

# Adsorption aus wässrigen Lösungen: Vergleich theoretischer Ansätze zur Vorhersage der Henry-Koeffizienten

CARSTEN MEHLER UND WOLFGANG PEUKERT\*

Herrn Univ.-Professor Dr.-Ing. JOHANN STICHLMAIR  
zum 60. Geburtstag

## 1 Problemstellung

Die Adsorption aus der flüssigen Phase hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. So dienen die Kenntnisse der Adsorptionsgleichgewichte u. a. zur Auslegung von Adsorptionsanlagen, wie beispielsweise zur Aufbereitung von Ab- und Grundwässern zu Trink- und Brauchwasser [1] oder zur adsorptiven Entfernung von Spurenstoffen aus Flüssigkeiten (z. B. Wasser aus THF). Hierbei wird vor allem Aktivkohle als Adsorbens verwendet, da diese eine vergleichsweise hohe Sorptionskapazität aufweist und relativ preiswert ist.

Die Erforschung von Adsorptionsvorgängen ist aber ebenso zur Erklärung einer Vielzahl physikalischer Phänomene notwendig. Als Beispiele für weitere Anwendungsbereiche seien hier die Kristallisation, die heterogene Katalyse, die Stabilisierung von Nanopartikeln und die gezielte Herstellung redispergierbarer Agglomerate genannt. Bei diesen Anwendungen stellt die Adsorption einen wichtigen Schritt dar. Durch die Aufklärung des Adsorptionsschrittes ließen sich auch die Vorgänge bei den oben genannten Anwendungen besser erklären.

Da die experimentelle Erforschung des Adsorptionsverhaltens äußerst zeitaufwendig und kostenintensiv ist, wird versucht, Adsorptionsisothermen allein aufgrund der Stoffeigenschaften von Adsorptiv, Adsorbens und Lösungsmittel vorherzusagen. Das Hauptproblem zur Quantifizierung des Adsorptionsverhaltens ist die fehlende Möglichkeit zur Charakterisierung der Oberflächen von Feststoffen.

Das Hauptaugenmerk dieses Artikels gilt dem Konzentrationsbereich, in dem das Henry'sche Gesetz gilt<sup>1)</sup>:

$$n_i^s = He_i c_i \quad (1)$$

Es wird die auf die Masse des Adsorbens bezogene Adsorbatmenge der Komponente  $i$  als  $n_i^s$ , der Henry-Koeffizient als  $He_i$  und die Gleichgewichtskonzentration der Komponente  $i$  (Adsorptiv) in der Lösung als  $c_i$  bezeichnet. Da in diesem Konzentrationsbereich aufgrund des räumlichen Abstands die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen vernachlässigbar klein sind und die Adsorptionsplätze als energetisch gleichwertig angenommen werden, nimmt  $n_i^s$  linear mit steigender Gleichgewichtskonzentration zu. Zur Beschreibung der Adsorption aus der

flüssigen Phase wird häufig auch die Gleichung nach FREUNDLICH verwendet [1]:

$$n_i^s = K_{F,i} (c_i)^{\alpha_i} \quad (2)$$

Diese reduziert sich für  $c_i \rightarrow 0$  nicht auf das Henry'sche Gesetz, was eine – unter der Annahme energetisch verschiedener Adsorptionsplätze – exaktere Beschreibung darstellt. Es werden jedoch zur Beschreibung zwei Parameter benötigt. Außerdem ist für ingenieurtechnische Anwendungen die Annahme eines linearen Verlaufs der Adsorptionsisotherme im Bereich sehr niedriger Konzentration meist ausreichend.

