Steuerung der sorptiven Stofftrennung durch Wirkung hoher Drücke

Vom Fachbereich Maschinenbau
der Helmut-Schmidt-Universität
Universität der Bundeswehr Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Jan Jansen
aus Moers

Hamburg 2005

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Niemeyer
Helmut-Schmidt-Universität
Universität der Bundeswehr Hamburg

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac
Helmut-Schmidt-Universität
Universität der Bundeswehr Hamburg

Tag der mündlichen Prüfung:
24. August 2005

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur für Verfahrenstechnik, insbesondere Stofftrennung des Instituts für Thermodynamik der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg.

Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Niemeyer danke ich für die interessante Themenstellung und die hervorragende und stets engagierte wissenschaftliche Betreuung und Förderung meiner Arbeit sowie für das stetige mir entgegengebrachte Vertrauen während der gesamten Zeit meiner Tätigkeit an der Professur.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Kabelac bedanke ich mich für die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Für die angenehme Zusammenarbeit bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. rer. nat. P.H. Thiesen für viele anregende Diskussionen und seine große Hilfe bei der Bereitstellung der Trägermaterialien.

Besonderer Dank gilt auch den zahlreichen Studenten, die mit ihren Studien- und Diplomarbeiten maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Ohne ihre vielen, teilweise hervorragenden Beiträge hätte diese Arbeit so nicht entstehen können.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern, die mir während der Zeit meiner Arbeit immer den Rücken frei gehalten haben, ohne diese Hilfe hätte ich die Arbeit niemals rechtzeitig abschließen können. Nicht zuletzt danke ich sehr herzlich den Herren Bernd Klauer, Martin Preé und Peter Schertling für ihre Ratschläge und insbesondere ihre persönlichen Aufmunterungen und Ermutigungen während der Zeit meiner Arbeit.

Vielen Dank!!!

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Zielsetzung 1

2. Grundlagen 8

2.1. Affinitätstrennung 8

2.2. Einfluss des Druckes auf Gleichgewichtslagen 11

2.3. Adsorptionsisothermen 12

2.4. Durchbruchskurven 14

3. Verwendete Systeme 16

3.1. Aufbau und Betrieb der Versuchsanlagen 16

3.1.1. Semikontinuierliche Hochdruckaffinitätstrennanlage 16

3.1.2. Kreislaufanlage 23

3.2. Eingesetzte Modelladsorptive 26

3.2.1. Methylenblau 26

3.2.2. Triton X-100 27

3.3. Analysemethoden 29

3.3.1. Methylenblau 29

3.3.2. Triton X-100 30

4. Hydrodynamische Charakterisierung der Hochdruckaffinitätstrennanlage 32

4.1. Mathematische Beschreibung 32

4.2. Experimentelle Ergebnisse 35

4.3. Auswertung und Diskussion 40

5. Experimentelle Ergebnisse der sorptiven Stofftrennung 46

5.1. Verwendete Träger 46

5.2. Charakterisierung der Träger 49

5.2.1. Träger mit unterschiedlich modifizierter Oberfläche 50

5.2.2. Träger mit unterschiedlicher Silikatstruktur 53

5.3. Ergebnisse der Stofftrennung 59

5.3.1. Durchbruchskurven 59

5.3.2. Stofftrennungszyklen 61

5.3.3. Optimierung der Desorption 63

5.3.4. Diskussion der Ergebnisse 74

6. Modellierung 81
6.1. Modellbildung 81
6.2. Bestimmung der Parameter 85
6.2.1. Isothermen 85
6.2.2. Verfahrenstechnische Parameter 88
6.3. Numerische Umsetzung in Femlab 90
6.4. Validierung 94
6.5. Parameterstudie 100
7. Zusammenfassung und Ausblick 106
8. Anhang 110
8.1. Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen 110
8.2. Abbildungsverzeichnis 111
8.3. Tabellenverzeichnis 113
8.4. Herstellerverzeichnis 114
8.5. Quellenverzeichnis 115
8.6. Maple-Skript zur Berechnung der charakteristischen Kennzahlen 127
8.7. Maple-Skript zur Linearisierung von Isothermen nach Langmuir 129

1. Motivation und Zielsetzung

Einsatzmöglichkeiten von Hochdruck im Überblick

Hoher Druck rückt immer weiter in den Blickpunkt sowohl der Grundlagenforschung als auch der Verfahrenstechnik. In der Verfahrenstechnik haben sich verschiedene Schwerpunkte herauskristallisiert. Einer davon ist die Arbeit mit überkritischen Fluiden, insbesondere Kohlenstoffdioxid. Es werden intensiv die Phasengleichgewichte von überkritischem Kohlenstoffdioxid mit beispielsweise Aromaten, Alkoholen, Zuckern, Estern, Fetten und Ölen untersucht [Pfohl 96, Pfohl 97, Pfohl 99, Riha 99, Stoldt 98] mit dem Ziel, neue Adsorptions- [Benkhedda 01] und Extraktionsverfahren zu entwickeln [Brunner 00, de Franca 99]. Extraktionstechniken, bei denen Druck zur Phasenumwandlung leicht verflüssigbarer Gase als Extraktionsmittel eingesetzt wird, werden spätestens seit Anfang der 1970er Jahre eingesetzt [Gjavotchanoff 73].

Zur Behandlung von Müll an Bord in der U.S. Navy [SPC 96, Kap. 4] und zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen [Lachance 99, Schanzenbacher 02] sowie zur Beseitigung von chemischen Kampfstoffen, beispielsweise aus den Arsenalen der U.S. Army, arbeiten Forschungsgruppen am Einsatz von überkritischem Wasser und SuperCritical Water Oxidation (SCWO) Reaktoren [SCWO 98].

Ein weiterer Schwerpunkt ist die chemische Reaktionstechnik. Im Blickfeld stehen hier grundsätzliche Untersuchungen zur Steuerung organisch-chemischer Reaktionen mit hohem Druck [Klärner 89], die Partialoxidation von Methan zu Methanol mit überkritischem Wasser [Bröll 00] aber auch die Untersuchung des Einflusses von hohem Druck auf Reaktionsmechanismen und –kinetiken bei der Polymerisierung [Beuermann 02, Buback 03a, Buback 03b, Becker 04].

Intensiv untersucht werden die Einsatzmöglichkeiten von hohem Druck in der Medizin [Meyer-Pittroff 02]. Forschungsgebiete sind die Behandlung von Infektionen und Tumoren an Knochen [Diehl 03] sowie das Abtöten von Tumorzellen. Ziel dabei ist es, durch Hochdruckbehandlung zu steuern, ob der Zelltod durch Apoptose oder

Necrose erfolgt [Blümelhuber 02]. Die Möglichkeiten zur Herstellung eines Impfstoffes gegen HIV-1-Infektionen durch Inaktivierung der Viren mittels einer Behandlung von 2 Stunden bei 400 MPa werden ebenso untersucht wie die Auswirkungen von hohem Druck auf die Kontraktionsfähigkeit von Säugetiermuskeln [Friedrich 02, Kress 01]. Im Grenzbereich zwischen Medizin und Lebensmitteltechnik stehen Bemühungen, durch Hochdruckbehandlung bestimmter Lebensmittel allergische Reaktionen zu vermindern. Hier wurden Symptome, die Äpfel der Sorte ‚Golden Delicious' unbehandelt bei Allergikern auslösen, im Vergleich zu Reaktionen auf hochdruckbehandelte Äpfel untersucht [Scheibenzuber 02].

Als letzter Schwerpunkt der Verfahrenstechnik soll der Einsatz der Hochdrucktechnik in der Lebensmittelindustrie dargestellt werden. Ziele der Behandlung sind Haltbarmachung, Produktmodifikationen oder auf Phasenübergängen basierende Prozesse, für die Hochdruckbehandlung ein umweltfreundliches und zukunftsweisendes Werkzeug ist [Knorr 96, Knorr 99, Behsnilian 03]. Beispielhaft seien Untersuchungen angeführt, bei denen Erdbeerprodukte [Cano 97, Navarro 02] oder Tomatenpüree [Hernandez 98, Matser 02] mit verschiedenen Temperatur/Druck-Kombinationen zur schonenderen Haltbarmachung behandelt wurden. Es wurde bei Temperaturen zwischen 20°C und 90°C und Drücken zwischen 50 MPa und 700 MPa gearbeitet und es konnte eine Haltbarmachung bei insgesamt geringerer Beeinträchtigung von Geschmack und Aussehen der Produkte erreicht werden. Eine völlige Inaktivierung aller Enzyme konnte jedoch, unabhängig vom Druck, nur durch thermische Sterilisation erreicht werden. Als besonders druckresistent erweisen sich Sporen [Ludwig 02]. Bei Versuchen mit schwarzem Pfeffer [Skapska 02] musste für 30 Minuten bei einer Temperatur von 140°C ein Druck von 1000 MPa eingesetzt werden, um 99,9% aller Sporen zu inaktivieren. Numerische Simulationen zur Enzyminaktivierung in Lebensmitteln durch hohen hydrostatischen Druck werden an der TU München durchgeführt [Hartmann 02].
Druckinduzierte Phasenübergänge sollen beim hochdruckunterstützten Gefrieren und Auftauen von Fleisch, Fisch und Früchten ausgenutzt werden [Cheftel 02, Largeteau 02, Schlüter 02]. Es wird eine geringere Schädigung des Gewebes erhofft, da beim Gefrieren unter Drücken zwischen etwa 200 MPa und 350 MPa anstelle des ‚normalen' Eis I direkt Eis III entsteht, welches eine geringfügig größere Dichte hat als Wasser unter denselben Bedingungen.

Sonderstellung der Hochdruckaffinitätstrennung

Bei fast allen Verfahren und Versuchsanlagen, die im Zuge dieser Forschungen eingesetzt werden, handelt es sich um diskontinuierliche Verfahren und Batchreaktoren. Kontinuierlich betriebene Apparate zur Extraktion und SCWO-Reaktoren erfahren häufig Drücke von maximal 50 MPa. Eingesetzt werden sie in der Regel aber bei deutlich niedrigeren Drücken zwischen ca. 5 und 35 MPa. Tabelle 1-1 gibt einen Überblick über die Verfahren und die verwendeten Parameter.

Tabelle 1-1: Verfahren in der Hochdrucktechnik und die Sonderstellung der Hochdruckaffinitätstrennung

Verfahren oder Anwendung	Druck [MPa]	Temperatur [K]	Medium	Reaktor
Extraktion	5...35; max. 50	313...383	überkritisches CO_2	kontinuierlich; diskontinuierlich (Phasengleichgew.)
SCWO	ca. 25	700...770	überkritisches Wasser	kontinuierlich
Polymerisierung	bis 300	323...393	Edukte nach Bedarf	diskontinuierlich
HIV Impfstoffe	400	Raumtemp.	Wasser	diskontinuierlich
Tumorzelleninaktivierung	bis 600	Raumtemp.	Wasser	diskontinuierlich
Lebensmittelbehandlung:				
gegen allergische Reaktionen	100...600	Raumtemp.	Wasser	diskontinuierlich
Pasteurisierung	10...700	293...333	Wasser	diskontinuierlich
Sterilisierung	700	über 363	Wasser	diskontinuierlich
Sporeninaktivierung	1000	413	Argon	diskontinuierlich
Auftauen/Gefrieren	bis 300	ca. 250...275	Siliconöl	diskontinuierlich
Hochdruckaffinitätstrennung	bis 360	Raumtemp.	Wasser	kontinuierlich

Eine Sonderstellung unter den dargestellten Verfahren nimmt die Hochdruckaffinitätstrennung ein. Sie ist das einzige Verfahren, welches einen kontinuierlich betriebenen Strömungsrohrreaktor erfordert, der bei Drücken von mehr als 350 MPa eingesetzt werden kann, also etwa dem siebenfachen Druck der anderen kontinuierlichen Verfahren. Die Einsatzmöglichkeiten von hohem Druck als Trennparameter in der Affinitätstrennung sind bisher wenig erforscht. Erfahrungswerte liefern hauptsächlich vorangegangene Arbeiten dieser Arbeitsgruppe [Niemeyer 90, Braaß 02].

Biologische Systeme unter hohem Druck

Insbesondere die Hochdruckanwendungen in der Medizin- und Lebensmitteltechnik wurden ermutigt durch intensive Untersuchungen der Auswirkung hoher hydrostatischer Drücke auf Proteine, deren Aktivität und Struktur. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über Forschungen auf diesem Gebiet gegeben.
Ein Pionier der Untersuchungen von Enzymkinetiken unter hohem Druck ist Eddie Morild, der sich sowohl mit der enzymatischen Reaktionsgeschwindigkeit von Alkoholdehydrogenase aus Hefe und Leber (YADH und LADH) bei Drücken bis zu 200 MPa [Morild 77, Morild 78], als auch der Theorie von Druckeffekten auf Enzyme [Morild 81] beschäftigt hat. In seinen Untersuchungen findet er einerseits ein negatives Reaktionsvolumen von -69 ±25 cm^3/mol für die Reaktion von YADH mit Ethanol, andererseits aber auch eine signifikante Deaktivierung von YADH unter hohem Druck. Einen guten Überblick über die Auswirkungen von hohem Druck auf Proteine und andere Biomoleküle gibt Karel Heremans [Heremans 82, Heremans 93]. Er widerspricht der generellen Aussage, dass Druckeffekte auf Proteine nur unterhalb von 100 MPa reversibel sind. Zwar reichen 100 – 200 MPa aus, um eine Dissoziation von oligomeren Proteinen herbeizuführen, um kleinere, monomere Proteine zu denaturieren sind jedoch 400 MPa bis 800 MPa notwendig [Mozhaev 96] und ein Aufbrechen einer kovalenten Bindung zwischen Aminosäuren, also ein Einfluss auf die Primärstruktur der Enzyme, ist auch bei Drücken im GPa-Bereich noch nicht beobachtet worden. Damit überein stimmt auch die Aussage von Michael Gross und Rainer Jaenicke [Gross 94], nach der Einzelkettenproteine bei normalen Temperaturen und neutralem pH-Wert nicht unterhalb von Drücken von 400 MPa denaturieren. Eine allgemeingültige Aussage über die Auswirkungen von hohem

Druck auf Enzyme kann offenbar nicht gemacht werden. Auch von einer Steigerung der Aktivität bestimmter Enzyme durch hohen Druck wird berichtet [Kunugi 92, Böde 02]; sicher ist jedoch, dass große und oligomere Enzyme unter Druck dissoziieren, diese Dissoziation jedoch keineswegs irreversibel sein muss. Es erfolgt eine Reorganisation der Monomere, die häufig nicht spontan erfolgt und auch nicht das ursprüngliche Enzym wiederherstellt. Aus diesen Erkenntnissen ergeben sich völlig neue Möglichkeiten im Bereich des ‚Enzyme Engineering' wie beispielsweise die Erzeugung von Impfstoffen mit inaktivierten Viren [Silva 93, Cioni 97, Dallet 96, Dallet 98]. Untersuchungen bezüglich der Druckauswirkungen auf die Sekundärstruktur von Enzymen ergaben ein Entfalten der Struktur bei höheren Drücken, welche jedoch bei Drücken unterhalb 400 MPa reversibel ist [Torrent 02], eine Denaturierung von α-Chymotrypsin wurde erst bei 490 MPa beobachtet [Sun 02]. Eine Zusammenstellung der Druckauswirkung auf Biomoleküle gibt Tabelle 1-2.

Tabelle 1-2: Druckauswirkungen auf ausgewählte Biomoleküle

Druck	Auswirkung auf	Effekt
100...200 MPa	oligomere Proteine	Dissoziation, reversibel oder irreversibel; Verschlechterung der Enzymkinetik
> 400 MPa	monomere Proteine	Denaturierung
> 400 MPa	Sekundärstruktur von Proteinen	Entfaltung, unterhalb 400 MPa reversibel
> 800 MPa	Sporen und Viren	Inaktivierung in Kombination mit thermischer Behandlung
> 1 GPa	Primärstruktur von Proteinen	noch keine Auswirkung auf kovalente Bindungen wurde nachgewiesen

Einfluss auf Ionengleichgewichte

Auch das Verhalten von reinem Wasser unter hohem Druck und die Auswirkung von Druck auf Ionengleichgewichte wird seit langem untersucht. So sind seit den 1940er Jahren viele Gleichungen vorgeschlagen worden, mit denen sich Druckeinflüsse auf Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten vorhersagen lassen, die jedoch

alle ihre speziellen Limitierungen haben. Eine gute Übersicht darüber geben Viana und Reis [Viana 96], die außerdem herausstellen, dass viele Autoren trotz unterschiedlicher Herangehensweise ähnliche Ergebnisse ableiten. Pioniere auf diesem Gebiet sind beispielsweise Owen und Brinkley [Owen 41], die bereits 1941 eine Berechnungsmethode vorschlugen, die bei einem Druck von 100 MPa eine Verdopplung bis Verachtfachung der Ionisationskonstanten von schwachen Säuren in Wasser liefert.
Mit Hilfe molekulardynamischer Simulationen werden schon länger Druckeinflüsse auf Wasserstoffbrückenbindungen untersucht [Palinkas 84]. Modellierungen der Struktur von Wasser und der thermodynamischen Eigenschaften existieren bis in den Bereich oberhalb von 10.000 MPa [Brodholt 93, Starr 99].
Alle Ergebnisse stimmen zumindest darin überein, dass Wasser unter hinreichend hohen Drücken eine signifikante Kompressibilität hat, die bei 300 MPa mit ca. 10% angegeben wird, dass es diverse strukturelle Umlagerungen des Wassers unter Druck gibt und dass Dissoziationsreaktionen, die mit einem Reaktionsvolumen einhergehen, gemäß des Le Chatelier'schen Prinzip beeinflussbar sind.

Zielsetzung der Arbeit

Ausgehend von den oben dargelegten Ergebnissen, namentlich der guten Stabilität von zumindest kleineren Biomolekülen gegenüber Druck, der nachgewiesenen Beeinflussbarkeit von Gleichgewichtslagen durch Druck und nicht zuletzt der Tatsache, dass hoher Druck in der Stofftrennung bisher noch kaum erforscht ist, soll ein Verfahren zur Aufreinigung von Biomolekülen entwickelt werden, in dem Druck zur Steuerung der sorptiven Stofftrennung eingesetzt wird. Die Realisierung dieses Verfahrens soll in den folgenden Arbeitsschritten erfolgen:

- Auslegung und Aufbau einer kontinuierlich betriebenen Anlage zur Stofftrennung in einem Festbettadsorber, einsetzbar bei Drücken bis über 350 MPa. Die Anlage soll von einem PC aus steuerbar sein. Besonderes Augenmerk liegt auf der Minimierung von Scherkräften und Druckstößen auf die biomolekülhaltige Lösung während des Trennprozesses.

- Hydrodynamische Charakterisierung der Anlage, Bestimmung von Anlagenparametern wie Bodensteinzahl und Dispersion und deren Druckabhängigkeit.

- Entwicklung einer Anlage zur Aufnahme von Isothermen bei Drücken von über 350 MPa.

- Auswahl eines geeigneten Modellsystems für die Affinitätstrennung.

- Auswahl und Charakterisierung von speziell modifizierten Trägermaterialien, Ermittlung der Druckabhängigkeit der Adsorptionskapazität.

- Aufnahme von kompletten Stofftrennungszyklen mit dem ausgewählten Modellsystem und Optimierung der Parameter für die Desorption.

2. Grundlagen

2.1. Affinitätstrennung

Zur Isolierung, Reinigung und Aufkonzentrierung biotechnologischer Wertstoffe, dem sogenannten ‚Downstream Processing', kommen verschiedene Trenn- und Reinigungsverfahren zum Einsatz. Diese Verfahren lassen sich nach ihrem Wirkmechanismus grundsätzlich in zwei Gruppen unterteilen. Zum einen basieren sie auf physikalischen Grundlagen, wie beispielsweise Partikelgröße- oder Dichteunterschieden. Die andere Gruppe basiert auf molekularen Diffusionsprozessen. Zu dieser Gruppe zählen Destillation, Verdampfen, Ultrafiltration, Absorption, Adsorption, Flüssigextraktion und Trocknen. Sie sind besonders geeignet, Komponenten aus einphasigen, homogenen Mischungen abzutrennen [Jackson, S. 81 f].

Eine Sonderstellung unter diesen Verfahren nimmt die Affinitätstrennung ein. Sie beruht auf der Adsorption, jedoch ist es mit Hilfe der Affinitätstrennung möglich, Moleküle anhand ihrer biologischen Funktion oder individuellen Struktur abzutrennen. Dazu ist es nötig, Adsorbentien mit speziell modifizierten Oberflächen einzusetzen, die ein besonders hohes Bindungsbestreben zum Wertstoff aufweisen. Diese Affinität kann dabei auf verschiedenen Effekten beruhen. Der klassische Effekt beruht auf der Eigenschaft von Biomolekülen, stabile, spezifische und reversible Komplexe miteinander einzugehen. Dazu wird ein Bindungspartner des Komplexes als ‚Aktives Zentrum' auf dem Affinitätsträger immobilisiert, der jeweils andere befindet sich als Wertstoff in einer Lösung, die über den in einer Festbettschüttung angeordneten Affinitätsträger geleitet wird [Cartellieri 02, Braaß 02].
Ein weiterer Effekt sind Wechselwirkungen zwischen ionogenen, hydrophoben bzw. hydrophilen Molekülteilen. Mit Hilfe dieser Wechselwirkungen können Tenside mit einem hydrophoben Adsorbens aus wässriger Lösung abgetrennt werden. Die Affinität der Tenside zum Träger ist dabei sowohl abhängig vom Grad der Hydrophobizität des Trägers als auch von der Größe des hydrophoben Molekülteils des Tensids sowie dem eingesetzten Lösungsmittel.

Der Affinitätstrennungszyklus

Realisiert wird die Affinitätstrennung in vier Verfahrensschritten, die sich zu dem in Abbildung 2-1 dargestellten Affinitätstrennungszyklus zusammen fassen lassen. Die Schritte im Einzelnen sind die Adsorption des Wertstoffes, der Waschgang zum Ausspülen nicht adsorbierter Moleküle, die Desorption des Wertstoffes und die Regeneration des Adsorbens.

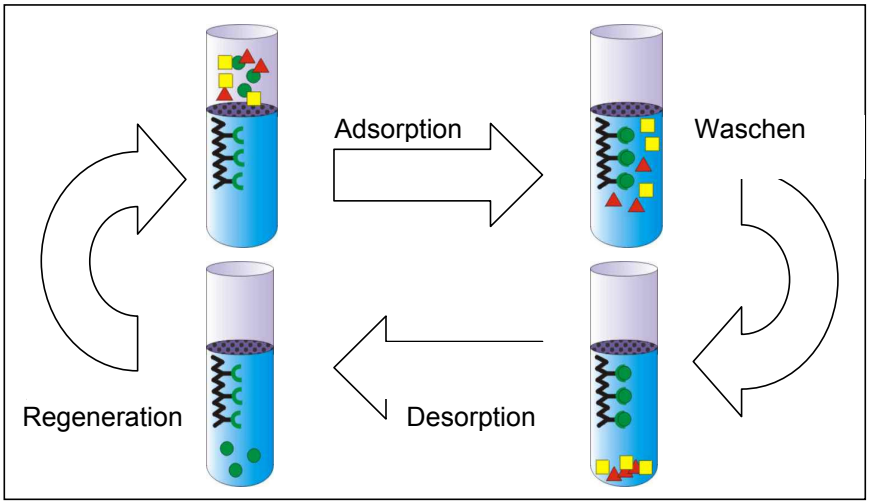


Abb. 2-1: Der Affinitätstrennungszyklus

Adsorption

Die Adsorption ist der erste Schritt im Zyklus der Affinitätstrennung. Abbildung 2-2 veranschaulicht die Grundbegriffe der Adsorption für das Beispiel eines Trägers mit hydrophiler Oberfläche und dem nichtionischen Tensid Triton X-100 als Adsorptiv.

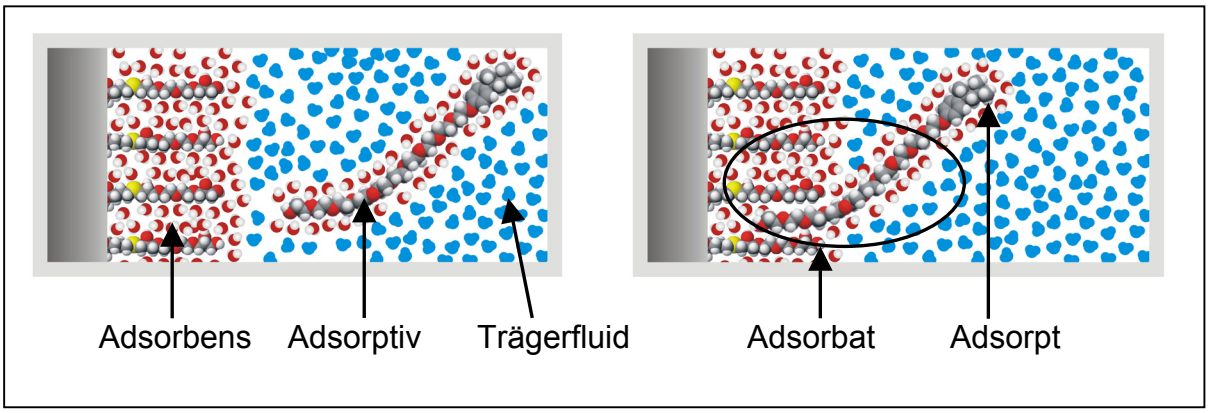


Abb. 2-2: Grundbegriffe der Adsorption

Bei der Adsorption wird eine gelöste Komponente an die Oberfläche eines porösen, grenzflächenaktiven Trägers (Adsorbens) gebunden. Diese Komponente wird im frei beweglichen Zustand Adsorptiv genannt, gebunden an das Adsorbens heißt sie Adsorpt. Der Komplex aus Adsorpt und Adsorbens wird als Adsorbat bezeichnet:

$$\text{Adsorbens} + \text{Adsorptiv} \underset{\text{Desorption}}{\overset{\text{Adsorption}}{\rightleftharpoons}} [\text{Adsorpt / Adsorbens}] = \text{Adsorbat}$$

Nach der freigesetzten Adsorptionswärme, und damit der Stärke der Anbindung, wird unterschieden zwischen Physisorption und Chemisorption [Ruthven, S. 29] . Bei physikalischer Anbindung, beispielsweise durch van der Waal's Kräfte, beträgt die Adsorptionswärme unter 40 kJ/mol Adsorpt, bei chemischer Bindung sind es über 80 kJ/mol Adsorpt [Sattler, S. 355 f].

Waschen

Im Waschgang wird der beladene Träger unter Adsorptionsbedingungen, insbesondere unter gleichem Druck, pH-Wert und gleicher Temperatur, mit dem Fluid gespült, in das der Wertstoff im Anschluss desorbieren soll. Es ist darauf zu achten, dass der Wertstoff dabei weder Schaden nimmt noch vom Träger desorbiert. Ziel ist das Auswaschen nicht adsorbierter Fremdmoleküle, die sich vornehmlich in den Partikelporen bzw. dem Zwickelfluss befinden.

Desorption

Wenn am Träger nur noch die gewünschten Wertstoffmoleküle adsorbiert sind, erfolgt die Desorption. Zur Desorption werden jetzt ein oder mehrere Parameter geändert, mit denen sich gezielt die Lage des Adsorptionsgleichgewichtes beeinflussen lässt. Sollen zur Desorption keine Hilfsstoffe eingesetzt werden, wie es beispielsweise für eine pH-Wertänderung nötig wäre, bieten sich als Parameter die Temperatur und der Druck als physikalische Einflussgrößen an. Da Biomoleküle durch hohe Temperaturen sehr leicht denaturiert werden, diese gegenüber hohem Druck jedoch vergleichsweise stabil sind, wird in dieser Arbeit die Desorption ausschließlich durch Druckänderungen initiiert.

Regeneration

Sobald nach der Desorption die Konzentration des Wertstoffes in der Spülflüssigkeit unter einen festgelegten Wert sinkt, der für eine technische Nutzung sinnvoll ist, kann mit der Regeneration des Adsorbens begonnen werden. Dazu können die Verfahrensparameter drastisch und ohne Rücksicht auf eine mögliche Denaturierung des Wertstoffes geändert werden. Ziel ist es, das Adsorbens vollständig zu reinigen und den Ausgangszustand für eine erneute Adsorption wieder herzustellen.

2.2. Einfluss des Druckes auf Gleichgewichtslagen

Für jede beliebige Gleichgewichtsreaktion der allgemeinen Form

$$\sum |v_i| \text{ Edukte}_i \underset{k_R}{\overset{k_H}{\rightleftharpoons}} \sum |v_i| \text{ Produkte}_i \tag{2-1}$$

lässt sich eine Gleichgewichtskonstante formulieren für die gilt [Baerns, S. 49]

$$K = \frac{k_H}{k_R}. \tag{2-2}$$

Eine große Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion k_H, und eine kleine Geschwindigkeit der Rückreaktion k_R führen zu einem hohen Wert der Gleichgewichtskonstanten K; das Gleichgewicht der Reaktion liegt auf der Seite der Produkte. Umgekehrt führt ein kleines k_H und ein großes k_R zu einem kleinen Wert für K und zu einer Gleichgewichtslage auf der Seite der Edukte.
Weiterhin gilt für beliebige reagierende Substanzen a_i [Wedler, S. 343]:

$$\ln \prod_i [a_i]^{\nu_i} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln K. \tag{2-3}$$

Aus dem Gibbsschen Potential und der Gibbsschen Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie lässt sich ableiten, dass gilt [Stephan, S. 95]

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,a_i} = V. \tag{2-4}$$

Für die partielle Ableitung von Gl. 2-3 nach dem Druck folgt damit [Wedler, S. 354]

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT}. \tag{2-5}$$

Gleichung 2-5 beschreibt die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K und stellt gleichzeitig einen Zusammenhang her zwischen der Gleichgewichts-konstanten und Volumenänderung pro Formelumsatz einer chemischen Reaktion, ΔV^0. Die Auswirkung dieser Beziehung in leicht abgewandelter Form ist zumindest im Bereich der Gasphasenreaktionen als Beispiel für das Le Chatelier'sche Prinzip des kleinsten Zwanges allgemein bekannt. Betrachtet man die Ammoniaksynthese,

$$3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3, \qquad (2\text{-}6)$$

so erkennt man leicht das negative Reaktionsvolumen bezüglich des Produktes Ammoniak. Die Anwendung von Gleichung 2-5 auf 2-6 liefert die Aussage, dass eine Erhöhung des Druckes die Gleichgewichtslage zur Seite der Produkte verschiebt. Die gefundenen Aussagen gelten bei Reaktionen zwischen kondensierten Stoffen selbstverständlich genauso, nur sind die Reaktionsvolumina hier in der Größenordnung von wenigen mL/mol [Wedler, S. 355].
Konkretere Werte liefern Neuman, Kauzmann und Zipp [Neuman 73], die sich mit der Auswirkung hohen Druckes auf die Dissoziationskonstanten schwacher Säuren beschäftigen, sowie Heremans [Heremans 93, S. 446 ff] und Gross et al. [Gross 94, S. 619], die insbesondere für Proteindissoziationen und -assoziationen Reaktions-volumina von mehreren 100 mL/mol angeben.

Betrachtet man eine Adsorption als Gleichgewichtsreaktion im Sinne der Gleichung 2-1 mit dem Adsorptiv A und dem freien Oberflächenplatz z (aktives Zentrum), so erhält man [Baerns, S. 49]

$$A + z \underset{k_{Des}}{\overset{k_{Ads}}{\rightleftharpoons}} A\text{---}z \qquad (2\text{-}7)$$

und damit analog den Gleichungen 2-2 bis 2-5 die Druckabhängigkeit der Adsorption.

2.3. Adsorptionsisothermen

Zur Charakterisierung der in der Festbettschüttung als Adsorbentien eingesetzten Affinitätsträger wurde deren Adsorptionsverhalten bezüglich der eingesetzten Adsorptive untersucht. Dazu wurden Adsorptionsisothermen auf zwei verschiedenen statischen Wegen aufgenommen, dem Batch- und dem Kreislaufverfahren [Nicoud

96, S. 177 f]. Für dynamische Methoden [Guiochon, S. 80 ff] wie die Frontalanalyse [Lisec 01], die Peak-Maximummethode [Jönsson 87], Elution by Characteristic Point [Heuer 96, S. 20] oder die Pertubationsmethode [Blümel 99] wird auf die entsprechende Literatur verwiesen, eine gute Übersicht bietet Seidel-Morgenstern [Seidel-Morgenstern, S. 67 ff].

Unter Umgebungsdruck fand ausschließlich das Batchverfahren Anwendung. Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit der Adsorptionskapazität wurden Isothermen bei Drücken von bis zu 300 MPa in einer speziell entwickelten Anlage im Kreislaufverfahren aufgenommen.

Bedeutung der Isothermen für Durchbruchskurven

Die Kenntnis der Adsorptionsisothermen ist wichtig, um das Durchbruchsverhalten der Festbettschüttung und die Ausbreitung der Massenübergangszone abzuschätzen. Der Zusammenhang zwischen Durchbruchskurve und Isotherme kann mit Hilfe des Dispersionsmodells, Gleichung 2-8, dargestellt werden [Niemeyer 03].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{ax}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\cdot\frac{\partial q}{\partial t} \qquad (2\text{-}8)$$

Anschaulich beschreibt das Dispersionsmodell die zeitliche Änderung einer Konzentration, also die Durchbruchskurve einer Festbettschüttung, durch drei Terme. Der erste Term in Gleichung 2-8 steht für die Dispersion, der zweite für die Konvektion und der dritte für die Änderung der Beladung eines Adsorbens mit der Zeit und damit eine Adsorptionsreaktion.

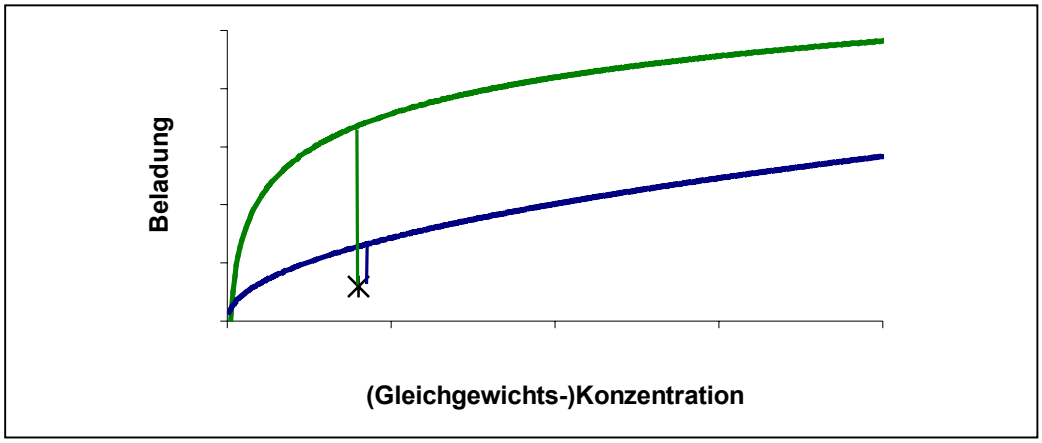


Abb. 2-3: Isothermen mit Arbeitspunkt aus einer Massenübergangszone

Die Geschwindigkeit der Adsorptionsreaktion wird durch den Verlauf der Isothermen entscheidend beeinflusst. Entscheidend ist der vertikale Abstand eines Arbeitspunktes in einem Festbettadsorber von der Isotherme, dargestellt in Abbildung 2-3 für zwei unterschiedliche Isothermen. Der Arbeitspunkt, ein schwarzes Kreuz in der Abbildung, ist ein Punkt in der Massenübergangszone, gekennzeichnet durch eine bestimmte Beladung des Adsorbens und die Konzentration des Abgeberfluids. Für die Festbettschüttung gibt der vertikale Abstand zur Isotherme das treibende Potential der Adsorption an. Somit lässt eine steil verlaufende Isotherme, dargestellt in blau, die schon bei geringen Konzentrationen des Adsorptivs nahezu die Gleichgewichtskonzentration erreicht, eine kurze Massenübergangszone erwarten. Daraus folgt ein steiler Verlauf der Durchbruchskurve, da auch bei geringer Adsorptivkonzentration und bereits vorhandener Beladung des Adsorbens immer noch ein hohes treibendes Potential vorhanden ist. Solche Isothermen werden als ‚vorteilhaft' (‚favourable') bezeichnet [Cussler, S. 310] und führen zum selbstschärfenden Effekt von Durchbruchskurven, der Dispersionseffekten entgegenwirkt und sie teilweise aufheben kann [Cussler, S. 315]. Einen guten Überblick über die Auswirkung der Isothermen auf die Form der Durchbruchskurve geben Nicoud et al. [Nicoud 96, S. 173]

2.4. Durchbruchskurven

Beim Durchströmen der Trennsäule mit einem adsorptivhaltigen Fluid bildet sich eine Massenübergangszone (engl. Mass Transfer Zone – MTZ) aus. In der MTZ findet der Stofftransport des Adsorptivs aus der Abgeberphase an das Adsorbens statt. Zur Adsorption sind die folgenden vier Teilschritte notwendig, die alle die Kinetik des Prozesses beeinflussen:

1. Konvektion des Adsorptivs aus dem Kern der Flüssigphase zum Adsorbens
2. Äußere Diffusion durch die Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Adsorbens an die Adsorbensoberfläche
3. Innere Diffusion innerhalb der Poren des Adsorbens
4. Adsorption des Adsorptivs an die Oberfläche des Trägers.

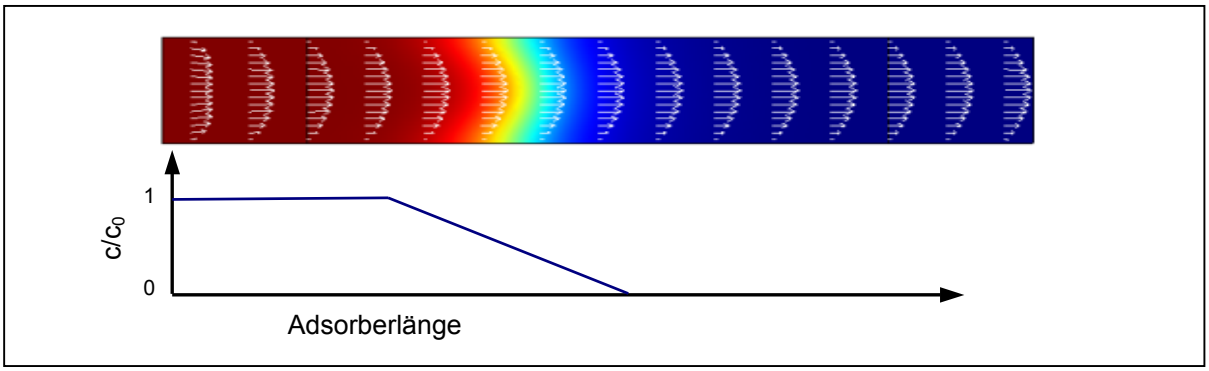


Abb. 2-4: Massenübergangszone in einem Festbettadsorber

In Abbildung 2-4 ist oben eine mit der Software Femlab [Femlab] modellierte Massenübergangszone dargestellt. Die rote Farbe links steht für die Ausgangskonzentration, das Blau für die Konzentration null. Dazwischen ist die durch Konvektion und Diffusion beeinflusste MTZ zu erkennen. Mit zunehmender Kontaktzeit wandert die MTZ in Beladungsrichtung durch das Adsorbensbett. Sobald die Vorderfront der Massenübergangszone das Ende der Trennsäule erreicht, erfolgt der Durchbruch des Adsorptivs. Zum Aufnehmen einer Durchbruchskurve wird die Adsorptivkonzentration des Abgeberfluids beim Austritt aus der Festbettschüttung gemessen und über der Zeit aufgetragen. Bei konstantem Volumenstrom kann die Konzentration auch über dem Durchflussvolumen der Anlage aufgetragen werden, was häufig eine bessere Beurteilung der Vorgänge beim Durchbruch erlaubt [Cussler, S. 314].

Anhand der Form der Durchbruchskurve lassen sich Rückschlüsse auf die Kinetik des gesamten Prozesses ziehen, nicht jedoch auf die der einzelnen Teilschritte. So deutet eine langgezogene Durchbruchskurve mit geringerer Steigung auf eine schlechte Kinetik hin, während eine steile Durchbruchskurve auf eine gute Kinetik und eine vorteilhafte Isotherme hinweist [Sattler, S. 375]. Eine präzise Definition, bei wie viel Prozent Adsorptiv der Ausgangskonzentration im Abgeberfluid vom Beginn und Ende des Durchbruchs für Modellierungszwecke gesprochen werden kann, gibt es nicht [Cussler, S. 315]. Übliche Größenordungen, abhängig vom abzutrennenden Wert-/Schadstoff, sind jedoch 5% der Ausgangskonzentration für den Beginn und 95% für das Ende des Durchbruchs.

3. Verwendete Systeme

Nach der Beschreibung der für den Affinitätstrennungszyklus relevanten Grundlagen werden die in dieser Arbeit verwendeten Systeme dargestellt. Den Anfang bilden die für die vorliegende Arbeit entwickelten und aufgebauten Anlagen. Es folgt die Vorstellung der Modelladsorptive, die anstelle der wesentlich teureren Biowertstoffe für die verschiedenen Untersuchungen eingesetzt wurden und die der eingesetzten Analysemethoden zur Auswertung der Versuche.

3.1. Aufbau und Betrieb der Versuchsanlagen

Zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen bei Drücken von bis zu 360 MPa und zur Untersuchung der Möglichkeiten, den Affinitätstrennungszyklus durch Druck zu steuern, sind zwei Hochdruckanlagen geplant und aufgebaut worden. Beide Anlagen sind für einen maximalen Druck von 400 MPa ausgelegt. Versuche können gefahren werden bis zu einem Druck von 360 MPa. Die Anlagen sind automatisiert und werden über einen PC gesteuert.

3.1.1. Semikontinuierliche Hochdruckaffinitätstrennanlage

Die Semikontinuierliche Anlage bildet das Herzstück des Versuchstandes. Bei ihrer Auslegung wurden die folgenden Anforderungen realisiert [Jansen 05, S. 285 f, Freund 03a, S. 10 ff]:

- Vermeidung von Druckstößen und Scherkräften auf die Feedlösung.
- Variable Strömungsführung durch die Trennsäule mit Umschaltmöglichkeiten unter Hochdruck.
- Einfaches Ein- und Ausbauen der Trennsäule; Trennsäulen verschiedener Größe einsetzbar.
- Kleines Totvolumen der Anlage, insbesondere Minimierung des Volumens hinter der Trennsäule, und möglichst geradlinige Strömungsführung um Dispersionseffekte in den Rohrleitungen klein zu halten.

- Automatisierung der Anlage, sowie Erfassung und Regelung von Druck und Volumenstrom mittels PC.

Das Schaubild der kompletten Anlage ist in Abbildung 3-2 dargestellt, eine Ansicht des Versuchsaufbaus gibt Abbildung 3-1.
Die Anlage ist in einen Hoch- und einen Niederdruckteil unterteilt. Der Niederdruckteil ist zugelassen für einen maximalen Druck von 0,8 MPa. Ventile und Fittings stammen von der Firma Swagelok [Swagelok]. Der Niederdruckteil besteht aus den Vorlagesäulen S1 bis S3, dem Vorratstank T, dem Überdruckventil PZ 10 und den zugehörigen Anbauteilen. Die Vorlagesäulen sind aus druckbeständigem Borsilicatglas [HWS] gefertigt. Die benötigten 0,8 MPa Druck stammen aus der Druckgasversorgung des Labors. Die Anlage ist mit dem Druckminderer PIH 1 an die Druckgasversorgung angeschlossen. Der gewünschte Druck kann dort eingestellt werden. Als Gas wird gereinigter Stickstoff aus Druckgasflaschen verwendet.

Abb. 3-1: Gesamtansicht der Hochdruckaffinitätstrennungsanlage

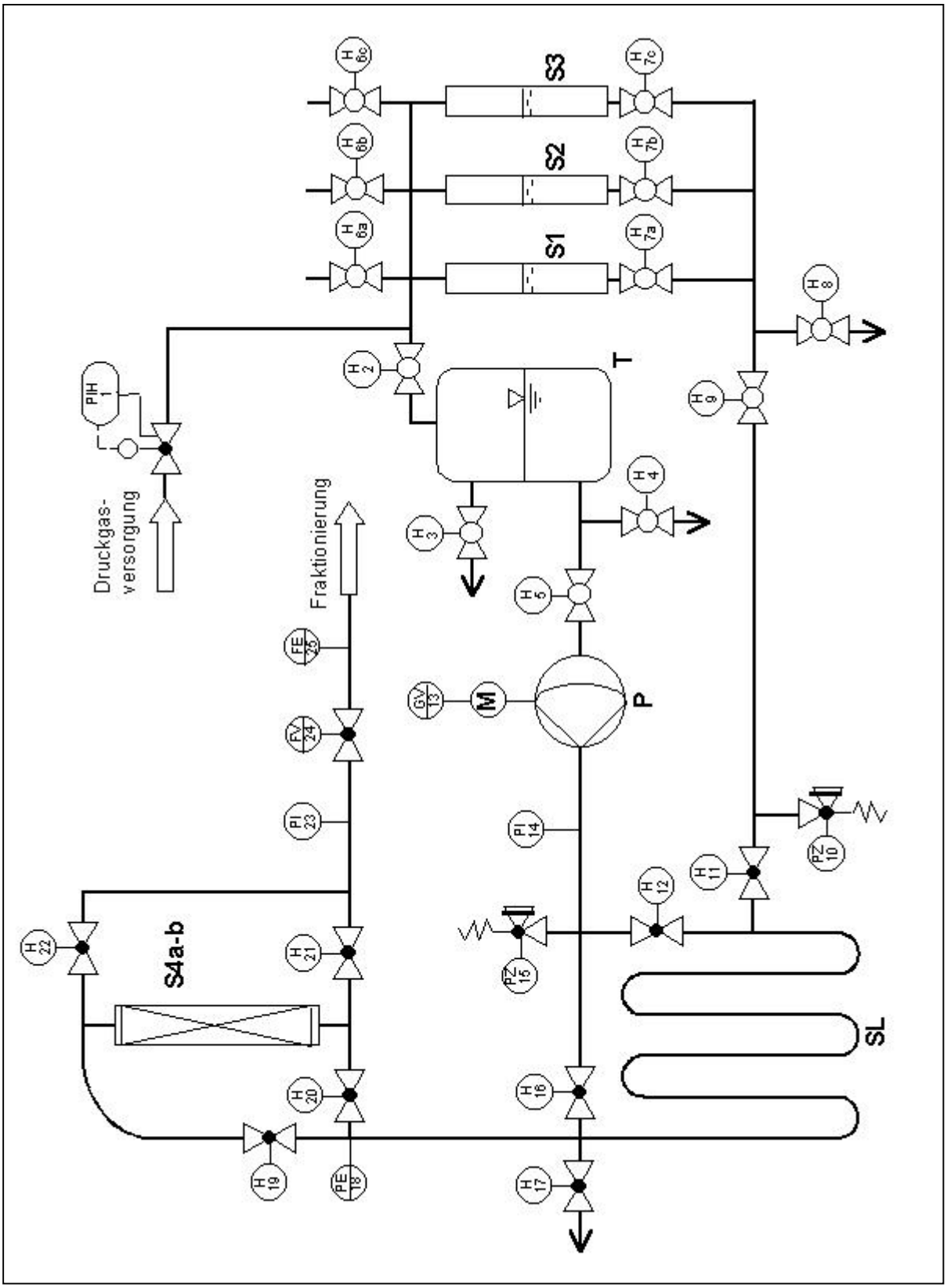


Abb. 3-2: Verfahrenstechnisches Fließbild der Hochdruckaffinitätstrennanlage

Der Niederdruckteil ist mit dem Ventil H 5 mit der Hochdruckmembranpumpe [Orlita] und mit den Ventilen H 11 und H 12 mit dem Hochdruckteil verbunden. Im Hochdruckteil wurden Ventile, Fittings und Rohrleitungen der Firma Hofer [Hofer] verbaut, die für einen Druck von 400 MPa zugelassen sind. Der Anlagendruck wird über ein analoges Manometer, PI 23, der Firma Heise [Heise] und über einen elektronischen Druckaufnehmer (PE 18) der Firma Hofer bestimmt, der zwischen 0 und 500 MPa eine dem Druck proportionale Spannung zwischen 0 und 10 Volt liefert. Die Entspannung des Fluides auf Umgebungsdruck und das Einstellen des Volumenstromes erfolgt über das pneumatische, membrangesteuerte Wechselsitzventil FV 24 der Firma Sitec [Sitec]. Der Volumenstrom wird unter Umgebungsdruck durch den Massenstrommesser FE 25 vom Typ ASL 1430 [Sensirion] berührungsfrei gemessen. Dem Massenstrommesser ist ein Fraktionssammler [Pharmacia] nachgeschaltet.

