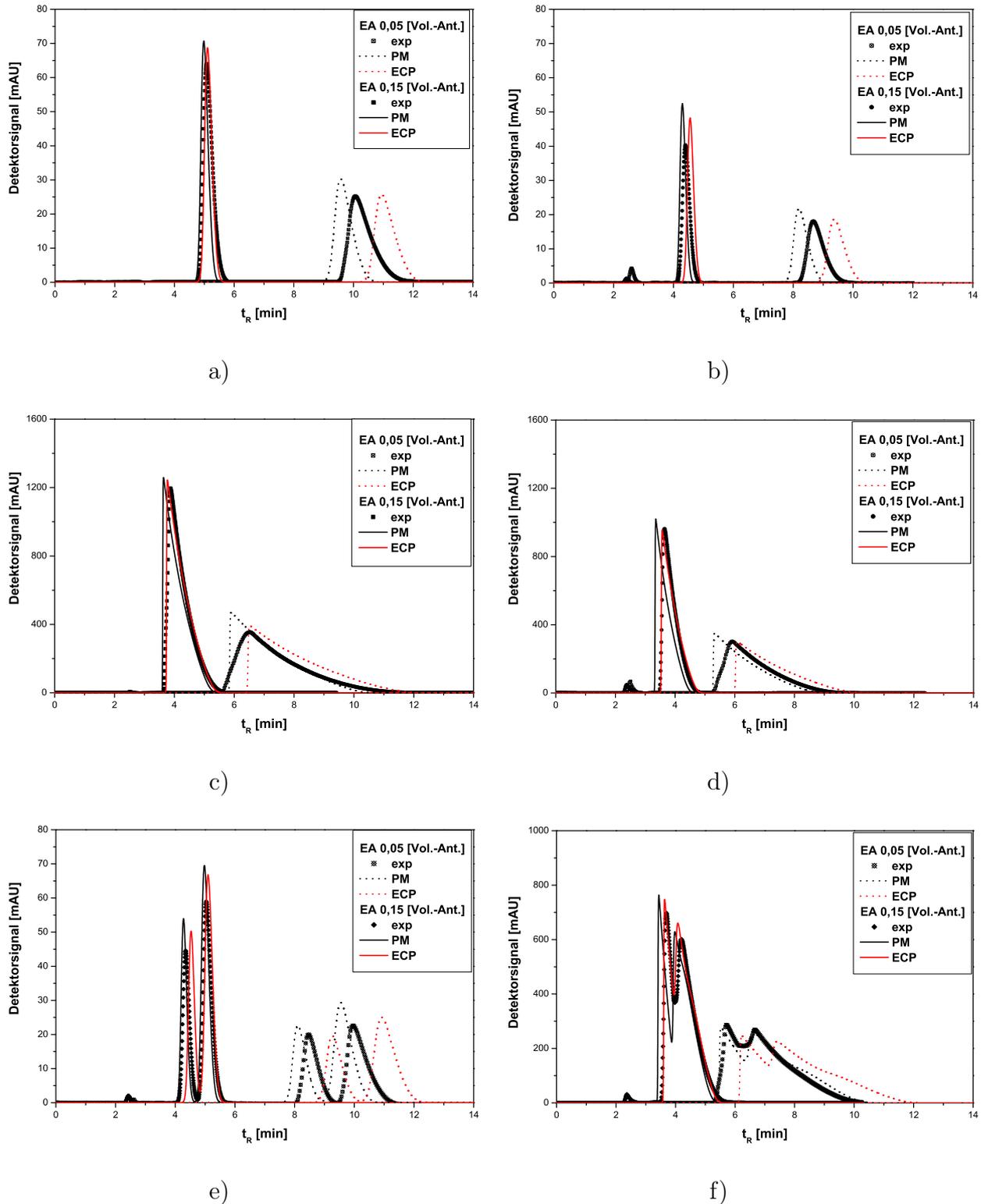


Abbildung 4.16: Vergleich zwischen experimentellen und nachgerechneten mit dem Langmuir-Isothermen-Modell Elutionsprofile und gemessen nach der ECP und Perturbationsmethode für zwei Lösungsmittelzusammensetzungen He : EA= (0,95:0,05; 0,85:0,15) [Vol. - Ant.] für  $V^{inj} = 20 \mu\text{l}$ : a) C5; b) C7;  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.]; c) C5; d) C7 ;  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,80$  [Vol. - Ant.]; Ein Gemisch aus C5 : C7 = 1 : 1 e)  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.]; f)  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,40$  [Vol. - Ant.].

Grundsätzlich wurden alle simulierten Elutionsprofile durch die Kalibrierfaktoren im Signal umgerechnet (s. Gl. 3.7), da eine Darstellung der experimentellen Profile in Konzentration nur für die Einzelstoffe möglich ist. Die verwendeten in den Simulationen Parameter für das Langmuir- (Gl. 2.48) und Bi-Langmuir- (Gl. 2.50) Isothermen-Modellen waren die Gleichen wie für die dargestellten in den Abb. 4.14 und 4.15 Adsorptionisothermen. In der Abb. 4.16 sind die experimentellen und berechneten Profile mit dem Langmuir-Modell gezeigt.

Insgesamt unabhängig von der Messmethode wiedergibt das Langmuir-Isothermen-Modell gut die Form der Profile. Im allgemeinen liefern die Isothermen gemessen nach der ECP-Methode höhere Beladungen. Eine direkte Auswirkung dieser ist nicht bei den simulierten Profile, unabhängig von der Komponente und ihrer Konzentration, zu beobachten. Bei der niedrigeren Zusammensetzung des Lösungsmittels (He:EA = 0,95:0,05 [Vol.-Ant.] ) ist ein Vorlauf der theoretischen Profile berechnet mit Parameter aus der Perturbationsmethode zu beobachten. Bei den mit Parameter aus der ECP-Methode berechneten Profile ist ein Nachlauf der Elutionsprofile bei dieser Lösungsmittelzusammensetzung. Dieser kann Ungenauigkeiten der bestimmten Parameter zurückgeführt werden. Die Ungenauigkeiten der Parameter aus der ECP-Methode festgestellt bei der Einzelstoffe sind auch bei dieser Lösungsmittelzusammensetzung und die Gemische zu sehen. Unabhängig von der Komponentenkonzentration ist der Nachlauf der Elutionsprofile zu verzeichnen. Bei den höheren EA Konzentrationen ist eine sehr gute Wiedergabe der für beide Messmethoden nachgerechneten experimentellen Profile unabhängig von der Komponente, ihrer Konzentration und Einzelstoffe oder Gemisch zu vermerken.

Die mit dem Bi-Langmuir-Modell berechneten Elutionsprofile sind in Abb. 4.17 zusammengefasst.

Auch mit diesem Isothermen Modell wurden ähnliche Effekte beobachtet. Die Peakform wurde gut wiedergegeben. Bei der höheren EA Konzentrationen im Lösungsmittel wird mit der ECP-Methode unabhängig für Einzelstoffe oder Gemische die Wanderung der Peakmaxima überschätzt. Die mit der Perturbationsmethode bestimmten Parameter unterschätzen das Retentionsverhalten der Komponenten. Es ist ein Vorlauf bei allen berechneten Elutionsprofile zu beobachten. Bei den höheren Konzentration der Komponenten im Gemisch sowie der Lösungsmittelzusammensetzung von He:EA = (0,95:0,05) [Vol. – Ant.] führen diese Ungenauigkeiten der Parameter bestimmt mit beiden Methoden zu falschen Konzentrationsprofile.

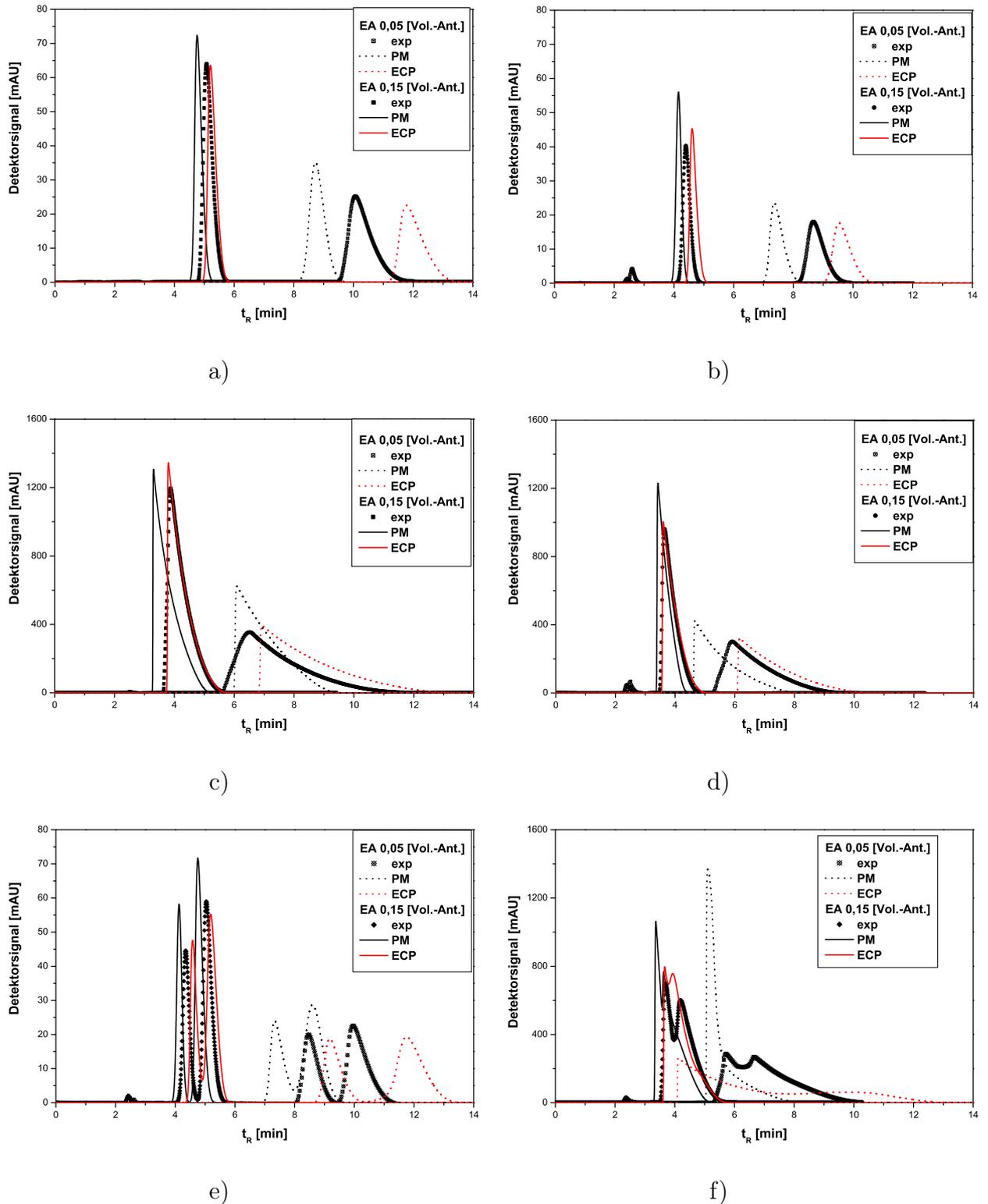


Abbildung 4.17: Vergleich zwischen experimentellen und nachgerechneten mit dem Bi-Langmuir-Isothermen-Modell Elutionsprofile und gemessen nach der ECP und Perturbationsmethode für zwei Lösungsmittelzusammensetzungen He : EA= (0,95:0,05; 0,85:0,15) [Vol. - Ant.] für  $V^{inj} = 20 \mu\text{l}$ : a) C5; b) C7;  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.]; c) C5; d) C7 ;  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,80$  [Vol. - Ant.]; Ein Gemisch aus C5 : C7 = 1 : 1 e)  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.]; f)  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,40$  [Vol. - Ant.].

Auch mit diesem Isothermen Modell wurden ähnliche Effekte beobachtet. Die Peakform wurde gut wiedergegeben. Bei der höheren EA Konzentrationen im Lösungsmittel wird mit der ECP-Methode unabhängig für Einzelstoffe oder Gemische die Wanderung der Peakmaxima überschätzt. Die mit der Perturbationsmethode bestimmten Parameter unterschätzen das Retentionsverhalten der Komponenten. Es ist ein Vorlauf bei allen berechneten Elutionsprofile zu beobachten. Bei den höheren Konzentration der Komponenten im Gemisch sowie der Lösungsmittelzusammensetzung von He:EA = (0,95:0,05) [Vol. – Ant.] führen diese Ungenauigkeiten der Parameter bestimmt mit beiden Methoden zu falschen Konzentrationsprofile.

Die Abweichungen der nach beider Methoden gemessen Adsorptionsisothermen können zum Einen kleinen Messfehler, zum Anderen der vorliegenden Begrenzungen bei ihren Anwendung zurückgeführt werden. Für die ECP-Methode ist eine durch die erforderliche hohe Bodenzahl,  $N_Z$ , der Säule begrenzte Anwendbarkeit typisch. Für die Perturbationsmethode ist auch eine begrenzte Anwendbarkeit für komplexere Gemische charakteristisch. Die Auswertung der experimentellen Retentionszeiten wird dabei durch die Lösung der sich ergebenden komplexen Gleichungen höherer Ordnung (notwendig für die Berechnung der theoretischen Retentionszeiten, s. Kapitel 2.5.3) erschwert. Zu verzeichnen ist, dass bei der Perturbationsmethode eine Anpassung von einheitlichen Parameter für die Anfangsanstiege der Adsorptionsisothermen nicht möglich war. Für die ECP-Methode wurden die Anfangsanstiege der einzelnen Komponenten und die unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen nicht festgelegt.

Eine Analyse der mit beiden Methoden zur Messung von Adsorptionsisothermen erzielten Ergebnisse liefert folgende Aussagen:

- Die Auswertung der experimentellen Daten mit der ECP-Methode ist einfacher als mit der Perturbationsmethode. Die Anwendung der Perturbationsmethode bei mehr als einer adsorbierbaren Komponenten wird durch die anschließenden Auswertung der experimentellen Daten erschwert.
- Die Adsorptionsisothermen bestimmt nach der ECP-Methode liefern für das untersuchte Modellsystem (Säule/Komponenten) eine relativ schlechte Wiedergabe der experimentell aufgenommenen Chromatogrammen. Mit der Perturbationsmethode lassen sich relativ zuverlässige Abschätzungen zum Elutionsverhalten der Komponenten machen. Dies wurde schon in früheren Arbeiten gezeigt [Heu96, Bl97, Lis00].
- Zu verzeichnen ist eine grössere Ungenauigkeit bei der Lösungsmittelzusammensetzung von He:EA = 0,95:0,05 [Vol. – Ant.] und die Perturbationsmethode. Diese liegt vor allem an der nicht festgelegten Anfangsanstiegen der Adsorptionsisothermen bei der Parameteranpassung. Bei dieser Lösungsmittelzusammensetzung weisen die Isothermen bestimmt nach der ECP Methode noch grössere Ungenauigkeit auf.

Aufgrund der besseren Wiedergabe der experimentellen Elutionsprofile werden weiterhin in dieser Arbeit die mit der Perturbationsmethode gewonnenen Adsorptionsisothermenparameter verwendet.

## 4.6 Auswahl des Beladungsisothermenmodells

Anhand der im vorherigen Abschnitt gemachte Bewertung der Methoden zur Messung von Adsorptionsisothermen wurde als solche die Perturbationsmethode gewählt. In diesem Abschnitt soll ein Vergleich zwischen den mit dieser Methode verwendeten Adsorptionsisothermenmodelle (Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle) gemacht werden. Für das Langmuir- (Gl. 2.48) und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle (Gl. 2.50) wurden unterschiedlichen Parametersätze angepasst. Diese wiedergeben die für die entsprechenden Systeme experimentell ermittelten Retentionszeiten mit relativ guter Genauigkeit (s. Kapitel 4.4). Hier soll eine Validierung der verschiedenen Parametersätze gemacht werden. Für beide Isothermen-Modelle wurden im Hinblick des weiteren Einsatzes von Gradienten zwei Parametersätze aus den ternären Systemen (He/EA/C7, He/EA/C5; Parametersätze 1 und 2) sowie einen Parametersatz aus dem quarternären System (Parametersatz 3) bestimmt. Für diese Bewertung werden im weiteren experimentell aufgenommenen mit berechneten Chromatogrammen verglichen. Die zwei Lösungsmittelzusammensetzungen waren He:EA = (0,85:15 und 0,95:0,05) [Vol. – Ant.]. Für die Simulation der theoretischen Profile wurde das Craig-Modell mit einer Zellenzahl von  $N_z = 1100$  verwendet. Es wurden Profile für die Einzelstoffe sowie für die Gemische bei Variation der aufgegeben Konzentration nachgerechnet.

### Parametersatz 1

In die folgende Tabelle 4.9 sind die Parameter dieses ersten Isothermenparametersatzes bestimmt für die zwei ternären Systemen nochmal zusammengefasst.

Zum Vergleich der Parametersätze bestimmt mit beiden Modellen wurden zunächst die Adsorptionsisothermen für die Komponenten C5 und C7 berechnet. Graphisch sind die entsprechenden Isothermen in der nachfolgenden Abb. 4.18 dargestellt.

Für beide Cycloketone fallen bei den niedrigeren Modifier-Anteilen die Adsorptionsisothermen nicht zusammen. Für die Komponente C5 liegt die Isotherme nach dem Langmuir-Isothermen-Modell über dieser nach dem Bi-Langmuir-Isothermen-Modell. Für die Komponente C7 ist der umgekehrte Trend zu beobachten. Bei einem Anteil an EA von 0,15 [Vol. – Ant.] fallen die Isothermen berechnet nach beiden Modellen zusammen. Zu vermerken bei dieser Lösungsmittelzusammensetzung ist, dass das Bi-Langmuir-Isothermen-Modell für beide Komponenten nahezu lineare Isothermen vorausberechnet.

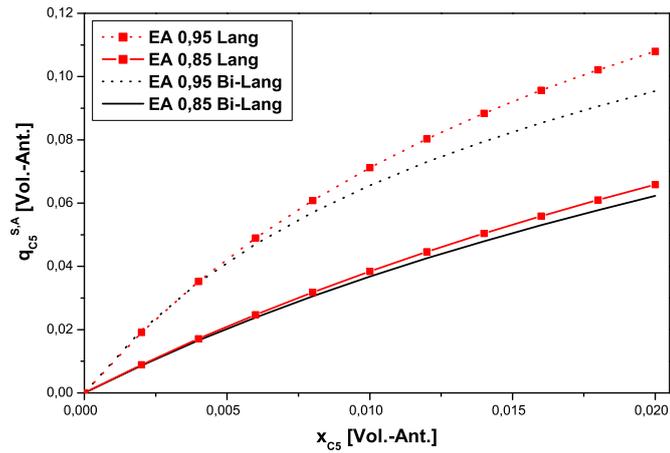
Da mit beiden Modellen und für die zwei ternären Systeme keine einheitlichen Parameter für EA bestimmt werden konnten, können die Parametersätze in Tab. 4.9 nur für die Simulation von Einzelstoffprofile eingesetzt werden. In der nachfolgen Abb. 4.19 sind die mit beide Beladungsmodelle nachgerechneten Elutionsprofile dargestellt.

System	He/EA/C7		He/EA/C5	
Komponente	EA	C7	EA	C5
	Langmuir-Isothermen-Modell			
$a_i$ [-]	20,77	33,27	10,96	28,40
$b_i$ [1/Vol. – Ant.]	56,53	168,0	34,36	128,8
	Bi-Langmuir-Isothermen-Modell			
$a_i^I$ [-]	1,308	0,507	322,8	503,8
$b_i^I$ [1/Vol. – Ant.]	4,860	7,382	999,4	4850
$a_i^{II}$ [-]	10,71	122,1	1,129	1,945
$b_i^{II}$ [1/Vol. – Ant.]	262,8	497,8	3,998	12,65

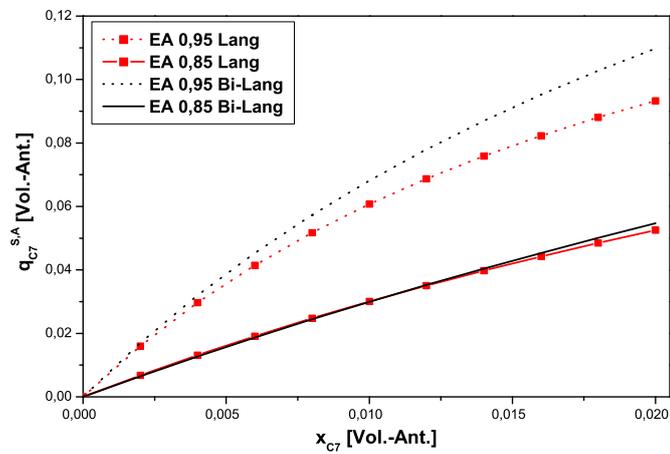
Tabelle 4.9: Adsorptionsisothermenparameter bestimmt aus den ternären Systeme He/EA/C7 und He/EA/C5 mit dem Langmuir- (Gl. 2.48) und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle (Gl. 2.50) (s. auch 4.7 und Tab. 4.8).

Aus diesen Simulationen lassen sich folgende Aussagen machen:

- bei der höheren Komponentenkonzentrationen liefern beide Modelle eine gute Wiedergabe der Experimente;
- unter linearen Bedingungen wird von das Langmuir-Isothermen-Modell das Elutionsverhalten, insbesondere für die Komponente C5, überbewertet;
- die Peakform wird relativ gut von beiden Isothermen-Modellen wiedergegeben. Die Peakhöhe wird allerdings überbewertet, was möglichen Ungenauigkeiten der Kalibrierfunktionen zurückgeführt werden kann;
- bei der Lösungsmittelzusammensetzung He:EA=(0,95:0,05) [Vol. – Ant.] ist ein Vorlauf der unter analytischen Bedingungen berechneten Chromatogrammen zu verzeichnen.



a)



b)

Abbildung 4.18: Vergleich der Adsorptionsisothermen berechnet mit Parametersatz 1 für das Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle und gemessen nach der Perturbationsmethode für die Lösungsmittelzusammensetzungen He : EA = (0,95:0,05; 0,85:0,15) [Vol. – Ant.] für a) C5; b) C7. Parameter zusammengefasst in Tab. 4.9.

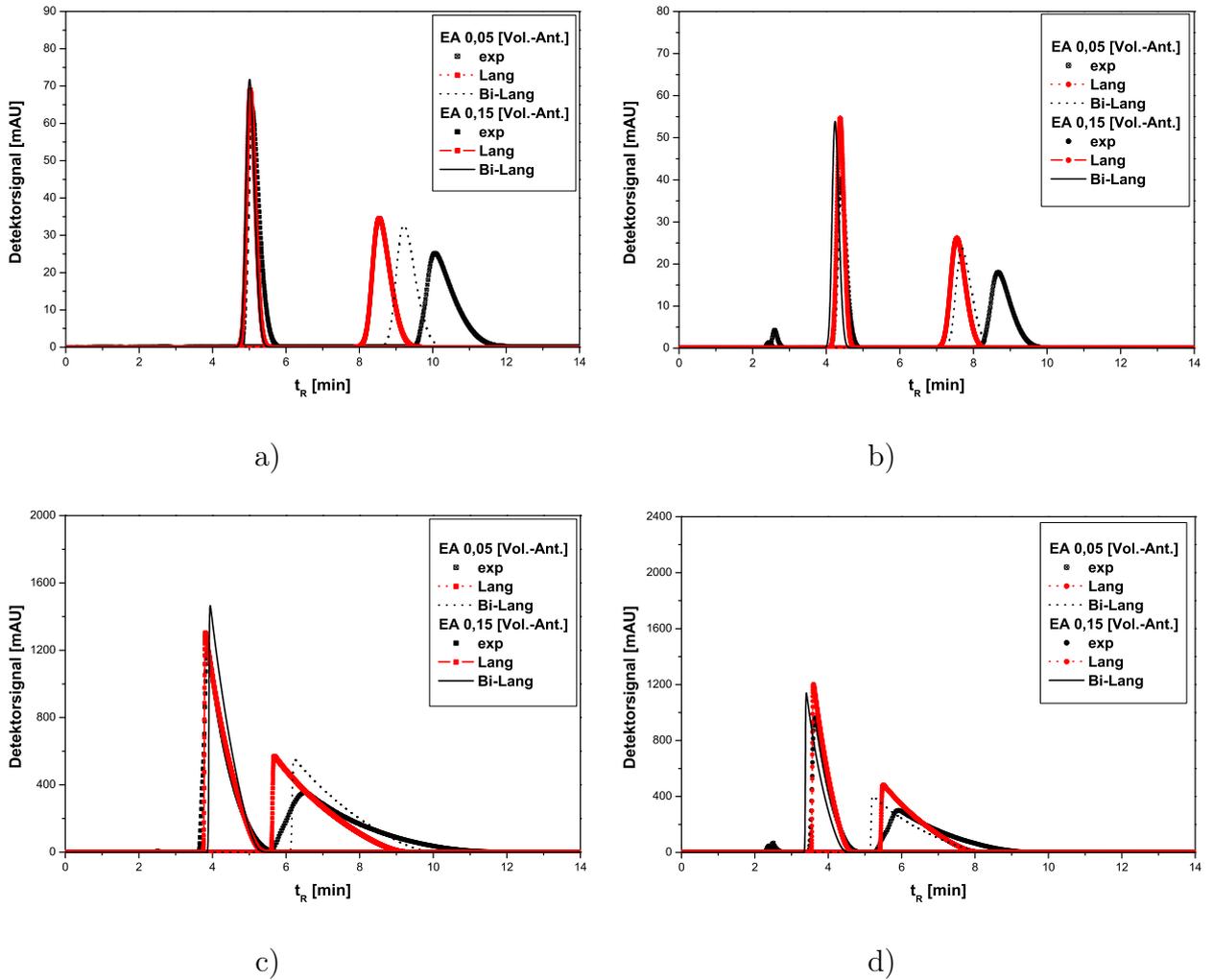


Abbildung 4.19: Vergleich zwischen experimentell aufgenommenen und mit dem Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle (Tab. 4.9) berechneten Elutionsprofile für die Systeme He/EA/C5 und He/EA/C7. Lösungsmittelzusammensetzungen He : EA = (0,95:0,05; 0,85:0,15) [Vol. – Ant.];  $V_{inj} = 20\mu l$ ; a) C5; b) C7;  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,02$  [Vol. – Ant.]; c) C5; d) C7;  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,80$  [Vol. – Ant.].

### Parametersatz 2

Eine andere Möglichkeit zur Anpassung der Adsorptionsisothermenparameter gibt die im Kapitel 4.4 aufgeführte zusammenfassende Betrachtung der beiden ternären Systemen. Dafür wurden für beide Isothermen-Modelle jeweils in einer Optimierung Parameter angepasst. In der folgenden Tabelle 4.10 sind die erhaltenen Parametersätze nochmal zusammengefasst.

Die mit diesen Parameter berechneten Adsorptionsisothermen sind in Abb. 4.20 zusammengestellt.

Die Adsorptionsisothermen für die Komponente C7 sowie beide Modelle haben einen verhältnismässig geringer Unterschied. Für die Komponente C5 ist dieser Unterschied bei den niedrigeren Anteile von EA relativ gross. Bei den höheren Modifier Anteilen liegen die

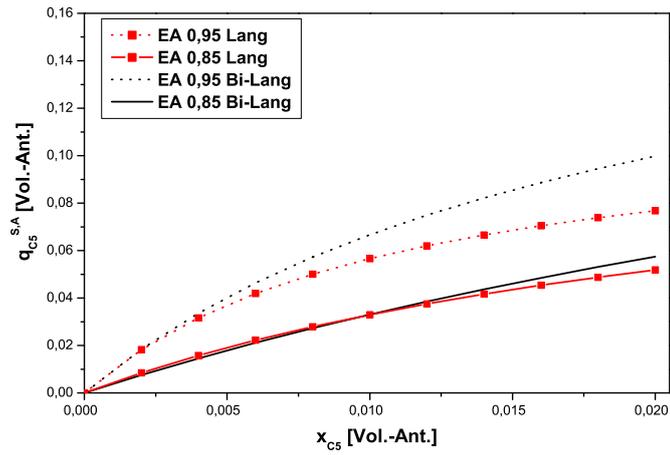
Isothermen für beide Modelle nahezu zusammen. Jedoch ist die nach dem Bi-Langmuir-Modell berechneten Adsorptionsisotherme im untersuchten Konzentrationsbereich linear. Betrachtet man die Standardabweichungen als Mass für die Anpassungsgüte der Parameter, sind diese für beide Modelle gleicher Grössenordnung (s. Tab. 4.7 und 4.8). Die Bestimmung von einen einheitlichen Parameter für den Modifier EA ermöglicht im weiteren den Einsatz dieser Parametersätze zur Nachrechnung der Elutionsprofile auch für Gemische. Das Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Profile ist im Abb. 4.21 dargestellt.

He/EA/C7 und He/EA/C5			
	EA	C7	C5
Langmuir-Isothermen-Modell			
$a_i$ [-]	14,96	27,21	34,58
$b_i$ [1/Vol. – Ant.]	44,19	124,6	167,7
Bi-Langmuir-Isothermen-Modell			
$a_i^I$ [-]	60,57	100,2	157,6
$b_i^I$ [1/Vol. – Ant.]	316,5	1,250	1000
$a_i^{II}$ [-]	1,076	1,250	1,039
$b_i^{II}$ [1/Vol. – Ant.]	3,965	12,50	4,747

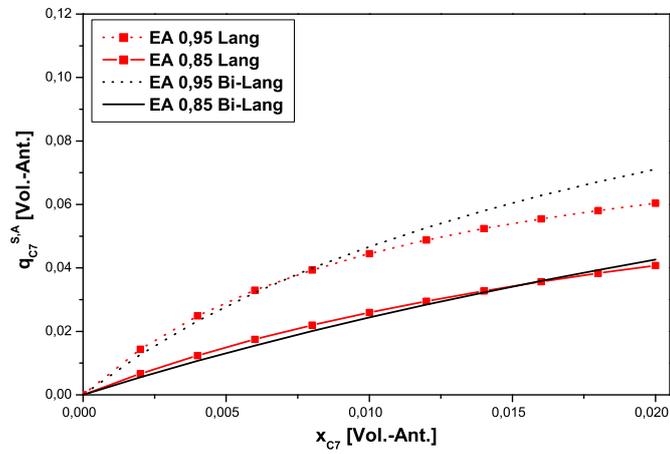
Tabelle 4.10: Adsorptionsisothermenparameter bestimmt aus den ternären Systeme He/EA/C7 und He/EA/C5 mit den Langmuir- (Gl. 2.48) und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle (Gl. 2.50) (in einer Optimierungsprozedur, s. auch Tab. 4.7 und Tab. 4.8).

Der Vergleich zwischen Experiment und Simulation führt für Parametersatz 2 zu den folgenden Schlussfolgerungen:

- unter analytischen Bedingungen und  $EA=0,05$  [Vol. – Ant.] ist ein Vorlauf der mit dem Langmuir-Isothermen-Modell simulierten Peaks. Bei dieser Lösungsmittelzusammensetzung erfolgt mit diesem Modell eine schlechte Widergabe der Desorptionsflanke bei den Einzelstoffe.
- die mit dem Bi-Langmuir-Isothermen-Modell berechneten Elutionsprofile überschätzen unabhängig von der Komponentenkonzentration sowohl für die Einzelstoffe als auch für die Gemische die Retentionszeiten der Cycloketone;
- das Langmuir-Modell liefert für die gewählten Bedingungen eine sehr gute Widergabe der experimentellen Ergebnisse.



a)



b)

Abbildung 4.20: Vergleich der Adsorptionsisothermen berechnet mit Parametersatz 2 für das Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle und gemessen nach der Perturbationsmethode für die Lösungsmittelzusammensetzungen He : EA = (0,95:0,05; 0,85:0,15) [Vol. – Ant.] für a) C5; b) C7. Parameter zusammengefasst in Tab. 4.10.