Einige Gleichungen zur kompletten Beschreibung der Adsorptionsisothermen, wie z. B. die nach LANGMUIR [1]:

$$n_i^s = n_{\max,i}^s \frac{K_{L,i} c_i}{1 + K_{L,i} c_i} \quad (3)$$

nach TOTH [1]:

$$n_i^s = n_{\max,i}^s \frac{K_{T,i} c_i}{\left[1 + (K_{T,i} c_i)^{\alpha_i}\right]^{1/\alpha_i}} \quad (4)$$

und nach RADKE-PRAUSNITZ [1]:

$$n_i^s = \frac{K_{a,RP,i} K_{b,RP,i} (c_i)^{\alpha_i}}{K_{a,RP,i} + K_{b,RP,i} (c_i)^{\alpha_i - 1}} \quad (5)$$

werden bei einer Grenzwertbetrachtung mit  $c_i \rightarrow 0$  auf das Henry'sche Gesetz reduziert. Diese Gleichungen sind empirisch und die Koeffizienten  $K_i$  und  $\alpha_i$  werden angepasst.  $n_{\max,i}^s$  stellt eine fiktive Größe für die maximale Beladung dar. Zur detaillierten Darstellung der jeweiligen Beschreibungen sei auf die Literatur verwiesen. Die vorgestellten Modelle sind zwar physikalisch verifizierbar, jedoch ist deren wesentlicher Nachteil, dass die Parameter für jedes Stoffsystem einzeln angepasst werden müssen. Die Parameter lassen sich auch nicht aufgrund der Stoffdaten von Adsorptiv, Adsorbens und Lösungsmittel vorhersagen.

## 2 Adsorption aus der Gasphase

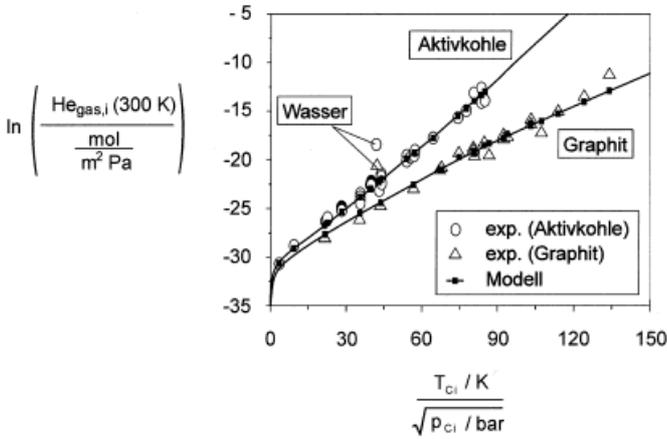
Für die Adsorption aus der flüssigen Phase existiert derzeit noch keine zuverlässige Vorhersagemöglichkeit für die Koeffizienten der Gln. (1) – (5). Wie in Abb. 1 dargestellt, ist es jedoch für die Adsorption aus der Gasphase möglich, mit Hilfe von kritischem Druck und kritischer Temperatur des Adsorptivs den Henry-Koeffizienten von Einstoff-Gleichgewichten auf mikroporösen Adsorbentien a priori vorherzusagen [2]. Dabei stellt man für die untersuchten Adsorptive einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen  $\ln(He_i)$  und  $T_{c,i}/\sqrt{p_{c,i}}$  fest. Der Quotient  $T_{c,i}/\sqrt{p_{c,i}}$  ist direkt proportional zur van der Waals'schen Wechselwirkungsenergie. Lediglich für Wasser lässt sich keine Vorhersage treffen, was mit den besonders starken polaren Wechselwirkungen zu begründen ist.

Dieser Zusammenhang ist auch physikalisch verifizierbar [2]: Der Henry-Koeffizient  $He_{\text{gas},i}$  ist dabei eine alleinige Funktion der Temperatur sowie der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv mit Adsorbens. Haupteinflussgrößen der Modellierung sind die Temperatur, die kritische

\* Dipl.-Ing. C. MEHLER, Prof. Dr.-Ing. W. PEUKERT, Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechniken der TU München, Boltzmannstraße 15, D-85748 Garching.

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluss des Beitrags.

Abbildung 1. Vorhersage des Henry-Koeffizienten mit Hilfe von kritischem Druck und kritischer Temperatur des Adsorptivs bei der Adsorption aus der Gasphase [2] auf Aktivkohle.



Temperatur und der kritische Druck als Adsorptivparameter und die Hamaker-Konstante als Adsorbensparameter. Mit der Hamaker-Konstanten wird der Feststoff quantitativ erfasst, was einen entscheidenden Fortschritt gegenüber der gängigen Modelle für die Gasphasenadsorption darstellt. Bemerkenswert ist, dass die stark heterogenen Oberflächeneigenschaften der Aktivkohle mit nur einem Parameter erfasst werden können und dass dieser auch für unterschiedliche Aktivkohlen gleich ist.