Automatisierung

Als Schnittstelle zwischen dem PC und der Anlage fungiert ein DS 1104 R&D Controller Board [dSpace]. Die Regelung auf dem Computer wurde mit Software der MathWorks-Produktfamilie [MathWorks] programmiert [Gengenbach 03]. Das Blockschaltbild der in Simulink erstellten Regelung für Druck und Volumenstrom ist in Abbildung 3-3 wiedergegeben. Aufgrund der völlig unterschiedlichen Dynamik der Stellglieder ‚Hochdruckpumpe' und ‚pneumatisches Ventil' basiert die Regelung auf zwei von einander entkoppelten Regelkreisen. Der erste, im Blockschaltbild obere, Regelkreis ist für die Hochdruckpumpe zuständig. Bei der Pumpe handelt es sich um eine Hochdruckmembranpumpe MhR 150/7 [Orlita], die einen maximalen Betriebsdruck von 380 MPa bei einem Volumenstrom von 1,1 L/h erzeugen kann. Hauptteil der Pumpe ist der Membrankopf, in dem eine metallische Membran den Förderteil vom Druckmittelteil abgrenzt. Der Druckmittelteil ist mit Hydrauliköl gefüllt, das über einen verstellbaren Hubkolben komprimiert wird und den Druck über die Membran an das Fördermedium weitergibt. Der Hubkolben wird von einem Hubverstellmotor mit Steuerelektronik [Aris] gesteuert. Dieser Hubkolben ist das einzige Stellglied der Pumpe. Sein Hub wird mit einem modifizierten Zweipunktregler geregelt. Dazu wird im Rechner der an der Bedienoberfläche eingegeben Solldruck mit dem vom Druckaufnehmer gemessenen Wert verglichen. Die Bedienoberfläche,

mit der beide Laboranlagen bedient werden können, ist in Abbildung 3-4 zu sehen. Liegt der Solldruck innerhalb einer Toleranzzone von ± 2 MPa um den Istwert, wird der aktuell anliegende Kolbenhub der Pumpe gespeichert und als Stellwert an die Steuerelektronik gegeben. Liegt der Solldruck oberhalb der Toleranzzone, so wird als Stellwert ‚maximaler Kolbenhub' weitergegeben, liegt er darunter, wird der Stellwert zu Null gesetzt. Der Anlagendruck wird vom Rechner mit einer Frequenz von 100 Hz ausgelesen. Aus je 50 Messwerten wird der Mittelwert gebildet, der beschriebene Soll-Ist-Vergleich zur Regelung der Pumpe wird mit einer Frequenz von 2 Hz durchgeführt.

Der zweite, im Blockschaltbild untere Regelkreis dient zur Regelung des pneumatischen Ventils. Während der Hubverstellmotor etwa eine Minute benötigt, um den Kolben von minimalen auf maximalen Hub zu verstellen, öffnet und schließt das Ventil in Sekundenbruchteilen. Die Regelung des Ventils erfolgt über einen Soll-Ist-Vergleich der Werte des Massenstrommessers mit den an der Bedienoberfläche vorgegebenen Sollwerten für den Volumenstrom. Stellglied für das Ventil ist der an der Membran anliegende Steuerluftdruck, der zwischen 0 und 6 bar Überdruck betragen kann. Das Ventil ist drucklos offen und wird durch den Steuerluftdruck geschlossen. Der Steuerluftdruck wird über ein Magnetventil [Foxboro] eingestellt, das einen Strom zwischen 0 und 20 mA in einen Steuerluftdruck zwischen null und dem Eingangsdruck, maximal 6 bar, umsetzt. Dieser Strom ist der vom Rechner ausgegeben Stellwert. Die Steuerung des Ventils erwies sich aufgrund des Losbrechmoments beim Anfahren der Anlage und des stark nichtlinearen Verhaltens als problematisch. Da für einen Volumenstrom von beispielsweise 1,5 mL/min bei einem Anlagendruck von 20 MPa ein wesentlich geringerer Steuerluftdruck erforderlich ist als bei 300 MPa, wurden als Vorsteuerung vor dem eigentlichen Regler zwei Kennlinien programmiert, eine für den Betrieb unterhalb von 50 MPa, die andere für den Betrieb darüber. Der Gesamtregler besteht aus einem PID und einem PI Regler, die zum Anfahren der Anlage und zum stationären Betrieb ausgelegt sind. Der Anfahrregler zeichnet sich durch eine aggressivere Charakteristik aus, er verfügt nur über einen kleinen I-Anteil, einen großen P-Anteil und einen kleinen D-Anteil. Der stationäre Regler hat keinerlei D-Anteil, nur einen kleinen P-Anteil und einen großen I-Anteil, so dass er das System beruhigt und langsam und stabil auf den Sollwert hinführt.

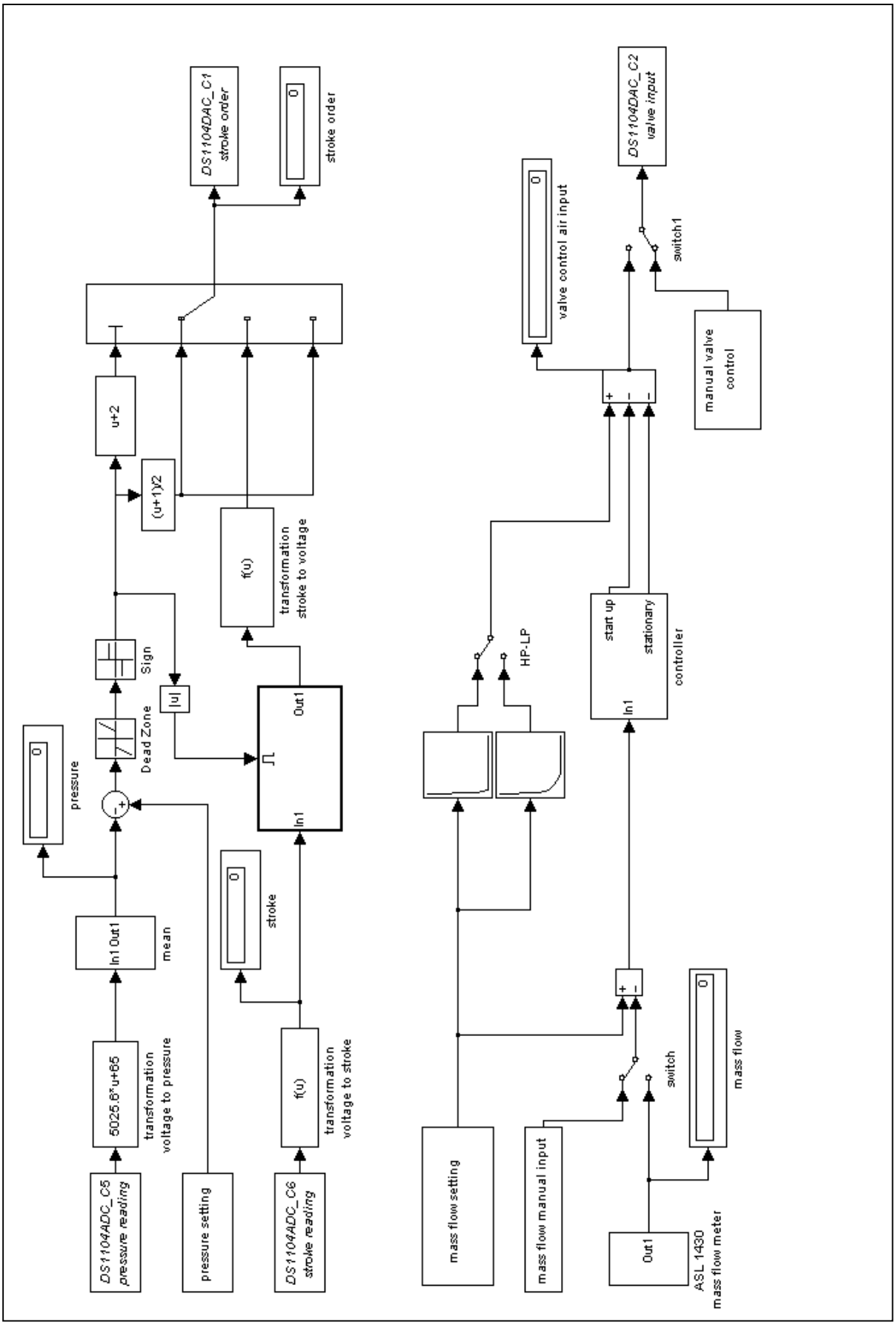


Abb. 3-3: Blockschaltbild der Druck- und Volumenstromregelung

Gekoppelt sind beide Regelkreise durch den Effekt, dass eine Vergrößerung (Verkleinerung) des Volumenstromes durch Öffnen (Schließen) des Ventils FV 24 zu einem Druckabfall (Druckanstieg) führt, den die Pumpe durch einen größeren (kleineren) Kolbenhub kompensieren muss. Umgekehrt erfordert ein höherer (niedrigerer) Systemdruck bei konstantem Volumenstrom eine kleinere (größere) Öffnung des Ventils.

Beide Regelkreise können am Computer manuell übersteuert werden, und die Stellwerte können bei Bedarf direkt eingegeben werden. Mit der entworfenen Regelung kann die Anlage stabil bei Drücken zwischen Umgebungsdruck und 360 MPa sowie Volumenströmen zwischen 0,5 und 2,5 mL/min gefahren werden.

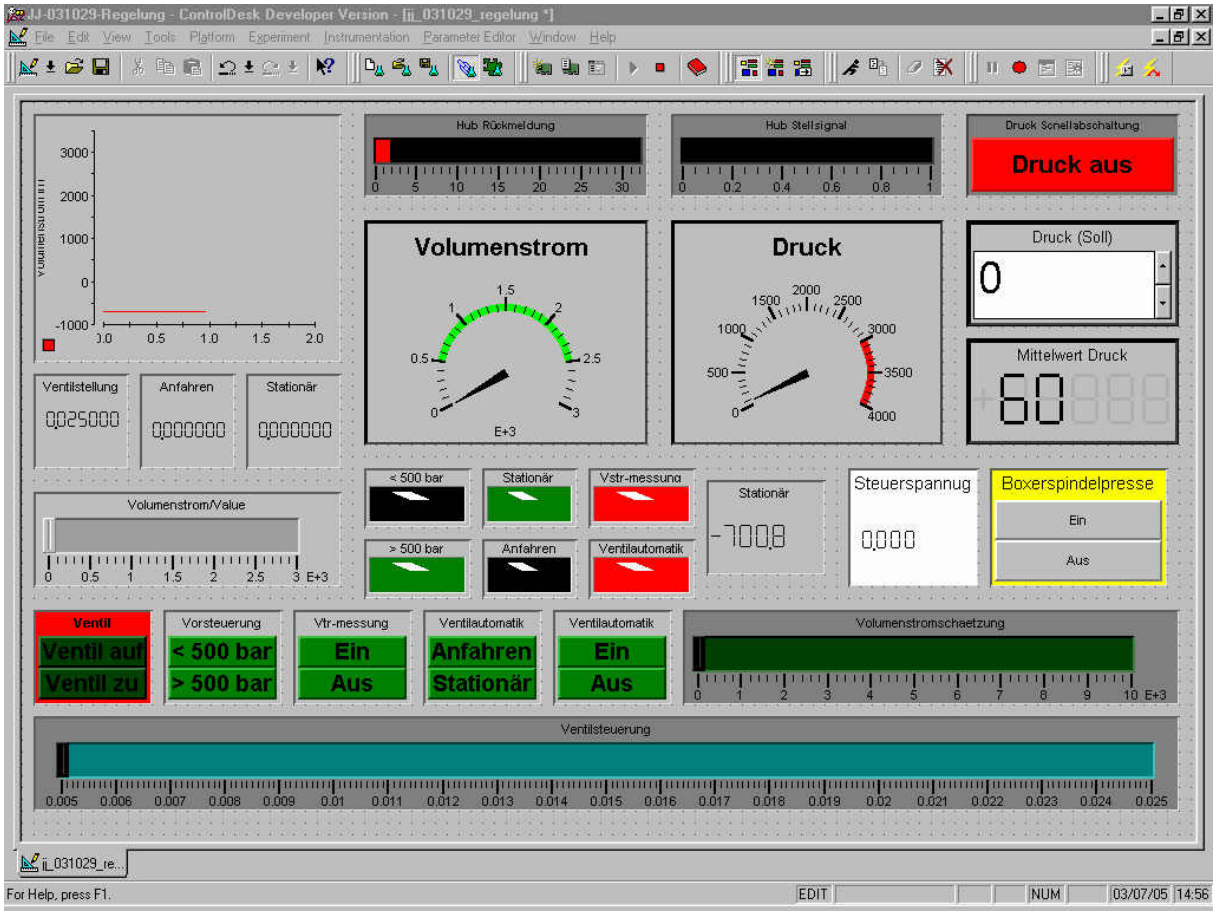


Abb. 3-4: Kombinierte Bedienoberfläche für beide Laboranlagen

Betrieb

Zum Betrieb der Anlage muss zunächst der Vorratstank T mit Pufferlösung oder destilliertem Wasser gefüllt sein und unter einem Druck von 0,8 MPa stehen, da er den zum Betrieb der Pumpe benötigten Vordruck und das Fördermedium zur Verfügung stellt. Die adsorptivhaltige Lösung wird in die Vorlagesäulen S1 bis S3 gefüllt. Das Adsorbens befindet sich in der Festbettschüttung der Trennsäule S4a-b, wobei a die kleinere und alternativ b die größere Trennsäule bezeichnet.
Durch den Stickstoffdruck wird nun zunächst die Wertstofflösung aus den Vorlagesäulen über die Ventile H 9 und H 11 in die Rohrleitungsspirale SL gedrückt. Die Spirale entspricht in ihrem Volumen von 150 mL dem der drei Vorlagesäulen und dient als Hochdruck-Vorratsgefäß. Bei geschlossenen Ventilen H 11 und H 12 kann nun die gesamte Anlage mit Pufferlösung aus dem Tank T über die Pumpe gespült werden, ohne dass eine Rückvermischung mit der Wertstofflösung erfolgt. Nach Schließen des Ventils H 16 und Öffnen des Ventils H 12 wird die Lösung in der Spirale mit der Pufferlösung als Druckübermittler durch die Membranpumpe komprimiert. Auf diese Weise wird die Wertstofflösung ohne Druckstöße und ohne durch die Hochdruckpumpe gefördert worden zu sein auf den gewünschten Arbeitsdruck gebracht. Mit den Ventilen H 19 bis H 22 wird die Durchströmungsrichtung der Trennsäule festgelegt. Hinter der Trennsäule wird die Lösung im Ventil FV 24 auf Umgebungsdruck entspannt und im Fraktionssammler in diskreten Volumenportionen gesammelt.

3.1.2. Kreislaufanlage

Zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen unter Hochdruck wurde die semikontinuierliche Hochdruckanlage durch einen zweiten Anlagenteil erweitert [Friese 05a]. Es handelt sich dabei um einen Kreislauf, mit dem ein Fluid bis zur Einstellung eines Gleichgewichts kontinuierlich durch eine Trennsäule mit Adsorbens geleitet werden kann. Das Kernstück dieser in Abbildung 3-5 dargestellten Anlage ist die Boxerspindelpresse BS [Sitec], die sowohl saugseitig als auch druckseitig Drücken von 400 MPa stand hält und so eine druckschwankungsfreie Zirkulation im Kreislauf ermöglicht.

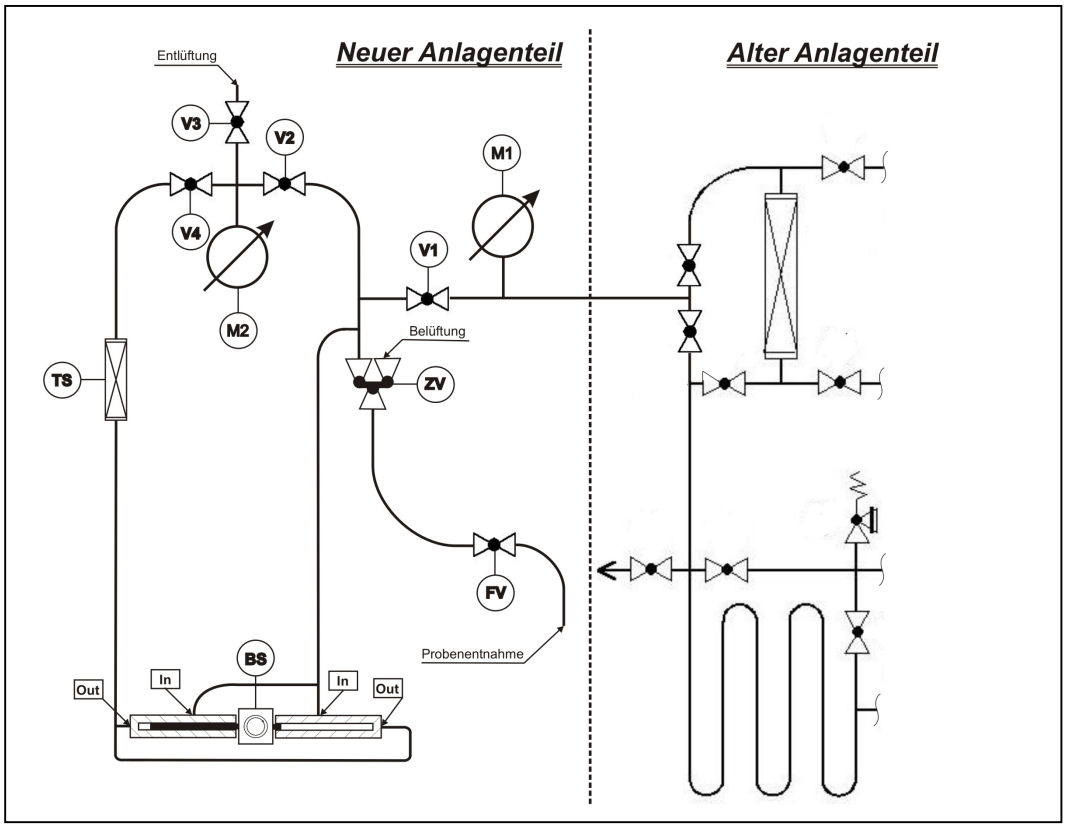


Abb. 3-5: Verfahrenstechnisches Fließbild der Kreislaufanlage

Sämtliche in diesem Anlagenteil eingesetzten Ventile und Fittings stammen von der Firma Sitec [Sitec] mit Ausnahme des analogen Manometers M1 [IKA]. Die Bedienung der Anlage erfolgt über die in Abbildung 3-4 dargestellte kombinierte Bedienoberfläche. Für den Antrieb verfügt die Boxerspindelpresse über einen Gleichstrom-Servomotor [Hardmeier], der über einen Gleichrichter und eine Steuereinheit [Hardmeier] mit Strom versorgt wird. Die Steuereinheit ist wiederum über ein DS 1104 R&D Controller Board [dSpace] mit dem Labor-PC verbunden. Die Regelung wurde in Simulink [MathWorks] realisiert. Das Blockschaltbild ist in Abbildung 3-6 wiedergegeben.

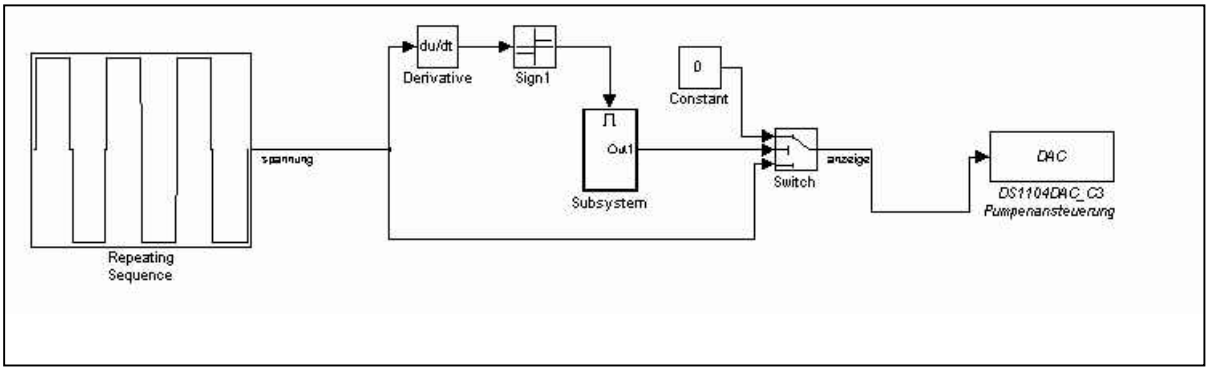


Abb. 3-6: Blockschaltbild für die Regelung der Kreislaufanlage

Funktionsweise der Kreislaufanlage

Die Kreislaufanlage kann nur zusammen mit der semikontinuierlichen Hochdruckanlage betrieben werden. Sie ist mit dieser über eine oberhalb des Ventils H 19 ansetzenden Leitung verbunden und kann durch das Ventil V 1 abgetrennt werden. Die Befüllung erfolgt aus der Spirale SL der Hauptanlage.
Das Volumen der Kreislaufanlage wurde gravimetrisch zu 32,8 mL bestimmt [Friese 05a, S. 51]. Zur Aufnahme von Isothermen werden 164 mg Adsorbens in die Trennsäule TS gefüllt. Die Trennsäule ist mit Sintermetallscheiben mit einer Porengröße von 10 µm [Infiltec] verschlossen. Das Adsorbens ist frei in der Säule beweglich und bildet keine Festbettschüttung. Beim Befüllen wird die Anlage über das Ventil V 3 entlüftet. Zunächst bleibt V 2 geschlossen und V 4 wird geöffnet, bis Flüssigkeit aus V 3 austritt. Durch anschließendes Schließen von V 4 und Öffnen von V 2 wird eine vollständige Entlüftung der Anlage gewährleistet. Der Druckaufbau erfolgt über die Hochdruckmembranpumpe der Hauptanlage. Sobald der gewünschte Druck erreicht ist, wird die Kreislaufanlage durch V 1 von der Hauptanlage abgetrennt und die Boxerspindelpresse eingeschaltet. Während der Versuche stellte sich bei einer Betriebszeit von einer Stunde ein Druckverlust von ca. 1 MPa ein, der bei Betriebsdrücken von 100 MPa bis 300 MPa vernachlässigt werden kann.
Die Probennahme erfolgt über das Doppelventil ZV und das Feindosierventil FV. Die beiden Ventile sind mit 0,5 m Hochdruck-Rohrleitung verbunden, die ein Volumen von 1,5 mL fassen. Wird nun bei geschlossenem Ventil FV die linke Seite des Doppelventils geöffnet, entspannt sich das Fluid in diese Rohrleitung und komprimiert die darin enthaltene Luft. Das Doppelventil wird daraufhin wieder geschlossen. Die Entspannung durch die Probennahme führt zu einem Druckverlust in der Anlage von ca. 100 MPa. Durch vorsichtiges Öffnen des Feindosierventils FV wird ein Teil des Probenvolumens sofort in einen Auffangbehälter gepresst. Die in der Rohrleitung verbliebene Flüssigkeit wird durch Öffnen der rechten Seite des Doppelventils und durch den angeschlossenen Gebläseball ausgestoßen. Das effektive Probenvolumen beträgt ca. 1,2 ml, die für eine Dreifachbestimmung der Adsorptivkonzentration ausreichen.
Bei der Konstruktion der Kreislaufanlage wurde insbesondere darauf geachtet, dass der Abstand zwischen der Trennsäule und der Probennahmevorrichtung möglichst groß ist. Der mit der Probennahme einhergehende Druckverlust führt zu einer

Verschiebung der Gleichgewichtslage der Adsorption, allerdings zunächst nur in unmittelbarer Nähe der Trennsäule. Durch den Abstand der Probennahme-vorrichtung zur Trennsäule wird erreicht, dass die Konzentration des Adsorptivs in der Lösung dort nicht betroffen ist und im Rohr zwischen den Ventilen ZV und FV der Zustand ‚eingefroren' werden kann, wie er beim Versuchsdruck vorgelegen hat.

3.2. Eingesetzte Modelladsorptive

Ziel des erarbeiteten Affinitätstrennungsverfahrens ist die Abtrennung von Biomolekülen aus Stoffgemischen. Auch wenn die Reinigung von Proteinen nach wie vor mühsam und aufwändig ist, so gibt es doch eine Anzahl etablierter Verfahren und kommerzielle Labors, die sich speziell um die Isolierung von Proteinen kümmern [Smith 05]. Weitaus weniger fortgeschritten ist die Abtrennung von Glycokonjugaten, insbesondere Glycolipiden, aus der Zellmembran. Glycolipide dienen der Zell-Zell--Erkennung und -Kommunikation sowie der Zell-Virus-Erkennung über die Glycostruktur und sind damit als Informationsträger für das Immunsystem von Bedeutung. Sie sind mit ihrem hydrophilen Zuckerkopf und lipophilen Fettschwanz amphiphile Moleküle, die zur Gruppe der nichtionischen Tenside gehören. Mit Blick auf eine geplante Abtrennung von Glycolipiden wurden daher für die Charakterisierung der Anlage (Kap. 4) und die Untersuchung kompletter Affinitäts-trennungszyklen (Kap. 5) zwei verschiedene Modelladsorptive eingesetzt.

3.2.1. Methylenblau

Zur Charakterisierung der Hochdruckanlage und hier des Stofftransportverhaltens, insbesondere der Dispersion und zur Untersuchung der Druckabhängigkeit des Durchbruchverhaltens wurde der Farbstoff Methylenblau [Riedel-de Haën] einge-setzt. Mit seinem amphiphilen Verhalten und einem spezifischen Molekülgewicht von 320 g/mol ist es als Ersatzsubstanz für eine Reihe von Biomolekülen geeignet [Jansen 05, S. 287].

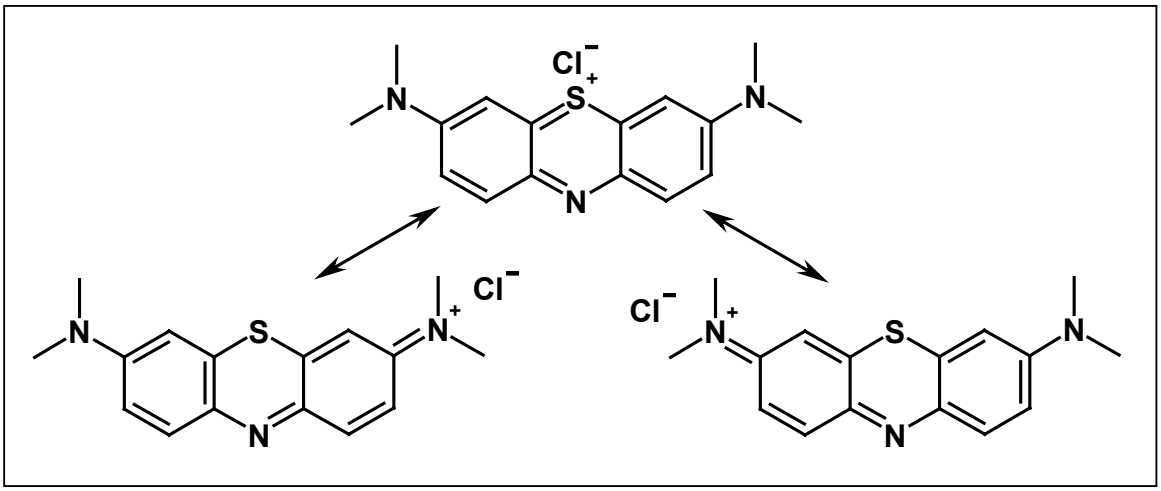


Abb. 3-7: Mesomere Grenzstrukturen von Methylenblau

Abbildung 3-7 zeigt die mesomeren Grenzstrukturen, in denen Methylenblau vorliegt. Mit seiner tiefblauen Farbe ist es hervorragend als Spurenstoff einsetzbar. Seine Konzentration ist photometrisch einfach und genau zu bestimmen; der Verlauf eines Durchbruchs und das Fortschreiten der Adsorption bei der Isothermenaufnahme lassen sich bereits mit bloßem Auge gut einschätzen.

3.2.2. Triton X-100

Triton X-100 [Merck] diente als kostengünstiges Modelladsorptiv für die sehr teuren Glycolipide bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit des Adsorptions-gleichgewichtes und der Aufnahme vollständiger Affinitätstrennungszyklen. Es ist ein schwach reizendes, nichtionisches Tensid mit einer mittleren Molekülmasse von 650 g/mol. Seine Struktur und ein Kalottenmodell sind in Abbildung 3-8 dargestellt; n liegt zwischen 8 und 10.

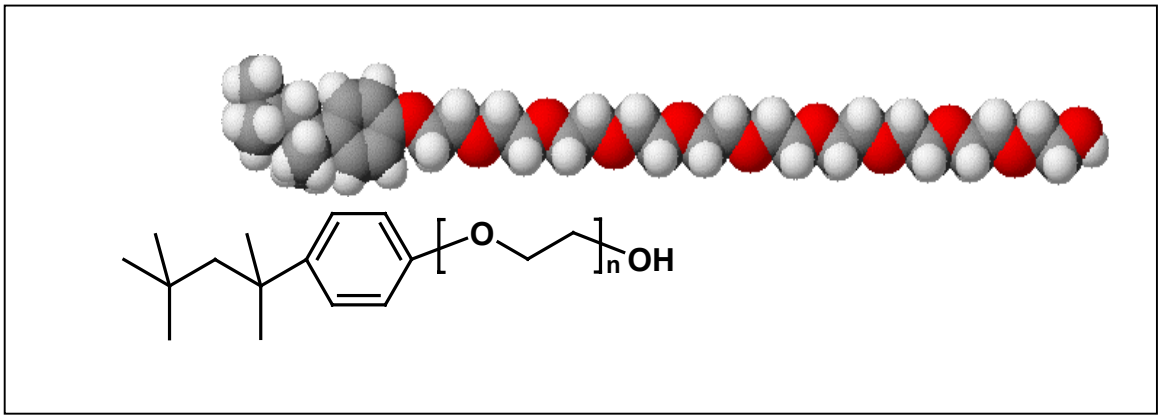


Abb. 3-8: Strukturformel und Kalottenmodell von Triton X-100

Mit seinen Eigenschaften lässt es ein ähnliches Adsorptionsverhalten erwarten wie Glycolipide, die ebenfalls nichtionische Tenside sind und teilweise mit ähnlicher Molekülmasse vorliegen.

Oberhalb seiner kritischen Mizellenkonzentration (engl. Critical Micelle Concentration CMC) bildet Triton X-100 in Wasser Mizellen, in denen sich die hydrophoben Molekülköpfe zusammenlagern. Aufgrund der Größe und Struktur der hydrophilen Molekülteile können sich im äußeren Bereich der Mizelle Wasserstoffbrücken ausbilden und es kann sich strukturiertes Wasser einlagern [Hara 04, S. 1210 f]. Sowohl die CMC als auch die Aggregationszahl n_{agg} sind druckabhängig [Hara 99, Baden 02]. Bei Umgebungsdruck beträgt die CMC = 0,23 mmol/L, was einer Massenkonzentration von 0,15 g/L entspricht; n_{agg} ist 250. Tabelle 3-1 gibt die Druckabhängigkeit der Größen wieder.

Tabelle 3-1: Druckabhängigkeit von CMC und n_{agg} von Triton X-100 in wässriger Lösung [nach: Hara 99, Baden 02].

Druck [MPa]	CMC [mmol/L]	CMC [g/L]	n_{agg} [-]	Bemerkung
0,1	0,23	0,15	250	Messergebnis
100	0,26	0,17	100	Messergebnis
200	0,23	0,15	80	Messergebnis
300	0,20	0,13	100	Messergebnis
360	0,17	0,11	150	Messergebnis
500	0,09	0,06	230	Extrapolation

Aus Tabelle 3-1 lässt sich ablesen, dass die CMC zunächst mit dem Druck ansteigt und bei einem Druck von 100 MPa ein Maximum bei etwa 0,26 mmol/L erreicht. Oberhalb von 100 MPa fällt die CMC, bei 360 MPa auf 0,17 mmol/L. Vorausberechnet wurde ein Wert von unter 0,10 mmol/L bei 500 MPa [Hara 99, S. 161]. Genau umgekehrt dazu verhält sich die Aggregationszahl, die bei Umgebungsdruck 250 beträgt, ihr Minimum von unter 80 bei etwa 150 MPa erreicht und auf etwa 230 bei einem Druck von 500 MPa ansteigt [Baden 02, S. 8622].

3.3. Analysemethoden

Die Konzentrationsbestimmung der Proben aller Versuchsreihen wurde photometrisch durchgeführt. Mit dem Multilabel Counter VICTOR^2 [Wallac] steht ein Messgerät zur Verfügung, mit dem die Lichtabsorption einer großen Anzahl an Proben schnell und genau vermessen werden kann. Die Absorptionswerte lassen sich direkt in einer EXCEL-Tabelle [Microsoft] abspeichern und auswerten. In den zum Gerät passenden Microtiterplatten [HJ] können in einem Arbeitsschritt 96 Proben von je 300 µL Volumen analysiert werden. Standardmäßig sind in dem Photometer Filter für die Wellenlängen λ = 350 nm, λ = 405 nm, λ = 450 nm, λ = 490 nm und λ = 595 nm installiert, die für die Analysen der vorliegenden Arbeit ausreichten.

3.3.1. Methylenblau

Methylenblau in wässriger Lösung ist ein kräftig blauer Farbstoff, dessen Absorptionsspektrum pH-abhängig ist und unter neutralen Bedingungen (pH 7) bei λ = 595 nm einen Peak aufweist, der sich photometrisch gut zur Konzentrationsbestimmung eignet, wie aus Abbildung 3-9 zu erkennen ist.

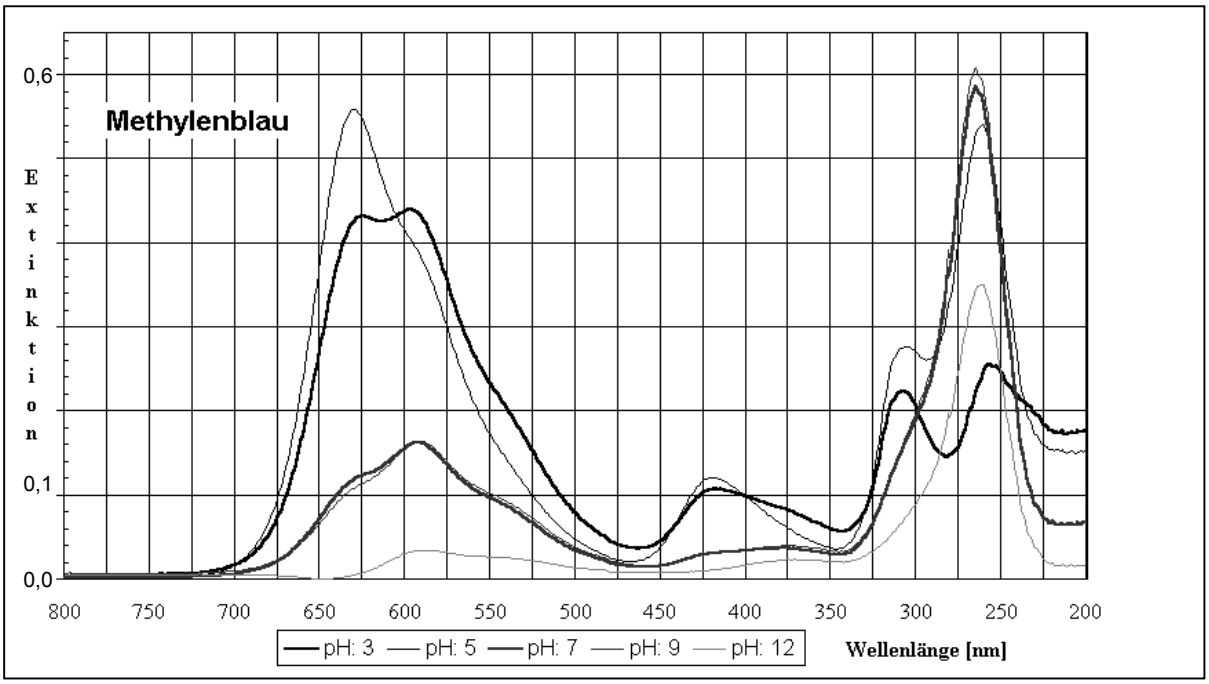


Abb. 3-9: Absorptionsspektrum von Methylenblau [www.bfafh.de]

Mit dem Filter für λ = 595 wurde eine Kalibrierfunktion aufgenommen [Jacob 04a, S.30], mit der sich Methylenblaukonzentrationen bis zu 0,03 g/L mit einer Genauigkeit von ± 0,0005 g/L bestimmen lassen.

3.3.2. Triton X-100

Da es sich bei Triton X-100 um eine farblose Flüssigkeit handelt, musste zur photometrischen Bestimmung ein indirektes Nachweisverfahren entwickelt werden [Beck 04, S. 17 ff; Ihmels 04, S. 18 ff]. Die Grundidee dieses Verfahrens basiert auf dem aus der Umwelttechnik bekannten Prinzip der Bestimmung des Chemischen SauerstoffBedarfs (CSB) von verunreinigtem Wasser. Dabei werden alle im Wasser enthaltenen organischen Komponenten oxidiert. Im Falle der Nachweisreaktion für Triton X-100 ist das Tensid die einzige im Wasser gelöste organische Komponente. Vom Sauerstoffverbrauch kann daher auf dessen Konzentration zurückgerechnet werden. Als Oxidationsmittel wurde Kaliumpermanganat gewählt, da es mit seiner dunkel violetten Farbe photometrisch [Hagenbach 22, S. 459 ff] leicht zu bestimmen ist. In Anwesenheit von Schwefelsäure wird das Mangan von der Oxidationsstufe Mn^{+7} zur Oxidationsstufe Mn^{+2} reduziert, die hellrosa Farbe aufweist. Abbildung 3-10 zeigt die Auswertung eines Durchbruchs. Jede Probe des Fraktionssammlers wurde für drei Nachweisreaktionen eingesetzt. Jeder aus der Nachweisreaktion resultierende Ansatz wurde dreifach untereinander in eine Microtiterplatte pipettiert, so dass die neun Proben einer Spalte der Microtiterplatten aus einer ursprünglichen Probe resultieren [Wilde 04, S. 20].

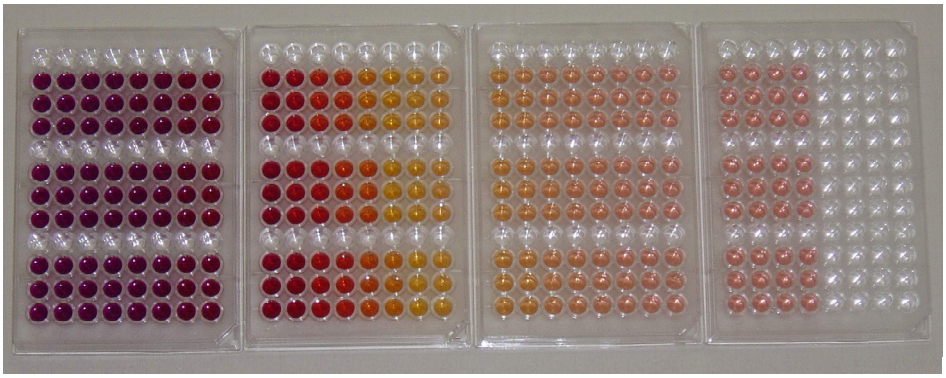


Abb. 3-10: Photometrische Bestimmung von Triton X-100 am Beispiel der Auswertung eines Durchbruchs an einem spezifischen Adsorbens

Die prinzipielle Reaktionsgleichung für die Redoxreaktion lässt sich formulieren als

$$KMnO_4 + 4\ H_2SO_4 + 5\ e^- \rightarrow K^+ + Mn^{2+} + 4\ SO_4^{2-} + 4\ H_2O. \qquad (3\text{-}1)$$

Die Reaktion wurde in 1,5 mL Reaktionsgefäßen [Eppendorf] durchgeführt. Als optimale Bedingungen für den Nachweis von Triton X-100 Konzentrationen zwischen 0,05 g/L und 0,35 g/L wurden folgende Parameter ermittelt:

- 900 µL Schwefelsäure (2 Teile konzentrierte Schwefelsäure, 3 Teile Wasser),
- 300 µL Kaliumpermanganat, 0,02 mol/L,
- 300 µL der Probenlösung,
- den Ansatz 90 min bei 30°C im Schüttelwasserbad reagieren lassen,
- optischer Nachweis bei λ = 490 nm.

Analog zum Methylenblaunachweis wird eine Kalibrierfunktion aufgenommen, mit der sich die vom Photometer gelieferten Absorptionswerte direkt in Triton X-100 Konzentrationen umrechnen lassen. Für Konzentrationen unterhalb von 0,05 g/L wird Kaliumpermanganat der Konzentration 0,002 mol/L eingesetzt.
Die verwendete Schwefelsäure ist von Merck, das Kaliumpermanganat eine Titrisol-Maßlösung [Merck].

4. Hydrodynamische Charakterisierung der Hochdruckaffinitätstrennanlage

Zur hydrodynamischen Charakterisierung der semikontinuierlichen Hochdruck-affinitätstrennanlage wurden Durchbruchskurven mit leerer Trennsäule und anschließend mit drei verschiedenen Adsorbentien aufgenommen, von denen eines so modifiziert ist, dass es nahezu keinerlei Adsorption zeigt. Mit Methylenblau als Spurenstoff wurde eine Sprungfunktion als Signal aufgegeben und die Systemantwort der Anlage aufgenommen [Jansen 05]. Auf diese Weise konnten Porendiffusion, Massentransporteffekte und die Adsorptionsreaktion von der durch die Anlage selbst verursachten Dispersion experimentell getrennt und ausgewertet werden. Es wurden die mittleren Durchbruchszeiten bestimmt sowie die Varianz, theoretische Bodenzahl und die Bodensteinzahl Bo berechnet.

4.1. Mathematische Beschreibung

Dispersionsmodell

Ausgangspunkt für die mathematische Analyse ist das Dispersionsmodell, Gleichung 4-1. In diesem Modell werden alle Faktoren, die zu einer Verbreiterung eines Peaks oder einer Durchbruchsfront führen, zum axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} zusammengefasst [Kaspereit 02]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial q(\bar{c})}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} . \qquad (4\text{-}1)$$

Darin steht c für die Konzentration des Methylenblau in der Flüssigphase, q für die Beladung des Adsorbens, ε die Porosität der Festbettschüttung, u die axiale Strömungsgeschwindigkeit des Fluids durch die Säule; t und x sind die Raum- und Zeitkoordinaten. Anstelle der Zeit t kann bei konstantem Volumenstrom auch das totale Durchflussvolumen V eingesetzt werden, da es proportional zur Zeit ist und einen besseren Einblick in die Abläufe innerhalb der Trennsäule gibt [Cussler, S. 314]. Bei Systemen ohne Adsorption entfällt der Quellterm des Dispersionsmodells und Gleichung 4-1 wird zu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u\frac{\partial c}{\partial x} = D_{ax}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \tag{4-2}$$

Zur Lösung von Gleichung 4-2 werden Anfangs- und Randbedingungen benötigt, grundsätzlich werden drei verschiedene Fälle unterschieden: ein beidseitig offenes System bezüglich der Dispersion, ein beidseitig geschlossenes System und ein halboffenes System [Baerns, S. 333 ff]. Nur für ein beidseitig offenes System ist Gleichung 4-2 analytisch lösbar. Der Aufbau der Trennsäule entspricht jedoch am ehesten dem eines beidseitig geschlossenen Systems. Das Auffangen der Proben in einem Fraktionssammler, auch als ‚mixing-cup method' bezeichnet, repräsentiert darüber hinaus am ehesten die Randbedingungen eines beidseitig geschlossenen Systems [Levenspiel, S. 276]. Zwar existiert für diesen Fall keine analytische Lösung, jedoch können die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ und die Varianz σ² bestimmt werden. Mit diesen Werten kann auf D_{ax} zurückgerechnet werden:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\frac{D_{ax}}{uL} - 2\left(\frac{D_{ax}}{uL}\right)^2\left(1 - e^{-uL/D_{ax}}\right), \tag{4-3}$$

mit der Länge der Trennsäule L. Anstelle von D_{ax} kann die dimensionslose Bodensteinzahl Bo = uL/D_{ax} eingesetzt werden [Niemeyer 96]. Varianz und mittlere Verweilzeit können beispielsweise für eine von Levenspiel als C-Kurve bezeichnete Funktion, einer Systemantwort auf einen Einheitsimpuls, berechnet werden [Levenspiel, S. 261 ff, Antos 03, S. 65]. Die mittlere Verweilzeit berechnet sich nach Gleichung 4-4:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty tCdt}{\int_0^\infty Cdt} \tag{4-4}$$

und die Varianz nach Gleichung 4-5:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty t^2Cdt}{\int_0^\infty Cdt} - \bar{t}^2. \tag{4-5}$$

Die Integrale der Gleichungen 4-4 und 4-5 lassen sich für diskrete Zeitintervalle in die Gleichungen 4-6 und 4-7 transformieren.

$$\bar{t} \cong \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \tag{4-6}$$

$$\sigma^2 \cong \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - \overline{t^2} \tag{4-7}$$

Um die Gleichungen 4-6 und 4-7 auf Durchbruchskurven, also die Systemantwort auf einen Einheitssprung und nicht einen Einheitsimpuls, anwenden zu können, müssen die gemessenen Durchbruchskurven nach der Zeit oder alternativ dem Durchflussvolumen abgeleitet werden [Levenspiel 57, S. 230].

Rührkesselkaskadenmodell

Neben dem Dispersionsmodell mit dem Parameter D_{ax} oder der Bodensteinzahl kann das Rührkesselkaskadenmodell mit der Anzahl der in Reihe geschalteten, gleich großen Rührkessel N als Parameter eingesetzt werden. N wird ebenso als theoretische Bodenzahl bezeichnet. Für dieses Modell berechnen sich die mittlere Verweilzeit und Varianz gemäß Levenspiel [Levenspiel, S. 290 ff] wie folgt:

$$\Delta\sigma^2 = \sigma_{out}^2 - \sigma_{in}^2 = \frac{\overline{t^2}}{N}. \tag{4-8}$$

Die Varianzen, die sich beim Durchströmen von Rohrleitungen um die mittleren Verweilzeiten ergeben, sind ebenso wie diese addierbar [Levenspiel, S. 274]. Für einen Einheitssprung als Signal ist die Eingangsvarianz σ_{in}^2 gleich null, σ_{out}^2 wird zu σ^2 und Gleichung 4-8 lässt sich schreiben als

$$\sigma^2 = \frac{\overline{t^2}}{N} \tag{4-9}$$

oder

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{N}. \tag{4-10}$$

Das Dispersions- und das Rührkesselkaskadenmodell können über die Varianz gekoppelt werden [Barnfield Frej 97, S. 60]. Für den Fall, dass D_{ax}/uL hinreichend klein wird, so dass $(D_{ax}/uL)^2$ vernachlässigt werden kann, vereinfacht sich Gleichung 4-3 zu

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\frac{D_{ax}}{uL} = \frac{2}{Bo}\,. \tag{4-11}$$

Nach Levenspiel [Levenspiel, S. 275] ist bei der Berechnung von D_{ax}/uL mit Gleichung (4-11) der maximale Fehler 5%, wenn $D_{ax}/uL < 0{,}01$ ist und 0,5% für Werte von $D_{ax}/uL < 0{,}001$. Unter diesen Bedingungen können die Gleichungen 4-12 und 4-13 verwendet werden:

$$N \approx Bo/2 \tag{4-12}$$

und

$$N \approx uL/2D_{ax}\,. \tag{4-13}$$

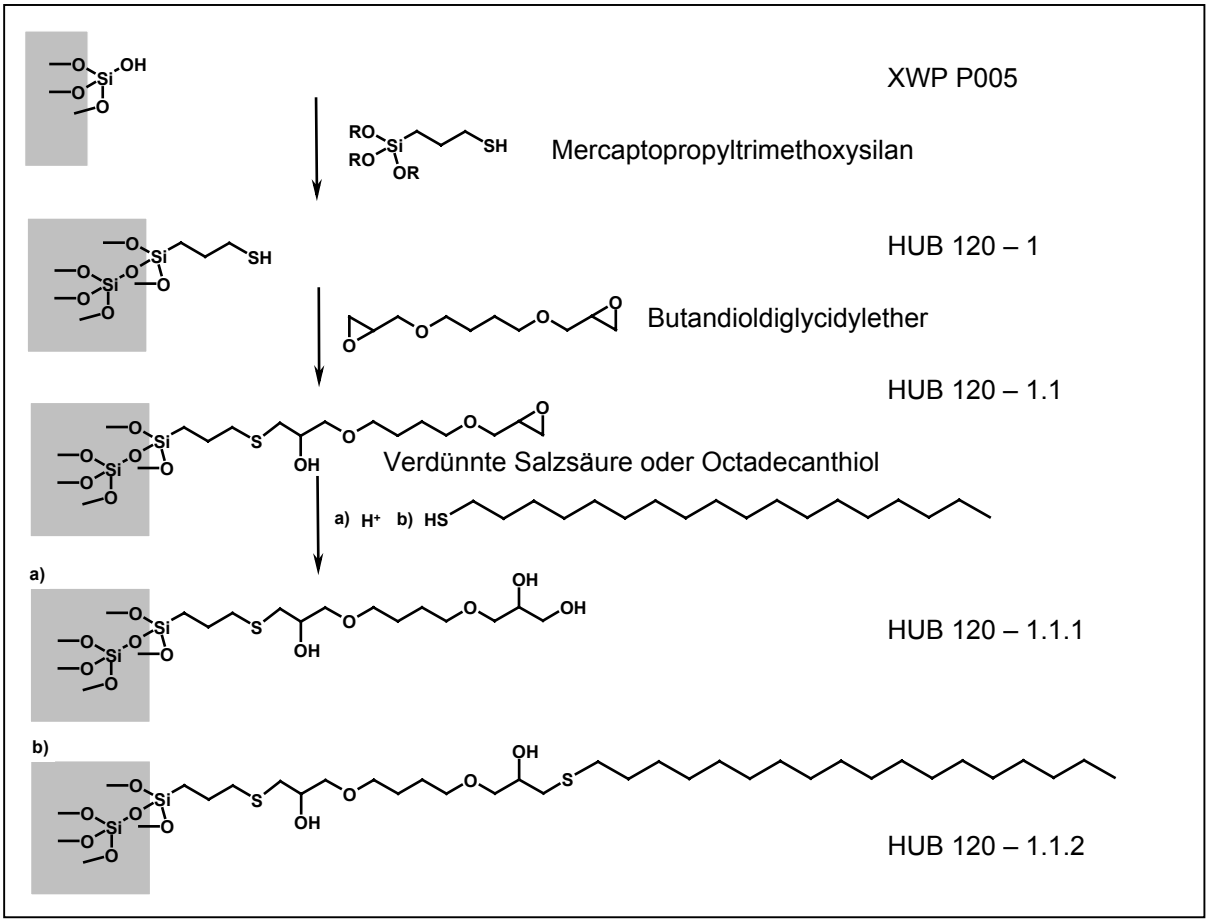
Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden die theoretischen Bodenzahlen über die mittleren Verweilzeiten $\bar{t}$ und die Varianzen σ^2 berechnet, da D_{ax}/uL fast immer größer war als 0,01.

