

Dave Hartig

# Charakterisierung von Adsorbentien in der Flüssigphase mittels dynamischer Methoden



# **Charakterisierung von Adsorbentien in der Flüssigphase mittels dynamischer Methoden**

Von der Fakultät für Maschinenbau  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde  
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von: Dave Hartig, M.Sc.

geboren in: Lauchhammer

eingereicht am: 28.03.2019

mündliche Prüfung am: 12.09.2019

Vorsitz: Jun.-Prof. Dr. Julia Großeheilmann

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl  
Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer

2019





---

# Vorwort

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl für die Bereitstellung des Themas und die Möglichkeit diese Arbeit während meiner Zeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Braunschweig anzufertigen. Während dieser Zeit konnte ich stets mit der richtigen Balance aus Unterstützung und Freiheit rechnen, um meine eigenen Ideen zu verfolgen und lehrreiche Fehler zu begehen.

Frau Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer danke ich für die Übernahme des Koreferats und Jun.-Prof. Dr. Julia Großeheilmann für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission. Ich möchte mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern und Kollegen im Biozentrum, PVZ und ICTV bedanken, die für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt haben und bei Problemen und Fragen immer hilfreich zu Seite standen, insbesondere auch im Office, in den Werkstätten und bei den Technischen Angestellten, ohne deren Arbeit solch eine Promotion nicht zu erledigen wäre. Dasselbe gilt für alle Projektpartner sowie alle Studenten, die in Bachelor-, Studien-, Diplom- und Masterarbeiten sowie während der Durchführung von Forschungspraktika und der Tätigkeit als studentische Hilfskräfte wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mich zudem durch die Zusammenarbeit mit ganz unterschiedlichen Persönlichkeiten auch persönlich bereichert haben. Neben der Aufführung aller betreuten studentischen Arbeiten im Anhang soll dem Beitrag zu dieser Arbeit auch dadurch Rechnung getragen werden, dass die Verwendung von Rohdaten aus studentischen Arbeiten, auch wenn sie selbst noch einmal oder vollständig anders ausgewertet wurden, durch die Angabe dieser Arbeiten als Quelle gekennzeichnet wird. Dies erfolgt beim ersten Auftreten des Datensatzes direkt anhand des entsprechenden Nachnamens, um eine einfache Unterscheidung von anderen Veröffentlichungen zu ermöglichen.

Einen wichtigen Beitrag zur guten Arbeitsatmosphäre haben zudem die gemeinsamen Aktivitäten wie Betriebsausflüge, Weihnachtsfeiern, Winterspiele oder die wöchentlichen ICTV-Fußballrunde geleistet.

An dieser Stelle möchte ich einige Personen hervorheben, die sehr direkten Einfluss auf das Gelingen dieser Arbeit hatten. Ohne Anke Radeleff und Simone Schulze wären die Ergebnisse der BET-Messung und Hg-Porosimetrie bzw. die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht oder nur sehr viel langsamer entstanden. Ingo Kampen vom Institut für Partikeltechnik in Braunschweig hat mir mit dem Zerkleinern der Extrudate geholfen. Wir teilten zudem fast drei Jahre ein Büro – eine interessante und lehrreiche Zeit nicht nur im Hinblick auf den Universitätsalltag. Mit Marcus Watts habe ich zwar kein gemeinsames Büro geteilt aber dafür haben wir auch fast drei Jahre lang gemeinsam



im Biozentrum verbracht und uns gegenseitig bei adsorptiven Fragestellungen wie auch vielen anderen kleinen und großen Projekten bei und neben der Arbeit unterstützt. Zudem haben wir die Erstellung der Promotion im selben Zeitraum vorangetrieben und konnten uns so gegenseitig anspornen.

Die eigene Arbeit erscheint immer etwas leichter, wenn man sich mit Gleichgesinnten austauschen kann. Deswegen bin ich froh mich in den letzten Jahren insbesondere mit meinen ehemaligen Kommilitonen Lukas Schnöing und Paul Prziwara über die Hochs und Tiefs der Doktorandenzeit austauschen zu können. Als Partnerin im Projekt zur Herstellung von Laminaribiose konnten wir mit Clarissa Müller zudem gemeinsam Rückschläge verarbeiten und uns über Fortschritte freuen.