### 3 Adsorption aus der flüssigen Phase

Um die verschiedenen theoretischen Ansätze zur Quantifizierung der Adsorption aus wässrigen Lösungen vergleichen zu können, wurde eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt. Die ausgewerteten Daten umfassen ca. 80 Literaturstellen mit 23 verschiedenen Adsorptiven und 10 verschiedenen Aktivkohlen. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 293 K und 308 K. Da die Versuchsbedingungen (Art der Aktivkohle, Vorbehandlung der Aktivkohle, Temperatur, Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung etc.) der verschiedenen Literaturstellen variieren, kann diese Datenbasis lediglich für eine näherungsweise Korrelation verwendet werden.

Des weiteren wurden die Adsorptionsisothermen einiger Adsorptive in Konzentrationsbereichen vermessen, in denen das Henry'sche Gesetz nicht mehr gültig ist. In diesen Fällen ist der durch die Extrapolation bedingte Fehler nicht vernachlässigbar.

#### 3.1 Erweiterung des Ansatzes nach MAURER

Mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung und der Oberfläche des Adsorbens kann der Henry-Koeffizient der Gasphase auf die Flüssigphase umgerechnet werden. Trägt man analog zur Gasphasenadsorption den Henry-Koeffizient der Flüssigphasenadsorption  $\ln(He_i \frac{kg}{m^3})$  gegen  $T_{ci}/\sqrt{p_{ci}}$  auf,

so ist zunächst kein linearer Zusammenhang zu erkennen. Ordnet man jedoch die Adsorptive nach ihrer funktionellen Gruppe, so stellt man fest, dass die Adsorptive mit gleicher funktioneller Gruppe jeweils auf einer Geraden liegen, was auf die Koadsorption des Wassers zurückzuführen ist. Diese Geraden verlaufen in etwa parallel zu der der Gasphasenadsorption. Zudem liegen alle Messpunkte unterhalb der Geraden der Gasphasenadsorption.

Des weiteren stellt man fest, dass die Adsorptive, deren Wechselwirkung mit Wassers größer ist, einen vergleichsweise kleineren Henry-Koeffizienten besitzen als die, deren Wechselwirkung mit Wasser geringer ist. Diese Sachverhalte sind in Abb. 2 dargestellt.

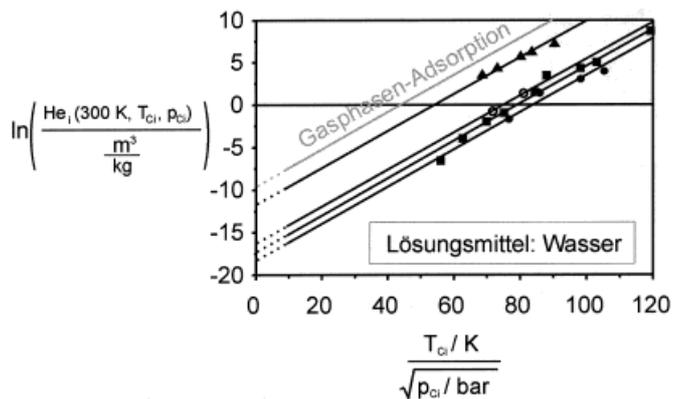
Anders als bei der Adsorption aus der Gasphase wird die Adsorption aus der flüssigen Phase nicht nur von den Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens, sondern auch von den Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Lösungsmittel und zwischen Lösungsmittel und Adsorbens beeinflusst. Bei der Adsorption aus wässriger Lösung ist zudem noch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen von entscheidender Bedeutung. Aus diesen Gründen sind die oben angesprochenen Sachverhalte auch physikalisch erklärbar.

Aus diesen Daten und aufbauend auf der Gleichung für die Gasphasenadsorption [2] lässt sich eine empirische Gleichung für die Berechnung des Henry-Koeffizienten aus wässriger Lösung an Aktivkohle bei einer Temperatur von 300 K entwickeln:

$$\ln \left( He_i \frac{kg}{m^3} \right) = 0,22 \left( \frac{T_{ci}/K}{\sqrt{p_{ci}/bar}} - k_i \right) - 9,68 \quad (6)$$

Der Parameter  $k_i$  ist ein Anpassungsparameter, der physikalisch derzeit noch nicht erklärt werden kann. Er stellt aber ein Maß für die Wechselwirkungen des Adsorptivs mit dem Lösungsmittel dar. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt.