4.2. Experimentelle Ergebnisse

Trägermaterialien und Isothermen

Als Adsorbentien wurden drei verschiedene Modifikationen [Helmholz 03, Cartellieri 00] des Silicagels XWP-P005 [Grace] eingesetzt. In einem ersten Schritt wurde der Träger HUB 120-1 erzeugt, indem das Rohmaterial mit 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan [Fluka] silanisiert wurde. Ein Teil des so behandelten Materials wird mit Wasser und 1,4-Butandioldiglycidylether [Fluka] im Rundkolben eines Rotationsverdampfers [Heidolph] vermischt und 24 Stunden bei einer Temperatur von 45°C rotiert. Aus dieser Zwischenstufe, HUB 120-1.1, entsteht zum einen der Träger HUB 120-1.1.1 durch Überschichten mit 0,05-molarer Salzsäure [Merck] und erneutem Rotieren für 24 Stunden bei 65°C. Zur Herstellung des Trägers HUB 120-

1.1.2 wird HUB 120-1.1 mit Octadecanthiol für drei Tage im Rotationsverdampfer zur Reaktion gebracht. Der Syntheseweg ist in Abbildung 4-1 dargestellt.



Ab. 4-1: Syntheseweg der Träger zur Charakterisierung

Für die Versuche eingesetzt werden die Träger HUB 120-1, HUB 120-1.1.1 und HUB 120-1.1.2, zu deren Charakterisierung Adsorptionsisothermen mit Methylenblau bei Umgebungsdruck aufgenommen wurden [Freundt 03b, S. 43 ff]. Die Isothermen sind in Abbildung 4-2 zusammengefasst. Aus den Isothermen lässt sich ablesen, dass HUB 120-1.1.1 unter Normaldruck nahezu kein Methylenblau adsorbiert. HUB 120-1.1.2 zeigt eine sehr geringe Adsorption, HUB 120-1 eine starke Adsorption. Somit kann HUB 120-1.1.1 eingesetzt werden, um Druckauswirkungen auf die Dispersion innerhalb einer Festbettschüttung zu untersuchen, ohne dass Porendiffusion und Adsorption als überlagernde Effekte auftreten. Der Träger HUB 120-1 wird eingesetzt, um einen kompletten Adsorptionsprozess zu untersuchen.

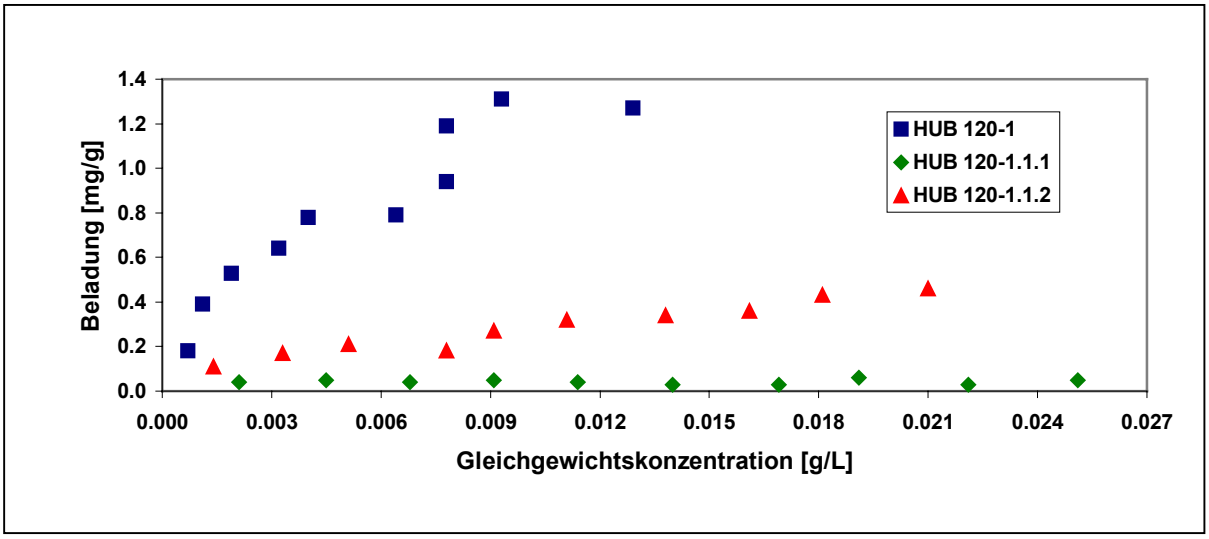


Abb. 4-2: Adsorptionsisothermen der eingesetzten Träger mit Methylenblau

Durchbruchskurven

Die zur Charakterisierung der Anlage aufgenommenen Durchbruchskurven sind in den Abbildungen 4-3 bis 4-6 dargestellt. Alle Kurven wurden jeweils bei Drücken von 0,8 MPa, 20 MPa und 300 MPa bestimmt. Die Ausgangskonzentration an Methylenblau betrug bei allen Versuchen 0,030 g/L, die Austrittskonzentration der Lösung ist in allen Abbildungen auf der Ordinate über dem kumulierten Durchflussvolumen auf der Abszisse aufgetragen.

Die Versuche mit leerer Trennsäule, Abbildung 4-3, zeigen einen steilen Durchbruchsverlauf, der bei 10 mL Durchflussvolumen beginnt. Dieses Volumen entspricht dem Totvolumen der Anlage. 10 mL nach Beginn des Durchbruchs sind 70% der Ausgangskonzentration erreicht, 95% der Ausgangskonzentration werden nach insgesamt 40 mL Durchflussvolumen erreicht. Der Durchbruch verläuft damit unsymmetrisch, eine Druckabhängigkeit des Verlaufes ist nicht zu erkennen.

Abbildung 4-4 zeigt die Durchbruchskurven mit dem Träger HUB 120-1.1.1 in der Trennsäule. Die Durchbrüche beginnen nach 9 mL Durchflussvolumen, was dem Totvolumen der Anlage abzüglich des Volumens der Festbettschüttung entspricht. Die Durchbruchskurven verlaufen sogar steiler als die entsprechenden Versuche ohne Säulenfüllung, 10 mL nach Beginn des Durchbruchs sind 95% der Ausgangskonzentration erreicht. Das Trägermaterial HUB 120-1.1.1 adsorbiert bei keinem der Versuchsdrücke, eine Druckabhängigkeit der Kurvenverläufe ist nicht zu erkennen.

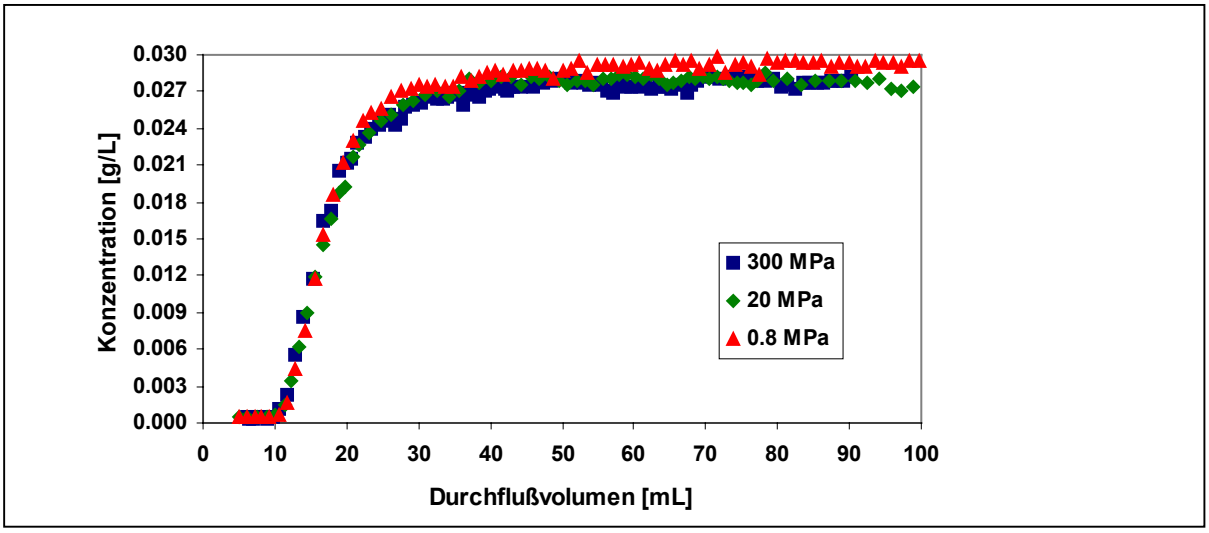


Abb. 4-3: Durchbruchskurven mit leerer Trennsäule

Die Versuche mit HUB 120-1.1.2 als Trägermaterial in der Säule sind in Abbildung 4-5 dargestellt. Der Farbstoff bricht nach 10 mL Durchflussvolumen durch, nach 20 mL werden 80% der Ausgangskonzentration erreicht, nach 30 mL 95%. Der Träger zeigt erwartungsgemäß eine minimale Adsorptionskapazität. Die Durchbrüche verlaufen weniger steil als die mit HUB 120-1.1.1 als Trägermaterial, jedoch immer noch steiler als die Versuche mit leerer Trennsäule. Insbesondere auffällig ist ein Abflachen des Kurvenverlaufes oberhalb von 70% der Farbstoffausgangs-konzentration.

Ein vollständig anderes Bild ergibt sich, wenn als Adsorbens der Träger HUB 120-1 eingesetzt wird, dargestellt in Abbildung 4-6. Bei 0,8 MPa und 20 MPa beginnt der Durchbruch nachdem 80 mL Flüssigkeit die Anlage passiert haben. Diese Verschiebung repräsentiert die Menge des adsorbierten Farbstoffes. Beide Durchbrüche verlaufen annähernd so steil wie die Versuche mit leerer Trennsäule, nach 93 mL (20 MPa) und 98 mL (0,8 MPa) sind 70% der Ausgangskonzentration erreicht. Bei einem Anlagendruck von 300 MPa erfolgt der Durchbruch bereits nach 60 mL. Es folgt ein sehr langsamer Anstieg der Konzentration auf 60% der Ausgangskonzentration 40 mL nach Beginn des Durchbruchs. Oberhalb von 60% der Ausgangskonzentration wird die Steigung der Kurve nochmals kleiner, nach weiteren 40 mL Durchflussvolumen werden 90% der Ausgangskonzentration erreicht.

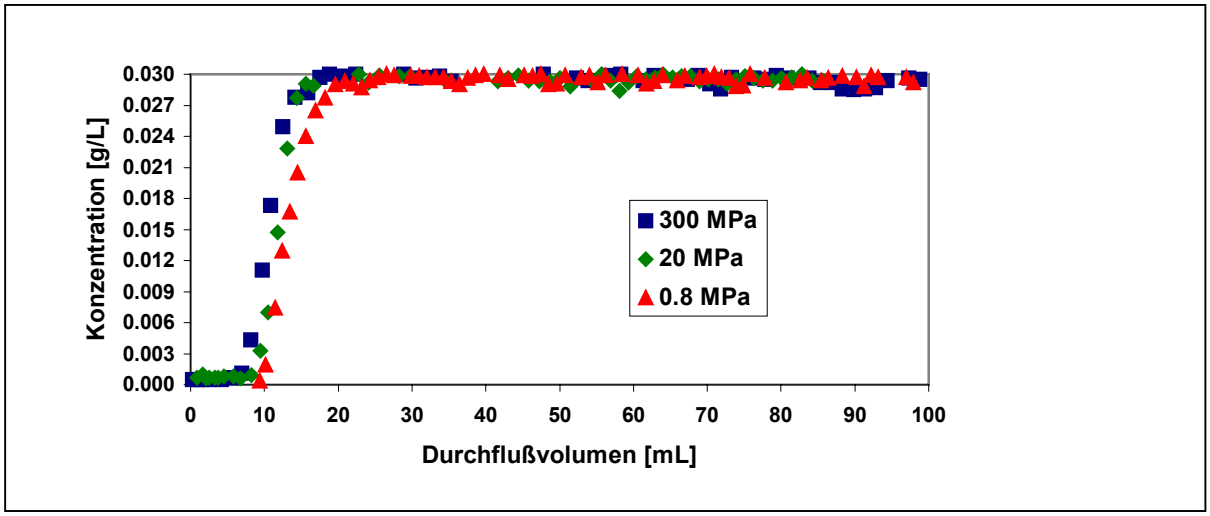


Abb. 4-4: Durchbruchskurven mit HUB 120-1.1.1 als Trägermaterial

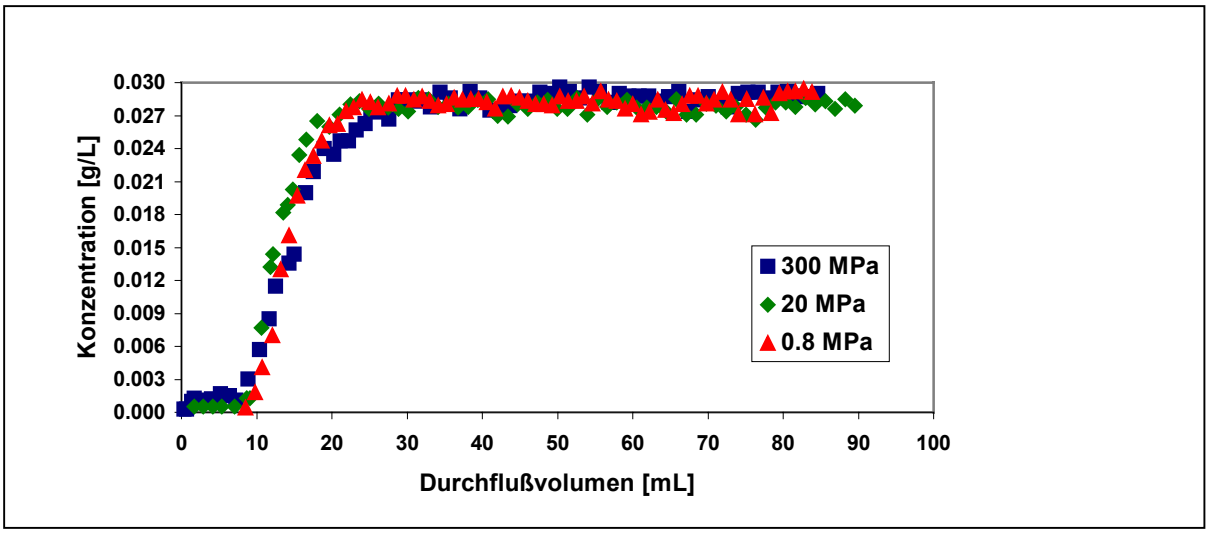


Abb. 4-5: Durchbruchskurven mit HUB 120-1.1.2 als Trägermaterial

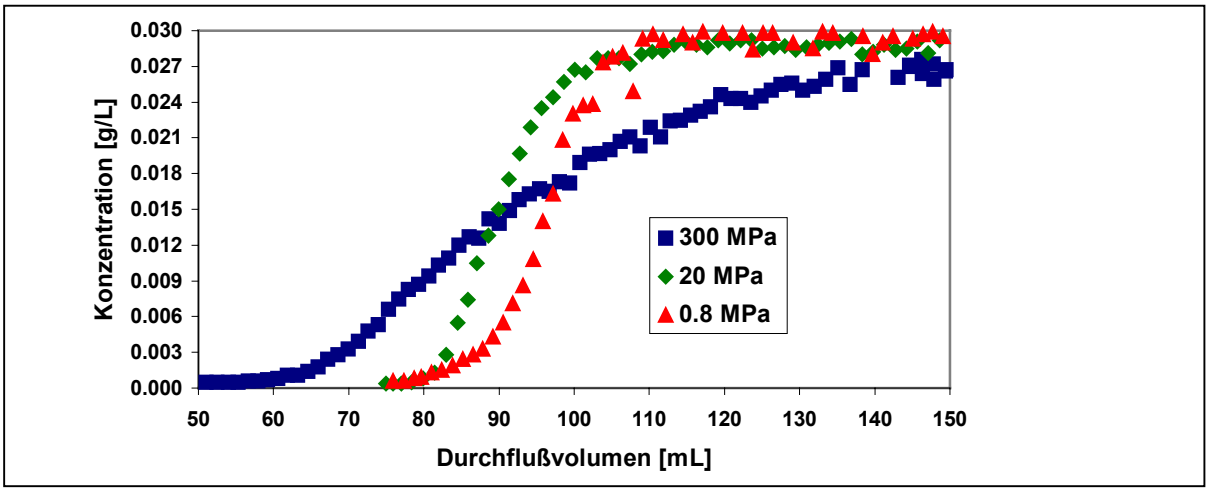


Abb. 4-6: Durchbruchskurven mit HUB 120-1 als Trägermaterial

4.3. Auswertung und Diskussion

Zur Berechnung der mittleren Verweilzeit $\bar{t}$ und den charakteristischen Kennzahlen Varianz σ^2, Bodensteinzahl Bo und der theoretischen Bodenzahl N wurden alle Durchbruchskurven mit der Software Maple [Maple] numerisch differenziert. Das zugehörige Maple-Skript befindet sich im Anhang 8.6. Exemplarisch sind in Abbildungen 4-7 bis 4-9 die Durchbruchskurven und zugehörigen Ableitungen für die leere Trennsäule bei 0,8 MPa und die mit HUB 120-1 als Adsorptiv gefüllte Säule bei Drücken von 0,8 MPa und 300 MPa dargestellt. Das Maximum der Ableitung, welches den Wendepunkt der Durchbruchskurve markiert, liegt bei der leeren Trennsäule bei 50% der Ausgangskonzentration. Die Form der Glockenkurve verdeutlicht jedoch anschaulich den unsymmetrischen Verlauf des Durchbruchs. Noch ausgeprägter ist dieser Effekt bei den Kurven mit HUB 120-1 als Adsorbens, hier liegt das Maximum der Ableitungen bei 35% (0,8 MPa) beziehungsweise 28% (300 MPa) der jeweiligen Methylenblau-Ausgangskonzentration, die Höhe der Ableitungen als Maß für die Steilheit der Durchbrüche und der Kurvenverlauf nach Erreichen des Maximums belegen eindrucksvoll die starken Unsymmetrien der Durchbrüche.

Der unsymmetrische Verlauf des Durchbruchs mit leerer Trennsäule kann mit der laminaren Strömung in der Trennsäule erklärt werden. Bei den Volumenströmen, mit denen die Versuche durchgeführt wurden, ergeben sich Reynolds-Zahlen in der Größenordnung von 10, so dass eine parabelförmige Strömung zu erwarten ist. In der Nähe der Säulenwand, an der die Haftbedingung gilt, steigt die Methylenblaukonzentration viel langsamer an als im Kern der Strömung. Diese Randeffekte führen dazu, dass der Wert der Ausgangskonzentration im Fraktionssammler nur allmählich erreicht wird. Das liegt daran, dass in den Reaktionsgefäßen des Fraktionssammlers immer der gemittelte Wert über den gesamten Querschnitt der Trennsäule eingefangen wird (s.o., ‚mixing-cup method'). Auf die Auswirkungen dieses Messprinzips wird in Kapitel 6 näher eingegangen. Die Unsymmetrien bei Einsatz des Trägers HBU 120-1 beruhen auf Massentransporteffekten, die später näher betrachtet werden.

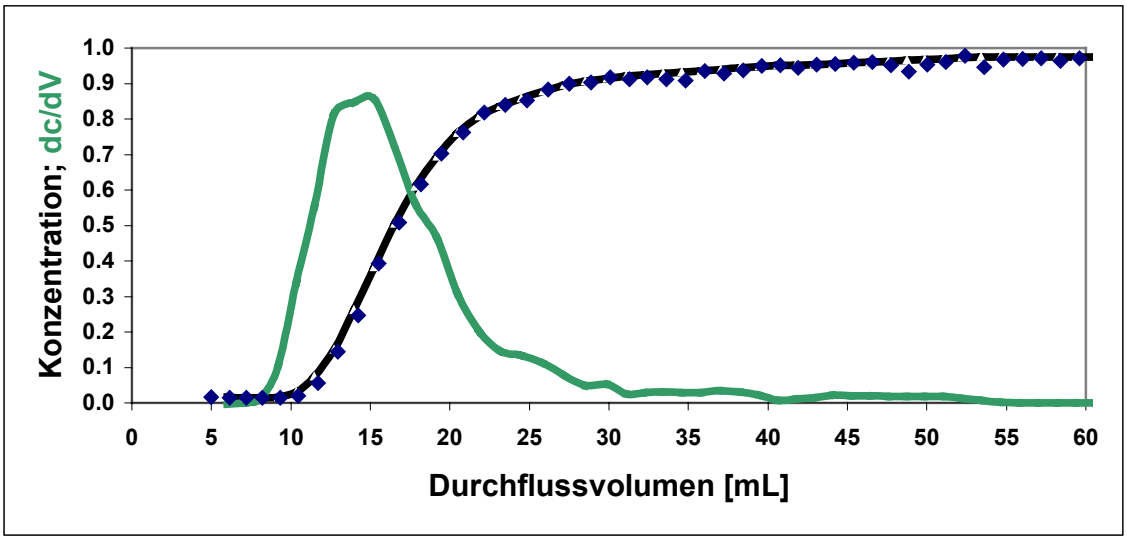


Abb. 4-7: Durchbruch mit leerer Trennsäule bei 0,8 MPa

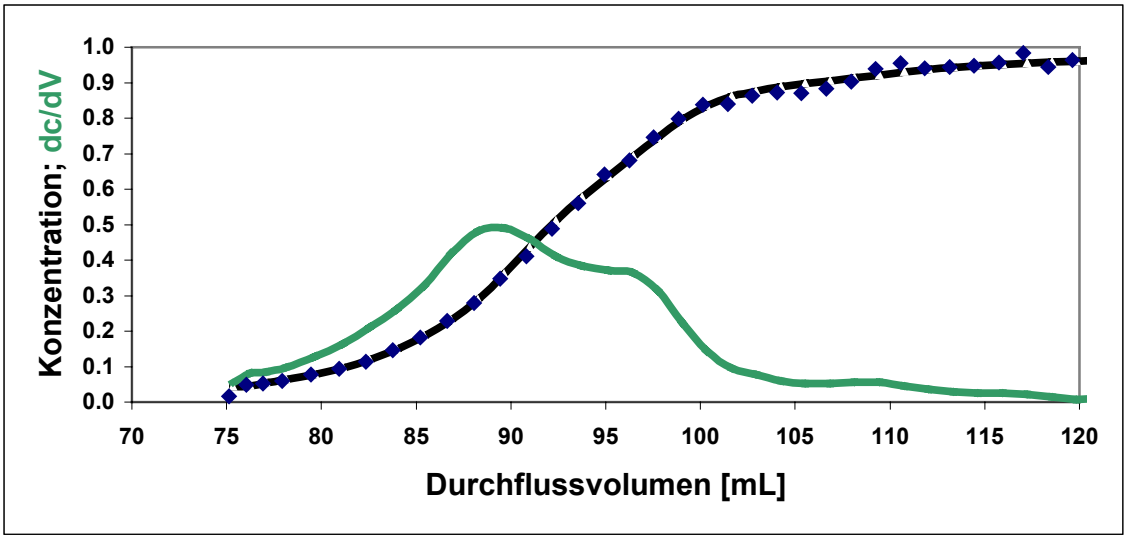


Abb. 4-8: Durchbruch mit HUB 120-1 bei 0,8 MPa

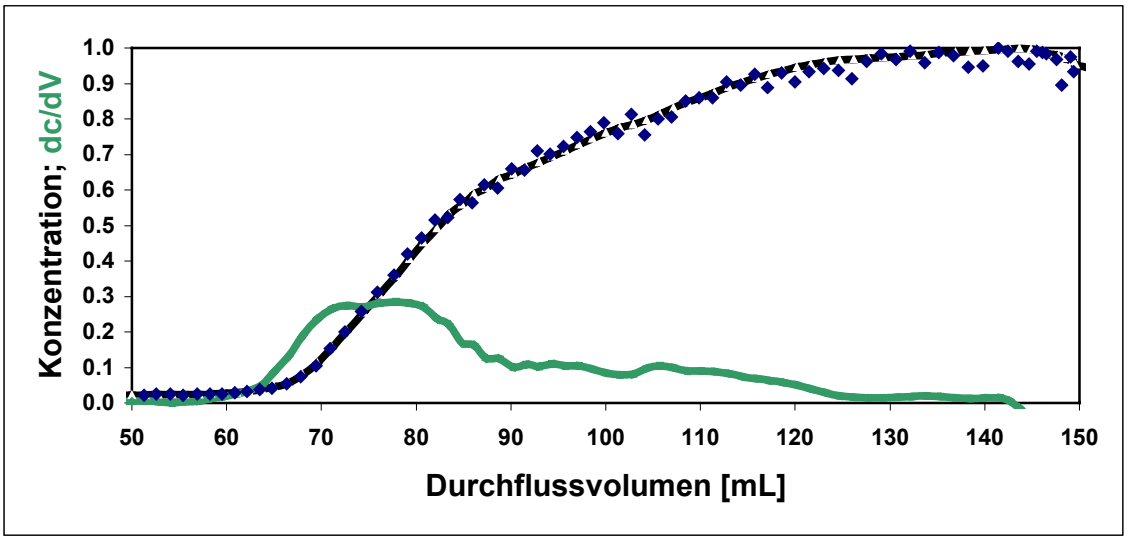


Abb. 4-9: Durchbruch mit HUB 120-1 bei 300 MPa

Tabelle 4-1: Beschreibung der Durchbruchskurven mit charakteristischen Kennzahlen

Säulenfüllung	Druck [MPa]	Mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ [mL]	Varianz σ^2 [mL^2]	Bo	N
leer	0,8	16,51	31,46	16,26	8,666
	20	17,01	35,89	15,06	8,065
	300	16,30	37,43	13,11	7,097
HUB 120-1	0,8	95,33	46,88	384,62	192,308
	20	89,50	54,23	294,12	147,059
	300	89,99	359,10	44,05	22,523
HUB 120-1 (modifizierte Berechnung)	0,8	27,33	46,73	30,96	15,974
	20	21,50	53,89	16,08	8,576
	300	41,99	359,10	8,69	4,909
HUB 120-1.1.1	0,8	12,63	10,30	24,39	12,658
	0,8	14,03	5,34	72,46	36,765
	20	12,17	10,18	28,09	14,493
	20	10,73	6,27	35,71	18,382
	300	9,40	12,82	12,67	6,897
	300	9,44	9,63	17,45	9,251
HUB 120-1.1.2	0,8	12,79	13,91	22,42	11,765
	0,8	14,50	12,05	33,90	17,452
	20	12,68	9,00	34,60	17,857
	20	11,87	11,87	22,68	11,862
	300	15,09	50,27	7,91	4,525
	300	13,88	31,89	10,98	6,039

In Tabelle 4-1 sind die charakteristischen Kennzahlen zusammengefasst, die mittlere Verweilzeit und die Varianz wurden gemäß der Gleichungen 4-6 und 4-7 berechnet. Die Verbindung zu den Durchbruchskurven ist gegeben durch das Dispersionsmodell und seine Lösung für die Randbedingungen eines beidseitig geschlossenes Systems (vgl. Gleichung 4-3). Für die Trägermaterialien HUB 120-1.1.1 und HUB 120-1.1.2 wurden die Versuche jeweils doppelt durchgeführt und ausgewertet. Die Kennzahlen

für die Versuche mit HUB 120-1 wurden auf zwei verschiedene Weisen berechnet. Bei der modifizierten Berechnung wurden die mittleren Verweilzeiten so geändert, als ob der Durchbruch unmittelbar nach dem Totvolumen der Anlage erfolgt wäre. Die mittleren Verweilzeiten der Durchbruchskurven ohne Säulenfüllung zeigen keinerlei Druckabhängigkeit, jedoch ergeben sich mit steigendem Druck geringfügig größere Varianzen, die zu kleineren Bodensteinzahlen und damit auch zu einer kleineren Anzahl der theoretischen Böden führen.

Für die Trägermaterialien HUB 120-1.1.1 und -1.1.2 sind bei den Versuchen mit 0,8 MPa und 20 MPa Anlagendruck keine Tendenzen erkennbar, da systematische Messungenauigkeiten größer sind als die Unterschiede zwischen den bei unterschiedlichen Drücken aufgenommenen Kurven. Signifikant verschieden sind jedoch die kleineren Bodensteinzahlen bei 300 MPa. Hier erkennt man, dass die Unterschiede beim schwach adsorbierenden HUB 120-1.1.2 stärker ausgeprägt sind als beim Träger HUB 120-1.1.1. Beim Träger HUB 120-1 ist eine deutliche Verkleinerung der Bodensteinzahlen mit steigendem Druck auch schon für 20 MPa zu erkennen.

Druckabhängigkeit von Massentransport und Dispersion

Aus den Versuchsreihen mit der leeren Trennsäule und HUB 120-1.1.1 ist zu erkennen, dass in der semikontinuierlichen Hochdruckanlage keine Druckabhängigkeit der Konvektion oder Dispersion existiert. Darüber hinaus kann aus allen Versuchen, mit Ausnahme derer mit dem Träger HUB 120-1, geschlossen werden, dass der Einsatz der Hochdruckmembranpumpe ebenfalls keinen Einfluss auf die Dispersion in der Anlage hat, da sich die Varianzen der Versuchsreihen bei 20 MPa nicht signifikant von denen bei 0,8 MPa und ausgeschalteter Pumpe unterscheiden. Damit ist gezeigt, dass mit der Auslegung der Anlage und dem Einsatz der Spirale zur Kompression der Wertstofflösung hinter der Pumpe der Einfluss von Druckschwankungen und Druckstößen auf die Wertstofflösung und die Vorgänge in der Trennsäule minimiert wurde.
Die höheren Bodensteinzahlen für die Durchbruchskurven mit den Trägern HUB 120-1.1.1 und –1.1.2 im Vergleich zur leeren Säule können damit erklärt werden, dass sich beim Durchströmen der leeren Säule ein ausgeprägteres Parabelprofil ausbilden

kann als bei der gefüllten Säule, die auf beiden Seiten mit porösen Sintermetallscheiben verschlossen ist. Hier nähert sich das Profil durch die Strömungsinhomogenitäten eher einer Pfropfenströmung an. Da nahezu keine Adsorption erfolgt, bewegt sich die Adsorptivfront nahezu ungestört durch die Trennsäule. Die oben beschriebenen Randeffekte bei der Parabelströmung sind geringer und der Durchbruch erfolgt steiler.

Auffällig ist das Verhalten des Trägers HUB 120-1.1.2, für den bei 300 MPa dreimal kleinere Bodensteinzahlen gefunden werden als bei 20 MPa oder 0,8 MPa. Diese Beobachtung lässt sich an der Durchbruchskurve bestätigen, die oberhalb von 70% der Ausgangskonzentration einen weniger steilen Anstieg zeigt und nicht symmetrisch verläuft. Das gleiche Verhalten zeigen, deutlich stärker ausgeprägt, alle Versuche mit HUB 120-1 als Adsorbens, bei dem die Bodensteinzahlen mit steigendem Druck signifikant kleiner werden; es scheint ein typisches Anzeichen für eine Adsorptionsreaktion zu sein. Dass der Träger HUB 120-1 in allen Versuchen die höchsten Bodensteinzahlen aufweist, liegt an den großen mittleren Verweilzeiten. Diese werden jedoch primär durch die Adsorption und nicht durch die Dispersion hervorgerufen. Um eine Vergleichbarkeit der Bodensteinzahlen für alle Versuche zu gewährleisten, wird für die Versuche mit dem Träger HUB 120-1 eine modifizierte Berechnung durchgeführt. Dazu wird der Beginn der Durchbrüche so verschoben, dass er direkt nach dem Anlagentotvolumen abzüglich des Adsorbensvolumens, also nach 9 mL Durchflussvolumen, erfolgt. Mit dieser Berechnung ergeben sich Bodensteinzahlen in der selben Größenordnung wie die der übrigen Versuche. Die berechneten Kennzahlen beschreiben jetzt nur noch die Form und Steilheit des Durchbruches. Anhand der so berechneten Bodensteinzahlen lässt sich eine klare Druckabhängigkeit erkennen: die Bodensteinzahl verdoppelt sich annähernd zwischen 300 MPa und 20 MPa und ein weiteres Mal zwischen 20 MPa und 0,8 MPa. Bei dieser Betrachtungsweise werden allerdings Stofftransportphänomene vernachlässigt, die bei hochporösen Trägermaterialien häufig die Reaktionskinetiken limitieren.

Der Einfluss von Stoffübergangsphänomenen auf die Durchbruchskurve kann mit der dimensionslosen Stanton-Zahl St beschrieben werden, die das Verhältnis des Stoffübergangs zur Konvektion darstellt. Modellierte Durchbruchskurven mit dem Variationsparameter Stanton-Zahl [Niemeyer 90, S. 5268] zeigen mit sinkender St ein Verhalten, wie es die Durchbruchskurven mit dem Adsorbens HUB 120-1 mit

steigendem Druck wiedergeben. Diese Beobachtung deckt sich mit den Beobachtungen aus allen anderen in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen. Die Durchbrüche mit leerer Trennsäule oder dem Träger HUB 120-1.1.1, der nur eine sehr geringe Adsorption zeigt, weisen keine oder eine nur äußerst geringe Abhängigkeit der Bodensteinzahl vom Druck aus. Diese Abhängigkeit ist jedoch bereits beim nur schwach adsorbierenden Träger HUB 120-1.1.2 sowohl am Verlauf der Durchbruchskurve erkennbar als auch aus den Kennzahlen abzulesen.

Damit konnten mit den durchgeführten Versuchen sowohl reine Anlagenkennwerte bestimmt werden, als auch rein experimentell Dispersionseffekte von Stofftransporteffekten getrennt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Anlagenkennwerte und die Dispersion keiner Druckabhängigkeit unterliegen und es durch konstruktive Maßnahmen an der Anlage gelungen ist, Druckstöße auf die Wertstofflösung und die Trennsäule zu minimieren. Darüber hinaus wurde eine Druckabhängigkeit von Stoffübergangsphänomenen gefunden.

5. Experimentelle Ergebnisse der sorptiven Stofftrennung

Nach dem Aufbau und der Charakterisierung der semikontinuierlichen Hochdruck-anlage sowie der Kreislaufanlage zur Aufnahme von Hochdruckisothermen und der Festlegung auf Triton X-100 als Modelladsorptiv für Glycolipide werden nun in Kapitel 5.1 zunächst die verwendeten Trägermaterialien und ihre chemische Modifikation beschrieben. Im Kapitel 5.2 folgt die Charakterisierung der Trägermaterialien bezüglich ihrer Adsorptionseigenschaften von Triton X-100 durch die Aufnahme von Adsorptionskinetiken und Isothermen. Anschließend werden im Kapitel 5.3 die Ergebnisse der Stofftrennungsversuche dargestellt.

5.1. Verwendete Trägermaterialien

Die in dieser Arbeit eingesetzten Trägermaterialien unterscheiden sich zum einen in der Ausgangssubstanz und zum anderen in ihrer chemischen Modifizierung. Für die Träger der Batch-Nummer HSU 125 kam das Silicagel XWP-P005 [Grace] zum Einsatz. Für die Träger HSU 134-1.1.1, HSU 135-1.1.1 und 136-1.1.1 wurden Kieselgele der Firma Daiso [Daiso] verwendet. Die Kenndaten der Kieselgele sind in Tabelle 5-1 zusammengestellt und beruhen auf Herstellerangaben (Daisogele) und Messungen dieser Arbeitsgruppe (XWP).

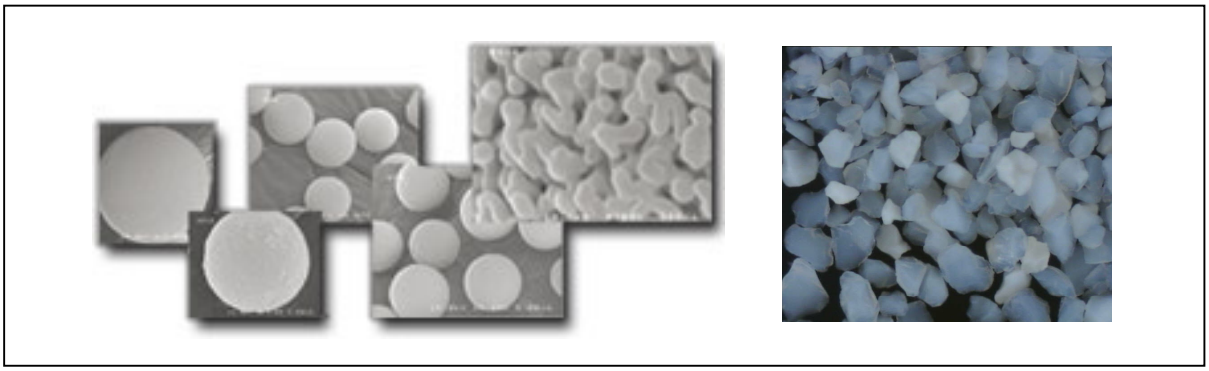


Abb. 5-1: Mikroskopische Aufnahmen der eingesetzten Kieselgele

Tabelle 5-1: Kenndaten der verwendeten Kieselgele

Batch	Kieselgel	Mittlerer Poren-durchmeser [nm]	Porenvolumen [cm^3/g]	Partikel-durchmesser [µm]	Spezifische Oberfläche [m^2/g]
HSU 125	XWP P005	50	1,0 – 1,2	250	76
HSU 134	Daisogel SP-60-20 P	7	0,81	18,4	461
HSU 135	Daisogel SP-200-20 P	23	0,98	18,9	170
HSU 136	Daisogel SP-1000-20 P	109	0,90	21,4	24

In Abbildung 5-1 sind rechts eine lichtmikroskopische Aufnahme des Kieselgels XWP P005 [Thiesen 03, S. 318] und links Aufnahmen von Daisogelen der SP Reihe [www.daiso.co.jp] dargestellt.

Das Silicagel XWP P005 ist ein preiswerter Träger, der sich aber durch gebrochene, unregelmäßige Partikel auszeichnet. Partikel- und Porendurchmesser in Tabelle 5-1 verstehen sich als durchschnittliche Angaben. Im Vergleich dazu sind die Kieselgele der Daiso SP-Reihe um ein vielfaches teurer. Sie bestehen aus sphärischen Partikeln mit nur einer geringen Streuung in Partikel- und Porendurchmessern. Die drei eingesetzten Daisogele zeichnen sich durch unterschiedliche Porendurchmesser und spezifische Oberflächen bei annähernd gleichem Porenvolumen und Partikeldurchmesser aus.

Der Syntheseweg der chemischen Modifikationen ist in Abbildung 5-2 dargestellt. Die drei eingesetzten Daisogele unterscheiden sich nicht in ihrer Modifizierung, sie sind darüber hinaus identisch behandelt wie der Träger HSU 125-1.2.1. Folgende Arbeitsschritte sind zur Darstellung der verwendeten Träger notwendig:

- Zu 100 g Kieselgel werden 500 mL über einem Molekularsieb [Merck] getrockneten Toluols [Merck] und 17,5 mL 3-Mercaptopropyltri-methoxysilan (MPtMS) [Fluka] gegeben, das Gemisch wird in den Kolben eines Rotationsverdampfers [Heidolph] gefüllt und 90 Minuten bei 80°C rotiert.

Anschließend wird das Gemisch mit Aceton [Merck] gewaschen und im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

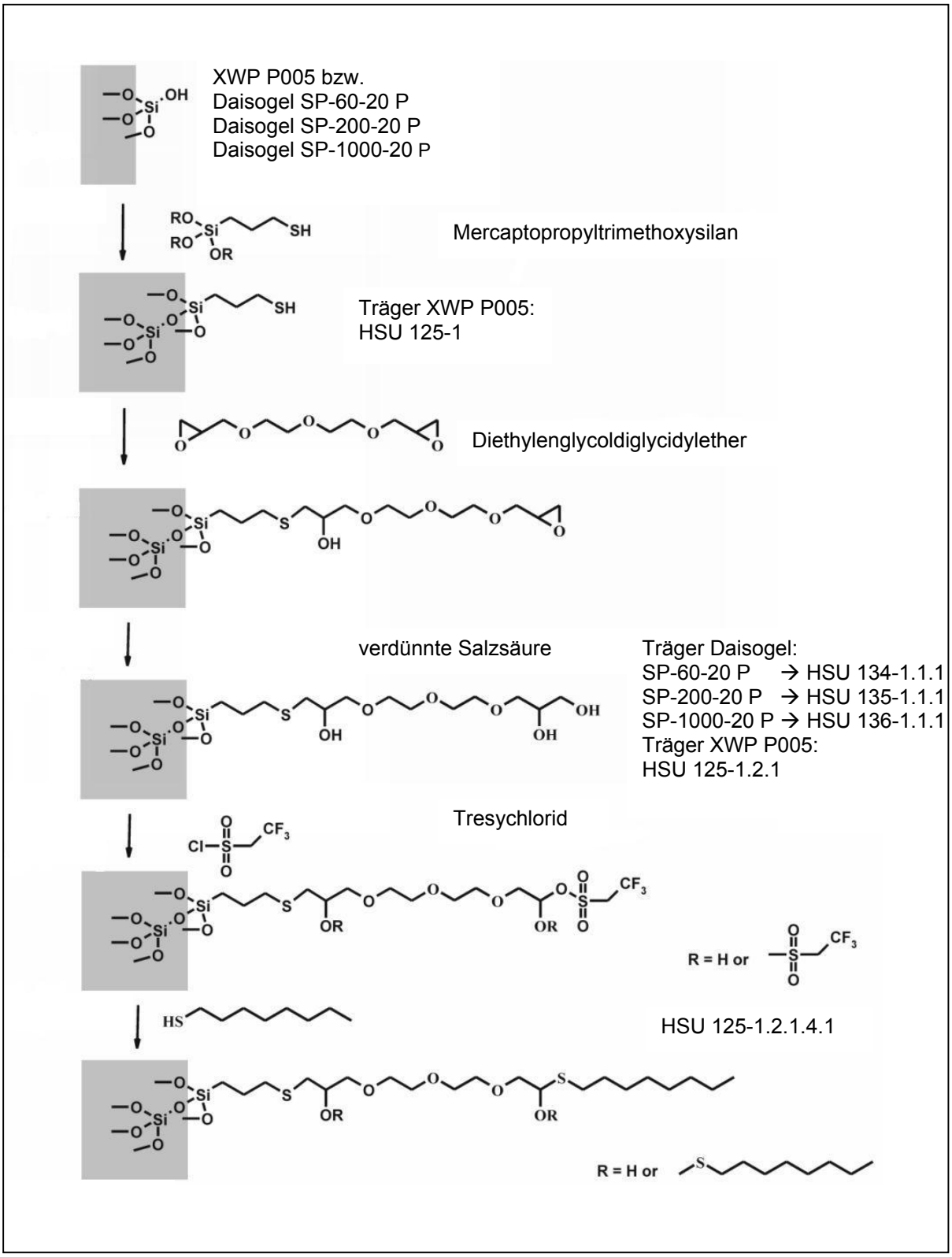


Abb. 5-2: Syntheseweg der eingesetzten Träger

- Von dem entstandenen Träger (HSU XXX-1) werden 40 g mit 200 mL Wasser und 3,8 mL Diethylenglycoldiglycidylether [Fluka] im Rotationsverdampfer bei 45°C für 24 Stunden rotiert und mit 5 L einmolarer NaCl-Lösung und 1 L entionisiertem Wasser gewaschen.
- 20 g der entstandenen Substanz werden im Rotationsverdampfer mit einer 0,05 molaren Salzsäure [Merck] überschichtet, 24 Stunden bei einer Temperatur von 65°C rotiert und anschließend mit Aceton extrahiert und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Beim Produkt handelt es sich um die Träger HSU XXX-1.1.1 oder –1.2.1.
- Der Träger HSU 125-1.2.1.4.1 wird hergestellt, indem 12 g des Trägers HSU 125-1.2.1 mit 180 mL Aceton, 3,9 mL Pyridin und 2,3 mL Tresylchlorid vermischt und 30 Minuten geschüttelt werden. Der Ansatz wird mit einer Glasfritte abgesaugt und in mehreren Schritten mit Salzsäure steigender Konzentration gewaschen. Die Substanz wird mit 200 mL Aceton in einen Rundkolben überführt, mit 15 mL Octanthiol versetzt und bei Raumtemperatur rotiert. Zum Abschluss wird mit 500 mL Aceton gewaschen und das Produkt im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

5.2. Charakterisierung der Träger

Zur Untersuchung der grundsätzlichen Eignung der beschriebenen Trägermaterialien wurden Kinetikuntersuchungen durchgeführt und Adsorptionsisothermen unter Normaldruck aufgenommen [Hoedt 04]. Um die Druckabhängigkeit der Adsorptions-kapazität bestimmen zu können, wurde eine Kreislaufanlage geplant und aufgebaut, mit der für ausgewählte Träger Isothermen bei Drücken von bis zu 300 MPa aufgenommen wurden [Friese 05a, Friese 05b].

Die Untersuchungen bei Normaldruck erfolgen im Batchverfahren. Bei diesem Verfahren wird eine genau definierte Masse Adsorbens in ein Reaktionsgefäß gegeben und mit einem bestimmten Volumen adsorptivhaltiger Lösung bekannter Ausgangskonzentration versetzt.

Die Beladung des Adsorbens wird aus der Konzentration der Adsorptivlösung im Überstand ermittelt:

$$c_0 V_l = c^* V_l + q^* m_s \qquad (5\text{-}1)$$

Auf diese Weise werden zunächst Kinetikuntersuchungen durchgeführt. Dazu werden Versuchsreihen mit gleicher Ausgangskonzentration angesetzt und es wird jeweils zu unterschiedlichen Zeiten der Überstand abgezogen und analysiert. In diesem Fall markiert der mit dem Stern (*) gekennzeichnete Zustand keine Gleichgewichtslage, sondern den Arbeitspunkt. Die resultierenden Beladungs-Zeit-Kurven geben Aufschluss über die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Adsorption, der Zeit bis zur Einstellung und der Lage des Gleichgewichtes.
Zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen werden Kinetikuntersuchungen mit jeweils verschiedenen Ausgangskonzentrationen durchgeführt. Die in einer Beladungs-Zeit-Kurve gefundene Gleichgewichtsbeladung und die zugehörige Konzentration im Überstand der Lösung ergeben einen Punkt der Isothermen.

Die Hochdruckuntersuchungen erfolgen im Kreislaufverfahren. Gerätebedingt ist eine Untersuchung der Kinetik unter Hochdruck jedoch nicht möglich. Zur Aufnahme der Isothermen wird eine Trennsäule mit einer definierten Masse Adsorbens befüllt und in einem geschlossenen Kreislauf die adsorptivhaltige Lösung bekannter Ausgangskonzentration durch die Säule geleitet. Nach einer Zeit, nach der aufgrund der Kinetikuntersuchungen bei Normaldruck mit Sicherheit davon ausgegangen werden kann, dass sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wird aus dem Kreislauf eine Probe gezogen und die Konzentration gemessen. In der vorliegenden Arbeit hat sich ein Massenverhältnis von Adsorbens zu adsorptivhaltiger Lösung von 1 zu 100 bis 1 zu 200 als sinnvoll herausgestellt. Bei einer Dichte der eingesetzten Träger von ca. 2 g/cm^3 bedeutet die Vernachlässigung des Trägervolumens bei der Auswertung einen Fehler von unter 0,5%. Das Trägervolumen wird daher vernachlässigt und die Auswertung erfolgt gemäß Gleichung 5-X.

5.2.1. Träger mit unterschiedlich modifizierter Oberfläche

Die hier beschriebenen Träger basieren auf dem Silicagel XWP P005 der Firma Grace. Beim Träger HSU 125-1 handelt es sich lediglich um eine Vorstufe der

letztendlich eingesetzten Träger, die aber ebenfalls untersucht wird, um die Auswirkungen der chemischen Oberflächenmodifikationen zu erfassen.

Zur Charakterisierung der Adsorbentien wurden Kinetikuntersuchungen mit einer Ausgangskonzentration an Triton X-100 von 0,10 g/L und 0,32 g/L im Batchverfahren durchgeführt [Hoedt 04, S. 49 ff]. In 1,5 mL Reaktionsgefäße werden dazu jeweils ca. 15 mg Träger eingewogen. Zum Träger wurde die 100fache Masse an Triton X-100 Lösung zupipettiert. Die Dichte der Lösung wurde dabei mit 1,00 g/L angenommen, so dass zu 15 mg Träger genau 1500 µL Lösung pipettiert werden. Die Proben werden verschlossen, in ein Schüttelwasserbad [GFL] überführt und bei 30°C mit einer Frequenz von 2,5 Hz geschüttelt. Die Konzentrationen des Überstandes werden nach 1, 3, 5, 10, 15 min und danach alle 15 min bis zu einer Zeit von 4 Stunden ermittelt. In Abbildung 5-3 sind exemplarisch die Konzentrations-Zeit-Verläufe für das Trägermaterial HSU 125-1.2.1.4.1 wiedergegeben. Solche Messdaten liegen allen dargestellten Adsorptionskinetiken zu Grunde.