Weiterhin konnte ich auf den Arbeiten meiner beiden Vorgänger Manuel Holtkamp und Thomas Waluga aufbauen, ohne deren Vorarbeiten die Arbeit nicht in dieser Form möglich gewesen wäre. Beide haben mich zudem bereits vorher während eines Industriepraktikums bzw. meiner Masterarbeit Stück für Stück zur Adsorption geführt, was sich bis heute als guter Weg herausgestellt hat.

Besonders hervorheben möchte ich eine Reihe von Menschen, die mir gerade aufgrund ihrer Verschiedenheit und unterschiedlichen Herangehensweise an Probleme ausgesprochen wertvolle Vorbilder seit meiner Schulzeit waren und mir einen sehr zeitigen Einblick in die Wissenschaft und dadurch einen verhältnismäßig leichten Start in die Welt eines Wissenschaftlers ermöglichten. Ayn, Dennis, Matthias, Stefan und Toni – ohne euch wäre ich heute nicht da, wo ich bin.

Einen ganz wesentlichen Beitrag zu meiner Entwicklung hat auch der Besuch des Max-Steenbeck-Gymnasiums in Cottbus geleistet. Ich hatte einen großartigen Jahrgang, in dem es meist die richtige Mischung aus Spaß und Ernst gab und ich hatte wirklich engagierte Lehrer in jedem Haus, die uns immer gefordert und gefördert haben. Stellvertretend für das gesamte Lehrerkollegium möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich namentlich bei den Lehrern meiner Leistungskurse Frau Menz (Mathematik), Frau Opitz (Biologie) und Herrn Dr. Tosch (Physik) bedanken, da diese mich letztlich auch zur Wahl meines Studienfachs geführt haben.

Zum Abschluss möchte ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken, die mich in den letzten fünf Jahren unterstützt haben wo sie nur konnten, stets ein offenes Ohr hatten und für die nötige Zerstreuung neben der Arbeit gesorgt haben.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Sabine für ihre positive Grundeinstellung, die stete Erinnerung daran, dass oft die kleinen Dinge im Leben die größte Freude bereiten und das Wissen, dass gemeinsam kein Problem und keine Aufgabe unlösbar sind. All dies dürfen wir seit Kurzem auch jeden Tag gemeinsam mit unserem Sohn Maximilian erleben und genießen.

Brieske, Januar 2020

Dave Hartig



---

Meinen Eltern in Dankbarkeit  
und  
meiner Familie für die Zukunft  
gewidmet





---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>III</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>IX</b>
<b>Abstract</b>	<b>X</b>
<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>XI</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XIV</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XVI</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Stand des Wissens</b>	<b>3</b>
2.1. Grundlagen zur Adsorption . . . . .	3
2.1.1. Gleichgewichtsbeschreibung durch Isothermen . . . . .	3
2.1.2. Statische Methoden zur Bestimmung von Isothermendaten . . . . .	9
2.1.3. Dynamische Methoden zur Ermittlung von Isothermendaten . . . . .	10
2.1.4. Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichtsverteilungen . . . . .	17
2.2. Eigenschaften und Anwendungen der Modellsysteme . . . . .	19
2.2.1. Zeolithe, Zucker und Alkohole . . . . .	19
2.2.2. Ionentauscherharze und Proteine . . . . .	24
2.2.3. Einordnung und Zielsetzung der Arbeit . . . . .	25
<b>3. Material und Methoden</b>	<b>27</b>
3.1. Geräte, Chemikalien und Software . . . . .	27
3.2. Ansetzen von Pufferlösungen und Vorbereitung der Adsorbentien . . . . .	29
3.3. Experimentelle Bestimmung von Adsorptionsisothermen . . . . .	29
3.4. <i>Extended Elution by Characteristic Point</i> . . . . .	31
3.5. Bestimmung der Porosität mittels Stickstoffadsorption, Hg-Porosimetrie und Tracermessungen . . . . .	33
3.6. Berechnung von AEDs aus Isothermendaten . . . . .	34
<b>4. Vergleich der Untersuchung von Zeolithen mittels statischer und dynamischer Methoden</b>	<b>37</b>
4.1. Kinetische Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens an Zeolithen . . . . .	37
4.2. Diskussion der Unsicherheiten und möglicher Fehlerquellen bei der Anwendung statischer Methoden . . . . .	47
4.3. Einfluss von Prozess- und Anlagenparametern auf die Besonderheiten und Grenzen dynamischer Adsorptionsmessungen . . . . .	51
4.3.1. Auswahl eines geeigneten Tracers . . . . .	52
4.3.2. Bestimmung der tatsächlich teilnehmenden Adsorbenspackung in dynamischen Adsorptionsmessungen . . . . .	56
4.3.3. Begrenzung der messbaren Konzentrationsbereiche aufgrund von <i>Viscous Fingering</i> . . . . .	59



4.3.4. Leerrohrgeschwindigkeit und Säulengeometrie . . . . .	64
4.3.5. Stärke der adsorptiven Wechselwirkung . . . . .	70
4.3.6. Zusammenfassung der Einflussparameter auf die dynamischen Adsorptionsmessungen . . . . .	71
<b>5. Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf das System Protein/Ionenaustauscherharz</b>	<b>74</b>
5.1. Voruntersuchungen mittels Batch-Methode . . . . .	74
5.1.1. Voruntersuchungen zu Kinetik und Stärke der adsorptiven Wechselwirkung . . . . .	74
5.1.2. Auswahl geeigneter Tracer . . . . .	76
5.2. Ergebnisse und Besonderheiten des Systems Protein/Ionenaustauscherharz bei der Anwendung dynamischer Methoden . . . . .	78
<b>6. Nutzung dynamischer Methoden zur Isothermenbestimmung bei verschiedenen Modellsystemen</b>	<b>84</b>
6.1. Anwendungsfelder zur Nutzung dynamischer Methoden zur Isothermenbestimmung . . . . .	84
6.1.1. Dynamische Methoden für Isothermenbestimmung neuer Substanzen mit geringem Materialverbrauch . . . . .	85
6.1.2. Dynamische Methoden bei kleinen und großen Absolutkonzentrationen	90
6.1.3. Dynamische Methoden für Messungen an einer Adsorbenspackung .	96
6.2. Fazit zur Nutzung dynamischer Methoden bei verschiedenen Modellsystemen und Anwendungsfällen . . . . .	98
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>101</b>
<b>8. Ausblick</b>	<b>103</b>
<b>Literatur</b>	<b>105</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>118</b>
A.1. MATLAB-Code zur Berechnung der AEDs . . . . .	118
A.2. Darstellung der Ableitungen für die Unsicherheitenabschätzung zu den statischen und dynamischen Methoden . . . . .	121
A.3. Definition der verwendeten Momente . . . . .	124
A.4. Weitere Daten zur Adsorption an Zeolith BEA 150 . . . . .	125
A.4.1. Partikelgrößenverteilung der benutzten Zeolithextrudate . . . . .	125
A.4.2. BET-Messung, Hg-Porosimetrie und Abschätzung der Gesamtporosität der Zeolithe . . . . .	128
A.4.3. Hydrolyse verschiedener Tracer . . . . .	130
A.4.4. Adsorptionsisothermen . . . . .	131
A.5. Weitere Daten zur Adsorption an QSFF . . . . .	131
A.6. Hinweise zu studentischen Arbeiten und den daraus verwendeten Rohdaten	133
<b>Lebenslauf</b>	<b>135</b>
<b>Veröffentlichungen im Rahmen dieser Dissertation</b>	<b>136</b>



---

# Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde die Anwendung dynamischer Methoden zur Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten in der Flüssigphase betrachtet, wobei die zu untersuchenden Adsorbentien nicht zwingend dafür bzw. für chromatographische Anwendungen entwickelt wurden. Deswegen erfolgte zunächst eine umfassende Charakterisierung des Systems Zucker/Zeolith (insbesondere Sorbitol und Zeolith HBEA150 Extrudate) mittels statischer und dynamischer Methoden. Dabei konnten geeignete Prozessparameter für die dynamischen Methoden identifiziert werden, die zu Ergebnissen führten, die mit denen statischer Methoden vergleichbar sind. Zudem wurden auch mögliche Grenzen und Messunsicherheiten der Methoden und des verwendeten Messaufbaus untersucht.