Abbildung 2. Korrelation zwischen  $T_{ci}/\sqrt{p_{ci}}$  und  $\ln(He_i \frac{kg}{m^3})$  für Adsorptive mit verschiedenen funktionellen Gruppen ( $T \approx 300 K$ ); Lösungsmittel: Wasser, Adsorbens: Aktivkohle.



■ Alkohole, • org. Säuren, ▲ Halogen-KW, ◊ Ketone, — Trendlinien

Tabelle 1.  
Wechselwirkungsparameter  $k$  für einige funktionelle Gruppen.

Funktionelle Gruppe	Wechselwirkungsparameter $k$
Säuren	40
Alkohole	37
chlorierte Kohlenwasserstoffe	12
Ketone	36

### 3.2 Berechnung mit Hilfe von Grenzflächenenergien

Die gesamte freie Enthalpie der Adsorption lässt sich als Summe der freien Enthalpie aufgrund von Lifshitz/van-der-Waals'schen Wechselwirkungen (LW) und der freien Enthalpie aufgrund polarer Wechselwirkungen (AB) berechnen [3]:

$$\Delta g_{1W2}^{\text{TOT}} = \Delta g_{1W2}^{\text{LW}} + \Delta g_{1W2}^{\text{AB}} \quad (7)$$

Aus diesem Zusammenhang folgt die Formel [3]:

$$\Delta g_{1W2}^{\text{TOT}} = 2 \left[ \begin{aligned} & \sqrt{\gamma_1^{\text{LW}} \gamma_W^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_2^{\text{LW}} \gamma_W^{\text{LW}}} - \sqrt{\gamma_1^{\text{LW}} \gamma_2^{\text{LW}}} - \gamma_W^{\text{LW}} + \\ & \sqrt{\gamma_W^+ \left( \sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_W^-} \right)} + \\ & + \sqrt{\gamma_W^- \left( \sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_W^+} \right)} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \end{aligned} \right] \quad (8)$$

$\gamma^{\text{LW}}$  bezeichnet dabei einen Parameter der Oberflächenspannung aufgrund der Lifshitz/van-der-Waals'schen Wechselwirkungen, die Indices 1 und 2 bezeichnen Adsorptiv und Adsorbens und der Index W steht für Wasser.  $\gamma^+$  und  $\gamma^-$  sind die Elektronen-Akzeptor- und Elektronen-Donator-Parameter der Oberflächenspannung. Zur detaillierten Herleitung sei auf die Literatur verwiesen [3]. Da man in der Literatur dazu nur wenige Stoffwerte findet, muss man diese über Kontaktwinkelmessungen experimentell bestimmen. Es wird die Benetzung des Feststoffes durch den Kontaktwinkel  $\theta$ , den die Flüssigkeit mit der Oberfläche bildet, beschrieben. Es gilt [3]:

$$(1 + \cos\theta) (\gamma_1^{\text{LW}} + 2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-}) = 2 \left( \sqrt{\gamma_1^{\text{LW}} \gamma_2^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} + \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \right) \quad (9)$$

Bestimmt man nun die Kontaktwinkel von drei Flüssigkeiten mit dem Feststoff, von denen man die Parameter der Oberflächenspannung kennt, so erhält man drei Gleichungen mit zwölf Parametern, von denen jedoch neun bekannt sind. Somit kann man die drei unbekanntesten Feststoffparameter errechnen. Analog geht man zur Charakterisierung noch nicht untersuchter Flüssigkeiten vor. Ein großer Unsicherheitsfaktor ist jedoch die experimentelle Realisierung der Randwinkelmessungen, die derzeit noch sehr ungenau ist.