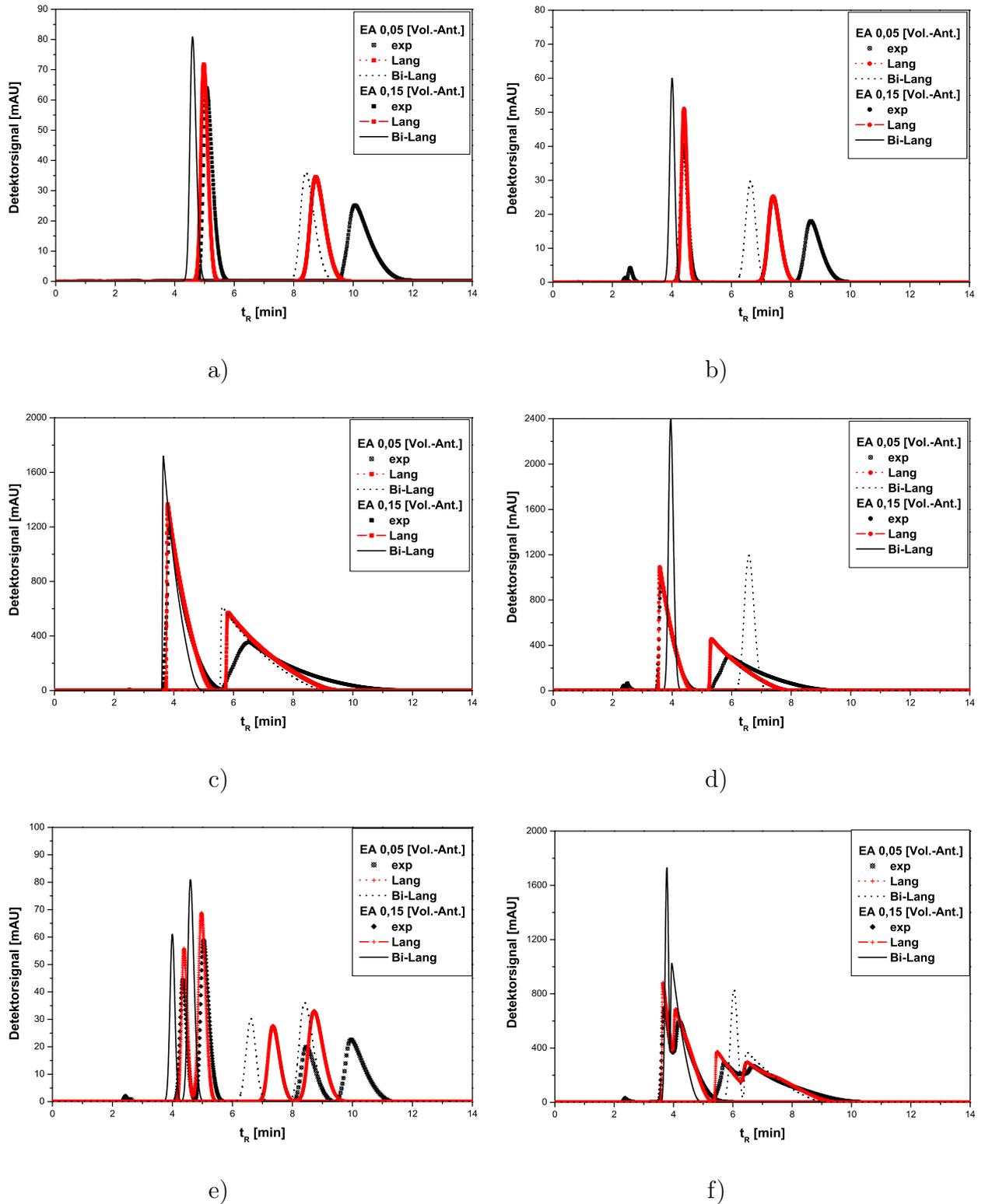


Abbildung 4.21: Vergleich zwischen experimentell aufgenommenen und mit dem Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle (Tab. 4.10) berechneten Elutionsprofile für die Systeme He/EA/C5 und He/EA/C7. Lösungsmittelzusammensetzungen He : EA = (0,95:0,05; 0,85:0,15) [Vol. - Ant.];  $V_{inj} = 20\mu\text{l}$ ; a) C5; b) C7;  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.]; c) C5; d) C7;  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,80$  [Vol. - Ant.]; e)  $C_{C7}^{inj} = C_{C5}^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.]; f)  $C_{C7}^{inj} = C_{C5}^{inj} = 0,40$  [Vol. - Ant.].

### Parametersatz 3

Weiterhin werden die nach beiden Modellen aus dem quarternären System He/EA/C5/C7 bestimmten Parameter auf ihre Anwendbarkeit überprüft. Zusammengefasst sind die verwendeten Parameter in der nachfolgenden Tabelle 4.11.

Mit diesen Parameter wurden die Adsorptionsisothermen für zwei Lösungsmittelzusammensetzungen (He:EA= (0,95:0,05; 0,85:0,15) [Vol. – Ant.]) berechnet. Für beide Komponenten C5 und C7 sind diese in Abb. 4.22 dargestellt.

Die nach beiden Modelle bestimmten Adsorptionsisothermen liegen für die Komponente C7 zusammen. Für die Komponente C5 sind grössere Unterschiede bei ihren Verlauf zu vermerken. Insgesamt liegen für diese Komponente die mit dem Bi-Langmuir-Isothermen-Modell berechneten Isothermen über die mit dem Langmuir-Isothermen-Modell berechneten Adsorptionsisothermen. Die Unterschiede zwischen die Isothermen sind deutlicher bei den höheren Substanzkonzentrationen.

Die nach der beiden Modelle bestimmten Parameter wurden weiterhin zur Berechnung von Elutionsprofile für Gemische und Einzelstoffe eingesetzt. Das Vergleich zwischen den berechneten und experimentellen Profile ist in Abb. 4.23 präsentiert.

He/EA/C7/C5			
	EA	C7	C5
Langmuir-Isothermen-Modell			
$a_i$ [–]	17,50	31,02	38,82
$b_i$ [1/Vol. – Ant.]	54,73	144,3	150,6
Bi-Langmuir-Isothermen-Modell			
$a_i^I$ [–]	$10^{-6}$	68,31	73,25
$b_i^I$ [1/Vol. – Ant.]	139,3	96,09	563,1
$a_i^{II}$ [–]	2,514	$10^{-6}$	2,643
$b_i^{II}$ [1/Vol. – Ant.]	12,93	10,63	1,586

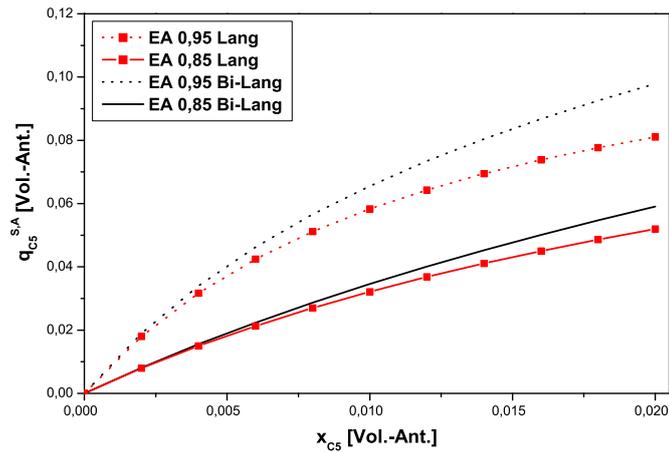
Tabelle 4.11: Adsorptionsisothermenparameter bestimmt aus den quarternären Systeme He/EA/C5/C7 mit den Langmuir- (Gl. 2.48) und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle (Gl. 2.50) (s. auch Tab. 4.7 und Tab. 4.8).

Die zwischen den experimentellen und theoretischen Chromatogramme gemachte Vergleiche führen für Parametersatz 3 zu folgenden Aussagen:

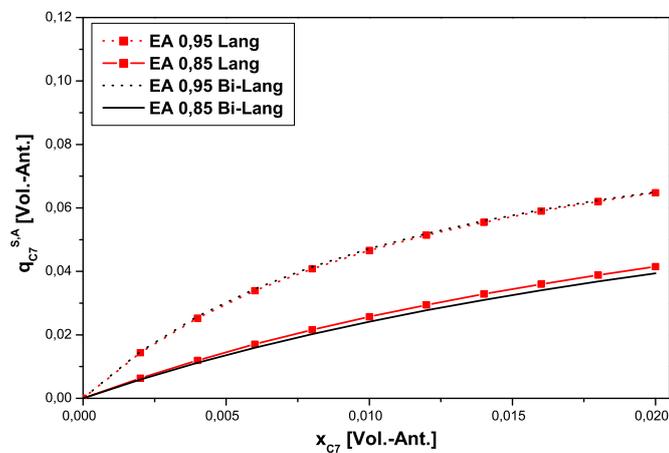
- Die für beide Modelle nicht festgelegten Anfangsisothermenanstiege der Adsorptionsisothermen führen zur Berechnung von falschen Komponentenprofile für die Gemische;
- unabhängig von der Konzentration der Komponente C5 (als Einzelstoff und im Gemisch) und der Lösungsmittelzusammensetzung beschreiben beide Modelle ihr Elutionsverhalten nur eingeschränkt. Es ist ein regelmässiger Vorlauf der berechneten Elutionsprofile zu beobachten;

- das Retentionsverhalten der Komponente C7 wird sehr gut vom Langmuir-Isothermen-Modell wiedergegeben; vom Bi-Langmuir-Isothermen-Modell wird die Retention der Komponente überschätzt;

Abschliessend lässt die gemachte Studie zur Validierung des Adsorptionsisothermenmodells folgenden Aussagen über die Anwendbarkeit der beiden Beladungsmodelle und der mit der Perturbationsmethode ermittelten Parametersätze zu:



a)



b)

Abbildung 4.22: Vergleich der Adsorptionsisothermen berechnet mit Parametersatz 3 für das Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle und gemessen nach der Perturbationsmethode für die Lösungsmittelzusammensetzungen He : EA = (0,95:0,05; 0,85:0,15) [Vol. – Ant.] für a) C5; b) C7. Parameter zusammengefasst in Tab. 4.11.

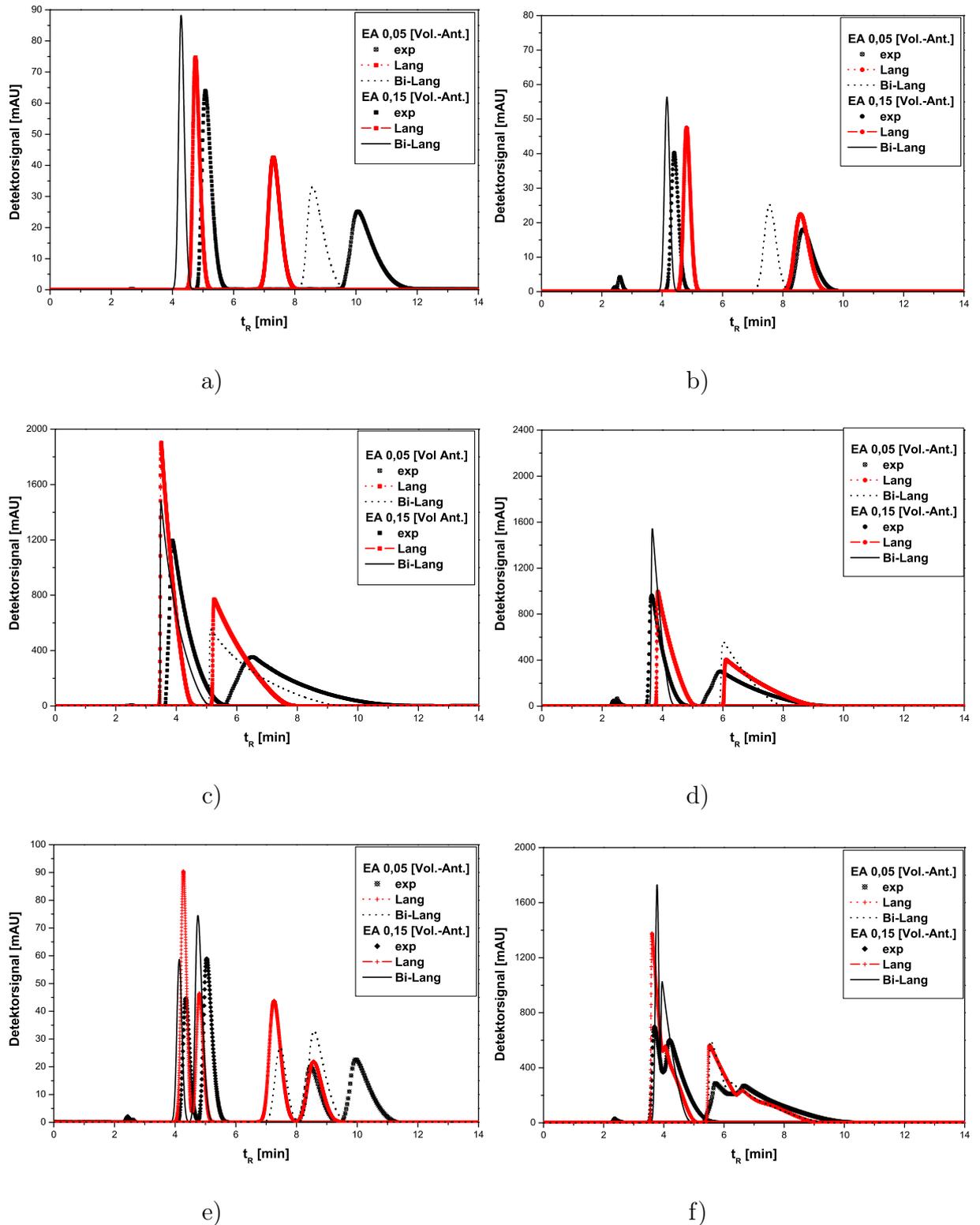


Abbildung 4.23: Vergleich zwischen experimentell aufgenommenen und mit dem Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modelle (Tab. 4.11) berechneten Elutionsprofile für die Systeme He/EA/C5 und He/EA/C7. Lösungsmittelzusammensetzungen He : EA = (0,95:0,05; 0,85:0,15) [Vol. - Ant.];  $V_{inj} = 20\mu\text{l}$ ; a) C5; b) C7;  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.]; c) C5; d) C7;  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,80$  [Vol. - Ant.]; e)  $C_{C7}^{inj} = C_{C5}^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.]; f)  $C_{C7}^{inj} = C_{C5}^{inj} = 0,40$  [Vol. - Ant.].

- Für das Modellstoffsystem liefert das Langmuir-Isothermen-Modell bessere Simulationsergebnisse als das Bi-Langmuir-Modell, obwohl die für das Bi-Langmuir-Modelle angepassten Parameter kleinere Standard- und mittlere prozentuale Abweichungen bei der Nachrechnung des Perturbationspeaks aufweisen. Dementsprechend wird weiterhin das Langmuir-Isothermen-Modell verwendet.
- Mit dem Parametersatz 2 des Langmuir-Isothermen-Modells ist eine bessere Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Elutionsprofile gelungen. Im weiteren wird dieser Parametersatz favorisiert.
- Die durchgeführten Nachrechnungen von experimentellen Elutionsprofile zeigen die relativ gute Eignung des einfachen Zellenmodells zur mathematischen Beschreibung von in chromatographischen Festbetten ablaufenden Trennungen.

Für die Simulation der Elutionsprofile unter Gradientenbedingungen sollte ein Adsorptionsisothermenmodell als universell gültige thermodynamische Funktion gewählt und angewandt werden. In dieser Hinsicht wurden in den Kapiteln 4.5 und 4.6 zwei Methoden zur Messung von Adsorptionsisothermen und zwei Beladungsmodelle untersucht und verglichen. Für die weiterführenden Simulationsrechnungen wurden die mit der Perturbationsmethode gemessenen Adsorptionsisothermen und das Langmuir-Isothermen-Modell gewählt. Hinsichtlich der Parametersätze wird weiterhin das Parametersatz 2 favorisiert.

## 4.7 Modelle zur Beschreibung der Gradientenchromatographie

Um die Anwendbarkeit des Multi-Langmuir-Isothermen-Modells zur Beschreibung der Gradientenchromatographie zu untersuchen, werden im folgenden die Adsorptionsisothermenparameter einer weitergehenden Analyse unterzogen. Zur Vereinfachung der Bezeichnungen werden folgenden Benennungen eingeführt:

- **Modell A** bewertet alle adsorbierbaren Komponenten in System (inkl. Modifier) mit eigenen Isothermen (Parametersatz 2, Kapitel 4.6). Für alle Komponenten gilt das Langmuir-Isothermen-Modell mit Gl. 2.48, hier noch einmal aufgeführt:

$$q_i^{S,A} = \frac{a_i C_i^{LP}}{1 + \sum_{j=1}^{N+1} b_j C_j^{LP}} \quad i, j = 1..N - 1 \quad (2.48)$$

- **Modell B** bezeichnet die Analyse der Adsorptionsisothermenparameter mit Gl. 2.134, hier noch einmal aufgeführt:

$$\begin{aligned} a_i(C_{mod}) &= a_{ia} C_{mod}^2 + a_{ib} C_{mod} + a_{ic} \\ b_i(C_{mod}) &= b_{ia} C_{mod}^2 + b_{ib} C_{mod} + b_{ic} \end{aligned} \quad i = 1..N - 2 \quad (2.134)$$

Für den Adsorptionsisothermenmodell in Gl. 2.48 sind die Parameter abhängig von der Lösungsmittelzusammensetzung (Modifier nicht adsorbierbar) und es gilt Gl. 2.133, hier noch einmal dargestellt:

$$q_i^{S,A} = \frac{a_i(C_{mod})C_i^{LP}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j(C_{mod})C_j^{LP}} \quad i, j = 1..N - 2 \quad (2.133)$$

Im nachfolgenden Kapitel werden diese Modelle zur Nachrechnung der experimentell aufgenommenen Chromatogrammen eingesetzt.

### 4.7.1 Bewertung der Modelle unter isokratischen Bedingungen

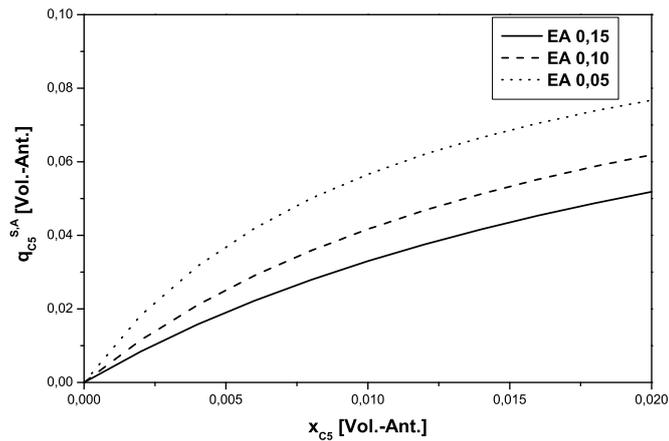
#### Modell A

Eine Möglichkeit zur Erfassung der Einfluss des Modifiers EA auf die Adsorptionsisothermen der Zielkomponenten C5 und C7 bietet die zusammenfassende Betrachtung der beiden ternären Systeme He/EA/C5 und He/EA/C7 und aller Lösungsmittelzusammensetzungen. Der Modifier EA wird ähnlich der Zielkomponenten als dritte adsorbierbare Komponente betrachtet. Die auf dieser Weise bestimmten Parameter (Parametersatzes 2, Kapitel 4.6) sind im Tab. 4.7 zusammengefasst und hier noch einmal im Tabelle 4.12 aufgeführt.

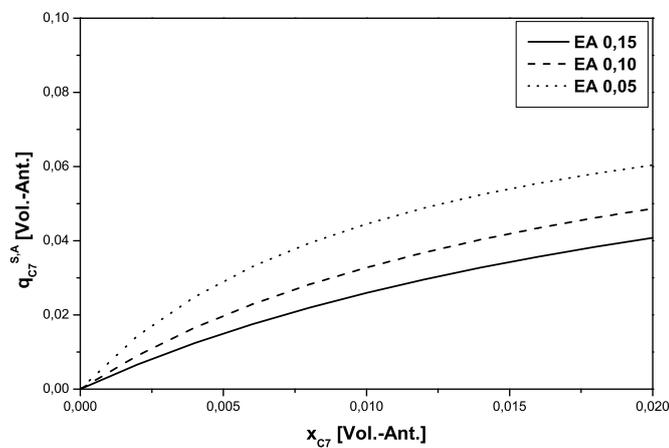
Komponente	$a_i$	$b_i$
	[-]	[1/Vol. - Ant.]
EA	14,96	44,19
C7	27,21	124,5
C5	34,58	167,7

Tabelle 4.12: Parameter des Langmuir-Isothermen-Modells.

Die für beiden Cycloketone (C5 und C7) und für unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen mit dem Parametersatz 2 berechneten Adsorptionsisothermen sind in Abb. 4.24 dargestellt.



a)



b)

Abbildung 4.24: Adsorptionsisothermen von C5 (a) und C7 (b) bestimmt mit dem Multi-Langmuir-Isothermen-Modell (Gl. 2.48) und den Parameter in Tab. 4.12.

## Modell B

Die Anwendung dieses Modells erforderte eine Analyse der Parameter bei unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen. Dafür wurden Parameter für die ternären Gemischen He/EA/C5 und He/EA/C7 (experimentelle Daten aus der Perturbationsmethode) angepasst. Die Anpassung erfolgte für jedes System und jede Lösungsmittelzusammensetzung separat. Dabei wurden keine Parameter für das Modifier EA bestimmt. Der Modifier wurde als nicht adsorbierbar betrachtet. In der nachfolgenden Tabelle 4.13 sind die Adsorptionsisothermenparameter für drei Lösungsmittelzusammensetzungen und die Komponenten C5 und C7 zusammengefasst.

Lösungsmittel- zusammensetzung He/EA	$a_i$ [-]		$b_i$ [1/Vol. – Ant]	
	C7	C5	C7	C5
85:15	3,427	4,591	11,41	17,71
90:10	5,364	6,777	22,54	27,33
95:5	9,923	12,28	36,88	50,05

Tabelle 4.13: Adsorptionsisothermenparameter des Multi-Langmuir-Isothermen-Modell (Gl. 2.48) bestimmt für drei Lösungsmittelzusammensetzungen.

Bei den ermittelten Parameter ist der Einfluss des Modifiers ersichtlich. Um den Zusammenhang zwischen den beiden Adsorptionsisothermenparameter  $a_i(C_{mod})$  und  $b_i(C_{mod})$  für die unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen zu erfassen, wurden diese anschliessend mit einer Parabelfunktion (Gl. 2.134) korreliert. Die sich ergebenden empirischen Parameter sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

C7		C5	
$a_{1i}$	$b_{1i}$	$a_{2i}$	$b_{2i}$
$a_{1a}=0,052$	$b_{1a}=6,4 \cdot 10^{-4}$	$a_{2a}=0,066$	$b_{2a}=0,003$
$a_{1b}=-8,790$	$b_{1b}=-0,090$	$a_{2b}=-11,18$	$b_{2b}=-0,439$
$a_{1c}=371,7$	$b_{1c}=3,133$	$a_{2c}=475,1$	$b_{2c}=18,59$

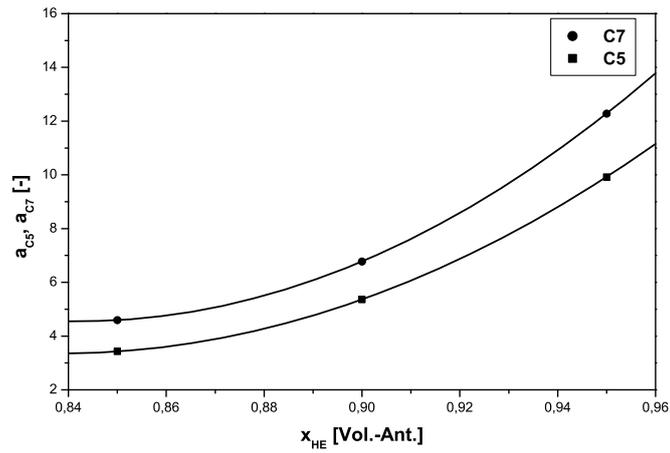
Tabelle 4.14: Parameter der Parabelfunktion (Gl. 2.134).

Eine graphische Darstellung dieser funktionellen Zusammenhänge erfolgt in Abb. 4.25.

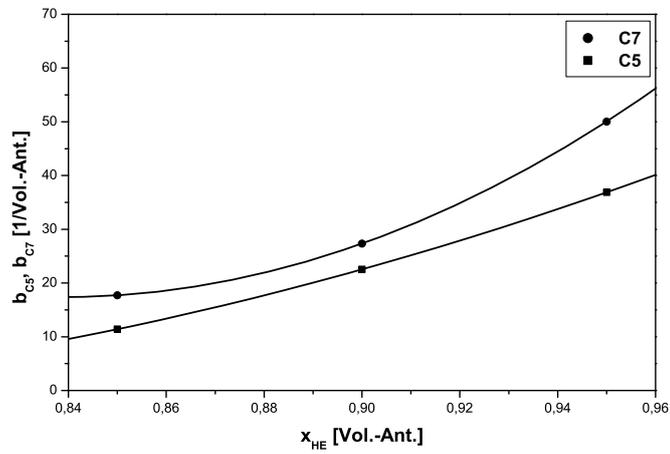
Die Anwendung der Parabelfunktion ermöglicht die Berechnung der Isothermenparameter für jede Lösungsmittelzusammensetzung im Bereich von He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.] bis He:EA=0,85:0,15 [Vol. – Ant.]. Weiterhin wurde die Gültigkeit dieser Adsorptionsisothermenparameter über einen breiteren Konzentrationsbereich des Lösungsmittels nicht überprüft.

Die sich ergebenden Adsorptionsisothermen für C5 und C7 und drei Lösungsmittelzusammensetzungen sind in Abb. 4.26 dargestellt.

Die Simulation der Konzentrationsprofile und der anschliessende Vergleich mit experimentell aufgenommenen Chromatogrammen ist der kritische Test für die mit den unterschiedlichen Modelle zur Bewertung der Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung erzielte Anpassungsgüte.

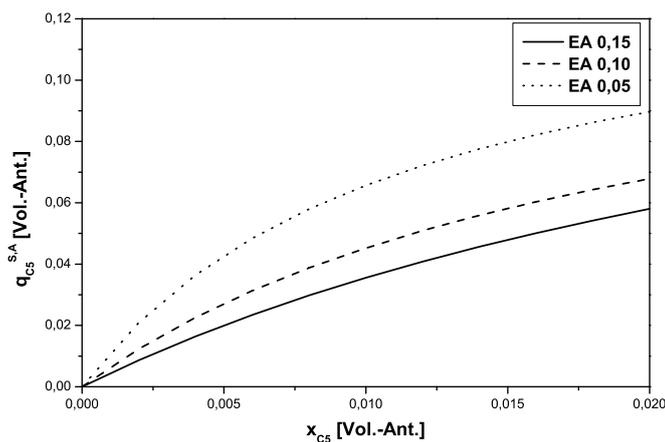


a)

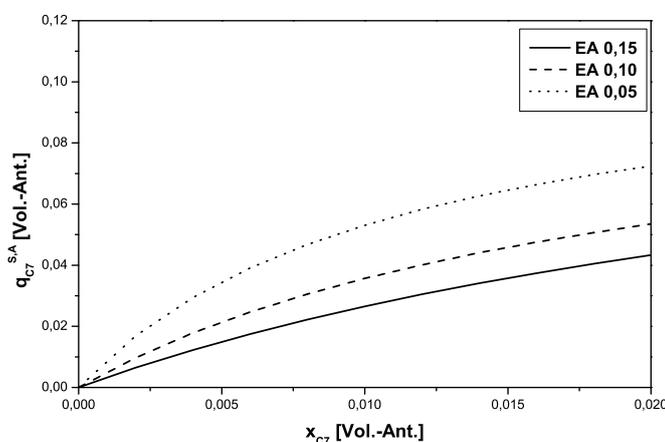


b)

Abbildung 4.25: Funktionelle Zusammenhänge der Adsorptionsisothermenparameter  $a_i$  und  $b_i$  korreliert mit Gl. 2.134.



a)



b)

Abbildung 4.26: Adsorptionsisothermen von C5 (a) und C7 (b) bestimmt mit dem Multi-Langmuir-Isothermen-Modell (Gl. 2.48) und den Parameter in Tab. 4.13.

### Berechnete Chromatogramme

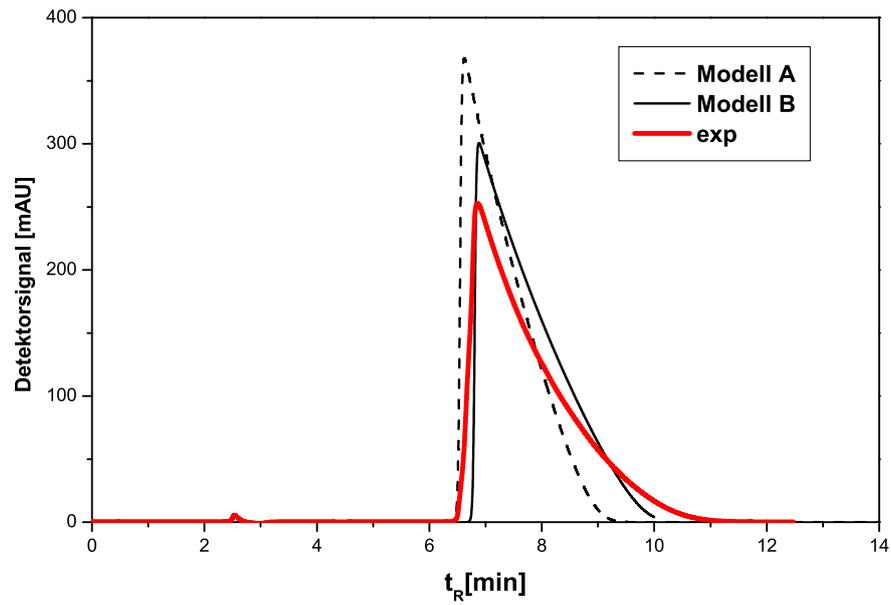
Zur Validierung der Modellen werden zunächst unter isokratischen Bedingungen aufgenommenen Profile für die Einzelstoffen und der Gemischen berechnet. Zur Simulation der Elutionsprofile wurden das Craig-Modell und die entsprechenden Adsorptionsparameter verwendet. Bei den Simulationen wurde eine Porosität von  $\varepsilon_t = 0,7751$  und eine Totzeit von  $t_0 = 2,19 \text{ min}$  benutzt. Auf Grund der experimentell bestimmten Bodenzahlen wurde eine mittlere (für alle Komponenten) Bodenzahl von  $N_z = 1100$  angenommen. Für die Simulation der Profile wurde das Langmuir-Isothermen-Modell verwendet. Der Einfluss des Lösungsmittels wurde mittels den Modellen A und B erfasst. In der nachfolgenden Abb. 4.27 sind die nachgerechnete Chromatogramme für die Lösungsmittelzusammensetzung He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.] und beide Cycloketone als Einzelstoffe zusammengefasst. Aus den in Abb. 4.27 dargestellten Chromatogramme ist eine relativ gute Widergabe der

Experimente zu sehen. Für die Komponente C7 ist ein Vorlauf der mit beiden Modelle simulierten Peak zu beobachten. Die Ursachen für diesen Vorlauf wurden bereits im Kapitel 4.6 diskutiert und sind der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Adsorptionsisothermenparameter zurückzuführen.

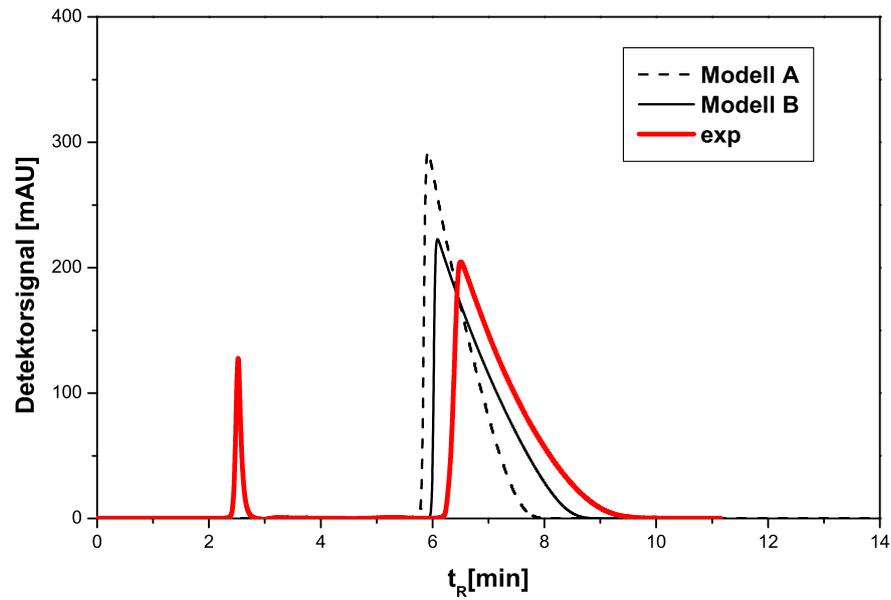
Als nächstes Beispiel sind die unter isokratischen Bedingungen für ein Gemisch aus C5 und C7 (Konzentrationsverhältnis 1:1) bei zwei Lösungsmittelzusammensetzungen experimentell aufgenommenen und simulierten Elutionsprofile zusammengefasst.

Bei den in Abb. 4.28 dargestellten Vergleiche ist erneut eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zu sehen. Die Peakform wird von beiden Modelle gut wiedergegeben.

Für die Lösungsmittelzusammensetzung He:EA= 0,85:0,15 [Vol. – Ant.] ist ein Vorlauf der mit dem Modell B simulierten Elutionsprofile zu beobachten. Mit Modell A ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sehr gut.

