

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

Vorwort	III
Kurzfassung	IX
Abstract	X
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	XI
Abbildungsverzeichnis	XIV
Tabellenverzeichnis	XVI
1. Einleitung	1
2. Stand des Wissens	3
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
3. Material und Methoden	27
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
4. Vergleich der Untersuchung von Zeolithen mittels statischer und dynamischer Methoden	37
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
5. Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf das System Protein/Ionenaustauscherharz	74
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
6. Nutzung dynamischer Methoden zur Isothermenbestimmung bei verschiedenen Modellsystemen	84
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
7. Zusammenfassung	101
8. Ausblick	103
Literatur	105
A. Anhang	118
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
Lebenslauf	135
Veröffentlichungen im Rahmen dieser Dissertation	136



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
α	Steigung einer linearen Funktion	variabel
β_{LDF}	Stofftransportkoeffizient im LDF-Modell	s^{-1}
γ	Achsenabschnitt einer linearen Funktion	variabel
ϵ	Porosität des Festbettes	$\text{m}^3_{\text{Zwickelfluid}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{ges}}$
ϵ_{p}	Porosität der Adsorbensartikel	$\text{m}^3_{\text{Porenfluid}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Pellet}}$
ϵ_{t}	Totale Porosität der Adsorbenspackung	$\text{m}^3_{\text{Gesamtfluid}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{ges}}$
η	Dynamische Viskosität	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
θ	Lokales Isothermenmodell	–



ϑ	Temperatur	°C
μ_t	Schwerpunkt eines Peaks	min
ρ_{Ads}	Schüttgutedichte des Adsorbens	kg · m ⁻³
σ	Anteil der bedeckten Adsorbensoberfläche	–
σ_t	Varianz eines Peaks	min
τ_i	Zeitkonstante des i -ten exponentiellen Terms	s
ϕ	Relative Sättigung	–

Lateinische Buchstaben

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



Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

m_A	Masse des Adsorbens	g
\bar{m}_{ads}	Auf dem Adsorbens adsorbierte Masse	g
m_{disp}	Durch Dispersion übertragene Masse	g
m_{konv}	Durch Konvektion übertragene Masse	g
m_{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^{ex}	Exzessbeladung	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
q_i	Reale Beladung der Komponente i	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
q_{max}	Maximale Beladung	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
q_{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_{inj}	Injektionszeit	min
t_R	Retentionszeit	min
t_S	Verweilzeit des Fluids im Festbett	min
u_{int}	Zwickelgeschwindigkeit der mobilen Phase im Festbett	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
u_{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_{Ads}	Volumen der Partikel der stationären Phase	L
V_{fest}	Absolutes Volumen des Feststoffadsorbens	L
V_L	Volumen der Lösung	mL
V_{Mob}	Volumen der mobilen Phase	L
V_{Pore}	Porenvolumen des Feststoffadsorbens	L
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
x	Wert einer beliebigen Messgröße	variabel
Δx	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