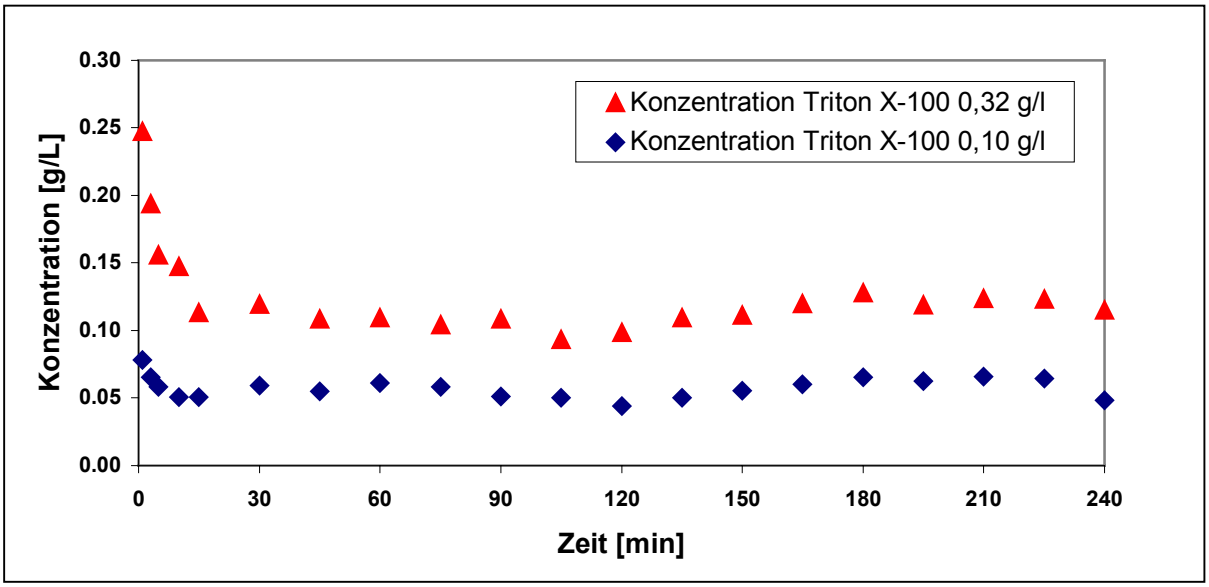


Abb. 5-3: Konzentrations-Zeit-Verläufe für den Träger HSU 125-1.2.1.4.1

Abbildung 5-4 zeigt die Adsorptionskinetiken für die Träger HSU 125-1, -1.2.1 und -1.2.1.4.1 für eine Triton X-100 Ausgangskonzentration von 0,32 g/L bzw. 0,36 g/L für HSU 125-1.2.1. Es ist zu erkennen, dass sich die drei Adsorptive unterschiedlich verhalten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die chemischen Oberflächenmodifikationen wirksam sind und das Adsorptionsverhalten der Träger

bestimmen. HSU 125-1 zeigt die größte Adsorptionskapazität, was aufgrund der hydrophoben Oberfläche, die gute Wechselwirkungen mit dem lipophilen Molekülteil des Tensids ermöglicht, zu erwarten war. Die Adsorptionskapazität von HSU 125-1.2.1.4.1 ist dagegen um etwa ein Viertel geringer. Beide Träger zeigen einen Anstieg der Beladung bis zu einer Reaktionszeit von 30 Minuten, danach erfolgt keine weitere Änderung. Der dritte Messwert für den Träger HSU 125-1 bei 5 Minuten Reaktionszeit wird als Messfehler betrachtet. Der hydrophile Träger HSU 125-1.2.1 zeigt unter Normaldruck nahezu keinerlei Adsorption, eine Aussage zur Kinetik ist daher nicht möglich.

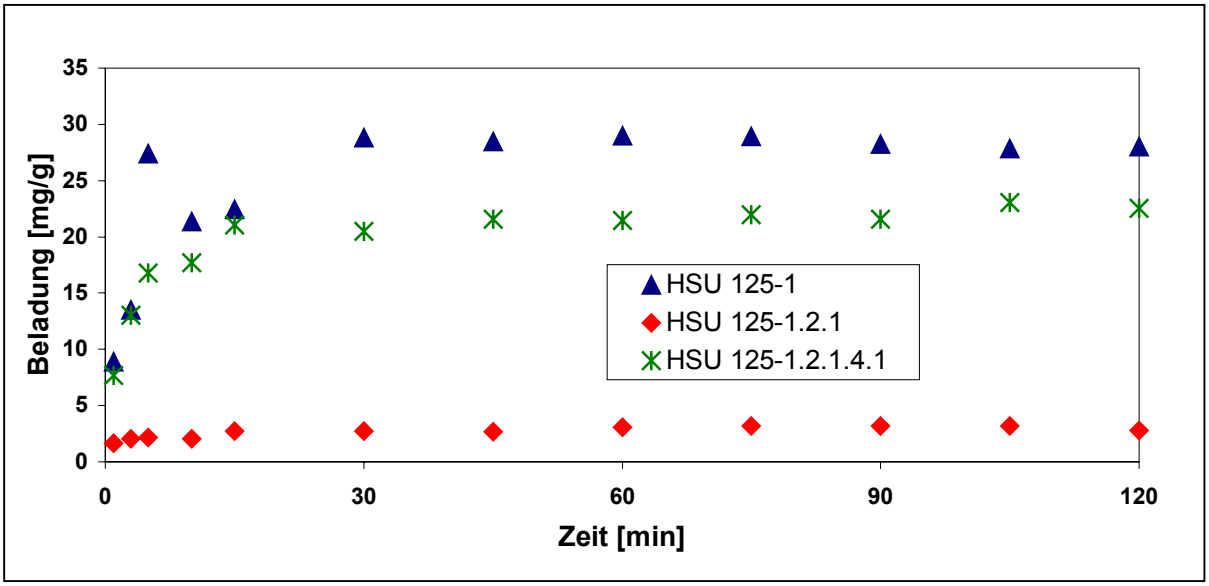


Abb. 5-4: Adsorptionskinetiken der Träger HSU 125-1, -1.2.1, -1.2.1.4.1

Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass zur Gleichgewichtseinstellung im vorliegenden System eine Reaktionszeit von 60 Minuten ausreichend ist. Zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen wurde unter Normaldruck eine Reaktionszeit von 120 Minuten im Schüttelwasserbad festgelegt [Hoedt 04, S. 59], für die Hochdruckversuche in der Kreislaufanlage wurde die Reaktionszeit aufgrund des experimentellen Aufwands auf 60 Minuten verkürzt [Friese 05b, S. 73].

Die aus den Kinetiken resultierenden Adsorptionsisothermen für die drei untersuchten Adsorbentien sind für einen Konzentrationsbereich bis zu 0,7 g/L in Abbildung 5-5 aufgetragen. Die Isothermen spiegeln die bereits an den Kinetiken

gemachten Beobachtungen gut wieder. Der Träger HSU 125-1.2.1 zeigt bei Umgebungsdruck nahezu keine Adsorption. Die im Diagramm dargestellten negativen Beladungen liegen innerhalb der systematischen Auswerteungenauigkeiten. Im Gegensatz dazu zeigen sowohl HSU 125-1.2.1.4.1 als auch HSU 125-1 eine hohe Adsorptionskapazität. Keiner der beiden Träger erreicht unter den experimentellen Bedingungen die Sättigung. Die Isotherme von HSU 125-1 ist nahezu linear und extrem steil. Die maximal erreichte Beladung beträgt 55 mg Triton X-100 pro Gramm Adsorbens. Auch die Isotherme des Trägers HSU 125-1.2.1.4.1 ist steil und verläuft linear. Es wird eine maximale Beladung von 40 mg/g erreicht. Der letzte Messwert wird als ‚Ausreißer' betrachtet und nicht weiter beachtet. Signifikant und in weiteren Versuchen reproduzierbar ist jedoch, dass die Isothermen nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems verlaufen. Dieser Effekt lässt sich mit dem Isothermenmodell von Temkin erklären und wird in Kapitel 6 näher betrachtet.

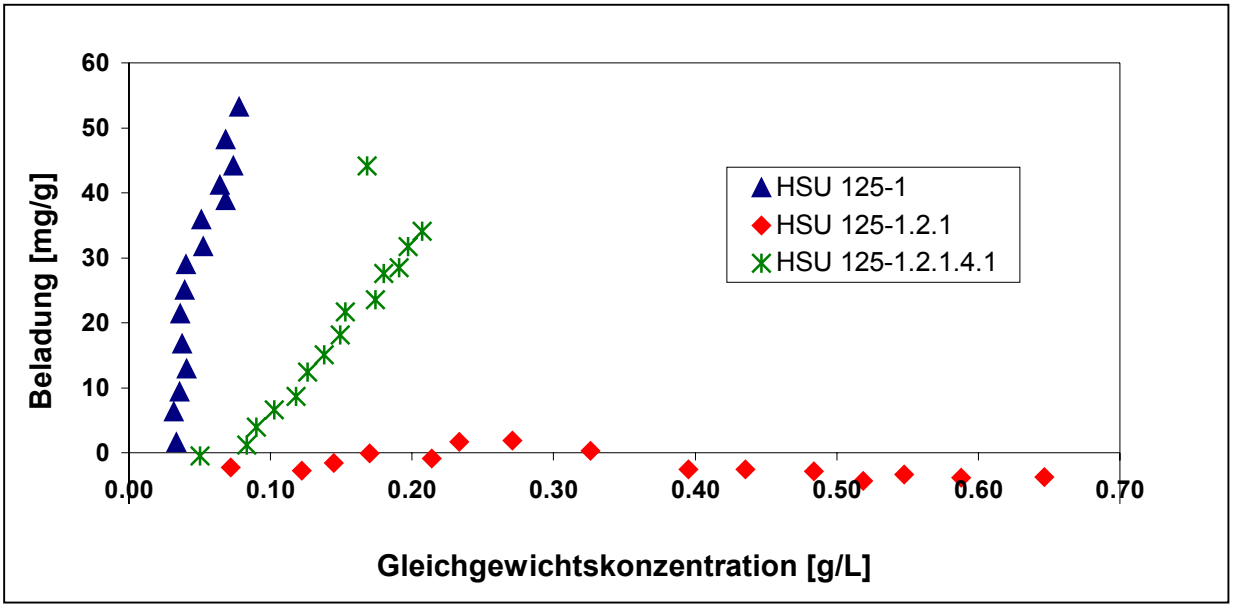


Abb. 5-5: Adsorptionsisothermen der Träger HSU 125-1, -1.2.1, -1.2.1.4.1

5.2.2. Träger mit unterschiedlicher Silikatstruktur

Zur Untersuchung des Einflusses der Struktur der Trägermatrix, das sind Partikelform und Größe, die Porengröße und die spezifische Oberfläche, wurden drei verschiedene Daisogele (vgl. Tabelle 5-1) eingesetzt und mit dem Silicagel XWP P005 verglichen. Erste Versuche zur Druckabhängigkeit der Adsorption [Wilde 04, S.

39] und zur Desorption [Petau 04, S. 62] haben ein vielversprechendes Verhalten des Trägers HSU 125-1.2.1 gezeigt, so dass zur weiteren Untersuchung die Oberflächen der Daisogele äquivalent modifiziert wurden. Die aufgenommenen Isothermen sind in Abbildung 5-6 dargestellt. Da bei zwei der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Isothermen keine Sättigung erreicht wurde und die Analyse von Tensidkonzentrationen oberhalb von 0,7 g/L mit dem verwendeten Verfahren schwierig ist, wurde für die weiteren Untersuchungen ein Massenverhältnis von Träger zu Adsorptivlösung von 1 zu 200 gewählt. Dazu wurden 2-mL-Reaktions-gefäße gewählt, auf 10 mg Träger kommen 2000 µL Lösung. Die zu den Beladungen gehörenden Gleichgewichtskonzentrationen dürfen somit nicht direkt mit den Ergebnissen aus den vorherigen Versuchen verglichen werden.

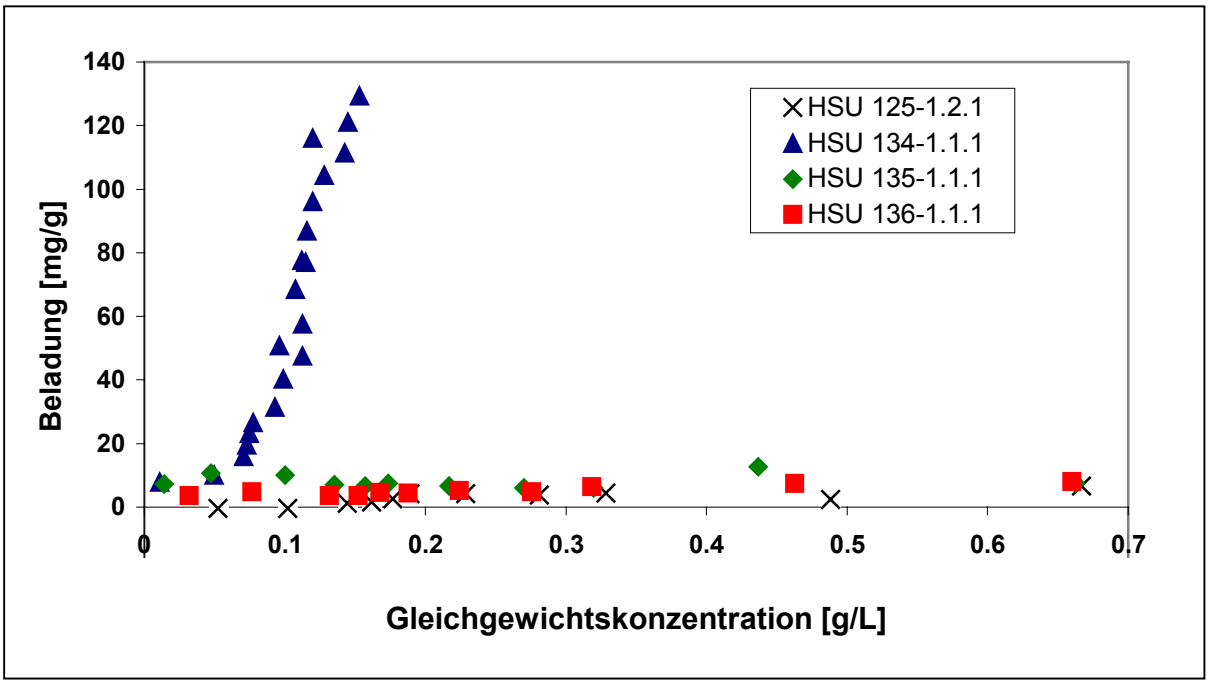


Abb. 5-6: Adsorptionsisothermen mit Trägern der Daisogel SP Reihe

Als Referenz wurde noch einmal eine Adsorptionsisotherme mit dem Träger HSU 125-1.2.1 aufgenommen, allerdings unter den gleichen Bedingungen wie bei den Trägern HSU 134-1.1.1, HSU 135-1.1.1 und HSU 136-1.1.1. Die Werte sind in Abbildung 5-6 als schwarze Kreuze dargestellt. Die Träger 135- und 136-1.1.1 verhalten sich, wie es aufgrund ihrer Oberflächenmodifikation zu erwarten war: sie adsorbieren nahezu kein Tensid unter Normaldruck. Überraschend ist das Verhalten des Trägers HSU 134-1.1.1, der die bisher größte Adsorptionskapazität zeigt. Diese

ist sicherlich nicht alleine durch die sehr große spezifische Oberfläche des Trägers von 461 m^2/g erklärbar, da die beiden anderen Daisogele mit Oberflächen von 24 m^2/g bzw. 170 m^2/g keinerlei Unterschied zeigen. Hier sind sehr wahrscheinlich die sehr kleinen Poren ausschlaggebend, die mit einem mittleren Durchmesser von 7 nm die gleiche Größenordnung haben, wie die Triton X-100 Moleküle mit einer Länge von 5 nm. So können völlig andere Wechselwirkungen entstehen als bei den anderen Trägern. Der Adsorptionsmechanismus ist in diesem Fall ein völlig anderer. Auffällig ist jedoch, dass auch bei dem Träger HSU 134-1.1.1 die Isotherme nicht durch den Koordinatenursprung geht. Die beiden ersten Messpunkte können im Rahmen der Messgenauigkeit eine Beladung von null bedeuten. Die Isotherme würde dann die Abszisse bei einer Gleichgewichtskonzentration von etwa 0,06 g/L Tensid schneiden, also an der gleichen Stelle, an der die Isothermen der Träger HSU 125-1 und HSU 125-1.2.1.4.1 die Abszisse schneiden.

Adsorptionsisothermen unter Hochdruck

Zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen unter Hochdruck wird die in Kapitel 3 beschriebene Kreislaufanlage eingesetzt [Friese 05b, S. 85ff]. Beim Betrieb der Anlage wird ein Verhältnis von Adsorbens zu Adsorptivlösung von 1 zu 200 verwendet, so dass die resultierenden Isothermen mit den Umgebungsdruck-isothermen der entsprechenden Träger verglichen werden können.
Hochdruckisothermen wurden aufgenommen für die Träger HSU 135-1.1.1 und 136-1.1.1, jeweils bei Drücken von 100 MPa, 200 MPa und 300 MPa. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5-7 und 5-8 aufgetragen. In beiden Abbildungen ist die bei Umgebungsdruck aufgenommene Isotherme des selben Trägers in schwarzen Sternen als Vergleich dargestellt. Beide Trägermaterialien weisen eine ausgesprochen starke Druckabhängigkeit ihrer Adsorptionskapazität auf. Große Unterschiede in der Beladung ergeben sich bei beiden Trägern zwischen Umgebungsdruck und 100 MPa und noch einmal zwischen 100 MPa und 200 MPa. Durch eine weitere Erhöhung des Druckes auf 300 MPa kann noch eine weitere Vergrößerung der Adsorptionskapazität erreicht werden, während sich die Kapazität von 100 MPa auf 200 MPa jedoch annähernd verdoppelt, bewirkt die Druckerhöhung auf 300 MPa nur einen Zugewinn von etwa 10%. Neben der Adsorptionskapazität ändert sich mit steigendem Druck, insbesondere beim Träger 135-1.1.1, auch die

Form der Isothermen, sie werden mit höherem Druck steiler, also vorteilhafter, und laufen früher in ein Plateau ein. Die Isothermen beider Träger verlaufen ähnlich. Beide Träger erreichen sehr ähnliche maximale Beladungen. Dieses Ergebnis ist überraschend, da HSU 135-1.1.1 eine um das siebenfach größere spezifische Oberfläche hat als HSU 136-1.1.1. Alle aufgenommenen Isothermen zeichnen sich wieder dadurch aus, dass sie nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems verlaufen.

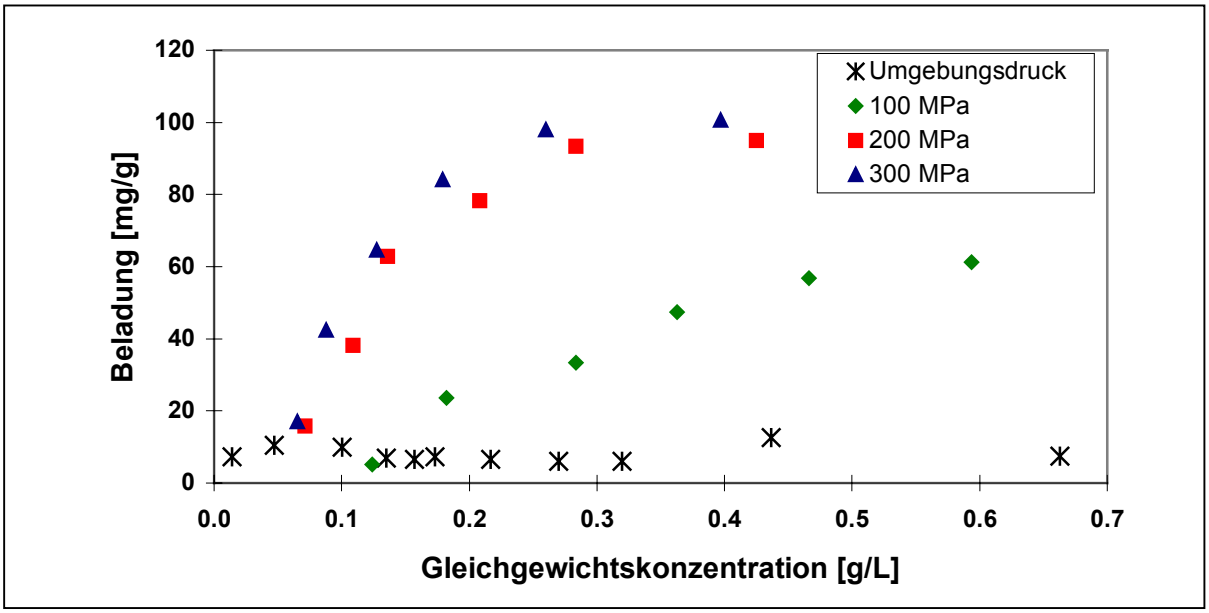


Abb. 5-7: Hochdruckisothermen des Trägers HSU 135-1.1.1

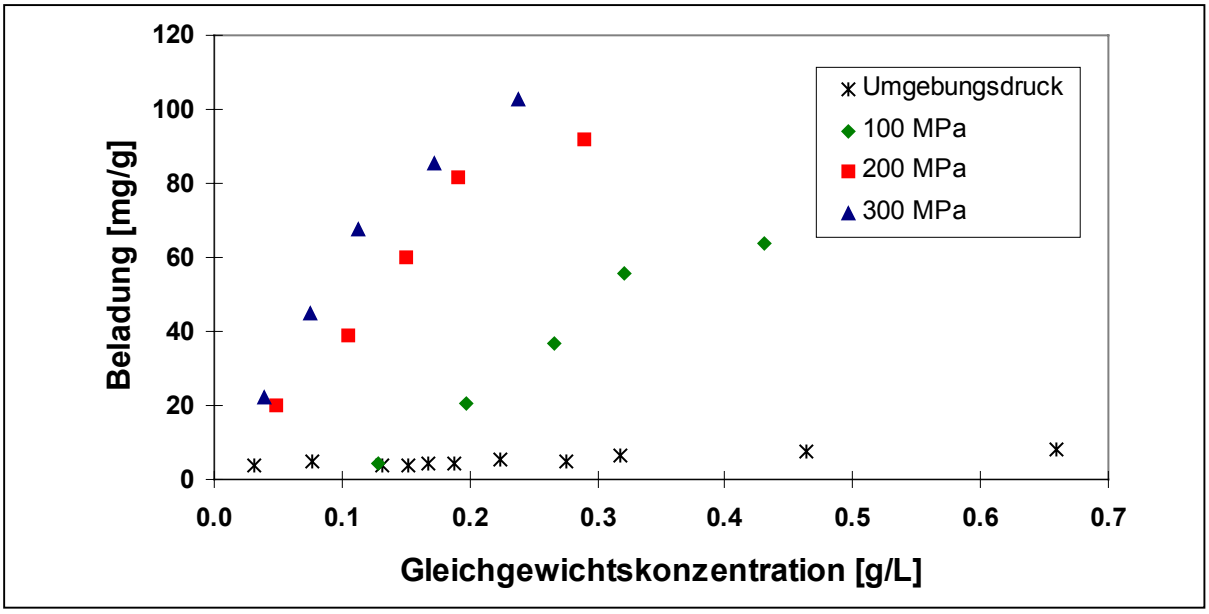


Abb. 5-8: Hochdruckisothermen des Trägers HSU 136-1.1.1

Bei der Probennahme aus dem Kreislauf entspannt sich das Fluid und der Anlagendruck sinkt. Aufgrund der zwar geringen, aber dennoch vorhandenen Kompressibilität des Wassers fällt der Druck beim Entnehmen einer 1,5 mL-Probe nicht auf Umgebungsdruck, sondern vom Betriebsdruck 300 MPa auf 210 MPa, von 200 MPa auf 120 MPa und von 100 MPa auf 50 MPa. Durch diesen Effekt ergibt sich die Möglichkeit, das Verhalten der Träger bei Druckerniedrigung nach der Gleichgewichtseinstellung zu untersuchen. Die Abbildungen 5-9 bis 5-11 zeigen die Ergebnisse für den Träger HSU 135-1.1.1., Untersuchungen mit dem Träger HSU 136-1.1.1 lieferten annähernd identische Ergebnisse, die deswegen hier nicht dargestellt werden. Ein direkter Vergleich der Isothermen ähnlichen Drucks mit den durch die Entspannung erzeugten Messwerte ist jedoch nicht sinnvoll, da durch die Probennahme das Verhältnis von Adsorptivlösung zu Adsorbens verändert wird und sich andere Gleichgewichtslagen ergeben.
Aus den Abbildungen 5-9 bis 5-11 ist zu erkennen, dass die druckinduzierte Änderung der Adsorptionskapazität der Träger reversibel ist. Die nach der Entspannung aufgenommenen Isothermen zeigen ein ähnliches Verhalten wie die in Abbildung 5-7 dargestellten, sie verlaufen bei höherem Druck steiler und die maximale Beladung steigt ebenfalls mit dem Druck. Auch die geringer werdende Druckabhängigkeit der Kapazität oberhalb von 300 MPa ist zu erkennen, die größte Stoffmenge wird zwischen 200 MPa und 120 MPa desorbiert.

Damit kann geschlossen werden, dass mit einer weiteren Steigerung des Druckes keine deutliche Steigerung der Adsorptionskapazität mehr erreicht werden kann. Die Druckabhängigkeit der Kapazität verläuft nicht linear mit dem Druck, sondern hat ein Maximum, welches für das verwendete System bei etwa 200 MPa liegt. Für die weiteren Untersuchungen wird daher erwartet, dass sich ein zur Optimierung des Stofftrennungszyklusses und insbesondere der Desorption ein optimaler Adsorptionsdruck finden lässt.

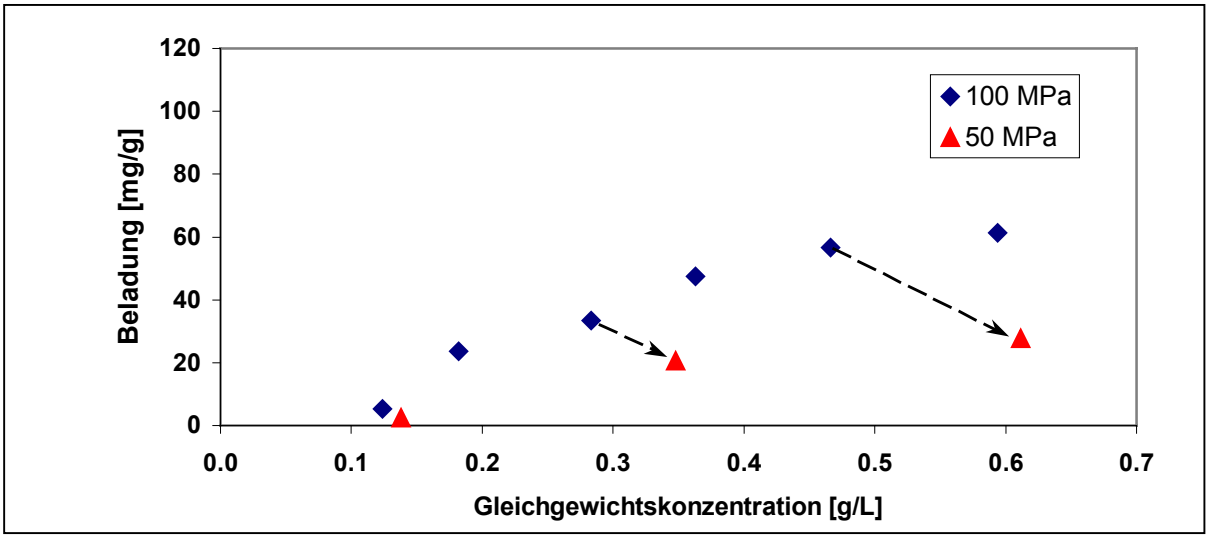


Abb. 5-9: Desorption bei Entspannung von 100 auf 50 MPa, HSU 135-1.1.1

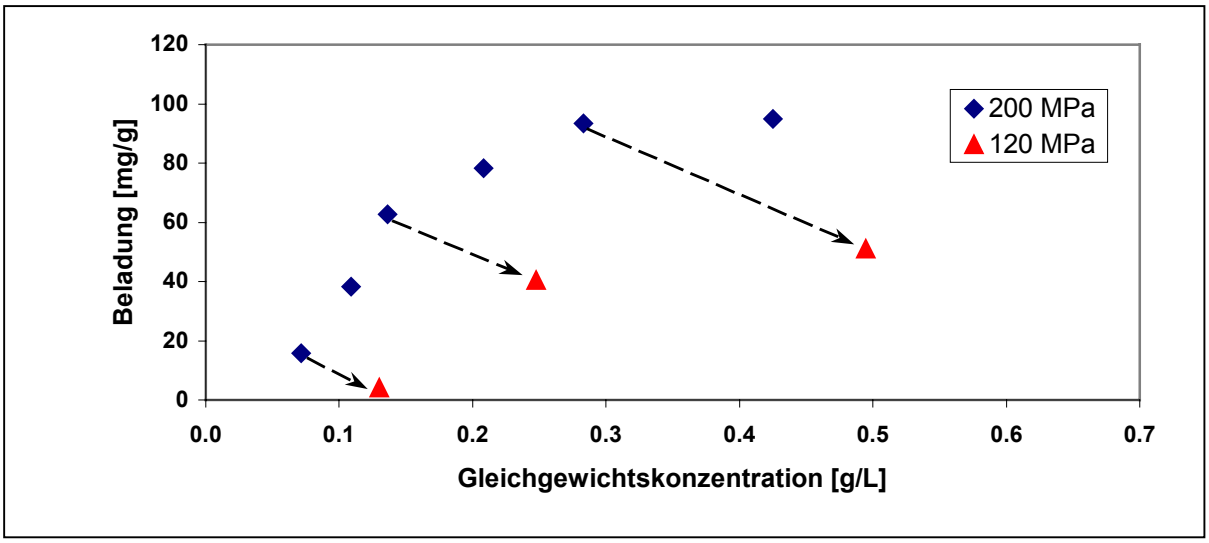


Abb. 5-10: Desorption bei Entspannung von 200 auf 120 MPa, HSU 135-1.1.1

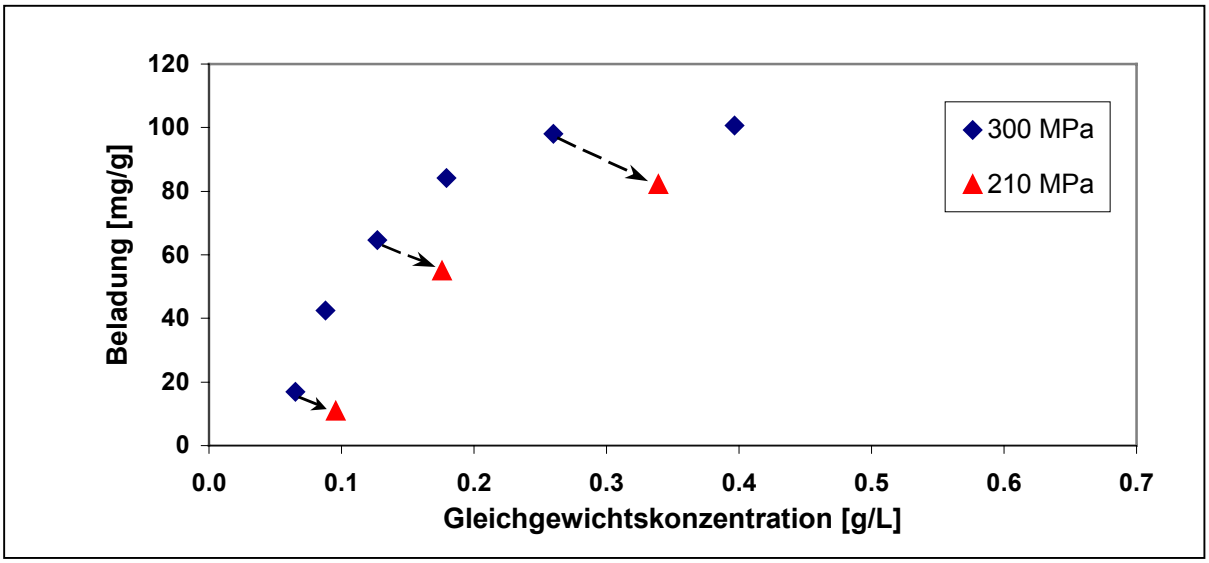


Abb. 5-11: Desorption bei Entspannung von 300 auf 210 MPa, HSU 135-1.1.1

5.3. Ergebnisse der Stofftrennung

Zur Steuerung der sorptiven Stofftrennung durch den Trennparameter Druck werden in der semikontinuierlichen Hochdruckanlage zur dynamischen Charakterisierung zunächst Durchbruchskurven mit verschiedenen Trägermaterialien bei unterschiedlichen Drücken aufgenommen. Ausgehend von Ergebnissen der Durchbruchskurven und den Isothermen werden vollständige Stofftrennungszyklen ermittelt. Die Versuchsparameter werden optimiert, um eine möglichst große Aufkonzentrierung der Adsorptivlösung im Desorptionsschritt zu erreichen. Es kamen sowohl die unterschiedlich modifizierten Adsorbentien als auch die auf unterschiedlicher Silikatstruktur basierenden Adsorbentien zum Einsatz.

5.3.1. Durchbruchskurven

In Abbildung 5-12 sind die mit den Trägern HSU 125-1, -1.2.1 und -1.2.1.4.1 aufgenommenen Durchbruchskurven bei Drücken zwischen 0,8 MPa und 250 MPa dargestellt [Wilde 04, S. 39].

Der Träger HSU 125-1 zeigt, wie aus den Isothermen zu erwarten war, die höchste Adsorptionskapazität, allerdings ohne Druckabhängigkeit. Beim Adsorbens HSU 125-1.2.1.4.1 ist eine Druckabhängigkeit zu erkennen, allerdings in der Richtung, dass es bei niedrigem Druck stärker adsorbiert als bei hohem Druck. Die ausgeprägten Schwankungen im Durchbruch der bei 0,8 MPa aufgenommenen Kurve sind auf Probleme mit der Volumenstromregelung zurückzuführen [Wilde 04, S. 32], aufgrund technischer Probleme konnte der Volumenstrom nicht konstant gehalten werden. Die größte Druckabhängigkeit des Durchbruchsverhaltens, gekoppelt mit der kleinsten Adsorptionskapazität, zeigt der Träger HSU 125-1.2.1. Die niedrige Kapazität bei Normaldruck konnte bereits anhand der Isothermen erwartet werden. Da der Träger die gleichen Oberflächenmodifikationen aufweist wie die Daisogele HSU 134-, 135- und 136-1.1.1, wurde mit steigendem Druck eine Verschiebung der Durchbruchskurven zu einem höheren Durchflussvolumen hin erwartet. Dieses Verhalten wurde bei den dynamischen Untersuchungen voll bestätigt.

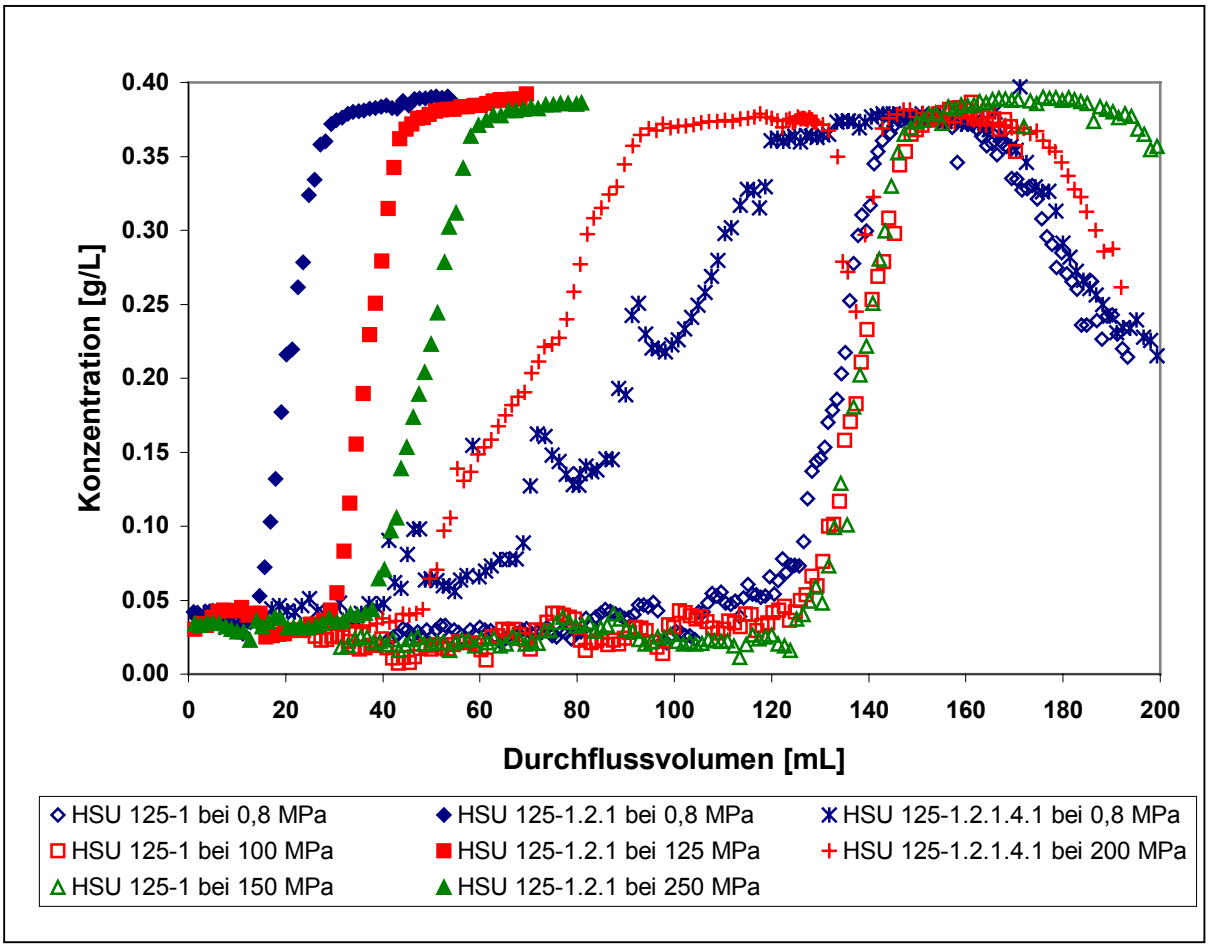


Abb. 5-12: Durchbruchskurven mit Trägern der HSU 125-Reihe

Aufgrund dieser Ergebnisse ist der Träger HSU 125-1 als Adsorbens für die Hochdruckaffinitätstrennung ungeeignet. Der Träger HSU 125-1.2.1.4.1 zeigt ein interessantes Verhalten, allerdings konnten bei den späteren Versuchen zur Aufnahme kompletter Zyklen keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Es wird vermutet, dass das Material alterungsanfällig ist und zeitlich überlagert war. Es sollten auf jeden Fall weitergehende Versuche mit frisch hergestelltem Träger durchgeführt werden [Hackenberg 05b, S. 46 ff].

Die besten Eigenschaften zum Einsatz in der Hochdruckaffinitätstrennung weist der Träger HSU 125-1.2.1 auf. Nicht nur die Druckabhängigkeit der Kapazität ist von Vorteil, sondern auch seine geringe Kapazität bei Normaldruck. Soll Druck als einziger Trennparameter in der Stofftrennung eingesetzt werden, so kann nur die Kapazität genutzt werden, die sich aus der Fläche zwischen zwei Durchbruchskurven bei unterschiedlichen Drücken ergibt. Adsorptiv, das bereits bei Normaldruck adsorbiert, kann im Fall des Trägers HSU 125-1.2.1 nicht zurückgewonnen werden. Eine hohe Adsorptionskapazität schon bei Normaldruck wäre also, auch bei einer

noch stärkeren Druckabhängigkeit des Trägermaterials, nicht vorteilhaft, da große Verluste an Adsorptiv entstehen.

5.3.2. Stofftrennungszyklen

Komplette Stofftrennungszyklen wurden zunächst mit den Adsorbentien HSU 125-1.2.1 und -1.2.1.4.1 aufgenommen [Petau 04], wobei nur die Versuche mit HSU 125-1.2.1 zufriedenstellende Ergebnisse lieferten [Hackenberg 05a]. Am Beispiel eines Versuchs mit HSU 125-1.2.1 bei 100 MPa [Hackenberg 05a, S. 42 ff], dargestellt in Abbildung 5-13, wird das Vorgehen dargestellt, auf dem die Aufnahme aller weiteren Zyklen zur Optimierung der Aufkonzentrierung basiert.
Um eine Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten, werden jeweils 2 L Triton X-100 Lösung einer Konzentration hergestellt, die für 10 Versuche ausreichen. Die Trennsäule wird mit einer genau abgewogenen Masse an Adsorbens gefüllt. Eine Trennsäulenfüllung kann für bis zu vier Versuche verwendet werden. Zunächst wird als Referenz eine Durchbruchskurve bei 0,8 MPa aufgenommen, um einen Erwartungswert für den Beginn des Durchbruchs für die nachfolgenden Versuche und den Vergleichswert für die Berechnung der Wiederfindung zu erhalten. Nach gründlichem Spülen mit destilliertem Wasser erfolgt das erneute Befüllen der Spirale der semikontinuierlichen Anlage mit Adsorptivlösung. Der gewünschte Betriebsdruck der Anlage wird eingestellt und die Adsorptivlösung mit konstantem Druck und Volumenstrom durch die Trennsäule geleitet. Zu einer Versuchszeit, zu der aufgrund der Erfahrungswerte der Durchbruch mit Sicherheit abgeschlossen ist, wird die Anlage unter Druck so umgeschaltet, dass anstelle der Adsorptivlösung destilliertes Wasser zum Waschen über die Festbettschüttung geleitet wird. Durch Abschalten der Hochdruckpumpe nach dem Waschen sinkt der Anlagendruck und die Desorption wird initiiert.

In Abbildung 5-13 ist oben die Adsorptivkonzentration über dem Durchflussvolumen dargestellt, unten ist der Volumenstrom aufgetragen. Bei allen Versuchen wurde an der Regelung ein Volumenstrom von 1,2 mL/min vorgegeben.

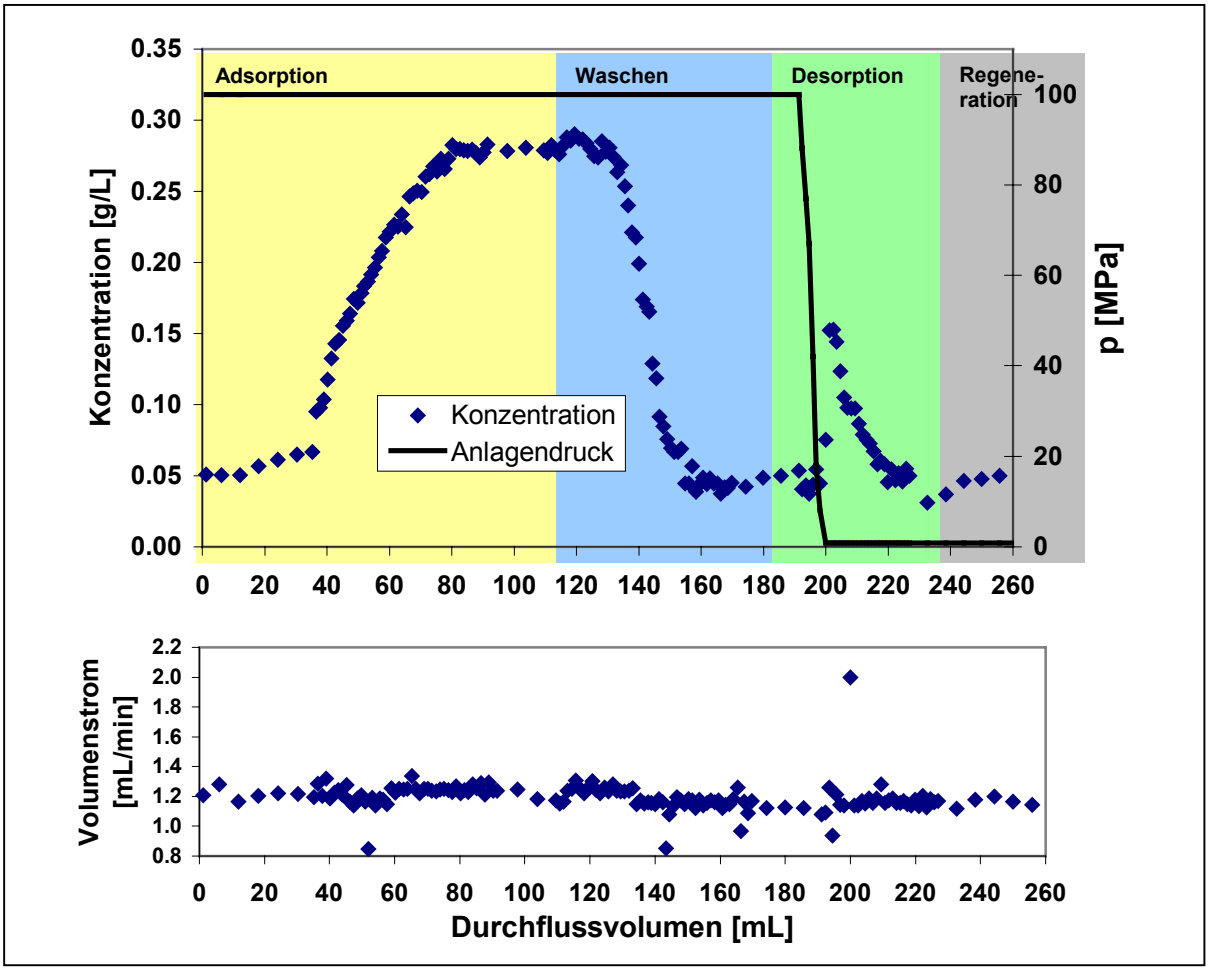


Abb. 5-13: Stofftrennungszyklus mit HSU 125-1.2.1 bei 100 MPa

Die Überprüfung der Regelung erfolgte bei einigen Versuchen durch Nachwiegen der gefüllten Reaktionsgefäße. Es ist zu erkennen, dass die Regelung den vorgegebene Volumenstrom gut einstellt. Ein großer Ausreißer ist bei ca. 195 mL Durchfluss-volumen zu sehen, der auf die Störung des Systems durch das Ausschalten der Membranpumpe zurückzuführen ist. Der eigentliche Durchbruch des Adsorptivs ist bei 80 mL Durchflussvolumen beendet, bei 120 mL wird das Waschen eingeleitet, wobei zu beachten ist, dass das Totvolumen der Anlage zwischen Ventil H 16 und dem Probensammler 10 mL beträgt. Zur Verdeutlichung ist die Adsorptionsphase in Abbildung 5-13 gelb hinterlegt und die Waschphase blau. Nach 70 mL Waschen wird die Membranpumpe gestoppt und der Anlagendruck fällt innerhalb von 10 mL Ausflussvolumen auf den minimalen Betriebsdruck der Anlage von 0,8 MPa. Die Desorption, grün gekennzeichnet, setzt etwa 3 mL nach dem Stop der Pumpe ein, diese 3 mL entsprechen dem Anlagenvolumen, gemessen vom Ausgang der Trennsäule bis zum Fraktionssammler. Damit kann geschlossen werden, dass durch

die Druckabsenkung spontan die Desorption initiiert wird. Der Desorptionspeak steigt steil an und erreicht sein Maximum bereits 3 mL nach Beginn der Desorption. Die nachfolgende Regeneration ist grau hinterlegt und geht über den im Diagramm dargestellten Bereich hinaus; üblich für die Regeneration sind 500 mL Spülvolumen.

5.3.3. Optimierung der Desorption

Zur Optimierung der Desorption wurde der Träger HSU 125-1.2.1 bei Drücken zwischen 50 MPa und 360 MPa [Hackenberg 05a] und die Träger HSU 134-, 135-, und 136-1.1.1 bei Drücken zwischen 50 und 300 MPa untersucht [Hackenberg 05b]. Des weiteren wurden Trennzyklen mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen aufgenommen.

Stofftrennungszyklen mit dem Adsorbens HSU 125-1.2.1 bei Drücken von 50 MPa, 100 MPa und 200 MPa sind in Abbildung 5-14 dargestellt. Abbildung 5-15 zeigt die Versuche mit 300 MPa und 360 MPa Adsorptionsdruck, zum Vergleich ist der Versuch bei 100 MPa aus Abbildung 5-14 noch einmal mit aufgenommen.

In Tabelle 5-2 sind die Versuchsparameter der in den Abbildungen 5-14 und 5-15 dargestellten Versuche zusammengefasst. Der in der ersten Spalte angegebene Druck ist der Adsorptionsdruck, die dritte Spalte gibt an, zum wievielten Mal eine Säulenfüllung für einen Trennzyklus benutzt und anschließend regeneriert wurde. Die Milliliterangaben der Spalten 5 und 6 beziehen sich auf das Durchflussvolumen. In der ersten Zeile sind die Daten für die bei 0,8 MPa aufgenommene Durchbruchskurve angegeben. Die Kurve ist in den Abbildungen nicht dargestellt, sie wurde eingesetzt, um die Wiederfindungen zu berechnen.
Die durchgeführten Versuche zeigen eine eindeutige Abhängigkeit der Adsorptionskapazität des Adsorbens HSU 125-1.2.1 vom Druck. Werte für die erreichten Aufkonzentrierungen und Wiederfindungen sind in Tabelle 5-4 zusammengestellt. Mit steigendem Druck kann eine größere Menge Triton X-100 an der Festbettschüttung adsorbieren. Durch eine Druckabsenkung wird die Desorption initiiert wobei die desorbierte Stoffmenge und die Aufkonzentrierung mit dem Druck steigen.

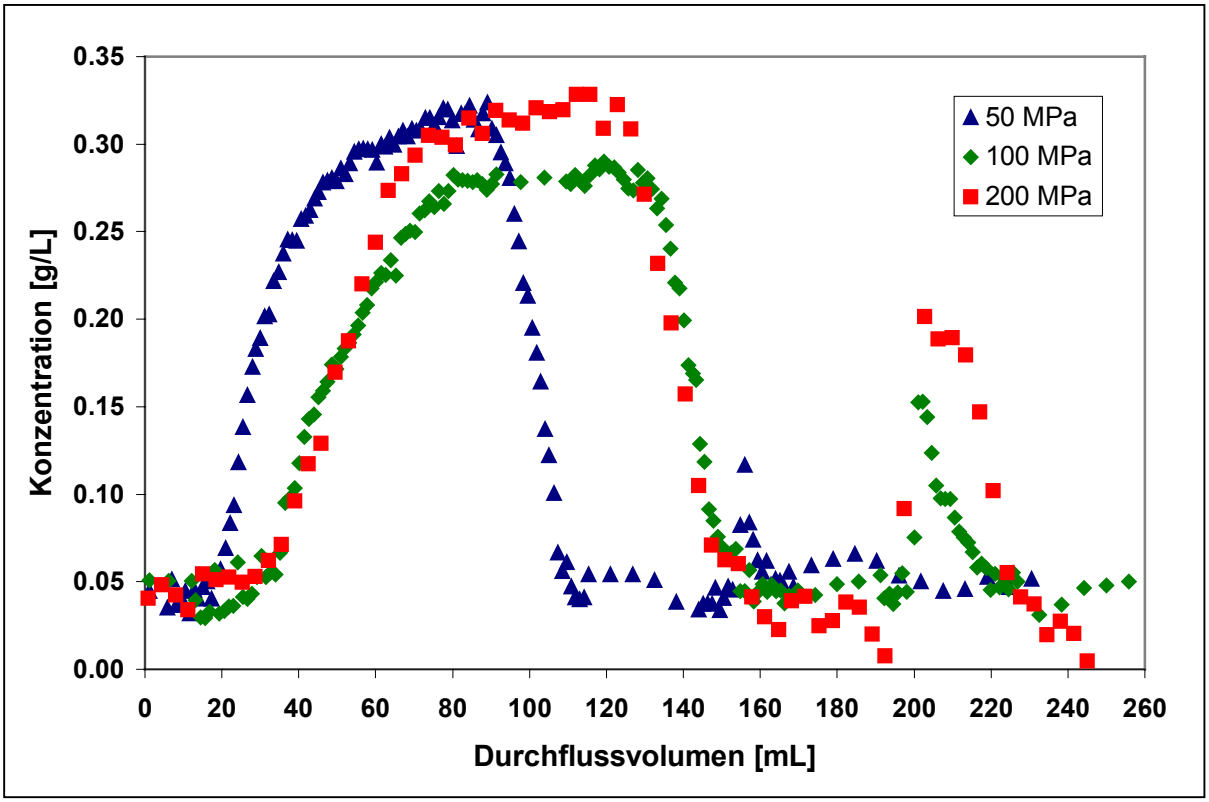


Abb. 5-14: Stofftrennungszyklen mit HSU 125-1.2.1 bei 50 MPa bis 200 MPa

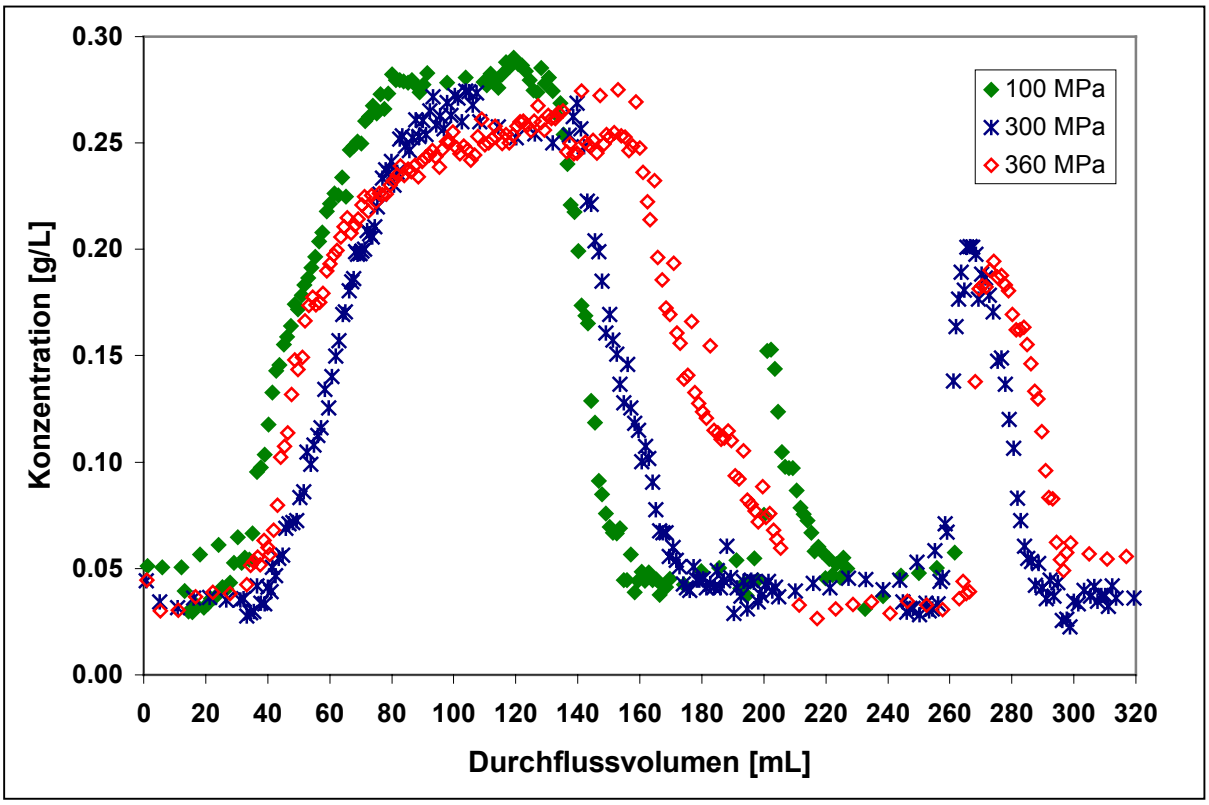


Abb. 5-15: Stofftrennungszyklen mit HSU 125-1.2.1 bei 100 MPa bis 360 MPa

Tabelle 5-2: Versuchsparameter der Trennzyklen mit HSU 125-1.2.1

Druck [MPa]	Säulen-füllung [g]	Einsatz der Säule	Konzen-tration [g/L]	Spülbeginn [mL]	Druckabbau [mL]
0,8 (Referenz)	0,709	1.	0,290	N/A	N/A
50	0,709	2.	0,290	80	150-155
100	0,705	2.	0,290	120	190-200
200	0,714	2.	0,304	115	185-200
300	0,712	1.	0,294	126	245-275
360	0,705	1.	0,290	146	252-270

Bei einem Adsorptionsdruck von 50 MPa ist die Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes minimal, jedoch kann auch schon bei diesem Druck eine Desorption initiiert werden. Die maximale Tensidkonzentration in der Desorptionsphase beträgt etwa 30% der Ausgangskonzentration. Bei einem Druck von 100 MPa wird die Durchbruchskurve deutlich nach rechts verschoben. Im Vergleich zur bei 50 MPa aufgenommenen Kurve ist eine geringere Steigung und ein leichtes Abknicken der Kurve bei etwa 50% der Ausgangskonzentration zu erkennen. Dies deckt sich mit den in Kapitel 4 gemachten Beobachtungen und der These, dass sich hoher Druck nachteilig auf den Stofftransport in porösen Systemen auswirkt und sich somit die Kinetik des Gesamtsystems verschlechtert. Bei 100 MPa Adsorptionsdruck wird etwa die dreifache Stoffmenge desorbiert wie bei 50 MPa. Die maximal erreichte Konzentration liegt bei 53% der Ausgangskonzentration.

Die bei 200 MPa aufgenommene Kurve weicht deutlich von den anderen Kurven ab. Bei der Versuchsdurchführung gab es technische Probleme, so dass drei Versuche bei 200 MPa durchgeführt wurden, von denen allerdings keiner vollständig reproduzierbare Ergebnisse ergab [Hackenberg 05a, S. 44 ff]. Bei der in Abbildung 5-14 dargestellten Kurve erfolgt der Durchbruch etwa zeitgleich mit dem Durchbruch der bei 100 MPa aufgenommenen Kurve, und es werden Konzentrationen erreicht, die oberhalb der Ausgangskonzentration lagen. Das ist darauf zurückzuführen, dass

die eingesetzte Festbettschüttung vor dem Versuch nicht ausreichend regeneriert wurde. Der Desorptionspeak konnte in zwei der drei Versuche nahezu identisch wiedergefunden werden. Der dritte Versuch wurde nach dem Durchbruch ohne Untersuchung der Desorption abgebrochen. Beim dargestellten Trennzyklus ließ sich zwar nur eine Aufkonzentrierung von 56% erreichen, allerdings ist eine signifikante Änderung der Form des Peaks zu beobachten. Dieser hat jetzt weniger die Form eines Dreiecks, sondern ist insbesondere im oberen Bereich, also im Bereich der hohen Konzentrationen, deutlich breiter. Dadurch repräsentiert die Fläche des Desorptionspeaks wiederum eine etwa drei mal größere desorbierte Stoffmenge als mit 100 MPa Adsorptionsdruck erreicht werden konnte.

Durch einen Adsorptionsdruck von 300 MPa wird die Durchbruchskurve erwartungsgemäß weiter nach rechts verschoben. Die Kurve verläuft annähernd parallel zur 100 MPa-Kurve, so dass vermutet werden kann, dass der Druckeinfluss auf die Kinetik des Prozesses zwischen 100 MPa und 300 MPa minimal ist. Bei der Desorption wird noch einmal eine deutlich höhere Aufkonzentrierung von 68% erreicht. Die Form der Desorptionskurve ist sehr ähnlich der des 200 MPa-Versuchs. Durch die Erhöhung des Adsorptionsdrucks von 200 MPa auf 300 MPa kann noch einmal etwa eine Verdoppelung der desorbierten Stoffmenge erreicht werden. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Hochdruckisothermen, die zwar mit Trägern mit einem anderen Silikatgerüst, aber mit gleicher Oberflächenmodifikation aufgenommen wurden. Auch hier konnte unterhalb von 200 MPa größere Druckabhängigkeit der Adsorptionskapazität beobachtet werden als oberhalb.

Eine weitere Erhöhung des Drucks auf 360 MPa bringt keine Verbesserung. In Abbildung 5-15 ist zu erkennen, dass sich die Kinetik des Prozesses deutlich verändert, der Durchbruch erfolgt früher als bei 300 MPa und verläuft zu Beginn steiler, die Kurve zeigt aber bei 70% der Ausgangskonzentration einen deutlichen Knick und nähert sich danach nur allmählich der Ausgangskonzentration an. Die desorbierte Stoffmenge ist etwa identisch wie die beim Versuch mit 300 MPa. Die erreichte Aufkonzentrierung ist mit 66% sogar geringfügig schlechter.

Stofftransport und Kinetik bei hohen Drücken; Druckobergrenze

Interessant ist ein Vergleich der Durchbruchskurven von HUB 120-1 mit Methylenblau bei 300 MPa (vgl. Kapitel 4) und HSU 125-1.2.1 mit Triton X-100 bei 360 MPa, dargestellt in Abbildung 5-16.

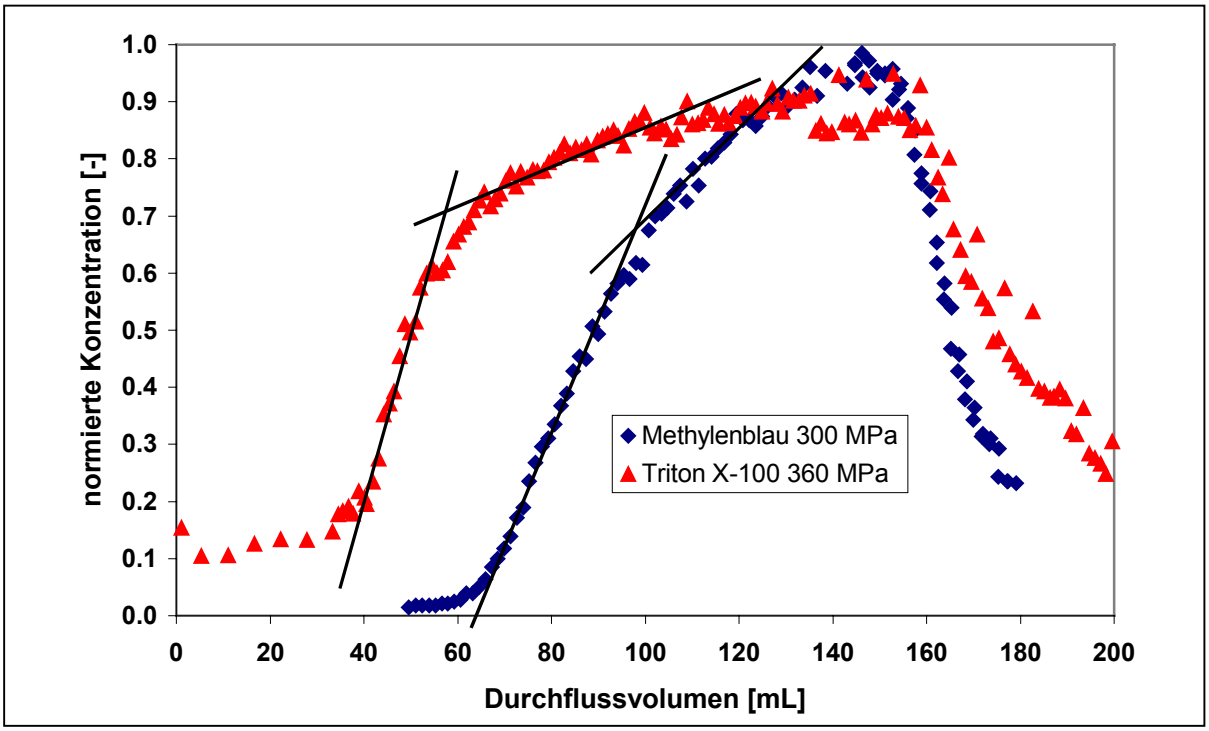


Abb. 5-16: Vergleich von Methylenblau- und Triton-Durchbruchskurven

Beide Kurven weisen einen signifikanten Knick auf. Die Durchbruchskurven lassen sich nicht, wie von Cussler vorgeschlagen, durch eine Rampenfunktion hinreichend genau wiedergeben [Cussler, S. 314 f]. Versucht man, die Kurven durch eine Gerade anzunähern, so stellt man fest, dass zwei Geraden unterschiedlicher Steigung notwendig sind. Der Schnittpunkt dieser Geraden liegt bei beiden Kurven zwischen 60% und 70% der Ausgangskonzentration, obwohl es sich um völlig verschiedene Systeme handelt. Eine Erklärung für dieses Phänomen könnte sein, dass, wie in Kapitel 4 beschrieben, der Stofftransport durch den hohen Druck behindert wird. Weiterhin wird mit steigender Beladung des Festbettes die durch die Isotherme beschriebene treibende Kraft der Adsorption, also die Differenz zwischen dem Gleichgewichtspunkt und dem ‚Betriebspunkt' im Festbett, immer geringer. Durch die Überlagerung dieser Effekte kann es dazu kommen, dass oberhalb einer bestimmten

Beladung die Gesamtkinetik des Prozesses deutlich schlechter wird, womit eine weniger effektive Ausnutzung der Adsorptionskapazität des Festbettes einhergeht.

Es kann also geschlossen werden, dass es für den sinnvollen Einsatz von hohem Druck als Steuerungsparameter in der Stofftrennung eine Obergrenze gibt, die vom jeweiligen System abhängt. Damit ist der Druck nicht nur durch die technischen Möglichkeiten begrenzt, sondern es lässt sich, systemabhängig, ein optimaler Arbeitsdruck finden. Dieser liegt, bezogen auf die Aufkonzentrierung als einziges Gütekriterium, für das System Triton X-100 in Verbindung mit dem Träger HSU 125-1.2.1 bei 300 MPa. Für die weiteren Untersuchungen mit Trägern unterschiedlicher Silikatstruktur wurden daher 300 MPa als maximaler Druck festgelegt.

Träger mit unterschiedlicher Silikatstruktur

Zur Untersuchung des Einflusses der Silikatstruktur auf den Trennzyklus werden die auf den in Tabelle 5-1 beschriebenen Kieselgelen basierenden Träger HSU 134-, 135- und 136-1.1.1 verwendet. Ihre Oberflächenmodifikation ist identisch mit der von HSU 125-1.2.1, so dass dieser Träger bei den Versuchsreihen als Referenz dient [Hackenberg 05b]. In Tabelle 5-3 sind die Versuchsparameter der durchgeführten Trennzyklen zusammengefasst.
Unter den untersuchten Adsorbentien nimmt HSU 134-1.1.1 eine Sonderstellung ein, da es schon bei Normaldruck eine sehr große Adsorptionskapazität zeigt. Mit dem maximal pro Versuch verfügbaren Volumen an Adsorptivlösung von 150 mL konnte weder bei Hochdruck noch bei Normaldruck ein Durchbruch erreicht werden. Die Ergebnisse werden daher nicht im Vergleich mit den anderen Trägern dargestellt.
Bei einem ersten Versuch mit HSU 134-1.1.1 als Adsorbens und 300 MPa Adsorptionsdruck wurde nach 209 mL Durchflussvolumen die Membranpumpe abgestellt und die Desorption eingeleitet, der Versuch wurde nach 280 mL abgebrochen. In der Auswertung stellte sich heraus, dass durch das Abschalten der Pumpe zwar eine Desorption initiiert wird, die Aufkonzentrierung jedoch nur bei etwa 60% liegt, sich über einen langen Zeitraum erstreckt und zur Zeit des Versuchsabbruchs noch nicht abgeschlossen war [Hackenberg 05b, S. 56].

Tabelle 5-3: Versuchsparameter der Trennzyklen mit verschiedenen Trägern

Träger	Druck [MPa]	Säulen-füllung [g]	Einsatz der Säule	Konzen-tration [g/L]	Spülbeginn [mL]	Druckab-bau [mL]
HSU 134-1.1.1	0,8	1,009	1.	0,304	N/A	N/A
	0,8	0,991	1.	0,309	N/A	N/A
	300	1,009	2.	0,304	117	209-232
	300	1,009	3.	0,309	88	121-143
	300	0,991	2.	0,109	87	121-145
HSU 135-1.1.1	0,8	0,878	1.	0,309	N/A	N/A
	100	0,878	2.	0,309	90	157-168
	200	0,878	3.	0,309	90	158-176
	300	0,878	4.	0,309	88	155-179
	300	0,877	1.	0,109	94	140-163
HSU 136-1.1.1	0,8	0,828	1.	0,312	N/A	N/A
	100	0,828	2.	0,312	92	162-170
	200	0,828	3.	0,312	94	166-183
	300	0,828	4.	0,312	95	167-190
	300	0,829	1.	0,109	96	140-167

In Abbildung 5-17 ist der zweite Trennzyklus mit HSU 134-1.1.1 bei 300 MPa dargestellt. Diesmal wurde die Desorption bei 121 mL Durchflussvolumen eingeleitet, um die gesamte Desorptionsphase zu erfassen. Es kann eine maximale Aufkonzentrierung von knapp 60% erreicht werden. Die Form des Desorptionspeaks deutet jedoch auf eine sehr langsame Kinetik hin. Die Konzentration steigt nur langsam an, die maximale Aufkonzentrierung stellt sich erst 20 mL nach Erreichen des minimalen Betriebsdrucks von 0,8 MPa ein. Die Desorptionsphase erstreckt sich über mehr als 140 mL und ist beim Abbruch des Versuchs noch nicht beendet. Der Peak ist sehr unsymmetrisch. Die Konzentration fällt nur allmählich ab und bei Abbruch des Versuch nach 280 mL Durchflussvolumen beträgt die Konzentration noch 40% der Ausgangskonzentration.

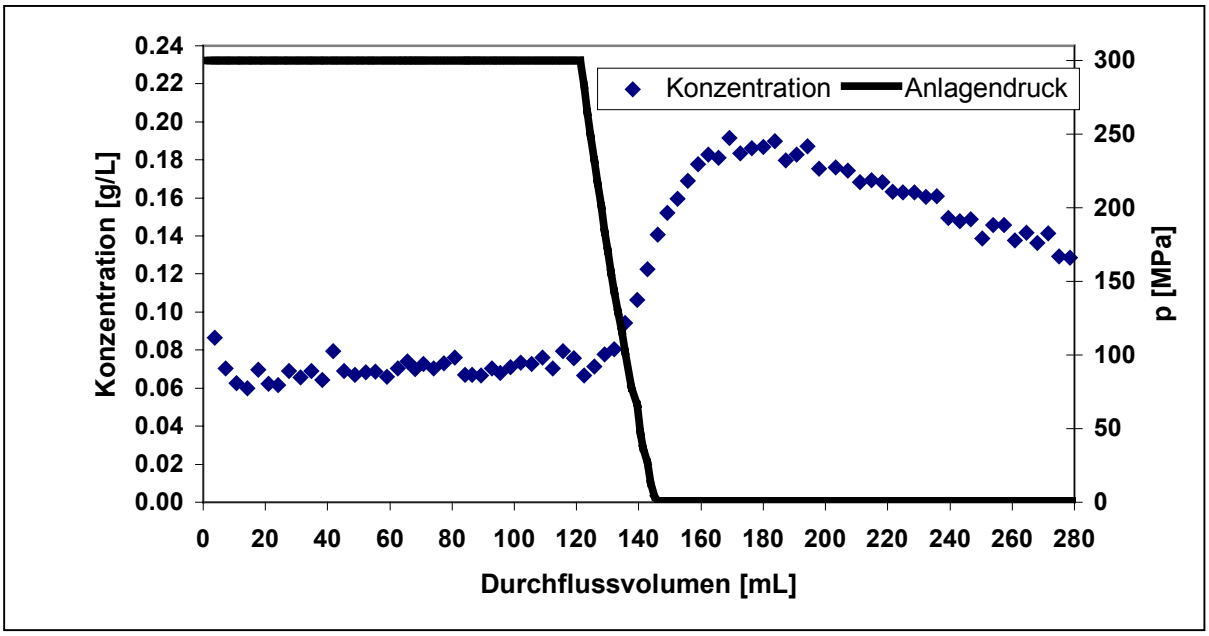


Abb. 5-17: Trennzyklus mit HSU 134-1.1.1 und Triton X-100

Die Träger HSU 135- und 136-1.1.1 zeigen ein ähnliches Verhalten wie HSU 125-1.2.1. Im weiteren werden daher die unterschiedlichen Träger bei gleichen Adsorptionsdrücken verglichen. Bei den in Abbildung 5-18 dargestellten Trennzyklen betrug der Adsorptionsdruck 100 MPa. Erwartungsgemäß erfolgt der Durchbruch beim Träger mit der kleinsten spezifischen Oberfläche, HSU 136-1.1.1, zuerst, gefolgt von HSU 135-1.1.1, der die größte spezifische Oberfläche der drei Träger besitzt. Beim HSU 125-1.2.1, dessen spezifische Oberfläche zwischen denen von 136- und 135-1.1.1 liegt, der aber im Gegensatz zu diesen nicht über sphärische, sondern über unregelmäßig gebrochene Partikel verfügt, bricht das Adsorptiv als letztes durch. Die Form des Durchbruchs deutet auf eine schlechtere Kinetik hin als bei den anderen Trägern. Die maximal erreichbare Aufkonzentrierung ist bei allen Trägern etwa gleich, und auch die desorbierte Stoffmenge unterscheidet sich trotz der sehr unterschiedlichen spezifischen Oberflächen nicht signifikant.

Abbildung 5-19 zeigt die drei verwendeten Träger bei einem Adsorptionsdruck von 200 MPa. Die mit HSU 125-1.2.1 aufgenommene Kurve unterscheidet sich deutlich von den beiden anderen; hier gab es technische Probleme (vgl. S. 63). Bei den beiden anderen Trägermaterialien fällt auf, dass trotz der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen (vgl. Tabelle 5-1) der Durchbruch gleichzeitig erfolgt, was zum Teil an einer nicht ausreichenden Regeneration des Trägers nach dem vorausgegangenen Versuch liegen kann [Hackenberg 05b, S. 86].

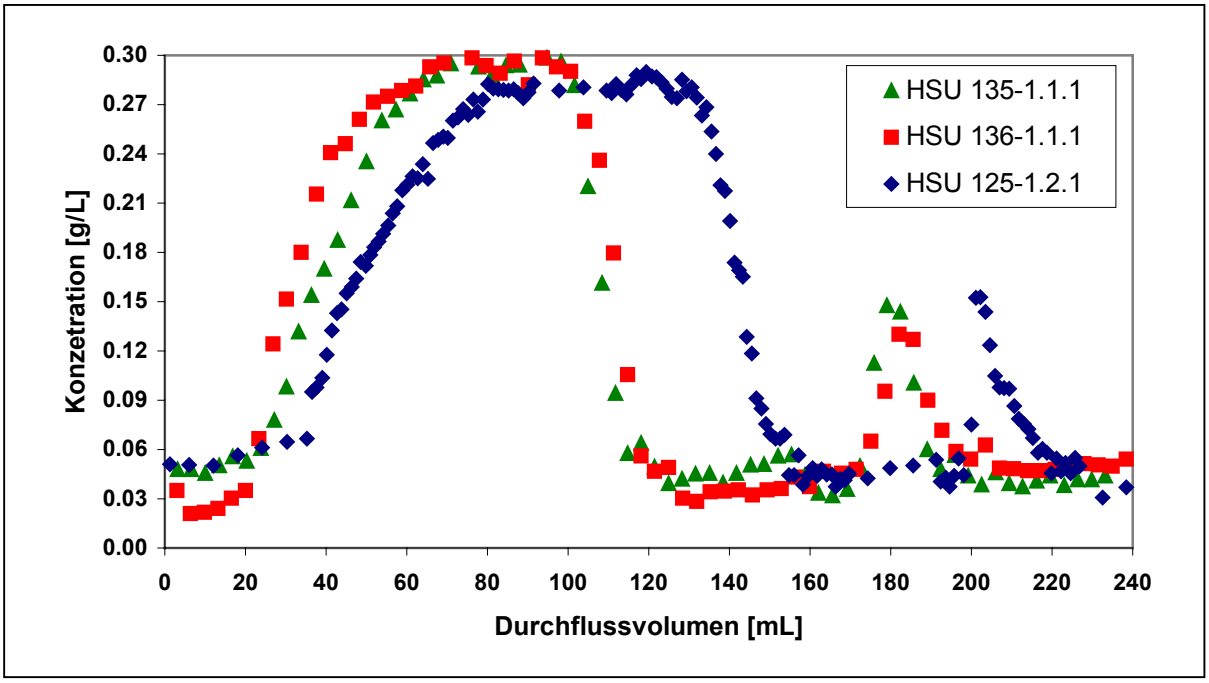


Abb. 5-18: Trennzyklus mit verschiedenen Trägern bei 100 MPa

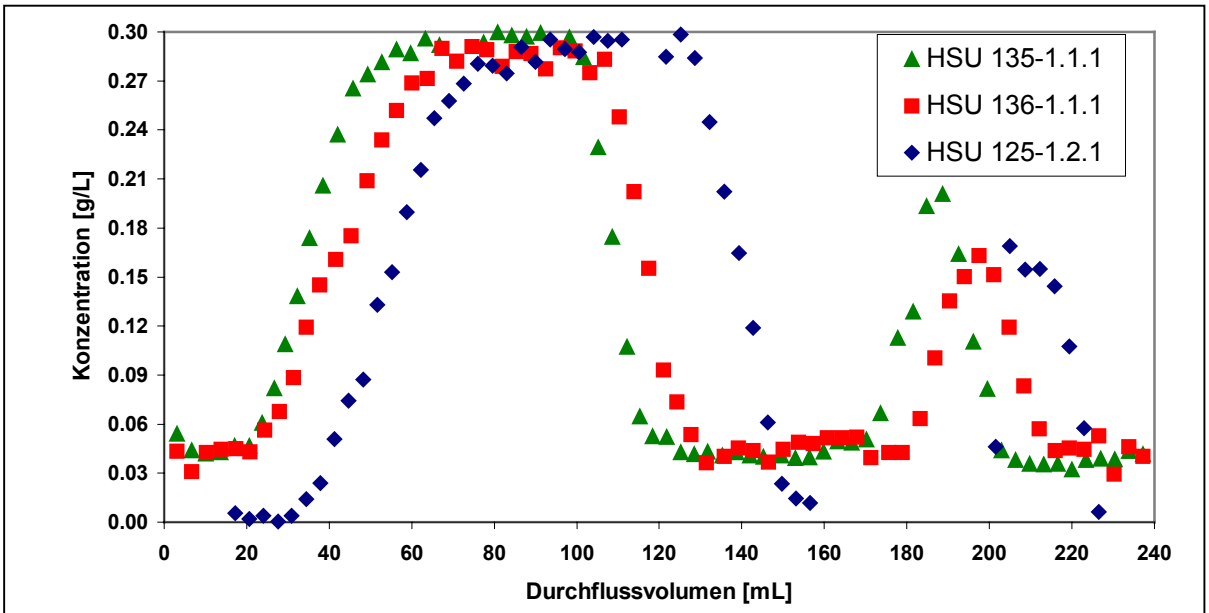


Abb. 5-19: Trennzyklus mit verschiedenen Trägern bei 200 MPa

Im weiteren verläuft der Durchbruch bei HSU 135-1.1.1 deutlich steiler als bei HSU 136-1.1.1, was auf eine bessere Kinetik des Gesamtsystems hindeutet. Diese Beobachtung bestätigt sich bei der Desorption. Die maximal erreichte Aufkonzentrierung liegt mit 65% deutlich über der mit HSU 136-1.1.1 erreichten von nur 52%. Auch die Form des Desorptionspeaks deutet auf eine bessere Kinetik. Der Peak ist deutlich schlanker und spitzer, während der Desorptionspeak von HSU 136-1.1.1

breiter ist und eine Glockenform ausbildet. Diese Tendenz lässt sich bereits in Ansätzen bei den Versuchen mit 100 MPa Adsorptionsdruck erkennen.

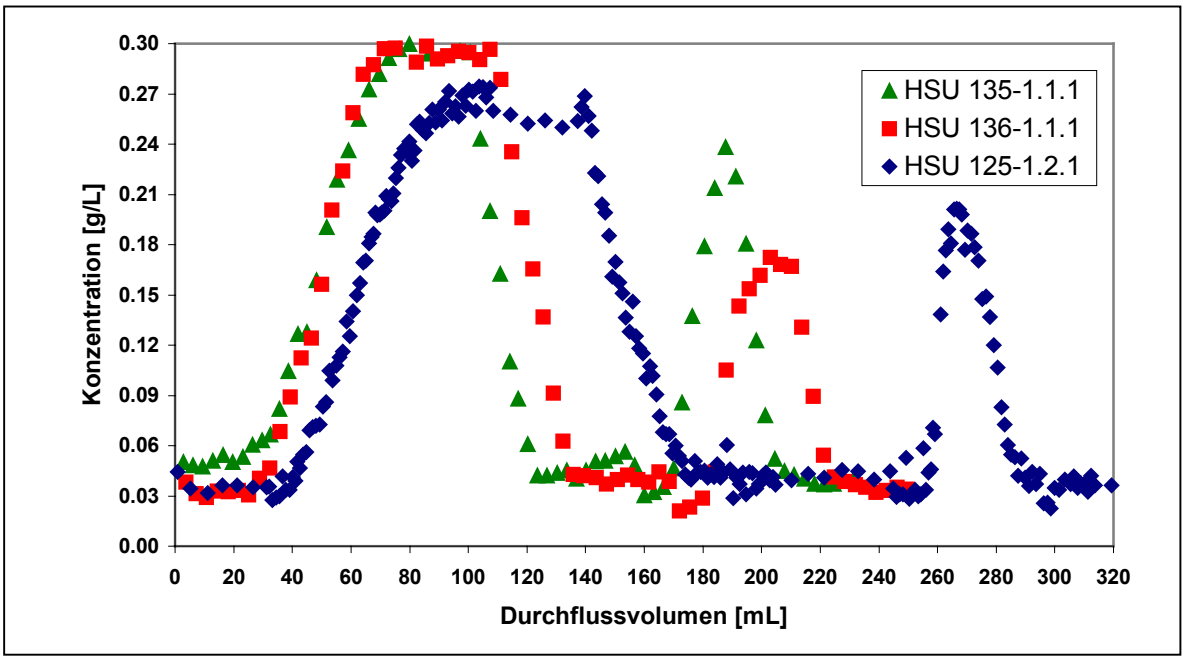


Abb. 5-20: Trennzyklus mit verschiedenen Trägern bei 300 MPa

Wird der Adsorptionsdruck auf 300 MPa erhöht, treten die beschriebenen Effekte bei der Desorption noch deutlicher hervor, wie in Abbildung 5-20 zu sehen ist. Mit dem Träger HSU 135-1.1.1 wird eine maximale Aufkonzentrierung von 77% erreicht. Der Peak ist sehr schlank und symmetrisch. Dagegen hat der Desorptionspeak beim Trägermaterial HSU 136-1.1.1 eine deutliche Glockenform, die maximal erreichbare Aufkonzentrierung beträgt 55%. Die desorbierte Stoffmenge ist bei allen drei Trägern etwa identisch, was angesichts der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen überraschend ist. Die Kinetik der Desorption ist jedoch beim Adsorbens HSU 135-1.1.1 die Beste. Die Durchbruchskurven der beiden auf Daisogelen basierenden Trägern verlaufen bei 300 MPa nahezu deckungsgleich. Die bei 200 MPa beobachtete unterschiedliche Adsorptionskinetik wird nicht mehr gefunden.

Variation der Adsorptivkonzentration

Um den Einfluss der Ausgangskonzentration auf die Desorption zu untersuchen, werden mit den Trägern HSU 134-, 135- und 136-1.1.1 Trennzyklen mit einer

Adsorptivausgangskonzentration von 0,109 g/L aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-21 wiedergegeben.

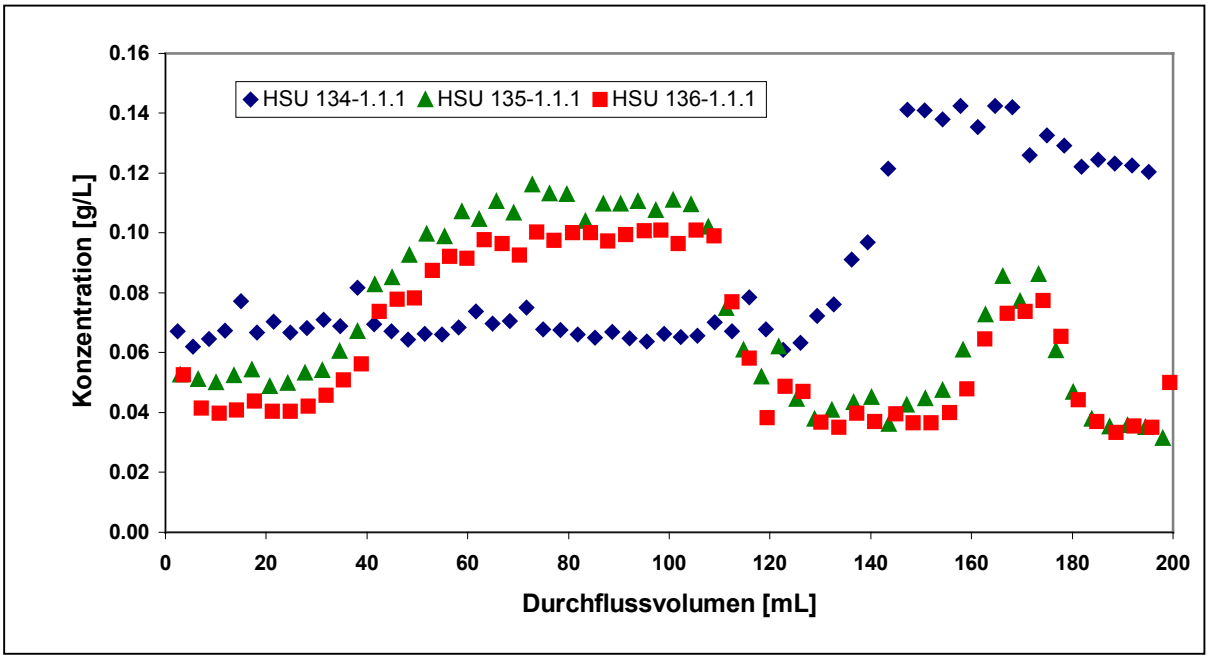


Abb. 5-21: Trennzyklen mit Triton X-100 Ausgangskonzentration von 0,109 g/L

Die Kurven der Träger HSU 135- und 136-1.1.1 verlaufen wieder nahezu identisch. Mit HSU 135-1.1.1 lässt sich eine geringfügig höhere Aufkonzentrierung erreichen. Die Kinetik der Durchbrüche ist bei beiden Trägern relativ schlecht, was sich mit dem geringeren treibenden Adsorptionspotential der niedriger konzentrierten Feedlösung erklärt. Absolut gesehen ist die Aufkonzentrierung mit 79% bzw. 72% hoch. Ein anderes Bild ergibt sich beim Träger HSU 134-1.1.1. Wie erwartet wird kein Durchbruch erreicht, allerdings liegt die Basislinie deutlich höher als bei den Versuchen mit den anderen Trägern. Dieser Effekt trat bei allen Versuchen mit HSU 134-1.1.1 auf und kann nicht erklärt werden. Die untere Nachweisgrenze des in Kapitel 3 beschriebenen Analyseverfahrens liegt bei 0,035 g/L. Damit lassen sich die minimal nachgewiesenen Konzentrationen in allen übrigen Versuchen erklären, nicht jedoch der Wert von mehr als 0,06 g/L, der bei den Versuchen mit HSU 134-1.1.1 gefunden wird. Bei der Desorption wird eine maximale Aufkonzentrierung von 131% der aufgegebenen Konzentration erreicht. Somit wurde gezeigt, dass mit dem eingesetzten Verfahren eine echte Aufkonzentrierung, also eine Desorptions-konzentration oberhalb der Ausgangskonzentration realisierbar ist. Auch die, im Vergleich zu den Versuchen mit 0,309 g/L Adsorptivkonzentration, höheren Werte

der Träger 135- und 136-1.1.1 deuten darauf hin, dass bei noch niedrigeren Ausgangskonzentrationen, wie sie in Realsystemen vorliegen, Aufkonzentrierungen von über 100% während der Desorption erreicht werden können.

5.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Wiederfindung

Neben der schon erwähnten Aufkonzentrierung, also der maximal erreichten Konzentration in der Desorptionsphase im Verhältnis zur Ausgangskonzentration, ist die Wiederfindung ein wichtiges Gütekriterium für die gemessenen Trennzyklen. Die Wiederfindung berechnet sich als Massenbilanz aus der totalen Masse des desorbierten Wertstoffs, also der Summe aus desorbiertem und ausgewaschenem Wertstoff, im Verhältnis zum durch Druckänderung adsorbierten Wertstoff. Bei der Berechnung der durch Druckänderung adsorbierten Stoffmenge ist die Durchbruchskurve beim minimalen Betriebsdruck der Anlage von 0,8 MPa von Bedeutung. In dem hier eingesetzten System aus Träger und Wertstoff ist nur maximal der Anteil des Adsorptivs durch Druckänderung reversibel adsorbiert, der durch die Druckerhöhung zusätzlich zum bei 0,8 MPa angelagerten Stoff adsorbiert wird. Eine Rückgewinnung des bereits bei diesem Druck adsorbierten Wertstoffes allein durch Druckänderung ist nicht möglich. Eine geringe Adsorptionskapazität bei niedrigem Druck ist damit, wie in Kapitel 5.3.1 dargestellt, für das System vorteilhaft. Die durch Druckänderung adsorbierte Wertstoffmasse wird repräsentiert durch die Fläche, die von den Durchbruchskurven bei 0,8 MPa und dem jeweiligen Adsorptionsdruck eingeschlossen wird. Die desorbierte Wertstoffmasse wird dementsprechend durch Integration der Konzentration über dem Durchflussvolumen im Bereich des Desorptionspeaks berechnet. Zur Berechnung der ausgewaschenen Adsorptivmenge muss das Totvolumen der Anlage berücksichtigt werden. Beim Umschalten der Anlage von Adsorptiv- auf Waschlösung befinden sich noch 10 mL Flüssigkeit in der Anlage, die zunächst ausgespült werden müssen. Dieses Volumen ist bei der Bilanzierung der ausgewaschenen Wertstofflösung zu beachten. Der Spülbeginn muss zur Berechnung bei einem um 10 mL größerem Durchflussvolumen angenommen werden als der Umschaltpunkt der Anlage. Das Vorgehen zur

Bilanzierung und zur Berechnung der Wiederfindung ist in Abbildung 5-22 verdeutlicht.

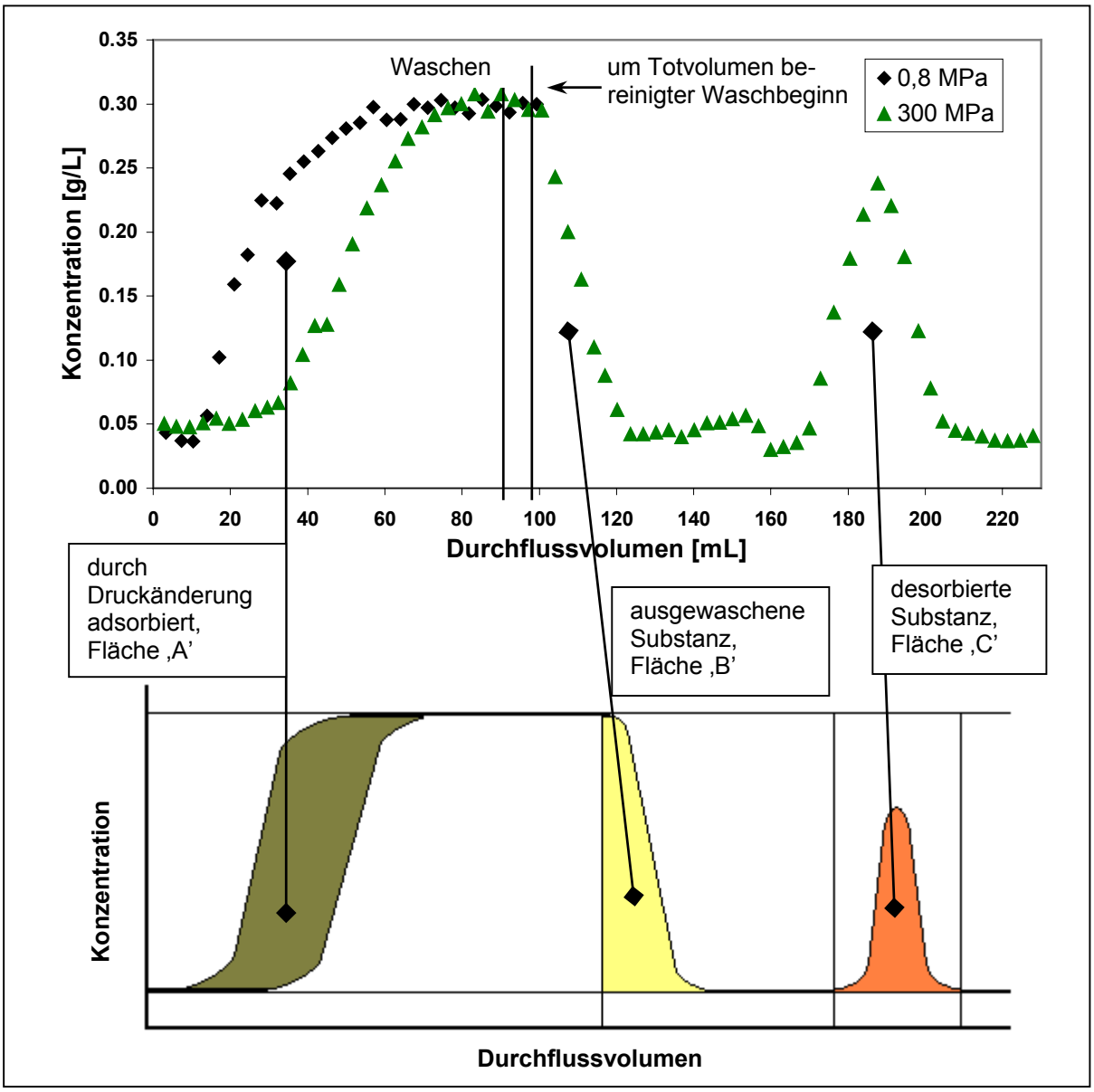


Abb. 5-22: Größen zur Berechnung der Wiederfindung

Damit berechnet sich die Wiederfindung wie folgt:

$$Wiederfindung = \frac{desorbierte\ Wertstoffmenge + ausgewaschene\ Wertstoffmenge}{durch\ Druckänderung\ adsorbierte\ Wertstoffmenge}$$

oder

$$Wiederfindung = \frac{Fläche\ B + Fläche\ C}{Fläche\ A}.$$

Vergleich der Trennzyklen

Die berechneten Werte für die Aufkonzentrierung und die Wiederfindung der untersuchten Trennzyklen sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst:

Tabelle 5-4: Aufkonzentrierung und Wiederfindung der Trennzyklen

Träger	Druck [MPa]	Konzentration [g/L]	Aufkonzentrierung [%]	Wiederfindung [%]
HSU 125-1.2.1	100	0,290	53	77
	200	0,304	56	100
	300	0,294	68	102
	360	0,290	66	-
HSU 134-1.1.1	300	0,304	68	27
	300	0,309	62	54
	300	0,109	131	49
HSU 135-1.1.1	100	0,309	48	98
	200	0,309	65	203
	300	0,309	77	100
	300	0,109	79	87
HSU 136-1.1.1	100	0,312	42	99
	200	0,312	52	98
	300	0,312	55	98
	300	0,109	72	52

Auffällig sind die sehr geringen Wiederfindungen bei allen Versuchen mit dem Träger HSU 134-1.1.1. Diese können auf die sehr langsame Kinetik bei der Desorption zurückgeführt werden. Bei keinem der Versuche ließ sich die Desorptionsphase vollständig erfassen. Ebenfalls sehr gering sind die Wiederfindungen bei den Trennzyklen, die mit einer geringen Anfangskonzentration von 0,109 g/L an Triton X-100 aufgenommen wurden. Der Grund für die geringe Wiederfindung bei diesen Versuchen ist sehr wahrscheinlich das Nachweisverfahren für Triton X-100, das unterhalb von 0,5 g/L ungenau wird. Bei allen Versuchen, die problemlos gelaufen sind, ergibt sich eine gute Wiederfindung. Insbesondere bei den Versuchen mit den

Trägern HSU 135- und 136-1.1.1, die durchgeführt wurden als bereits ausreichend Erfahrung mit der Anlage und der Auswertung vorhanden waren, beträgt die Wiederfindung 100% ± 2%. Beim 200 MPa-Versuch mit HSU 135-1.1.1 beruht der 200%-Wert der Wiederfindung zum Teil auf einer nicht ausreichenden Regenerierung der Festbettschüttung und zum anderen auf Auswerteungenauigkeiten. Der Wert wird nicht weiter betrachtet.

Die Wiederfindung allein lässt jedoch keinen ausreichenden Rückschluss auf die Güte des Trennprozesses zu. Zur Bewertung der Trennzyklen mit Blick auf die Optimierung der Desorption werden daher zwei weitere Größen herangezogen. Zum einen die Aufkonzentrierung und zum anderen die Effizienz. Die Aufkonzentrierung wird definiert als maximale Konzentration des Desorptionspeaks im Verhältnis zur Ausgangskonzentration. Die Effizienz wir definiert als der Quotient aus der desorbierten Wertstoffmasse und der ausgewaschenen Wertstoffmasse, also dem Verhältnis der in Abbildung 5-22 dargestellten Flächen C zu B. Damit bedeutet eine Effizienz von eins, dass genauso viel Wertstoff in der Desorption zurückgewonnen wurde wie im Waschgang ausgewaschen wurde. Ziel ist eine Effizienz >> eins.
Die in den Trennzyklen erreichten Aufkonzentrierungen sind in den Abbildungen 5-23 und 5-24 dargestellt. In Abbildung 5-23 ist für die drei Trägermaterialien HSU 125-1.2.1 und HSU 135- und 136-1.1.1 die Abhängigkeit der Aufkonzentrierung vom Adsorptionsdruck aufgetragen. Alle drei Träger zeigen die höchste Aufkonzentrierung bei 300 MPa. Eine weitere Erhöhung des Drucks beim Träger HSU 125-1.2.1 führte sogar zu einer geringeren Aufkonzentrierung. Die insgesamt besten Werte lieferte der Träger HSU 135-1.1.1. In Abbildung 5-24 ist die Aufkonzentrierung in Abhängigkeit der spezifischen Trägeroberfläche bei einem Adsorptionsdruck von 300 MPa dargestellt. Auch hier ist der Träger HSU 135-1.1.1 mit einer spezifischen Oberfläche von 170 m^2/g der beste Träger. Die Messwerte lassen sich sehr gut mit einer Funktion zweiten Grades annähern, aus der sich ablesen lässt, dass ein optimaler Träger für das verwendete System eine spezifische Oberfläche von etwa 260 m^2/g haben müsste. Bei dieser Betrachtung ist zu beachten, dass es weniger um die reine Oberfläche des Trägers geht, als vielmehr um einen Träger, der eine für das System optimale Porengröße aufweist.