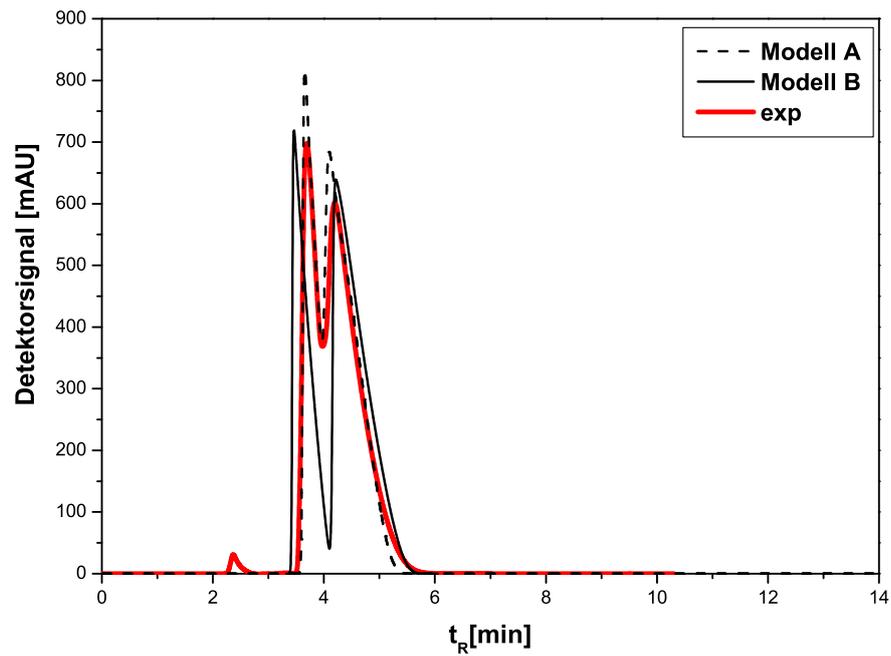


a)

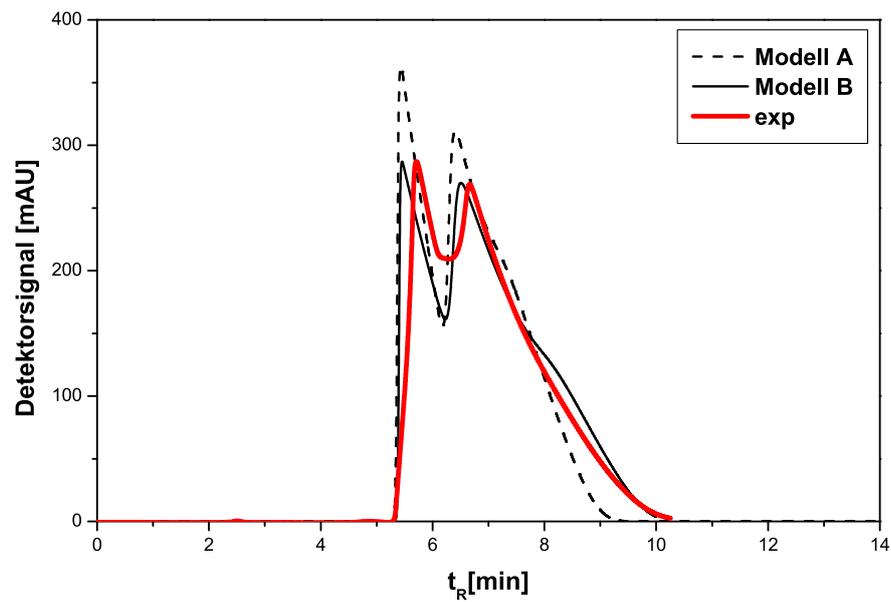


b)

Abbildung 4.27: Vergleich zwischen den unter isokratischen Bedingungen experimentell aufgenommenen und mit den Modellen A und B berechneten Elutionsprofile für die Systeme a) He/EA/C5 und b) He/EA/C7. Lösungsmittelzusammensetzung He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.];  $C_{inj} = 0,40$  [Vol. – Ant.],  $V_{inj} = 20\mu l$ .



a)



b)

Abbildung 4.28: Vergleich zwischen den unter isokratischen Bedingungen experimentell aufgenommenen und mit den Modellen A und B berechneten Elutionsprofile für das System He/EA/C5/C7. Lösungsmittelzusammensetzungen a) He:EA=0,85:0,15 [Vol. – Ant.]; b) He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.];  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,40$  [Vol. – Ant.];  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$ .

### 4.7.2 Bewertung der Modelle zur Beschreibung der Gradientenchromatographie

Ein abschliessender Vergleich erfolgt durch die Gegenüberstellung von unter Gradientenbedingungen experimentell aufgenommenen und berechneten Profile. Bei der durchgeführten Modellierung ist die Mischkammer der Gradientenpumpe im Säulenmodell nicht erfasst. Diese wurde als Zeitverschiebung in die Randbedingung des Modells (Gl. 2.140) einbezogen. In erster Linie war hier das Ziel eine qualitative Berechnung von Elutionsprofile unter Gradientenbedingungen zu realisieren.

Allgemein beeinflusst die Anwendung von Gradienten das Retentionsverhalten der Komponenten. Typische damit verbundene Effekte sind die Aufkonzentrierung und die Reduzierung der Retentionszeiten der Substanzen und somit Reduzierung der Zykluszeiten. In dieser Arbeit wurden Lösungsmittelgradienten mit unterschiedlichen Steilheiten und Richtungen angewandt. Für die Realisierung der Experimenten wurde die Lösungsmittelzusammensetzung linear geändert. Die verschiedene Steilheiten wurden durch die Veränderung der Zeitdauer eines Gradienten erreicht. Angewandt wurden Gradienten mit einer Dauer von 1, 2 und 5 min. In der nachfolgenden Abb. 4.29 sind als Beispiel für die Wirkung eines Gradienten experimentelle Chromatogrammen für das System C5/C7/EA/He dargestellt. Diese wurden bei zwei konstante Lösungsmittelzusammensetzungen He:EA=0,95:0,05 und 0,85:0,15 [Vol. – Ant.] und Gradienten von 0,05 bis 0,15 [Vol. – Ant.] EA mit unterschiedlichen Steilheiten aufgenommen.

Der Einfluss des Lösungsmittels ist deutlich insbesondere bei dem zwei Grenzfällen unter isokratischen Bedingungen zu ersehen. Zum Einen wirkt der Gradient auf die Form der erhaltenen Peaks. Bei einem Anteil von 0,05 [Vol. – Ant.] EA ist der experimentelle Peak breiter im Vergleich zu dem bei 0,15 [Vol. – Ant.] EA aufgenommenen Peak. Zum Anderen führt die Wirkung des Gradienten zur reduzierten Retentionszeiten der Komponenten.

Bei der Anwendung der mit unterschiedlichen Steilheiten gemessenen Gradienten kann man die schon erwähnten typischen Effekte erkennen. Mit Erhöhung der Gradientendauer werden die Peaks breiter und werden der Peak bei der niedrigeren Lösungsmittelzusammensetzung ähnlich. Die steilen Gradienten verursachen eine Peakkomprimierung und dadurch erfolgt eine Aufkonzentrierung der zu trennenden Komponenten. Durch die schnelle Einstellung des Gleichgewichtszustands bei der neuen Lösungsmittelzusammensetzung wird die Peakform dementsprechend beeinflusst und wird der Peakform bei der höheren Modifizieranteile ähnlich.

Im weiteren wurde eine Reihe von Chromatogrammen unter Gradientenbedingungen aufgenommen. Insgesamt wurden Elutionsprofile für drei Steilheiten und zwei Richtungen des Gradienten (von 0,05 zu 0,15 [Vol. – Ant.] und von 0,15 zu 0,05 [Vol. – Ant.] EA) gemessen. Unter diesen Bedingungen wurde die Injektionsmenge und die Aufgabekonzentration der Komponenten variiert. Im folgenden werden nur ausgewählte experimentelle Ergebnisse

vorgestellt. Diese sollten einen anschliessenden Vergleich mit berechneten Elutionsprofilen dienen. Zur Nachrechnung der experimentellen Konzentrationsverläufe und zur Berechnung der Isothermenparameter für die aktuelle Lösungsmittelzusammensetzung wurden erneut die Modelle A und B verwendet. Als Beispiel sind in der nachfolgenden Abb. 4.30 und Abb. 4.31 Vergleiche zwischen experimentellen und nachgerechneten Chromatogrammen für Gemische und Gradienten von 0,05 bis 0,15 [Vol. – Ant.] EA dargestellt. Die Signalprofile wurden bei einem konstanten Injektionsvolumen unter Variation der Substanzkonzentration sowie der Steilheit des Gradienten aufgenommen.

Weitere Vergleiche zwischen experimentellen und nachgerechneten Chromatogrammen für die Einzelstoffe C5 und C7 sind im Anhang E.1 zusammengefasst.

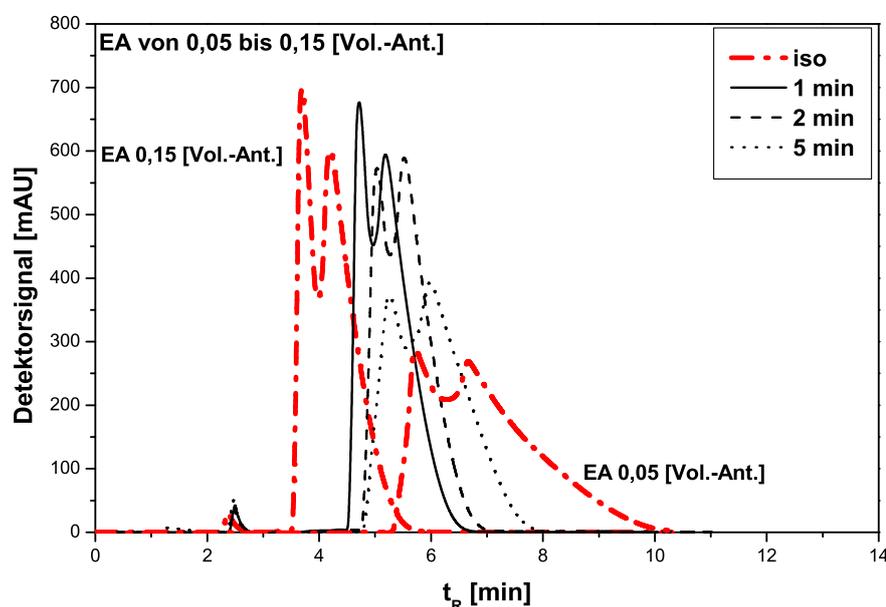


Abbildung 4.29: Experimentell aufgenommene Elutionsprofile für das System He/EA/C5/C7 unter isokratischen Bedingungen (EA 0,05 und 0,15 [Vol. – Ant.]) und Gradienten von EA 0,05 bis 0,15 [Vol. – Ant.] mit einer Dauer von  $t_g = 1; 2; 5 \text{ min}$ ;  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,40 \text{ [Vol. – Ant.]}$ ,  $V^{inj} = 20 \mu\text{l}$ .

Aus den durchgeführten Vergleiche können folgende Zusammenschlüsse gemacht werden:

- beide angewandten Isothermenmodelle (A und B) beschreiben in Verbindung mit dem Craig-Zellenmodell die Elution der betrachteten Komponenten unter Gradientenbedingungen qualitativ;
- im allgemeinen wird die Form der Peaks von beiden Modellen gut wiedergegeben;
- die vereinfachende Erfassung der Mischkammer führte zu einer guten Wiedergabe des Retentionsverhaltens der Komponenten unter Gradientenbedingungen;

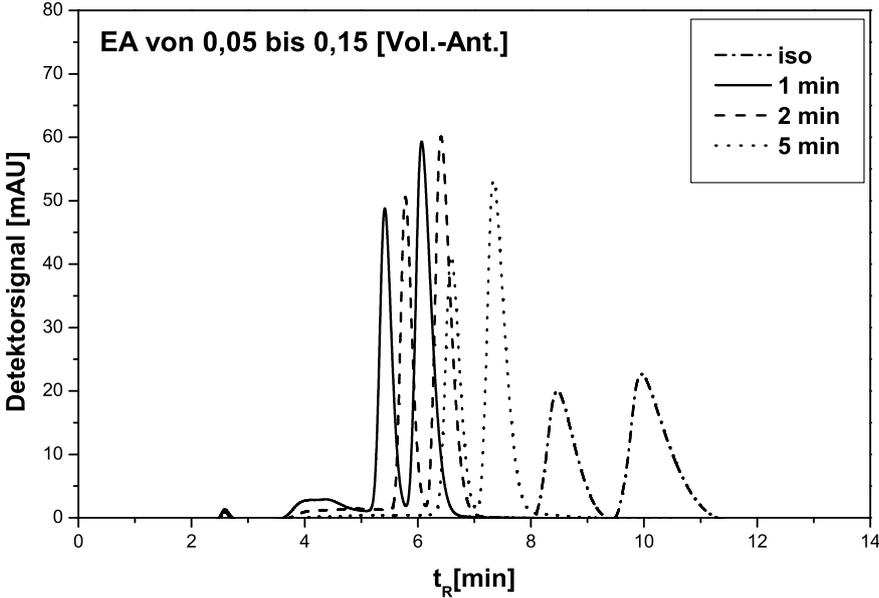
- bei den berechneten Chromatogrammen ist ein Vorlauf unter analytischen Bedingungen zu beobachten. Dieser systematischer Vorlauf ist bei den flacheren Gradienten zu beobachten ( $t_g = 5min$ ) und liegt bei ca. 0,5min. Dieser kann auf die im Säulenmodell nicht einbezogene Mischkammer der Gradientenpumpe und der Ungenauigkeiten der Adsorptionsisothermenparameter bei 0,05 [Vol. – Ant.] EA zurückgeführt werden;
- für eine quantitative Vorhersage müssen alle Verzögerungsvolumina der experimentellen Einrichtung (Elemente der HPLC-Anlage) in das Säulenmodell einbezogen werden.

Die für die Gemische ermittelten Effekte sind auch bei den im Anhang präsentierten Einzelstoffprofile zu vermerken.

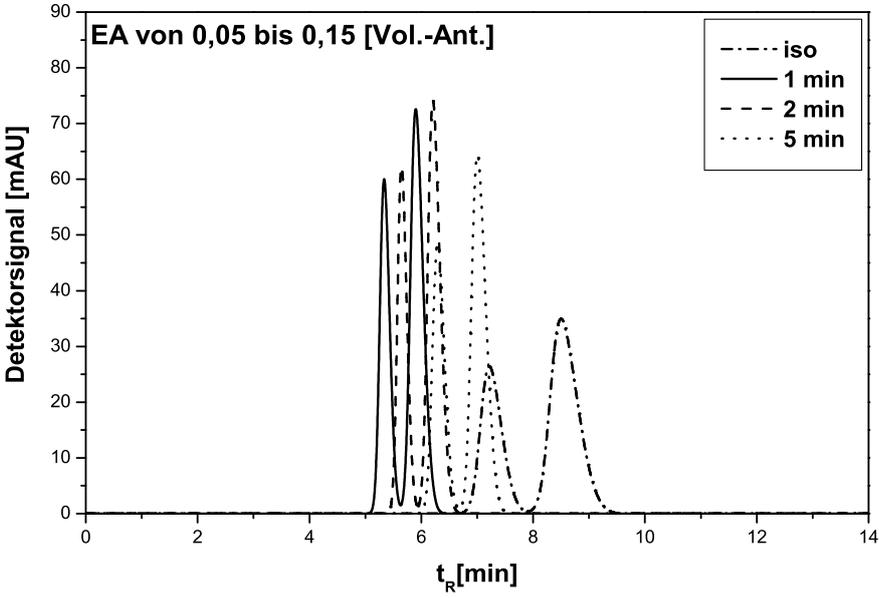
Als Nächstes sind in der nachfolgenden Abb. 4.32 und Abb. 4.33 ähnliche Vergleiche zwischen experimentellen und berechneten Profile für Gradienten von 0,15 zu 0,05 [Vol. – Ant.] EA zusammengefasst. Es wurden wieder die Steilheit des Gradienten sowie die injizierte Substanzkonzentration variiert. Die Variation der Steilheit erfolgte durch der Gradientendauer. Realisiert wurden Gradienten mit einer Dauer von  $t_g = 1; 2$  und  $5min$ . Im folgenden sind die Vergleiche für die Gemische dargestellt. Eine Zusammenstellung für die Einzelstoffe ist im Anhang E.2 zu finden. Dort sind die mit den Isothermenmodelle A und B berechneten sowie die experimentell aufgenommenen Elutionsprofile aufgeführt.

Die für die Gradienten von 0,15 zu 0,05 [Vol. – Ant.] gemachten Vergleiche führen zu folgenden Aussagen:

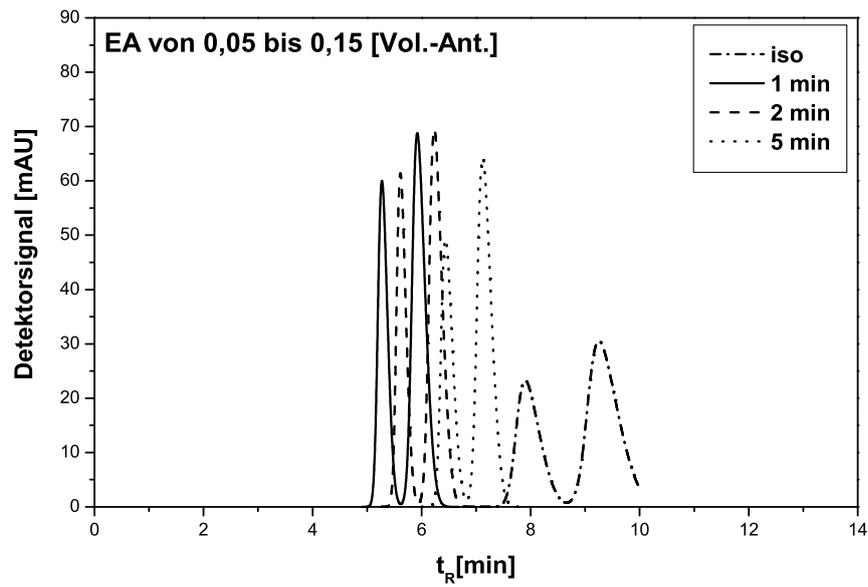
- die verwendeten Isothermenmodelle A und B sowie das Säulen-Modell beschreiben die experimentellen Konzentrationsprofile der Komponenten erneut qualitativ;
- im allgemeinen wird die Form der Profile besser von Modell A widergegeben;
- bei den mit Modell A berechneten Elutionsprofile ist ein Vorlauf der Komponente C5 und den flacheren Gradienten ( $t_g = 5min$ ) zu vermerken. Die Abweichungen sind im Bereich der niedrigen Injektionskonzentrationen. Verursacht ist dieser Vorlauf durch die Ungenauigkeit der bestimmten Parameter bei der Lösungsmittelzusammensetzung He:EA=0,95:0,05 [Vol. – Ant.] und die vereinfachende Erfassung des Einflusses der Mischkammer;
- die Anwendung eines steilen Gradienten von 0,15 auf 0,05 [Vol. – Ant.] EA führt im Bereich höherer Injektionskonzentrationen zur stärkeren Kompression der Desorptionsflanke (Abb. 4.33a). Dieser Effekt wird durch die schnelle Einstellung der neuen Lösungsmittelzusammensetzung verursacht und besser von Modell B widergegeben.



a)

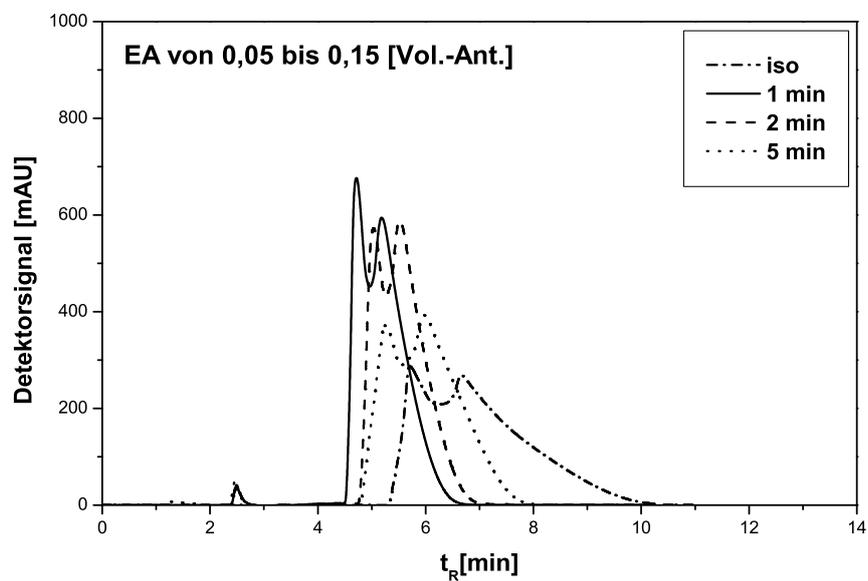


b)

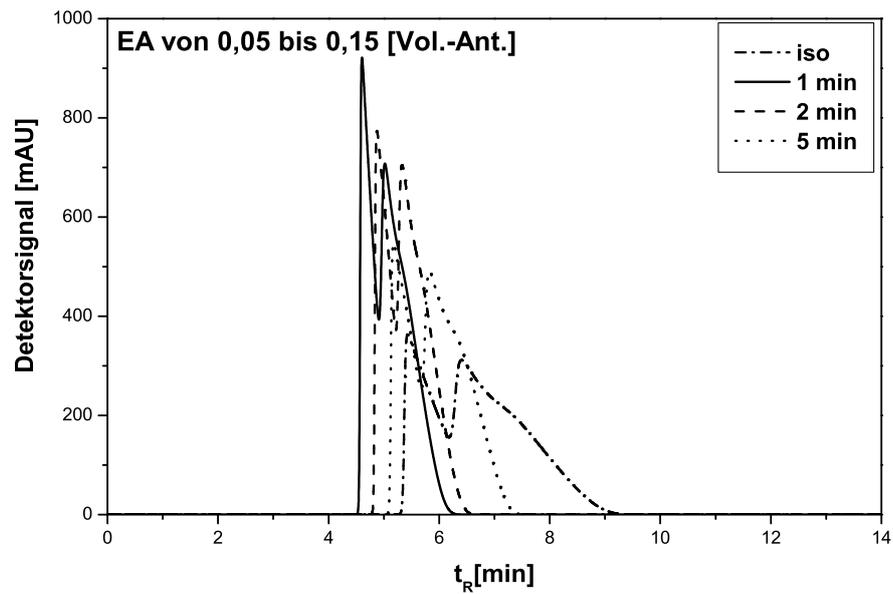


c)

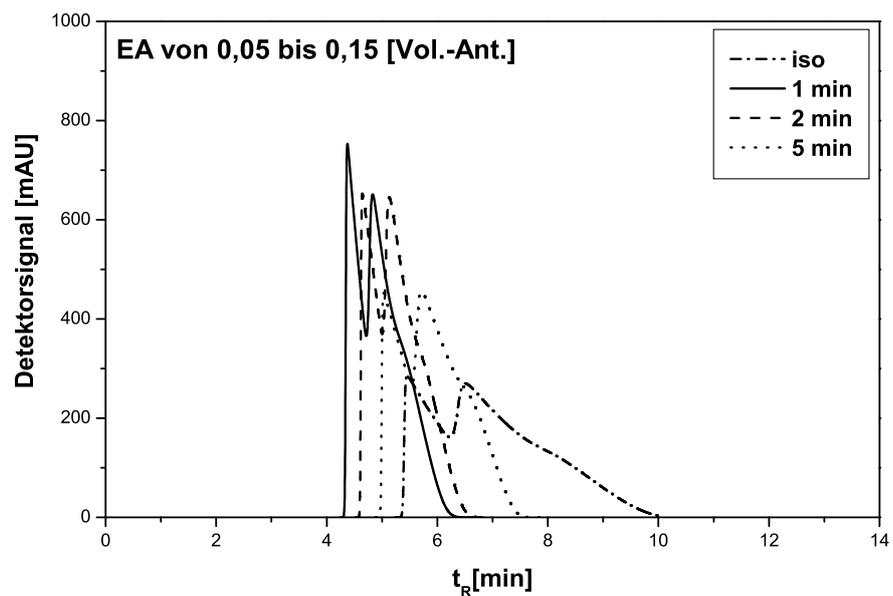
Abbildung 4.30: Experimentell aufgenommene Chromatogramme für ein Gemisch aus C5:C7=1:1 (a) bei der Anwendung eines linearen Gradienten von 0,05 zu 0,15 EA mit Gradientendauer von 1min, 2min und 5min. Nachgerechnete Elutionsprofile mit: b) Modell A; c) Modell B.  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.],  $V^{inj} = 20\mu l$ .



a)

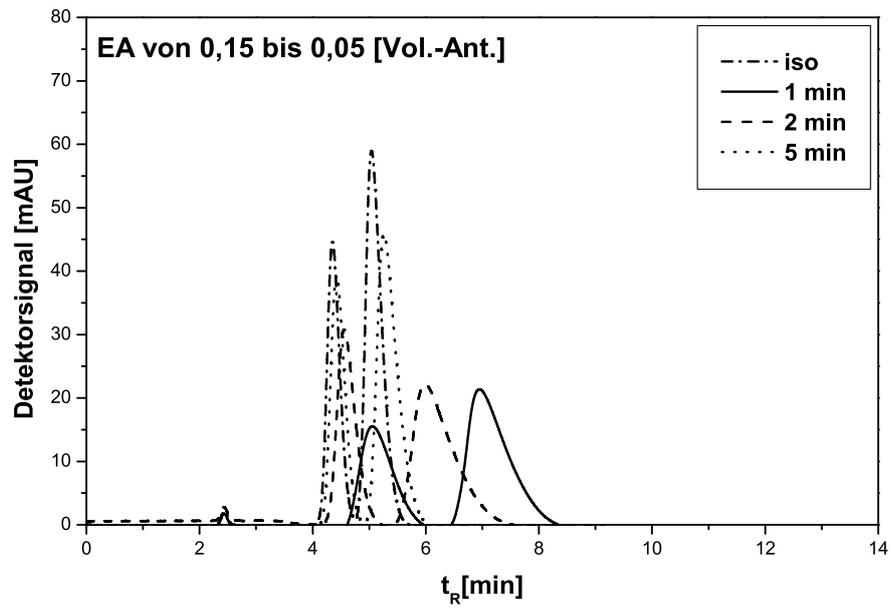


b)

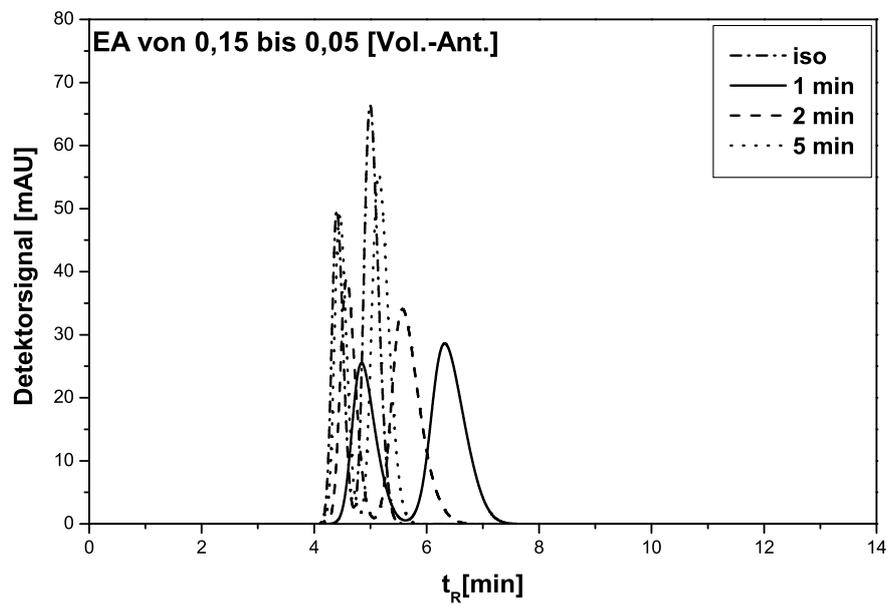


c)

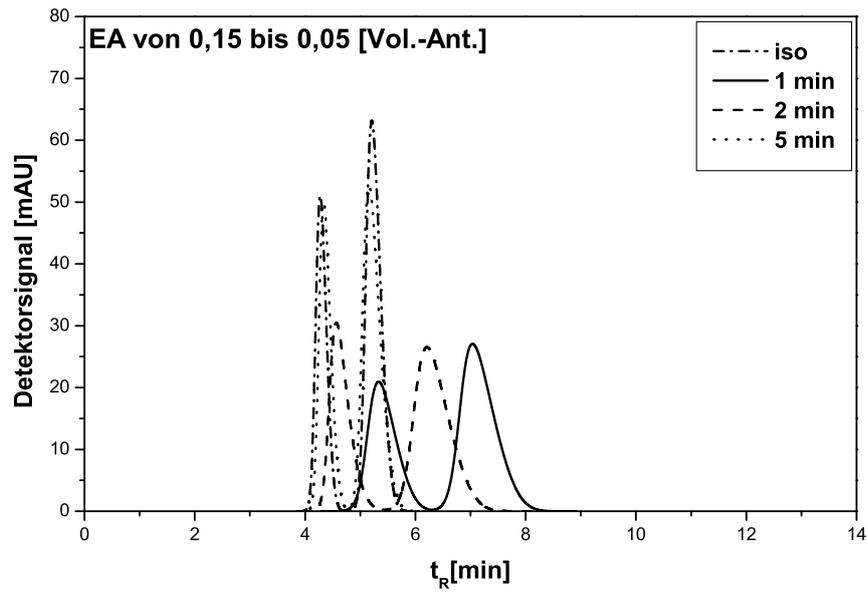
Abbildung 4.31: Experimentell aufgenommene Chromatogramme für ein Gemisch aus C5:C7=1:1 (a) bei der Anwendung eines linearen Gradienten von 0,05 zu 0,15 EA mit Gradientendauer von 1min, 2min und 5min. Nachgerechnete Elutionsprofile mit: b) Modell A; c) Modell B.  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,40$  [Vol. - Ant.],  $V^{inj} = 20\mu l$ .



a)

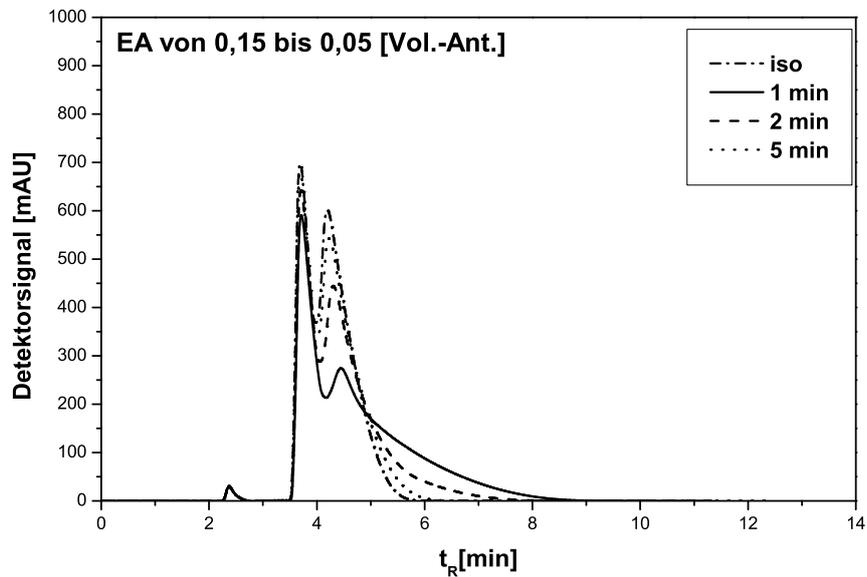


b)

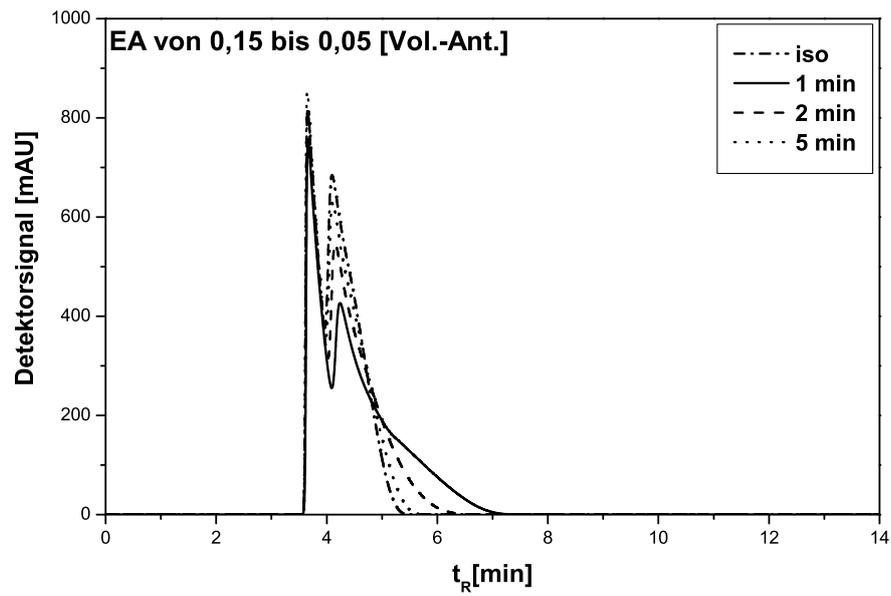


c)

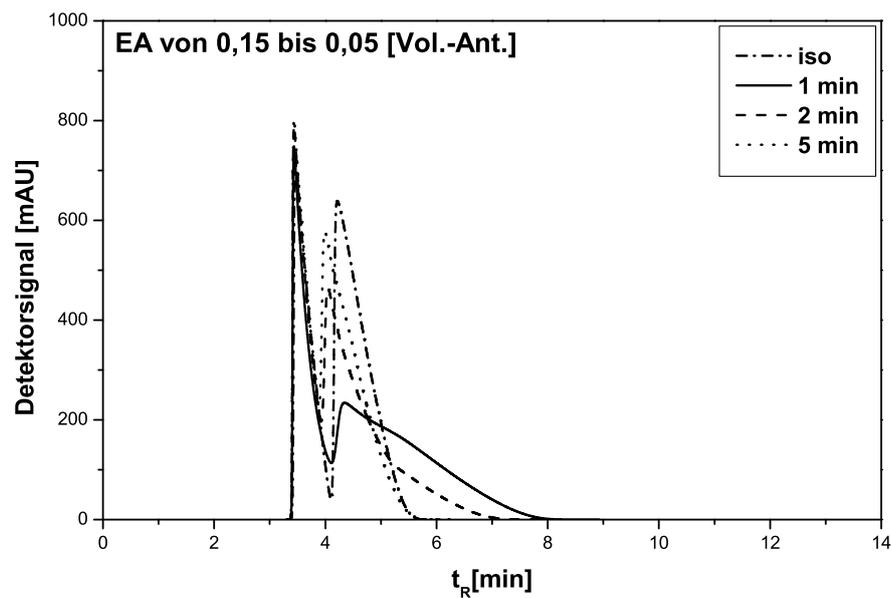
Abbildung 4.32: Experimentell aufgenommene Chromatogramme für ein Gemisch aus C5:C7=1:1 (a) bei der Anwendung eines linearen Gradienten von 0,15 zu 0,05 EA mit Gradientendauer von 1min, 2min und 5min. Nachgerechnete Elutionsprofile mit: b) Modell A; c) Modell B.  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.],  $V^{inj} = 20\mu l$ .



a)



b)



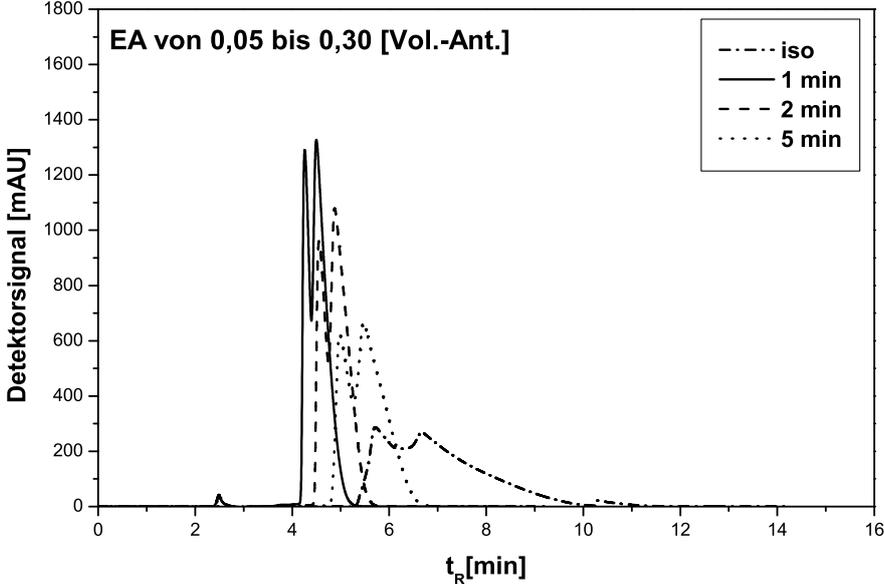
c)

Abbildung 4.33: Experimentell aufgenommene Chromatogramme für ein Gemisch aus C5:C7=1:1 (a) bei der Anwendung eines linearen Gradienten von 0,15 zu 0,05 EA mit Gradientendauer von 1min, 2min und 5min. Nachgerechnete Elutionsprofile mit: b) Modell A; c) Modell B.  $C_{C5}^{inj} = C_{C7}^{inj} = 0,40$  [Vol. - Ant.],  $V^{inj} = 20\mu l$ .