$\Delta g_{1W2}^{\text{TOT}}$  ist noch abhängig von der Kontaktfläche  $S$  der Moleküle. Diese kann entweder aus der Literatur entnommen werden [10] oder über den van-der-Waals'schen Durchmesser  $d_i$  abgeschätzt werden. Die Bestimmung dieser

Kontaktfläche stellt einen großen Unsicherheitsfaktor dar, da die in der Literatur angegebenen Werte stark variieren und eine Abschätzung sehr ungenau ist. Multipliziert man  $\Delta g_{1W2}^{\text{TOT}}$  mit  $S$ , so erhält man die freie Enthalpie  $\Delta G_{1W2}$  der Adsorption in Joule.

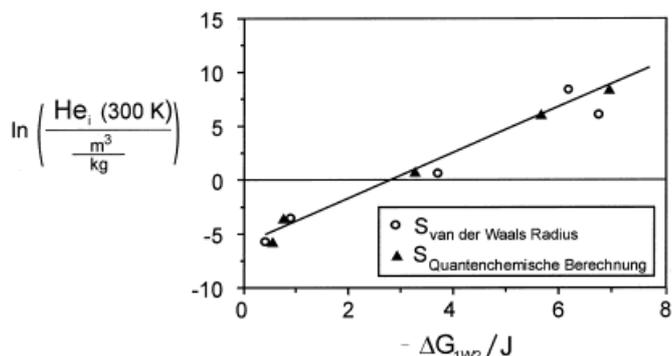
Aus der Literatur wurden die Stoffwerte von fünf Adsorptiven (Butanon, Ethanol, Methanol, n-Octanol, Toluol) übernommen und  $\ln(\text{He}_i)$  gegen  $\Delta G_{1W2}$  aufgetragen (s. Abb. 3). Für die Korrelation wurden dabei statt der Kontaktflächen die Moleküloberflächen verwendet, da man annimmt, dass diese proportional zu den Kontaktflächen sind. Die Moleküloberfläche kann bei Annahme kugelförmiger Moleküle mit Hilfe des van-der-Waals'schen Radius berechnet werden. Die Stoffwerte des Adsorbens konnten mangels Literaturdaten nur abgeschätzt werden – daher könnte man die Genauigkeit mit Hilfe experimenteller Daten wahrscheinlich noch verbessern. Auch die Verwendung der (exakteren) Moleküloberflächen, die mittels quantenchemischer Berechnungen bestimmt werden (s. Abschnitt 3.3), erhöht die Genauigkeit erheblich.

### 3.3 Berechnung mit Hilfe eines dielektrischen Kontinuummodells

In den letzten Jahren ist durch die Leistungssteigerung der Computer ein anderes Verfahren zunehmend ins Blickfeld gerückt: die Verwendung eines dielektrischen Kontinuummodells. Es existiert eine Reihe von Ansätzen auf dieser Basis. Übersichtsarbeiten wurden z. B. von TOMASI et al. [4] und CRAMER et al. [5] verfasst.

Auf der Grundlage quantenchemischer Methoden (Dichtefunktionalmethoden) benötigen diese Ansätze als einzige Information die Molekülgeometrie. Damit wird eine Polygon-Oberfläche um das Molekül, etwa im 1,2-fachen van-der-Waals'schen Abstand, generiert. Grundlegende Annahme ist, dass die Moleküle sich in einem Spezialfall des dielektrischen Kontinuums befinden ( $\epsilon = 0$ ), d. h. dass sich das Lösungsmittel als Dielektrikum auffassen lässt – bei Wasser als Lösungsmittel ist diese Bedingung hinreichend gut erfüllt ( $\epsilon = 78$ ). Das gelöste Molekül wird vom elektrostatischen Feld des Lösungsmittels polarisiert.

Abbildung 3.  
Abschätzung der Henry-Koeffizienten aus der wässrigen Lösung bei 300 K an Aktivkohle mit Hilfe der freien Grenzflächenenergie.



Es bildet Abschirmungsladungen an der Kontakt-oberfläche aus, welche wiederum das Potentialfeld für das gelöste Molekül ändern und so seine Ladungsverteilung beeinflussen. Die Differenz der Gesamtenergie des Moleküls im perfekten elektrischen Leiter und im Vakuum ist die Abschirmungsenergie. Diese und die Oberfläche des Polygons sind die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung des Stoffes. Weiterhin geht man über die dielektrische Näherung hinaus und benutzt die Häufigkeitsverteilung der Ladungsdichten auf der Oberfläche der beteiligten Molekular-ten als Schlüsselparameter zur Berechnung von Flüssig-/Flüssig-Verteilungskoeffizienten, (Grenz-) Aktivitätskoeffizienten und Dampfdrücken [6 – 8].