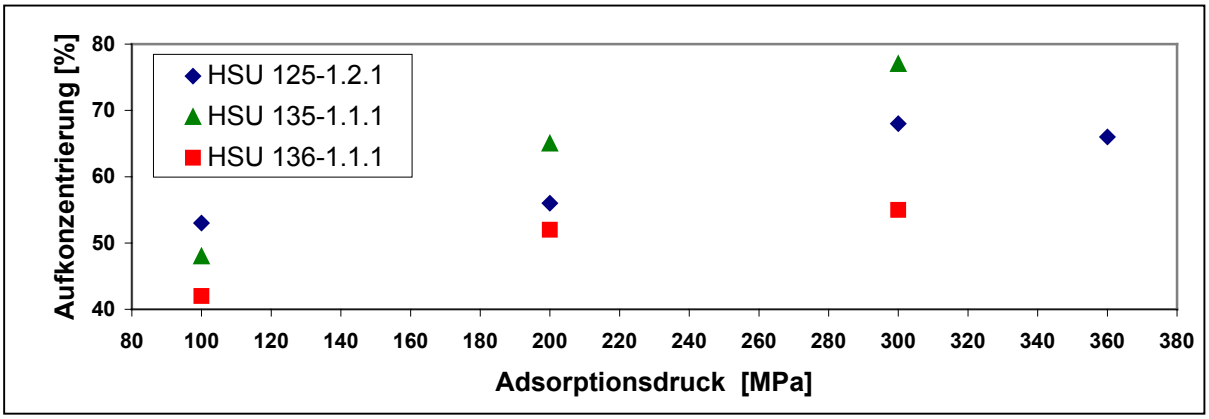


Abb. 5-23: Aufkonzentrierung in Abhängigkeit des Adsorptionsdrucks

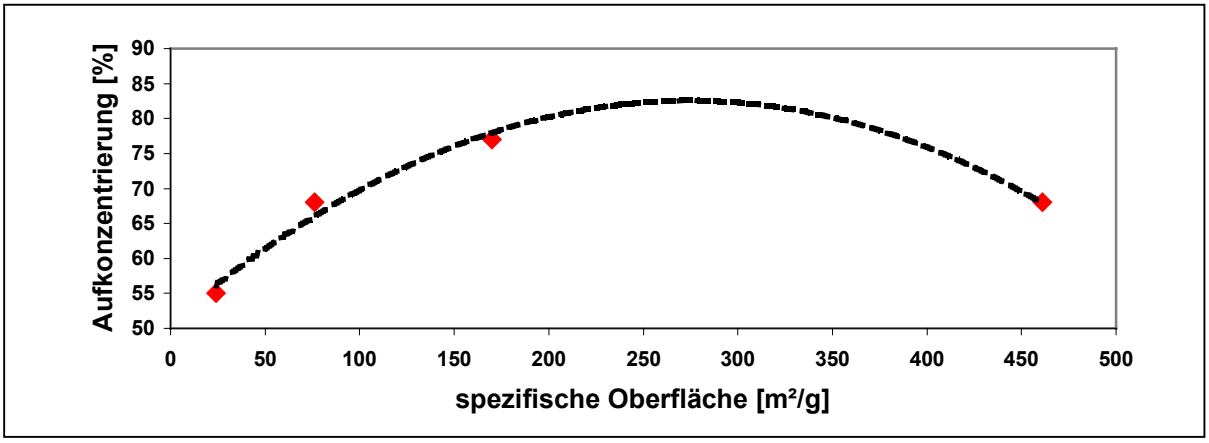


Abb. 5-24: Aufkonzentrierung in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche

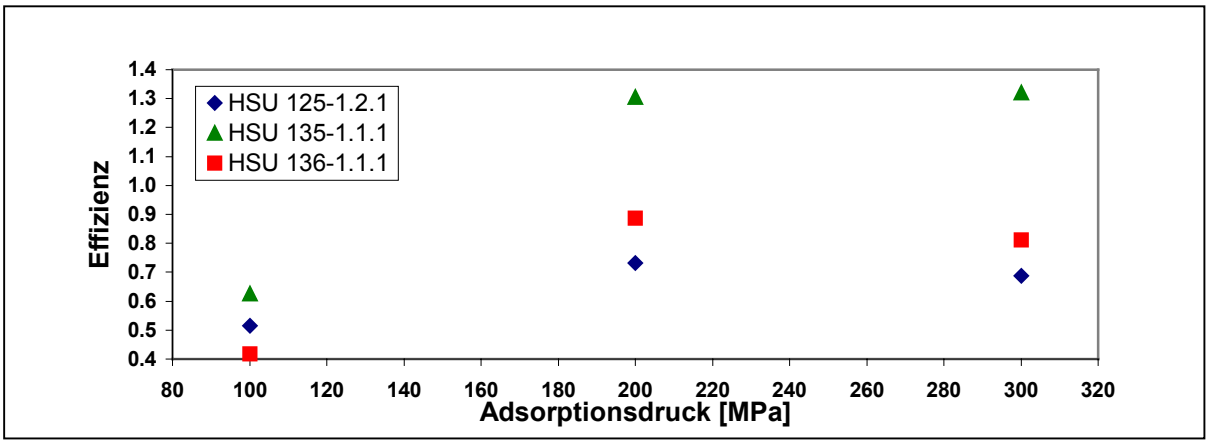


Abb. 5-25: Effizienz der Trennzyklen bei verschiedenen Drücken

Der mittlere Porendurchmesser des Daisogels, das dem Träger HSU 136-1.1.1 zugrunde liegt, beträgt 109 nm. Die Dimensionen eines Triton X-100 Moleküls sind etwa 5 x 0,5 nm. Damit ist der Porendurchmesser um mehr als das 20ig-fache

größer als die größte Ausdehnung des Moleküls. Für das Adsorptivmolekül entstehen damit innerhalb der Pore große Diffusionswege, die sich negativ auf die Kinetik auswirken. Der Träger HSU 134-1.1.1 hat eine mittlere Porengröße von 7 nm. Damit sind die Poren in derselben Größenordnung wie die Adsorptivmoleküle. Es treten zudem andere Wechselwirkungen auf als bei den übrigen Trägern, die auch die sehr hohe Adsorptionskapazität bei Normaldruck erklären können. Durch die sehr kleinen Poren wird wiederum die Kinetik negativ beeinflusst, so dass dieser Träger zwar sehr viel Stoff adsorbieren und auch wieder desorbieren kann. Aufgrund der schlechten Desorptionskinetik wird aber keine hohe Aufkonzentrierung erreicht. Zwischen diesen beiden Extremen liegen die Träger HSU 135-1.1.1 und 125-1.2.1. Ihre Porengrößen sind 23 nm bzw. 50 nm, also etwa 5- bis 10-fach größer als die größte Abmessung des Adsorptivmoleküls. Für den Träger HSU 135-1.1.1 scheint dies ein sehr guter Kompromiss zwischen Diffusionswegen innerhalb der Poren und einer Behinderung der Kinetik zu sein. Die Daten für den Träger HSU 125-1.2.1 sind damit nur eingeschränkt vergleichbar, da es sich beim Silicagel XWP P005 nicht um sphärische, sondern um unregelmäßig gebrochene Partikel handelt. Die Porengrößen- wie auch die Partikelgrößenverteilung ist bei diesem Träger wesentlich breiter als bei den Daisogelen der SP-Reihe.

In Abbildung 5-25 ist die Effizienz der Trennzyklen dargestellt. Wiederum ergeben sich für den Träger HSU 135-1.1.1 die besten Werte. Auffällig ist jedoch, dass die größten Werte für die Effizienz nicht bei 300 MPa, sondern bei 200 MPa erreicht werden. Diese Beobachtung deckt sich wiederum gut mit den Ergebnissen der unter Hochdruck aufgenommenen Isothermen. Hier war zu sehen, dass eine Erhöhung des Drucks über 200 MPa zwar noch eine Steigerung der Adsorptionskapazität ergibt, diese Steigerung jedoch deutlich geringer ausfällt als bei Druckerhöhungen unterhalb von 200 MPa. Das ist mit einem steigenden Wertstoffverlust in der Adsorptionsphase bei diesem Druckniveau verbunden, was schlussendlich zu einer verringerten Effizienz führt.

Damit kann geschlossen werden, dass von den untersuchten Trägern der auf dem Daisogel SP-60-20 basierende HSU 135-1.1.1 der beste Träger für das Wertstoffsystem Triton X-100 ist. Der Träger verfügt über eine spezifische Oberfläche von 170 m^2/g und einen mittleren Porendurchmesser von 23 nm.

Interessant wären Untersuchungen mit einem Träger mit 260 m^2/g Oberfläche, der dann über eine Porengröße von ca. 18 nm verfügen würde. Ein solcher Träger könnte noch bessere Ergebnisse liefern.
Als Adsorptionsdruck können für das untersuchte System 300 MPa als Obergrenze angegeben werden. Wenn es alleine auf die maximale Aufkonzentrierung ankommt, sind 300 MPa auch der optimale Druck. Ein besseres Verhältnis von zurückgewonnenem Wertstoff zu ausgespültem Wertstoff wird bei niedrigeren Adsorptionsdrücken zwischen 200 MPa und 300 MPa erreicht.

6. Modellierung

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse modelliert. Zur Modellierung der Stofftrennungszyklen kommt die Software Femlab [Femlab] zum Einsatz, mit der sich physikalische Phänomene wie Konvektion, Diffusion/Dispersion und Adsorptionsreaktionen koppeln lassen. Untersucht werden die Stofftrennungszyklen mit HSU 135-1.1.1 als Adsorbens.

Zunächst wird die Geometrie mathematisch beschrieben, und die zur Modellierung nötigen Gleichungen werden dargestellt. Im Anschluss erfolgt die Bestimmung der Parameter, wobei der Untersuchung der Adsorptionsisothermen besondere Bedeutung zukommt. Diese sind zur Modellierung des Adsorptionsterms von besonderer Bedeutung. Nach der numerischen Umsetzung des Modells in Femlab erfolgt die Validierung insbesondere der Isothermenmodelle für das verwendete System, da diese den größten Einfluss auf das Adsorptionsmodell haben. Den Abschluss bildet eine Parameterstudie.

6.1. Modellbildung

Zur Modellierung der Durchbruchskurven wird ausschließlich die Trennsäule mit der Festbettschüttung betrachtet. Die Trennsäule hat einen Durchmesser von 4,45 mm und eine effektive Länge von 93,6 mm. Sie ist an beiden Seiten mit porösen Scheiben [Infiltec] verschlossen. Die Scheiben haben eine Stärke von 0.125 Zoll, das entspricht 3,18 mm. Im Bereich der Festbettschüttung wird eine voll ausgebildete laminare Strömung angenommen. Die notwendige Einlauflänge berechnet sich überschlägig gemäß [Böhme 94]:

$$l_e \approx 0{,}03 \, Re \, d \qquad (6\text{-}1)$$

mit dem Durchmesser der Trennsäule d und der Reynoldszahl Re, für die für eine Strömung im Kreisrohr gilt:

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho \cdot u \cdot d}{\eta} = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot d \cdot \nu} \,. \tag{6-2}$$

Mit einer kinematischen Viskosität von Wasser von v = 10^{-6} m^2/s und dem Volumenstrom $\dot{V}$ = 1,2 mL/min ergibt sich eine Reynoldszahl von Re ≈ 6. Die Einlauflänge berechnet sich damit zu 0,76 mm. Somit ist es ausreichend, die Sintermetallscheiben als Ein- und Auslauf zu betrachten.

Die Modellbildung basiert auf grundsätzlichen Gleichungen zum Stofftransport und porösen Medien [Perry, Kap. 6, Cussler, Böhme 94] und auf einem Femlab-Modell von Horn [Horn 04, Horn 05] für die Adsorption aus Gasen. Dieses Modell wurde für die flüssig/fest-Adsorption modifiziert und erweitert [Jakob 04b, Zellin 05]. Im Folgenden werden die maßgeblichen im Modell eingesetzten Gleichungen kurz vorgestellt.

Ausgangspunkt zur Beschreibung der Durchbruchskurven bildet das Dispersionsmodell, das die zeitliche Änderung der Konzentration an einer Stelle im Adsorber beschreibt, vgl. Kapitel 2:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \tag{2-8}$$

Bei der Modellierung des Stofftransportes müssen zwei verschiedene Bereiche unterschieden werden, nämlich die Ein- und Auslaufzonen und die eigentliche Festbettschüttung. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass die Ein- und Auslaufzone leer sind, weiterhin wird ein konstanter Volumenstrom vorausgesetzt. Damit gelten die Navier-Stokes-Gleichungen für inkompressible Fadenströmung. Alle Gleichungen werden in der Form dargestellt, in der sie im Programm Femlab zum Einsatz kommen.

$$\rho \cdot \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \cdot (u \bullet \nabla) \cdot u = \nabla \bullet [-p1 + \eta \cdot (\nabla u + (\nabla u)^T)] + F \tag{6-3}$$

$$\nabla \bullet u = 0 \tag{6-4}$$

Für die Trennsäule mit Festbettschüttung gelten die Brinkmann-Gleichungen für Strömungen in porösen Medien. Vereinfachend wird ein homogenes Festbett angenommen:

$$\rho \cdot \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\eta}{\kappa} \cdot u = -\nabla p2 + \nabla \bullet [\eta \cdot (\nabla u + (\nabla u)^T)] + F \tag{6-5}$$

$$\nabla \bullet u = 0 \tag{6-6}$$

Die Drücke p1 und p2 der Gleichungen 6-3 und 6-5 stehen nicht für den Betriebsdruck der Anlage. Sie dienen in Femlab als Koppelparameter zur Übergabe des Geschwindigkeitsfeldes von der Ein- und Auslaufzone zum Festbett.

Zur Beschreibung des Stoffübergangs im Festbett werden zwei unabhängige Variablen definiert. Dabei steht Y für die Konzentration im Fluid und X für die Beladung des Adsorbens. Zur Beschreibung der zeitlichen Änderung der Konzentration im Fluid müssen die Beiträge durch Diffusion, oder allgemeiner Dispersion, Konvektion und Adsorption berücksichtigt werden.

Diffusion: $$\frac{\partial Y_{Diff}}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}\right) \tag{6-7}$$

Konvektion: $$\frac{\partial Y_{Konv}}{\partial t} = v \cdot \frac{\partial Y}{\partial y} \tag{6-8}$$

Adsorption: $$\frac{\partial Y_{ads}}{\partial t} = -a_v \cdot \beta \cdot (Y - \overline{Y}) \tag{6-9}$$

Die Konzentrationsbilanz für das Fluid setzt sich additiv aus den drei oben angeführten Gleichungen zusammen:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = v\frac{\partial Y}{\partial y} + D\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} - a_V \cdot \beta \cdot (Y - \overline{Y})\,. \tag{6-10}$$

Für die Beladung des Adsorbens werden die Terme für die Diffusion und die Konvektion zu null gesetzt. Der Adsorptionsterm entspricht dem für das Fluid mit entgegengesetztem Vorzeichen bezüglich der Reaktion:

Adsorption: $$\frac{\partial X_{ads}}{\partial t} = \alpha_v \cdot \beta \cdot (X - \overline{X})\,. \tag{6-11}$$

Da die vom Fluid abgegebene Adsorptivmasse gleich der vom Adsorbens aufgenommenen Masse ist, lässt sich über die Massenerhaltung die zeitliche Änderung

der Beladung des Adsorbens in Abhängigkeit von der Fluidkonzentration ausdrücken. Damit ergeben sich die beiden folgenden Adsorptionsgleichungen

für das Adsorptiv: $$\frac{\partial Y}{\partial t} = -a_v \cdot \beta \cdot (Y - \overline{Y}) \tag{6-12}$$

für das Adsorbens: $$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{a_v \cdot \beta \cdot \rho_F \cdot \varepsilon}{\rho_S \cdot (1-\varepsilon)} (Y - \overline{Y}) \tag{6-13}$$

Die Gleichgewichtsbeladung $\overline{Y}$ wird in der Modellierung durch die Isothermengleichungen von Langmuir und Temkin beschrieben (s. Kapitel 6.2.1). In der Schreibweise mit der Fluidkonzentration Y und der Adsorbensbeladung X gehen die Gleichungen in die folgenden Formen über, die so in Femlab eingegeben werden:

Langmuir: $$\overline{Y} = \frac{X}{b \cdot (X_{\max} - X)} \tag{6-14}$$

Temkin: $$\overline{Y} = \frac{\exp(a_T \cdot \frac{X}{X_{\max}} - 1)}{b \cdot \rho_F \cdot (1 - \exp(-a_T \cdot (1 - \frac{X}{X_{\max}}))} \tag{6-15}$$

Damit existieren mit den Gleichungen 6-12, 6-13 und alternativ 6-14 oder 6-15 drei Bestimmungsgleichungen für die drei unbekannten Größen Y, $\overline{Y}$ und X, und das Gleichungssystem ist lösbar.

Als problematisch erwies sich die Modellierung mit Gleichung 6-15, da es bei der Berechnung der Lösungen mit dem Finite Elemente Programm Femlab häufig nicht zu konvergierenden Lösungen kam. Insbesondere mit den aus der Isothermenmodellierung gewonnenen Parametern konnten keine stabilen Lösungen berechnet werden. In der Literatur [Ho 01, S. 5] wird eine weitere, als gebräuchlich bezeichnete Form der Isothermengleichung nach Temkin angegeben:

$$q = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln(a_T) + \frac{R \cdot T}{b_T} \ln(c)\,, \tag{6-16}$$

die aufgelöst nach der Gleichgewichtskonzentration c oder $\overline{Y}$ für die Programmierung lautet:

$$c = \exp(\frac{q \cdot b_T}{R \cdot T}) \cdot \frac{1}{a_T} \tag{6-17 a}$$

$$\overline{Y} = \exp(\frac{X \cdot b_T}{R \cdot T}) \cdot \frac{1}{\rho_F \cdot a_T}\,. \tag{6-17 b}$$

Mit Gleichung 6-17 b lassen sich bei der Modellierung numerisch stabilere Ergebnisse erzielen, eine konsistente Überführung der Temkin-Gleichung nach Dörfler [Dörfler, S. 252] in Gleichung 6-16 war jedoch nicht möglich. Die Originalquelle, gefunden als M. J. Temkin and V. Pyzhev, „Recent modifications to Langmuir Isotherms", Acta Physiochim USSR, Vol. 12(1940), S. 217ff, ist möglicherweise falsch zitiert und konnte nicht recherchiert werden.

6.2. Bestimmung der Parameter

Die zur numerischen Umsetzung des Modells benötigten Parameter der Adsorptionsreaktion werden aus den gemessenen Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Drücken bestimmt. Dazu dienen die Isothermenmodelle nach Langmuir, Frumkin und Temkin. Benötigte verfahrenstechnische Parameter entstammen aus Bestimmungsgleichungen oder Datenbanken.

6.2.1. Isothermen

Isothermenanpassungen werden vorgenommen für die mit HSU 135-1.1.1 gemessenen Isothermen unter Normal- und Hochdruck. Das Anpassen von Isothermen für fest/flüssig-Gleichgewichte ist komplexer und weitaus weniger untersucht als das für Feststoff/Gas-Gleichgewichte [Guiochon, S. 51]. Die meisten gängigen Isothermenmodelle wurden zur Beschreibung solcher Systeme entwickelt. Zu diesen Gleichungen zählen die Isothermen von Langmuir [Langmuir 16] und Brunauer, Emmett und Teller [Brunauer 38]. Freundlich leitete seine Isothermengleichung aus Adsorptionsversuchen von organischen Säuren an Kohle ab [Freundlich 06], zum Einsatz kommt sie aber hauptsächlich zur Beschreibung von Dampf oder Gas/Feststoff-Gleichgewichten [Dörfler, S. 193; Guiochon, S. 59]. Insbesondere die Langmuir-Isotherme ist aber zur Beschreibung von fest/flüssig-Gleichgewichten ebenfalls gut geeignet. Sie lässt sich thermodynamisch konsistent herleiten [Guiochon, S. 53 ff] und beschreibt viele experimentelle Ergebnisse sehr gut. Ihre Gültigkeit ist jedoch an die folgenden Voraussetzungen gebunden [Guiochon, S. 65]:

- Es liegt eine ideale Lösung vor.
- Die Adsorptionsschicht ist ideal.
- Das Adsorptiv bildet eine monomolekulare Bedeckungsschicht aus.
- Es existieren keine Wechselwirkungen innerhalb der Adsorptionsschicht.
- Es existieren keine Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Lösungsmittel.

Bei flüssig/fest-Systemen, insbesondere bei hohen Konzentrationen, sind diese Voraussetzungen jedoch nicht gültig [Guiochon, S. 65]. Abhilfe schaffen hier eine große Zahl von Gleichungen, die auf dem Modell von Langmuir aufbauen und den Gültigkeitsbereich erweitern [Dörfler, S. 250 ff; Nicoud 96, S. 192 ff]. Für die Modellierung werden die Isothermengleichung von Langmuir und die Erweiterungen von Frumkin und Temkin näher betrachtet. Die Erweiterungen bestehen in der Einführung einer Wechselwirkungskonstanten a_F oder a_T, die laterale Wechselwirkungen in der Adsorptionsschicht berücksichtigt. Die übliche Form der Langmuir-Isothermen,

$$q = \frac{bq_s c}{1 + bc}, \tag{6-18}$$

wird zunächst in die Form von Gleichung 6-19 überführt. Dazu wird die Oberflächenbelegung oder der Bedeckungsgrad Θ definiert als Quotient aus der Beladung q und der Sättigungsbeladung q_s. Der Parameter b ist ein numerischer Koeffizient [Guiochon, S. 62]. Er besitzt die Einheit L/g und ist ein Index für die Sorptionsenergie [Sonon 05, S. 47, Inel 00, S. 12], c repräsentiert die Gleichgewichtskonzentration in g/L. Aufgelöst nach bc ergibt sich für die Isotherme nach

Langmuir: $$bc = \frac{\Theta}{1 - \Theta}. \tag{6-19}$$

Mit der Wechselwirkungskonstanten a_F lautet die Frumkin-Isothermengleichung:

Frumkin: $$bc = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-2a_F \Theta). \tag{6-20}$$

Die Isotherme nach Temkin wiederum ist eine Modifikation der Frumkin-Isothermen, die neben den lateralen Wechselwirkungen noch voraussetzt, dass die Adsorptionswärme linear mit dem Bedeckungsgrad abfällt. Die Gleichung lautet

Temkin: $$bc = \frac{\exp(a_T \Theta - 1)}{1 - \exp[-a_T (1 - \Theta)]}. \tag{6-21}$$

Das Anpassen der Isothermen erfolgt schrittweise mit den drei vorgestellten Modellen von Langmuir, Frumkin und Temkin, da keines der Modelle alleine die gefundenen experimentellen Ergebnisse hinreichend genau beschreibt.

Die erste Anpassung erfolgt mit dem Langmuir-Modell. Es beschreibt die Adsorption von nichtionischen Tensiden grundsätzlich gut [Sonon 05], ist einfach linearisierbar und sowohl für b·c als auch für q geschlossen lösbar [Guiochon, S. 56]. Die aus der linearisierten Form gewonnenen Parameter lassen sich in die nach q aufgelöste Form einsetzten und mit der gemessenen Isotherme vergleichen. Eine gebräuchliche Linearisierung ist:

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{b \cdot q_S} + \frac{c}{q_S}. \tag{6-22}$$

Die Anpassung wird mit dem in Anhang 8.7 abgedruckten Maple-Skript vorgenommen. Ein Anpassen der gemessenen Werte liefert jedoch keine sinnvollen Ergebnisse, da Gleichung 6-22 nur Isothermen beschreibt, die durch den Ursprung des Koordinatensystems verlaufen. Daher wird die Ordinate des Koordinatensystems durch den ersten Messwert verschoben und dieser Punkt wird verworfen. So ergibt sich ein sehr guter Fit, mit dem sich die maximale Beladung q_s berechnen lässt, der die wahre Situation aber nicht wiedergibt (s. Kapitel 6.4).
Die auf diese Weise gewonnenen Werte werden mit inkrementell ansteigenden Gleichgewichtsbeladungen q in Bedeckungsgrade Θ umgerechnet und die so berechneten Kurven an die Messwerte angepasst. Aus den Anpassungen werden die Parameter a_F bzw. a_T und b bestimmt. Sie sind in Tabelle 6-1 zusammen-gefasst.

Tabelle 6-1: Parameter der Isothermenanpassung

		Langmuir	Frumkin		Temkin	
Druck [MPa]	max. Beladung [mg/g]	b [L/g]	a_F	b [L/g]	a_T	b [L/g]
100	80	6,0	0,15	4,2	1,4	5,0
200	108	21	0,75	4,5	0,43	20
300	115	23	0,75	4,5	0,33	30

Das Modell von Temkin beschreibt die gemessenen Isothermen gut. Auffällig ist, dass die b-Werte für die Modelle von Langmuir und Temkin für die gleichen Drücke die gleiche Größenordnung haben. Die aus diesen beiden Modellen gewonnenen Parameter dienen als Startwerte für die Modellierung der Durchbruchskurven.

6.2.2. Verfahrenstechnische Parameter

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D erfolgt nach Cussler [Cussler, S. 115] für ein gestrecktes, elliptisches Molekül. Diese Annahme trifft auf Triton X-100 hinreichend genau zu.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu \left(\frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{\ln(\frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b})} \right)} \tag{6-23}$$

In Gleichung 6-23 stehen a und b für die Haupt- bzw. Nebenachse des Ellipsoids, k_B ist die Boltzmann-Konstante und μ die dynamische Viskosität. Der effektive Diffusionskoeffizient in der Festbettschüttung wird abgeschätzt unter der Annahme, dass die einzelnen Adsorbenspartikel nicht durchlässig und sphärisch sind. Damit ergibt sich für D_{eff} [nach Cussler, S. 174]:

$$\frac{D_{eff}}{D} = \frac{2(1 - \phi_S)}{2 + \phi_S} . \tag{6-24}$$

Die Parameter ϕ_S steht für den Volumenanteil der Kugeln in der Festbettschüttung.

Für die Festbettschüttung selber sind die Schüttdichte, die Porosität und die Permeabilität zu berechnen. Die Schüttdichte ergibt sich als Quotient aus der Masse des Adsorbens m und dem Volumen der zylinderförmigen Trennsäule, V_Z:

$$\rho_s = \frac{m}{V_Z} . \tag{6-25}$$

Die Porosität ε berechnet sich über das Hohlraumvolumen in der Trennsäule V_{hohl} :

$$V_{hohl} = V_Z - \frac{m}{\rho} , \tag{6-26}$$

$$\varepsilon = \frac{V_{hohl}}{V_Z} . \tag{6-27}$$

Die Dichte ρ der Kieselgele wird den Herstellerdaten entnommen. Die Permeabilität κ ergibt sich aus dem Quotienten aus dem Hohlraumvolumen und der Höhe der Trennsäule h_Z:

$$\kappa = \frac{V_{Hohl}}{h_Z} . \tag{6-28}$$

Zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten β müssen zunächst die Reynoldszahl Re, die Schmidtzahl Sc und die Sherwoodzahl Sh berechnet werden [Stichlmair, S. 33 f].

Stoffübergangskoeffizient $\beta = \frac{Sh \cdot D}{d_S}$ (6-29)

Reynoldszahl $\mathrm{Re} = \frac{v_{eff} \cdot d_S \cdot \rho_F}{\eta_F}$ (6-30)

Schmidtzahl $Sc = \frac{\eta_F}{\rho_F \cdot D}$ (6-31)

Sherwoodzahl $Sh = f(\mathrm{Re}, Sc)$ (6-32)

Die Sherwoodzahl berechnet sich empirisch aus einem laminaren und einem turbulenten Anteil für ein Einzelkorn und einem Formfaktor f_a für die Übertragung vom Einzelkorn auf die Festbettschüttung als Funktion der Reynoldszahl und der Schmidtzahl [Horn 05, S. 23].

In den Gleichungen 6-29 bis 6-32 steht d_S für den Partikeldurchmesser, vgl. Tabelle 5-1; η_F bezeichnet die dynamische Viskosität und v_{eff} die effektive Strömungsgeschwindigkeit im Festbett, die sich aus dem Quotienten aus der Leerrohrgeschwindigkeit v und der Porosität ε berechnet.

Die innere spezifische Oberfläche des Trägermaterials a_v in m^2/m^3 ergibt sich aus dem Produkt der Schüttdichte und der spezifischen Oberfläche (vgl. Tabelle 5-1).

In Tabelle 6-2 sind die benötigten Stoffdaten für Wasser bei 293 K und Drücken zwischen 100 MPa und 300 MPa zusammengestellt. Damit sind alle für die Modellierung relevanten Daten bestimmt.

Tabelle 6-2: Stoffdaten für Wasser bei 293 K [nach: www.webbook.nist.gov]

Druck [MPa]	η [Pa s]	ρ [kg/m^3]
100	$9{,}9 \cdot 10^{-4}$	1039,6
200	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	1074,0
300	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	1103,4

6.3. Numerische Umsetzung in Femlab

Femlab ist ein Finite Elemente Programm, mit dem sich die Phänomene Konvektion, Diffusion und Adsorption mathematisch koppeln lassen. Dazu werden in den entsprechenden Untermenüs die oben dargestellten Gleichungen aufgerufen und die Variablen und Konstanten eingegeben. Die Vernetzung zur Berechnung kann ebenfalls automatisch erfolgen. Es werden Gitter aus Lagrange-Elementen erzeugt. Dabei können sowohl Rechteck- als auch Dreieckelemente eingesetzt werden. Rechteckelemente erlauben eine schnellere und häufig auch stabilere Berechnung, jedoch pflanzen sich numerische Ungenauigkeiten entlang der Trennflächen zwischen den Elementen stärker fort. Bis zu 800 Rechteckselemente konnten mit den verfügbaren Rechnern eingesetzt werden. Im Vergleich dazu lassen sich bis zu 3000 Dreieckselemente berechnen. Mit einem Dreiecksnetz berechnete Lösungen sind wesentlich glatter als die mit einem Vierecksnetz berechneten. Allerdings ist die Berechnung mit Dreieckelementen häufiger instabil oder konvergiert nicht, was zum Abbruch der Berechnung führt.

Zur Auswertung der Modellierung werden über den Querschnitt der Trennsäule verteilt neun Messpunkte angeordnet, die den zeitlichen Verlauf der Konzentration aufzeichnen. Die erhaltenen Werte werden mit dem Geschwindigkeitsprofil am Ausgang der Trennsäule gewichtet und gemittelt. Dieser gemittelte Wert wird als Durchbruchskurve aufgezeichnet. In Abbildung 6-1 ist die Modellierung der Durchbruchskurve von HSU 135-1.1.1 und Triton X-100 bei einem Druck von 100 MPa dargestellt. Die Berechnung der Adsorption erfolgte mit der Isothermengleichung von Temkin. Im Diagramm ist anstelle der Konzentration die

Fluidbeladung und anstelle des Durchflussvolumens die Zeit aufgetragen, die Messwerte wurden entsprechend umgerechnet.

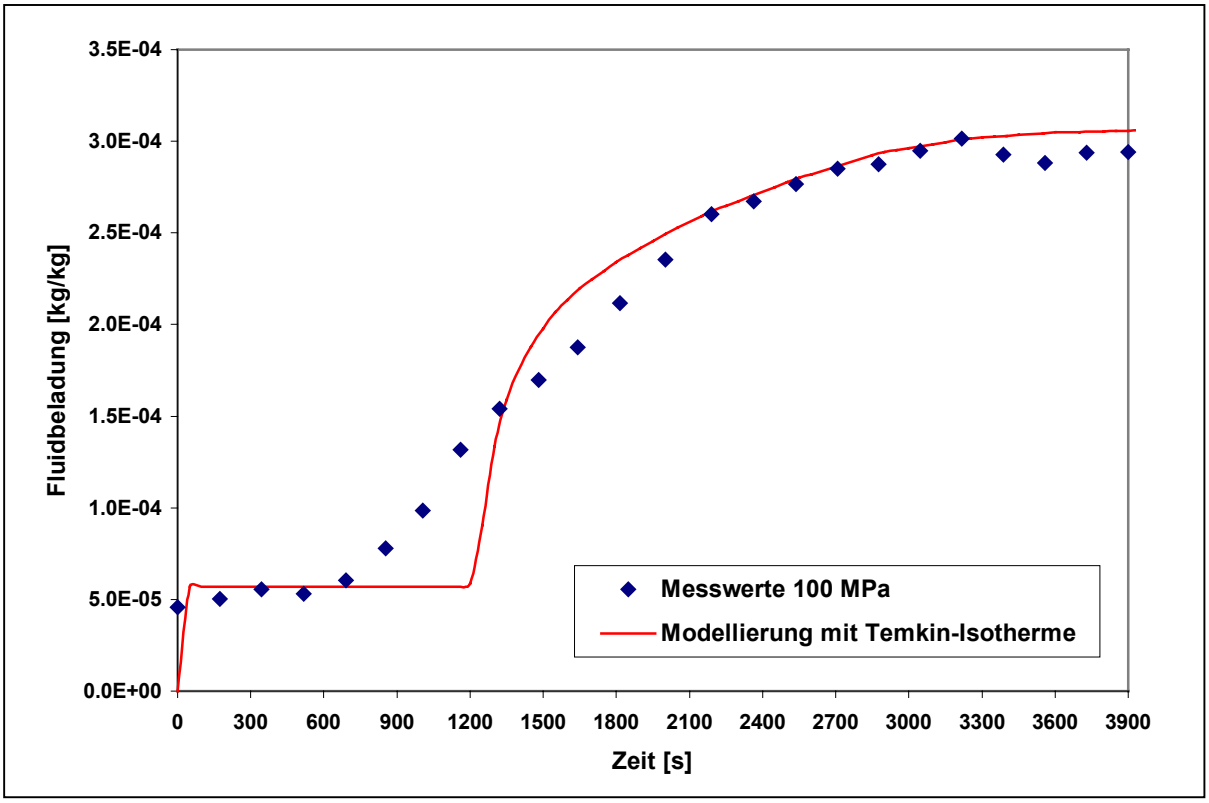


Abb. 6-1: Modellierung des Durchbruchs bei 100 MPa

Zur Anpassung der Durchbruchskurve mussten die beiden Parameter der Temkin-Isotherme, a_T und b_T, stark von den aus der Isothermenmodellierung gewonnenen Werten abgeändert werden. Für die Berechnung aus Abbildung 6-1 wurde a_T zu 17 und b_T zu 180 gesetzt, es wurde mit einer Diffusion von $D = 2 \cdot 10^{-8}$ m^2/s gerechnet. Der aus der Parameterbestimmung ermittelte Wert ist $D = 2 \cdot 10^{-10}$ m^2/s. Die so berechnete Durchbruchskurve gibt den wahren Verlauf im oberen Bereich gut wieder. Ebenso kann die gemessene Anfangskonzentration von 0,05 g/L Tensid nachgebildet werden. Ein unmittelbarer Durchbruch des Tensids mit einer geringen, aber konstanten Konzentration vor Beginn des eigentlichen Durchbruchs ist gut mit den gemessenen Isothermen erklärbar. Da die Isothermen nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems verlaufen (vgl. Abbildung 5-8), gibt es eine Konzentration, unterhalb derer keine Adsorption stattfindet. Tensid, welches in einer geringeren Konzentration vorliegt, läuft ungehindert mit dem Konvektionsstrom durch die Trennsäule. Mit dem Isothermenmodell von Temkin kann dieser Effekt modelliert

werden. Die Konsequenz ist, dass auch in der Modellierung der Durchbruchskurve spontan eine Anfangskonzentration durch die Trennsäule gespült wird und die Ausflusskonzentration danach bis zum Beginn des eigentlichen Durchbruchs auf diesem Niveau bleibt. Der beschriebene Effekt wird deutlich in Abbildung 6-2, in der Schnitte durch die modellierte Säule dargestellt sind. Die abgebildete Farbskala beschreibt die Fluidbeladung in kg/kg. Die Bilder darunter zeigen jeweils den berechneten Konzentrationsverlauf im Festbett zu den links angegeben Zeiten.

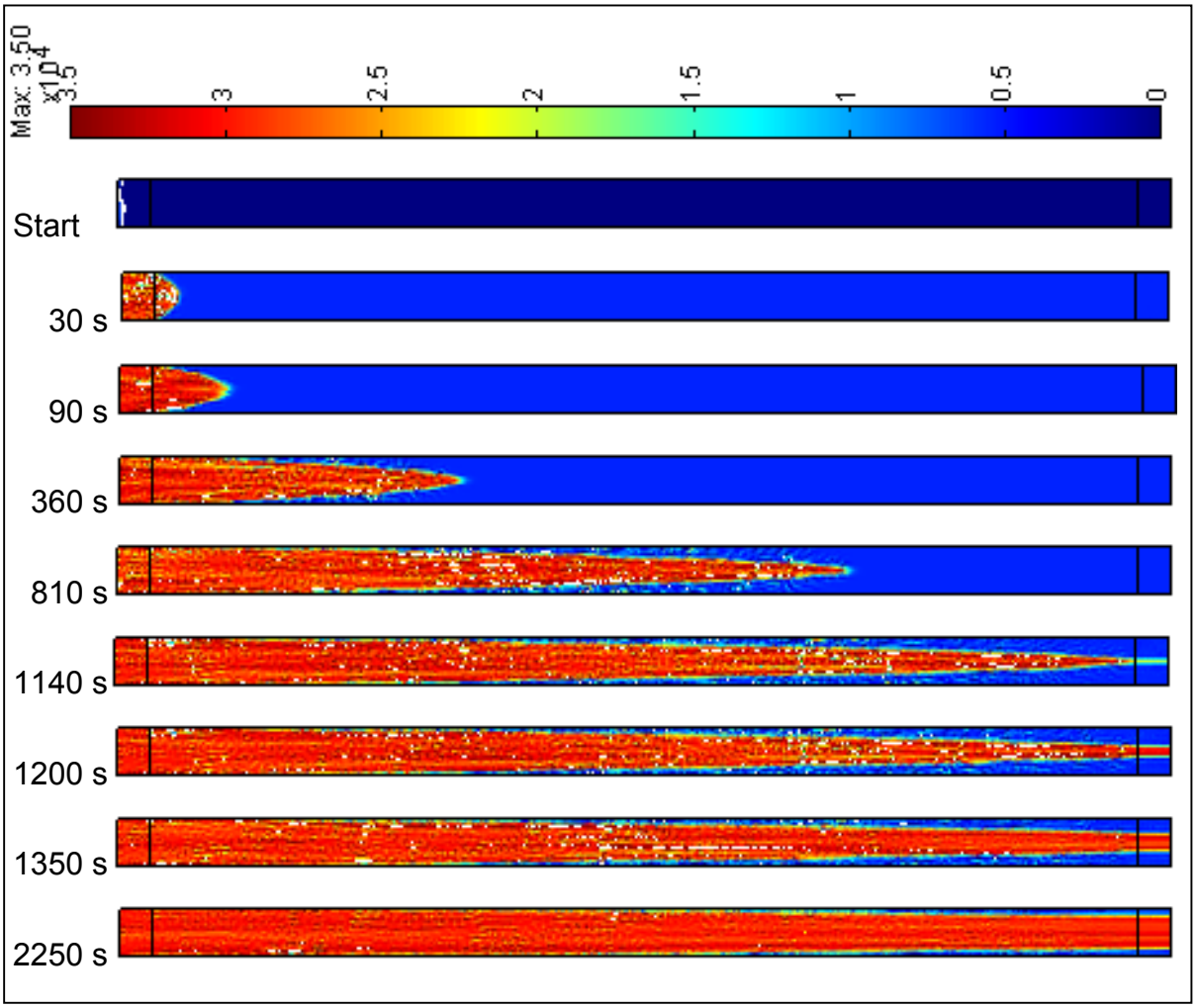


Abb. 6-2: Modellierter Konzentrationsverlauf im Festbett

Zu erkennen ist, dass zum Start der Modellierung die Tensidkonzentration im Festbett null ist. Bereits zum Zeitpunkt t = 30 s liegt in der gesamten Trennsäule eine Konzentration von 0,05 g/L vor, links beginnt sich die Massenübergangszone auszubilden. Die Massenübergangszone ist extrem schmal, es entsteht zunächst ein parabelförmiges Profil. Im weiteren Verlauf wandert die MTZ im Kern des Festbettes

wesentlich schneller als an den Trennsäulenwänden. Dort gilt die Haftbedingung für das Fluid. Das Tensid gelangt nur über radiale Diffusions- und Dispersionseffekte zu den Säulenwänden. Der eigentliche Durchbruch beginnt nach etwa 1140 Sekunden. Zum Zeitpunkt des Durchbruchs ist das Adsorbens an den Rändern der Festbettschüttung noch nahezu unbeladen, im Kern jedoch bereits gesättigt.

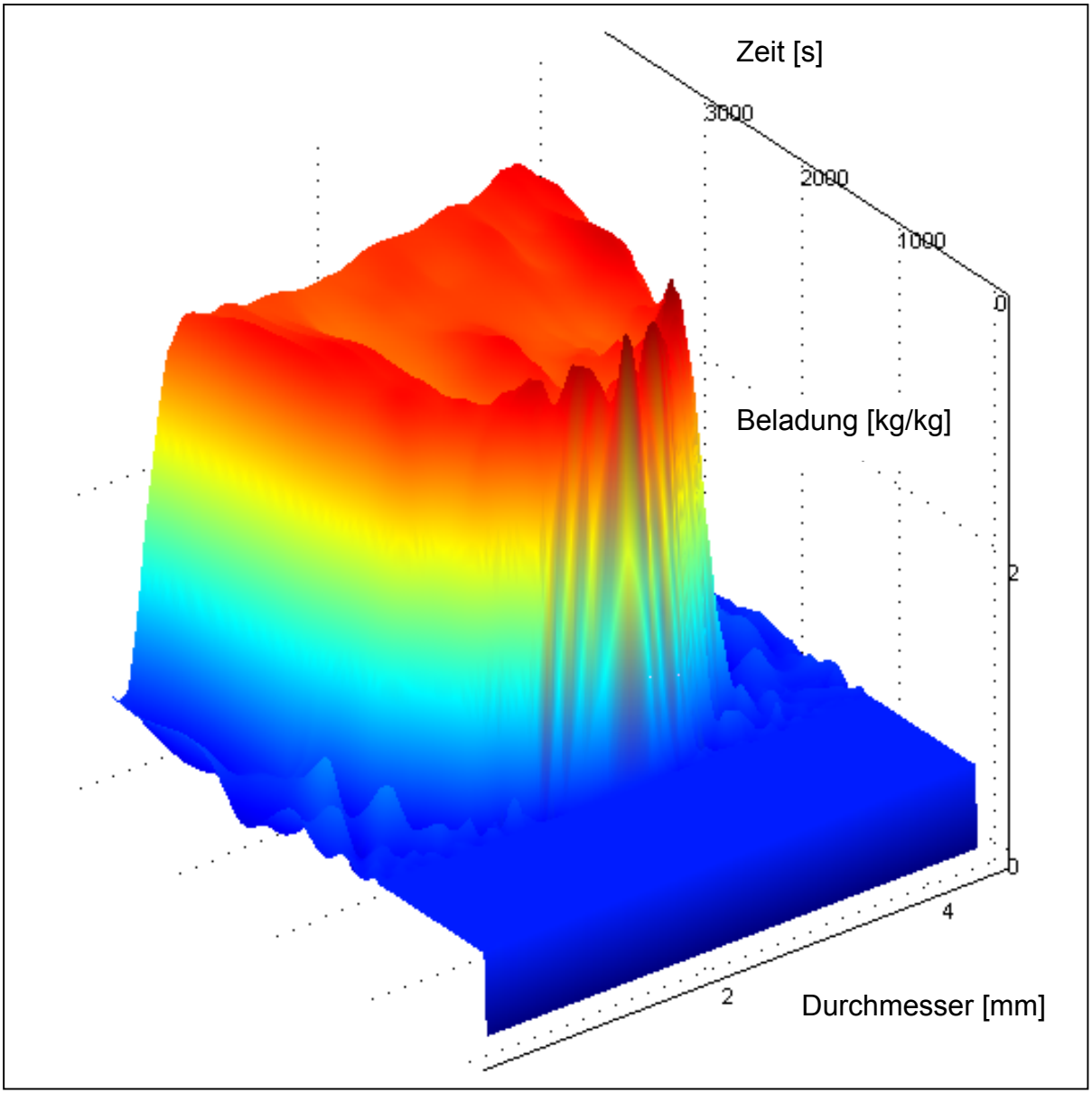


Abb. 6-3: Zeitlicher und räumlicher Verlauf des Durchbruchs

In Abbildung 6-3 ist der gesamte Durchbruch zeitlich und räumlich am Ende der Trennsäule dargestellt. Die untere Achse repräsentiert den Durchmesser der Trennsäule. Nach oben ist die Fluidbeladung aufgetragen, die modellierte Zeit läuft in die Ebene hinein.

Zu erkennen ist wiederum der spontane Durchbruch des Tensids mit der Konzentration von 0,05 g/L. Deutlich wird die Steilheit der Massenübergangszone. Der folgende, eigentliche Durchbruch erfolgt fast sofort mit der Ausgangskonzentration, jedoch nur in einem sehr kleinen Bereich im Kern der Säule. Dieser Effekt kann mit den experimentellen Möglichkeiten nicht nachvollzogen werden, da beim Fraktionieren der Ausflusslösung in den Reaktionsgefäßen die Tensidkonzentration über den gesamten Säulenquerschnitt gemittelt wird. Bei der Auswertung der Modellierung ist das durch die wie oben beschriebene Berechnung der Durchschnittskonzentration über den Säulenquerschnitt berücksichtigt. Daraus resultiert trotz der sehr kurzen Massenübergangszone für die Trennsäule insgesamt ein vergleichsweise langsamer Durchbruch. Eine stärkere Dispersion würde hier zu einer besseren Ausnutzung des Festbetts führen.

Die ausgeprägten Konzentrationsschwankungen zum Zeitpunkt des Durchbruchs sind auf numerische Effekte bei der Modellierung zurückzuführen.

6.4. Validierung

Bedeckungsgrad

Eine Vorüberlegung zur Anpassung der Isothermen ist, welcher Bedeckungsgrad sich mit den gefundenen maximalen Beladungen für die verwendeten Träger ergibt, ausgehend von einer monomolekularen Adsorptionsschicht. Dazu werden zwei Grenzfälle betrachtet.
Die monomolekulare Schicht mit der geringsten Anzahl an Adsorptivmolekülen resultiert aus dem Vergleich der Größe eines Triton X-100 Moleküls mit der spezifischen Oberfläche des Adsorbens. Das Molekül weist eine Ausdehnung von etwa 0,5 nm Breite und 5 nm Länge auf. Es bedeckt damit eine Fläche von ca. 2,5 nm^2. Eine Oberfläche von 1 m^2 entspricht 10^{18} nm^2; der Träger HSU 135-1.1.1 mit einer spezifischen Oberfläche von 170 m^2/g hat damit $1{,}7 \cdot 10^{20}$ nm^2/g Oberfläche und bietet Platz für $6{,}8 \cdot 10^{19}$ Moleküle pro Gramm Träger. Diese Anzahl entspricht $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ Mol Tensid pro Gramm Träger. Mit einem spezifischen Molekülgewicht von 650 g/mol für Triton X-100 ergibt sich damit eine maximale Beladung von 73 mg/g für

den Träger HSU 135-1.1.1, wenn man den Fall einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit monomolekularer Adsorptivschicht annimmt. Diese Annahme ist unrealistisch, liefert jedoch einen guten unteren Grenzwert. Analog berechnet sich für den Träger HSU 136-1.1.1 mit einer spezifischen Oberfläche von 24 m^2/g eine Beladung von 10 mg Tensid pro g Adsorbens.

Zur Abschätzung des oberen Grenzwertes wird angenommen, dass die Trägeroberfläche bei der chemischen Modifikation optimal silanisiert wurde. An jedes Silanmolekül bindet ein Molekül Diethylenglycoldiglycidylether. Jedes Oberflächenmolekül wechselwirkt mit je einem Adsorptivmolekül. Für die Silanisierung wird angenommen, dass die verwendeten Kieselgele über 4,6 Si-OH Gruppen pro nm^2 verfügen [Jones 87, S. 2]. Mit dreifunktionalen Silanen lässt sich eine Oberflächenbelegung von etwa 50% erreichen [Jansen 99, S. 40]. Damit ergeben sich 2,3 aktive Zentren pro nm^2 und damit eine maximale Belegung von $3{,}9 \cdot 10^{20}$ Molekülen pro Gramm für den Träger HSU 135-1.1.1 und äquivalent $5{,}5 \cdot 10^{19}$ Molekülen pro Gramm für das Adsorbens HSU 136-1.1.1. Umgerechnet für die Beladung bedeutet das, dass eine monomolekulare Bedeckung für den Träger HSU 135-1.1.1 einer Beladung von maximal 421 mg Tensid pro g Adsorbens entspricht. Für den Träger HSU 136-1.1.1 ergeben sich maximal 59 mg Adsorptiv pro Gramm Adsorbens. Die experimentell gefundene maximale Beladung beträgt beim HSU 135-1.1.1 etwa 105 mg/g bei 300 MPa, die damit innerhalb der berechneten Grenzwerte liegt. Ein anderes Bild ergibt sich für HSU 136-1.1.1, der ebenfalls eine Beladung von ca. 105 mg/g bei 300 MPa erreicht, aufgrund seiner kleineren Oberfläche allerdings nicht mehr als 59 mg/g erreichen dürfte.

Damit kann nicht von einer monomolekularen Belegung ausgegangen werden. Aufgrund der Verläufe der gemessenen Isothermen ist eine mehrschichtige Beladung allerdings ebenfalls unwahrscheinlich, da die Isothermen keinerlei Stufen zeigen, die auf das Ausbilden einer zweiten Schicht hindeuten. Darüber hinaus verlaufen die Isothermen für die beiden betrachteten Träger sehr ähnlich, so dass ein vergleichbarer Adsorptionsmechanismus bei beiden Trägern erwartet werden kann. Somit muss auch für den Träger HSU 135-1.1.1 angenommen werden, dass keine monomolekulare Belegung vorliegt. Eine denkbare Möglichkeit ist, dass komplette Mizellen adsorbieren.

Diskussion des qualitativen Verlaufes der Isothermen

Eine zweite Vorüberlegung betrifft den qualitativen Verlauf der Isothermen. In Kapitel 5.2 wurde festgestellt, dass die Isothermen mit HSU 135- und 136-1.1.1 als Adsorbens und Triton X-100 als Adsorptiv nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems verlaufen. Um auszuschließen, dass es sich dabei um Mess- oder Auswerteungenauigkeiten handelt, wird in Abbildung 6-4 die bei 300 MPa aufgenommene Isotherme mit dem Träger HSU 135-1.1.1 noch einmal kritisch analysiert. Die Messwerte sind in blau dargestellt. Aus den Messdaten für die Isotherme wird die größte Abweichung, die im Vergleich zu einer immer ebenfalls analysierten Standardlösung aufgetreten ist, herausgegriffen. Die Abweichung lag bei 0,015 g/L. Basierend auf dieser Abweichung wurden die in Abbildung 6-4 in rot und grün dargestellten Kurven berechnet. Dazu wird die maximale Ungenauigkeit von ± 0,015 g/L auf der Abszisse an jede gemessene Gleichgewichtskonzentration angetragen. Da die Gleichgewichtskonzentration und die Beladung linear miteinander verknüpft sind, können Messpunkte der Isothermen nur auf den im Diagramm eingetragenen diagonalen Hilfslinien liegen, die die Abszisse in der jeweiligen Ausgangskonzentration schneiden. Daraus folgt, dass die wahren Gleichgewichtszustände der Isothermen in jedem Fall auf der blau eingetragenen Linie zwischen der roten und grünen Grenzkurve liegen müssen. Somit kann geschlossen werden, dass die Isothermen nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems verlaufen und damit nicht mit dem Modell von Langmuir modellierbar sind. Hier bietet sich das Isothermenmodell von Temkin an, welches zwar nicht thermodynamisch konsistent ist, jedoch Isothermen zulässt, die nicht durch den Ursprung verlaufen. Die Isotherme nach Temkin wird beispielsweise eingesetzt zur Beschreibung der Adsorption von Metallionen aus wässriger Lösung an Torf [Ho 01], von Phosphor an kalziniertem Alunit [Özacar 03] und zur Beschreibung der Adsorption an fraktalen Oberflächen mit und ohne Berücksichtigung von Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen [Dachs 99].
In Abbildung 6-5 ist die Isothermenanpassung nach Langmuir zur Bestimmung der maximalen Beladung dargestellt. Der Fit ist sehr gut, gibt allerdings die wahren Verhältnisse nicht wieder (vgl. Kapitel 6.2.1), da die Messwerte zur Anpassung so verschoben wurden, dass die jeweils ersten Werte auf der Ordinate liegen.