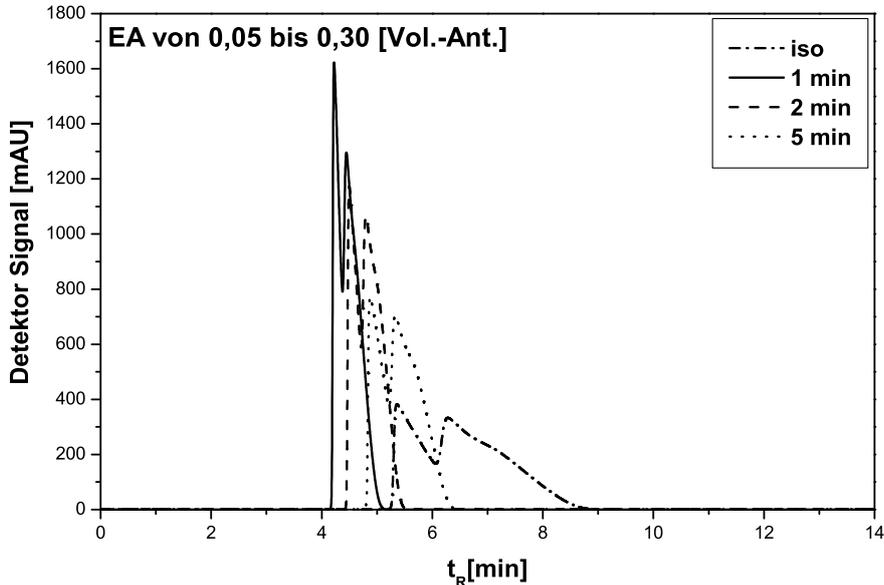
Für eine abschliessende Überprüfung der angewandten Modelle wurden Elutionsprofile für eine grössere Variation der Lösungsmittelzusammensetzung d.h. ausserhalb den Messbereich der Adsorptionsisothermen gemessen. Das Gehalt an Modifier EA wurde von 0,05 [Vol. – Ant.] bis 0,30 und bis 0,50 [Vol. – Ant.] variiert. Für den Gradient von 0,05 zu 0,30 [Vol. – Ant.] EA wurden experimentelle Chromatogramme bei unterschiedlichen Steilheiten und injizierten Konzentration der Komponenten als Einzelstoffe und Gemische gemessen. Für den Gradient von 0,05 zu 0,50 [Vol. – Ant.] wurde nur die Steilheit des Gradienten variiert. Es wurden Elutionsprofile für Einzelstoffe und Gemische bei überladenen Bedingungen aufgenommen. Zur Nachrechnung aller Konzentrationsverläufe wurde das Isothermenmodell A verwendet. Damit wurde eine mögliche Extrapolation der Parameter über einen breiteren Konzentrationsbereich des angewandten Lösungsmittels überprüft. Die graphische Darstellung der gemachten Vergleiche für die Gemische und beide Endlösungsmittel ist in Abb. 4.34 zusammengefasst. Die Vergleiche für die Einzelstoffe bei den Gradienten bis 0,30 [Vol. – Ant.] EA sind im Anhang E.3 zu finden. Für den Gradienten bis 0,50 [Vol. – Ant.] EA sind diese Vergleiche im Anhang E.4 zusammengestellt.

Das Vergleich zwischen experimentelle und berechneten Elutionsprofile bei einer Extrapolation der Adsorptionsisothermenparameter über einen breiteren Lösungsmittelkonzentrationsbereich führt zu den folgenden Schlussfolgerungen:

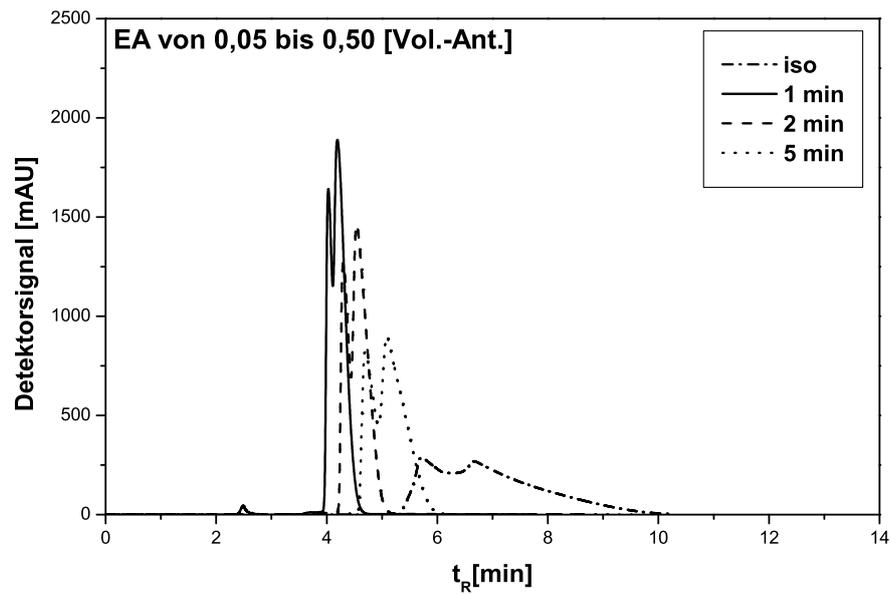
- im allgemeinen führt die Extrapolation der Adsorptionsisothermenparameter auf einen breiteren Lösungsmittelsbereich zu einer guten Wiedergabe des Retentionsverhaltens der Komponenten.
- die Peakform wird gut wiedergegeben;
- die Breite der Elutionsprofile wird gut wiedergegeben. Bei den flacheren Gradienten ( $t_g = 5min$ ) ist eine Kompression der Desorptionsfront der berechneten Chromatogrammen zu beobachten.



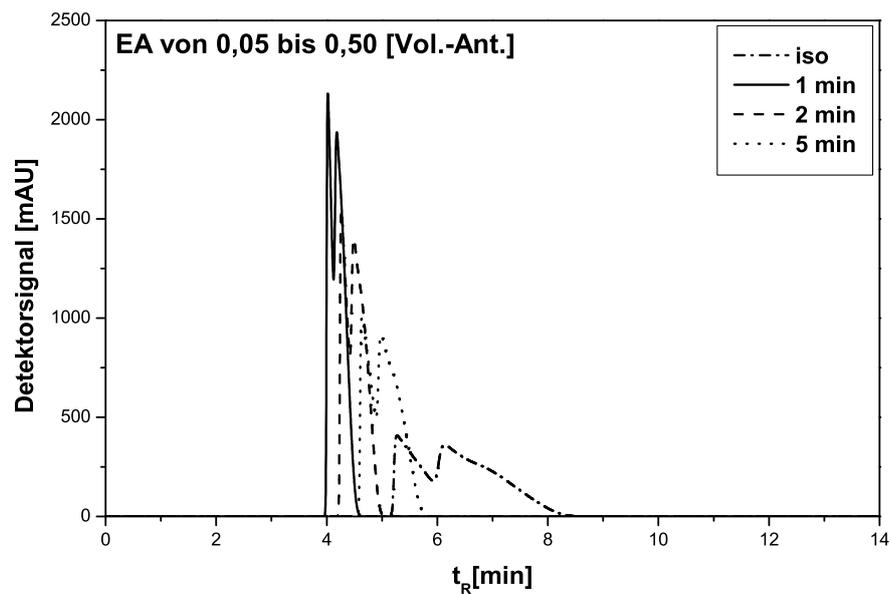
a)



b)



c)



d)

Abbildung 4.34: Experimentell aufgenommene Chromatogramme für ein Gemisch aus  $C_5:C_7=1:1$  bei der Anwendung eines linearen Gradienten von 0,05 zu 0,30 [Vol. – Ant.] EA (a) und von 0,05 zu 0,50 [Vol. – Ant.] EA (c) mit Gradientendauer von 1min, 2min und 5min. Nachgerechnete Elutionsprofile mit: b) Modell A und Gradient von 0,05 zu 0,30 [Vol. – Ant.] EA; d) Modell A und Gradient von 0,05 zu 0,50 [Vol. – Ant.] EA;  $C_{C_5}^{inj} = C_{C_7}^{inj} = 0,40$  [Vol. – Ant.],  $V^{inj} = 20\mu l$ .

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit werden Beiträge zur Zusammenstellung und Bewertung beider Konzepte zur Beschreibung des Gleichgewichts bei der Adsorption aus der flüssigen Phase und zur Beschreibung der präparativen Chromatographie unter Gradientenbedingungen geleistet.

Im ersten Teil wurden zunächst die Konzepte der Exzess- und Beladungsgrößen bei der Adsorption aus der flüssigen Phase eingeführt und erläutert. Dabei wurden die möglichen Phasenaufteilungen und die theoretischen Zusammenhänge zwischen diesen Konzepten betrachtet. Ausgearbeitet wurde eine einfache Vorgehensweise zur Umrechnung zwischen Exzess- und Beladungsisothermen. Die beidseitige Umrechnung wurde anhand eines Beispiels bei Verwendung spezifischer Beladungs- und Exzess-Adsorptionsisothermenmodelle theoretisch gezeigt. Eine Umrechnung wurde auch für ausgewählte Daten eines experimentellen Systems gemacht. Dafür wurden die für binäre Systeme mit der Perturbationsmethode gemessene Gleichgewichtsdaten verwendet und die Adsorptionsisothermenparameter für das Langmuir- und Exzess-Isothermen-Modell bestimmt. Für das Zweikomponentensystem He/EA wurde die Äquivalenz zwischen beiden Modellen anhand eines Vergleichs von experimentellen und mit den Langmuir- und Exzess-Isothermen-Modelle berechneten Retentionszeiten gezeigt. Eine weiterführende Demonstration der Äquivalenz der beiden Modellen bzw. der entsprechenden Konzepte für Mehrkomponentensysteme war nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit und kann weiterführend untersucht werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden das Konzept der Beladungsgrößen und die entsprechenden Adsorptionsisothermenmodelle verwendet.

Die für eine quantitative Beschreibung der präparativen Gradientenchromatographie notwendigen Adsorptiongleichgewichte können nicht ohne experimentelle Untersuchungen gewonnen werden. Als Modellstoffsystem wurde die Trennung zweier Cycloketone auf einer NP-Silica-Phase mit Hexan-Ethylacetat-Gemische als mobile Phase untersucht. Die Messung der Adsorptionsisothermen für das Modellstoffsystem erfolgte mittels zwei dynamische Methoden (Elution by Characteristic Point, ECP und die Perturbationsmethode).

de). Dabei lag der Schwerpunkt bei der Anwendung der Perturbationsmethode. Diese Methode wurde zur Gewinnung von Gleichgewichtsdaten für bis zu drei adsorbierbaren Komponenten in einem binären Lösungsmittelgemisch verwendet. Zur Auswertung der experimentellen Daten wurden zwei Beladungsmodelle - das Langmuir- und Bi-Langmuir-Isothermen-Modell - verwendet. Für beide Modelle wurden Adsorptionsisothermenparameter bestimmt. Um diese Parameter zu bewerten, erfolgte ein Vergleich zwischen experimentell aufgenommenen mit berechneten Elutionsprofile. Für die Simulationsrechnungen wurde das klassische Zellenmodell nach Craig verwendet. Eine bessere Wiedergabe der experimentellen Chromatogramme wurde dabei mit den aus der Perturbationsmethode gewonnenen Parameter erzielt. Im Anschluss erfolgte eine Bewertung der mit dieser Methode für zwei Beladungsmodelle (Langmuir und Bi-Langmuir) bestimmten Parametersätze. Trotz der besseren Wiedergabe des Perturbationspeaks mit dem Bi-Langmuir-Isothermen-Modell führte der Vergleich von berechneten mit experimentellen Elutionsprofile zu einem besseren Ergebnis bei der Verwendung des einfacheren Langmuir-Isothermen-Modells. Die Parameter dieses Modells wurden deshalb im weiteren zur Beschreibung der präparativen Gradientenchromatographie verwendet. Der Einfluss des Modifiers (Ethylacetat) im binären Lösungsmittel wurde dabei mittels zweier Modelle erfasst. Zum einen wurde der Modifier als separat adsorbierbare Komponente (Modell A) und zum Anderen empirisch über Parabelfunktionen (Modell B) erfasst. Zur Überprüfung des Erfolgs wurden experimentelle Elutionsprofile unter Gradientenbedingungen gemessen. Dabei wurden die Steilheit bzw. Dauer des Gradienten und seine Richtung variiert. Die experimentellen Elutionsprofile wurden den mit den zwei Modellen nachgerechneten Profile gegenübergestellt. Unabhängig von der Dauer und Richtung des Gradienten wurde mit beiden Modellen (A und B) eine gute Wiedergabe der Experimente erzielt.

Da mit von der Betriebsbedingungen grösser werdenden Abweichungen die Genauigkeit der Parameterschätzung abnimmt und die Modellgenauigkeit grösser wird, wurden desweiteren die Parameter des Modells A auf einen breiteren Lösungsmittelbereich extrapoliert. Unter dieser Bedingungen wurde das Retentionsverhalten der Komponenten gut wiedergegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schwerpunktmässig die Wirkung thermodynamischer Einflüsse auf chromatographischer Trennungen untersucht. Im weiterführende Arbeiten soll das verwendeten Säulenmodell genauer betrachtet werden. Eine wichtige Ursache der beobachteten Modelldiskripanzen liegen auch in der beschränkten Gültigkeit des Craig-Modells.

Abschliessend kann zusammengefasst werden, dass durch diese Arbeit ein Beitrag zur Bewertung und Umrechnung der Exzess- und Beladungsisothermenmodelle sowie zur Beschreibung der präparativen Gradientenchromatographie geleistet wurde.

# Kapitel 6

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

$a_i$	-	Parameter der Langmuir-Isotherme, Gl. 2.48
$a_{ia}, a_{ib}, a_{ic}$	-	Parameter der Parabelfunktion, Gl. 2.134
$A$	$m^2$	Querschnittfläche der Säule
$A^{kal}$	$mAU * ml$	Kalibrierfläche, Gl. 3.4
$A^{Peak}$	$mAU * ml$	Peakfläche, Gl. 3.4
$b_i$	$l/mol$	Parameter der Langmuir-Isotherme, Gl. 2.48
$b_{ia}, b_{ib}, b_{ic}$	-	Parameter der Parabelfunktion, Gl. 2.134
$C_i$	$mol/l$	Molare Konzentration der Komponente $i$
$C_i^e$	-	Konzentrationsbezogener Exzess
$C_{mod}$	$mol/l$	Konzentration des Modifiers
$D$	$m^2$	Innendurchmesser der Säule
$f_1$	$mAU/Vol. - Ant.$	Kalibrierfaktor, Gl. 3.6
$f_{kal}$	$Vol. - Ant./mAU$	Kalibrierfaktor, Gl. 3.5
$F$	-	Phasenverhältnis, Gl. 2.39
$HETP$	$m$	Höhe eines theoretischen Bodens, Gl. 2.89
$k'_i$	-	Kapazitätsfaktor, Gl. 2.84
$K_{ij}$	-	Gleichgewichtskonstante, Gl. 2.54
$K_H$	-	Henry Konstante, Gl. 2.47
$L$	$m$	Säulenlänge
$m$	$kg$	Masse
$m_i$	$mol$	Anzahl der Molen von Komponente $i$ in der monomolekulare Schicht pro Einheit Menge an Adsorbens
$M$	$g/mol$	Molare Masse
$n$	$mol$	Stoffmenge

$n_i^e$	-	Oberflächen Exzess
$N$	-	Anzahl der Komponenten
$N_z$	-	Bodenzahl (Anzahl der theoretischen Stufen), Gl. 2.88
$q^{0,S}$	$mol/l$	Anfangsbeladung der festen Phase
$q^{S,A}$	$mol/l$	Beladung der festen Phase
$q_s$	$mol/l$	Sättigungskapazität der festen Phase Gl. 2.48
$t_0$	$min$	Totzeit
$t_{inj}$	$min$	Injektionszeit
$t_g$	$min$	Dauer eines Gradienten
$t_R$	$min$	Retentionszeit
$t_{V,2}$	$min$	Zeitverzögerung verursacht durch die Mischkammer Gl. 2.140
$u$	$m/min$	Lineare Fliessgeschwindigkeit
$\dot{V}$	$ml/min$	Volumenstrom
$V^A$	$l$	Volumen der Adsorbat Phase
$V^{inj}$	$l$	Injektionsvolumen
$V^S$	$l$	Volumen des Adsorbensskeletts
$V^P$	$l$	Volumen der Poren
$V_k$	$l$	Volumen einer Zelle
$V_S$	$l$	Säulenvolumen
$V_{V,1}$	$l$	Volumen der Kapillaren Gl. 3.1
$V_{V,2}$	$l$	Volumen der Mischkammer Gl. 3.2
$x_i$	-	Volumenanteile der Komponente $i$
$\tilde{x}_i^0$	$mol/l$	Anfangsmolanteile der Komponente $i$
$\tilde{x}_i$	$mol/l$	Molanteile der Komponente $i$
$X$	-	Extensive Grösse
$\tilde{y}_i^{0,S}$	$mol/l$	Anfangsmolanteile der Komponente $i$ in der festen Phase
$\tilde{y}_i^S$	$mol/l$	Molanteile der Komponente $i$ in der festen Phase
$z$	$m$	Ortskoordinate der Säule in axialer Richtung

**Griechische Buchstaben**

$\alpha$	-	Flüssige Phase
$\alpha_S$	-	Selektivität, Gl. 2.85
$\beta$	-	Feste Phase, Adsorbens
$\gamma_i$	-	Aktivitätskoeffizient
$\varepsilon_e$	-	Externe Porosität
$\varepsilon_{int}$	-	Interne Porosität
$\varepsilon_t$	-	Gesamtporosität
$\mu_t$	<i>min</i>	1. Absolutes Moment, 2.86
$\pi^*$	<i>g/l</i>	Modifizierter Spreitungsdruck
$\rho$	<i>g/l</i>	Dichte
$\tilde{\rho}$	<i>mol/l</i>	Molare Dichte
$\sigma$	<i>%</i>	Standardabweichung, Gl. 4.1
$\sigma^2$	<i>min<sup>2</sup></i>	2. Zentrales Moment (Varianz), Gl. 2.87
$\phi$	<i>J</i>	Freie Benetzungsenthalpie, Gl. 2.55
$\phi^0$	<i>J</i>	Energie der Immersion des Adsorbens in den reinen Komponenten, Gl. 2.55

**Index**

<i>I</i>	Bezogen auf erstes Adsorptionszentrum, 2.50
<i>II</i>	Bezogen auf zweites Adsorptionszentrum, 2.50
<i>A</i>	Adsorbat Phase
<i>Begin</i>	Anfang eines Gradienten
<i>e</i>	Exzess
<i>End</i>	Ende eines Gradienten
<i>exp</i>	Experimentell
<i>gem</i>	Gemisch
<i>i</i>	Laufvariable Komponente
<i>j</i>	Laufvariable Komponente
<i>inj</i>	Injektion
<i>k</i>	Laufvariable Zelle
<i>l</i>	Laufvariable Zeit

L	Flüssigkeit
LP	Flüssigkeit in den Poren, Exzessgrößen <i>Weg 1</i>
LPA	Flüssigkeit in den Poren, Absolutgrößen
<i>mod</i>	Modifier
<i>N</i>	bezogen auf Komponente <i>N</i>
P	Poren
<i>real</i>	Reales System
<i>ref</i>	Referenzsystem
S	Adsorbensskelett
<i>theor</i>	Theoretisch
V	Verzögerungsvolumen

### Sonstige Abkürzungen

C5	Cyclopentanon
C6	Cyclohexanon
C7	Cycloheptanon
EA	Ethylacetat
He	n-Hexan

# Kapitel 7

## Literaturverzeichnis

# Literaturverzeichnis

- [Abr75] Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., *AIChE J.* (1975), 21, 116.
- [Ac91] Aced, G., Möckel, H. J.: *Liquid-chromatographie: apparative, theoretische und methodische Grundlagen der HPLC*, Wiley-VCH, Weinheim, 1991.
- [Andr09] Andrzejewska, A., Kaczamarski, K., Guiochon, G.: Theoretical study of the accuracy of the pulse method, frontal analysis, and frontal analysis by characteristic points for the determination of single component adsorption isotherms, *J. of Chrom. A* (2009), 1216, 1067-1083.
- [Ant01] Antos, D., Seidel-Morgenstern, A.: Application of gradients in the simulated moving bed process, *Chem. Eng. Sci.* (2001), 56, 6667-6682.
- [Ant03] Antos, D.: *Gradient techniques in preparative chromatography: modeling and experimental realization*, Rzeszow: Oficyna Wyd. politechn. Rzeszowskiej, 2003.
- [Bacz05] Baczek, T., Kaliszan, R., Novotna, K., Jandera, P.: Comparative characteristics of HPLC columns based on quantitative structure-retention relationships (QSRR) and hydrophobic-subtraction model, *J. of Chrom. A* (2005), 1075, 109-115.
- [Bl97] Blümel, C.: *Verwendung der Methode der kleinen Störungen im Kreislauf zur Messung von Adsorptionsisothermen gelöster Stoffe an Chromatographieträgern*, Technische Universität Berlin, Institut für Technische Chemie, Berlin, 1997.
- [Bl99] Blümel, C., Hugo, P., Seidel-Morgenstern, A., Quantification of single solute and competitive adsorption isotherms using a closed-loop perturbation method, *J. of Chrom. A* (1999), 865, 51-71.
- [Boo89] Booth, C., Price, C. (ed.), *Comprehensive Polymer Science, Vol. 1, Polymer Characterization*, Pergamon Press, Oxford, 1989.
- [Boeck97] Böcker, J.: *Chromatographie Instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese*, Vogel Buchverlag, 1997.

- [Brd82] Brdicka, R.: *Grundlagen der physikalischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1982.
- [Broug48] Broughton, D. B., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1506, 1948.
- [Cha87] Chaiken, I.M. (editor), *Analytical affinity chromatography*, CRC PR., Boca Raton, Fla., 1987.
- [Chi95] Chi-san Wu (editor), *Handbook of size exclusion chromatography*, Dekker, New York, NY, 1995.
- [Chi99] Chi-san Wu (editor), *Column handbook for size exclusion chromatography*, Academic Press, San Diego, Calif., 1999.
- [Craig44] Craig, L. C., *Journal of Biol. Chem.*, 155, 519, 1944.
- [Crem61] Cremer, E., Huber, H.: Messung von Adsorptionsisothermen an Katalysatoren bei hohen Temperaturen mit Hilfe der Gas-Festkörper-Eluierungschromatographie, *Angew. Chemie* (1961), 73, 461-465.
- [Dabr90] Dabrowski, A., Jaroniec, M.: Excess adsorption isotherms for solid-liquid systems and their analysis to determine the surface phase capacity, *Adv. Coll. Interface Sci.* (1990), 30, 155-223.
- [Damt09] Damtew, A., Sreedhar, B., Seidel-Morgenstern, A.: Evaluation of the potential of nonlinear gradients for separating a ternary mixture. *J of Chrom. A* (2009), 1216, 5355-64.
- [Damt10] Damtew, A.: Dissertationsschrift, 2010, Universität Magdeburg.
- [Dan01] Danova, R.: Quantifizierung der Gradientenchromatographie, Diplomarbeit (2001), Universität Magdeburg.
- [Ev64] Everett, D.H.: Thermodynamics of Adsorption from Solution: Part 1. - Perfect Systems, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1964), 60, 1803-1813.
- [Ev86] Everett, D.H.: Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface, *Pure & Appl. Chem.* (1986), Vol. 58, No. 7, 967-984.
- [Fred77] Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P.: *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [Frie96] Friese, T., Ulbig, P., Schulz, S.: Development of universal group contribution model for single-component and multicomponent adsorption of liquids on various adsorbents (UGCMA), *Ind. Eng. Chem. Res.* (1996), 35 (6), 2032-8.

- [Fri00] Fritz, J.S., Gjerde, D.T., *Ion chromatography*, 3. ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [Gal96] Galant, S.R., Vunnum, S., Cramer, S.M., *J. of Chrom. A* (1996), 725, 295.
- [Gan93] Ganetsos, G.; Barker, P. E.: *Preparative and Production Scale Chromatography*, New York, u.a.: Marcel Dekker, 1993.
- [Gell03] Geller, W.: *Thermodynamik für Maschinenbauer*, Springer Verlag, Berlin, 2003.
- [Gib57] Gibbs, J. W.: *The Collected Works*, Vol. I, Yale University Press, New Haven, CT, 1957.
- [Goo02] Gooding, K.M. (ed.), *HPLC of biological Macromolecules*, 2nd ed., Dekker, New York NY, 2002.
- [Grah53] Graham, D.: The characterisation of physical adsorption systems I. the equilibrium function and standard free energy of adsorption, *J. Phys.Chem.* (1953), 57, 665-669.
- [Gr03] Gritti, F., Felinger, A., Guiochon, G.. Overloaded gradient elution chromatography on heterogeneous adsorbents in reversed-phase liquid chromatography, *J. of Chrom. A* (2003), 1017, 45-61.
- [Gr07] Gritti, F., Guiochon, G.: Comparison between the loading capacities of columns packed with partially and totally porous fine particles What is the effective surface area available for adsorption, *J. of Chrom. A* (2007), 1176, 107-122.
- [Gr08] Gritti, F., Guiochon, G.: The ultimate band compression factor in gradient elution chromatography, *J. of Chrom. A* (2008), 1178, 79-91.
- [Gu92] Gu, T., Truei, Y.-H., Tsai, G.-J., Tsao, G.T.: Modeling of gradient elution in multicomponent nonlinear chromatography, *Chem. Eng. Sci.* (1992), 47, 1, 253-262.
- [Gueor02] Gueorguieva, L., Beltscheva, D., Antos, D., Seidel-Morgenstern, A. in: *Fundamentals of Adsorption 7* (Eds: Kaneko, K., Kanoh, H., Hanzawa, Y.), IK International, Chiba-City, Japan, 2002.
- [Guioch94] Guiochon, G., Golshan-Shirazi, S., Katti, A.: *Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography*, Academic Press, Boston, 1994.
- [Guioch03] Guiochon, G., Lin, B.: *Modeling for preparative chromatography*, Academic Press, Elsevier Science, 2003.
- [Hage06] Hage, D.S., *Handbook of affinity chromatography*, 2nd ed., Taylor&Francis/CRC Press, Boca Raton, Fla., 2006.

- [Hag92] Hagel, L. and Janson, J.-C.: *Size-exclusion chromatography*, in *Chromatography*, 5th ed., Journal of Chromatography Library, Vol. 51A, Elsevier, 1992.
- [Hall02] Hall, G., Dolan, J.W.: Performance qualification of LC systems, LC•GC Europe (2002), October, 646-650.
- [Han93] Hanson, M., Unger, K.K., Schmid, J., Albert, E., Bayeer, E.: *Anal. Chem.* (1993), 65, 2249.
- [Hauff74] Hauffe, K., Morrison, S.R.: *Adsorption: Eine Einführung in die Probleme der Adsorption*, Walter De Gruyter, Berlin, New York, 1974.
- [Hen99] Henke, H.: *Flüssigchromatographie*, Vogel Buchverlag, 1999.
- [Her91] Herbert, H.R. in *Preparative and process-scale liquid chromatography*. editor G. Subramanian, Ellis Horwood series in chemical engineering, London, 1991.
- [Heuch89] Heuchel, M., Bräuer, P., Messow, U.: Phenomenological thermodynamics of adsorption from binary non-electrolytic liquid mixtures on solid surfaces, *Chemica Scripta* (1989), 29, 353-360.
- [Heu96] Heuer, C.: *Experimentelle Untersuchung und Modellierung der präparativen Flüssigchromatographie mit Rezyklisierung zur Trennung binärer Gemische*, Technische Universität Berlin, Institut für Technische Chemie, Berlin, 1996.
- [Heu98] Heuer, C., Küsters, E., Plattner, Th., Seidel-Morgenstern, A.: Design of the simulated moving bed process based on adsorption isotherm measurements using a perturbation method, *J. of Chrom. A* (1998), 827, 175-191.
- [Hill60] Hill, T. L.: *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley Inc., Reading, Mass., 1960.
- [Hong94] Hong, G., Stanley, B., Guiochon, G.: Theoretical study of the accuracy and precision of the measurement of single-component isotherms by the elution by characteristic point method, *J. of Chrom. A* (1994), 659 (1), 27-41.
- [Jan85] Jandera, P., Churacek, J.: *Gradient Elution in Column Liquid Chromatography*, Elsevier, Amsterdam (1985).
- [Jan98a] Jandera, P., Komers, D., Guiochon, G.: Optimization of recovery yield and production rate in overloaded gradient-elution reversed-phase chromatography, *J. of Chrom. A* (1998), 796, 115-127.
- [Jan98b] Jandera, P.: Optimisation of gradient elution in normal-phase high-performance liquid chromatography, *J. of Chrom. A* (1998), 797, 11-22.