Die Vorteile der dynamischen Methoden wurden an diesem System bei der schnellen Bestimmung vollständiger Isothermendaten mittels erweiterter *Elution by Characteristic Point* Methode (EECP), bei der Bestimmung der Adsorptionenthalpie anhand eines Van't-Hoff-Diagramms durch die Perturbationsmethode sowie bei der Bestimmung der Anfangssteigung der Isotherme mittels EECP ausgenutzt. Im Van't-Hoff-Diagramm zeigten sich Abweichungen zur erwarteten Linearität im Bereich zwischen 20 °C und 40 °C, die weiter zu untersuchen sind. Bei geringen Konzentrationen ergaben die Verwendung von EECP sowie die weitere Auswertung mittels Adsorptionsgleichgewichtsverteilung einen doppelt so großen Wert für die Anfangssteigung der Isotherme im Vergleich zu der Anfangssteigung, die mittels Batch-Methode und linearer Regression ermittelt wurde, was eine besondere Relevanz für technische Anwendung darstellt.

Die Übertragung auf das System Protein/Ionenaustauscherharz (Bovines Serumalbumin bzw. bovines Hämoglobin und Q Sepharose Fast Flow) erforderte zwar eine Reihe weiterer Vorversuche, war darüber hinaus aber möglich. Aufgrund nicht-adsorptiver Effekte, insbesondere dem Größenausschluss, beim Einsatz dynamischer Methoden war die Anwendung hier allerdings nur in Kombination mit Batch-Messungen empfehlenswert. Ein deutlicher Vorteil bot sich jedoch bei der Anwendung von EECP bei geringen Konzentrationen, sodass prinzipiell eine genauere Anfangssteigung als durch Batch-Messungen bestimmte werden konnte.

Die Erkenntnisse zu beiden Systemen wurden schließlich zu einem Fazit zur Anwendbarkeit bei verschiedenen komplexen Systemen in Abhängigkeit des Kenntnisstands über das jeweilige System sowie entsprechende Handlungsempfehlungen zusammengefasst. Diese Arbeit leistet damit einen Beitrag, dynamische Methoden bei der Charakterisierung der Adsorption in Abhängigkeit der jeweiligen zu untersuchenden Systeme und Fragestellung als hilfreiches Werkzeug anwenden zu können.



---

# Abstract

This work investigates the application of dynamic methods for the determination of adsorption equilibrium in the liquid phase. More specifically, the adsorbents should not necessarily be optimized for application in dynamic processes. For this purpose, a model system of sugar and zeolite (mostly sorbitol and zeolite HBEA150 extrudate) was characterized by static and dynamic methods. Feasible process parameters for the dynamic methods led to results comparable to static methods. Furthermore, limits of the methods and uncertainties in the measurements were determined.

The advantages of the dynamic methods were used on this system to determine complete isotherm data using the extended elution by characteristic point method (EECP) in the time and material saving way. Moreover, the determination of adsorption enthalpies via Van't-Hoff-plots benefited from the use of perturbation peak method. Interestingly, the expected linear relationship was not seen in a temperature range between 20 °C and 40 °C needing further investigation. Another advantage resulted in the use of EECP to determine the isotherm data at small concentrations. Here, a further analysis by adsorption equilibrium concentration showed a rather large initial slope of the isotherm what is of special interest for commercial applications.

The results were then transferred to a system of proteins and ion exchange resins (Bovine serum albumin or bovine hemoglobin and Q Sepharose Fast Flow) although several preliminary tests were needed. The results were influenced by non-adsorptive effects like size exclusion leading to a limited and careful application of dynamic methods. However, the determination of isotherm data at small concentrations via EECP again offered an important advantage and led to a more precise determination of the initial slope compared to static experiments.

The findings were then combined to a conclusion about the possible application of dynamic methods depending on the complexity and the knowledge of the system to be investigated. Recommended actions for different knowledge and complexity were verbalized. With it, this thesis contributes to the use of dynamic methods as helpful tool for characterization of adsorption in the liquid phase depending on the system and the question to be investigated.



# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

## Abkürzungen

AED	Adsorptionsenergieverteilung (von engl. <i>Adsorption Energy Distribution</i> )
AEqD	Adsorptionsgleichgewichtsverteilung (von engl. <i>Adsorption Equilibrium Distribution</i> )
BAS	<i>Brønsted Acid Site</i>
BET	Bestimmung der Oberfläche nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller
bHb	Bovines Hämoglobin
BSA	Bovines Serumalbumin
DEM	<i>Double-Exponential Model</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ECP	<i>Elution by Characteristic Point</i>
EECP	<i>Extended Elution by Characteristic Point</i>
EM	<i>Expectation Maximization</i>
FA	Frontalanalyse
FACP	<i>Frontal Analysis by Characteristic Point</i>
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (von engl. <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )
ID	Innendurchmesser
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LAS	<i>Lewis Acid Sites</i>
PM	<i>Peak Maximum</i>
PP	<i>Perturbation Peak</i>
QSFF	Q Sepharose Fast Flow
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i>
SMB	<i>Simulated Moving Bed</i>
VF	<i>Viscous Fingering</i>

## Griechische Buchstaben

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\alpha$	Steigung einer linearen Funktion	variabel
$\beta_{\text{LDF}}$	Stofftransportkoeffizient im LDF-Modell	$\text{s}^{-1}$
$\gamma$	Achsenabschnitt einer linearen Funktion	variabel
$\epsilon$	Porosität des Festbettes	$\text{m}^3_{\text{Zwickelfluid}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{ges}}$
$\epsilon_{\text{p}}$	Porosität der Adsorbensartikel	$\text{m}^3_{\text{Porenfluid}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Pellet}}$
$\epsilon_{\text{t}}$	Totale Porosität der Adsorbenspackung	$\text{m}^3_{\text{Gesamtfluid}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{ges}}$
$\eta$	Dynamische Viskosität	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\theta$	Lokales Isothermenmodell	–



$\vartheta$	Temperatur	°C
$\mu_t$	Schwerpunkt eines Peaks	min
$\rho_{\text{Ads}}$	Schüttgutedichte des Adsorbens	kg · m <sup>-3</sup>
$\sigma$	Anteil der bedeckten Adsorbensoberfläche	–
$\sigma_t$	Varianz eines Peaks	min
$\tau_i$	Zeitkonstante des $i$ -ten exponentiellen Terms	s
$\phi$	Relative Sättigung	–