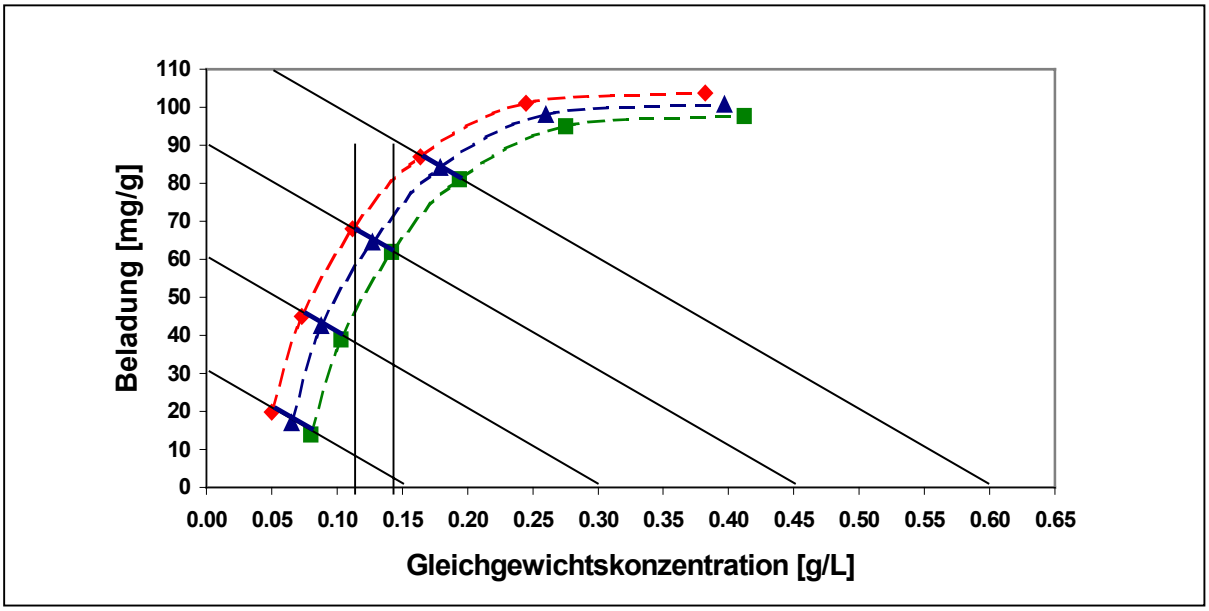


Abb. 6-4: Fehlerbetrachtung der Isothermen mit HSU 135-1.1.1 bei 300 MPa

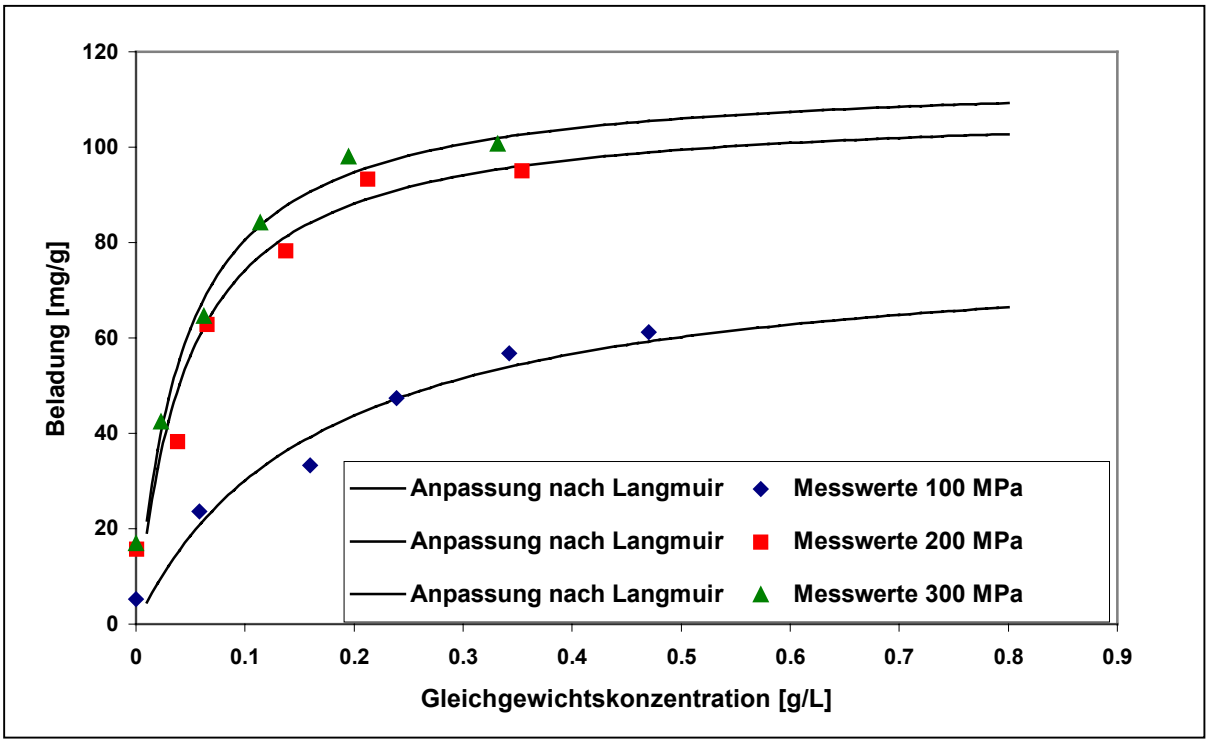


Abb. 6-5: Nach Langmuir modellierte Isothermen für HSU 135-1.1.1

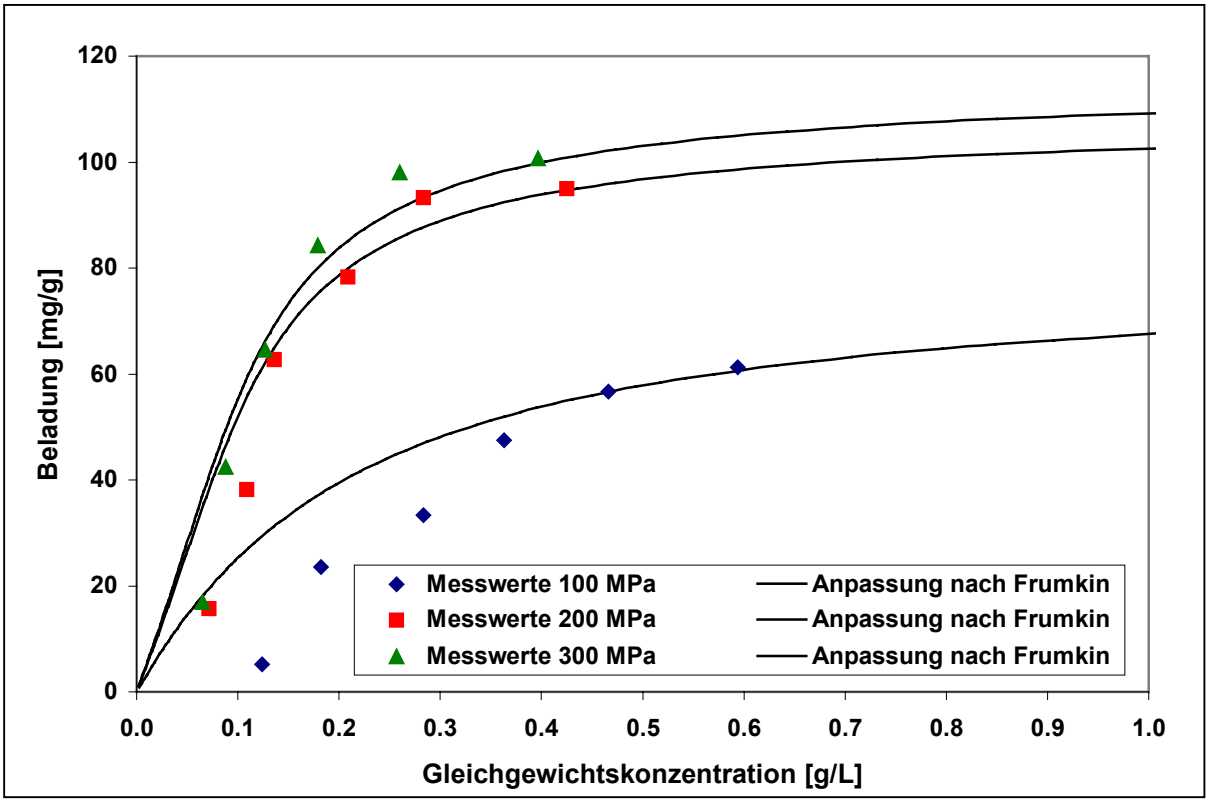


Abb. 6-6: Nach Frumkin modellierte Isothermen für HSU 135-1.1.1

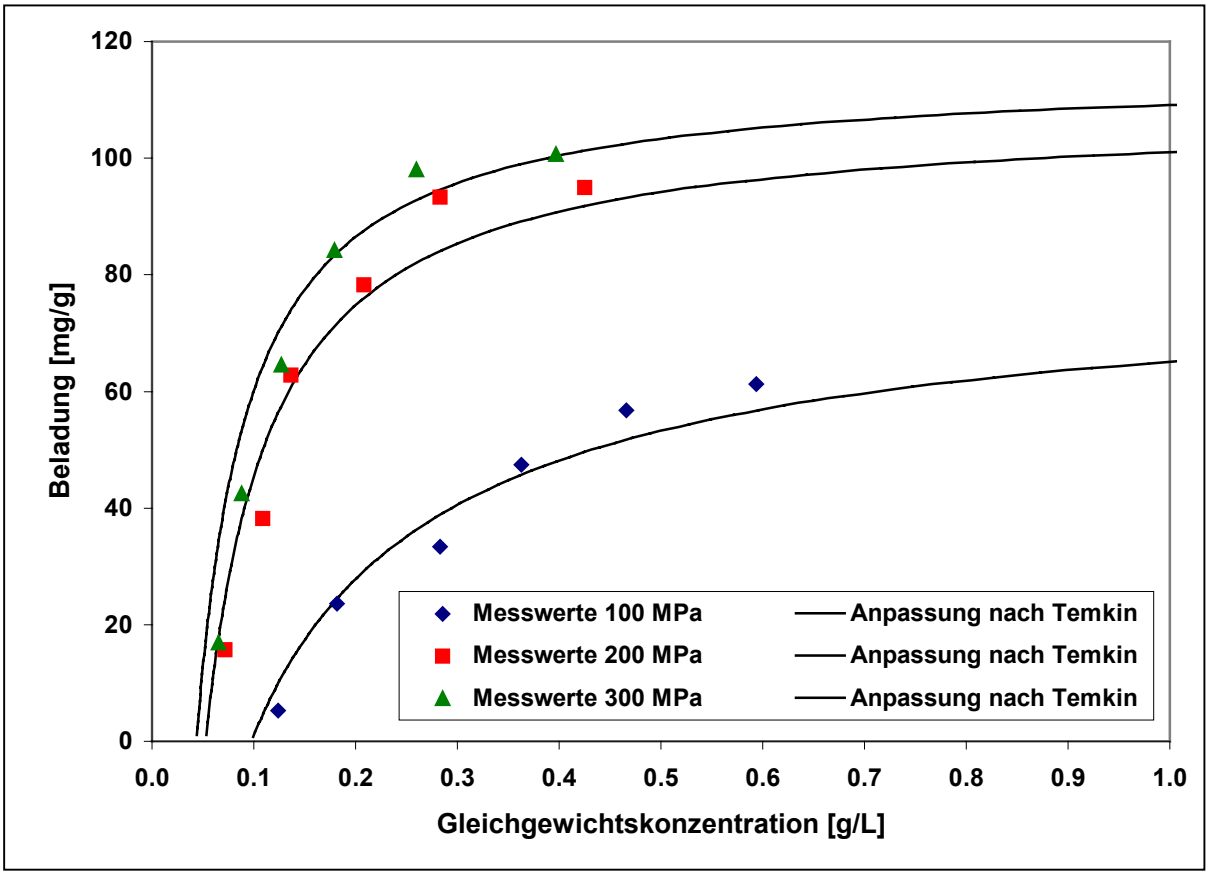


Abb. 6-7: Nach Temkin modellierte Isothermen für HSU 135-1.1.1

Die Modellierungen nach Frumkin und Temkin sind in den Abbildungen 6-3 und 6-4 zu sehen. Die Messwerte wurden für die Anpassung nicht modifiziert. Als maximale Beladung finden die mit der Langmuir-Anpassung berechneten Werte Anwendung. In den Abbildungen ist zu erkennen, dass die Anpassung nach Frumkin die wahren Verhältnisse nicht wiedergibt. Die Anpassungsparameter werden für die Modellierung nicht weiter berücksichtigt, die Frumkin-Isotherme stellt einen Zwischenschritt zwischen den Modellen von Langmuir und Temkin dar.

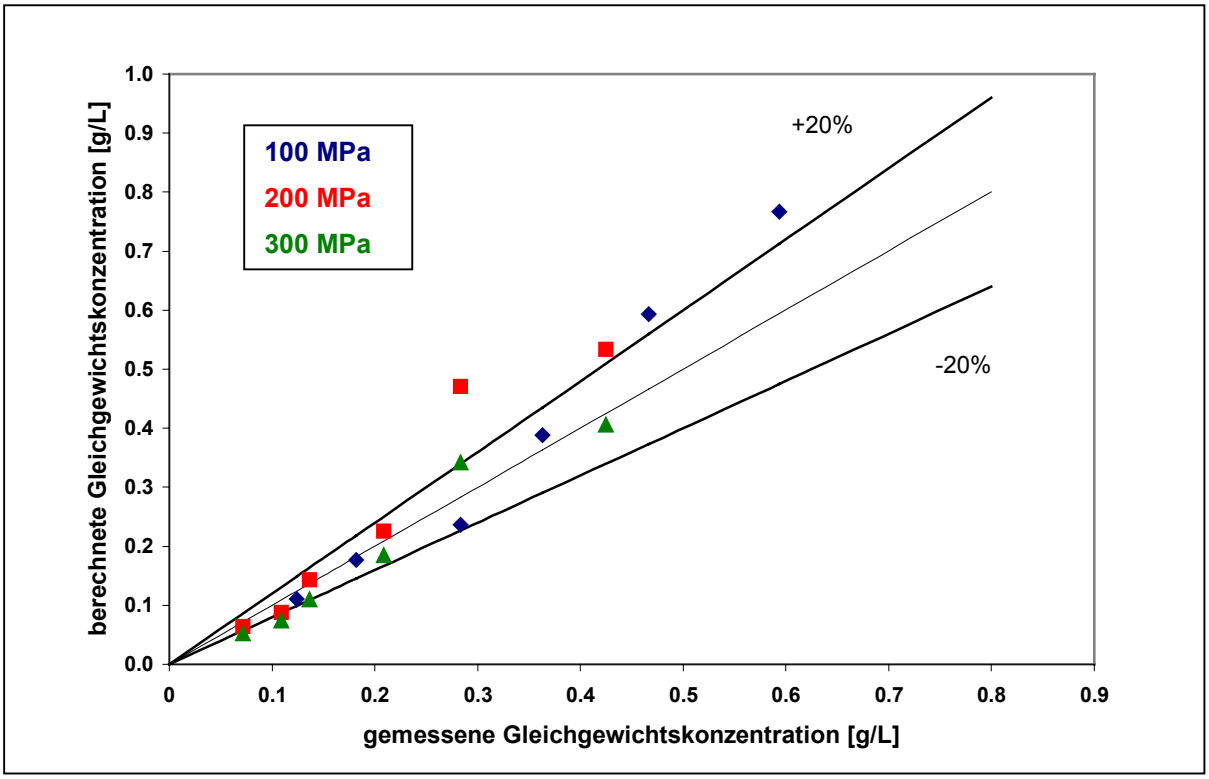


Abb. 6-8: Paritätsdiagramm der Anpassung nach Temkin

Im Paritätsdiagramm sind in Abbildung 6-8 die relativen Abweichungen der gemessenen Isothermenwerte von den nach Temkin ermittelten dargestellt. Für die Berechnung wurden die in Tabelle 6-1 angegebenen Anpassparameter verwendet. Zu erkennen ist, dass eine optimale Anpassung auch mit dem Modell von Temkin nicht möglich ist. Insbesondere der Bereich, in dem die Isothermen aus dem steilen Anstieg in das Plateau übergehen, kann nur unzureichend modelliert werden. Es ergeben sich Abweichungen von über 20%. Die beste Anpassung gelingt für die Isotherme bei 300 MPa, hier sind alle relativen Abweichungen kleiner als 20%. Auf eine Darstellung der Abweichungen für die Modelle nach Frumkin und Langmuir wird verzichtet. Mit dem Frumkin-Modell können die Isothermen offensichtlich nur

unzureichend wiedergegeben werden. Die Anpassung nach Langmuir erfolgte mit modifizierten Messwerten, so dass die Werte nur eingeschränkt vergleichbar sind.

6.5. Parameterstudie

In der folgenden Parameterstudie werden mit dem entwickelten Modell einige Einflussgrößen auf den Adsorptionsprozess näher untersucht. Besondere Beachtung liegt auf der Variation der Isothermenparameter und Isothermenmodelle, da diese die größten Auswirkungen auf die Modellierung der Durchbruchskurven haben. In allen Abbildungen wird die Fluidbeladung in kg/kg über die Zeit in s aufgetragen, die Messwerte sind entsprechend umgerechnet.

Isothermenmodelle von Langmuir und Temkin

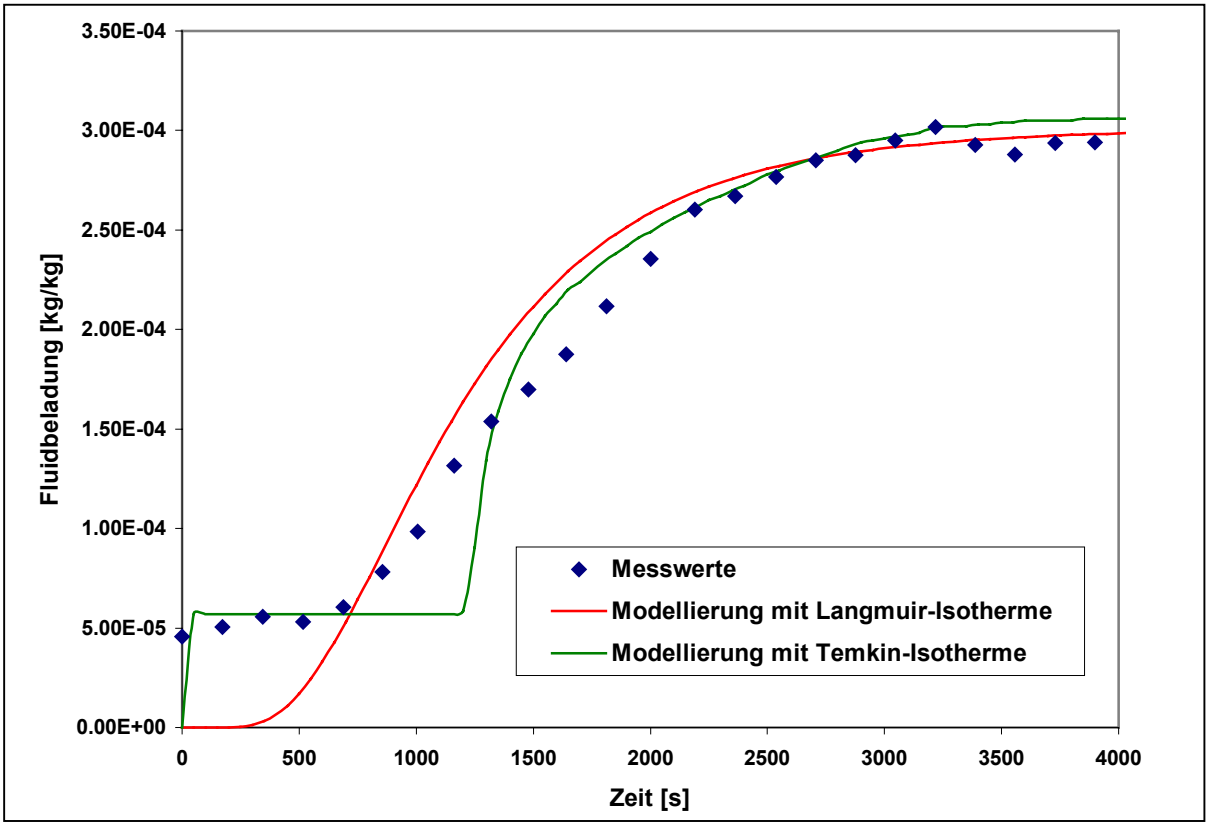


Abb. 6-9: Auswirkung verschiedener Isothermenmodelle

In Abbildung 6-9 ist dargestellt, wie sich die Verwendung der Isothermenmodelle nach Langmuir und Temkin auf die modellierten Durchbruchskurven auswirkt. Beide Kurven sind angepasst, die Isothermenparameter unterscheiden sich signifikant von den aus den Isothermen ermittelten. Die Parameter der Temkin-Isotherme entsprechen denen aus Abbildung 6-1. Für die Langmuir-Isotherme wird mit einer Diffusion von $D = 6 \cdot 10^{-5}\ m^2/s$ gerechnet, der Anpassparameter b beträgt 0,4 L/g. Die Modellierung auf der Basis von Langmuir gibt den Kurvenverlauf oberhalb von 0,1 g/L hinreichend gut wieder. Der oben beschriebene spontane Durchbruch von nicht adsorbierendem Tensid kann nicht wiedergegeben werden. Isothermen nach Langmuir verlaufen grundsätzlich durch den Ursprung des Koordinatensystems. Wie in Kapitel 5.2 dargestellt, lassen sich die experimentell ermittelten Verläufe der Isothermen mit diesem Modell nicht wiedergeben.

Variation der Parameter des Temkin-Modells

In Abbildung 6-10 ist der Einfluss des Wechselwirkungsparameters a_T der Temkin-Isotherme dargestellt. Zu sehen ist, dass dieser Parameter maßgeblich die Grenzkonzentration beeinflusst, unterhalb derer keine Adsorption stattfindet. Ein Vergrößern dieses Parameters führt im Modell zu Adsorptionsreaktionen bei niedrigeren Konzentrationen. Darüber hinaus wird der Durchbruch nach rechts verschoben, was bei konstanter maximaler Beladung des Adsorbens einer Verbesserung der Adsorptionskinetik entspricht.
Die Auswirkungen einer Variation des Anpassparameters b_T sind in Abbildung 6-11 zu sehen. Mit steigendem b_T verläuft die Durchbruchskurve insbesondere im oberen Bereich steiler, und der Durchbruch erfolgt früher. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Parameter nicht eindeutig einer Funktion zugeordnet werden kann, da ein steilerer Verlauf der Durchbruchskurve eine bessere Kinetik bedeutet. Daraus müsste ein späterer Durchbruch resultieren. Ein direkter Vergleich des Parameters b_T im Isothermenmodell von Temkin mit dem Parameter b im Langmuir-Modell ist somit nicht möglich.
Beide Parameter haben einen starken Einfluss, eine Änderung um einige Prozent hat bereits einen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der berechneten Durchbruchskurven.

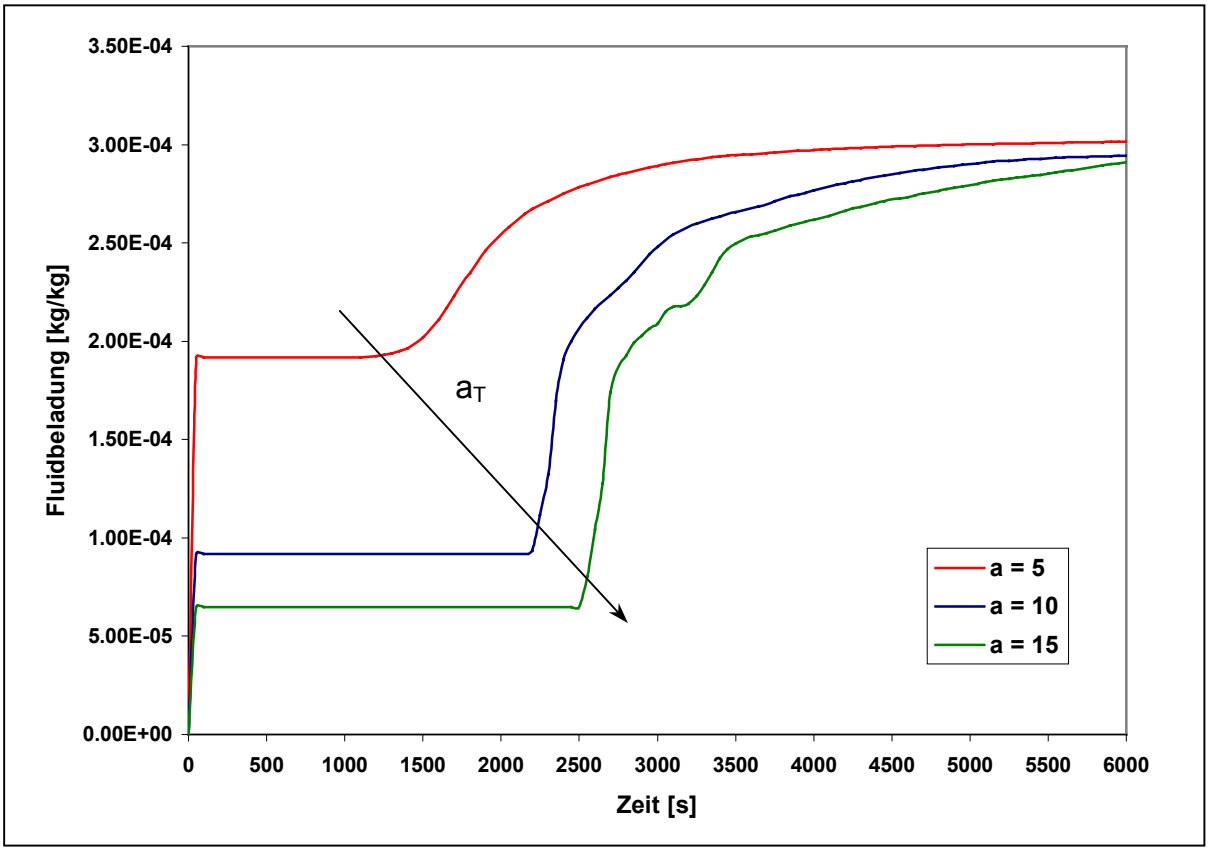


Abb. 6-10: Variation von a_T im Isothermenmodell von Temkin

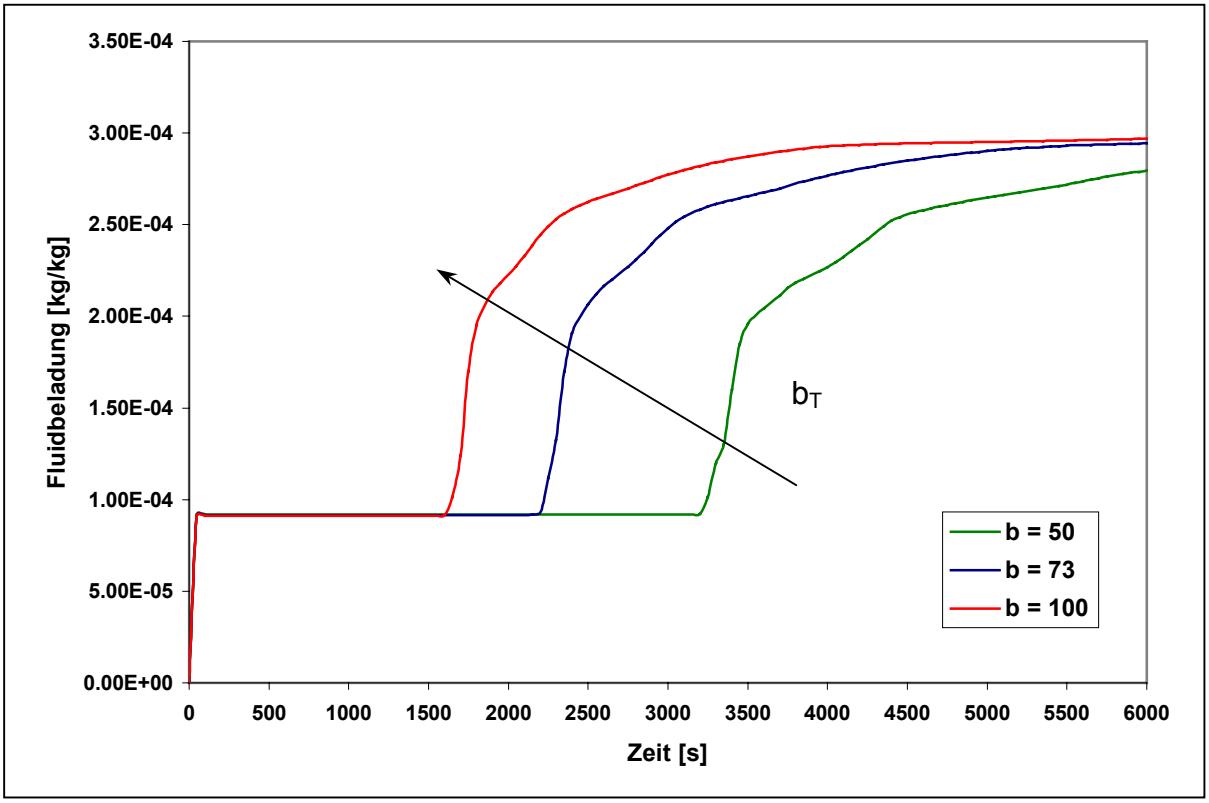


Abb. 6-11: Variation von b_T im Isothermenmodell von Temkin

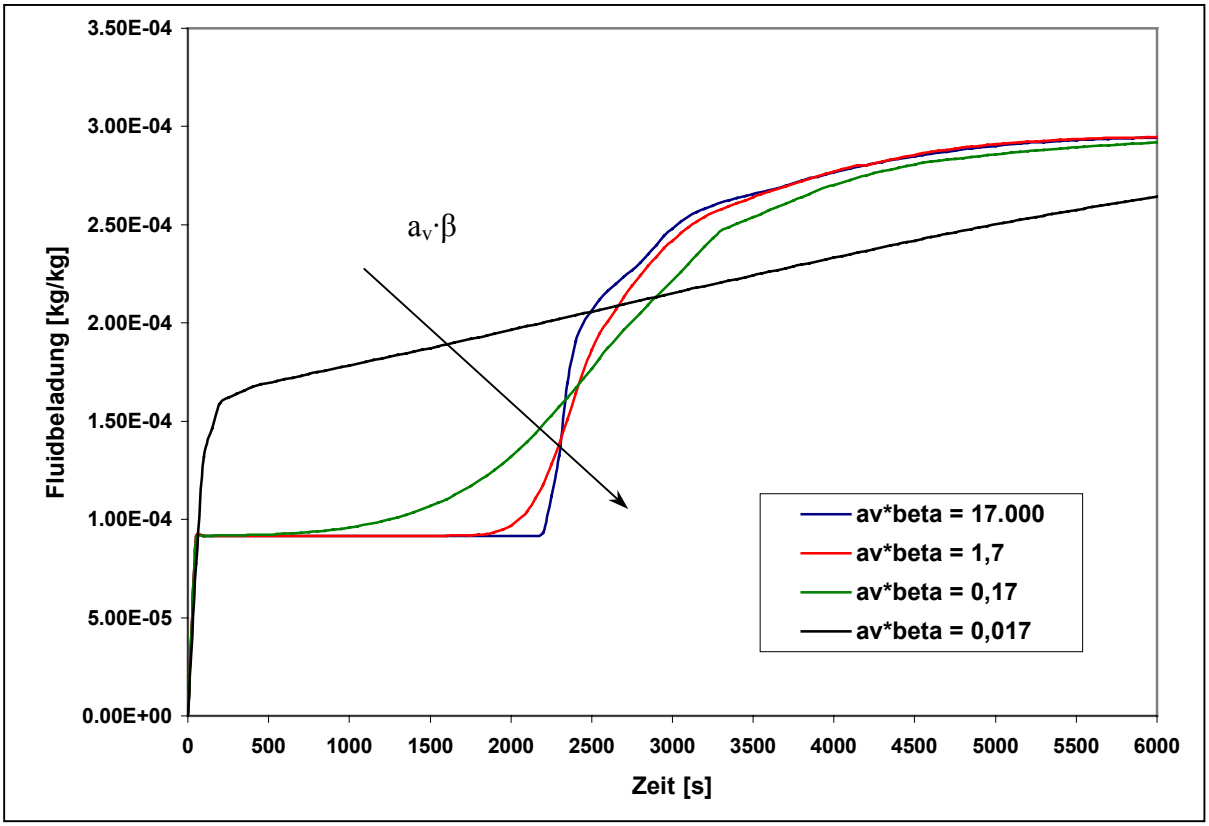


Abb. 6-12: Variation des Stoffübergangs und der spezifischen Oberfläche

Der Einfluss des Produktes aus der volumenbezogenen spezifischen Oberfläche a_v und dem Stoffübergangskoeffizienten β ist in Abbildung 6-12 wiedergegeben. Die berechneten Ergebnisse stimmen gut mit der Erwartung überein. Ein großer Wert führt zu einem späten und steilen Durchbruch, bei einem kleinen Wert wird der Verlauf der Durchbruchskurve flacher. Bei einem Wert von 0,017 wird der Einfluss so stark, dass er dominiert und der typische Verlauf der mit Temkin-Isothermen modellierten Durchbruchskurven nicht mehr zu sehen ist.

Einfluss der maximalen Beladung und der Diffusion bei Modellierung nach Langmuir

In den Abbildungen 6-13 und 6-14 ist abschließend der Einfluss der Adsorptionskapazität des Adsorbens und der Diffusion auf den Verlauf der berechneten Durchbruchskurven dargestellt. Die Modellierung erfolgte unter Einsatz der Langmuir-Isotherme zur Berechnung der Adsorption.

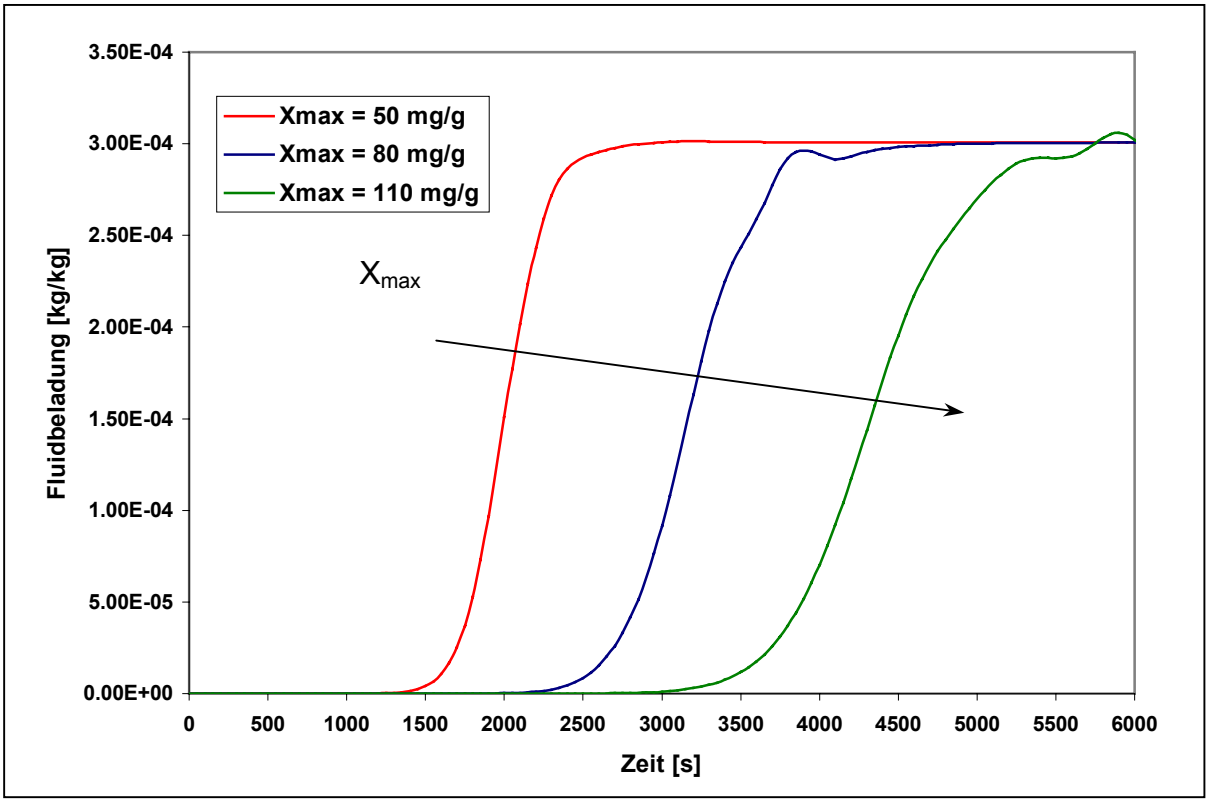


Abb. 6-13: Variation der maximalen Beladung des Adsorbens

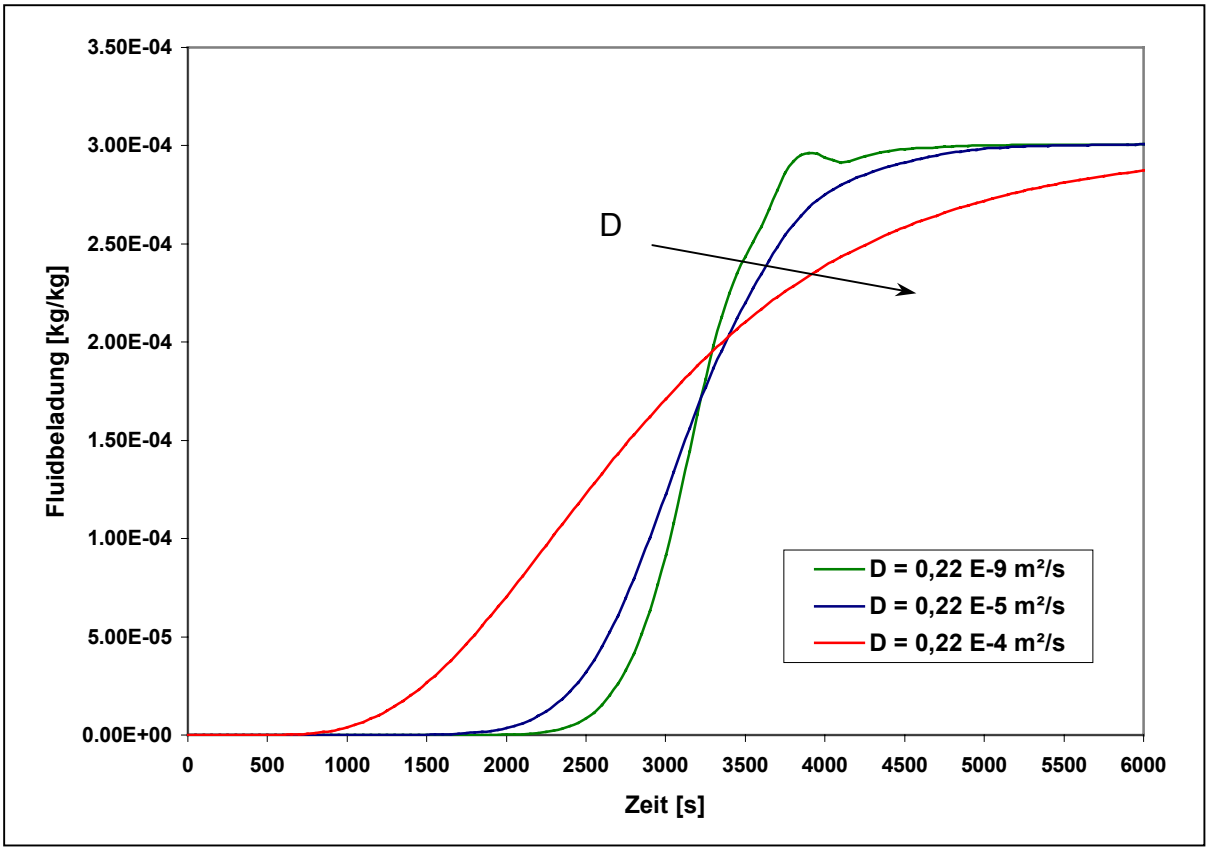


Abb. 6-14: Variation der Diffusion

Die Auswirkungen sowohl der Variation der maximalen Adsorbensbeladung als auch der Diffusion entsprechen den Erwartungen. Eine Erhöhung der Adsorptionskapazität führt zu einer Verschiebung der Durchbruchskurve nach rechts, der Durchbruch erfolgt also später. Das leichte Überschwingen der Kurven ist auf numerische Ungenauigkeiten bei der Berechnung zurückzuführen.
Eine Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten bewirkt einen flacheren Verlauf der Durchbruchskurve, und der Durchbruch erfolgt früher. Bei kleinerer Diffusion bricht das Adsorptiv später durch, der Verlauf der Durchbruchskurve ist steiler. Grundsätzlich jedoch ist der Einfluss der Diffusion eher gering, da der Diffusionskoeffizient um mehrere Größenordnungen geändert werden muss bis signifikante Effekte auftreten.

Anhand der Parameterstudie konnte nachgewiesen werden, dass sich mit dem erstellten Modell Verhältnisse in einem Festbettadsorber zuverlässig wiedergeben lassen. Die Variation von hinreichend untersuchten Parametern wie der maximalen Beladung führte zu den erwarteten Ergebnissen. Weiterhin kann das Modell auf andere Anwendungen erweitert werden, da eine Berechnung der Adsorption mit mehreren Isothermenmodellen möglich ist.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur sorptiven Stofftrennung. Als Trennparameter sollte hoher hydrostatischer Druck eingesetzt werden.

Zur Realisierung dieses Verfahrens wurden zwei Hochdruckanlagen geplant und gebaut. Bei der einen Anlage handelt es sich um eine semikontinuierliche Stofftrennanlage für den Einsatz von Festbettadsorbern. Die Anlage ist ausgelegt auf einen maximalen Betriebsdruck von 360 MPa. Die zweite Anlage ist ein Kreislaufsystem, das zur Untersuchung von Gleichgewichtszuständen, wie beispielsweise der Aufnahme von Isothermen, eingesetzt werden kann. Der maximale Betriebsdruck beträgt ebenfalls 360 MPa. Beide Anlagen sind automatisiert und können über einen Laborrechner betrieben werden. Die Steuerung für die Anlagen wurde in Simulink programmiert.

Zur hydrodynamischen Charakterisierung der semikontinuierlichen Stofftrennanlage wurden Durchbruchskurven mit dem Farbstoff Methylenblau als Adsorptiv und mehreren unterschiedlich stark adsorbierenden Adsorbentien aufgenommen. Auf diese Weise konnten Konvektions- und Dispersionseffekte von Stoffübergangsphänomenen experimentell getrennt werden. Es ließ sich zeigen, dass die Anlagenkennwerte und Dispersionseffekte nicht druckabhängig sind. Weiterhin belegen die Ergebnisse, dass durch konstruktive Maßnahmen beim Bau der Anlage Druckstöße auf die Wertstofflösung und die Trennsäule minimiert werden. Für Stoffübergangsphänomene ist eine starke Druckabhängigkeit feststellbar.

Um die Einsatzmöglichkeit von hohem hydrostatischem Druck in der sorptiven Stofftrennung zu erforschen, wurden Silicagele mit unterschiedlich modifizierter Oberfläche und unterschiedlicher Struktur der Trägermatrix untersucht. Dazu stand zunächst die Wirksamkeit der Oberflächenmodifikationen zur Überprüfung an. Anschließend fanden Versuche zur Adsorptionskinetik statt. Adsorptionsisothermen der verschiedenen Träger mit dem Modelladsorptiv Triton X-100 wurden bei verschiedenen Drücken aufgenommen. Es konnte für das untersuchte System eine für die Hochdrucktrennung optimale Oberflächenmodifikation identifiziert werden. So

modifizierte Träger weisen eine starke Druckabhängigkeit der Adsorptionskapazität auf, adsorbieren bei Normaldruck jedoch nahezu keinen Wertstoff. Die Adsorptionskapazität ist nicht linear vom Druck abhängig. Die stärkste Abhängigkeit wurde zwischen 100 MPa und 200 MPa gefunden. Eine Erhöhung des Drucks auf 300 MPa und darüber bewirkt zwar eine weitere Vergrößerung der Kapazität, die allerdings wesentlich geringer ist als bei niedrigeren Drücken.
Des weiteren initiiert die Druckabsenkung in der Kreislaufanlage nach der Gleichgewichtseinstellung eine Desorption. Damit wurde gezeigt, dass die Änderung der Adsorptionskapazität durch den Druck reversibel ist und Wertstoff allein durch eine Verringerung des Drucks wiedergewonnen werden kann.
Überraschende Ergebnisse lieferte die Untersuchung der Trägermaterialien mit unterschiedlicher Silikatstruktur. Zwei Träger mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche, HSU 135-1.1.1 mit 170 m^2/g und HSU 136-1.1.1 mit 24 m^2/g, zeigen gleiche maximale Beladungen. Es wird vermutet, dass keine Einzelmoleküle, sondern Mizellen adsorbieren. Damit lässt sich diese Beobachtung zwar nicht vollständig erklären, allerdings ermöglicht eine Mizelladsorption eine deutlich höhere maximale Trägerbeladung, was die hohe maximale Adsorptionskapazität des HSU 136-1.1.1 erklärt.

Komplette Stofftrennungszyklen wurden mit drei verschiedenen Adsorbentien durchgeführt. Alle Adsorbentien wiesen die als optimal identifizierte Oberflächenmodifikation auf. Für das eingesetzte System konnte sowohl ein optimaler Adsorptionsdruck als auch eine optimale Trägermatrix gefunden werden. Der Adsorptionsdruck wird nach oben zum einen durch die beschriebene geringer werdende Druckabhängigkeit der Adsorptionskapazität begrenzt. Zum anderen wirkt sich der bei hohem Druck langsamere Stoffübergang negativ aus. Damit ergeben sich zwei Druckbereiche für die Adsorption: wenn das einzige Ziel die Aufkonzentrierung des Wertstoffes in der Desorptionsphase ist, sind 300 MPa der beste Adsorptionsdruck. Für eine möglichst große Effizienz des Prozesses, also eine im Vergleich zur Aufgabemenge möglichst hohe wiedergewonnene Stoffmenge, liegt der günstigste Adsorptionsdruck bei 200 MPa, da durch die Verlangsamung des Stoffübergangs bei höheren Drücken die Ausnutzung des Festbettes unter den eingestellten verfahrenstechnischen Bedingungen schlechter wird.

Als beste Trägermatrix erwies sich das Silicagel SP-60-20 von Daiso, welches die Grundlage des Trägers HSU 135-1.1.1 bildet. Der Träger hat eine spezifische Oberfläche von 170 m^2/g und eine Porengröße von 23 nm. Entscheidend für die gute Eignung ist hauptsächlich die Porengröße, da sie die Kinetik entscheidend beeinflusst.

Die gemessenen Adsorptionsisothermen wurden mit den Gleichungen nach Langmuir, Frumkin und Temkin modelliert. Eine Modellierung der Durchbruchskurven, basierend auf dem Dispersionsmodell und den aus den Isothermenmodellierungen gewonnenen Daten, wurde mit der Software Femlab durchgeführt. Durch eine Parameterstudie konnte gezeigt werden, dass das erstellte Modell auf die Veränderung gut untersuchter Parameter richtig reagiert und damit zur Beschreibung der Vorgänge im Festbettadsorber geeignet ist. Die Berechnung der Adsorptionsvorgänge ist mit mehreren Isothermenmodellen möglich. Das verwendete Isothermenmodell hat einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der berechneten Durchbruchskurven. Eine Variation des Wechselwirkungs- und Anpassungsparameters im Modell von Temkin hat einen vergleichsweise stärkeren Einfluss als eine Veränderung des Stoffübergangs oder der Diffusion.

7.1. Ausblick

Mit den Ergebnissen der Stofftrennungszyklen konnte gezeigt werden, dass hydrostatischer Druck ein geeigneter Parameter zur Steuerung der sorptiven Stofftrennung ist.

Weitere Untersuchungen bieten sich an mit einer Charge frisch hergestellten Trägers, dessen Adsorptionskapazität mit steigendem Druck abnimmt (vgl. Kap. 5.3.1). Durch Einsatz eines Silicagels mit einer spezifischen Oberfläche von 260 m^2/g und einer Porengröße von etwa 18 nm könnte sich eine bessere Aufkonzentrierung in der Desorptionsphase erreichen lassen. Ebenfalls sollte das Verhalten der Träger bei Stofftrennungszyklen mit geringer Adsorptivkonzentration weiter untersucht werden. Auch hier liegt Potential für eine deutlich höhere Aufkonzentrierung.