- [Jan99a] Jandera, P., Komers, D., Anđel, L., Prokes, L.: Fiting competitive adsorption isotherms to the distribution data in normal phase systems with binary mobile phases, *J. of Chrom. A*, (1999), 831, 131-148.
- [Jan99b] Jandera, P.: Simulataneous optimisation of gradient time, gradient shape and initial composition of the mobile phase in the high-performance liquid chromatography of homologous and oligomeric series, *J. of Chrom. A* (1999), 845, 133-144.
- [Jan01] Jandera, P., Skavrada, M., Anđel, L., Komers, D., Guiochon, G.: Description of adsorption equilibria in liquid chromatography systems with binary mobile phases, *J. of Chrom. A* (2001), 908, 3-17.
- [Jan02] Jandera, P.: Gradient elution in normal-phase high-performance liquid chromatographic systems, *J. of Chrom. A* (2002), 965, 239-261.
- [Jan04] Jandera, P., Halama, M., Novotna, K.: Stationary-phase effects in gradient high-performance liquid chromatography, *J. of Chrom. A* (2004), 1030, 33-41.
- [Jan06] Jandera, P.: Can the theory of gradient liquid chromatography be useful in solving practical problems, *J. of Chrom A* (2006), 1126, 195-218.
- [Jozw05] Jozwik, M., Kaczmarek, K., Freitag, R.: Evaluation of the Langmuir Formalism for modelling the adsorption Isotherms of Proteins and Polyelectrolytes in simulations of Ion Exchange Chromatography, *Chem. Eng. Technol* (2005), 28 (11), 1346-1359.
- [Kab98] Kabir, H., Grevillot, G., Tondeur, D.: Equilibria and activity coefficients for non-ideal adsorbed mixtures from perturbation chromatography, *Chem. Eng. Sci.* (1998), 53, 9, 1639-1654.
- [Kal05] Kalies, G.: *Thermodynamische Vorausberechnung von Adsorptionsgleichgewichten mehrkomponentiger flüssiger Mischungen mittels Exzessgrößen*, Leipzig, 2005.
- [Kal04] Kaliszan, R., Wiczling, P., Markuszewski, M.: pH gradient high-performance liquid chromatography: theory and applications, *J. of Chrom. A* (2004), 1060, 165-175.
- [Katt92] Katti, A., Guiochon, G., *Advances in Chromatography*, 31, 1, 1992.
- [Kell08] Keller, J. U.: Perspektiven der Biothermodynamik - Teil II. Adsorption von Proteinen. *Chem. Ing. Technik* (2008), 80 (6), 755-769.

- [Kess07] Keßler, L.C., Gueorguieva, L., Rinas, U., Seidel-Morgenstern, A.: Step gradients in 3-zone simulated moving bed chromatography Application to the purification of antibodies and bone morphogenetic protein-2, *J. of Chrom. A* (2007), 1176, 69-78.
- [Kipl65] Kipling, J. J.: *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, Academic Press, N.Y. 1965.
- [Kir88] Kiraly, Z., Dekany, A.: Algebraic and geometric interpretations of adsorption excess quantities, *Coll. & Polymer Sci.* (1988), 266, 663-671.
- [Klink59] Klinkenberg, A.: Isotherms for preferential adsorption from binary liquid mixtures, based on Langmuir equations, *Rec. trav. chim.* (1959), 78, 83-90.
- [Koe82] Köster, F., Findenegg, G.H.: Adsorption from binary solvent mixtures onto silica gel by HPLC frontal analysis, *Chromatographia* (1982), 15 (12), 743-747.
- [Kr06] Krisko, R.M., McLaughlin, K., Koenigbauer, M.J., Lunte, C.E.: Application of a column selection system and DryLab software for high-performance liquid chromatography method development, *J. of Chrom. A* (2006), 1122, 186-193.
- [Lar71] O. G. Larionov, A. L. Myers: Thermodynamics of adsorption from nonideal solutions of nonelectrolytes, *Chem. Eng. Sci.* (1971), 26, 1025-1030.
- [Lang18] Langmuir, I: *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361.
- [Lis00] O. Lisec.: *Frontalanalyse zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen für die Berechnung der präparativen Chromatographie*, Weißensse Verlag, Berlin, 2000.
- [Luo97] Luo, R.G., Hsu, J.T.: Rate parameters and gradient correlations for gradient elution chromatography, *AIChE J.*, Vol. 43 (1997).
- [Marq63] Marquardt, D. W., *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11 (1963), 431.
- [Mihl98] Mihlbachler, K., Anspach, F.B., Seidel-Morgenstern, A.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Gradientenchromatographie von Proteinen, *Chem.Eng.Tech.*, 70 (1998), 4/98, 382-389.
- [Mink73] Minka, C., Myers, A. L.: Adsorption from Ternary Liquid Mixtures on Solids, *AIChE J.*, Vol. 19 (1973), 453.
- [Mel89] Melander, W.R., El Rassi, Z., Horvath, Cs.: Interplay of hydrophobic and electrostatic interactions in biopolymer chromatography, *J. of Chrom.* (1989), 469, 3-27.
- [Mey99] Meyer, V.R.: *Praxis der Hochleistungsflüssigchromatographie*, 7. Auflage, Frankfurt/M.: Salle; Aarau, u.a., Sauerländer, 1999.

- [Mey98] Meyer, V.R.: *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, 3rd.edition, John Wiley & Sons, 1998.
- [Myer65] Myers, A.L., Prausnitz, J.M.: Thermodynamics of mixed gas adsorption, *AIChE J.* (1965), 11, 121-127.
- [Myer83] Myers, A.L.: *AIChE J.* (1983), 29, 691.
- [Naum97] Naumer, H., Heller, W.: *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, 3.Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1997.
- [Neve02] Nevers, N.D.: *Physical and chemical equilibrium for chemical engineering*, John Wiley & Sons, New York, USA, 2002
- [Nic96] Nicoud, R. M., Siedel-Morgenstern, A.: Adsorption Isotherms: Experimental Determination and Application to Preparative Chromatography, Isolation & Purification, Vol.2, 1996, 165-200.
- [Nik05] Nikitas, P., Pappa-Louisi, A.: New approach to linear gradient elution used for optimisation in reversed-phase liquid chromatography, *J. of Chrom. A* (2005), 1068, 279-287.
- [Nik09] Nikitas, P., Pappa-Louisi, A.: Retention models for isocratic and gradient elution in reversed-phase liquid chromatography, *J. of Chrom. A* (2009), 1216, 1737-1755.
- [Osc82] Oscik, J.: *Adsorption*, PWN-Polish scientific publishers, Warszawa, 1982.
- [Otto00] Otto, M.: *Analytische Chemie*, 2.Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [Papp06] Pappa-Louisi, A., Nikitas, P., Agrafiotou, P.: Column equilibration effects in gradient elution in reversed-phase liquid chromatography, *J. of Chrom. A* (2006), 1127, 97-107.
- [Phill92] Phillips, T. M.: *Affinity chromatography*, in *Chromatography*, 5th ed., Journal of Chromatography Library, Vol. 51A, Elsevier, 1992.
- [Piatk06] Piatkowski, W., Kramarz, R., Poplewska, I., Antos, D.: Deformation of gradient shape as a result of preferential adsorption of solvents in mixed mobile phases, *J. of Chrom. A* (2006), 1127, 187-199.
- [Prausn99] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., de Azevedo, E.G.: *Molekular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 3rd Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1999.
- [Rad72] Radke, C.J., Prausnitz, J. M.: Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions, *AIChE J.* (1972), 18, 761.

- [Ren68] Renon, H., Prausnitz, J.M., *AIChE J.* (1968),14 (1), 135.
- [Rhee86] Rhee, H.K., Aris, R., Amundson, N.R.: *First-order partial differential equations. Volume 1: Theory and application of single equations*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1986.
- [Ried82] Riedo, F., Kovats, E.: Adsorption from liquid mixtures and liquid chromatography, *J. of Chrom.* (1982), 239, 1-28.
- [Ritt06] Rittgerodt, B.: *Geschichte der Chromatographie*, Vortrag im Rahmen des Chromatographie-Symposiums zu Ehren des 75. Geburtstages von Dr. H. Knauer, Berlin, 12.09.2006.
- [Rus78] Rusanov, A.I.: *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*, Akademie-Verlag Berlin, 1978.
- [Rus96] Rusanov, A.I.: Thermodynamics of solid surfaces, *Surface Sci. Reports* (1996), 23, 173-247, S. 188.
- [Ruthv84] Ruthven, D. M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, John Wiley, New York, 1984.
- [Sam08] Samuelsson, J., Sajonz, P., Fornstedt, T.: Impact of an error in the column hold-up time for correct adsorption isotherm determination in chromatography I. Even a small error can lead to a misunderstanding of the retention mechanism, *J. of Chrom A* (2008), 1189, 19-31.
- [Scha76] Schay, G.: A comprehensive presentation of the thermodynamics of adsorption excess quantities, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 48, 1976, 393-400
- [Scho79] Schoenmakers, P.J., Billiet, H.A.H., De Galan, L.: Influence of the organic modifiers on the retention behaviour in reversed-phase liquid chromatography and its consequences for gradient elution, *J. of Chrom.* (1979), 185, 179-195.
- [Schw95] Schwedt, G.: *Analytische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [Schw86] Schwedt, G.: *Chromatographische Trennmethoden*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1986.
- [Seid88] Seidel, A., Gelbin, D.: On applying the ideal adsorbed solution theory to multicomponent adsorption equilibria of dissolved organic components on activated carbon, *Chem. Eng. Sci.* (1988), 43, 1, 79-89.
- [Seid95] Seidel-Morgenstern, A.: *Mathematische Modellierung der präparativen Flüssigchromatographie*, DUV, Wiesbaden, 1995.

- [Seid04] Seidel-Morgenstern, A.: Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms, *J. of Chrom. A* (2004), 1037 (1), 255-272.
- [Seid05] Seidel-Morgenstern, A.: Preparative Gradient Chromatography, *Chem. Eng. Technol.* (2005), 28 (11), 1265-1273.
- [Shan05] Shan, Y., Seidel-Morgenstern, A., *J. of Chrom A* (2005), 1093, 47-58.
- [Sigl91] Sigloch, H.: *Technische Fluidmechanik*, VDI Verlag, Düsseldorf, 1991.
- [Sirc70] Sircar, S., Myers, A.L., Molstad, M.C.: Adsorption of dilute solutes from liquid mixtures, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1970, 66, 2354-2363
- [Sirc71] Sircar, S., Myers, A.L.: A thermodynamic consistency test for adsorption from binary liquid mixtures on solids, *AIChE J.* (1971), 17, 1, 186-190.
- [Sirc72] Sircar, S., Novosad, J., Myers, A.L.: Adsorption from liquid mixtures on solids: thermodynamics of excess properties and their temperature coefficients, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1972), 11, 2, 249-254.
- [Sirc85a] Sircar, S.: Excess properties and thermodynamics of multicomponent gas adsorption, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1985), 81, 1527-1540.
- [Sirc85b] Sircar, S.: Excess properties and column dynamics of multicomponent gas adsorption, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1985), 81, 1541-1545.
- [Sirc86] Sircar, S., Myers, A.L.: Liquid adsorption operations: Equilibrium, Kinetics, Column dynamics and Applications, *Sep. Sci. Technol.* (1986), 21 (6&7), 535-62.
- [Sirc93] Sircar, S.: Gibbsian thermodynamics and column dynamics for adsorption of liquid mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1993), 32, 2430-2437.
- [Sirc99] Sircar, S.: Gibbsian surface excess for gas adsorption - revisited, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1999), 38, 3670-3682.
- [Sn68] Snyder, L.R.: *Principles of Adsorption Chromatography*, Marcel Dekker, New York (1968).
- [Sn97] Snyder, L.R., Glajch, R.L., Kirkland, J.J.: *Practical HPLC Method Development*, Wiley-Interscience, New York (1997), Chap. 8.
- [Sn98] Snyder, L.R., Dolan, J.W. in *Advances in Chromatography*, Vol 38, Marcel Dekker, New York (1998), Chap. 4.
- [Sn04] Snyder, L.R., Dolan, J.W., Carr, P.W.: The hydrophobic-subtraction model of reversed-phase column selectivity, *J. of Chrom. A* (2004), 1060, 77-116.

- [Sn06] Snyder, L.R., Dolan, J.W.: *High Performance Gradient Elution*, Wiley- Interscience, New York (2006).
- [Socz69] Soczewinski, E.: Solvent composition effects in thin-layer chromatography systems of the type silica gel-electron donor solvent, *Anal. Chem.* (1969), 41, 1, 179-182.
- [Steph88] K. Stephan und F. Mayinger, *Thermodynamik - Grundlagen und technische Anwendungen, Band 2*, Springer, Berlin, 1988.
- [Talu86] Talu, O., Zwiebel, I.: Multicomponent adsorption equilibria of nonideal mixtures, *AIChE J.* (1986), 32, 8, 1263-1276.
- [Tsw1903] Tswett, M.E. (Kurzfassung von Berezkin V.): Über eine Kategorie von Adsorptionsprozessen und deren Einsatz in der biochemischen Analyse (russisch), *Russian Chem. Journ.* (2003), 5-6.
- [Ung95] Unger, K. K.: *Handbuch der HPLC Teil 1: Leitfaden für Anfänger und Praktiker*, GIT Verlag, Darmstadt 1995.
- [Val89] Valenzuela, D.P., Myers, A.: *Adsorption equilibria data handbook*, Englewood Cliffs, NJ, Prentice Hall 1989.
- [Wang02] Wang, A., Carr, P.W.: Comparative study of the linear solvation energy relationship, linear solvation theory, and typical-conditions model for retention prediction in reversed-phase chromatography, *J. of Chrom. A* (2002), 965, 3-23.
- [West84] Westerterp, K. R., van Swaaij, W. P. M., Beenackers, A. C. M.: *Chemical Reactor Design and Operation*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [Will99] Williams, P.A., Dyer, A. (ed), *Advances in ion exchange for industry and research*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- [Wils64] Wilson, G.M., *J. of the Am. Chem. Soc.*, Vol. 86, 1964, 127.

# Anhang A

## Ableitung der Gleichungen 2.44 und 2.45

### A.1 Gleichung 2.44 (*Weg 1*)

Ausgehend von der Definition für den Adsorptionsexzess (Gl. 2.14) und nach einsetzen der jeweiligen Konzentrationen in Molanteile ergibt sich:

**rechte Seite:**

$$n_i^{e,S} = n^S \left( \frac{n_i^S}{n^S} - \frac{n_i^{LP}}{n^{LP}} \right) + n^{0,S} \left( \frac{n_i^{LP}}{n^{LP}} - \frac{n_i^{0,S}}{n^{0,S}} \right) \quad (\text{A.1})$$

**linke Seite:**

$$n_i^{e,S} = n^{0,L} \left( \frac{n_i^{0,L}}{n^{0,L}} - \frac{n_i^{LP}}{n^{LP}} \right) \quad (\text{A.2})$$

Nach Division mit  $V^S$  gilt:

**rechte Seite:**

$$\frac{n_i^S}{V^S} = \frac{n_i^{e,S}}{V^S} + \frac{n^S}{V^S} \frac{n_i^{LP}}{n^{LP}} - \frac{n_i^{LP}}{V^S} \frac{n^{0,S}}{n^{LP}} + \frac{n_i^{0,S}}{V^S} \quad (\text{A.3})$$

**linke Seite:**

$$\frac{n_i^{e,S}}{V^S} = \frac{n_i^{0,L}}{V^S} \cdot \frac{V^{0,L}}{V^{0,L}} - \frac{n_i^{LP}}{V^S} \frac{n_i^{0,L}}{n^{LP}} \frac{V^{0,L}}{V^{0,L}} \frac{V^{LP}}{V^{LP}} \quad (\text{A.4})$$

Laut der entsprechenden Definitionen der Konzentrationen und der Stoffmengen in den jeweiligen Phasen und deren Anwendung folgt:

**rechte Seite:**

$$q_i^S = C_i^e + q_i^{0,S} + C_i^{LP} \frac{\left( \sum_{j=1}^N q_j^S - \sum_{j=1}^N q_j^{0,S} \right)}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP}} \quad (\text{A.5})$$

oder

$$C_i^{e,S} = q_i^S - q_i^{0,S} - C_i^{LP} \frac{\left( \sum_{j=1}^N q_j^S - \sum_{j=1}^N q_j^{0,S} \right)}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP}} \quad (\text{A.6})$$

linke Seite:

$$C_i^{e,S} = \left( \frac{\varepsilon_t}{1 - \varepsilon_t} \right) \left( C_i^{0,L} - C_i^{LP} \frac{\sum_{i=1}^N C_i^{0,L}}{\sum_{i=1}^N C_i^{LP}} \right) \quad (\text{A.7})$$

## A.2 Gleichung 2.45 (Weg 2)

Nach Anwenden der Definitionen für Konzentrationen in Molanteilen in der Gleichung 2.45 für Adsorptionsexzess bekommt man:

rechte Seite:

$$n_i^{e,P} = n^P \left( \frac{n_i^P}{n^P} - \frac{n_i^L}{n^L} \right) + n^{0,P} \left( \frac{n_i^L}{n^L} - \frac{n_i^{0,P}}{n^{0,P}} \right) \quad (\text{A.8})$$

linke Seite:

$$n_i^{e,P} = n^{0,L} \left( \frac{n_i^{0,L}}{n^{0,L}} - \frac{n_i^L}{n^L} \right) \quad (\text{A.9})$$

Nach Division mit  $V^P$  folgt:

rechte Seite:

$$\frac{n_i^P}{V^P} = \frac{n_i^{e,P}}{V^P} + \frac{n^P}{V^P} \frac{n_i^L}{n^L} - \frac{n_i^L}{V^P} \frac{n^{0,P}}{n^L} + \frac{n_i^{0,P}}{V^P} \quad (\text{A.10})$$

linke Seite:

$$\frac{n_i^{e,P}}{V^P} = \frac{n_i^{0,L}}{V^P} \frac{V^{0,L}}{V^{0,L}} - \frac{n_i^L}{V^P} \frac{n^{0,L}}{n^L} \frac{V^L}{V^L} \frac{V^{0,L}}{V^{0,L}} \quad (\text{A.11})$$

Nach Einsetzen der entsprechenden Definitionen für Molarekonzentrationen und die Stoffmengen gilt:

rechte Seite:

$$C_i^P = C_i^{e,P} + C_i^{0,P} + C_i^L \frac{\left( \sum_{j=1}^N C_j^P - \sum_{j=1}^N C_j^{0,P} \right)}{\sum_{j=1}^N C_j^L} \quad (\text{A.12})$$

oder

$$C_i^{e,P} = C_i^P - C_i^{0,P} - C_i^L \frac{\left( \sum_{j=1}^N C_j^P - \sum_{j=1}^N C_j^{0,P} \right)}{\sum_{j=1}^N C_j^L} \quad (\text{A.13})$$

linke Seite:

$$C_i^{e,P} = \left( \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_t - \varepsilon_e} \right) \left( C_i^{0,L} - C_i^L \frac{\sum_{i=1}^N C_i^{0,L}}{\sum_{i=1}^N C_i^L} \right) \quad (\text{A.14})$$

# Anhang B

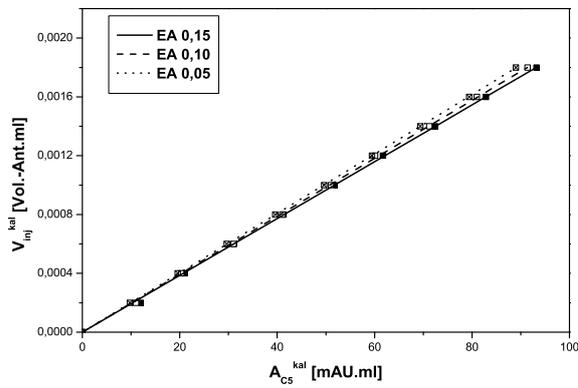
## Kalibrierung der Detektoren

Für die quantitativen Auswertung der gemessenen Signale wurden die verwendeten DAD-Detektoren bei einer Wellenlänge von  $320\text{nm}$  kalibriert. Für alle drei Detektoren (vgl. Tab. B.1) könnte eine lineare Funktion angepasst werden.

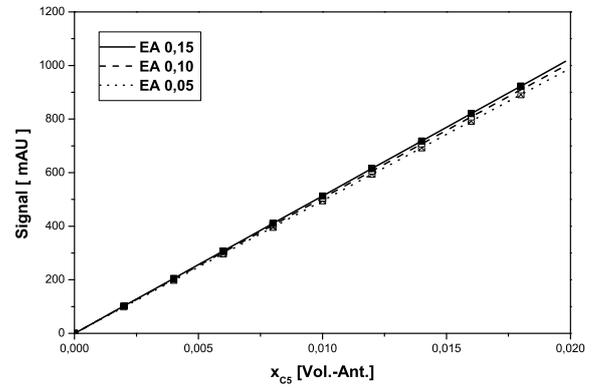
UV-Detektor	Lösungsmittel HE:EA [Vol. – Ant.]		Kalibrierfaktor $f$ [Vol. – Ant./mAU]	Kalibrierfaktor $f_1$ [mAU/Vol. – Ant.]	Vertrauensbereich [–]
HP1100 (1)	95:5	C5	0,0000202	49505	$\pm 1,6\text{E-}6$
		C7	0,0000301	33223	$\pm 3,4\text{E-}6$
	90:10	C5	0,0000197	50761	$\pm 5,5\text{E-}6$
		C7	0,0000314	31847	$\pm 2,3\text{E-}6$
	85:15	C5	0,0000193	51813	$\pm 6,3\text{E-}6$
		C7	0,0000311	32154	$\pm 2,7\text{E-}6$
HP1100 (2)	95:5	C5	0,0000206	48543	$\pm 5,5\text{E-}6$
		C6	0,0000281	35587	$\pm 1,0\text{E-}5$
		C7	0,0000205	48780	$\pm 8,4\text{E-}6$
	85:15	C5	0,0000205	48780	$\pm 1,0\text{E-}6$
		C6	0,0000326	30674	$\pm 6,1\text{E-}6$
		C7	0,0000214	46728	$\pm 2,4\text{E-}6$
	80:20	C5	0,0000198	50505	$\pm 6,3\text{E-}6$
		C6	0,0000330	30303	$\pm 1,0\text{E-}5$
		C7	0,0000340	29412	$\pm 2,4\text{E-}6$
Shimadzu	95:5	C5	0,0000166	60386	$\pm 2,0\text{E-}7$
		C6	0,0000290	34471	$\pm 2,0\text{E-}7$
		C7	0,0000290	34542	$\pm 1,7\text{E-}7$
	80:20	C5	0,0000171	58548	$\pm 2,0\text{E-}7$
		C6	0,0000321	31201	$\pm 2,0\text{E-}7$
		C7	0,0000295	33875	$\pm 2,1\text{E-}7$
	70:30	C5	0,0000167	59808	$\pm 1,0\text{E-}7$
		C6	0,0000318	31416	$\pm 1,3\text{E-}7$
		C7	0,0000300	33344	$\pm 2,6\text{E-}7$

Tabelle B.1: Zusammenstellung der experimentell ermittelten Kalibrierfaktoren für die drei Cycloketone und verwendete Lösungsmittelzusammensetzungen.

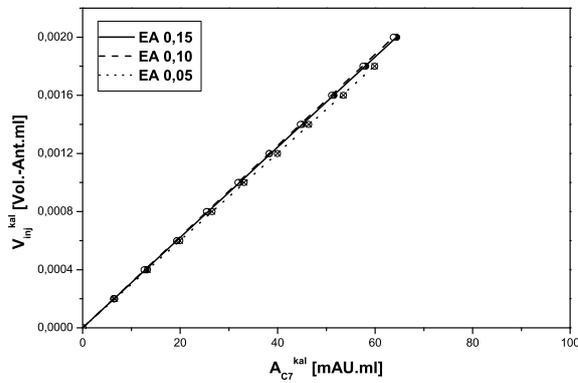
## B.1 Kalibrierung von HP 1100 (1)



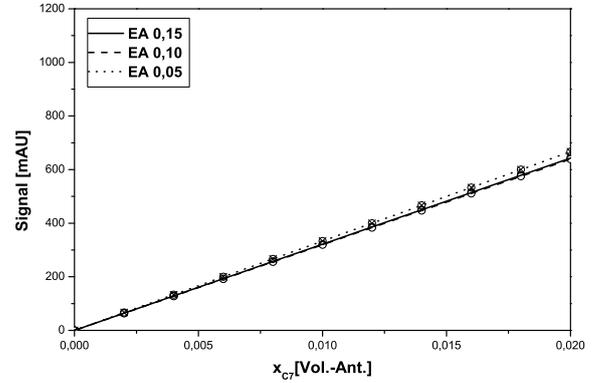
a)



b)



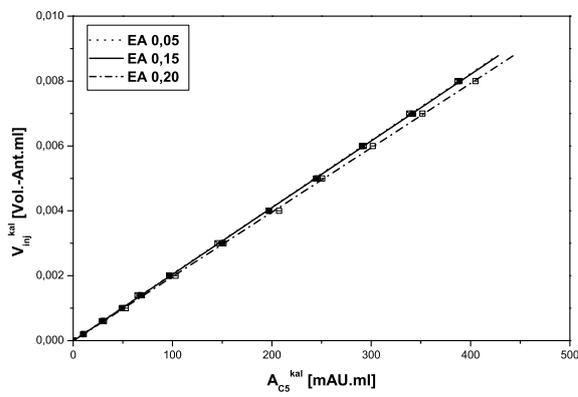
c)



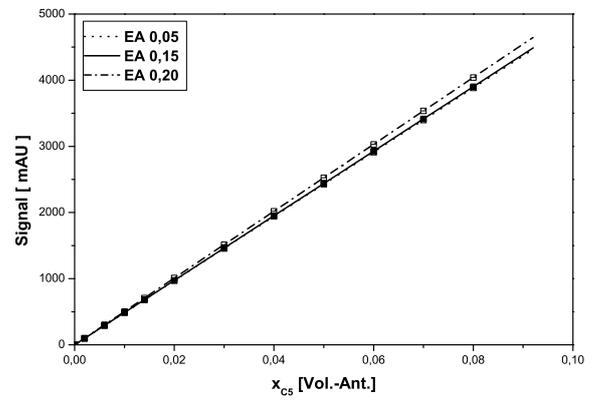
d)

Abbildung B.1: Detektorkalibrierung für die HP1100(1)-HPLC-Anlage bei 320nm: a) und b) für C5; c) und d) für C7.  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$ ,  $C^{inj} = 0,01$  [Vol. – Ant.] bis 0,10 [Vol. – Ant.]

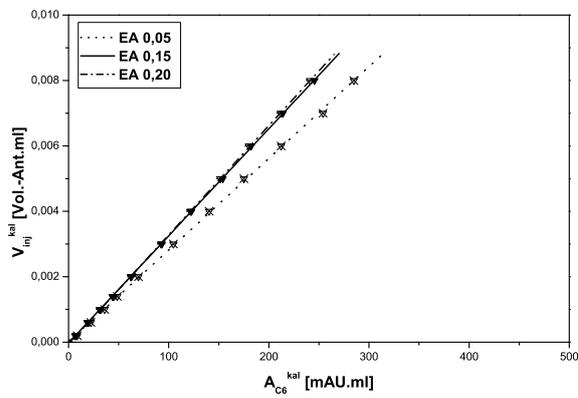
## B.2 Kalibrierung von HP 1100 (2)



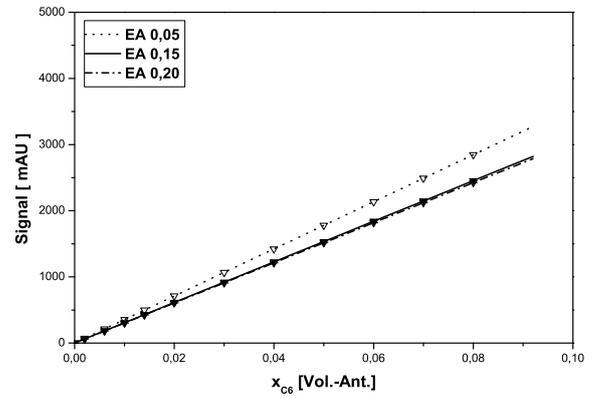
a)



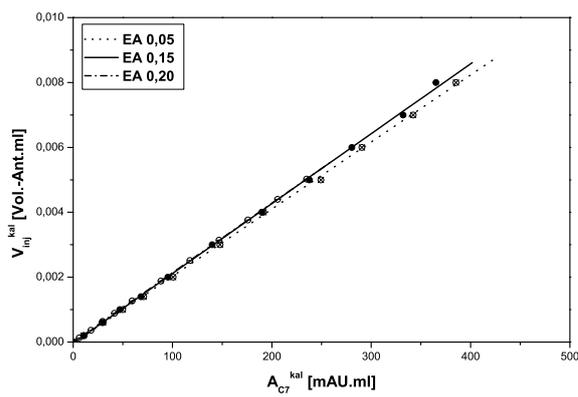
b)



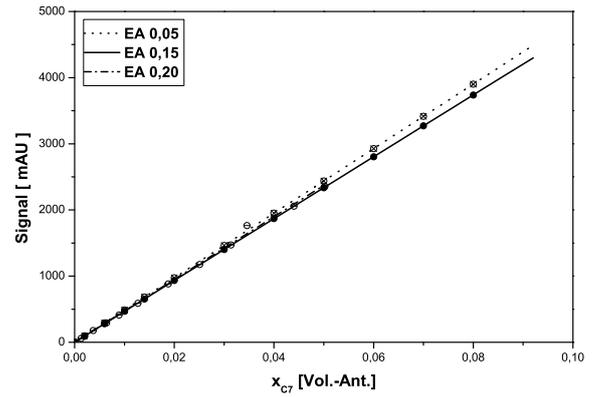
c)



d)



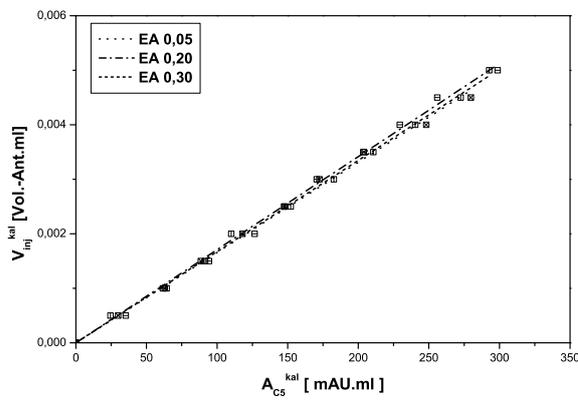
e)



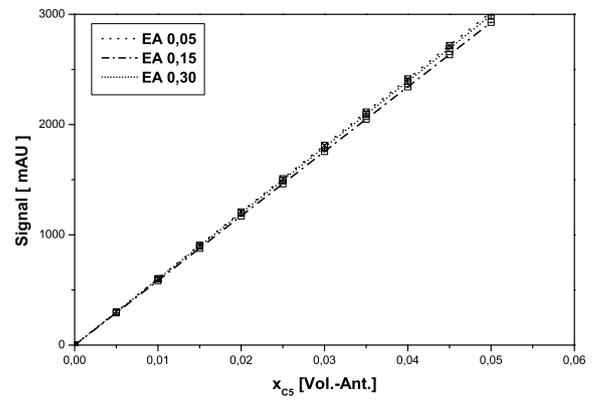
f)

Abbildung B.2: Detektorkalibrierung für die HP1100(1)-HPLC-Anlage bei 320nm: a) und b) für C5; c) und d) für C6; e) und f) für C7.  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$ ,  $C^{inj} = 0,01 [\text{Vol.} - \text{Ant.}]$  bis  $0,40 [\text{Vol.} - \text{Ant.}]$ .