Bislang ist dies lediglich für einzelne Moleküle möglich, d. h. die Abschirmflächen heterogener Oberflächen lassensich noch nicht bestimmen. Aus der Ladungsverteilung und der Abschirmfläche wird dann die Häufigkeitsverteilung der Ladungen bestimmt, die im Folgenden als  $\sigma$ -Profil bezeichnet werden. Hierzu sei angemerkt, dass man das  $\sigma$ -Profil für ein Molekül nur ein einziges Mal bestimmen muss.

In der Lösung werden sich nun zwei Moleküle im Idealfall so zueinander anordnen, dass die Ladungen der sich berührenden Oberflächensegmente unterschiedliche Vorzeichen, aber einen gleich großen Betrag besitzen. Dies ist jedoch im Realfall nicht möglich, und es tritt eine große Anzahl von nicht-idealen Segment-Paaren auf. Die reale Wechselwirkungsenergie kann ebenfalls quantifiziert werden und wird als Misfit-Energie bezeichnet.

Freundlicherweise wurden uns von der Firma COSMOlogic die  $\sigma$ -Profile diverser Moleküle, die mit dem Programm COSMO-RS errechnet wurden, zur Verfügung gestellt. Mit Hilfe dieses Programms ist es derzeit bereits möglich, Dampf/Flüssig-Gleichgewichte [7] und ternäre Phasengleichgewichte [9] zuverlässig vorherzusagen. Die Datenbasis umfasst ca. 500 Moleküle und lässt sich auf alle gängigen Adsorptive erweitern. Das  $\sigma$ -Profil des Feststoffes kann, im Gegensatz zu Fluiden, derzeit nicht ab initio berechnet werden. Dies ist vor allem mit der heterogenen Struktur der Feststoffe zu begründen.

Aus der Häufigkeitsverteilung der Ladungen auf der Abschirmfläche werden sog.  $\sigma$ -Momente  $i$ -ter Ordnung  $M^i$  wie folgt berechnet:

$$M^i = N \int d\sigma (\sigma)^i \sigma^i \tag{10}$$

$N$  ist dabei die Anzahl der Oberflächensegmente und  $p(\sigma)$  das flächenbezogene  $\sigma$ -Profil. Betrachtet man die  $\sigma$ -Momente, so stellt man fest, dass  $M^0$  die Abschirmfläche und  $M^1$  die Gesamtladung des Moleküls darstellt (bei elektrisch neutralen Molekülen gleich 0). Die  $\sigma$ -Momente höherer Ordnung können zwar nicht mehr anschaulich gedeutet werden, sie sind jedoch als Maß für die Kontaktwechselwirkungen der Oberflächensegmente zu betrachten. Mittels linearer Regression wird aus den  $\sigma$ -Momenten der Adsorptive der Henry-Koeffizient berechnet:

$$\ln(\text{He}_i) = \sum_i a_i M^i + b \tag{11}$$

Die Korrelation erfolgt dann empirisch über die Anpassung von  $a_i$  ( $i = 0, 2, 3, 4$ ) und  $b$ . Die Einflüsse von Fest-

stoff und Lösungsmittel sind somit in den fünf Anpassungsparametern enthalten. In Abb. 4 sind sowohl für die Gasphase als auch für die wässrige Phase die experimentell ermittelten Henry-Koeffizienten gegen die theoretisch ermittelten aufgetragen. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die Daten über einen Bereich von sieben Größenordnungen erstrecken.