Ein völlig neues und eigenständiges Gebiet stellt die Modellierung der gefundenen Ergebnisse dar. Es konnte kein einzelnes Isothermenmodell gefunden werden, mit dem sich die gemessenen Daten zufriedenstellend wiedergeben ließen. Ein Kernproblem sind die druckabhängige Mizellbildung von Triton X-100 und hydrophobe Wechselwirkungen, die sowohl die Mizellbildung als auch die Löslichkeit und die Adsorptionseigenschaften beeinflussen

Eine weitere interessante Aufgabenstellung ist die Umsetzung der hier gefundenen Ergebnisse für Mehrstoff- und Realsysteme.

8. Anhang

8.1. Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen

Allgemeine Symbole

A, a	dimensionslos	chemische Spezies
a_v	$m^2\ m^{-3}$	volumenbezogene spez. Oberfläche
a_F	dimensionslos	Wechselwirkungsparameter Frumkin
a_T	dimensionslos	Wechselwirkungsparameter Temkin
b	$L\ g^{-1}$	Anpassparameter nach Langmuir
b_F	$L\ g^{-1}$	Anpassparameter nach Frumkin
b_T	$L\ g^{-1}$	Anpassparameter nach Temkin
c	$g\ L^{-1}$, $mol\ L^{-1}$, dimensionslos	Konzentration
c_0	$g\ L^{-1}$, $mol\ L^{-1}$, dimensionslos	Ausgangskonzentration
c*	$g\ L^{-1}$, $mol\ L^{-1}$, dimensionslos	Gleichgewichtskonzentration
D	$m^2\ s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
D_{eff}	$m^2\ s^{-1}$	effektiver Diffusionskoeffizient
D_{ax}	$m^2\ s^{-1}$	axialer Dispersionskoeffizient
d	m	charakteristische Länge
d_S	m	Partikeldurchmesser
F	N	Kraft
G	$J\ mol^{-1}$	Gibbsche freie Enthalpie
h_Z	m	Höhe der Trennsäule
K	dimensionslos	Gleichgewichtskonstante
k	s^{-1}	Geschwindigkeitskonstante
k_B	$J\ K^{-1}$	Boltzmann-Konstante
L	m	Länge eines Bauteils
l_e	m	Einlauflänge
m	kg	Masse
N	dimensionslos	theoretische Bodenzahl
n_{agg}	dimensionslos	Aggregationszahl
p	MPa	Druck

q	mg Adsorpt/g Adsorbens	Beladung einer festen Phase
q_s	mg Adsorpt/g Adsorbens	Sättigungsbeladung e. festen Phase
q^*	mg Adsorpt/g Adsorbens	Gleichgewichtsbeladung e. f. Phase
R	kJ kmol^{-1} K^{-1}	allgemeine Gaskonstante
T	K	absolute Temperatur
t	s	Zeit
$\bar{t}$	s	mittlere Verweilzeit
u	m s^{-1}	Fluidgeschwindigkeit
V	mL, L, m^3	Volumen
V_Z	mL	Zylindervolumen
V_{hohl}	mL	Hohlraumvolumen
V^0	mL	Reaktionsvolumen
$\dot{V}$	mL min^{-1}	Volumenstrom
v	m s^{-1}	Geschwindigkeit
v_{eff}	m s^{-1}	effektive Geschwindigkeit
X	kg kg^{-1}	Adsorbensbeladung
X_{max}	kg kg^{-1}, mg g^{-1}	maximale Adsorbensbeladung
$\bar{X}$	kg kg^{-1}	Gleichgewichtsbeladung d. Adsorbens
x	dimensionslos	kartesische Koordinate
Y	kg m^{-3}, kg kg^{-1}	Fluidbeladung
$\bar{Y}$	kg m^{-3}, kg kg^{-1}	Gleichgewichtsbeladung d. Fluids
y	dimensionslos	kartesische Koordinate
z	dimensionslos	aktives Zentrum

Griechische Symbole

β	kg m^{-2} s^{-1}	Stoffübergangskoeffizient
ε	dimensionslos	Porosität eines Festbetts
η	Pa s	dynamische Viskosität
Θ	dimensionslos	Bedeckungsgrad
κ	m^2	Permeabilität
λ	nm	Wellenlänge
μ	N s m^{-2}	dynamische Viskosität
ν	dimensionslos	stöchiometrischer Koeffizient

ν	$m^2\ s^{-1}$	kinematische Viskosität
ρ	$kg\ m^{-3}$	Dichte
ρ_S	$kg\ m^{-3}$	Schüttdichte
σ^2	mL^2	Varianz
Φ_S	dimensionslos	Volumenanteil

Dimensionslose Kennzahlen

Bo	Bodensteinzahl:	Konvektionsstrom/Diffusionsstrom
Re	Reynoldszahl	Trägheitskraft/Zähigkeitskraft
Sh	Sherwoodzahl:	Stoffübergangsstrom/Diffusionsstrom
Sc	Schmidtzahl	innere Reibung/Diffusionsstrom
St	Stantonzahl:	Massentransport/Konvektion

Indizes

ads	adsorbiert
Diff	Diffusion
F	Flüssigkeit
H	Hin(reaktion)
i	Laufvariable
Konv	Konvektion
l	flüssig
R	Rück(reaktion)
s	fest
T	Matrixtransposition

8.2. Abbildungsverzeichnis

2-1	Der Affinitätstrennungszyklus	9
2-2	Grundbegriffe der Adsorption	9
2-3	Isothermen mit Arbeitspunkt aus einer Massenübergangszone	13
2-4	Massenübergangszone in einem Festbettadsorber	15
3-1	Gesamtansicht der Hochdruckaffinitätstrennungsanlage	17

3-2	Verfahrenstechnisches Fließbild der Hochdruckaffinitätstrennanlage	18
3-3	Blockschaltbild der Druck- und Volumenstromregelung	21
3-4	Kombinierte Bedienoberfläche für beide Laboranlagen	22
3-5	Verfahrenstechnisches Fließbild der Kreislaufanlage	24
3-6	Blockschaltbild für die Regelung der Kreislaufanlage	24
3-7	Mesomere Grenzstrukturen von Methylenblau	27
3-8	Strukturformel und Kalottenmodell von Triton X-100	27
3-9	Absorptionsspektrum von Methylenblau	29
3-10	Photometrische Bestimmung von Triton X-100 am Beispiel der Auswertung eines Durchbruchs an einem spezifischen Adsorbens	30
4-1	Syntheseweg der Träger zur Charakterisierung	36
4-2	Adsorptionsisothermen der eingesetzten Träger mit Methylenblau	37
4-3	Durchbruchskurven mit leerer Trennsäule	38
4-4	Durchbruchskurven mit HUB 120-1.1.1 als Trägermaterial	39
4-5	Durchbruchskurven mit HUB 120-1.1.2 als Trägermaterial	39
4-6	Durchbruchskurven mit HUB 120-1 als Trägermaterial	39
4-7	Durchbruch mit leerer Trennsäule bei 0,8 MPa	41
4-8	Durchbruch mit HUB 120-1 bei 0,8 MPa	41
4-9	Durchbruch mit HUB 120-1 bei 300 MPa	41
5-1	Mikroskopische Aufnahmen der eingesetzten Kieselgele	46
5-2	Syntheseweg der eingesetzten Träger	48
5-3	Konzentrations-Zeit-Verläufe für den Träger HSU 125-1.2.1.4.1	51
5-4	Adsorptionskinetiken der Träger HSU 125-1, -1.2.1, -1.2.1.4.1	52
5-5	Adsorptionsisothermen der Träger HSU 125-1, -1.2.1, -1.2.1.4.1	53
5-6	Adsorptionsisothermen mit Trägern der Daisogel SP Reihe	54
5-7	Hochdruckisothermen des Trägers HSU 135-1.1.1	56
5-8	Hochdruckisothermen des Trägers HSU 136-1.1.1	56
5-9	Desorption bei Entspannung von 100 auf 50 MPa, HSU 135-1.1.1	58
5-10	Desorption bei Entspannung von 200 auf 120 MPa, HSU 135-1.1.1	58
5-11	Desorption bei Entspannung von 300 auf 210 MPa, HSU 135-1.1.1	58
5-12	Durchbruchskurven mit Trägern der HSU 125-Reihe	60
5-13	Stofftrennungszyklus mit HSU 125-1.2.1 bei 100 MPa	62
5-14	Stofftrennungszyklen mit HSU 125-1.2.1 bei 50 MPa bis 200 MPa	64
5-15	Stofftrennungszyklen mit HSU 125-1.2.1 bei 100 MPa bis 360 MPa	64

5-16	Vergleich von Methylenblau- und Triton-Durchbruchskurven	67
5-17	Trennzyklus mit HSU 134-1.1.1 und Triton X-100	70
5-18	Trennzyklus mit verschiedenen Trägern bei 100 MPa	71
5-19	Trennzyklus mit verschiedenen Trägern bei 200 MPa	71
5-20	Trennzyklus mit verschiedenen Trägern bei 300 MPa	72
5-21	Trennzyklen mit Triton X-100 Ausgangskonzentration von 0,109 g/L	73
5-22	Größen zur Berechnung der Wiederfindung	75
5-23	Aufkonzentrierung in Abhängigkeit des Adsorptionsdrucks	78
5-24	Aufkonzentrierung in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche	78
5-25	Effizienz der Trennzyklen bei verschiedenen Drücken	78
6-1	Modellierung des Durchbruchs bei 100 MPa	91
6-2	Modellierter Konzentrationsverlauf im Festbett	92
6-3	Zeitlicher und räumlicher Verlauf des Durchbruchs	93
6-4	Fehlerbetrachtung der Isothermen mit HSU 135-1.1.1 bei 300 MPa	97
6-5	Nach Langmuir modellierte Isothermen für HSU 135-1.1.1	97
6-6	Nach Frumkin modellierte Isothermen für HSU 135-1.1.1	98
6-7	Nach Temkin modellierte Isothermen für HSU 135-1.1.1	98
6-8	Paritätsdiagramm der Anpassung nach Temkin	99
6-9	Auswirkung verschiedener Isothermenmodelle	100
6-10	Variation von a_T im Isothermenmodell von Temkin	102
6-11	Variation von b_T im Isothermenmodell von Temkin	102
6-12	Variation des Stoffübergangs und der spezifischen Oberfläche	103
6-13	Variation der maximalen Beladung des Adsorbens	104
6-14	Variation der Diffusion	104

8.3. Tabellenverzeichnis

1-1	Verfahren in der Hochdrucktechnik und die Sonderstellung der Hochdruckaffinitätstrennung	3
1-2	Druckauswirkungen auf ausgewählte Biomoleküle	5
3-1	Druckabhängigkeit von CMC und n_{agg} von Triton X-100 in wässriger Lösung	28

4-1	Beschreibung der Durchbruchskurven mit charakteristischen Kennzahlen	42
5-1	Kenndaten der verwendeten Kieselgele	47
5-2	Versuchsparameter der Trennzyklen mit HSU 125-1.2.1	65
5-3	Versuchsparameter der Trennzyklen mit verschiedenen Trägern	69
5-4	Aufkonzentrierung und Wiederfindung der Trennzyklen	76
6-1	Parameter der Isothermenanpassung	87
6-2	Stoffdaten für Wasser bei 293 K	90

8.4. Herstellerverzeichnis

[Aris]	Aris Antriebe und Steuerungen GmbH, Löhestrasse 18, D-53773 Hennef
[Daiso]	Daiso Co. Ltd. 10-8, Edobori 1Chome, Nishi-Ku, 550-0002, Osaka, Japan
[dSpace]	dSpace GmbH, Technologiepark 25, D-33100 Paderborn
[Eppendorf]	Eppendorf AG, Barkhausenweg 1, D-22339 Hamburg
[Femlab]	Femlab GmbH, Berliner Str. 4, D-37073 Göttingen
[Fluka]	Fluka Chemie GmbH, Industriestrasse 25, CH-9471 Buchs - Schweiz
[Foxboro]	Foxboro Eckardt GmbH, Pragstrasse 82, D-70376 Stuttgart
[GFL]	GFL Gesellschaft für Labortechnik mbH, Schulze-Delitzsch-Strasse 4, D-30938 Burgwedel
[Grace]	Grace GmbH, In der Hollerhecke 1, D-67547 Worms
[Hardmeier]	Hardmeier Control, Vogelsangstrasse 11, CH-8307 Effretikon – Schweiz
[Heidolph]	Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Starenstrasse 23, D-93309 Kehlheim
[Heise]	Heise Stratford Connecticut, 250 E. Main Street, Stratford CT 06497 – USA
[HJ]	HJ-Bioanalytik GmbH, Göckelsweg 1, D-41068 Mönchengladbach
[Hofer]	Andreas Hofer Hochdrucktechnik GmbH, Ruhrorter Strasse 45, D-45478 Mülheim an der Ruhr
[HWS]	HWS Labortechnik, Saarstrasse 52, D-55122 Mainz (Rhein)
[IKA]	IKA-Werke GmbH & Co. KG, Janke & Kunkel Strasse 10, D-79219 Staufen

[Infiltec]	Infiltec Filtervertriebs- und Verfahrenstechnik GmbH, Alte Rheinhäuser Str. 8, D-67346 Speyer
[Maple]	Waterloo Maple Inc., 57 Erb Street West, Waterloo, Ontario N2L 6C2-Canada
[MathWorks]	The MathWorks, Inc., 3 Apple Hill Drive, Natick, MA 01760-2098 - USA
[Merck]	Merck KGaA, Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt
[Microsoft]	Microsoft Corporation, One Microsoft Way, Redmond, WA 98052-6399 - USA
[Orlita]	ProMinent Orlita GmbH & Co. KG Dosiertechnik, Max-Eyth-Str. 10, D-35394 Gießen
[Pharmacia]	Amersham Biosciences Europe GmbH, Björkgatan 30,SE-75125 Uppsala - Schweden
[Riedel-de Haën]	vormals Riedel-de Haën, Seelze; gehört seit 1999 zu Sigma-Aldrich, Deutschlandvertretung: Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Eschenstrasse 5, 82024 Taufkirchen
[Sensirion]	Sensirion AG, Eggbühlstrasse 14, CH-8052 Zürich - Schweiz
[Sitec]	Sitec-Sieber Engineering AG, Aschbach 621, CH-8124 Maur/Zürich - Schweiz
[Swagelok]	Swagelok Company, 29500 Solon Road, Solon, Ohio 44139 – USA
[Wallac]	Perkin Elmer Life Sciences – Wallac Oy, PO Box 10, FIN-20101 Turku - Finland

8.5. Quellenverzeichnis

[Antos 03]	Antos, D., Kaczmarski, K, Wojciech, P., Seidel-Morgenstern, A., Concentration Dependence of Lumped Mass Transfer Coefficients Linear Versus Non-linear Chromatography and Isocratic Versus Gradient Operation. Journal of Chromatography A 1006 (2003) 61-76
[Baden 02]	Baden, N., Kajimoto, O., Hara, K., High-Pressure Studies on Aggregation Number of Surfactant Micelles Using the Fluorescence Quenching Method. Journal of Physical Chemistry B 106 (2002) 8621-8624
[Baerns]	Baerns, M., Hofman, H., Renken, A., Chemische Reaktionstechnik, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999, ISBN 3-527-30841-5

[Barnfield Frej 97] Barnfield Frej, A.K.,Johansson, S., Leijon, P., Expanded Bed Adsorption at Production Scale: Scale-up Verification, Process Example and Sanitization of Column and Adsorbent. Bioprocess Engineering 16 (1997) 57-63

[Beck 04] Beck, M., Entwicklung eines quantitativen Nachweisverfahrens für Triton X-100 in wässriger Lösung und Aufnahme von Durchbruchskurven unter Anwendung dieses Verfahrens. Studienarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2004, unveröffentlicht

[Becker 04] Becker, F., Buback, M., Latz, H., Sadowski, G., Tumakaka, F., Cloud-Point Curves of Ethylene-(Meth)Acrylate Copolymers in Fluid Ethene up to High Pressures and Temperatures – Experimental Study and PC-SAFT Modelling. Fluid Phase Equilibria 215 (2004) 263-282

[Behsnilian 03] Behsnilian, D., Regier, M., Stahl, M., New Methods in Food Processing. BFE-Federal Research Centre for Nutrition, Germany, Fair-Flow 4 Synthesis Report, 2003

[Benkhedda 01] Benkhedda, J., Jaubert, J.-N., Barth, D., Zetzl, C., Brunner, G., Adsorption and Desorption of M-Xylene from Supercritical Carbon Dioxide on Activated Carbon. Separation Science and Technology 36 (2001) 2197-2211

[Beuermann 02] Beuermann, S., Buback, M., Bussels, R., Monteiro, M.J., High Pressure Living Free-radical Polymerizations of Styrene in the Presence of RAFT. Australian Journal of Chemistry 55 (2002) 433-437

[Blümel 99] Blümel, C., Hugo, P., Seidel-Morgenstern, A., Quantification of Single Solute and Competitive Adsorption Isotherms using a Closed-loop Pertubation Method. Journal of Chromatography A 865 (1999) 51-71

[Blümelhuber 02] Blümelhuber, G., Fischer, S., Gaipl, U.S., Herrmann, M., Kalden, J.R., Voll, R.E., Meyer-Pittroff, R., Apoptosis and Necrosis of Mammalian Cells after High Pressure Treatment – Prospects for a Tumor Vaccine. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 311-314

[Böde 02] Böde, C., Tölgyesi, F., Smeller, L., Heremans, K., Fidy, J., High Pressure Enhances the Chaperone Activity of the Oligomeric Protein Alpha-Crystallin. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 155-158

[Böhme 94] Böhme, G., Strömungslehre. Vorlesungsskript, Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 1994

[Braaß 02] Braaß, O., Selektive Abtrennung von Alkoholdehydrogenase aus Bäckerhefe durch Anwendung hoher Drücke. Dissertation, Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld 2002, ISBN 3-89720-669-2

[Brodholt 93] Brodholt, J., Wood, B., Simulations of the Structure and Thermodynamic Properties of Water at High Pressures and Temperatures. Journal of Geophysical Research 98 (1993) 519-536

[Bröll 00] Bröll, D., Krämer, A., Vogel, H., Heterogenkatalysierte Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser. Chemie Ingenieur Technik 74 (2002) 795-800

[Brunauer 38] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 309-319

[Brunner 00] Brunner, G., Design Procedures and Scale-up for Separation Processes with Supercritical Fluids. In: Kiran, E. et al. (Eds), Supercritical Fluids, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2000

[Buback 03a] Buback, M., Perkovic, S., Redlich, de Meijere, A., The Effect of High Pressure on the Heck Reaction – A Contribution to a Deeper Understanding of the Mechanism. European Journal of Organic Chemistry 13 (2003) 2375-2382

[Buback 03b] Buback, M., Nelke, D., Vögele, H.-P., Pressure and Temperature Dependence of the Decomposition Rate of Aliphatic tert-Amyl Peroxyesters. Zeitschrift für Physikalische Chemie 217 (2003) 1169-1191

[Cano 97] Cano, M.P., Hernandez, A., De Ancos, B., High Pressure and Temperature Effects on Enzyme Inactivation in Strawberry and Orange Products. Journal of Food Science 62 (1997) 85-88

[Cartellieri 00] Cartellierei, S., Braaß, O., Helmholz, H., Thiesen, P.H., Niemeyer, B., Functionalization of Silica for the Immobilisation of Lectines, Biotechnology 2000, Book of Abstracts, Vol.4, 79

[Cartellieri 02] Cartellieri, S.M., Entwicklung eines biospezifischen Trennverfahrens für die Fraktionierung und Aufreinigung von Glykokonjugaten. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg 2002

[Cheftel 02] Cheftel, J.C., Thiebaud, M., Dumay, E., High Pressure – Low Temperature Processing of Foods: A Review. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 327-340

[Cioni 97] Cioni, P., Strambini, G.B., Pressure Effects on the Structure of Oligomeric Proteins. In: Heremans, K. (Ed.), High Pressure Research in Bioscience and Biotechnology, Leuven University Press, Leuven, Belgium, 1997, 99-102

[Cussler] Cussler, E.L., Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems. 2. Edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1997, ISBN 0-521-45078-0

[Dachs 99] Dachs, J., Eisenreich, J., Effects of Adsorbate/Adsorbate Interactions and Surface Fractality on Diffusion- and Reaction-Limited Adsorption. Langmuir 15 (1999) 8686-8690

[Dallet 96] Dallet, S., Legoy, M.-D., Hydrostatic Pressure Induces Conformational and Catalytic Changes on two Alcoholdehydrogenases but no Oligomeric Dissociation. Biochimica et Biophysica Acta 1294 (1996) 15-24

[Dallet 98] Dallet, S., Choisy, P., Legoy, M.-D., Conformation Changes of Alcohol Dehydrogenase from Bakers's Yeast (YADH) Induced by Hydrostatic Pressure. In: Laskin, I., Li, G.-X., Yu, Y.-T. (Eds.), Enzyme Engineering XIV, The New York Academy of Sciences New York, New York, 1998, 379-382

[de Franca 99] de Franca, L.F., Reber, G., Meireles, M.A.A., Machado, N.T., Brunner, G., Supercritical Extraction of Carotenoids and Lipids from Buriti (Mauritia flexuosa), a Fruit from the Amazon Region. The Journal of Supercritical Fluids 14 (1999) 247-256

[Diehl 03] Diehl, P., Schmitt, M., Blümelhuber, G., Frey, B., Van Laak, S., Fischer, S., Muehlenweg, B., Meyer-Pittroff, R., Gollwitzer, H., Mittelmeier, W, Induction of Tumor Cell Death by High Hydrostatic Pressure as a Novel Supporting Technique in Orthopedic Surgery. Oncology Reports 10 (2003) 1851-1855

[Dörfler] Dörfler, H.D., Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie. Springer Verlag Berlin 2002, ISBN 3-540-42547-0

[Freundlich 06] Freundlich, H., Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 57 (1906) 385-470

[Freundt 03a] Freundt, O., Umbau und Inbetriebnahme einer Hochdruckaffinitätstrennungsanlage. Studienarbeit, Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2003, unveröffentlicht

[Freundt 03b] Freundt, O., Abtrennung von amphiphilen Molekülen mit selektiven Adsorbentien. Diplomarbeit, Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2003, unveröffentlicht

[Friedrich 02] Friedrich, O., Kress, K.R., Ludwig, H., Fink, R.H.A., Activation of Na^+ and L-type Ca^{2+} Currents in Muscle is More Susceptible to Prolonged High Pressure Treatments than Voltage-dependent Inactivation. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 241-246

[Friese 05a] Friese, S., Konzeptionierung und Aufbau einer biotechnologischen Hochdrucktrennanlage. Studienarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2005, unveröffentlicht

[Friese 05b] Friese, S., Automatisierung und Inbetriebnahme einer biotechnologischen Hochdruckanlage zur Charakterisierung von Adsorbentien. Diplomarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2005, unveröffentlicht

[Gengenbach 03] Gengenbach, J., Früh, P., Druckregelung einer Hochdruckaffinitätstrennungsapparatur. Studienarbeit, Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2003, unveröffentlicht

[Gjavotchanoff 73] Gjavotchanoff, S., Methoden zur Anreicherung von Spurenstoffen aus Fluß- oder Abwasser. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, Sonderheft 1973, 83-87

[Gross 94] Gross, M, Jaenicke, R., Proteins under Pressure. European Journal of Biochemistry 221 (1994) 617-630

[Guiochon] Guiochon, G., Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography. Academic Press, Inc., Boston, MA, 1994, ISBN 0-12-305530-X

[Hackenberg 05a] Hackenberg, T., Optimierung des Affinitätstrennungs-zyklusses, insbesondere der Desorption, von Triton X-100 und HUB 125-1.2.1. Studienarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2005, unveröffentlicht

[Hackenberg 05b] Hackenberg, T. Optimierung des Druckwechselverfahrens zur Aufkonzentrierung von Tensiden in einem semikontinuierlichen Hochdruckprozess. Diplomarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2005, unveröffentlicht

[Hagenbach 22] Hagenbach, A., Percy, R., Das Absorptionsspektrum des Kaliumpermanganat. Helvetica Chimica Acta 5 (1922) 454-468

[Hara 99] Hara, K., Kuwabara, H., Kajimoto, O., Bhattacharyya, K., Effect of Pressure on the Critical Micelle Concentration of Neutral Surfactant Using Fluorescence Probe Method. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 124 (1999) 159-162

[Hara 04] Hara, K., Baden, N., Kajimoto, O., Pressure Effect on Water Solvation Dynamics in Micellar Media. Journal of Physics-Condensed Matter 16 (2004) 1207-1214

[Hartmann 02] Hartmann, C., Delgado, A., Numerical Simulation of Thermofluiddynamics and Enzyme Inactivation in a Fluid Food System under High Hydrostatic Pressure. In: Hayashi, R. (Ed.), Trends in High Pressure Bioscience and Biotechnology, Elsevier Science B.V., 2002

[Helmholz 03] Helmholz, H., Cartellieri, S., He, L.-Z., Thiesen, P.H., Niemeyer, B., Process Development in Affinity Separation of Glycoconjugates Employing Lectins as Ligands, J Chromatogr. A 1006 (2003), 127

[Heremans 82] Heremans, K., High Pressure Effects on Proteins and other Biomolecules. Annual Review of Biophysics and Bioengineering, Annual Reviews Inc., 1982, 1-21

[Heremans 93] Heremans, K., The Behaviour of Proteins under Pressure. In: Winter, R., Jonas, J. (Eds.), High Pressure Chemistry, Biochemistry and Materials Science, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1993, 443-469

[Hernandez 98] Hernandez, A., Cano, M.P., High-Pressure and Temperature Effects on Enzyme Inactivation in Tomato Puree. Journal of Agricultural and Food Chemistry 46 (1998) 266-270

[Heuer 96] Heuer, C., Hugo, P., Mann, G., Seidel-Morgenstern, A., Scale up in Preparative Chromatography. Journal of Chromatography A 752 (1996) 19 – 29

[Ho 01] Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G., Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel, and Lead Single Component Systems. Water, Air, and Soil Pollution 141 (2002) 1-33

[Hoedt 04] Hoedt, D., Bestimmung von Adsorptionskinetiken und Isothermen von Triton X-100 an verschiedenen Trägermaterialien. Studienarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2004, unveröffentlicht

[Horn 04] Horn, A., Simulation des Durchbruchverhaltens geruchsaktiver Stoffe in der Gasphase. Studienarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2004, unveröffentlicht

[Horn 05] Horn, A., Theoretische Betrachtung diffusiver Transportvorgänge in der chemischen Verfahrenstechnik. Diplomarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2005, unveröffentlicht

[Ihmels 04] Ihmels, H., Quantitatives Nachweisverfahren für Triton X-100 in wässriger Lösung und Aufnahme von Kinetiken und Isothermen unter Anwendung dieses Verfahrens. Studienarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2004, unveröffentlicht

[Inel 00] Inel, O., Tümsek, F., The Measurement of Surface Areas of some Silicates by Solution Adsrption. Turkish Journal of Chemistry 24 (2000) 9-19

[Jacob 04a] Jacob, U., Schulz, C., Untersuchung der Druckabhängigkeit der Dispersion an einer Hochdruckanlage. Studienarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2004, unveröffentlicht

[Jacob 04b] Jacob, U., Modellierung von gekoppelten Konvektions- und Diffusionsvorgängen mit der Software Femlab. Diplomarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2004, unveröffentlicht

[Jackson] Jackson, A.T., Verfahrenstechnik in der Biotechnologie. Springer-Verlag Berlin, 1993, ISBN 3-540-56190-0

[Jansen 99] Jansen, J., Funktionalisierung bioaktiver Träger. Diplomarbeit, Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 1999, unveröffentlicht

[Jansen 05] Jansen, J., Niemeyer, B., Automated High-pressure Plant for a Continuous Flow through a Fixed Bed – Investigation of Hydrodynamic Behaviour. The Journal of Supercritical Fluids 33 (2005) 283-291

[Jones 87] Jones, K., Optimisation Procedure for the Silanisation of Silicas for Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography. Journal of Chromatography 392 (1987) 1-10

[Jönsson 87] Jönsson, J., A., Lövkvist, P., Determination of Adsorption Isotherms from Chromatographic Measurements, Using the Peak Maxima Method. Journal of Chromatography 408 (1987) 1-7

[Kaspereit 02] Kaspereit, M., Jandera, P., Skavrada, M., Seidel-Morgenstern, A., Impact of Adsorption Isotherm Parameters on the Performance of Enantioseparation Using Simulated Moving Bed Chromatography. Journal of Chromatography A 944 (2002) 249-262

[Klärner 89] Klärner, F.-G., Chemie unter Hochdruck: Die Steuerung organisch-chemischer Reaktionen mit hohem Druck. Chemie in unserer Zeit 23 (1989) 53-63

[Knorr 96] Knorr, D., Advantages, Opportunities and Challenges of High Hydrostatic Pressure Application to Food Systems. In: Hayashi, R., Balny, C. (Eds.), High Pressure Bioscience and Biotechnology, Elsevier Science B.V., 1996

[Knorr 99] Knorr, D., Heinz, V., Recent Advantages in High Pressure Processing of Foods. New Food 2 (1999) 15-19

[Kress 01] Kress, K.R., Friedrich, O., Ludwig, H., Fink, R.H.A., Reversibility of High Pressure Effects on the Contractility of Skeletal Muscle. Journal of Muscle Research and Cell Motility 22 (2001) 379-389

[Kunugi 92] Kunugi, S., Enzyme Reactions under High Pressure and Their Applications. Annals of the New York Academy of Science, New York, New York 672 (1992) 293-304

[Lachance 99] Lachance, R., Paschkewitz, J., DiNaro, J., Tester, J.W., Thiodiglycol Hydrolysis and Oxidation in Sub- and Supercritical Water. The Journal of Supercritical Fluids 16 (1999) 133-147

[Langmuir 16] Langmuir, I., The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids – Part 1: Solids. Journal of the American Chemical Society 38 (1916) 2221-2295

[Largeteau 02] Largeteau, A., Lambert, Y., Demazeau, G., Moussaoui, N., Bouvier, J.M., High Pressure Freezing Effects on Vegetables. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 371-374

[Levenspiel] Levenspiel, O., Chemical Reaktion Engineering. John Wiley & Sons, Inc. New York, 2. Edition, 1972, ISBN 0-471-53016-6

[Levenspiel 57] Levenspiel, O., Smith, W.K., Notes on the Diffusion-type Model for the Longitudinal Mixing of Fluids in Flow. Chemical Engineering Science 6 (1957) 227-233

[Lisec 01] Lisec, O., Hugo, P., Seidel-Morgenstern, A., Frontal Analysis Method to Determine Competitive Adsorption Isotherms. Journal of Chromatography A 908 (2001) 19 - 34

[Ludwig 02] Ludwig, H., Effects of High Pressure on Bacteria and Fungi. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 259-265

[Matser 02] Matser, A.M., Krebbers, B., Hoogerwerf, S., Moezelaar, R., van den Berg, R.W., High Pressure Pasteurisation and Sterilisation of Tomato Puree. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 437-440

[Meyer-Pittroff 02] Meyer-Pittroff, R., High Pressure Applications in Medicine. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 295-305

[Morild 77] Morild, E., Pressure Variation of Enzymatic Reaction Rates: Yeast and Liver Alcohol Dehydrogenase. Biophysical Chemistry 6 (1977) 351-362

[Morild 78] Morild, E., Tvedt, I., The Effect of Pressure on the NAD^+/NADH System in the ADH Reaction. Acta Chemica Scandinavica B 32 (1978) 593-601

[Morild 81] Morild, E., The Theory of Pressure Effects on Enzymes. Advances in Protein Chemistry Vol. 34, Academic Press, Inc., 1981, ISBN 0-12-034234-0, 93-166

[Mozhaev 96] Mozhaev, V.V., Heremans, K., Frank, J., Masson, P., Balny, C., High Pressure Effects on Protein Structure and Function. Proteins 24 (1996), 81-91

[Navarro 02] Navarro, M., Verret, C., Pardon, P., El Moueffak, A., Stabilisation of Strawberry Puree Treated by High Pressure During Storage. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 403-406

[Neuman 73] Neuman, R.C., Kauzmann, W., Zipp, A., Pressure Dependence of Weak Acid Ionization in Aqueous Buffers. The Journal of Physical Chemistry 77 (1973) 2687-2691

[Nicoud 96] Nicoud, R.M., Seidel-Morgenstern, A., Adsorption Isotherms: Experimental Determination and Application to Preparative Chromatography. Isolation & Purification 2 (1996) 165-200

[Niemeyer 90] Niemeyer, B., Reaktionstechnische Untersuchungen zur Affinitätstrennung bei hohen Drücken. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1990

[Niemeyer 96] Niemeyer, B., Feilenreiter, T., Tiltscher, H., Theoretical Studies on Biospecific Adsorption for Large-Scale Affinity Separations. Chemical Engineering Science 51 (1996) 5263-5271

[Niemeyer 03] Niemeyer, B., Chemische Reaktionstechnik-Grundlagen der Polymerchemie-Industrielle Prozesse. Vorlesungsskript, Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2003.

[Owen 41] Owen, B.B., Brinkley, S.R., Calculation of the Effect of Pressure upon Ionic Equilibria in Pure Water and in Salt Solutions. Chemical Reviews 29 (1941) 461-474

[Özacar 03] Özakar, M., Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption of Phosphorus on Calcined Alunite. Adsorption 9 (2003) 125-132

[Palinkas 84] Palinkas, G., Bopp, P., Jancso, G., Heinzinger, K., The Effect of Pressure on the Hydrogen Bond Structure of Liquid Water. Zeitschrift für Naturforschung Section A 39 (1984) 179-185

[Perry] Perry, R.H., Green, D.W., Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7. Edition, McGraw-Hill, New York, 1997, ISBN 0-07-049841-5

[Petau 04] Petau, J., Druckwechselverfahren zur Desorption von Triton X-100 aus verschiedenen Adsorbentien. Diplomarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2004, unveröffentlicht

[Pfohl 96] Pfohl, O., Timm, J., Dohrn, R., Brunner, G., Measurement and Correlation of Vapor-liquid-liquid Equilibria in the Glucose + Acetone + Water + Carbon Dioxide System. Fluid Phase Equilibria 124 (1996) 221-233

[Pfohl 97] Pfohl, O., Avramova, P., Brunner, G., Two- and Three-phase Equilibria in Systems containing Benzene Derivatives, Carbon Dioxide, and Water at 373.15 K and 10-30 MPa. Fluid Phase Equilibria 141 (1997) 179-206

[Pfohl 99] Pfohl, O., Pagel, A., Brunner, G., Phase Equilibria in Systems containing o-Cresol, p-Cresol, Carbon Dioxide, and Ethanol at 323.15-473.15 K and 10-35 MPa. Fluid Phase Equilibria 157 (1999) 53-79

[Riha 99] Riha, V., Brunner, G., Phase Equilibrium of Fish Oil Ethyl Esters with Supercritical Carbon Dioxide. The Journal of Supercritical Fluids 15 (1999) 33-50

[Ruthven] Ruthven, D.M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons,Inc., New York, 1984, ISBN 0-471-86606-7

[Sattler] Sattler, K., Thermische Trennverfahren, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995, ISBN 3-527-28729-9

[Schanzenbächer 02] Schanzenbächer, J., Taylor, J.D., Tester, J.W., Ethanol Oxidation and Hydrolysis Rates in Supercritical Water. The Journal of Supercritical Fluids 22 (2002) 139-147

[Scheibenzuber 02] Scheibenzuber, M., Grimm, V., Blümelhuber, G., Behrendt, H., Ring, J., Meyer-Pittroff, R., Influence of High Pressure Treatment on the Allergenicity of Foods. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 363-366

[Schlüter 02] Schlüter, O., Heinz, V., Knorr, D., Freezing Kinetics Due to Ice III Formation in Potato Tissue. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 425-429

[SCWO 98] Committee on Review and Evaluation of the Army Chemical Stockpile Disposal Program, National, Research Council; Using Supercritical Water Oxidation to Treat Hydrolysate from VX Neutralisation. National Academy Press, Washington D.C. 1998

[Seidel-Morgenstern] Seidel-Morgenstern, A., Mathematische Modellierung der präparativen Flüssigchromatographie. Deutscher Universitäts-Verlag GmbH, Wiesbaden, 1995, ISBN 3-8244-2064-3

[Silva 93] Silva, J.L., Effects of Pressure on Large Multimeric Proteins and Viruses. In: Winter, R., Jonas, J. (Eds.), High Pressure Chemistry, Biochemistry and Materials Science, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1993, 561-578

[Skapska 02] Skapska, S., Windyga, B., Kostrzewa, E., Jendrzejczak, Z., Karlowski, K., Fonberg-Broczek, M., Sciezynska, H., Grochowska, A., Gorecka, K., Porowski, S., Morawski, A., Arabas, J., Szczepek, S., Effect of Ultra High Pressure Under Argon and Temperature on the Volatiles and Piperine Content and Microbiological Quality of Black Pepper (*Piper Nigrum* L.). In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 431-436

[Smith 05] Smith, C., Striving for Purity: Advances in Protein Purification. Nature Methods 2 (2005) 71-77

[Sonon 05] Sonon, L.S., Thompson, M.L., Sorption of a Nonionic Polyoxyethylene Lauryl Ether Surfactant by 2:1 Layer Silicates. Clays and Clay Minerals 53 (2005) 45-54

[SPC 96] Committee on Shipboard Pollution Control, National Research Council; Shipboard Pollution Control U.S. Navy Compliance With MARPOL Annex V. National Academy Press, Washington, D.C. 1996

[Starr 99] Starr, F.W., Sciortino, F., Stanley, H.E., Dynamics of Simulated Water under Pressure. Physical Review E 60 (1999) 6757-6768

[Stephan] Stephan, K,. Mayinger, F., Thermodynamik Grundlagen und techische Anwendungen, Band 2, 13. Auflage, Springer-Verlag Berlin, 1992, ISBN 3-540-54459-3

[Stichlmair] Stichlmair, J., Kennzahlen und Ähnlichkeitsgesetzte im Ingenieurwesen. Altos-Verlag Doris Stichlmair Essen, 1990

[Stoldt 98] Stoldt, J., Brunner, G., Phase Equilibrium Measurements in Complex Systems of Fats, Fat Compounds and Supercritical Carbon Dioxide. Fluid Phase Equilibria 146 (1998) 269-296

[Sun 02] Sun, Z., Winter, R., Temperature- and Pressure-induced Unfolding of α-Chymotrypsin. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 117-120

[Thiesen 03] Thiesen, P.H., Jansen, J., Volz, K.O., Mahlke, I.T., Niemeyer, B., Selective Adsorbents for Improved Removal of Malodorous Compounds. Barany, S. (Ed.), Role of Interfaces in Environmental Protection, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003, ISBN 1-420-1479-1, 311-328

[Torrent 02] Torrent, J., Alvarez-Martinez, M.T., Heitz, F., Liautard, J.-P., Balny, C., Lange, R., A High-pressure Approach to Examine Novel Prion Conformational Changes. In: Winter, R. (Ed.), Advantages in High Pressure Bioscience and Biotechnology II, Springer Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3-540-00977-9, 151-154

[Viana 96] Viana, C.A.N., Reis, J.C.R., Pressure Dependence of Rate and Equilibrium Constants in Solution. A Guide to Analytical Equations. Pure and Applied Chemistry 68 (1996) 1541-1551

[Wedler] Wedler, G., Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1987, ISBN 3-527-26702-6

[Wilde 04] Wilde, P., Untersuchung der Druckabhängigkeit der Adsorption von Triton X-100 an verschiedenen Trägermaterialien. Studienarbeit, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2004, unveröffentlicht

[Zellin 05] Zellin, D., Modellierung von Adsorptionsprozessen aus der Flüssigphase. Diplomarbeit in Vorbereitung, Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg, 2005, unveröffentlicht

[www.bfafh.de] http://www.bfafh.de/inst4/44/Methylbl.htm; Website der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft Hamburg, aufgerufen am 13.04.2005

[www.daiso.co.jp] http://www.daiso.co.jp/eng/prd/prd04_01.html; Website der Firma Daiso Co. Ltd., aufgerufen am 27.04.2005

[www.webbook.nist.gov] http://www.webbook.nist.gov; Website des National Institute of Standards and Technology, USA, aufgerufen am 06.06.2005

8.6. Maple-Skript zur Berechnung der charakteristischen Kennzahlen

Berechnung von Sigma und tquer unter Annahme der Gaußfunktion

```
> restart:with(stats):with(describe):with(linalg):with(plots):with(fit):
> d:=1:  # Beginn der relevanten Meßwerte
```

Quelldateien und Pfad

```
> dateik:="d:/unibw/studienarbeiten/maplescript/daten/OF-112-3000-1-k.txt":
> dateiv:="d:/unibw/studienarbeiten/maplescript/daten/OF-112-3000-1-v.txt":
```

Bezugskonzentration

```
> c:=0.03:
```

Importieren der Dateien

```
> Konz:=[importdata(dateik)]:
> n1:=count(Konz);
> Volu:=[importdata(dateiv)]:
> n2:=count(Volu);
> VKorr:=0;
> for i from 1 to n2 do Vol[i]:= Volu[i]-VKorr;od:
```

Berechnung von t und sigma

Herausfiltern des letzten Messwertes vor den jeweiligen Werten, (15,50,84%):

```
> for i from d to n1 while Konz[i] < s1 do
   vs1:=i;end do:
> for i from d to n1 while Konz[i] < t do
   vt:=i;end do:
> for i from d to n1 while Konz[i] < s2 do
   vs2:=i;end do:
```

Lineare Interpolation der Messwerte

```
> tquer:=(Vol[vt+1]+Vol[vt])/2;t;Konz[vt];
> sigma2:=(Vol[vs2+1]+Vol[vs2])/2;s2;Konz[vs2];
> sigma1:=(Vol[vs1+1]+Vol[vs1])/2;s1;Konz[vs1];
```

Berechnung Formfaktor und Varianz, MTZ und LUB:

```
> f1:=c*0.075;
> f2:=c*0.925;
> for i from d to n1 while Konz[i] < f1 do
   vf1:=i:end do:
> for i from d to n1 while Konz[i] < f2 do
   vf2:=i:end do:
> vb:=(Vol[vf1+1]+Vol[vf1])/2;f1;Konz[vf1];
> ve:=(Vol[vf2+1]+Vol[vf2])/2;f2;Konz[vf2];
> s:=(tquer-vb)/(ve-vb);
> sigma:=(sigma2-sigma1)/2;
> tquer;
> sigmatheta:=sigma/tquer;
> DaxuL:=sigmatheta^2/2;
> MTZ:=(ve-vb);
> vfb:=vf1;vfe:=vf2;
> LUB:=MTZ*(sum('(Konz[vf2]-Konz[i])*(Vol[i+1]-
Vol[i])','i'=vfb..vfe)/(Konz[vf2]*(Vol[vf2]-Vol[vf1])));
```

Berechnung gem. Levenspiel (ohne Gauß-Annahme):

Berechnen der Differenzenkurve
Festlegen der Grenzwerte (Bereich, der differenziert werden soll--> eigentl. Durchbruch)

```
> #Bg:=10;En:=140;
> #for i from 1 to (En-Bg) do aux[i]:=Konz[i-1+Bg]:od:
```

Glätten der Funktion und der Ableitung

```
> for i from 1 to (n1-5) do auxa[i]:=((Konz[i]+Konz[i+1]+Konz[i+2])/3):od:
> for i from 1 to n1 do auxb[i]:=round(auxa[i]*10000)/10000:od:
> for i from 1 to n1 do ax[i]:=evalf(auxb[i]):od:
> K:=[seq((ax[i+1]+ax[i+2]-ax[i]-ax[i+1])/(Vol[i+1]+Vol[i+2]-Vol[i]-
Vol[i+1]),i=1..(n1-4))]:
>
p9:=plot([seq([Vol[i],ax[i]],i=1..n1)],style=point,color=black,legend=["Kon
zentration"]):
> for i from 1 to (n1-5) do X[i]:=round(K[i]*100000)/100000:od:
> for i from 1 to (n1-5) do auxc[i]:=evalf(X[i]):od:
> for i from 1 to (n1-20) do Kab[i+2]:=((auxc[i]+auxc[i+1]+auxc[i+2])/3):od:
> p8:=plot([seq([Vol[i],Kab[i]*10],i=1..(n1-20))],style=point):
> display(p8,p9);
```

Berechnung von tquer und sigma:

Festlegen der Grenzen:

```
> unten:=4;oben:=33;Vol[oben];Vol[unten];
> tq:=sum('(Vol[i])*Kab[i]*(Vol[i+1]-
Vol[i])','i'=unten..oben)/sum('Kab[i]*(Vol[i+1]-Vol[i])','i'=unten..oben);
> tqu:=evalf(round(tq*100)/100);
> var:=sum('Vol[i]^2*Kab[i]*(Vol[i+1]-
Vol[i])','i'=unten..oben)/sum('Kab[i]*(Vol[i+1]-Vol[i])','i'=unten..oben)-
tqu^2;
> staw:=sqrt(var);
> normvar:=var/tqu^2;
> normstaw:=sqrt(normvar);
> disp:=2*g-2*(g^2)*(1-exp(-(1/g)));
> nv:=normvar;g:=.9105353560e-1;
> ga:=nv/2+(g^2)*(1-exp(-(1/g)));
> DUL:=evalf(ga);
```

Zusammenstellung und Vergleich:

Mittlere Durchbruchszeit ('mean' oder tquer), mit Gaußannahme:

```
> mean[Gauß]:=evalf(round(tquer*1000)/1000);
```

ohne Gaußannahme:

```
> mean[Lev]:=tqu;
```

Standardabweichung sigma, mit Gauß:

```
> Standardabw[Gauß]:=evalf(round(sigma*1000)/1000);
```

ohne Gauß:

```
> Standardabw[Lev]:=evalf(round(staw*1000)/1000);
```

normierte Standardabweichung(sigma/tquer, 'sigma-theta'), mit Gauß:

```
> NormStandardabw[Gauß]:=evalf(round(sigma*10000/tquer)/10000);
```

ohne Gauß:

```
> NormStandardabw[Lev]:=evalf(round(staw*10000/tqu)/10000);
```

Varianz (sigma^2), mit Gauß:

```
> Varianz[Gauß]:=round(sigma^2);
```

ohne Gauß:

```
> Varianz[Lev]:=round(var);
```

normierte Varianz('sigma-theta-quadrat'), mit Gauß:

```
> NormVarianz[Gauß]:=evalf(round(NormStandardabw[Gauß]^2*10000)/10000);
```

ohne Gauß:

```
> NormVarianz[Lev]:=evalf(round(NormStandardabw[Lev]^2*10000)/10000);
```

D-axial/uL, mit Gauß:

```
> Dispersion[Gauß]:=evalf(round(DaxuL*10000)/10000);
```

ohne Gauß:

```
> Dispersion[Lev]:=evalf(round(ga*10000)/10000);
```

Formfaktor s:

```
> Formfaktor:=evalf(round(s*10000)/10000);
```

MTZ und LUB:

```
> MTZ;
> LUB;
```

8.7. Maple-Skript zur Linearisierung von Isothermen nach Langmuir

Einlesen der Daten und Umrechnung in SI Einheiten

```
> restart:
>with(stats):with(linalg):with(describe):with(fit):with(plots):with(student
):
> n_1000:=count(x_1000);
> x_1000:=[seq(x_1000[i]/1000,i=1..n_1000)];
> y_1000:=[seq(y_1000[i]/1000,i=1..n_1000)];
```

Berechnen der linearisierten Form

```
> ys_1000:=[seq(x_1000[i]/y_1000[i],i=1..n_1000)];
>
p1:=plot([seq([x_1000[i],y_1000[i]],i=1..n_1000)],style=point,labels=[`c`,`
q(c)`]):
> display(p1);
> z1:=plot([seq([x_1000[i],ys_1000[i]],i=1..n_1000)],labels=[`c`,`c/q(c)`]):
> display(z1);
> ys_1000:=[seq(x_1000[i]/y_1000[i],i=1..n_1000)];
```

Fitten der Ausgleichsgraden und Berechnen der Parameter

```
> rhof:=1000;
> A[1]:=x_1000;
>
> A[2]:=ys_1000;
> lin_1000:=rhs(leastsquare[[c,q_c],q_c=a1*c+a0,{a1,a0}]([A[1],A[2]]));
> a1:=coeff(lin_1000,c,1);
> a0:=coeff(lin_1000,c,0);
> linfkt_1000:=unapply(lin_1000,c);
> v1:=plot(linfkt_1000(c),c=0..0.000725,color=green,labels=[`c`,`c/q(c)`]):
> display(v1,z1);
> qm_1000:=1/a1;
> kl_1000:=a1/a0;
```

Einsetzen der Parameter in die Ausgangsform und Überprüfung des Fits

```
> eq1:=(qm_1000,kl_1000)->Y/q=1/(kl_1000*qm_1000)+Y/qm_1000;
> q_1000:=solve(Y/q=1/(kl_1000*qm_1000)+Y/qm_1000,q);
>
v1:=plot(q_1000(c),Y=0...0.000725,style=line,labels=[`c`,`q(c)`],title="Lan
gmuir-Isotherme"):
>
p1:=plot([seq([x_1000[i],y_1000[i]],i=1..n_1000)],style=point,labels=[`c`,`
q(c)`]):
> display(v1,p1);
```

Lebenslauf

JAN JANSEN
geboren am 10. März 1973 in Moers
ledig
deutsch

Ausbildung

08/1979 – 06/1983	Grundschule, Moers
07/1983 – 05/1992	Gymnasium Adolfinum, Moers
05/1992	Abitur
07/1992	Eintritt in die Bundeswehr, Ausbildung zum Marineoffizier
10/1995 – 04/1999	Studium des Maschinenbaus an der Universität der Bundeswehr Hamburg

Berufliche und praktische Tätigkeiten

10/1994 – 09/1995	Einsatz an Bord Fregatte ‚Köln', Teilnahme am Embargo gegen Restjugoslawien
05/1999 – 09/2000	Einsatz auf Fregatte ‚Brandenburg'
10/2000 – 09/2002	Austauschprogramm mit der U.S. Navy, Einsatz in der John F. Kennedy Battlegroup
Seit 10/2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Themengebiet: Hochdruckforschung