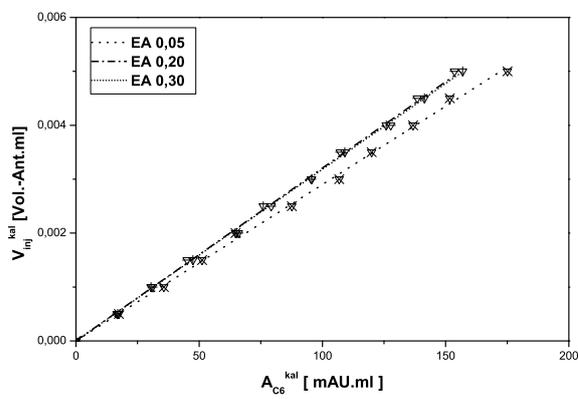
### B.3 Kalibrierung von Shimadzu



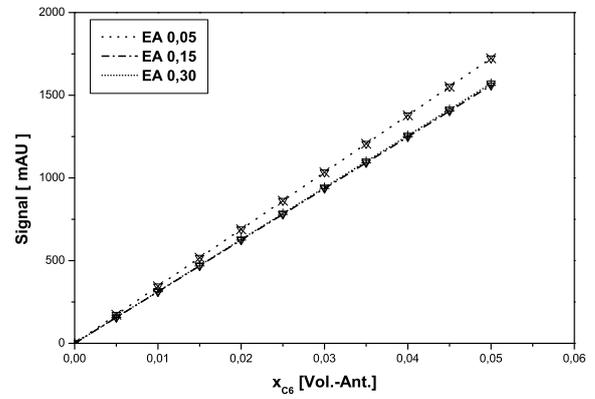
a)



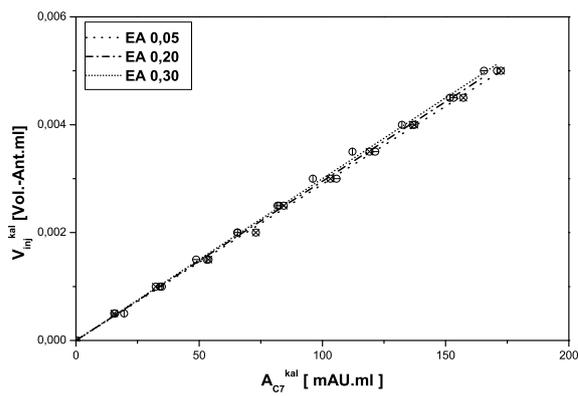
b)



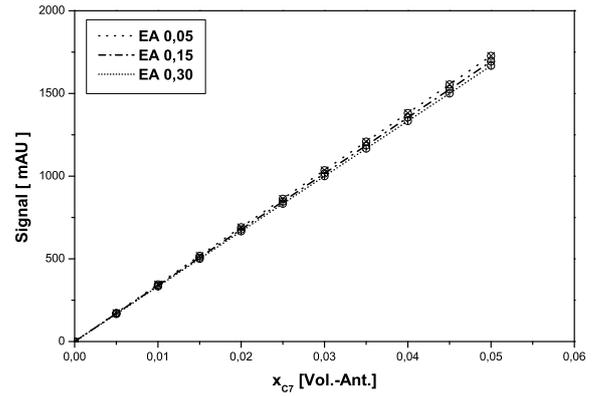
c)



d)



e)



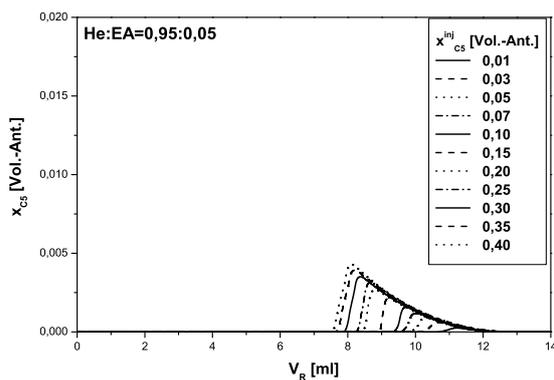
f)

Abbildung B.3: Detektorkalibrierung für die Shimadzu-HPLC-Anlage bei 320nm: a) und b) für C5; c) und d) für C6; e) und f) für C7.  $V^{inj} = 50\mu\text{l}$ ,  $C^{inj} = 0,01 [\text{Vol.} - \text{Ant.}]$  bis  $0,10 [\text{Vol.} - \text{Ant.}]$ .

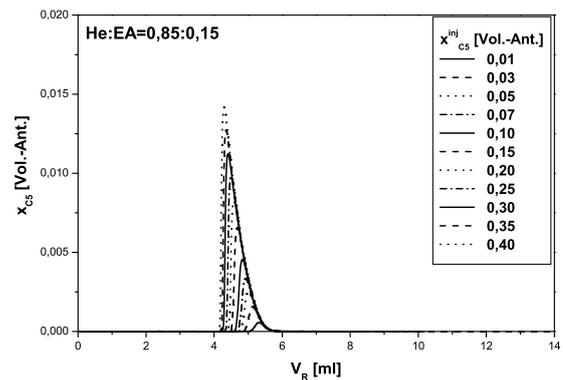
# Anhang C

## Konzentrationsüberladungsreihen

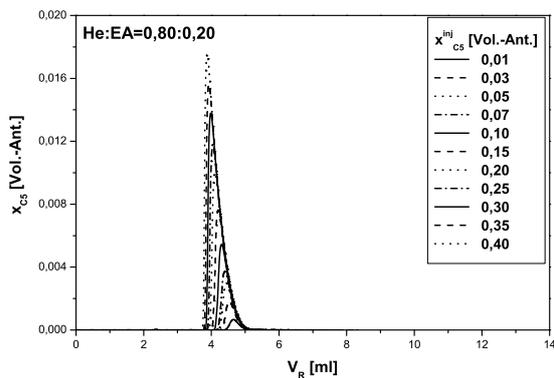
### Cyclopentanon (C5)



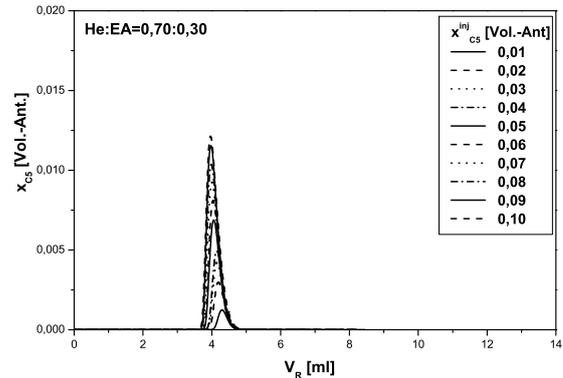
a)



b)



c)



d)

Abbildung C.1: Konzentrationsüberladungsreihen von C5 bei 320nm: a) He:EA=0,95:0,05; b) He:EA=0,85:0,15; c) He:EA=0,80:0,20;  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$ ,  $C^{inj} = 0,01$  [Vol. – Ant.] bis 0,40 [Vol. – Ant.]; d) He:EA=0,70:0,30,  $V^{inj} = 50\mu\text{l}$ ,  $C^{inj} = 0,01$  [Vol. – Ant.] bis 0,10 [Vol. – Ant.].

# Cyclohexanon (C6)

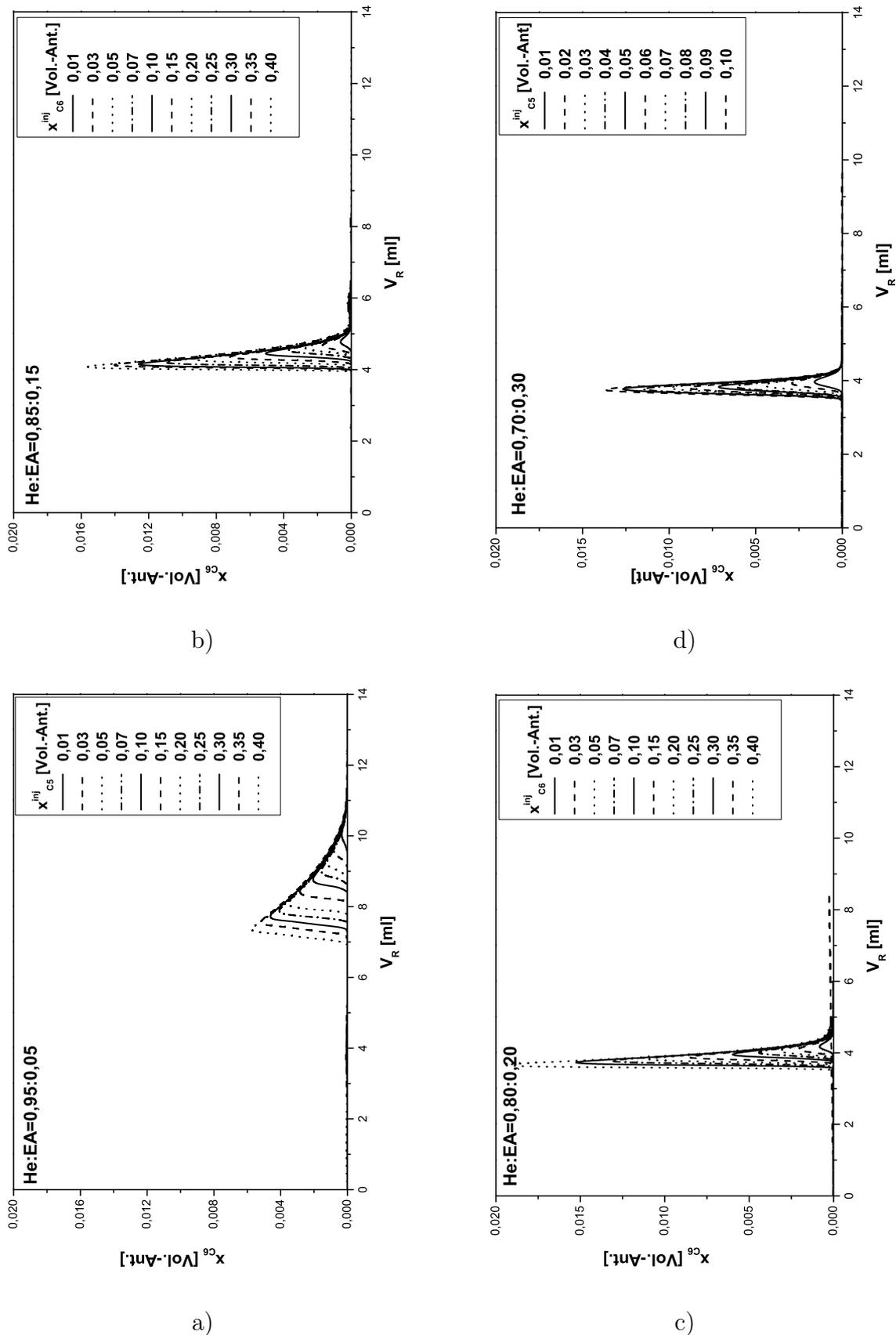


Abbildung C.2: Konzentrationsüberladungsreihen von C6 bei 320nm: a) He:EA=0,95:0,05; b) He:EA=0,85:0,15; c) He:EA=0,80:0,20;  $V^{inj} = 20\mu l$ ,  $C^{inj} = 0,01$  [Vol. - Ant.] bis 0,40 [Vol. - Ant.]; d) He:EA=0,70:0,30,  $V^{inj} = 50\mu l$ ,  $C^{inj} = 0,01$  [Vol. - Ant.] bis 0,10 [Vol. - Ant.] .

# Cycloheptanon (C7)

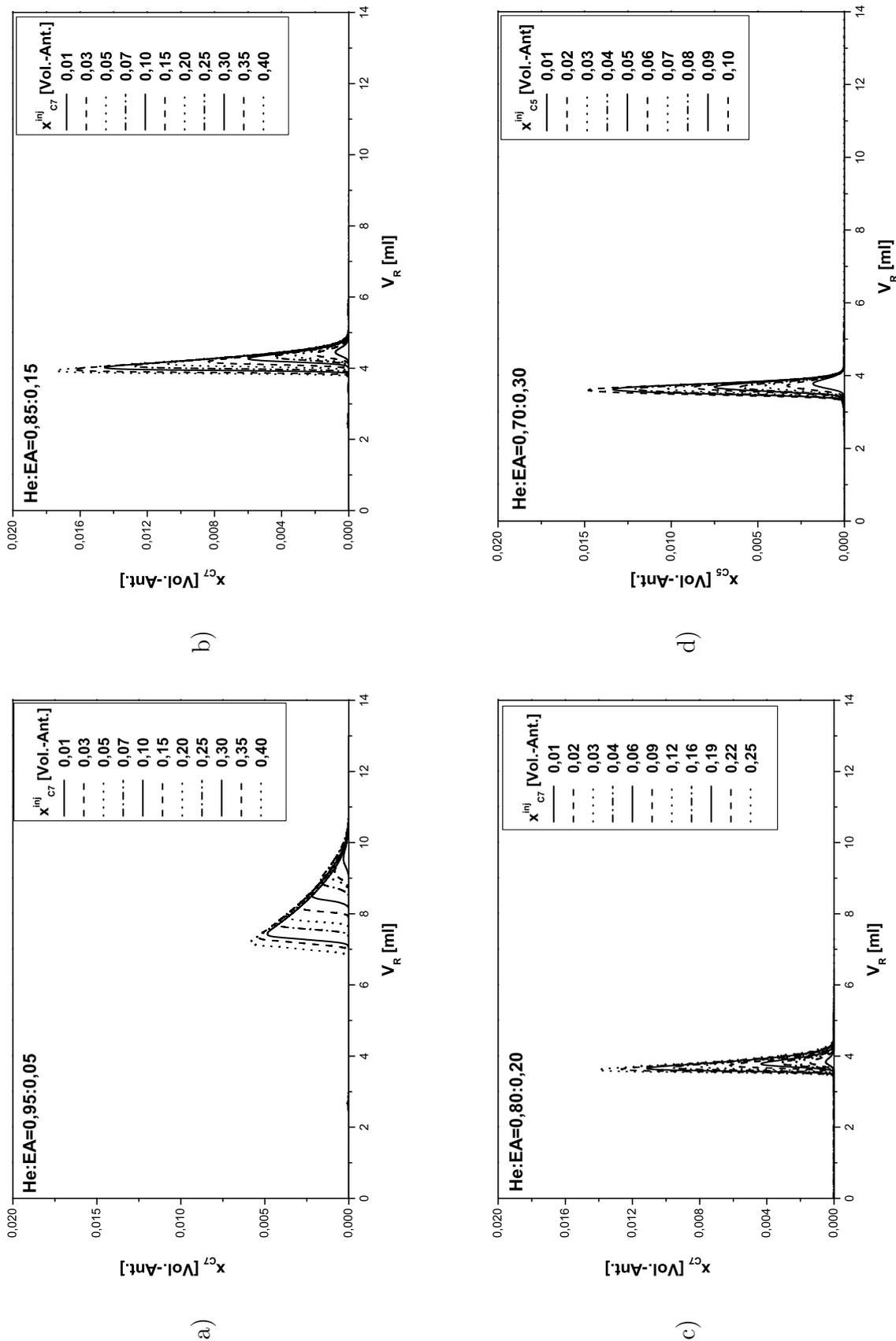


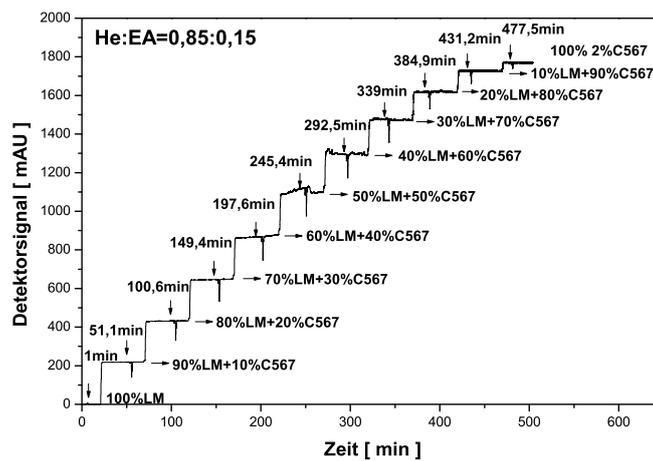
Abbildung C.3: Konzentrationsüberladungsreihen von C7 bei 320nm: a) He:EA=0,95:0,05; b) He:EA=0,85:0,15; c) He:EA=0,80:0,20,  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$ ,  $C^{inj} = 0,01$  [Vol. – Ant.] bis 0,25 [Vol. – Ant.]; d) He:EA=0,70:0,30,  $V^{inj} = 50\mu\text{l}$ ,  $C^{inj} = 0,01$  [Vol. – Ant.] bis 0,10 [Vol. – Ant.] .



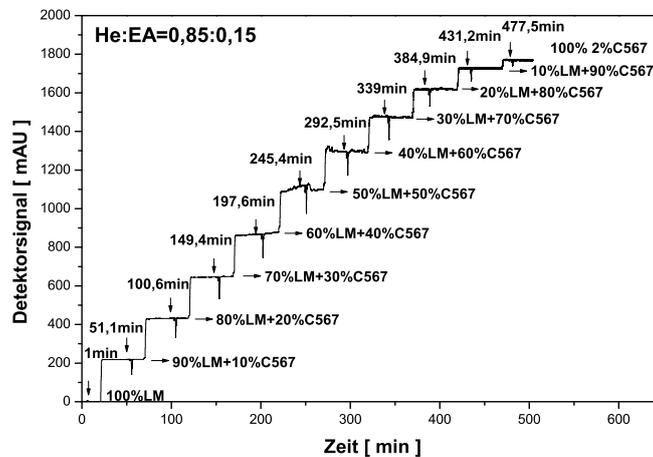
# Anhang D

## Perturbationsmethode

### D.1 Experimentelle Chromatogrammen



a)



b)

Abbildung D.1: Anwendung der Perturbationsmethode für ein Gemisch aus 0,02[Vol. – Ant.] C5/C6/C7/EA/He in: a) He:EA=0,85:0,15; b) He:EA=0,80:0,20.

## D.2 Erhaltene Primärdaten

### D.2.1 Ternäre Systeme

$C_{C7}$ [Vol. – Ant.]	$t_{R,EA}$ [min]			$t_{R,C7}$ [min]		
	0,85:0,15	0,90:0,10	0,95:0,05	0,85:0,15	0,90:0,10	0,95:0,05
0,002	2,485	2,608	2,770	4,228	5,104	7,219
0,004	2,474	2,581	2,759	4,164	4,869	6,820
0,006	2,488	2,571	2,754	4,113	4,710	6,326
0,008	2,462	2,550	2,739	4,004	4,590	5,911
0,01	2,460	2,547	2,717	3,948	4,463	5,562
0,012	2,459	2,545	2,714	3,896	4,358	5,285
0,014	2,457	2,538	2,698	3,838	4,260	5,047
0,016	2,456	2,539	2,693	3,791	4,164	4,844
0,018	2,455	2,538	2,685	3,745	4,076	4,658
0,02	2,447	2,538	2,682	3,698	4,002	4,502

Tabelle D.1: Retentionszeiten für die Versuchreihe mit dem ternären System C7/EA/He bei drei verschiedene Lösungsmittelzusammensetzungen.

$C_{C7}$ [Vol. – Ant.]	$t_{R,EA}$ [min]			$t_{R,C5}$ [min]		
	0,85:0,15	0,90:0,10	0,95:0,05	0,85:0,15	0,90:0,10	0,95:0,05
0,002	2,490	2,556	2,749	4,894	5,858	8,161
0,004	2,476	2,555	2,741	4,796	5,508	7,200
0,006	2,475	2,550	2,725	4,698	5,114	6,523
0,008	2,444	2,541	2,699	4,409	5,038	6,027
0,01	2,444	2,525	2,689	4,2998	4,851	5,658
0,012	2,443	2,519	2,678	4,203	4,690	5,349
0,01	2,440	2,515	2,666	4,117	4,549	5,071
0,016	2,443	2,508	2,649	4,041	4,431	4,865
0,018	2,440	2,501	2,639	3,968	4,314	4,661
0,02	2,430	2,498	2,629	3,897	4,213	4,501

Tabelle D.2: Retentionszeiten für die Versuchreihe mit dem ternären System C5/EA/He bei drei verschiedene Lösungsmittelzusammensetzungen.

$C_{C7} = C_{C5}$ [Vol. – Ant.]	$t_{R,C7}$ [min]	$t_{R,C5}$ [min]
0,0004	15,750	15,750
0,001	9,758	9,758
0,002	6,620	6,620
0,004	4,913	4,913
0,006	4,267	4,267
0,008	3,920	3,920
0,01	3,701	3,701
0,012	3,546	3,546
0,014	3,434	3,434
0,016	3,333	3,333
0,018	3,261	3,261
0,02	3,197	3,197

Tabelle D.3: Retentionszeiten für die Versuchreihe mit dem ternären System C7/C5/He.

## D.2.2 Quarternäre Systeme

$C_{C7} = C_{C5}$ [Vol. – Ant.]	$t_{R,EA}$ [min]			$t_{R,C7}$ [min]			$t_{R,C5}$ [min]		
	0,85:0,15	0,90:0,10	0,95:0,05	0,85:0,15	0,90:0,10	0,95:0,05	0,85:0,15	0,90:0,10	0,95:0,05
0,000	2,410	2,480	2,582	4,230	5,210	7,7007	4,870	6,070	8,925
0,002	2,450	2,520	2,740	4,080	4,920	6,750	4,65	5,670	7,809
0,004	2,450	2,540	2,740	3,940	4,640	5,738	4,45	5,300	6,739
0,006	2,440	2,530	2,710	3,780	4,460	5,308	4,250	5,100	6,365
0,008	2,430	2,520	2,700	3,640	4,290	4,880	4,090	4,910	5,940
0,01	2,420	2,520	2,667	3,540	4,150	4,578	3,960	4,760	5,620
0,012	2,430	2,520	2,657	3,450	4,016	4,345	3,830	4,630	5,390
0,014	2,420	2,510	2,643	3,360	3,900	4,145	3,760	4,500	5,160
0,016	2,410	2,510	2,640	3,300	3,800	3,990	3,690	4,390	4,980
0,018	2,410	2,510	2,640	3,250	3,710	3,860	3,610	4,290	4,780
0,02	2,390	2,510	2,630	3,190	3,630	3,750	3,530	4,200	4,590

Tabelle D.4: Retentionszeiten für die Versuchreihe mit dem quarternären System C5/C7/EA/He bei drei verschiedene Lösungsmittelzusammensetzungen.

$C_{C7} = C_{C6} = C_{C5}$ [Vol. - Amt.]	$t_{R,EA}$ [min]			$t_{R,C7}$ [min]			$t_{R,C6}$ [min]			$t_{R,C5}$ [min]		
	0,80:0,20	0,85:0,15	0,95:0,05	0,80:0,20	0,85:0,15	0,95:0,05	0,80:0,20	0,85:0,15	0,95:0,05	0,80:0,20	0,85:0,15	0,95:0,05
0,000	-	-	-	3,976	4,567	5,194	4,174	4,844	5,872	4,727	5,521	7,254
0,002	2,516	2,554	2,417	4,052	4,527	4,582	4,052	4,527	5,095	4,619	5,227	6,262
0,004	2,506	2,602	2,404	3,856	4,274	4,050	3,856	4,274	4,624	4,366	4,892	5,540
0,006	2,614	2,702	2,432	3,856	4,207	3,763	3,856	4,207	4,337	4,315	4,781	5,165
0,008	2,756	2,809	2,510	3,876	4,359	3,620	3,876	4,359	4,160	4,321	5,017	4,920
0,01	2,591	2,956	2,370	3,652	4,519	3,342	3,652	4,519	3,844	4,067	5,189	4,575
0,012	2,541	3,107	2,359	3,566	4,566	3,204	3,566	4,566	3,680	3,566	5,247	4,365
0,014	2,546	3,039	2,275	3,512	4,252	3,030	3,512	4,252	3,485	3,512	4,842	4,125
0,016	2,756	2,904	2,370	3,670	3,966	3,045	3,670	3,966	3,045	3,670	4,519	4,090
0,018	2,814	2,901	2,190	3,701	3,891	2,830	3,701	3,891	2,830	3,701	4,427	3,770
0,02	2,686	2,744	2,275	3,491	3,757	2,885	3,4491	3,757	2,885	3,491	3,757	3,815

Tabelle D.5: Retentionszeiten für die Versuchsreihe mit dem System C5/C6/C7/EA/He bei drei verschiedene Lösungsmittelzusammensetzungen.

## D.3 Angepasste und vorhergesagte Retentionszeiten

### D.3.1 Multi-Langmuir-Isothermen Modell

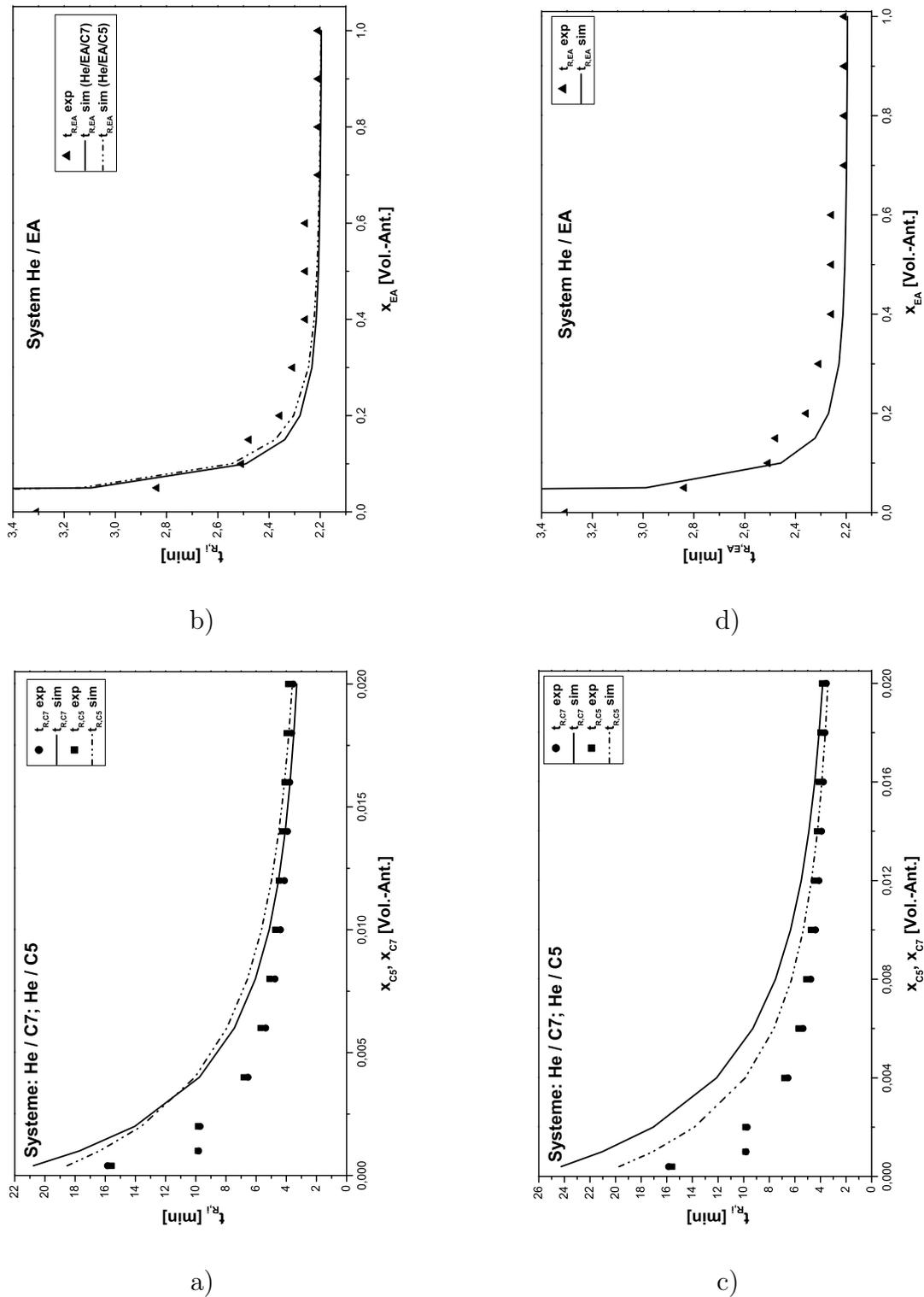
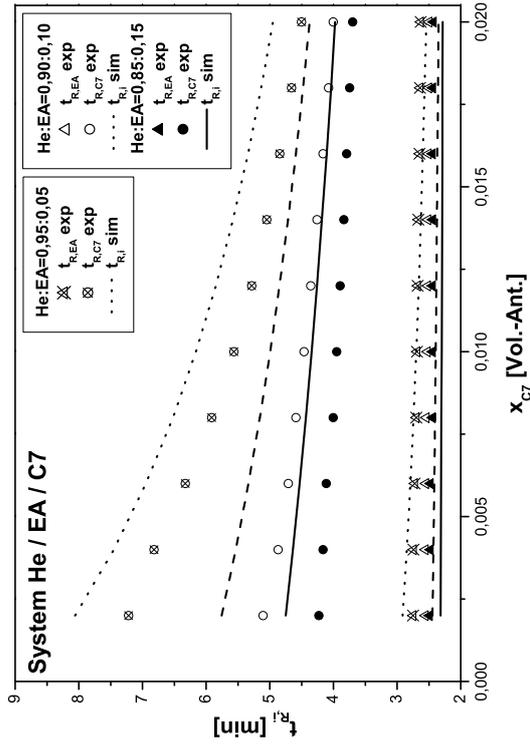
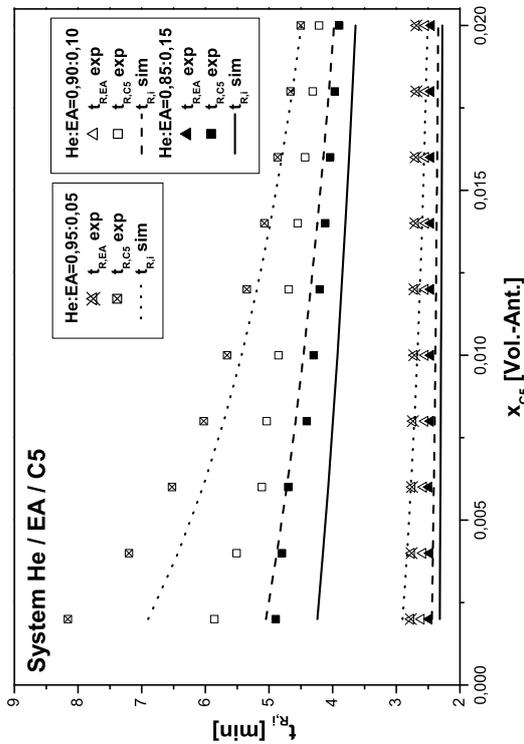


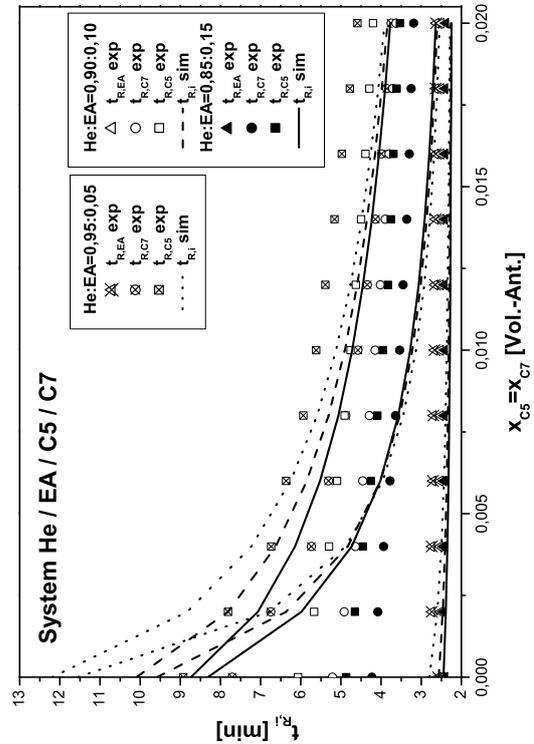
Abbildung D.2: Vorausberechnete Retentionszeiten für die binären Systeme mit Parameter (s. Tab. 4.7) bestimmt aus: a) und b) ternäre Systeme He/EA/C5 und He/EA/C7; c) und d) quarternäres System He/EA/C5/C7.



b)



a)



c)

Abbildung D.3: Vorausberechnete Retentionszeiten für: a) He/EA/C5 mit Parameter (s. Tab. 4.7) bestimmt aus He/EA/C5/C7; b) He/EA/C7 mit Parameter (s. Tab. 4.7) bestimmt aus He/EA/C5/C7; c) He/EA/C5/C7 mit Parameter bestimmt aus den drei binären Systeme He/EA, He/C5, He/C7.