## Lateinische Buchstaben

Symbol	Beschreibung	Einheit
$A_d$	Querschnittsfläche des Festbettes	m <sup>2</sup>
$A_i$	Amplitude des $i$ -ten exponentiellen Terms	mg · g <sup>-1</sup> oder –
$a$	Anzahl an Iterationen	–
$b_0$	Präexponentieller Faktor	Pa <sup>-1</sup>
$b_L$	Langmuir-Parameter	Pa <sup>-1</sup>
$c_0$	Ausgangskonzentration	g · L <sup>-1</sup>
$c_{\text{Ad}}$	Konzentration des Adsorptivs	g · L <sup>-1</sup>
$c_{\text{Ad}}^{\circ}$	Dimensionslose Konzentration des Adsorptivs	–
$c_{\text{Ad,max}}$	Maximale Konzentration des Adsorptivs	g · L <sup>-1</sup>
$c_e$	Gleichgewichtskonzentration	g · L <sup>-1</sup>
$c_{\text{Tracer}}$	Konzentration des Tracers	g · L <sup>-1</sup>
$c_{\text{Tracer}}^{\circ}$	Dimensionslose Konzentration des Tracers	–
$c_{\text{Tracer,max}}$	Maximale Konzentration des Tracers	g · L <sup>-1</sup>
$D$	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>
$d$	Zerfallskonstante einer Exponentialfunktion	s <sup>-1</sup>
$d_i$	Innendurchmesser der Säule	mm
$E_A$	Adsorptionsenergie	J · mol <sup>-1</sup>
$E_{A,\text{Adsorptiv}}$	Adsorptionsenergie des Adsorptivs	J · mol <sup>-1</sup>
$E_{A,\text{LM}}$	Adsorptionsenergie des Lösungsmittels	J · mol <sup>-1</sup>
$E_{\text{Akt}}$	Aktivierungsenergie	kJ · mol <sup>-1</sup>
$F$	Verdünnungsfaktor	–
$f$	Adsorptionsgleichgewichtsverteilung	mg · g <sup>-1</sup>
$g$	Anzahl an Gitterpunkten	–
$H$	Henry-Koeffizient	L · g <sup>-1</sup>
$H_A$	Adsorptionsenthalpie	J · mol <sup>-1</sup>
$H^*$	Scheinbarer Henry-Koeffizient, bestimmt bei $c_e \gg 0$	mL · g <sup>-1</sup>
$K$	Langmuir-Koeffizient in der Flüssigphase	L · g <sup>-1</sup>
$k$	Kinetischer Parameter der Kondensation	Pa <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>
$k'$	Kinetischer Parameter der Verdunstung	s <sup>-1</sup>
$L_c$	Zurückgelegte Strecke einer Konzentrationsfront	m
$M$	Molare Masse	g · mol <sup>-1</sup>
$m$	Heterogenitätskoeffizient	–
$m_0$	Masse der Lösung	mg
$m_{\text{akk}}$	Akkumulierte Masse	g



## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$m_A$	Masse des Adsorbens	g
$\bar{m}_{\text{ads}}$	Auf dem Adsorbens adsorbierte Masse	g
$m_{\text{disp}}$	Durch Dispersion übertragene Masse	g
$m_{\text{konv}}$	Durch Konvektion übertragene Masse	g
$m_{\text{mt}}$	Durch Massentransfer übertragene Masse	g
$n$	Anzahl an experimentellen Datenpunkten	–
$N_t$	Theoretische Trennstufenzahl	–
$p_s$	Sättigungsdampfdruck	Pa
$p_i$	Partialdruck	Pa
$pI$	Isoelektrischer Punkt	–
$q$	Reale Beladung	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$q^{\text{ex}}$	Exzessbeladung	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$q_i$	Reale Beladung der Komponente $i$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$q_{\text{max}}$	Maximale Beladung	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$q_{\text{mon}}$	Monomolekulare Bedeckung	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
$q_s$	Sättigungbeladung	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$q_{s,\text{end}}$	Berechnete Gesamtsättigungbeladung im Gleichgewicht	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$R$	Universelle Gaskonstante	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$
$r$	Radius des Partikels	m
$S_A$	Adsorptionsentropie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$
$T$	Temperatur	K
$t_0$	Totzeit	min
$t_{0,5}$	Halbwertszeit	s
$t_A$	Anlagenzeit bzw. Verweilzeitprofil der Anlage	min
$t_{\text{inj}}$	Injektionszeit	min
$t_R$	Retentionszeit	min
$t_S$	Verweilzeit des Fluids im Festbett	min
$u_{\text{int}}$	Zwickelgeschwindigkeit der mobilen Phase im Festbett	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$u_{\text{leer}}$	Leerrohrgeschwindigkeit	$\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$
$u_{\text{leer,korrigiert}}$	Korrigierte Leerrohrgeschwindigkeit	$\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$
$u_m$	Effektive Geschwindigkeit des porengängigen Fluids	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$V_{\text{Ads}}$	Volumen der Partikel der stationären Phase	L
$V_{\text{fest}}$	Absolutes Volumen des Feststoffadsorbens	L
$V_L$	Volumen der Lösung	mL
$V_{\text{Mob}}$	Volumen der mobilen Phase	L
$V_{\text{Pore}}$	Porenvolumen des Feststoffadsorbens	L
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
$x$	Wert einer beliebigen Messgröße	variabel
$\Delta x$	Unsicherheit einer Messgröße $x$	variabel
$y$	In der HPLC bestimmte Fläche	$\text{mV} \cdot \text{s}$



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Übersicht der verschiedenen Adsorptionsisothermen nach IUPAC . . . . .	4
2.2. Übersicht der verschiedenen Hysteresese-Formen nach IUPAC . . . . .	6
3.1. Schema Profilkorrektur EECP . . . . .	32
4.1. Bestimmung der Adsorptionskinetik mittels Melezitose-Ausschluss . . . . .	38
4.2. Bestimmung der Adsorptionskinetik . . . . .	41
4.3. Bestimmung der Langzeitkinetik . . . . .	44
4.4. Entwicklung des Henry-Koeffizienten von Sorbitol an Na-BEA150 bei Lagerung	45
4.5. Arrhenius-Diagramm der Kinetik . . . . .	46
4.6. Messunsicherheiten bei statischen Versuchen . . . . .	48
4.7. Konzentrationsabhängige Retentionszeit von Saccharose . . . . .	53
4.8. Mittels EECP ermittelte Glucose-Isotherme . . . . .	54
4.9. Veränderung der gemessenen Porosität mit zunehmender Säulenutzung .	57
4.10. Veränderung des gemessenen Henry-Koeffizienten mit zunehmender Säulenutzung . . . . .	59
4.11. Erkennung von <i>Viscous Fingering</i> in Elutionsprofilen . . . . .	63
4.12. Henry-Koeffizient bei verschiedenen Leerrohrgeschwindigkeiten bei der Zuckeradsorption . . . . .	65
4.13. Einfluss der Leerrohrgeschwindigkeit auf die mittels EECP bestimmte Isothermenform . . . . .	66
4.14. Reproduzierbarkeit von EECP-Isothermen bei verschiedenen Säulengeometrien	67
4.15. Einfluss des Säulenvolumens auf den Verdünnungsfaktor . . . . .	69
4.16. Einfluss von Säulenvolumen und Henry-Koeffizient auf die relative Messunsicherheit . . . . .	71
5.1. Adsorptionskinetik von BSA und QSFF . . . . .	75
5.2. Isotherme von bHb and QSFF . . . . .	77
5.3. Henry-Koeffizient bei verschiedenen Leerrohrgeschwindigkeiten bei der Proteinadsorption . . . . .	80
5.4. Mittels EECP bestimmte Isothermen von BSA an QSFF . . . . .	81
6.1. Isothermen von Glucose und Fructose in H-BEA150 Extrudat aus Sørensenpuffer . . . . .	88
6.2. Vergleich EECP und Batch bei geringen Konzentrationen . . . . .	91
6.3. Vergleich der AEqD aus EECP- und Batch-Daten bei geringen Konzentrationen . . . . .	92
6.4. Vergleich EECP und Batch bei geringen Konzentrationen . . . . .	95
6.5. Van't-Hoff-Diagramm für die Adsorption von Ethanol in H-BEA150 Extrudat	97
A.1. Partikelgrößenverteilung des gemörserten H-BEA 150 Extrudats . . . . .	125
A.2. Partikelgrößenverteilung des gemörserten H-BEA 150 Extrudats < 100 µm	126
A.3. Partikelgrößenverteilung der H-BEA 150 Pulverzeolithe . . . . .	126
A.4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des gemörserten H-BEA 150 Extrudats < 100 µm . . . . .	127



A.5. Porengrößenverteilung des H-BEA 150 Extrudats aus Stickstoffadsorption	129
A.6. Porengrößenverteilung des H-BEA 150 Extrudats aus Hg-Pososimetrie . . .	129
A.7. Hydrolyseprodukte von Glucose, Maltose, Melezitose und Saccharose . . .	130
A.8. Isotherme von Sorbitol in H-BEA 150 Extrudat bei Raumtemperatur aus Wasser . . . . .	131
A.9. Isotherme von bHb an QSFF bei 35 °C und BSA bei Raumtemperatur . . .	132