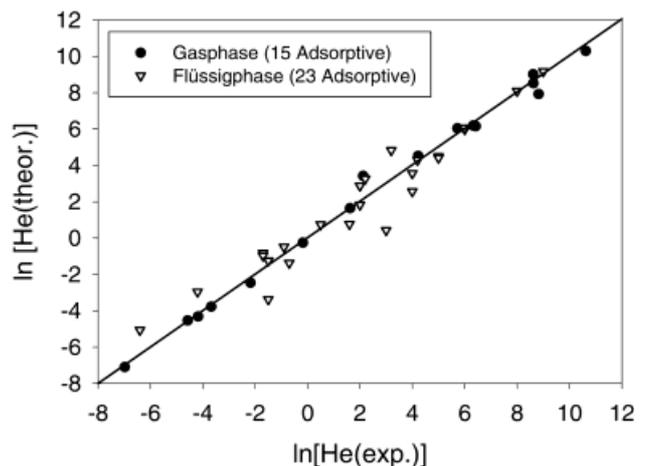
Somit kann man durch die Bestimmung von fünf Anpassungsparametern für ein fest definiertes Stoffsystem (d. h. gleiches Lösungsmittel; chemisch ähnliche Adsorbentien unterschiedlicher Herkunft) die Henry-Koeffizienten vorhersagen. Die Bestimmung der Henry-Koeffizienten von einigen wenigen Stoffen wäre damit ausreichend, um eine Vorhersage für andere Adsorptive (bei gleichem Lösungsmittel und gleichartigem Adsorbens) treffen zu können. Dieser Zusammenhang zeigt, dass dieses Verfahren eine aussichtsreiche Möglichkeit zur Berechnung der Adsorptionsgleichgewichte darstellt.

#### 4 Schlussfolgerung und Ausblick

Adsorptionsgleichgewichte werden bisher rein empirisch beschrieben, da die Einbeziehung des Feststoffeinflusses nach dem heutigen Stand der Technik nicht möglich ist. Die bisherige Darstellung zeigt, dass sowohl die Erweiterung des Modells zur Gasphasenadsorption, die Berechnung mit Hilfe der Grenzflächenenergien als auch die Quantifizierung mit einem dielektrischen Kontinuummodell aussichtsreiche Möglichkeiten zur Vorhersage von Adsorptionsgleichgewichten darstellen. Ein Unsicherheitsfaktor bei allen Verfahren ist jedoch die fehlende fundierte Datenbasis. Deshalb sollen experimentelle Daten mit identischen Adsorbentien und exakt gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen werden, um so Fehler durch unterschiedliche Rahmenbedingungen zu vermeiden.

Das aufwendigste Modell stellt die Verwendung des Kontinuummodells dar, jedoch würde dieser Ansatz völlig neue Wege zur Charakterisierung von Phasengleichgewichten an festen Grenzflächen eröffnen. Die vorgestellte

Abbildung 4. Korrelation der Henry-Koeffizienten für die Adsorption aus der Gasphase und aus wässriger Lösung an Aktivkohle bei  $T = 300 \text{ K}$ .



Methode liefert nicht nur im Bereich sehr kleiner Konzentrationen auf einem bestimmten Adsorbens eine Vorhersagemöglichkeit, sondern besitzt zudem noch das Potential für die Erweiterung auf weite Konzentrationsbereiche und andere Adsorbentien. Daher scheint die Verwendung eines Kontinuummodells zur Quantifizierung von Adsorptionsgleichgewichten aus der flüssigen Phase besonders interessant.

Die Autoren danken der Max-Büchner-Forschungsstiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 25. April 2000 [K 2713]