### D.3.2 Bi-Langmuir-Isothermen-Modell

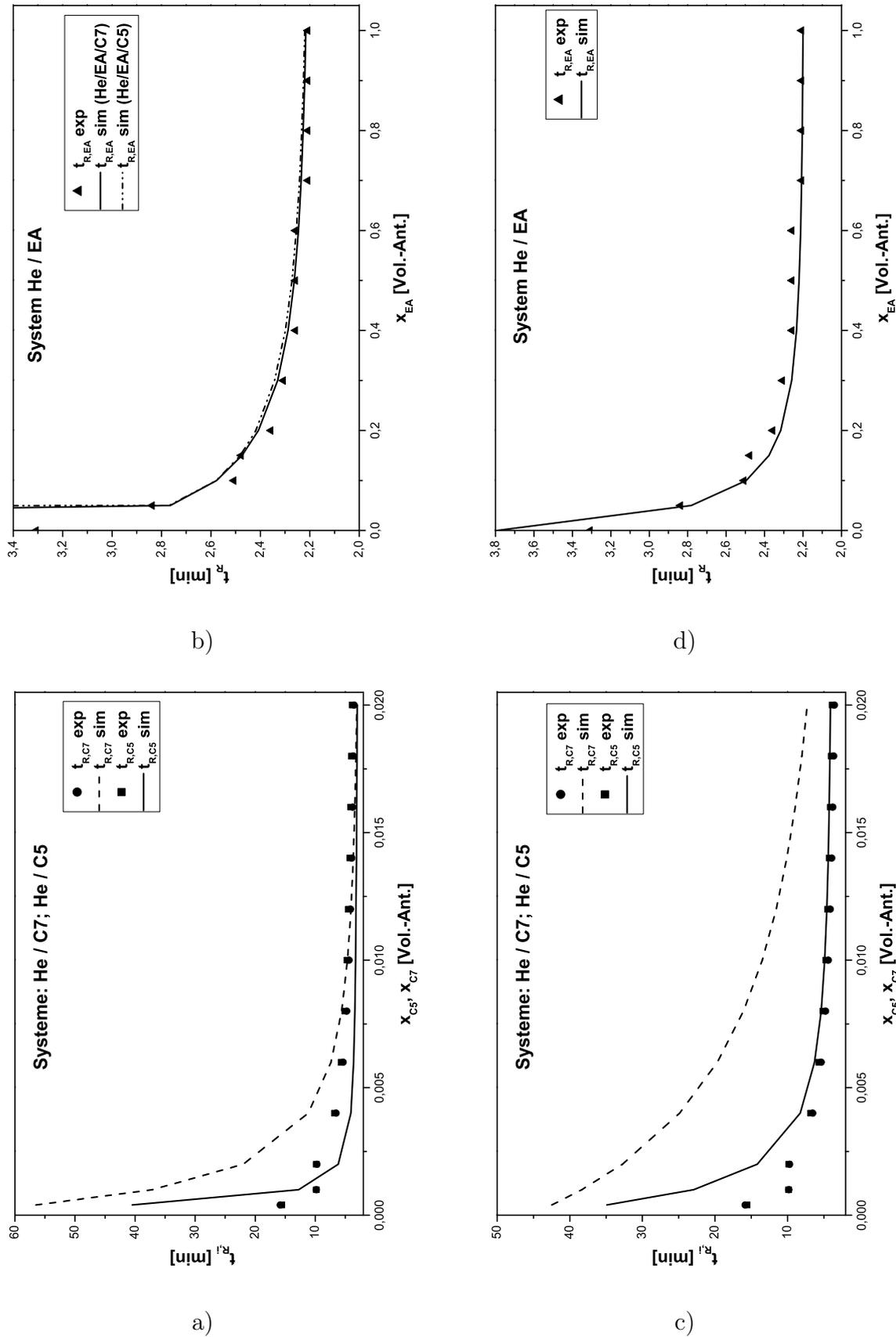
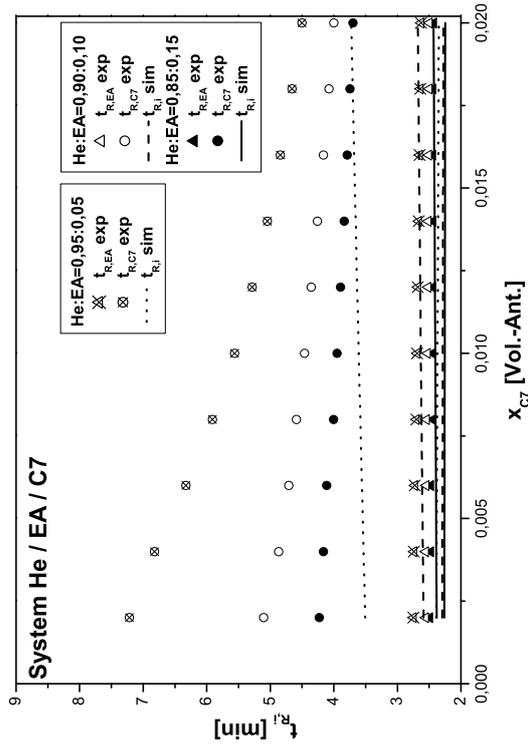
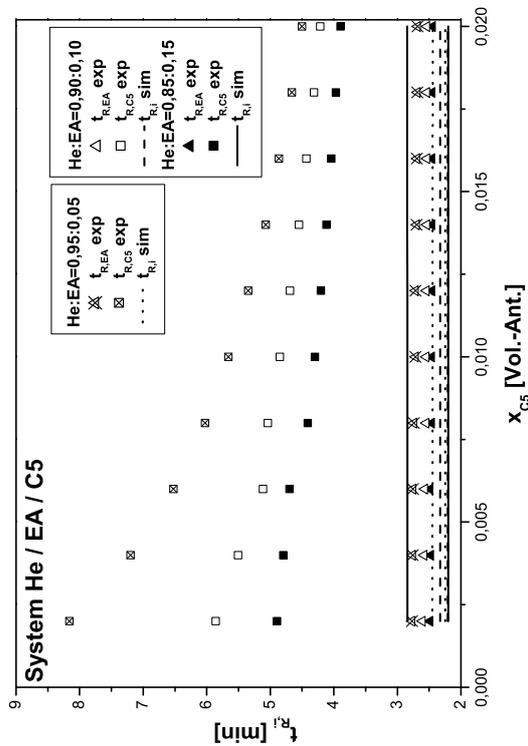


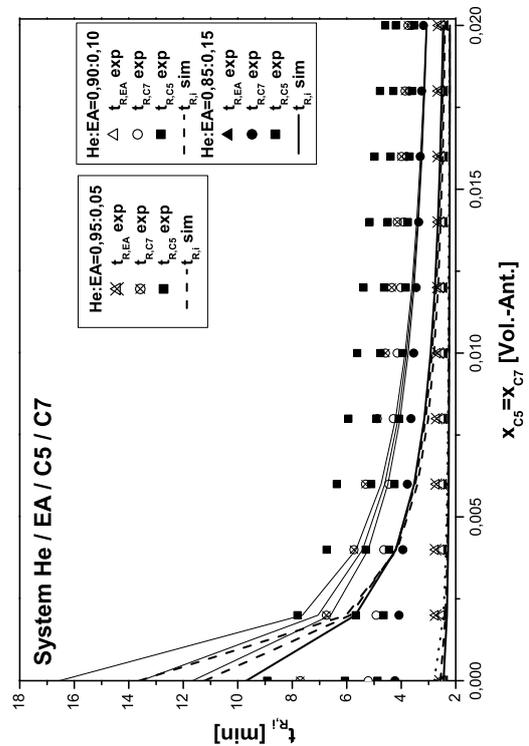
Abbildung D.4: Vorausberechnete Retentionszeiten für die binären Systeme mit Parameter (s. Tab. 4.8) bestimmt aus: a) und b) ternäre Systeme He/EA/C5 und He/EA/C7; c) und d) quaternäres System He/EA/C5/C7



b)



a)



c)

Abbildung D.5: Vorausberechnete Retentionszeiten für: a) He/EA/C5 mit Parameter (s. Tab. 4.8) bestimmt aus He/EA/C5/C7; b) He/EA/C7 mit Parameter (s. Tab. 4.8) bestimmt aus He/EA/C5/C7; c) He/EA/C5/C7 mit Parameter bestimmt aus den drei binären Systeme He/EA, He/C5, He/C7.

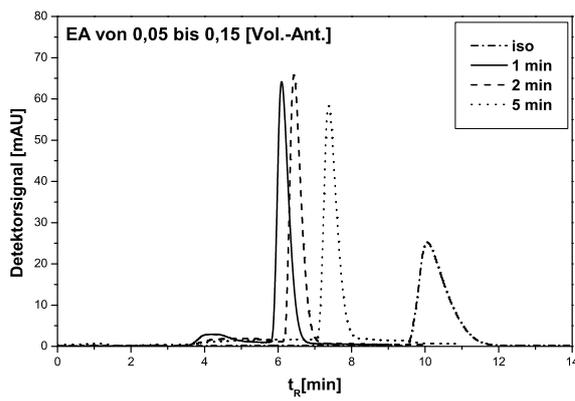
Lösungsmittel	0,85:0,15		0,95:5	
Komponente	C7	C5	C7	C5
	Langmuir-Isothermen-Modell			
$a_i [-]$	3,427	4,591	9,923	12,28
$b_i [1/Vol. - Ant.]$	11,41	17,71	36,88	50,05
	Bi-Langmuir-Isothermen-Modell			
$a_{i1} [-]$	2,444	3,871	5,067	9,995
$b_{i1} [1/Vol. - Ant.]$	6,909	30,19	77,85	29,65
$a_{i2} [-]$	0,706	0,457	3,665	0,658
$b_{i2} [1/Vol. - Ant.]$	7,698	0,001	12,25	0,001

Tabelle D.6: Parameter bestimmt mit dem Langmuir-Isothermen-Modell (Gl. 2.48) und Bi-Langmuir-Isothermen-Modell (Gl. 2.50) aus die ternären Systeme He/EA/C7 und He/EA/C5 bei zwei Lösungsmittelzusammensetzungen He:EA=0,85:0,15; 0,95:0,05.

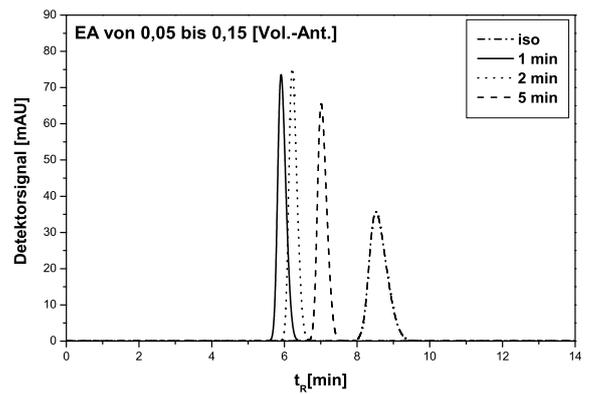
# Anhang E

## Gradienten

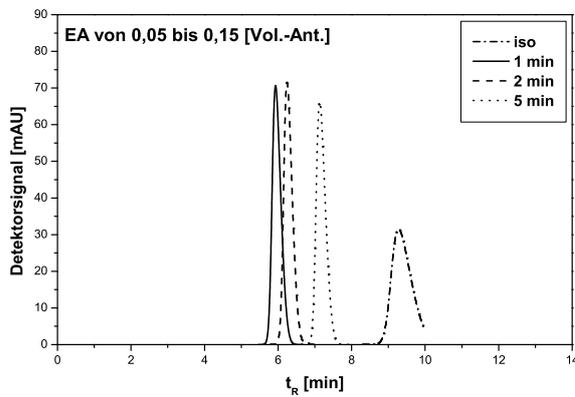
### E.1 Von 0,05 EA zu 0,15 EA



a)

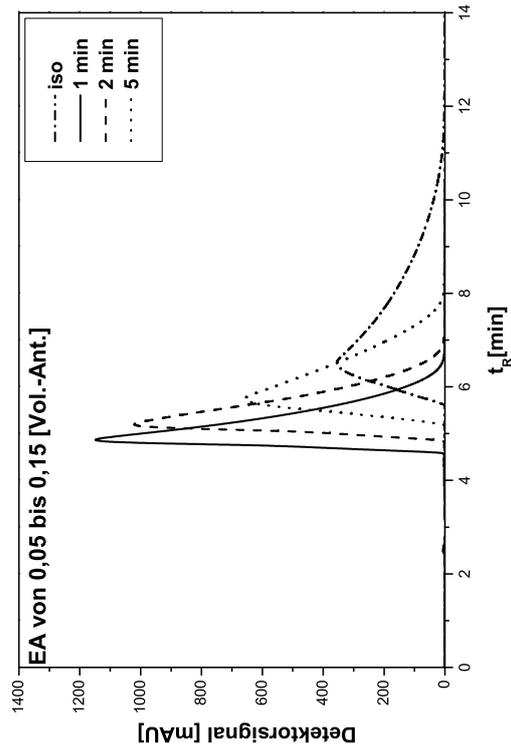


b)

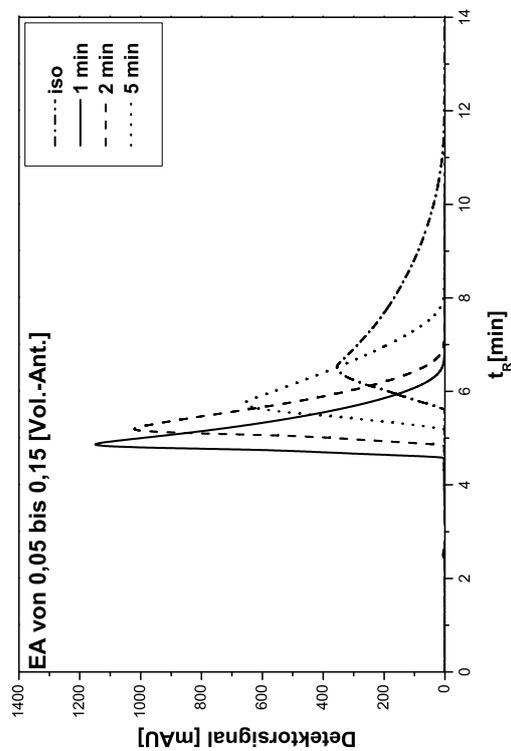


c)

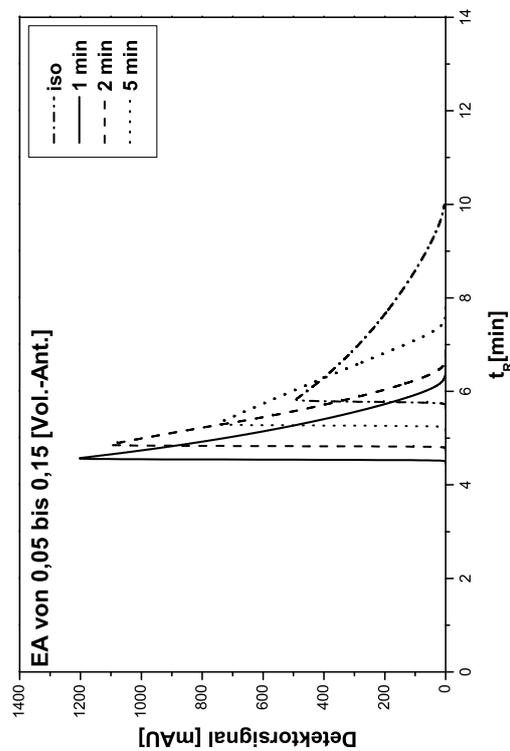
Abbildung E.1: Experimentell aufgenommenen und berechneten Elutionsprofilen für C5  $C_i^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.];  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$  und Gradient von 0,05 [Vol.-Ant.] EA zu 0,15 [Vol.-Ant.] EA für: a) experimentell b) Modell A; c) Modell B.



b)

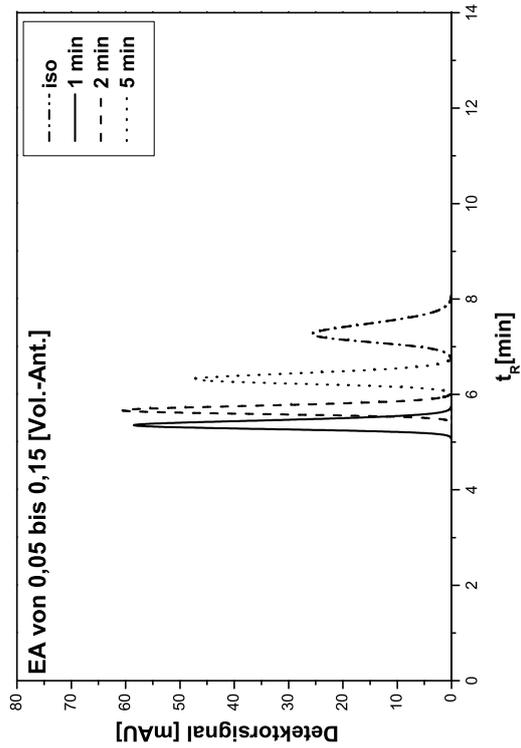


a)

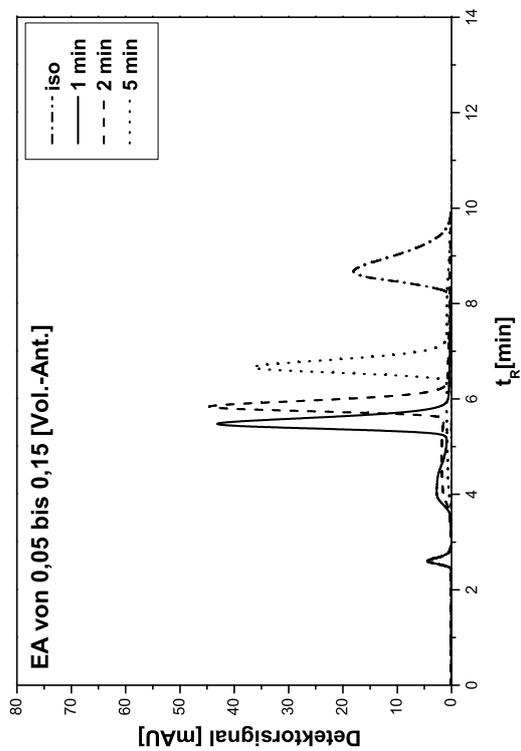


c)

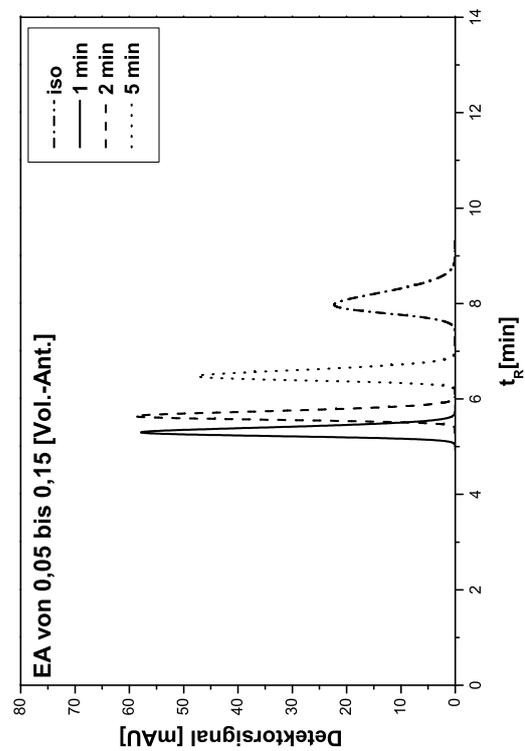
Abbildung E.2: Experimentell aufgenommenen und berechneten Elutionsprofilen für C5  $C_i^{inj} = 0,80$  [Vol. - Ant.];  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$  und Gradient von 0,05 [Vol.-Ant.] EA zu 0,15 [Vol.-Ant.] EA für: a) experimentell b) Modell A; c) Modell B.



b)

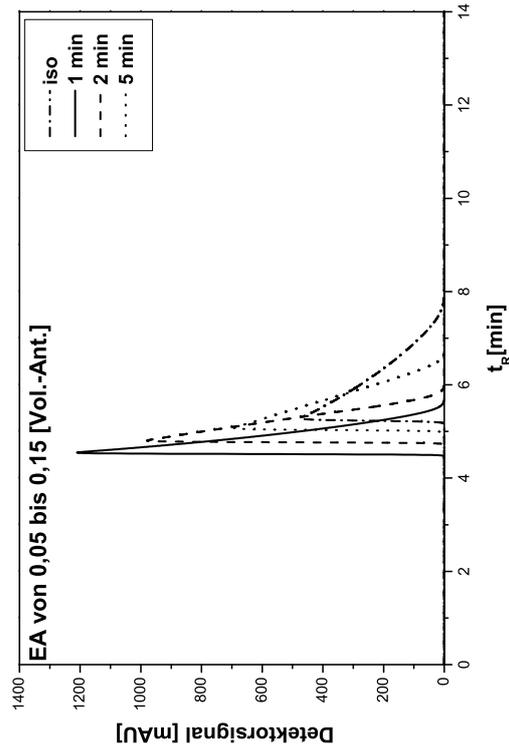


a)

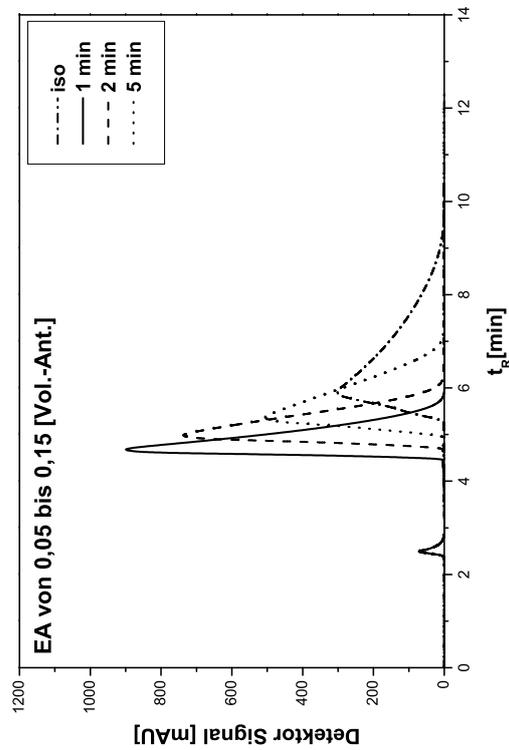


c)

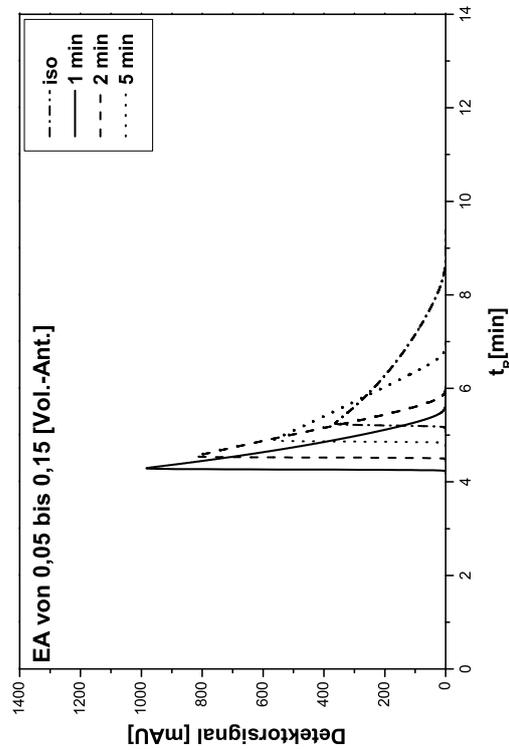
Abbildung E.3: Experimentell aufgenommenen und berechneten Elutionsprofilen für C7  $C_i^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.];  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$  und Gradient von 0,05 [Vol.-Ant.] EA zu 0,15 [Vol.-Ant.] EA für: a) experimentell b) Modell A; c) Modell B.



b)



a)

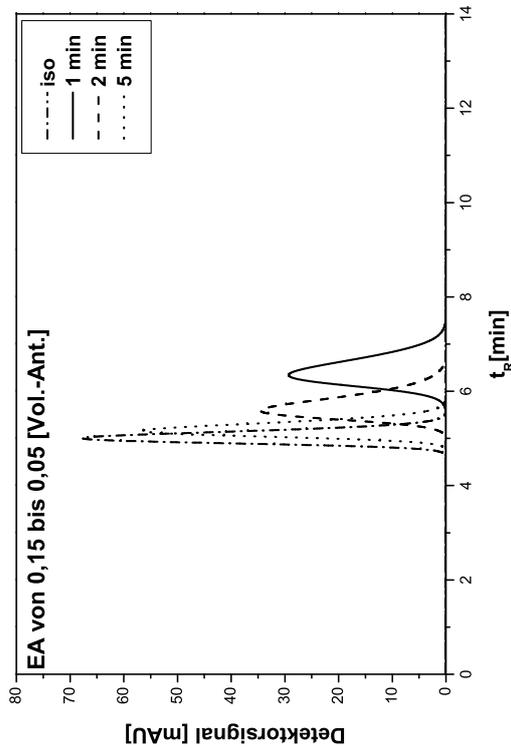


c)

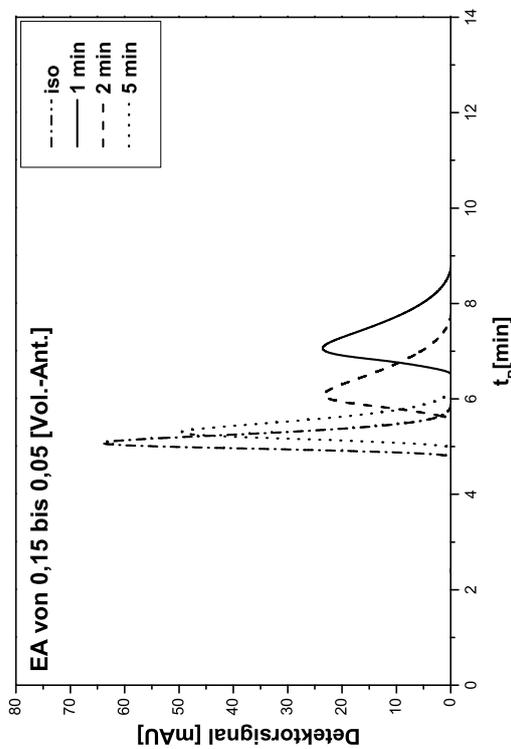
Abbildung E.4: Experimentell aufgenommenen und berechneten Elutionsprofilen für C7  $C_i^{inj} = 0,80$  [Vol. - Ant.];  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$  und Gradient von 0,05 [Vol.-Ant.] EA zu 0,15 [Vol.-Ant.] EA für: a) experimentell b) Modell A; c) Modell B.



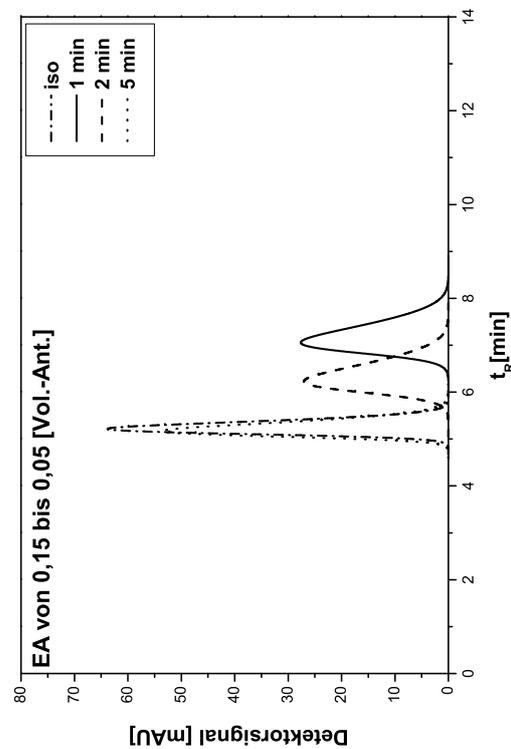
E.2 Von 0,15 EA zu 0,05 EA



b)

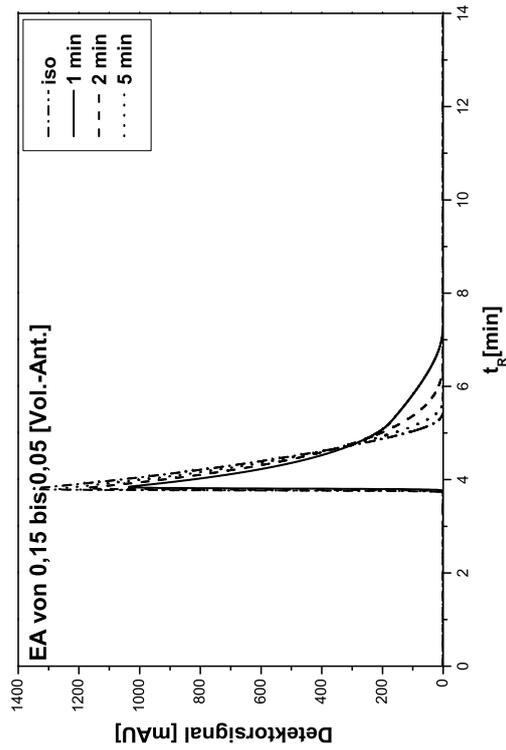


a)

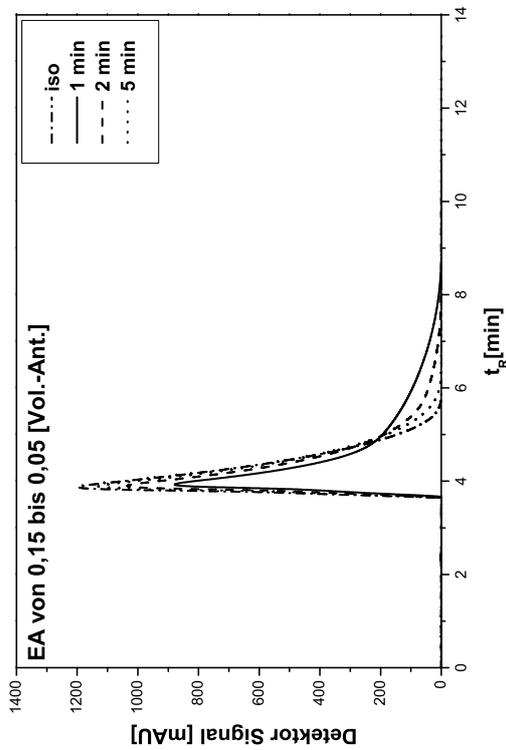


c)

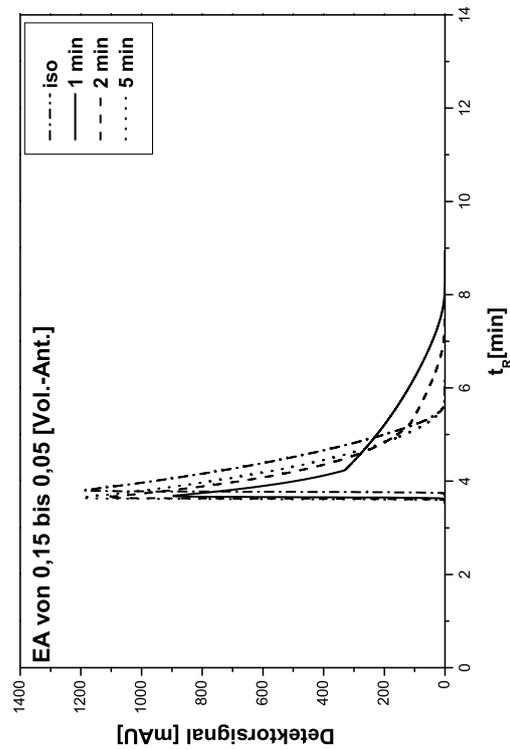
Abbildung E.5: Experimentell aufgenommenen und berechneten Elutionsprofilen für C5  $C_i^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.];  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$  und Gradient von 0,15 [Vol.-Ant.] EA zu 0,05 [Vol.-Ant.] EA für: a) experimentell b) Modell A; c) Modell B.



b)

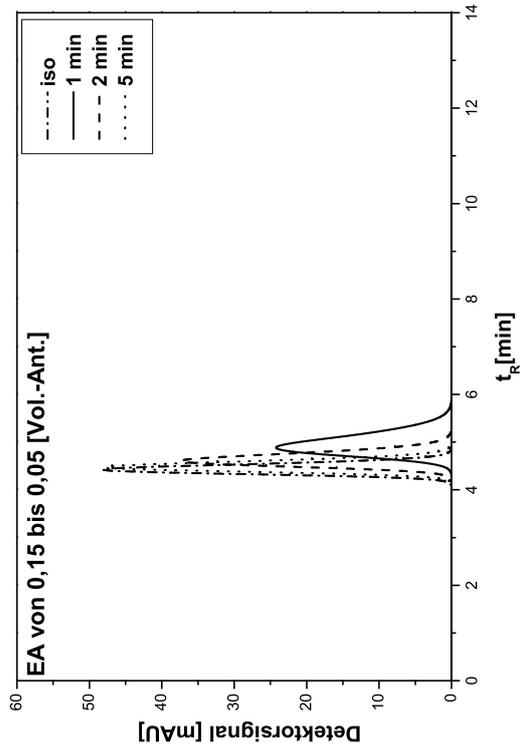


a)

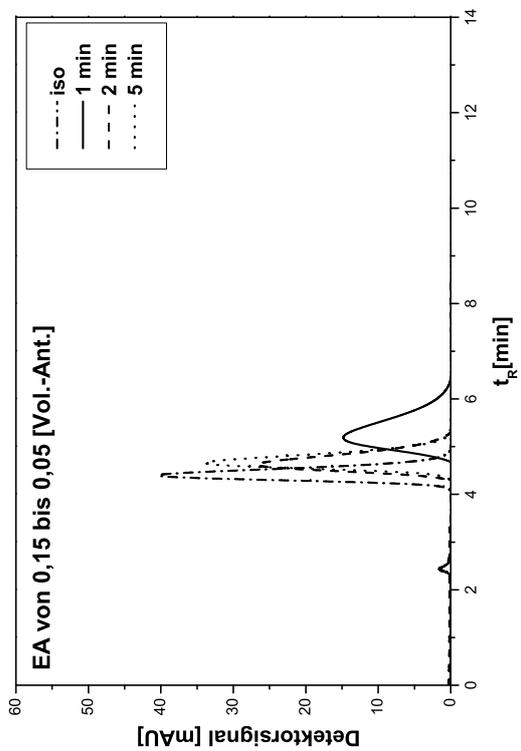


c)

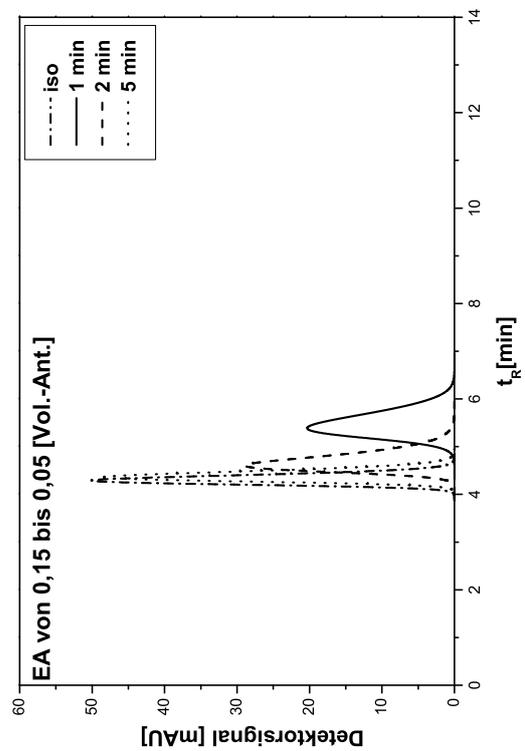
Abbildung E.6: Experimentell aufgenommenen und berechneten Elutionsprofilen für C5  $C_i^{inj} = 0,80$  [Vol. - Ant.];  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$  und Gradient von 0,15 [Vol.-Ant.] EA zu 0,05 [Vol.-Ant.] EA für: a) experimentell b) Modell A; c) Modell B.



b)

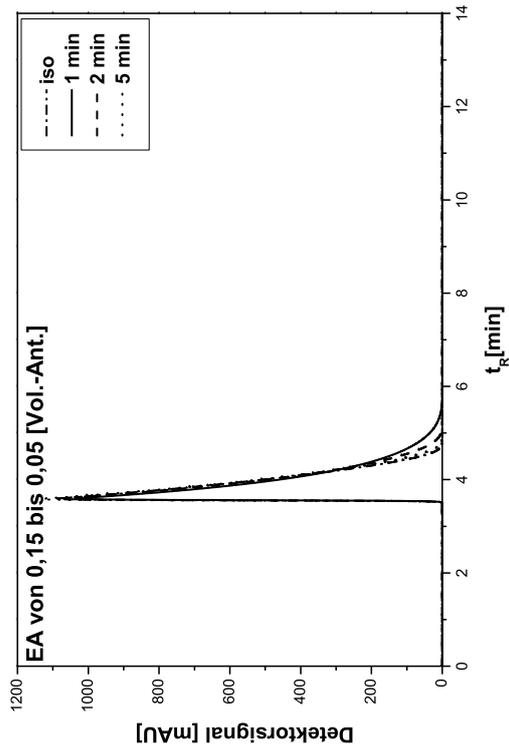


a)

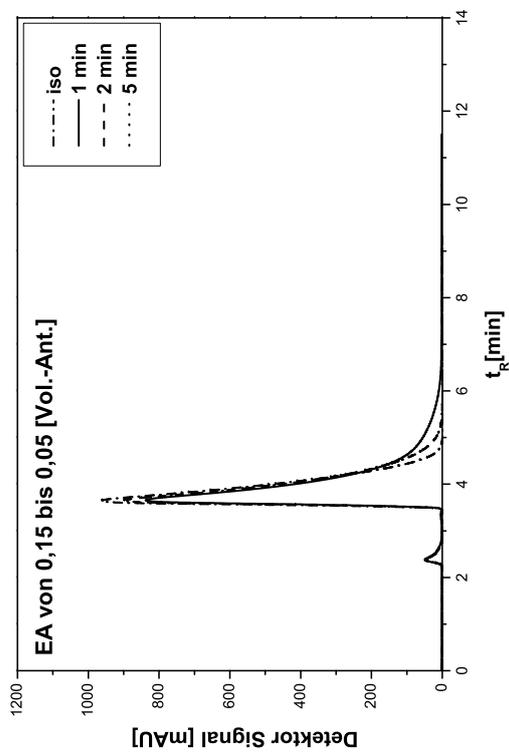


c)

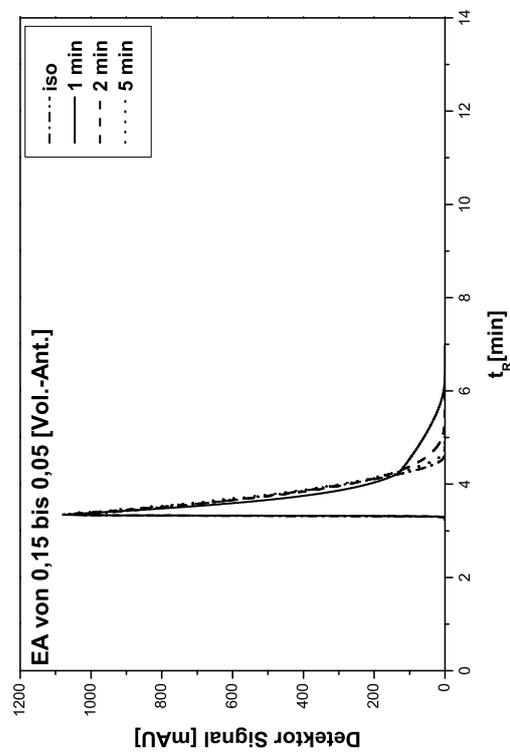
Abbildung E.7: Experimentell aufgenommenen und berechneten Elutionsprofilen für C7  $C_i^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.];  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$  und Gradient von 0,15 [Vol.-Ant.] EA zu 0,05 [Vol.-Ant.] EA für: a) experimentell b) Modell A; c) Modell B.



b)



a)



c)

Abbildung E.8: Experimentell aufgenommenen und berechneten Elutionsprofilen für C7  $C_i^{inj} = 0,80$  [Vol. - Ant.];  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$  und Gradient von 0,15 [Vol.-Ant.] EA zu 0,05 [Vol.-Ant.] EA für: a) experimentell b) Modell A; c) Modell B.



E.3 Von 0,05 EA zu 0,30 EA

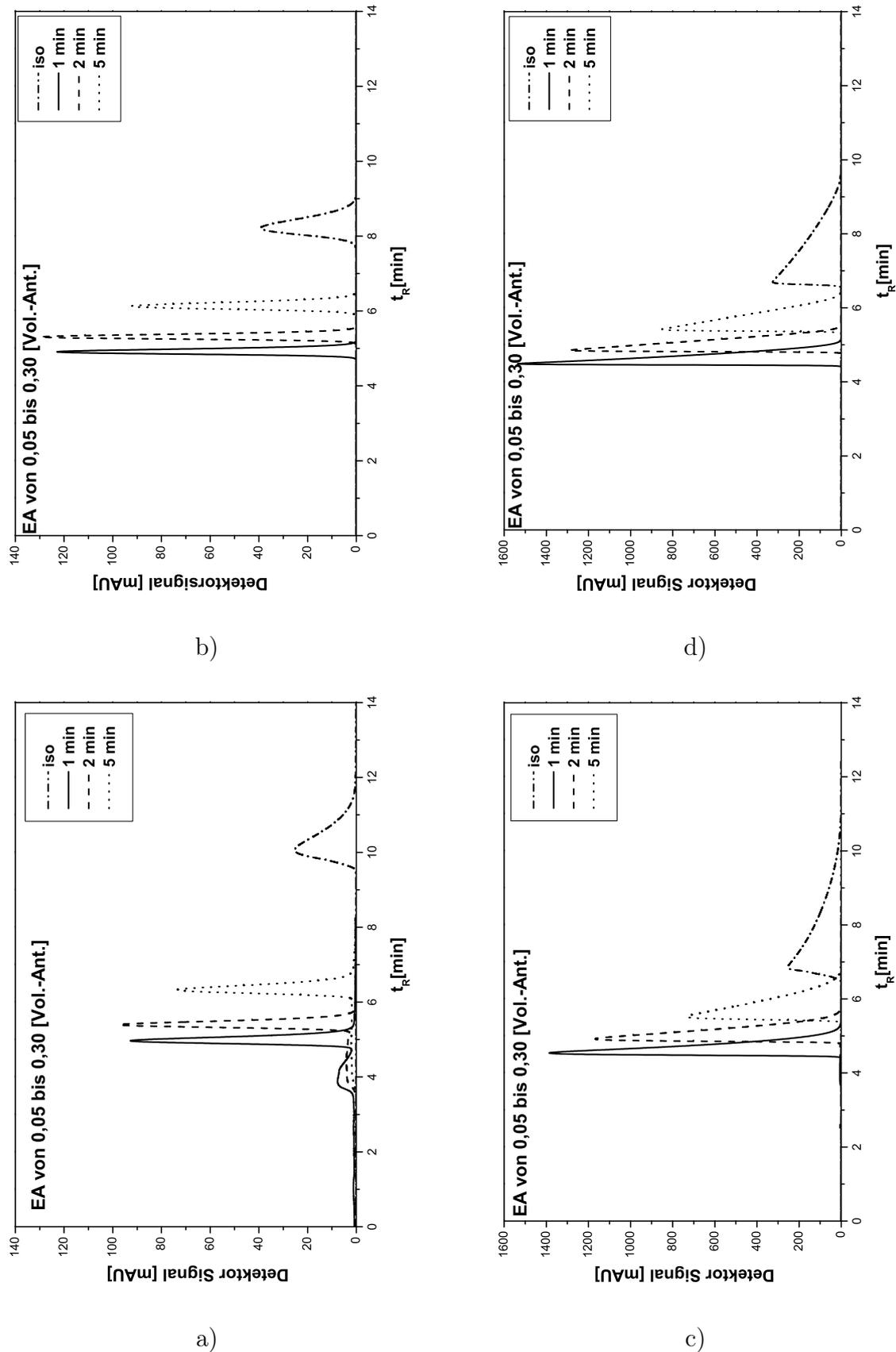
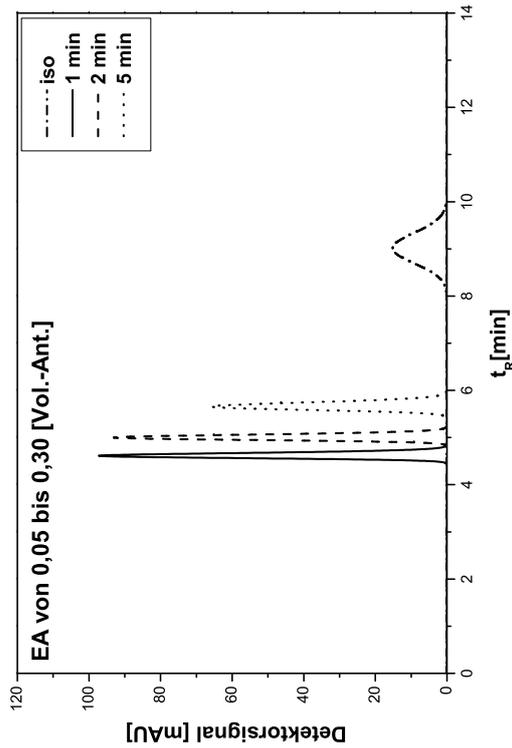
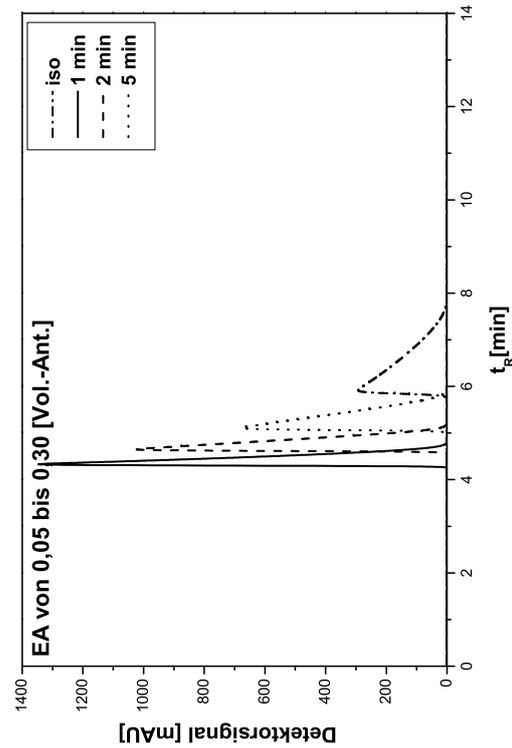


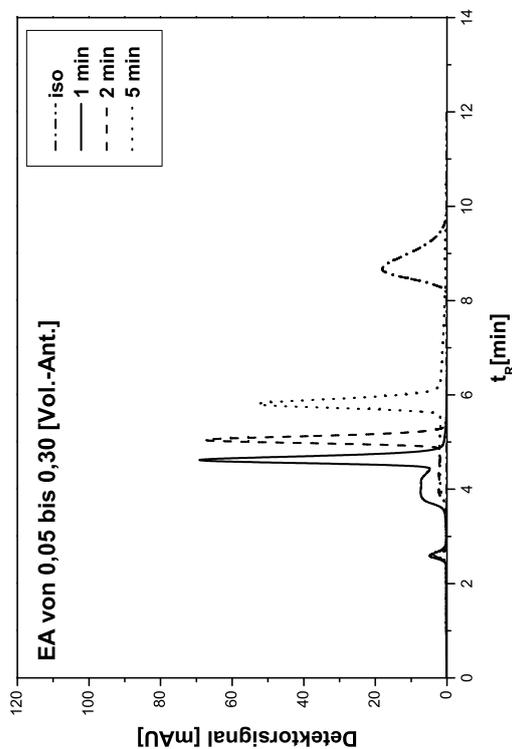
Abbildung E.9: Experimentell aufgenommenen und berechneten Elutionsprofilen für C5  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$  und Gradient von 0,05 [Vol.-Ant.] EA zu 0,30 [Vol.-Ant.] EA für: a) experimentell b) Modell B  $C_i^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.]; c) experimentell; d) Modell B  $C_i^{inj} = 0,40$  [Vol. - Ant.].



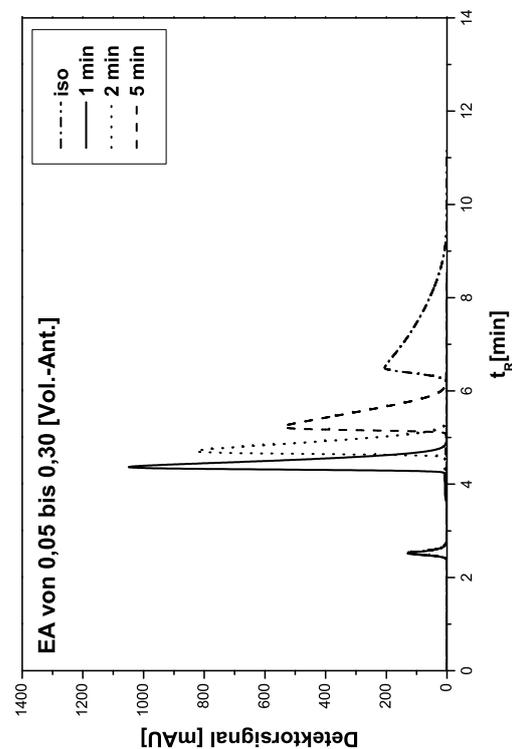
b)



d)



a)

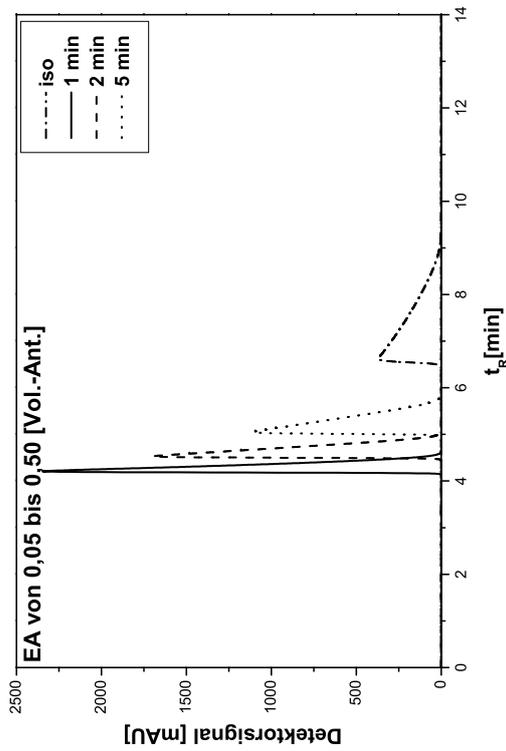


c)

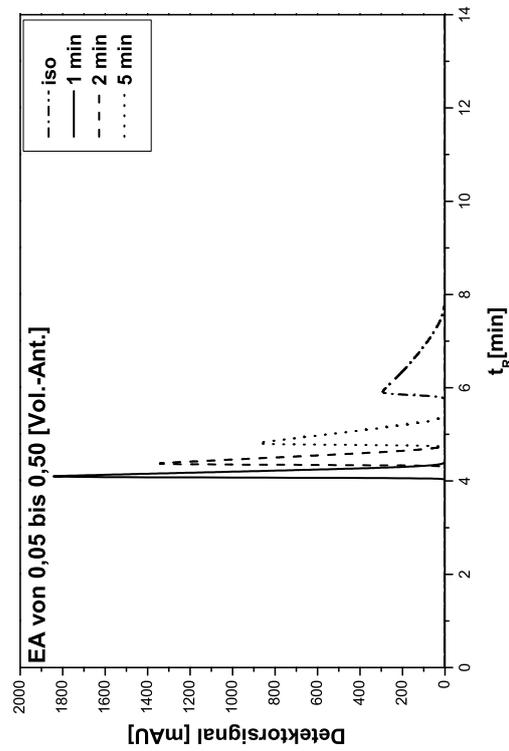
Abbildung E.10: Experimentell aufgenommenen und berechneten Elutionsprofilen für C7  $C_i^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.];  $V^{inj} = 20\mu\text{l}$  und Gradient von 0,05 [Vol.-%] EA zu 0,30 [Vol.-%] EA für: a) experimentell b) Modell B  $C_i^{inj} = 0,02$  [Vol. - Ant.]; c) experimentell; d) Modell B  $C_i^{inj} = 0,40$  [Vol. - Ant.].



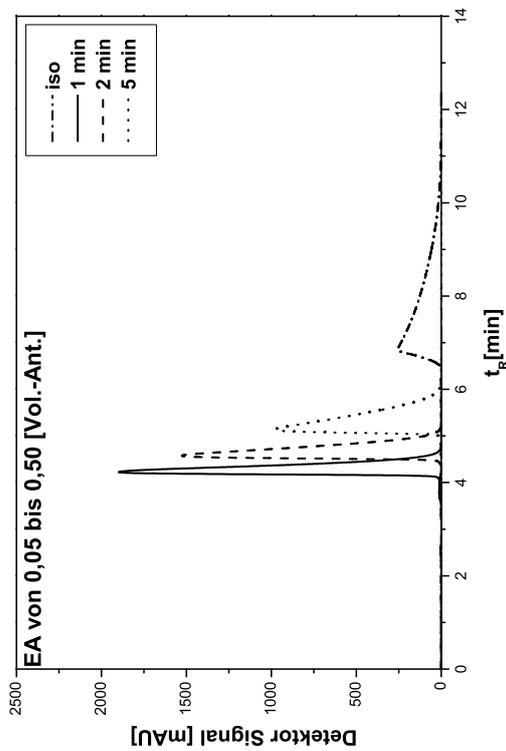
E.4 Von 0,05 EA zu 0,50 EA



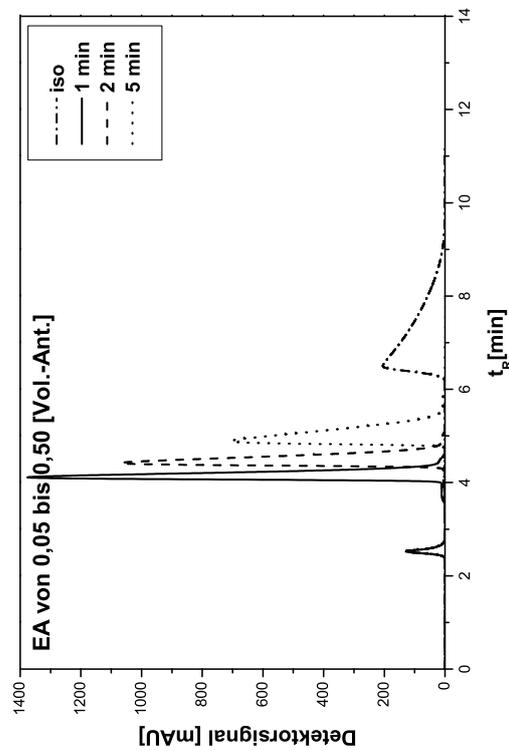
b)



d)



a)



c)

Abbildung E.11: Experimentell aufgenommenen und berechneten Elutionsprofilen für C5 (a,b) und C7 (c,d)  $C_i^{inj} = 0,40$  [Vol. - Ant.];  $V^{inj} = 20\mu l$  und Gradient von 0,05 [Vol.-Ant.] EA zu 0,50 [Vol.-Ant.] EA für: a) C5 experimentell b) Modell B; c) C7 experimentell; d) Modell B.

# Anhang F

## Zusammenhänge zwischen der partiellen Ableitungen von Beladungs- und Exzess-Isothermen-Modelle

Eine direkte Verbindung zwischen Beladungs- und Exzessgrößen gibt Gl. 2.44 oder in der Form von Gl. 2.69, hier nochmal aufgeführt:

$$C_i^e = q_i^S - q_i^{0,S} - C_i^{LP} \frac{\left( \sum_{j=1}^N q_j^S - \sum_{j=1}^N q_j^{0,S} \right)}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP}} \quad (\text{F.1})$$

Bei Verwendung der Schliessbedingung für die festen Phase (Gl. 2.71):

$$q_N^S = \sum_{i=1}^N q_i^{0,S} + \frac{\varepsilon_t}{1 - \varepsilon_t} \left( \sum_{i=1}^N C_i^{0,L} - \sum_{i=1}^N C_i^{LP} \right) - \sum_{i=1}^{N-1} q_i^S \quad (\text{F.2})$$

Nach Anwendung der Schliessbedingung in Gleichung F.1 bekommt man folgender Ausdruck:

$$C_i^e = q_i^S - q_i^{0,S} - C_i^{LP} \frac{\left( \sum_{i=1}^N q_i^{0,S} + \frac{\varepsilon_t}{1 - \varepsilon_t} \left( \sum_{i=1}^N C_i^{0,L} - \sum_{i=1}^N C_i^{LP} \right) - \sum_{i=1}^{N-1} q_i^S + \sum_{j=1}^{N-1} q_j^S - \sum_{j=1}^N q_j^{0,S} \right)}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP}} \quad (\text{F.3})$$

und damit gilt für  $C_i^e$ :

$$C_i^e = q_i^S - q_i^{0,S} - \frac{\varepsilon_t}{1 - \varepsilon_t} C_i^{LP} \left( \frac{\sum_{i=1}^N C_i^{0,L}}{\sum_{j=1}^N C_j^{LP}} - 1 \right) \quad (\text{F.4})$$

Nach Differentiation von Gl. F.4 nach dem Beladung  $q_i^{S,A}$  oder nach dem Exzess  $C_i^e$  können die folgende Zusammenhänge für die partiellen Ableitungen beim Vorliegen des entsprechenden Modells definiert werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i^e}{\partial q_j} \Big|_{C_i^e} &= 1 \quad \text{bei } i = j \\ \frac{\partial C_i^e}{\partial q_j} \Big|_{C_i^e} &= -1 \quad \text{bei } i \neq j \end{aligned} \quad (\text{F.5})$$

dementsprechend gilt auch:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial C_j^e} \Big|_{q_i^e} &= 1 \quad \text{bei } i = j \\ \frac{\partial q_i}{\partial C_j^e} \Big|_{q_i^e} &= -1 \quad \text{bei } i \neq j \end{aligned} \quad (\text{F.6})$$

Nach Anwendung der Gl. F.6 und ein Exzess-Isothermen-Modell müssen folgende Bedingungen beachtet werden:

$$\begin{aligned} \text{bei } i = j \quad \frac{dq_i}{dC_i} &= \sum_{j=1}^N \frac{\partial q_i}{\partial C_j} \frac{dC_j}{dC_i} = \sum_{j=1}^N \frac{\partial C_i^e}{\partial C_j} \frac{dC_j}{dC_i} \\ \text{bei } i \neq j \quad \frac{dq_i}{dC_i} &= \sum_{j=1}^N \frac{\partial q_i}{\partial C_j} \frac{dC_j}{dC_i} = - \sum_{j=1}^N \frac{\partial C_i^e}{\partial C_j} \frac{dC_j}{dC_i} \end{aligned} \quad (\text{F.7})$$

Die Bedingungen in Gl. F.7 sollen bei der Anwendung der Perturbationsmethode und die Berechnung der Retentionszeiten bei mehr als zwei Komponenten berücksichtigt werden.

Für das Modell der Rührkesselkaskade (Gl. 2.113 bis Gl. 2.117) sollen die folgenden Bedingungen bei Anwendung eines Exzess-Isothermen Modells beachtet werden:

$$\begin{aligned} \text{bei } i = j \quad \frac{dq_{i,k}}{dt} &= \sum_{j=1}^N \frac{\partial q_{i,k}}{\partial C_{j,k}} \frac{dC_{j,k}}{dt} = \sum_{j=1}^N \frac{\partial C_{i,k}^e}{\partial C_{j,k}} \frac{dC_{j,k}}{dt} \\ \text{bei } i \neq j \quad \frac{dq_{i,k}}{dt} &= \sum_{j=1}^N \frac{\partial q_{i,k}}{\partial C_{j,k}} \frac{dC_{j,k}}{dt} = - \sum_{j=1}^N \frac{\partial C_{i,k}^e}{\partial C_{j,k}} \frac{dC_{j,k}}{dt} \end{aligned} \quad (\text{F.8})$$

Diese ergeben sich aus einer Differentiation von Gl. F.4 nach der Zeit  $t$ .

## Anhang G

Perturbationsmethode - Lösung der Gleichungen und partielle Ableitungen für das Langmuir-Isothermen-Modell

## Multi-Langmuir-Isothermen-Modell

### Drei adsorbierbare Komponenten (N=3)

Für ein ternäres System gilt:

$$q_i = \frac{a_i C_i}{1 + \sum_j b_j C_j} \quad i, j = 1, 2, 3$$

Die totale Differentiale für N=3

$$\frac{dq_1}{dC_1} = \frac{\partial q_1}{\partial C_1} + \frac{\partial q_1}{\partial C_2} \frac{dC_2}{dC_1} + \frac{\partial q_1}{\partial C_3} \frac{dC_3}{dC_1}$$

$$\frac{dq_2}{dC_2} = \frac{\partial q_2}{\partial C_2} + \frac{\partial q_2}{\partial C_1} \frac{dC_1}{dC_2} + \frac{\partial q_2}{\partial C_3} \frac{dC_3}{dC_2}$$

$$\frac{dq_3}{dC_3} = \frac{\partial q_3}{\partial C_3} + \frac{\partial q_3}{\partial C_1} \frac{dC_1}{dC_3} + \frac{\partial q_3}{\partial C_2} \frac{dC_2}{dC_3}$$

Es gilt allgemein:  $\frac{dC_i}{dC_j} = \left( \frac{dC_j}{dC_i} \right)^{-1} \quad i, j = 1, N$

Damit gibt es zunächst 3 Unbekannte:  $\frac{dC_1}{dC_2}, \frac{dC_1}{dC_3}, \frac{dC_2}{dC_3}$

Weiterhin gilt ebenfalls allgemein:  $\frac{dC_i}{dC_j} = \frac{dC_1}{dC_j} / \frac{dC_1}{dC_i} \quad i, j = 1, N$

und die Kohärenzbedingung:  $\frac{dq_1}{dC_1} = \frac{dq_2}{dC_2} = \frac{dq_3}{dC_3}$

Damit sind die drei Unbekannten bestimmbar.

neue Symbolik:  $x = \frac{dC_1}{dC_2}; \quad \frac{\partial q_i}{\partial C_i} = q_{ii}; \quad \frac{\partial q_i}{\partial C_j} = q_{ij}$

nach Anwendung der Kohärenzbedingung und Bearbeitung bekommt man:

$$ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx = 0 \quad \text{wobei:}$$

$$a = q_{21}q_{23}q_{33} - q_{11}q_{21}q_{23} + q_{21}^2q_{13} - q_{23}^2q_{31}$$

$$b = -q_{11}q_{13}q_{21} - q_{11}q_{22}q_{23} + q_{11}^2q_{23} - q_{13}q_{21}q_{33} + q_{22}q_{23}q_{33} - q_{11}q_{23}q_{33} - q_{12}q_{21}q_{23} + 2q_{13}q_{21}q_{22} - q_{23}^2q_{32} + 2q_{13}q_{23}q_{31}$$

$$c = -q_{11}q_{13}q_{22} + 2q_{11}q_{12}q_{23} - q_{13}q_{22}q_{33} + q_{11}q_{13}q_{33} - q_{12}q_{23}q_{33} - q_{12}q_{13}q_{21} - q_{12}q_{22}q_{23} + q_{22}^2q_{13} - q_{13}^2q_{31} + 2q_{13}q_{23}q_{32}$$

$$d = q_{12}^2q_{23} - q_{12}q_{13}q_{22} + q_{12}q_{13}q_{33} - q_{13}^2q_{32}$$

Die Lösung der Gleichung erfolgt mit der Hilfe der Cardanischen Formel

Es gilt die folgende Substitution:  $Z = x - \frac{b}{3a}$

Man bekommt die Gleichung:  $Z^3 + pZ + q = 0$

wobei:  $p = \frac{3ac - b^2}{3a^2}$  und  $q = \frac{2b^3}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{d}{a}$

Dabei sind:  $Z_1 = 2r \cdot \cos \frac{\varphi}{3}$   $Z_2 = 2r \cdot \cos \left( \frac{\varphi}{3} + 120^\circ \right)$   $Z_3 = 2r \cdot \cos \left( \frac{\varphi}{3} + 240^\circ \right)$

wobei:  $r = \sqrt[3]{-\frac{p}{3}}$  und  $\cos \varphi = -\frac{q}{2r^3}$

Die Gleichung hat die folgenden Wurzeln:

$x_1 = Z_1 - \frac{b}{3a}$   $x_2 = Z_2 - \frac{b}{3a}$   $x_3 = Z_3 - \frac{b}{3a}$

$$\frac{dC_1}{dC_3}(x_1, x_2, x_3) = \frac{q_{13} - q_{23} \frac{dC_1}{dC_2}(x_1, x_2, x_3)}{q_{22} - q_{21} \frac{dC_1}{dC_2}(x_1, x_2, x_3) - q_{11} - \frac{q_{12}}{\frac{dC_1}{dC_2}(x_1, x_2, x_3)}}$$

$$\frac{dC_2}{dC_3}(x_1, x_2, x_3) = \frac{dC_1 / dC_3(x_1, x_2, x_3)}{dC_1 / dC_2(x_1, x_2, x_3)}$$

$$t_{R_1}(x_1, x_2, x_3) = t_0 \left( 1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{dq_1}{dC_1}(x_1, x_2, x_3) \right)$$

$$t_{R_2}(x_1, x_2, x_3) = t_0 \left( 1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{dq_2}{dC_2}(x_1, x_2, x_3) \right)$$

$$t_{R_3}(x_1, x_2, x_3) = t_0 \left( 1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{dq_3}{dC_3}(x_1, x_2, x_3) \right)$$

### Partielle Ableitungen der Isothermen

$$\frac{\partial q_1}{\partial C_1} = \frac{a_1(1 + b_2C_2 + b_3C_3)}{(1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3)^2} \quad \frac{\partial q_2}{\partial C_2} = \frac{a_2(1 + b_1C_1 + b_3C_3)}{(1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3)^2}$$

$$\frac{\partial q_1}{\partial C_2} = \frac{-a_1b_2C_1}{(1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3)^2} \quad \frac{\partial q_2}{\partial C_1} = \frac{-a_2b_1C_2}{(1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3)^2}$$

$$\frac{\partial q_1}{\partial C_3} = \frac{-a_1b_3C_1}{(1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3)^2} \quad \frac{\partial q_2}{\partial C_3} = \frac{-a_2b_3C_2}{(1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3)^2}$$

$$\frac{\partial q_3}{\partial C_3} = \frac{a_3(1 + b_1C_1 + b_2C_2)}{(1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3)^2}$$

$$\frac{\partial q_3}{\partial C_1} = \frac{-a_3b_1C_3}{(1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3)^2}$$

$$\frac{\partial q_3}{\partial C_2} = \frac{-a_3b_2C_3}{(1 + b_1C_1 + b_2C_2 + b_3C_3)^2}$$

# LEBENS LAUF

## Persönliche Daten

Name: Ludmila GUEORGUIEVA  
Geburtsdatum: 18.04.1972  
Geburtsort: Sofia (Bulgarien)  
Wohnort: Faßlochsberg 7  
39104 Magdeburg  
Staatsangehörigkeit: bulgarisch

## Ausbildung

09/91 – 07/96 Studium an der Chemisch-Technologischen und Metallurgischen Universität Sofia; Fachrichtung: Verfahrenstechnik  
Vertiefung: Allgemeine Verfahrenstechnik  
09/86 – 05/91 deutschsprachiges Gymnasium /Abschluß mit Abitur/  
in Sofia  
09/79 – 06/86 Grundschule in Sofia

## Bisherige berufliche Tätigkeit

09/01 – 12/10 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Verfahrenstechnik, Otto-von-Guericke-Universität im Rahmen des SFB 578 „Von Gen zum Produkt“ (Teilprojekte „Modellierung chromatographischer Prozesse“ 2001-2004, „Präparative Gradientenchromatographie von Proteinen“ 2004-2008), BMBF Verbundprojekt FKZ Nr: 0315336A.: Teilprojekt „Entwicklung hochaffiner Trennverfahren für virale Antigene und Influenzaviren“ ab 01.2009  
08/98 – 07/01 Promotionsstipendium des Landes Sachsen Anhalt Magdeburg, Institut für Verfahrenstechnik, Lehrstuhl Chemische Verfahrenstechnik  
07/96 – 07/98 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Chemical Engineering Bereich Stoffaustauschprozesse in flüssigen Systemen an der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften in Sofia