### Formelzeichen

$\alpha_i$	[-]	Konstante
$a_i$	$[\text{Å}^{2i}/\text{e}^i \text{Å}^2]$	Konstante
$b$	[-]	Konstante
$c_{0,i}$	$[\text{mol l}^{-1}]$	Konzentration vor der Adsorption
$c_i$	$[\text{mol l}^{-1}]$	Gleichgewichtskonzentration
$d_i$	$[\text{Å}]$	Moleküldurchmesser
$\Delta g$	$[\text{J}/\text{Å}^2]$	flächenbezogene freie Enthalpie
$\Delta G$	$[\text{J}]$	freie Enthalpie
$\text{He}_{\text{gas},i}$	$[\text{mol Pa}^{-1} \text{m}^{-2}]$	Henry-Koeffizient für die Adsorption aus der Gasphase
$\text{He}_i$	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$	Henry-Koeffizient für die Adsorption aus der flüssigen Phase
$k_i$	[-]	Wechselwirkungsparameter
$K_{\text{F},i}$	$[\text{l}^\alpha \text{mol}^{1-\alpha} \text{kg}^{-1}]$	Konstante der Freundlich-Gleichung
$K_{\text{L},i}$	$[\text{l mol}^{-1}]$	Konstante der Langmuir-Gleichung
$K_{\text{a},\text{RP},i}$	$[\text{l kg}^{-1}]$	Konstante der Radke-Prausnitz-Gleichung
$K_{\text{b},\text{RP},i}$	$[\text{l}^\alpha \text{mol}^{1-\alpha} \text{kg}^{-1}]$	Konstante der Radke-Prausnitz-Gleichung
$K_{\text{T},i}$	$[\text{l mol}^{-1}]$	Konstante der Toth-Gleichung
$m$	$[\text{kg}]$	Masse des Adsorbens
$M^i$	$[\text{Å}^2 \text{e}^i / \text{Å}^{2i}]$	$\sigma$ -Moment
$n_i^{\text{s}}$	$[\text{mol kg}^{-1}]$	massenbezogene Adsorbatmenge
$n_{0,i}$	$[\text{mol}]$	Adsorptivmenge
$n_{\text{max},i}^{\text{s}}$	$[\text{mol kg}^{-1}]$	maximale massenbezogene Adsorbatmenge
$p_{\text{c},i}$	$[\text{bar}]$	kritischer Druck
$p(\sigma)$	$[\text{Å}^4/\text{e}]$	Häufigkeitsverteilung der Ladung
$\theta$	$[\text{°}]$	Kontaktwinkel
$\sigma$	$[\text{e}/\text{Å}^2]$	Ladung
$S$	$[\text{Å}^2]$	Moleküloberfläche
$T$	$[\text{K}]$	Temperatur
$T_{\text{c},i}$	$[\text{K}]$	kritische Temperatur

### Literatur

- [1] SONTHEIMER, H.; FRICK, B.; FETTIG, J.; HÖRNER, G.; HUBELE, C.; ZIMMER, G. Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe 1985.

- [2] MAURER, S.; MERSMANN, A.; PEUKERT, W. The Second Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology, 14./18. Mai 2000, Brisbane, Australien.
- [3] VAN OSS, C. Interfacial Forces in Aqueous Media, Marcel Dekker, Inc., New York 1994.
- [4] TOMASI, J.; PERSICO, M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent, Chem. Rev. 94 (1994) S. 2027/2094.
- [5] CRAMER, C.; TRUHLAR, D. Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra and Dynamics, Chem. Rev. 99 (1999) S. 2161/2200.
- [6] KLAMT, A.; SCHÜÜRMAN, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1993) S. 799/805.
- [7] KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena, J. Phys. Chem. 99 (1995) S. 2224/2235.
- [8] ANDZELM, J.; KÖLMEL, C. Incorporation of Solvent Effects into Density Functional Calculations of Molecular Energies and Geometries, J. Chem. Phys. 103 (1995) S. 9312/9320.
- [9] CLAUSEN, I.; ARLT, W. GVT-Fachausschuss „Thermische Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen“, 5./7. Mai 1999 in Münster.
- [10] GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York 1982.

## Adsorption und Grenzflächenbesetzungskinetik von nicht-ionischen Tensiden an fluiden Phasengrenzflächen

ULRICH TEIPEL UND NURI AKSEL \*

### 1 Problemstellung

In vielen technischen Prozessen spielen Grenzflächen zwischen fluiden Phasen eine entscheidende Rolle, so zum Beispiel bei der Herstellung, dem rheologischen Verhalten und der Stabilität von Emulsionen, in der pharmazeutischen, der chemischen, der kosmetischen oder der Lebensmittelindustrie. Für derartige Mehrphasensysteme ist zur gezielten Beeinflussung der Grenzflächeneigenschaften sowohl die Adsorption der Tensidmoleküle an der Phasengrenzfläche als auch die Kinetik der Grenzflächenbesetzung von entscheidender Bedeutung.

\* Dr.-Ing. U. TEIPEL, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT), Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7, D-76327 Pfinztal; Prof. Dr. N. AKSEL, Lehrstuhl für Technische Mechanik und Strömungsmechanik, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth.