

**Modellierung von Mehrkomponentengleichgewichten der  
Adsorption mithilfe der Modifizierten Lokalen  
Dichte-Funktional-Theorie**

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)**

**von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und  
Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte**

***DISSERTATION***

**von  
Julian Butz, M. Sc.  
aus Potsdam**

**Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Sabine Enders,  
Karlsruher Institut für Technologie**

**Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse,  
Technische Universität Kaiserslautern**

**Tag der mündlichen Prüfung: 14.06.2019**



## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Nutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen kenntlich gemacht habe. Weitere Personen waren an der geistigen Erstellung der Arbeit nicht beteiligt.

**Karlsruhe, den 21.07.2019**



## Abstract

Motiviert durch die nicht-lokale Näherung der freien Energie in Fluid-Fluid-Grenzflächen aus der Dichte-Gradienten-Theorie (DGT) nach Van der Waals und der numerischen Einfachheit der lokalen Dichte-Funktional-Theorie (LDFT) nach Tarazona für Fluid-Solid-Grenzschichten beschäftigt sich diese Arbeit mit der Synthese beider Theorien zur Modifizierten Lokalen Dichte-Funktional-Theorie (MLDFT) für die Untersuchung von Systemen, in denen beide Grenzschichten auftreten können.

Zunächst wurde die Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Zustandsgleichung, für die sehr genaue Beschreibung der Fluideigenschaften für Reinstoffe und Mischungen, in die LDFT eingearbeitet. Hiermit konnten die Möglichkeiten und Grenzen eines lokalen Ansatzes im Vergleich mit dem Experiment detailliert diskutiert werden. Es gelang, die auftretenden qualitativen und quantitativen Mängel im Bereich der Porenkondensation durch die Erweiterung der LDFT um einen Gradienten-Ansatz aus der DGT zur MLDFT stark zu verringern. Ein neu entwickelter Ansatz für die Gleichgewichtsberechnung im Euler-Lagrange-Formalismus erlaubt eine signifikante Reduktion des numerischen Aufwandes im Vergleich zur nicht-lokalen Dichte-Funktional-Theorie ohne nennenswert an Genauigkeit zu verlieren. Die Fluid-Festkörper-Wechselwirkungsenergie und der Gradientenparameter resultierten aus der Anpassung an experimentelle Reinstoffadsorptionsisothermen an glatten Graphit-Wänden. Für die Alkane mit Kohlenstoffzahlen von eins bis sechs hängen der Gradientenparameter und die Fluid-Festkörper-Wechselwirkungsenergie linear von der Kohlenstoffzahl ab.

Anschließend erfolgte in einem weiteren Schritt unter alleiniger Zuhilfenahme der Porengrößenverteilung (PGV), einer bimodalen Gaussverteilung, als geometrische Information des Adsorbens, die Berechnung der Adsorption sowohl von Reinstoffen als auch von binären und ternären Mischungen im Vergleich mit dem Experiment an poröser Aktivkohle. Die Bestimmung der PGV aus der Reinstoffadsorption bei einer Temperatur erlaubte die Vorhersage der Adsorptionsisotherme von weiteren Reinstoffen und Mischungen, sowie die Extrapolation zu anderen Temperaturen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Am Beispiel der ternären Mischung Methan + Ethan + Ethylen konnte gezeigt werden, dass die Vorhersage der MLDFT sowohl für die ternäre Mischung für verschiedene Feedkonzentrationen als auch für die binären Untersysteme in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist.



## **Abstract**

Motivated by the non-local approximation of the Helmholtz free energy in fluid-fluid interfaces from the density gradient theory (DGT) according to Van der Waals and the numerical simplicity of the local density functional theory (LDFT) in fluid-solid interfaces according to Tarazona this thesis deals with the synthesis of both theories in the modified local density functional theory (MLDFT) for systems in which both interfaces may arise.

Initially the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory equation of state was incorporated in the LDFT gaining an exact description of the fluid behavior for pure substances and mixtures. Hereby options and boundaries within the LDFT in comparison to the experiment were explicitly discussed. With the extension of the LDFT by a gradient term from the DGT qualitative and quantitative lacks in the range of pore condensation were reduced. A new developed ansatz for the calculation of equilibrium in the Euler-Lagrange formalism allows a significant reduction of numerical effort in comparison to the non-local density functional theory with no considerable loss in accuracy. The fluid-solid interaction energy and the gradient parameter result from the parameter adjustment to experimental pure substance adsorption isotherms onto smooth graphite walls. The gradient and the solid-fluid interaction energy of alkanes were found to be linearly dependent on the carbon number. With the aid of a pore size distribution function (PSD) (a bimodal Gaussian distribution) as the geometrical information about the adsorbent, the calculation of adsorption of pure substances as well as binary and ternary mixtures in comparison to the experimental data on porous activated carbon were examined. The determination of the PSD from the adsorption of pure substances at one temperature allowed the prediction of adsorption isotherms for further pure substances and mixtures as well as the extrapolation to other temperatures in good agreement with the experiment. The ternary mixtures of methane + ethane + ethylene was used to show that the calculations from the MLDFT for different feed concentrations of the ternary systems as well as the binary subsystems are in good agreement with experimental data.



## Inhaltsverzeichnis

0	Vorabinformationen .....	V.1
0.1	Vorwort .....	V.1
0.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Symbole und Indizes .....	V.2
1	Einleitung.....	1
2	Stand der Literatur.....	4
2.1	Zustandsgleichungen .....	4
2.2	Adsorption .....	6
2.2.1	(Semi-)empirische Adsorptionsmodelle des reinen Stoffes.....	7
2.2.2	(Semi-)empirische Adsorptionsmodelle der Mischung .....	14
2.2.3	Real Adsorbed Solution Theory .....	14
2.2.4	Dichte-Funktional-Theorie.....	16
2.2.4.1	Lokale Dichte-Funktional-Theorie.....	16
2.2.4.2	Dichte-Gradienten-Theorie .....	17
2.2.4.3	Nicht-Lokale Dichte-Funktional-Theorie .....	18
2.2.5	Molekulare Simulation.....	21
2.2.6	Experimentelle Beschreibung der Adsorption .....	22
2.3	Experimentelle Beschreibung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte .....	25
3	Theorie .....	27
3.1	PC-SAFT-Zustandsgleichung .....	27
3.2	Dichte-Funktional-Theorie .....	32
3.2.1	Dichte-Gradienten-Theorie .....	35
3.2.2	Lokale Dichte-Funktional-Theorie .....	42
3.2.3	Modifizierte Lokale Dichte-Funktional-Theorie .....	43
3.3	Kenngößen der Adsorption .....	48
3.3.1	Exzessadsorption.....	48
3.3.2	Porenoberfläche und Porenvolumen.....	51
3.3.3	Fest-Fluid-Wechselwirkung.....	53
3.3.4	Adsorptionsisotherme .....	55
4	Ergebnisse .....	57
4.1	Parameter.....	57
4.1.1	Fluid .....	57
4.1.2	Festkörper.....	57
4.1.2.1	Diskreter Porendurchmesser.....	59

4.1.2.2	Glatte Wände .....	59
4.1.2.3	Porengrößenverteilung .....	60
4.2	Bulkphasen.....	62
4.2.1	Numerik .....	62
4.2.2	Gleichgewichte.....	63
4.3	Lokale Dichte-Funktional-Theorie.....	70
4.3.1	Reine Adsorption .....	70
4.3.1.1	Numerik.....	70
4.3.1.2	Gleichgewichte .....	73
4.3.2	Binäre Adsorption .....	83
4.3.2.1	Numerik.....	83
4.3.2.2	Gleichgewichte .....	87
4.3.3	Ternäre Adsorption .....	90
4.3.3.1	Numerik.....	90
4.3.3.2	Gleichgewichte .....	91
4.4	Modifizierte Lokale Dichte-Funktional-Theorie .....	94
4.4.1	Numerik .....	95
4.4.2	Adsorption an einer glatten Wand.....	97
4.4.3	Adsorption mit Porengrößenverteilung.....	111
4.4.3.1	Reinstoffadsorption .....	111
4.4.3.2	Binäre Adsorption.....	120
4.4.3.3	Ternäre Adsorption.....	125
4.4.4	Adsorption mit diskretem Porendurchmesser .....	128
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	134

## **0 Vorabinformationen**

### 0.1 Vorwort

Die Arbeit entstand zwischen Januar 2016 und März 2019 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Karlsruher Institut für Technologie unter Leitung von Frau Prof. Dr. rer. nat. habil. Sabine Enders.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Enders, die ich bereits vor sieben Jahren bei meiner ersten wissenschaftlichen Tätigkeit im Rahmen meiner Bachelorarbeit an der TU Berlin mit Beginn im April 2012 kennengelernt habe. Durch das wenig anwendungsorientierte Bachelorstudium war meine allgemeine Studienmotivation zu diesem Zeitpunkt nicht sehr hoch. Mit ihrer begeisterungsfähigen Natur gelang es ihr diese Motivation zurückzuholen, indem sie mich gleichermaßen fachlich forderte und förderte. Mit ihrer gleichzeitig unkonventionellen und dennoch herzlichen Art wird sie mir stets ein Vorbild sein. Ich verdanke ihr heute einen Großteil meines thermodynamischen Wissens. Unsere vertrauensvolle Zusammenarbeit in Lehre und Forschung in all den Jahren habe ich sehr geschätzt.

Darüber hinaus danke ich Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse für die Übernahme des Korreferats und die damit verbundene Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt darüber hinaus allen Kollegen, die mir in meiner Zeit, sowohl in Berlin als auch in Karlsruhe, begegnet sind. Besonders hervorheben möchte ich meine langjährige Bürokollegin Margarete Roericht, die mir mit ihrem aufgeschlossenen Wesen und ihrer hilfsbereiten Art immer unterstützend zur Seite stand. In gleichem Maße danke ich Andreas Danzer, den ich bereits seit meinem Bachelorstudium kenne. Unsere fachlichen Diskussionen waren stets lehrreich, und gaben mir den Ansporn, Dinge noch genauer verstehen zu wollen.

Ein kaum in Worte zu fassender Dank gilt darüber hinaus meiner jetzigen und meiner zukünftigen Familie. Die mir entgegengebrachte Liebe und Unterstützung in allen Lebenssituationen ist beispiellos. Dabei möchte ich besonders meiner langjährigen Partnerin Karolina danken. Ihre liebevolle Art war mir stets ein Lichtblick auch an dunklen Tagen.

## 0 Vorabinformationen

### 0.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Symbole und Indizes

#### Abkürzungen

AK	Aktivkohle
BET	Brunauer, Emmett und Teller
CMS	Carbon Molecular Sieve
DA	Dubinin-Astakhov
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DGL	Differentialgleichung
DGT	Dichte-Gradienten-Theorie
EOS	Equation of State (Zustandsgleichung)
FMT	Fundamental Measure Theory
GCMC	Großkanonische Monte-Carlo (Simulation)
GGW	Gleichgewicht
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theory
iSAFT	Interfacial Statistical Associating Fluid Theory
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LDFT	Lokale Dichte-Funktional-Theorie
MD	Molekulardynamik
MTPA	Multikomponenten-Polanyi-Theorie
MLDFT	Modifizierte Lokale Dichte-Funktional-Theorie
NLDFT	Nicht-Lokale Dichte-Funktional-Theorie
PC-SAFT	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory
PGV	Porengrößenverteilung(en)
RAST	Real Adsorbed Solution Theory
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SAFT-VR	Statistical Associating Fluid Theory of Variable Range
SRK	Soave-Redlich-Kwong
UNIQUAC	Universal Quasichemical
VLE	Vapor-Liquid Equilibrium (Dampf-Flüssig-Gleichgewicht)

Symbole

$A$	Querschnittsfläche, Grenzfläche
$A$	Parameter der Antoine-Gleichung
$a$	universeller PC-SAFT-Parameter
$B$	Parameter der Antoine-Gleichung
$b$	universeller PC-SAFT-Parameter
$b$	Geschwindigkeitskonstante der BET-Theorie
$C$	Parameter der Antoine-Gleichung
$C$	Term in der PC-SAFT-EOS
$c$	Geschwindigkeitskonstante der BET-Theorie
$const$	Konstante
$d$	Kollisionsdurchmesser
$E$	Adsorptionsenthalpie
$F$	extensive freie Energie
$f$	intensive freie Energie
$f$	Nebenbedingung der DGT
$G$	extensive freie Enthalpie
$g$	intensive freie Enthalpie
$g$	radiale Verteilungsfunktion
$H$	Porendurchmesser
$h$	intensive Enthalpie
$I$	Abkürzung Integrand
$I$	Potenzreihe in der PC-SAFT-EOS
$i$	Laufvariable
$j$	Laufvariable
$K$	Konstante
$k$	Konstante
$k$	Laufvariable
$k$	binärer Wechselwirkungsparameter
$\vec{L}$	Linienvektor
$MT$	mittlerer Term einer Gleichung
$m$	Segmentzahl
$n$	Anzahl
$n$	Laufvariable
$n$	Stoffmenge

## 0 Vorabinformationen

$n$	Exponent der DA-Gleichung
$p$	Druck
$Q$	Quadrupolmoment
$q$	Parameter der Jensen-Seaton-Isotherme
$R$	ideale Gaskonstante
$R^2$	Bestimmtheitsmaß
$RF$	relativer Fehler
$s$	Standardabweichung
$T$	Temperatur
$t$	Integrationsvariable
$u$	Potentialfunktion
$V$	Volumen
$V$	Potential
$w$	Verteilungsfunktion
$x$	Molenbruch
$y$	Molenbruch
$z$	Ortskoordinate
$\beta$	Ähnlichkeitsfaktor im DA-Potential
$\Gamma$	Exzessstoffmenge
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
$\Delta$	Schichtabstand
$\varepsilon$	Potentialtiefe
$\zeta$	Abkürzung im Hartkettenterm
$\eta$	Packungsdichte
$\kappa$	Assoziationsvolumen
$\kappa$	Gradientenparameter
$\lambda$	Parameter für Potentialbreite der Anziehung
$\lambda$	Energieunterschied zwischen Bulk- und Adsorbatphase
$\mu$	chemisches Potential
$\mu$	Dipolmoment
$\mu$	Erwartungswert
$\pi$	Spreitungsdruck
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Segmentdurchmesser

$\sigma$	Wechselwirkungsabstand
$\Phi$	Ansatzfunktion
$\phi$	Potential
$\phi$	Fugazitätskoeffizient
$\Omega$	extensives großkanonisches Potential
$\omega$	Querschnittsfläche eines Moleküls
$\omega$	lokale großkanonische Potentialdichte
<u>Indizes</u>	
<i>A</i>	Assoziationsstelle
<i>ads</i>	Adsorbat
<i>B</i>	Boltzmann
<i>BET</i>	Brunauer, Emmett und Teller
<i>B</i>	Assoziationsstelle
<i>b</i>	Bulk
<i>C</i>	kritisch
<i>CH<sub>4</sub></i>	Methan
<i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	Ethylen
<i>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></i>	Ethan
<i>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></i>	n-Hexan
<i>c</i>	Komponente
<i>disp</i>	Dispersion
<i>DFT</i>	Dichte-Funktional-Theorie
<i>E</i>	Exzess
<i>EP</i>	Extremalpunkt
<i>eq</i>	Gleichgewicht
<i>exp</i>	experimentell
<i>ext</i>	extern
<i>f</i>	fluid
<i>g</i>	Gleichung
<i>H</i>	Porendurchmesser
<i>He</i>	Helium
<i>hc</i>	harte Kugelskette
<i>hs</i>	harte Kugel
<i>I</i>	Phase 1
<i>II</i>	Phase 2

## 0 Vorabinformationen

<i>i</i>	Komponente, Stelle
<i>id</i>	ideal
<i>j</i>	Komponente
<i>k</i>	Komponente
<i>L</i>	liquid (flüssig)
<i>LM</i>	Langmuir
<i>LV</i>	liquid-vapor (flüssig-dampf)
<i>MLDFT</i>	Modifizierte Lokale Dichte-Funktional-Theorie
<i>max</i>	maximal
<i>min</i>	minimal
<i>N<sub>2</sub></i>	Stickstoff
<i>NS</i>	Nullstelle
<i>p</i>	Pore
<i>res</i>	residuell
<i>s</i>	solid
<i>VLE</i>	Vapor-Liquid Equilibrium (Flüssig-Dampf-Gleichgewicht)
<i>V</i>	vaporous (dampfförmig)
<i>void</i>	Leer(-volumen)
<i>WP</i>	Wendepunkt
*	reduzierte Größe
*	nicht-korrigierte Größe
*	neu angepasste Größe
—	gemittelte Größe
—	flächenbezogene Größe
'	partielle Ableitung nach dem Ort
~	genäherte Größe

## 1 Einleitung

Die besondere Bedeutung von Grenzflächen auf die physikalischen Verhältnisse in der Umgebung ist dem Menschen seit geraumer Zeit bekannt. So können Wasserläufer mühelos über die Wasseroberfläche gleiten, während ein Mensch darin versinkt; Wasser steigt in einem engen Röhrchen am Rand hoch, während es in einem ruhigen See glatt liegt und ein Schwamm saugt Wasser aus der Umgebung ohne äußeren Einfluss auf, während es Arbeit benötigt, das aufgesaugte Wasser wieder zu entfernen.

Nichtsdestotrotz dauerte es bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts, bis Van der Waals [1] mithilfe einer Dichte-Gradienten-Theorie (DGT) den besonderen Wechselwirkungen der Moleküle in fluiden Grenzschichten über einen Gradiententerm mathematisch Rechnung trug. Diese Idee wurde anschließend von Gibbs aufgegriffen, der die Grenzflächen in das allgemeine Konzept der Thermodynamik als eigene Oberflächenphase ohne Volumen integrierte, in der sich die thermodynamischen Zustandsgrößen von jenen der Bulkphase unterscheiden dürfen. Butler [2] nutzte dieses Konzept, um unter Annahme einer monomolekularen Grenzschicht Grenzflächenspannungen von Mischungen aus den zugehörigen Reinstoffen vorherzusagen. Cahn und Hilliard [3] genauso wie Poser und Sanchez [4] griffen das Konzept von Van der Waals [1] sehr viel später wieder auf und zeigten wie die makroskopisch messbare Größe Grenzflächenspannung mit den thermodynamischen Zustandsgrößen in der Grenzschicht berechenbar wird. Die thermodynamischen Zustandsgrößen werden dabei aufgrund der Gradienten-Näherung ortsabhängig. Da der Gradient der Dichte außerhalb der Grenzschicht allerdings sehr schnell gegen null tendiert, ist die Ortsabhängigkeit der freien Energie  $F$  in den zugehörigen Bulkphasen unwichtig. Spätere Entwicklungen an denen maßgeblich Ebner et al. [5], später Saam et al. [6] und Evans [7] beteiligt waren, berücksichtigen die Ortsabhängigkeit der Zustandsgrößen in Grenzflächen fluider Phasen sehr viel globaler im Rahmen der nicht-lokalen Dichte-Funktional-Theorie (NLDFT). Die Nicht-Lokalität der freien Energie an einem Ort wird nicht mehr nur durch Gradienten in der direkten Nachbarumgebung, sondern über einen deutlich größeren Bereich, berücksichtigt. Wird nun sowohl die DGT als auch die NLDFT auf reale Fluid-Fluid-Grenzflächen angewendet und in der messbaren Größe Grenzflächenspannung verglichen, so zeigen die beiden Theorien eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Damit überwiegt der Vorteil der Gradiententheorie, welche aufgrund ihrer lokaleren Näherung

## 1 Einleitung

mit geringerem Rechenaufwand geeigneter ist, um auch komplexere Multikomponentengemische mit vertretbarem numerischem Aufwand zu berechnen. Eine weitere Anwendung der inhomogenen freien Energie  $F$  ist der Stofftransport. Wird dieser nach gängigen Theorien wie der Zweifilm-Theorie [8] beschrieben, so wird davon ausgegangen, dass der Stofftransport immer entlang eines Konzentrationsgefälles fließt. Das dies nicht stimmen kann wird z.B. bei oberflächenaktiven Substanzen wie Tensiden klar, die sich vermehrt in der Grenzschicht zwischen zwei flüssigen Phasen anreichern. Aber auch bei binären Dampf-Flüssig-Gleichgewichten lassen Ansätze einer inhomogenen freien Energie vermuten, dass es zur Anreicherung der leichtsiedenden Komponente in der Grenzschicht, und damit zum Stofftransport gegen den Konzentrationsgradienten kommt. Es sollte als Triebkraft für den Stofftransport also zweckmäßigerweise das chemische Potential gewählt werden, welches sowohl in der DGT als auch der NLDFT funktionalabhängig und damit ortsabhängig wird. Im Fall einer Gradienten-Näherung für den Stofftransport [9] ergibt sich eine Methode mit erheblich reduzierten numerischen Aufwand.

Ein weiteres bedeutendes Anwendungsfeld der Grenzflächenthermodynamik sind die Adsorptionsgleichgewichte, also die Anlagerung eines Fluids an einer festen Oberfläche. Quantifizieren lässt sich diese Größe als adsorbierte Menge in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Bulkphase. Experimentell ist diese Größe indirekt über die Exzessmenge zugänglich, und stimmt bei kleinen Drücken recht gut damit überein. Die ersten theoretisch motivierten Modelle für das Gleichgewicht (GGW) aus Adsorbat und Bulkphase gehen auf Langmuir [10] sowie Brunauer, Emmet und Teller (BET) [11] zurück, welche die mathematische Grundstruktur des Gleichgewichts aus kinetischen Ansätzen bestimmten. Polanyi [12] stellte erstmals die Gemeinsamkeit zwischen fluiden Eigenschaften im Bulk und der Adsorbatphase her. Es folgten zahlreiche Erweiterungen dieser Modelle. Ein großer Fortschritt bzgl. der Analogie zwischen Bulk- und Adsorbatphase wurde mit Einführung der lokalen Dichte-Funktional-Theorie (LDFT) [13] sowie der Multikomponenten-Polanyi-Theorie (MTPA) [14] erzielt. Diese überlagern das chemische Potential der Bulkphase und das externe Potential des Festkörpers, um lokale Dichteprofile in der Pore zugänglich zu machen. Das großkanonische Potential wird durch die Ortsabhängigkeit des externen Potentials auch ortsabhängig, während die freie Energie weiterhin nur von der lokalen Dichte abhängt.

Auch im Bereich der Adsorption hat die Erweiterung zur nicht-lokalen Funktionalabhängigkeit der freien Energie nach Evans [7] unter Berücksichtigung eines externen Potentials Einzug erhalten. Die Ortsabhängigkeit des großkanonischen Potentials ist nun nicht mehr allein durch das externe Potential gegeben, sondern auch durch die Wechselwirkung der Fluidmoleküle untereinander. Für Multikomponentensysteme ist diese Form der Darstellung mit einem stark erhöhten numerischen Aufwand verbunden. Bei vorliegender Porosität des Festkörpers kann es zur Notwendigkeit der Berücksichtigung einer Porengrößenverteilung (PGV) kommen, was den numerischen Aufwand aufgrund der Vielzahl an Porenspezies um ein Vielfaches gegenüber einer einfachen Fluid-Fluid-Grenzfläche multipliziert. Es ist daher im Bereich der Adsorption von besonderer Bedeutung, den numerischen Aufwand der NLDFT erheblich zu reduzieren.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit genau dieser Herausforderung. Es wird die Lücke geschlossen, die in der Einführung und Anwendung der Gradienten-Näherung bei gleichzeitigem Auftreten von Flüssig-Fest- sowie Flüssig-Flüssig-Grenzfläche besteht. In einem ersten Schritt wird die Inkorporation der Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Zustandsgleichung (EOS) [15] in die LDFT erfolgen, um hiermit Möglichkeiten und Grenzen eines lokalen Ansatzes, kombiniert mit einer sehr genauen Zustandsgleichung, im Vergleich mit dem Experiment (sowohl für den Reinstoff als auch für die Mischungen) zu diskutieren. Auftretende qualitative und quantitative Mängel sollen anschließend durch die Erweiterung der LDFT um einen Gradienten-Ansatz zur Modifizierten Lokalen Dichte-Funktional-Theorie (MLDFT) stark verringert werden. Hierbei wird ein neuer Ausdruck für die Gleichgewichtsbeschreibung im Euler-Lagrange-Formalismus entwickelt und anschließend durch die Beschreibung der Adsorption an glatten Graphit-Wänden im Vergleich mit dem Experiment die Parametrierung energetischer Parameter vorgenommen. Hiermit wird dann in einem weiteren Schritt unter alleiniger Zuhilfenahme der PGV als geometrische Information des Adsorbens die poröse Adsorption sowohl von Reinstoffen sowie Mischungen im Vergleich mit dem Experiment an Aktivkohle (AK) gezeigt. Die Bestimmung der PGV kann aus den Reinstoffen bei einer Temperatur erfolgen, wonach weitere Reinstoffe, Temperaturen und Konzentrationen prädiktiv aus der Theorie hervorgehen. Abschließend wird der Vorteil der MLDFT unter Annahme eines mittleren Porendurchmessers für ein Kohlenstoff-Molekularsieb im Vergleich zur NLDFT und LDFT diskutiert.

## 2 Stand der Literatur

### 2.1 Zustandsgleichungen

Die erste Zustandsgleichung, die in der Lage gewesen ist sowohl Dampf- als auch Flüssigphase zu beschreiben, ist die EOS nach Van der Waals [16]. In dieser wird der Gesamtdruck des realen Fluids in einen attraktiven und einen repulsiven Anteil aufgeteilt. Es ergibt sich eine EOS, die bei konstanter Temperatur, Druck und Konzentration ein kubisches Polynom zur Iteration der Dichte ergibt. Obwohl die Beschreibung von realen Fluiden besonders im Bereich der Flüssigkeiten nicht exakt ist, bietet diese kubische Form der EOS die Möglichkeit, Dichten bei gegebener Temperatur, Druck und Konzentration sehr einfach analytisch auszurechnen. Dieser immense Vorteil wurde von zahlreichen Autoren aufrechterhalten, die die EOS von Van der Waals [16] systematisch erweiterten. Bekannte kubische Erweiterungen der Van-der-Waals-EOS [16] finden sich in [17,18,19]. Eine Übersicht über weitere bekannte Erweiterungen findet sich in [20]. Die zweiparametrischen kubischen EOS sind in der Nähe des kritischen Punkts oft nicht in der Lage den kritischen Realgasfaktor korrekt wiederzugeben, sodass die flüssigen Sättigungsdichten in der Nähe des kritischen Punkts nicht gut beschrieben werden [20]. Es ist dann möglich mit einem dritten Parameter, der eine Volumentranslation beschreibt, die Übereinstimmung des Realgasfaktors am kritischen Punkt und damit die flüssige Sättigungsdichte deutlich zu verbessern, ohne dass der Dampfdruck des Reinstoffs verschoben wird [21].

Die Beschreibung von assoziierenden Fluiden mit kubischen EOS ist zumeist unzureichend [20]. Chapman et al. [22,23] und Jackson et al. [24] entwickelten mit der Statistical Association Fluid Theory (SAFT) eine Möglichkeit assoziativen Wechselwirkungen von Fluiden gerecht zu werden. Damit konnte die Beschreibung von Wasser deutlich verbessert werden [23]. Innerhalb der „SAFT-Familie“ wurden anschließend eine Reihe von Zustandsgleichungen entwickelt, bspw. die Statistical Association Fluid Theory of Variable Range (SAFT-VR)-EOS [25] oder die Perturbated-Chain Statistical Association Fluid Theory-EOS [15].

Die PC-SAFT-EOS ist eine Entwicklung der residuellen freien Energie  $f^{res}$  in den Fundamentalvariablen Temperatur  $T$ , Dichte  $\rho$  und Molenbruch  $x_i$  und somit eine volumetrische EOS.

Wichtige Grundlagen der PC-SAFT-EOS sind der Referenzzustand der harten Kugel [26,27,28,29,30], der Referenzzustand der harten Kette [22,23] durch die Anwendung

der Störungstheorie erster Ordnung nach Wertheim [31,32,33,34], und die Berücksichtigung dispersiver Wechselwirkungen durch die Störungstheorie zweiter Ordnung nach Barker und Henderson [35,36]. Hierdurch können sowohl dispersive als auch repulsive Anteile der freien Energie als Differenz zum idealen Gas beschrieben werden.

Unter Zuhilfenahme des Idealgasterms der freien Energie lassen sich alle direkt zugängigen intensiven thermodynamischen Zustandsgrößen durch Ableitung aus der gesamten freien Energie gewinnen. Hierzu zählen bspw. Volumina bei gegebenem Druck und Temperatur, Dampfdruckkurven von Reinstoffen und Mischungen, Verdampfungsenthalpien, Verdampfungsentropien, Wärmekapazitäten und Schallgeschwindigkeiten.

Neuere Veröffentlichungen zeigen die Berechnungen von Wärmekapazitäten und Schallgeschwindigkeiten [37] sowie die Berechnung der Grenzflächenspannungen von Fluid-Fluid-Gleichgewichten mithilfe der PC-SAFT-EOS [38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54]. Indirekt zugänglich werden darüber hinaus die Transportgrößen Viskosität [55,56,57], Diffusionskoeffizienten [57] und Wärmeleitfähigkeiten [57]. Mithilfe der lokalen DFT [13] kann die PC-SAFT-EOS auch direkt für die Berechnung von Adsorptionsisothermen herangezogen werden [58].

Die PC-SAFT-EOS besitzt im unpolaren Fall und ohne Berücksichtigung von Assoziation drei anpassbare Parameter für eine reine Komponente: Die Segmentzahl eines Moleküls  $m_i$ , den Segmentdurchmesser  $\sigma_{ff,i}$  sowie die Tiefe des Paarpotentials  $\varepsilon_{ff,i}$ . Die Parameter der EOS werden zumeist gleichzeitig an Dampfdrücke und Gleichgewichtsvolumina der Reinstoffe im Flüssig-Dampf-Gleichgewicht (VLE) angepasst. Eine Vielzahl an Parametern der einzelnen Reinstofffluide findet sich in [15]. Ein weiterer in dieser Arbeit verwendeter Parametersatz findet sich in [59] sowie in [60].

Polare Wechselwirkungen können als weitere Summenterme zum Ausdruck der freien Energie hinzugefügt werden [61,62]. Dabei wird für Dipolmoleküle das Dipolmoment  $\mu_i$  [61] und für quadrupolare Moleküle das Quadrupolmoment  $Q_i$  [62] eingeführt. Beide Größen sind direkt messbar, weswegen sie nicht an Zustandsgrößen angepasst werden müssen.

Assoziative Wechselwirkungen können für die PC-SAFT-EOS über zwei weitere Parameter im Wechselwirkungspotential pro Assoziationsstelle, dem

## 2 Stand der Literatur

Assoziationsvolumen  $\kappa^{A_i B_j}$  und der Assoziationsenergie  $\varepsilon^{A_i B_j}$  berücksichtigt werden [31,32,33,34]. Diese können an experimentelle Zustandsgrößen angepasst werden.

Die besondere quantitative Güte der Zustandsgleichung resultiert aus der Berücksichtigung von Realstoffeigenschaften in der Anpassung der universellen PC-SAFT-Parameter. Hierzu wurden die gemessenen realen Zustandsgrößen der homologen Reihe der n-Alkane für die Anpassung der universellen Parameter in der dispersiven Wechselwirkung verwendet. Hiermit werden Fehler in dem Modell der harten Kugeltaste, dem Wechselwirkungspotential und der Referenzzustandsgleichungen kompensiert [15].

Während aus kubischen EOS bei gegebenem Druck und Temperatur die Dichte analytisch bestimmt werden kann, ist dies für die Reihe der SAFT-EOS nicht mehr möglich. Bei der Berechnung von Phasengleichgewichten sind allerdings auch die kubischen EOS nicht mehr analytisch lösbar. Im Rahmen der Berechnung von Gleichgewichten aus EOS können daher eine Reihe numerischer Methoden [63,64,65,66,67,68] angewendet werden.

### 2.2 Adsorption

Eine der Hauptaufgaben der Verfahrenstechnik ist die Fraktionierung von Mehrkomponentengemischen. Die populärsten Trennverfahren sind Destillation, Rektifikation und Absorption. Bei Stoffen mit ähnlichen Dampfdrücken kann die Stofftrennung durch die vorgenannten Verfahren sehr aufwendig werden. In diesem Fall kann die Adsorption das Mittel der Wahl sein. Es wird ausgenutzt, dass in einem Fluidgemisch eines der Fluide eine besonders starke anziehende Wechselwirkung mit dem Festkörper (Adsorbens) aufweist. Es lagert sich daher stärker am Adsorbens an als die anderen Fluide und bildet damit den Hauptbestandteil der Adsorbatschicht. Technisch relevante Adsorbentia sind vor allem Silicagel, Tonerdegel, Aktivkohle und Molekularsiebe [69].

Es wird zwischen zwei verschiedenen Mechanismen der Adsorption, Chemisorption und Physisorption, unterschieden. Während im Fall der Chemisorption die adsorbierenden Moleküle (Adsorbat) chemisch an die Oberfläche gebunden werden, zeichnet sich Physisorption als Adsorption ohne Ausbildung chemischer Bindungen aus. Diese physikalischen Bindungen können in Form von dispersiven Wechselwirkungen auftreten [70,71].

### 2.2.1 (Semi-)empirische Adsorptionsmodelle des reinen Stoffes

1907 war Freundlich einer der Ersten, der die Adsorption in einer allgemeinen mathematischen Beziehung für das isotherme Gleichgewicht, der Freundlich-Isotherme, beschreiben konnte [72]. Die von ihm gefundene noch empirische Beziehung konnte nur wenige Jahre später mit theoretisch fundierteren Modellen sowohl durch Langmuir [10] als auch Polanyi [12] ergänzt werden.

#### *Polanyi-Theorie*

Polanyi [12] ging bereits davon aus, dass die Grundlage der Adsorption weitreichende Dispersionskräfte sind und deshalb die Dichte des adsorbierten Fluids mit zunehmender Entfernung zur Wand abnimmt. Es wird angenommen, dass an heterogenen Oberflächen Linien gleichen Potentials  $\phi$  ausgebildet werden, entlang derer Moleküle aus der Bulkphase adsorbieren. Dieses Potential entspricht:

$$\phi = RT \ln \left( \frac{p^{LV}}{p} \right) \quad (1)$$

Es entspricht  $\phi$  der Enthalpieänderung, die ein ideales Gas erfährt, wenn es vom Druck  $p$  auf den Druck  $p^{LV}$  komprimiert wird.

Dubinina et al. [73] nahmen für zwei unterschiedliche reine Fluide an, dass wenn diese das gleiche Adsorbatvolumen  $V$  besetzen, deren Adsorptions-Potentiale  $\phi$  und  $\phi_0$  stets im gleichen Verhältnis  $\beta = \phi/\phi_0$  zueinander sind. Unter Annahme einer konstanten Flüssigdicke in der Adsorbatschicht und Postulat einer Gauß-Verteilung für das adsorbierte Volumen über dem Potential des Fluids ergab sich:

$$V = V_0 \exp(-K\phi_0^2) \quad (2)$$

Hier ist  $K$  ein Parameter der Gauß-Verteilung. Ist dieser allgemeingültige Ansatz für das Bezugsmolekül 0 identifiziert, muss für jedes weitere Molekül nur der Ähnlichkeitsfaktor  $\beta$  zum Bezugspotential gefunden werden, um daraus das adsorbierte Volumen abzuleiten.

$$V = V_0 \exp \left( -K \left( \frac{\phi}{\beta} \right)^2 \right) \quad (3)$$

## 2 Stand der Literatur

Um den allgemeingültigen Zusammenhang des Bezugsmoleküls auch für mikroporöse Anwendungen zu verbessern, kann der Exponent in Gl. (3) als zusätzlicher Parameter mit angepasst werden, die Gleichung wird dann Dubinin-Astakhov (DA)-Gleichung genannt [73]:

$$V = V_0 \exp\left(-K \left(\frac{\phi}{\beta}\right)^n\right) \quad (4)$$

Shapiro und Stenby [14] gelang es schließlich die Theorie so zu erweitern, dass damit Multikomponenten-Adsorption beschrieben werden kann. Hierbei verwarfen sie das Bild einer konstanten fluiden Dichte in der Adsorbatschicht, und erlaubten ein lokales Dichteprofil für alle Komponenten. Als Gleichgewichtsbedingung nutzten sie, völlig analog zur lokalen Dichte-Funktional-Theorie, die Gleichheit des chemischen Potentials in der Bulkphase und der Adsorbatphase, wobei sich das chemische Potential in der Adsorbatphase aus dem lokalen chemischen Potential des Fluids  $i$  und der Überlagerung eines externen Potentials  $\phi_i$  zusammensetzt:

$$\mu_i(P(z), x_j(z)) - \phi_i(z) = \mu_i^b(p^b, x_j^b) \quad (5)$$

Werte für das chemische Potential des Fluids wurden in der Vergangenheit aus der Soave-Redlich-Kwong (SRK)-EOS [17] gewonnen [14]. Als externes Potential wurde das vorgenannte DA-Potential (Gl. (4)) in der eindimensionalen Form angewendet [73]. Die eindimensionale Ortskoordinate  $z$ , die senkrecht zur Grenzschicht verläuft, und das Potential  $\phi_i$  können dann wie folgt in Beziehung gesetzt werden:

$$z(\phi_i) = z_0 \exp\left(-K \left(\frac{\phi_i}{\beta}\right)^n\right) \quad (6)$$

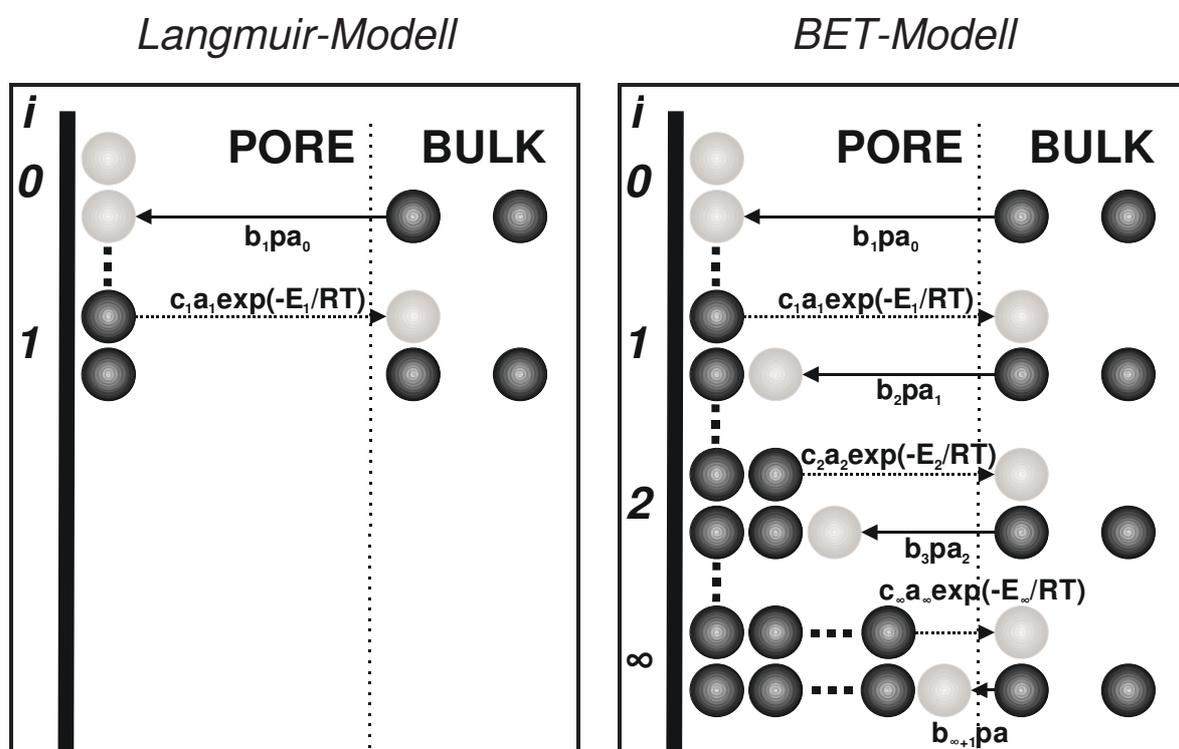
Während dieses Potential (in der Form einer Gaußkurve) nur anziehende Wechselwirkungen beschreibt, wird im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) zumeist das Steele-Potential [74] eingesetzt, welches Bereiche von Anziehung und Abstoßung besitzt und damit die realen Verhältnisse innerhalb der Adsorbatschicht besser beschreibt.

*Langmuir/ BET-Theorie*

Im Gegensatz dazu nahm Langmuir [10] ein kinetisches Modell an. Er ging davon aus, dass das Adsorptions-Gleichgewicht erreicht ist, wenn Adsorption und Desorption gleich schnell stattfinden, und fand für beide Vorgänge mathematische Ausdrücke. Mithilfe verschiedener Annahmen, u.a. einer monomolekularen Adsorptionsschicht konstanter Dichte, gelang es ihm eine allgemeingültige Form der Adsorptionsisotherme herzuleiten. Diese war allerdings nicht in der Lage, die in Experimenten oft als s-förmig identifizierte Adsorptionsisotherme adäquat zu beschreiben.

Es dauerte mehr als 20 Jahre, bis Brunauer, Emmett und Teller [11] das Modell einer monomolekularen Adsorbatschicht von Langmuir [10] aufgaben und auf mehrere Schichten erweiterten. Das Gleichgewicht wurde wie bei Langmuir mit dem gleichen kinetischen Ansatz für Adsorption und Desorption beschrieben. Hiermit konnten nun auch s-förmige Adsorptionsisothermen beschrieben werden.

Das gemeinsame kinetische Modell beider Theorien findet sich in Abb. 1.



**Abb. 1:** Adsorptionsmodell nach der Langmuir-Theorie (links) und der BET-Theorie (rechts), hellgraue Teilchen für mögliche Belegungsplätze, dunkelgraue Teilchen für besetzte Belegungsplätze, Adsorption als durchgezogene Pfeile, Desorption als gepunktete Pfeile.

## 2 Stand der Literatur

Unter der Annahme thermodynamischen Gleichgewichts darf sich der Anteil jeder Oberfläche  $a_i$  mit  $i$  Moleküllagen nicht mehr ändern. Dies ist der Fall wenn  $a_i$  gleich viele Teilchen adsorbiert wie desorbiert. Es wird davon ausgegangen, dass die Rate der Adsorption eines Teilchens vom Bulk in die Pore proportional zum Druck  $p$  und der Oberfläche ist, während der umgekehrte Weg, die Desorption, unabhängig vom Druck ist. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass dieses kinetische Modell in Abwesenheit einer festen Oberfläche im Einklang mit der August-Gleichung für den Dampfdruck eines Bulkphasen-VLE steht. Diese beschreibt allerdings nur vereinfachend den Zusammenhang der Clausius-Clapeyron-Gleichung und damit auch nur näherungsweise das reale Bulk-VLE. Es gilt nunmehr im kinetischen Gleichgewicht für die unbesetzte Oberfläche ( $i = 0$ ):

$$b_1 a_0 p = c_1 a_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (7)$$

Auf die unbesetzte Oberfläche  $a_0$  adsorbieren genauso viele Moleküle (linker Term in Gl. (7)), wie Moleküle von der einfach besetzten Oberfläche  $a_1$  desorbieren (rechter Term in Gl. (7)). Damit ändert sich die unbesetzte Fläche nicht mehr. Es ist  $T$  die Temperatur und  $E_1$  die Adsorptionenthalpie der ersten Molekülschicht. Damit lässt sich direkt zeigen, dass das Monoschicht-Modell nach Langmuir zur folgenden Isothermengleichung für die adsorbierte Menge  $n_{ads}$  führt [75]:

$$n_{ads} = n_{ads}^{max} \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (8)$$

$K$  ist eine Konstante die das Verhältnis von Adsorption zu Desorption beschreibt,  $n_{ads}^{max}$  ist die maximale Anzahl von Molekülen in der ersten Schicht (wenn die komplette Oberfläche bedeckt ist).

Für die Herleitung des BET-Modells [11] werden nun auch die weiteren Molekülschichten berücksichtigt. Es gilt:

$$b_{i+1} a_i p + b_i a_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) = c_{i+1} a_{i+1} \exp\left(-\frac{E_{i+1}}{RT}\right) + b_1 a_{i-1} p \quad (9)$$

Damit kann gezeigt werden, dass gilt:

$$b_{i+1}a_i p = c_{i+1}a_{i+1} \exp\left(-\frac{E_{i+1}}{RT}\right) \quad (10)$$

Die weiteren Annahmen der BET-Theorie [11] lauten:

1. Für alle adsorbierten Moleküllagen mit  $i > 2$  entspricht die Adsorptionenthalpie der Verdampfungsenthalpie:  $E_2 = E_i = \Delta h^{LV} \forall i > 2$ .
2. Alle adsorbierten Molekülschichten sollen gleich dicht mit dem spezifischen Volumen  $v_m$  gepackt sein.
3. Sollte der Druck im Bulk den Dampfdruck überschreiten, sind alle Moleküle in der Lage an das Adsorbens zu adsorbieren, daher folgt  $\lim_{p \rightarrow p^{LV}(T)} n_{ads} = \infty$ .
4. Die Kinetik von Adsorption und Desorption ab der zweiten Schicht entspricht der des Bulks  $\frac{b_i}{c_i} = const, i \in \{2, \dots, \infty\}$

Diese Annahmen führen zur BET-Gleichung [75]:

$$n_{ads} = n_{ads}^{max} \frac{K \left(\frac{p}{p^{LV}(T)}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p^{LV}(T)}\right) \left(1 - \frac{p}{p^{LV}(T)} + K \frac{p}{p^{LV}(T)}\right)} \quad (11)$$

$K$  ist eine Konstante, die das Verhältnis von Adsorption zu Desorption beschreibt. Gl. (11) kann umgeschrieben werden in:

$$\frac{1}{n_{ads} \left(\frac{p}{p^{LV}(T)} - 1\right)} = \frac{1}{n_{ads}^{max} K} + \frac{K - 1}{n_{ads}^{max} K} \frac{p}{p^{LV}(T)} \quad (12)$$

Wird der linke Term der Gleichung  $n_{ads}(p/p^{LV}(T) - 1)^{-1}$ , welcher messtechnisch zugänglich ist, über dem ebenfalls messbaren Term  $p/p^{LV}(T)$  aufgetragen, so ergibt sich der BET-Plot, an den eine Gerade mit dem Anstieg  $(K - 1)/(n_{ads}^{max} K)$  und dem Schnittpunkt mit der y-Achse bei  $(n_{ads}^{max} K)^{-1}$  angelegt werden kann. Hieraus können die beiden Konstanten  $K$  und  $n_{ads}^{max}$  bestimmt werden.

Besonders interessant sind sowohl BET- [11] als auch Langmuir-Theorie [10] deswegen, da die Oberfläche der Adsorption  $a_p$  zugänglich wird. Indem die Anzahl der Moleküle vom Typ  $m$  mit deren Querschnittsfläche  $\omega_i$  multipliziert wird, ergibt sich die Oberfläche mit:

## 2 Stand der Literatur

$$a_p = n_{ads}^{max} \cdot \omega_i \quad (13)$$

Diese Konstante beträgt bspw. für Stickstoff  $\omega_{N_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$  [76].

Die BET-Theorie [11] ist in ihrer Genauigkeit für viele Anwendungen beschränkt, dies ist für mikroporöse Medien z.B. darauf zurückzuführen, dass die Annahme der unendlich vielen Adsorbatschichten unzureichend ist.

Über die Jahre wurde eine Vielzahl an (semi-)empirischen Adsorptionsisothermen entwickelt, deren prominenteste Vertreter mindestens zwei [10,11,72,77,78,79], teilweise aber auch drei oder mehr Parameter [80,81,82,83] beinhalten. Eine umfassendere Auflistung und ein Vergleich der einzelnen Gleichungen findet sich in Foo et al. [84] sowie in [85].

Ein erweitertes Konzept zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten lieferte Tóth [86,87,88] in den sechziger Jahren. Angelehnt an die Polanyi-Theorie [12] nahm er im Gegensatz zur Langmuir-Theorie [10] an, dass die Oberfläche des Adsorbens heterogen bzgl. der Energie sein kann. D. h. das energetisch günstigere Positionen an der Oberfläche bevorzugt besetzt werden. Das bedeutet, dass mit Erhöhung des Druckes zunehmend Orte besetzt werden, deren Energieunterschied zur Bulkphase  $\Delta\lambda$  kleiner ist. Er nahm an, dass dieser Energieunterschied unabhängig von der Temperatur der Adsorption ist und leitete hieraus eine allgemeingültige beschreibende Differentialgleichung der Adsorption her [86]:

$$\frac{n_{ads}}{p^*} \frac{dp^*}{dn_{ads}} - 1 = \Phi(n_{ads}) \quad (14)$$

Er zeigte für verschiedene Isothermen-Gleichungen, u.a. die Langmuir-Isotherme, dass diese aus einer geeigneten Wahl der Ansatz-Funktion  $\Phi(n_{ads})$  hergeleitet werden können. Allerdings folgt dann für die Langmuir-Isotherme, dass  $\Delta\lambda = konst$ , was an einer energetisch heterogenen Oberfläche nicht zu erwarten ist [87].

Er erweiterte schließlich die Ansatz-Funktion der Langmuir-Theorie  $\Phi^{LM}$  [88]

$$\Phi^{LM}(n_{ads}) = c \cdot \left( \frac{p}{p^{LV}(T)} \right) \quad (15)$$

um einen Exponenten  $m$  im reduzierten Druck  $p^* = p/p^{LV}$  [88]:

$$\Phi^{\text{Tóth}}(n_{ads}) = c \cdot \left( \frac{p}{p^{LV}(T)} \right)^m \quad (16)$$

Hiermit gelangte Tóth zu der Beziehung, die als Tóth-Isotherme bezeichnet wird [88]:

$$n_{ads} = n_{ads}^{max} \frac{p}{p^{LV}(T)} \left( K - \left( \frac{p}{p^{LV}(T)} \right)^m \right)^{-\frac{1}{m}} \quad (17)$$

Diese Isotherme weist eine erhöhte Genauigkeit für stark heterogene Oberflächen und hohe Drücke auf, allerdings weist sie gegenüber der Langmuir-Gleichung auch einen Parameter mehr auf.

Die Jensen-Seaton-Isotherme [83] ist eine Erweiterung der Reinstoff-Tóth-Isotherme (Gl. (17)) um den Parameter  $q$ :

$$n_{ads} = K_1 p \left[ 1 + \left( \frac{K_1 p}{K_2 (1 + q \cdot p)} \right)^m \right]^{-\frac{1}{m}} \quad (18)$$

Sofern  $q = 0$  ist, lassen sich die Parameter  $K_1$  und  $K_2$  der Jensen-Seaton-Isotherme direkt in die Parameter  $n_{ads}^{max}$  und  $K$  der Tóth-Isotherme umrechnen. Dieser berücksichtigt, im Gegensatz zu den vorgenannten Theorien, die druckabhängige Kompressibilität der Adsorbatphase. Das führt dazu, dass die adsorbierte Menge  $n_{ads}$  für  $p \rightarrow \infty$  nicht gegen eine maximal adsorbierte Menge  $n_{ads}^{max}$  konvergiert, sondern einen linearen Anstieg beibehält. Unter der stark vereinfachenden Annahme, dass die Bulkphase sich für hohe Drücke wie ein ideales Gas verhalte, wird für die Exzessadsorption  $\Gamma_{ads}$  ebenso ein linearer Anstieg für hohe Drücke  $p \rightarrow \infty$  vermutet, dieser darf auch negativ sein [83]. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die ursprünglichen Isothermengleichungen nach Langmuir, BET und Tóth für die Beschreibung absoluter Adsorption hergeleitet wurden. Aus diesem Grund wäre ein negativer Anstieg der Isotherme für hohe Drücke physikalisch unmöglich. Die thermodynamische Sinnhaftigkeit der Erweiterung der Tóth-Gleichung auf Exzessadsorption muss daher angezweifelt werden. Für den Fall  $q = 0$  und  $m = 1$  geht die Jensen-Seaton-Isotherme (Gl. (18)) in die Langmuir-Isotherme Gl. (8) über.

## 2 Stand der Literatur

### 2.2.2 (Semi-)empirische Adsorptionsmodelle der Mischung

Nachdem die Beschreibung der Experimente aus den vorher aufgeführten Reinstoffmodellen (Kapitel 2.2.1) in vielen Fällen quantitativ gut möglich war, gingen die Bestrebungen dahin, die Adsorptionsgleichgewichte der Mischung zu beschreiben. Eine Erweiterung der Langmuir-Theorie für die binäre Adsorption erfolgte erstmals durch Butler und Ockrent [89]. Markham und Benton [90] leiteten kurze Zeit später die binäre Erweiterung der Langmuir-Theorie mithilfe eines kinetischen Modells, analog zur Reinstoffadsorption nach Langmuir [10] her. Anschließend waren sie in der Lage, eine gute Übereinstimmung für die experimentelle binäre Adsorption von Kohlenmonoxid-Sauerstoff, Kohlendioxid-Kohlenmonoxid sowie Kohlendioxid-Sauerstoff mit der Theorie zu erzielen [90]. Cines und Ruehlen [91] zeigten hingegen für die binäre Mischung von Benzen und 2,4-Dimethylpentan an Silicagel eine deutlich schlechtere Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment. Während die Gesamtstoffmenge gut beschrieben wird, wird die Adsorption von Benzen deutlich unterschätzt. Die Anwendbarkeit der Langmuir-Theorie für binäre Adsorption wird natürlich auch dadurch eingeschränkt, dass die Reinstoffadsorption nur für sehr geringe Drücke in Übereinstimmung mit dem Experiment ist [92]. Auch aus diesem Grund gab es Bestrebungen der Erweiterung der BET-Theorie für Multikomponentenadsorption [93,94]. Es zeigt sich allerdings, dass die Erweiterung der BET-Theorie auf Mischungen deutlich weniger erfolgreich als die Reinstofftheorie ist [92]. Die mäßig bis ungenaue Übereinstimmung in der Beschreibung binärer Systeme wurde durch verschiedene Autoren [95,96,97] bestätigt.

Darüber hinaus wurde eine Herleitung der Multikomponenten-Tóth-Isotherme vorgenommen [98,99]. Das erhaltene Modell wurde anschließend genutzt um die binäre Adsorption von Methan-Ethylen an Nuxit-Aktivkohle inklusive isosterischer Adsorptionswärmen zu beschreiben, die Theorie ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [98].

### 2.2.3 Real Adsorbed Solution Theory

Der größte Nachteil der (semi-)empirischen Adsorptionsmodelle ist zumeist die Vernachlässigung realer Eigenschaften des Fluids in der Adsorbatphase. Dieses Problem lösten Myers und Prausnitz [100]. Unter Einführung eines Aktivitätskoeffizienten in der adsorbierten Phase gelang es ihnen, einen Rückbezug zu den realen Bulkfluideigenschaften der Mischung herzustellen.

Sowohl die Real Adsorbed Solution Theory (RAST) als auch die Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) gehen zurück auf Myers und Prausnitz [100]. Ähnlich der Gibbs-Definition für die freie Enthalpie wird die freie Enthalpie einer Grenzflächenphase formuliert:

$$dG = -SdT + Ad\pi + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dn_i \quad (19)$$

Hierbei beschreibt  $S$  die Entropie,  $T$  die Temperatur,  $A$  die Grenzfläche, die das Volumen  $V$  in der Gibbs-Formulierung ersetzt,  $\pi$  den Spreitungsdruck, der den Druck  $p$  in der Gibbs-Formulierung ersetzt,  $\mu_i$  das chemische Potential in der Grenzflächenphase und  $n_i$  die Anzahl der Teilchen. Es wird ein Phasengleichgewicht für die Adsorption ähnlich dem erweiterten Raoult'schen Gesetz hergeleitet:

$$y_i \phi_i p = f_{ads,i}^0 \gamma_{ads,i} x_{ads,i} \quad (20)$$

Mit  $\phi_i$  dem Fugazitätskoeffizienten in der Bulkphase,  $f_{ads,i}^0$  der Fugazität beim Spreitungsdruck  $\pi$  in der Adsorbatphase und  $\gamma_{ads,i}$  dem Aktivitätskoeffizienten der Adsorbatphase.

Sind nun die Funktionsverläufe der Reinstoffisothermen  $n_{ads,oi}(p)$  (analytisch) bekannt, so können die Konzentrationen in der Adsorbatphase (unter Berücksichtigung der Summenbeziehung und Annahme einer idealen Gasphase) wie folgt berechnet werden:

$$\int_{t=0}^{\frac{py_i}{x_{ads,i} \gamma_{ads,i}}} n_{ads,oi} dlnt = \int_{t=0}^{\frac{py_j}{x_{ads,j} \gamma_{ads,j}}} n_{ads,oj} dlnt \quad \forall j \neq i \quad (21)$$

Die Lösung dieser Gleichung kann eine numerische Integration der Reinstoffadsorptionsisotherme erfordern. Das Besondere an dieser Herangehensweise ist seine Allgemeingültigkeit. Jede Reinstoffadsorptionsisotherme, die das Experiment genau beschreiben kann, eignet sich für die RAST-/ IAST-Theorie.

Diese müssen für die Berechnung der Mischadsorption über einen großen Bereich integriert werden, weswegen der Genauigkeit der Reinstoffadsorption besonders bei sehr kleinen Drücken eine wichtige Rolle zukommt [100]. Darüber hinaus sei darauf

## 2 Stand der Literatur

hingewiesen, dass die obere Grenze des Integrals in Gl. (21) den Druckbereich, in dem die Reinstoffisotherme gemessen und angepasst wurde, weit übersteigen kann. Dies ist insbesondere der Fall, wenn der adsorbierte Molenbruch der Komponente  $x_{ads,i}$  sehr klein ist. In diesem Fall muss der theoretische Ansatz der Reinstoffisotherme über einen weiten Bereich extrapolierbar sein.

Werden alle Aktivitätskoeffizienten in der Flüssigphase näherungsweise zu 1 gesetzt, so spricht man von IAST, sind deren Werte ungleich 1 so spricht man von RAST. Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in Gl. (21) können  $g^E$ -Modelle verwendet werden. Dies wurde erstmals in einer umfassenden Studie von Costa et al. [101] für die binäre und ternäre Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle untersucht. Als  $g^E$ -Modelle dienten das Universal Quasichemical (UNIQUAC)- und das Wilson-Modell. Die Vorhersage der RAST unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

### 2.2.4 Dichte-Funktional-Theorie

Aufbauend auf der Analogie zwischen Bulk- und Adsorbatphase, begannen zunehmend Bestrebungen für eine inhomogene Zustandsfunktion, welche gleichzeitig in der Lage ist, sowohl den Reinstoff als auch die Mischung sowohl in homogenen als auch inhomogenen Phasen zu beschreiben. Große Fortschritte gelangen hier vor allem Ebner et al. [5,6] und Evans [7,102] durch die Einführung der klassischen DFT unter Berücksichtigung externer Potentiale wie z.B. fester Oberflächen. Die DFT gilt mittlerweile als eins der vielversprechendsten und mächtigsten Werkzeuge, um thermodynamische Eigenschaften von fluiden Filmen auf Oberflächen zu beschreiben [103].

Die freie Energie  $F$  wird hier zu einem Funktional der Dichte, womit ihr Wert nicht mehr nur von der homogenen Dichte  $\rho$  (wie es bei Bulkfluiden zumeist angenommen wird), sondern dem Dichteverlauf  $\rho(z)$  abhängig wird. Durch die Einführung von Gewichtsfunktionen wird die Nahordnung der Moleküle stärker berücksichtigt.

#### 2.2.4.1 Lokale Dichte-Funktional-Theorie

Im einfachsten Fall, einer vollständig lokalen Näherung, wird angenommen, dass der Bereich der intermolekularen Wechselwirkungen viel kleiner ist, als der Bereich in dem sich die Dichte wesentlich ändert [13]. In diesem Fall ist die Gewichtsfunktion ein Dirac-Peak und kann als vollständig lokale Dichte-Approximation angesehen werden. Die freie Energie ist damit nur noch von der lokalen Dichte  $\rho(z)$  abhängig [13]. Unter

Verwendung einer Zustandsgleichung der freien Energie können hierbei sowohl attraktive als auch repulsive Wechselwirkungen gleichzeitig involviert werden. In ersten Bestrebungen hierzu [104,105,106,107,108] wurden kubische Zustandsgleichungen, insbesondere die Van-der-Waals- [16] und die Peng-Robinson-Zustandsgleichung [19], ausgewählt. Allerdings wurde der anziehende Parameter der Zustandsgleichung in der adsorbierten Phase ortsabhängig und damit abweichend von der Bulk-EOS gewählt. Shapiro und Stenby [14] waren die ersten, die für die freie Energie der Adsorbatphase direkt den Ausdruck der Zustandsgleichung einsetzten ohne deren Parameter neu zu bestimmen. Sie wählten die SRK-Zustandsgleichung [17] für die Fluideigenschaften und beschrieben die Fest-Flüssig-Wechselwirkung mit dem generalisierten Dubinin-Potential [73]. Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts wird als Multikomponenten-Polanyi-Theorie der Adsorption bezeichnet und stimmt mathematisch mit dem LDFT-Ansatz überein. Es folgten viele Anwendungen der MTPA, in denen Adsorbat, Aggregatzustand der Bulkphase und auch Potential variiert wurden und gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt wurde [109,110,111,112,113]. Mit Voranschreiten der Entwicklung von genauen Zustandsgleichungen wurde vor kurzem eine Zustandsgleichung aus dem Bereich der SAFT-Familie, die simplified PC-SAFT-Zustandsgleichung [114], in der unpolaren Variante eingesetzt [111]. Hiermit wurde die Reinstoffadsorption genauso wie die binäre Adsorption von Methan, Stickstoff, Argon und Kohlendioxid an Aktivkohle und Silikagel im Vergleich zum Experiment untersucht. Neuere Veröffentlichungen von Butz et al. [58] zeigen sowohl den Vergleich der polaren und unpolaren PC-SAFT Zustandsgleichung [15,61] und deren Einfluss auf die Adsorptionsisotherme. Darüber hinaus wurde unter Anwendung der Lattice-Cluster-Theorie-Zustandsgleichung [115] eine Möglichkeit geschaffen, die Reinstoff- und Mischungsadsorption für Isomere im Rahmen der LDFT aus der Kenntnis eines Isomers vorherzusagen [116].

### 2.2.4.2 Dichte-Gradienten-Theorie

Eine weitere Form der nicht-lokalen Näherung ist die Gradienten-Näherung der freien Energie. Diese bereits 1893 gefundene und 1894 auf Deutsch veröffentlichte Näherung geht für reine fluide Grenzflächen bereits auf Van der Waals [1] zurück. Es dauerte viele Jahrzehnte bis diese Form der Näherung wieder aufgegriffen [3] und für Fluid-Mischungen [4] erweitert wurde. Seither gibt es eine Vielzahl aktueller Veröffentlichungen, in denen unter Anpassung des Gradientenparameters  $\kappa$  an den reinen Stoff die Grenzflächenspannung über einen großen Temperaturbereich gut

## 2 Stand der Literatur

beschrieben werden konnte. Anschließend konnte die Grenzflächenspannung der Mischung gut vorhergesagt werden. Beispiele hierzu finden sich in [38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54]. Die Möglichkeit der Erweiterung des Funktionals bei einer solchen Gradienten-Näherung unter Einfluss einer festen Oberfläche wurde zwar bereits angesprochen [7,117], aber trotz sorgfältiger Recherche konnte hierzu keine Anwendung in der Literatur gefunden werden.

### 2.2.4.3 Nicht-Lokale Dichte-Funktional-Theorie

Die mathematisch und numerisch komplexeste Form der DFT ist die nicht-lokale DFT, die die Funktionalabhängigkeit der freien Energie berücksichtigt. Die erste Verwirklichung hierzu geht auf Tarazona [117] zurück, der den Residualterm der freien Energie abhängig von der coarse-grain-Dichte anstelle der lokalen Dichte machte. Für das Fluid wählte er das Modell der harten Kugel, welches sich in Umgebung einer harten Wand befindet. Die geglättete Dichte wird aus dem Integral von lokaler Dichte und normierter Gewichtsfunktion gewonnen. Die Ortsabhängigkeit der Gewichtsfunktion in Form einer Sprung-Funktion sorgt dafür, dass Oszillationen im Dichteprofil beschrieben werden können. Nichtsdestotrotz waren die Ergebnisse der NLDFT nicht deckungsgleich mit denen aus der Monte-Carlo-Simulation, weswegen er die bisher lediglich ortsabhängige Sprungfunktion, sowohl dichte- als auch ortsabhängig machte, indem er die Gewichtsfunktion als Polynom in der Dichte ortsabhängig entwickelte [13]. Hiermit wurde die Übereinstimmung mit der molekularen Simulation stark verbessert.

Bis dato wurden harte Kugeln betrachtet, in deren Funktional nur abstoßende Wechselwirkungen berücksichtigt wurden. Kierlik und Rosinberg [118,119] erweiterten das von Rosenfeld gefundene Funktional für Hartkugelmischungen [120], indem sie die attraktive Wechselwirkung über ein Lennard-Jones-Potential im Rahmen der Mean-Field-Näherung hinzufügten. Berechnungen der Gleichgewichte des NLDFT-Ansatzes der Hartkugel inklusive Attraktion befinden sich in [119,121,122,123]. Als Wechselwirkungspotential des Festkörpers mit dem Fluid wird das Potential von Steele [74] für Schlitzporen gewählt, der ein Lennard-Jones-Potential zwischen jedem Feststoffatom und einem Fluidmolekül annahm, und dieses über die hexagonisch angeordneten Festkörper-Schichten aufsummierte. Der NLDFT-Ansatz mit Attraktion erzielt eine gute Übereinstimmung zur Simulation [119] und zur Adsorption an porösen Festkörpern [122], während die Übereinstimmung mit dem Experiment an glatten

Wänden deutlich schlechter ist [122]. Ravikovitch et al. [124] untersuchten für harte Kugeln mit Lennard-Jones-Anziehung die Adsorption im mesoporösen Silikalit MCM-41 unter der Annahme von Zylinderporen. Sie konnten aufzeigen, dass Hysterese-Effekte bei der Adsorption im Zusammenhang mit Metastabilität stehen können. Später wurde gezeigt, dass die quantitative Übereinstimmung der Hysterese mit dem Experiment deutlich verbessert werden kann, wenn die Festkörperoberfläche als rau angenommen wird [125]. Nachfolgend wurde das Modell der harten Kugeln mit attraktiver Anziehung von Segura et al. [126,127] um die assoziative Anziehung mit 4 Bindungsstellen unter Zuhilfenahme des Funktional nach Tarazona [13] und Wertheims Störungstheorie [31,32,33,34] ergänzt und mit Monte-Carlo-Simulationen verglichen. Weitere Untersuchungen zeigen die Adsorption unter dem Einfluss von chemischen Reaktionen der Fluide untereinander [128] und mit einer funktionalisierten festen Oberfläche [129]. Die Ergebnisse werden jeweils mit Monte-Carlo-Simulationen verglichen. Anschließend wurde der Ansatz für Polymermischungen erweitert, indem die chemischen Bindungen als starke Assoziationen segmentbezogen entwickelt wurden [130,131]. Dieses Modell wird als Interfacial SAFT (iSAFT) bezeichnet. Der Ansatz wurde anschließend für heteronukleare Moleküle erweitert [132] und nachfolgend der Einfluss von Graphit-Schlitzporen im Nanobereich auf die fluiden Eigenschaften kurzkettiger Alkane und deren Mischungen untersucht [133].

Mit zunehmender Weiterentwicklung der Bulkzustandsgleichungen, besonders aus dem Bereich der SAFT-Familie, wurde zunehmend auch nach deren Funktionalen für Grenzflächen im Rahmen der nicht-lokalen Näherung gesucht.

Die PC-SAFT-EOS der Bulkphase [15,61,62] wurde sowohl von Gross et al. [134] sowie Klink et al. [135], Xu et al. [136] als auch von Shen et al. [137,138,139] als Funktional der freien Energie entwickelt. Gross et al. [134] und Klink et al. [135] modellierten disperse Anziehungskräfte als nicht-lokale Störungstheorie zum Kettenfluid. Anschließend Abweichungen zur Bulk-PC-SAFT-EOS wurden im Gegensatz zu Xu et al. [136], deren Funktional direkt konsistent mit der Bulkphasen-EOS war, entwickelt. Polare Wechselwirkungen wurden von Gross et al. [134] lokal entwickelt. Anschließend konnten Grenzflächenspannungen von reinen Fluiden [134] und Mischungen [135] in Abwesenheit fester Oberflächen sehr gut modelliert werden. In einer späteren Anwendung [140] wurde der Einfluss einer festen Oberfläche diskutiert, diese wurde über ein Steele-Potential berücksichtigt. Die Dichteprofile aus der NDFT-Rechnung von Sauer et al. [140] stimmen sehr gut und im gezeigten

## 2 Stand der Literatur

Beispiel besser als die Resultate von Shen et al. [137] mit Monte-Carlo-Simulationen überein. Der Hauptunterschied beider Autorengruppen liegt in der Annahme der Gewichtsfunktion im Funktional der freien Dispersionsenergie. Darüber hinaus zeigen Shen et al. [139] den Vergleich zu experimentellen Adsorptionsisothermen von Methan, Kohlendioxid, Stickstoff und Ethan und deren binären Mischungen an Zeolithen und Aktivkohle. Hierbei wird auch der Einfluss einer Porengrößenverteilung der nanoporösen Materialien diskutiert.

Die SAFT-VR-EOS der Bulkphase [25] wurde von Schindler et al. [141] als Funktional der freien Energie entwickelt. Für die Wechselwirkungen der harten Kugel sowie der harten Kugelmoleküle wird die Fundamental Measure Theory (FMT) [120] benutzt. Für die attraktive Wechselwirkung wird eine Störungstheorie zweiter Ordnung anstelle der Mean-Field-Theorie benutzt. Die Ergebnisse werden mit Monte-Carlo-Simulationen verglichen. In einer späteren Veröffentlichung [142] wird der erhaltene Ausdruck der freien Energie benutzt, um die Adsorption von Stickstoff und kurzkettigen Alkanen an glatten Wänden im Vergleich zum Experiment zu beschreiben. Anschließend wird für Aktivkohle unter Anpassung der Porengrößenverteilung mithilfe der Stickstoffadsorption die Adsorption der reinen Alkane vorausberechnet.

Für die SAFT-VR-EOS [25] wurde darüber hinaus ein weiterer molekularthermodynamischer Ansatz [143,144,145,146,147,148,149] in inhomogenen Fluiden entwickelt. Der quasi-2D-Ansatz beschreibt die Zustandssumme des Adsorbats ausgehend vom Bulkfluid. Hiermit wurde anschließend die Adsorption von Methan und Stickstoff an trockener Aktivkohle [143], Kohlendioxid und Asphaltenen an porösen Oberflächen [144,145], Ethan, Ethylen, Propan, Kohlendioxid an Aktivkohle und Silikagel [146], binäre Mischungen aus Kohlendioxid, Methan und Stickstoff an trockener Aktivkohle [147], Methan, Stickstoff, Ethan, n-Butan, Propan, Propylen an Silikagel, Zeolith und Aktivkohle [148] sowie binäre Mischungen aus Methan-Stickstoff, Methan-Kohlendioxid und Stickstoff-Kohlendioxid an Aktivkohle [149] im Vergleich zu experimentellen Daten untersucht.

Der große Vorteil einer jeden DFT-Modellierung ist die Möglichkeit der Prädiktion von Adsorptionsisothermen, sobald das Modell parametrisiert ist. Im Fall von Aktivkohle können energetische Wechselwirkungsparameter aus der Adsorption an graphitierter Aktivkohle (im Modell als glatte Wände) berücksichtigt, und auf poröse Oberflächen übertragen werden. Mitchell et al. [142] zeigten dieses Vorgehen bspw. für die Adsorption von kurzkettigen Alkanen, Lastoskie et al. [122,123] für Stickstoff. Beide

Autorengruppen beschrieben jeweils nur die Adsorption reiner Stoffe. Besitzt die feste Oberfläche mehrere funktionelle Gruppen, so muss die Übertragbarkeit der Wechselwirkungsparameter von nicht-poröser zu poröser Oberfläche nicht unbedingt gewährleistet sein.

### 2.2.5 Molekulare Simulation

Die großkanonische Monte-Carlo (GCMC) Simulation ist die am meisten genutzte Computer-Simulationsmethode für die Untersuchung von Adsorption und Benetzungsverhalten an porösen Medien [75]. Es wird davon ausgegangen, dass sich eine Bulkphase im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Fluid innerhalb einer adsorbierenden Pore oder Wand befindet. In zufälliger Art und Weise werden die Moleküle der Adsorbatschicht rotiert und bewegt. Auf Grundlage der aktuellen Temperatur und des chemischen Potentials nach einer Bewegung/Rotation wird die neue Anordnung akzeptiert oder verworfen. Aus dem zeitlichen Mittelwert der akzeptierten Anordnungen können dann die Gleichgewichtsprofile der lokalen Dichte im porösen Material ermittelt und daraus die Adsorptionsisotherme berechnet werden.

Bei der Molekulardynamik (MD)-Simulation werden die Newtonschen Gesetze für die Bewegung der Moleküle angewendet. Hieraus kann die Bewegung jedes einzelnen Teilchens in Form seines Ortes und seiner Geschwindigkeit zu jeder Zeit angegeben werden. Durch Mittelung über die Zeit können dann thermodynamische Zustandsgrößen genauso wie Transportgrößen ermittelt werden [70].

Neue Veröffentlichungen zeigen die Adsorption von Gasen und überkritischen Fluiden an ebenen Wänden. Es werden Fallstudien zur (partiellen) Benetzung eines Lennard-Jones truncated and shifted-Fluid an einer atomistischen Wand durchgeführt [150,151].

Die Formulierung der Adsorptionsgleichgewichte der Mischung erfolgt im Zusammenhang der molekularen Theorien konsistent zur Reinstoffbeschreibung. Hierfür werden Mischungsregeln für die Wechselwirkungspotentiale unterschiedlicher Moleküle benötigt. Oft werden diese Mischungsregeln um binäre Wechselwirkungsparameter ergänzt. Diese dienen als Korrekturparameter der Wechselwirkungsenergie der unterschiedlichen Moleküle  $i$  und  $j$  aus der Mischungsregel. Die Korrekturparameter können an Zustandsgrößen der Mischung angepasst werden.

## 2 Stand der Literatur

### 2.2.6 Experimentelle Beschreibung der Adsorption

Die experimentelle Quantifizierung der Adsorption erfolgt zumeist in Form von Adsorptionsisothermen [75]. Die populärsten Methoden hierfür sind die volumetrische und die gravimetrische Methode [75].

Bei der gravimetrischen Methode werden Druck und adsorbierte Exzessmenge am Adsorbat direkt gemessen [75]. Die Beladung wird über eine Mikrowaage ermittelt [75]. Es müssen Auftriebseffekte durch das Bulkfluid druckabhängig über eine Auftriebskorrektur berücksichtigt werden [75]. Durch die Berücksichtigung dieser Korrektur wird auch im Fall der gravimetrischen Methode nur die Exzessmenge und nicht die absolut adsorbierte Menge messtechnisch zugänglich. Das Leervolumen muss zusätzlich bestimmt werden. Dies wird zumeist mit Helium durchgeführt, da es als das Atom mit dem kleinsten Durchmesser bekannt ist [152] und darüber hinaus als inert gegenüber dem Adsorbens angesehen werden kann [71]. Da das Adsorbens nicht im direkten Kontakt mit dem Thermostaten ist, ist die Messung von sehr hohen und sehr niedrigen Temperaturen schwierig [75]. Aus diesem Grund wird empfohlen, die Adsorption von Stickstoff bei 77,35 K und Argon bei 87,27 K volumetrisch durchzuführen [153]. Bei der Adsorption von Mischungen kann die Mikrowaage nicht zwischen beiden Komponenten unterscheiden. Die jeweiligen Komponenten müssen dann über eine Desorptionsmessung oder indirekt über die Gleichgewichtskonzentration der Bulkphase bestimmt werden.

Bei der volumetrischen Methode wird die adsorbierte Menge durch einen Druckabfall im Vorlagevolumen bestimmt. Zur Umrechnung auf die Teilchenzahl wird dann eine möglichst genaue Zustandsgleichung und das Volumen im Vorlagebehälter benötigt [75]. Darüber hinaus muss das gesamte Leerraumvolumen der Adsorption bestimmt werden. Unter Berechnung der Bulkdichte bei gemessenem Druck und Temperatur (über eine EOS) und injizierter Leerraummenge kann dann die Exzessadsorption bestimmt werden [154]. Wird mit demselben Vorlagevolumen eine komplette Adsorptionsisotherme mit steigendem Druck gemessen, so wird aufgrund der Fehlerfortpflanzung bei der kumulativen Druckverlustmessung der Messfehler immer höher [154].

Da das Leerraumvolumen in beiden Messmethoden benötigt wird, ist dessen Bestimmung für die Messung der Adsorption von besonderer Bedeutung. Bei der Messung mit Helium wird zumeist davon ausgegangen, dass Helium nicht adsorbiert. Dies muss in der Realität nicht gegeben sein, da auch Helium adsorbieren kann [155].

Fehler in der Bestimmung des Leerraumvolumens haben Auswirkungen auf die gemessene Exzessadsorption [154]. Gleiches gilt für die Berechnung der Bulkdichte aus einer EOS. Besonders im Bereich hoher Drücke muss dem Realverhalten der Fluide mit einer sehr genauen EOS Rechnung getragen werden.

Eine wichtige Rolle bei der Adsorptionsmessung kommt darüber hinaus der Vorbereitung des Adsorbens zu. Hierbei müssen alle physikalisch adsorbierten Materialien vom Adsorbens entfernt werden [75]. Dies kann durch eine Erhöhung der Temperatur oder eine Verringerung des Drucks erreicht werden. Schwierigkeiten können auftreten, wenn das Material aufgrund von Temperaturerhöhung seine chemische Struktur ändert [75]. Kohlenstoffhaltige Adsorbens können zumeist bis 573 K sicher ausgegast werden [75]. Bis zu dieser Temperatur kann zumeist das physikalisch gebundene Wasser entfernt werden [75]. Es zeigt sich jedoch, dass in sehr kleinen Mikroporen deutlich höhere Temperaturen erforderlich sein können [75].

Eine der grundlegenden Eigenschaften eines Adsorbens ist seine Geometrie [156]. Die Form, Art und Größe von Poren kann je nach Festkörper sehr unterschiedlich sein [156]. All diese unterschiedlichen geometrischen Eigenschaften haben einen erheblichen Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht [156] und beeinflussen darüber hinaus auch Stofftransportmechanismen [157]. Es ist daher von großem Interesse diese Eigenschaften zu bestimmen.

Für die geometrische Charakterisierung eines Festkörpers stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung, die unterschiedliche Ergebnisse liefern können [75].

Eine halbempirische Methode ist die Oberflächenbestimmung mit der BET- oder Langmuir-Methode. Hierbei wird die gesamte Porenoberfläche direkt aus der Adsorptionsisotherme eines unterkritischen Fluids (zumeist Stickstoff oder Argon) gewonnen [75].

Andere Methoden [158,159,160] nutzen die Kelvingleichung unter der Bedingung, dass Kondensation in Poren geschieht, sobald der dafür entsprechende Druck aus der Kelvingleichung bei gegebenem Radius einer Zylinderpore erreicht ist.

Eine der direktesten experimentellen Methoden ist die Quecksilberporosimetrie. Hierbei wird Quecksilber unter hohem Druck in das poröse Material gedrückt und gemessen wieviel Volumen dabei in die Poren geht. Hierdurch kann direkt auf die gesamte Porenoberfläche geschlossen werden. Unter der Annahme von

## 2 Stand der Literatur

Zylinderporen kann darüber hinaus die Volumen- sowie Oberflächenverteilung bestimmt werden [75].

Soll die energetische Wechselwirkung des Festkörpers mit dem Adsorbat charakterisiert werden, eignet sich besonders ein solches Adsorbens, dessen geometrische Struktur ad hoc festgelegt ist und diese somit nicht aus der Theorie gleichzeitig mitbestimmt werden muss. Im Fall eines kohlenstoffhaltigen Adsorbens kann hier graphitierte Kohle als Grundlage dienen [76]. Hierfür wurde bereits mehrfach die Adsorption von Stickstoff vermessen, bspw. in [76,123,161]. Eine sehr große Auswahl für die Adsorption verschiedener weiterer Reinstofffluide (Edelgase, Kohlendioxid, Schwefelhexafluorid, Ammoniak, Wasser, Alkane, Ethylen, Benzen, Diethyl-Ether, Tetrachlorkohlenstoff und Methanol) an graphitierter Kohle findet sich in Avgul et al. [76]. Messdaten zur nicht-porösen Adsorption von Ethan und Isobutan an graphitierter Kohle finden sich überdies in Hoory et al. [162] sowie von Kohlendioxid in Guillot et al. [163].

Sind die energetischen Wechselwirkungen der geometrisch bestimmten Oberfläche bekannt, so muss beim Übergang zu einem porösen Adsorbens lediglich die Geometrie aus der Theorie bestimmt werden. Ist diese bestimmt zeichnet sich eine gute Theorie dadurch aus, dass anschließend die Adsorption über einen großen Druck-, Temperatur- und Zusammensetzungsbereich extrapoliert werden kann. Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes muss sie mit Messdaten in einem solchen Bereich verglichen werden.

Watson et al. [164] haben die Adsorptionsisothermen der Reinstoffe von Stickstoff, Methan und Kohlendioxid am Kohlenstoff-Molekularsieb (CMS) Shirasagi CMS 3K-161 für Temperaturen zwischen 115 und 323 K und Drücken bis 50 bar volumetrisch gemessen. CMS sind mikroporöse, hochreine Kohlenstoffe [165]. Genauso wie Zeolithe sind sie in der Lage Moleküle aufgrund ihrer Größe und Form voneinander zu trennen [165]. Shirasagi CMS 3K-161 wird aus Kokosnussschale in Form von extrudierten Pellets in Zylinderform gewonnen. Der durchschnittliche Porendurchmesser wird mit weniger als 4 Å und die BET-Oberfläche mit 522,59 m<sup>2</sup>/g angegeben [164]. Neuere Untersuchungen [166] mit einer GCMC-Simulation lassen vermuten, dass Shirasagi CMS 3K-161 aus einer Mischung von Schlitzporen und turbostratischen Poren verschiedener Größen besteht.

Belmabkhout et al. [167] haben die Adsorption von Stickstoff, Argon, Methan, Sauerstoff an Aktivkohle CENTAUR, BPL, F30/470 und WS 42 für Temperaturen von

283, 303 und 323 K volumetrisch gemessen und anschließend mit einer gravimetrischen Messung verglichen. Die Unterschiede betragen bis zu 5 % und werden im hohen Druckbereich höher [167]. Dies wird mit Mikroleckagen der volumetrischen Messung sowie der Vernachlässigung des Auftriebseffekts in der gravimetrischen Messung erklärt. In dieser Arbeit soll stellvertretend für die Messdaten aus [167] CENTAUR untersucht werden. Für AK CENTAUR wird das meso- und makroporöse Porenvolumen mit  $0,3556 \text{ cm}^3/\text{g}$  angegeben.

Reich et al. [168] haben die Reinstoffadsorption von Methan, Stickstoff, Kohlendioxid und Ethylen zwischen 212,7 K und 301,4 K und Drücken bis 35 bar an Aktivkohle BPL gemessen. BPL ist eine Steinkohle-basierte Aktivkohle, die bei hohen Temperaturen aktiviert wird. Die Porengrößenverteilung ist relativ weit [169].

Darüber hinaus wurden die binären Systeme aus Methan-Ethan, Methan-Ethylen und Ethan-Ethylen und das ternäre System Methan-Ethylen-Ethan für verschiedene Bulkkonzentrationen gemessen. Sie geben die gemessene BET-Oberfläche von BPL mit  $988 \text{ m}^2/\text{g}$  an. Anschließend wird die Polanyi-Theorie [12] angewendet, um die Adsorption von Reinstoffen und Mischungen zu beschreiben. Es fällt auf, dass Methan aus der charakteristischen Funktion der übrigen Fluide herausfällt und die Adsorption in der Mischung unterschätzt wird [168].

He et al. [170] haben die Adsorption von Methan und Ethan bei Temperaturen zwischen 264,2 K und 373,2 K und Drücken bis 33 bar sowie deren binärer Mischung bei 301,4 K an BPL-Aktivkohle bei Drücken bis 26 bar volumetrisch gemessen. Sie bestimmten die BET-Oberfläche zu  $1061 \text{ m}^2/\text{g}$  und die mittlere Porenweite zu  $10,2 \text{ \AA}$  [170]. Im Gegensatz zu Reich et al. [168] wurden für die Adsorption um ca. 10 % höhere Werte der Adsorption von Ethan für hohe Drücke gemessen. Der Vergleich mit IAST-Rechnungen gibt für das binäre System eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten [170].

### 2.3 Experimentelle Beschreibung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

Für die Beschreibung von Adsorptionsisothermen sind die thermodynamischen Zustandsgrößen Druck, Temperatur, Dichte und Konzentration besonders relevant. Innerhalb dieser Arbeit wird die Adsorption verschiedener reiner Fluide an Aktivkohle untersucht. Hierzu gehören Argon, Ethylen, Methan, Ethan, n-Pentan, n-Hexan, Kohlendioxid, Stickstoff und Sauerstoff. Bei Verwendung einer EOS für die theoretische Modellierung der Adsorption korrelieren Abweichungen in den

## 2 Stand der Literatur

Bulkphasengleichgewichten direkt in Abweichungen der Adsorptionsisotherme [58]. Es ist daher notwendig, für die in dieser Arbeit untersuchte Reinstoffadsorption die Übereinstimmung der theoretischen Bulkphasengleichgewichte mit dem Experiment zu vergleichen. Für die Übereinstimmung der PC-SAFT-EOS für Argon, Ethylen, Methan, Ethan, n-Pentan, n-Hexan, Kohlendioxid, und Stickstoff mit experimentellen Daten im VLE finden sich Angaben in [15]. Für Sauerstoff wird die PC-SAFT-EOS mit *NIST REFPROP version 7* verglichen.

Im Bereich der binären und ternären Adsorption werden in dieser Arbeit Multikomponenten-Systeme aus Methan, Ethylen und Ethan untersucht.

Um die Übereinstimmung der Realeigenschaften der Mischung aus der Theorie mit dem Experiment zu vergleichen, können experimentelle, binäre Phasengleichgewichte und Isothermen bei veränderlicher Zusammensetzung untersucht werden. Besonders interessant sind solche Messdaten deren Temperatur der Temperatur der später untersuchten Multikomponenten-Adsorption entspricht. Es sind daher nur binäre Daten im Temperaturbereich 180 K - 340 K im späteren Ergebnisteil berücksichtigt worden.

VLE-Daten für das binäre System Methan-Ethylen im genannten Temperaturintervall finden sich in [171,172,173]. Messdaten der Isothermen bei 298,15 K - 348,15 K finden sich für Drücke bis ca. 800 bar in [174]. Für das binäre System Methan-Ethan finden sich im betrachteten Temperaturintervall VLE-Daten in [171,175,176,177]. Insbesondere finden sich für dieses System auch Daten der Gleichgewichts-Dichten im binären VLE [175,177]. Für das binäre System Ethylen-Ethan sind VLE-Messdaten im betrachteten Temperaturintervall in [178,179] angegeben. Isothermen zwischen 283,15 K und 333,15 K bei verschiedenen Zusammensetzungen und Drücken bis 60 bar finden sich in [180].

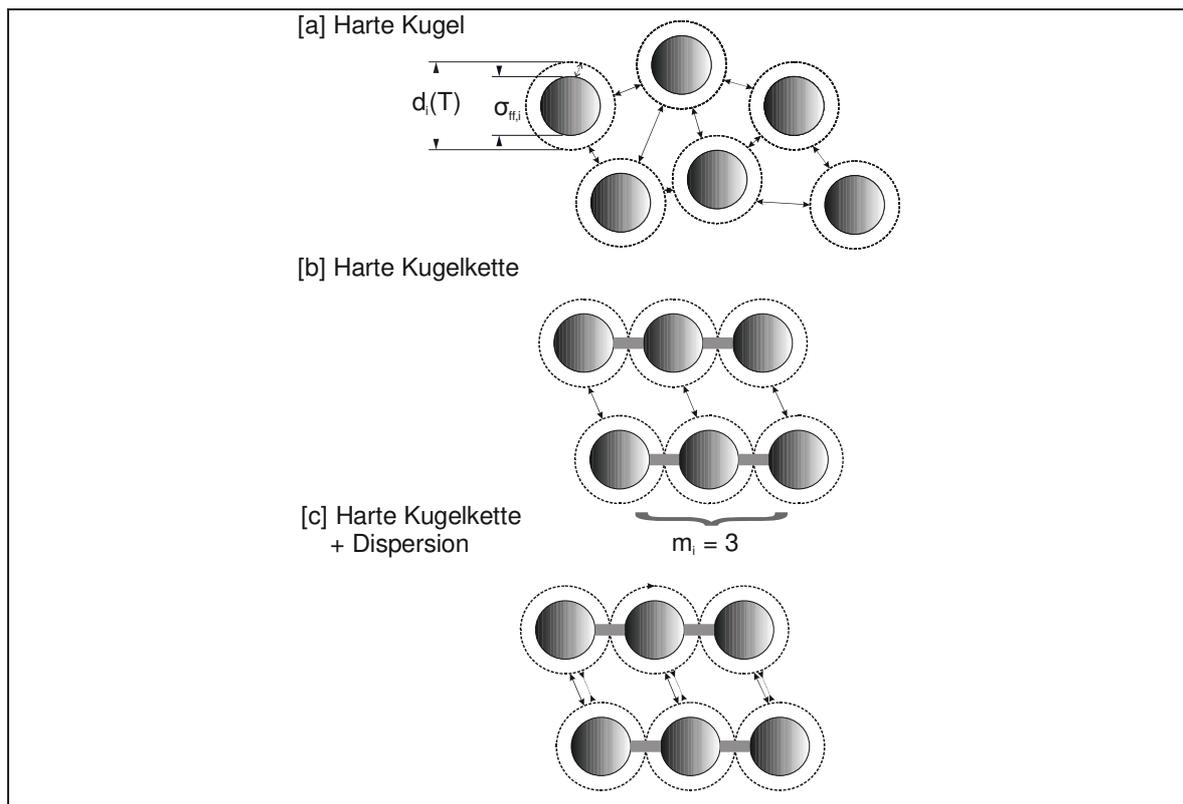
### 3 Theorie

#### 3.1 PC-SAFT-Zustandsgleichung

Die PC-SAFT-EOS ist eine Zustandsgleichung, die einen Ausdruck für die residuelle intensive freie Energie  $f^{res}$  ausgehend vom idealen Gas liefert. Die intensive freie Energie  $f^{id}$  der ein-atomigen idealen Gasmischung ergibt sich zu:

$$f^{id} = RT \ln(\rho RT) + \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln x_i \quad (22)$$

Hier beschreibt  $R$  die ideale Gaskonstante,  $\rho$  die Dichte,  $T$  die Temperatur,  $x_i$  den Molenbruch der Komponente  $i$  und  $n_c$  die Anzahl der Komponenten. Die PC-SAFT-EOS resultiert aus der konsekutiven Anwendung mehrerer Störungstheorien [31,32,33,34,35,36], die jeweils einen summierbaren Beitrag der EOS ergeben. Die Reihenfolge der Entwicklung der EOS kann in Abb. 2 nachvollzogen werden.



**Abb. 2:** Entwicklung der PC-SAFT-EOS: Ausgangspunkt ist die freie Energie der harten Kugel [a] mit dem Durchmesser  $\sigma_{ff,i}$  und dem temperaturabhängigen Kollisionsdurchmesser  $d_i(T)$ ; aus der harten Kugel wird die freie Energie einer harten Kugelskette mit der Segmentzahl  $m_i$  entwickelt [b]; hieraus wird die freie Energie der harten Kugelskette mit zusätzlichen dispersiven Wechselwirkungen entwickelt [c], abstoßende Wechselwirkungen als durchgezogene Linie, anziehende Wechselwirkungen als gestrichelte Linie.

### 3 Theorie

Ausgangspunkt ist die Zustandsgleichung einer harten Kugel (Abb. 2a) nach Carnahan und Starling [27]. Diese wurde für Mischungen harter Kugeln von Boublik [29] und Mansoori et al. [30] erweitert:

$$\frac{f^{hs}}{RT} = \frac{1}{\zeta_0} \left( \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right) \quad (23)$$

Die Abkürzung  $\zeta_n$  ist gegeben mit:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{n_c} x_i m_i d_i^n, \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (24)$$

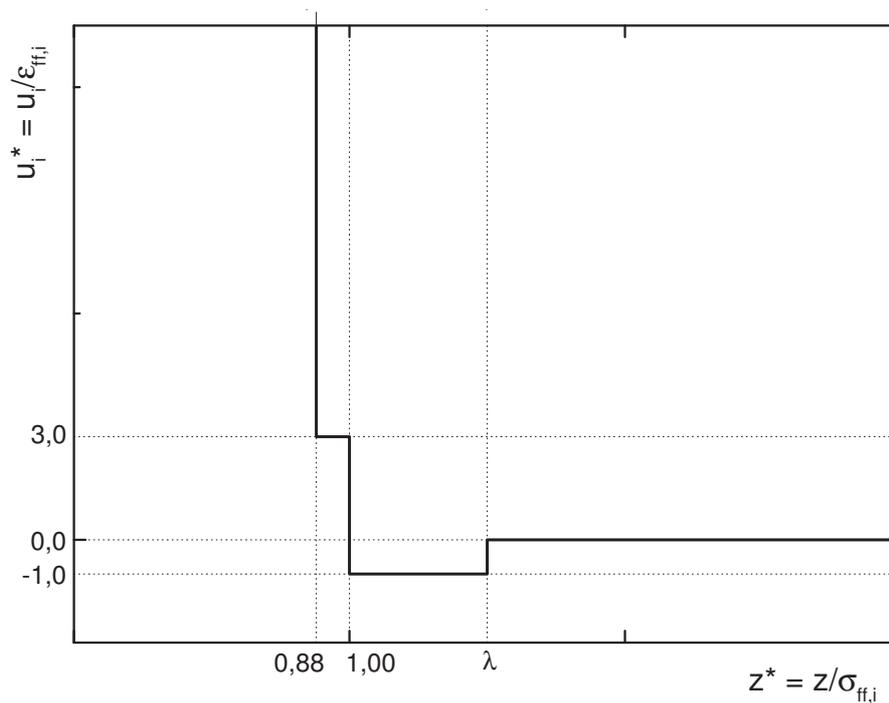
Der Wert  $\zeta_3$  entspricht der Packungsdichte  $\eta$ .  $d_i$  ist der temperaturabhängige Kollisionsdurchmesser des Segments eines Moleküls  $i$  und kann wie folgt berechnet werden:

$$d_i = \int_0^{\sigma_{ff,i}} \left( 1 - \exp\left(-\frac{u_i(z)}{k_B T}\right) \right) dz \quad (25)$$

$u_i$  ist die Potentialfunktion, welche in der PC-SAFT das modifizierte Square-Well-Potential ist:

$$u_i(z) = \begin{cases} \infty, & z < \sigma_{ff,i} - s_1 \\ 3\varepsilon_{ff,i}, & \sigma_{ff,i} - s_1 \leq z < \sigma_{ff,i} \\ -\varepsilon_{ff,i}, & \sigma_{ff,i} \leq z < \lambda\sigma_{ff,i} \\ 0, & z \geq \lambda\sigma_{ff,i} \end{cases} \quad (26)$$

Das Potential ist graphisch in Abb. 3 dargestellt.



**Abb. 3:** Square-Well-Potential (durchgezogene Linie),  $z^*$  ist der relative Abstand zwischen zwei Molekülsegmenten bezogen auf den Moleküldurchmesser  $\sigma_{ff,i}$ ,  $u_i^*$  ist das relative Potential bezogen auf die Potentialtiefe  $\epsilon_{ff,i}$ .

Die Einführung des Parameters  $s_1$  erlaubt die Beschreibung einer weichen Abstoßung im Bereich  $z \in [\sigma_{ff,i} - s_1, \sigma_{ff,i}]$ . Es wird ein Wert für  $s_1$  von 0,12 vorgesehen.  $\lambda$  ist die reduzierte Ausdehnung der anziehenden Wechselwirkung. Es wird davon ausgegangen, dass nach Überschreiten des Abstandes zweier Moleküle von  $\lambda\sigma_{ff,i}$  das anziehende Potential so klein ist, dass es vernachlässigt werden kann. Unter Einsetzen von Gl. (26) in Gl. (25) ergibt sich:

$$d_i = \sigma_{ff,i} \left( 1 - 0,12 \exp\left(-\frac{3\epsilon_{ff,i}}{k_B T}\right) \right) \quad (27)$$

Mithilfe einer Störungstheorie erster Ordnung [31,32,33,34] kann nun der gesamte abstoßende Ausdruck der intensiven freien Energie für die Harte-Kugel-Kette (Abb. 2b) entwickelt werden [22,23]:

$$\frac{f^{hc}}{RT} = \bar{m} \frac{f^{hs}}{RT} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} \quad (28)$$

$\bar{m}$  entspricht der mittleren Segmentzahl der Mischung:

### 3 Theorie

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i m_i \quad (29)$$

$g_{ii}^{hs}$  ist die radiale Verteilungsfunktion der Segmente von Komponente  $i$  in einem System harter Kugeln. Boublik [29] und Mansoori et al. [30] haben diese für Multikomponentensysteme bestimmt:

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \frac{3\zeta_2}{1 - \zeta_3} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (30)$$

Nachdem nun das System harter Ketten ohne dispersive Wechselwirkungen beschrieben ist, wird als letzter Beitrag der Dispersionsterm (Abb. 2c) als Störungstheorie zweiter Ordnung [35,36] entwickelt. Dies geschieht anders als in der ursprünglichen SAFT-Theorie nach Wertheim [31,32,33,34]. Hier [31,32,33,34] wird die anziehende Wechselwirkung direkt ausgehend von der harten Kugel entwickelt und anschließend der Kettenbildungsterm ausgehend von der anziehenden harten Kugel hinzugefügt.

Die dispersive freie Energie für die PC-SAFT-EOS besteht aus zwei Anteilen:

$$\frac{f^{disp}}{RT} = -2\pi\rho I_1 \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2 \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (31)$$

Die Berechnung der temperaturabhängigen Terme  $I_1$  und  $I_2$  erfordert eigentlich eine numerische Integration. Da die Terme allerdings nur schwach von der Temperatur [15] abhängen, werden sie über Potenzreihen entwickelt, welche lediglich von der mittleren Segmentzahl und der Packungsdichte abhängen:

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i \eta^i \quad (32)$$

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i \eta^i$$

Die Koeffizienten  $a_i$  und  $b_i$  sind abhängig von der mittleren Segmentzahl. Die Abhängigkeit wird über die Einführung der universalen PC-SAFT-Parameter  $a_{li}$  und  $b_{li}$  ausgedrückt:

$$\begin{aligned}
a_i &= a_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2i} \\
b_i &= b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2i}
\end{aligned} \tag{33}$$

$C_1$  ist eine Abkürzung für:

$$C_1 = \left( 1 + \frac{2\rho}{RT} \left( \frac{\partial f^{hc}}{\partial \rho} \right)_{T, x_i} + \frac{\rho^2}{RT} \left( \frac{\partial^2 f^{hc}}{\partial \rho^2} \right)_{T, x_i} \right)^{-1} \tag{34}$$

Die Abkürzungen  $\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}$  und  $\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}$  stehen für:

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right) \sigma_{ij}^3 \tag{35}$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \tag{36}$$

Die Mischungsregel für den Wechselwirkungsabstand  $\sigma_{ij}$  ist arithmetisch:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ff,i} + \sigma_{ff,j}) \tag{37}$$

Die Mischungsregel für die Potentialtiefe ist geometrisch, inklusive eines Korrekturfaktors  $k_{ij}$ :

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ff,i} \varepsilon_{ff,j}} (1 - k_{ij}) \tag{38}$$

$k_{ij}$  ist ein anpassbarer Parameter, mit dem die Eigenschaften der Mischung besser in Einklang mit dem Experiment gebracht werden können. Er kann für Vorhersagen zu null gesetzt werden, allerdings zeigen sich dann insbesondere für polare Mischungen und Mischungen von Molekülen unterschiedlicher Segmentzahlen starke Abweichungen zum Experiment. Aus diesem Grund sollte  $k_{ij}$  an binäre Messdaten angepasst werden.

Es ergibt sich schließlich unter Vernachlässigung von polaren Wechselwirkungen und Assoziation für die gesamte intensive freie Energie  $f$ :

### 3 Theorie

$$f = f^{id} + f^{hc} + f^{disp} \quad (39)$$

Damit ist ein fundamentaler Ausdruck für  $f$  gegeben, aus dem alle thermodynamischen Zustandsgrößen über Differentiation daraus abgeleitet werden können.

Es gilt für das chemische Potential  $\mu_i$ :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial(\rho f)}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{j \neq i}} \quad (40)$$

Hierbei ist  $\rho_i$  die Partialdichte, die definiert ist mit:

$$\rho_i = x_i \rho \quad (41)$$

Für den Druck  $p$  gilt:

$$p = \rho^2 \left( \frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_{T, x_i} \quad (42)$$

Für die freie Enthalpie  $g$ :

$$g = f + \frac{p}{\rho} \quad (43)$$

#### 3.2 Dichte-Funktional-Theorie

Nach Gibbs ist eine Phase ein ausgedehnter Bereich der vollständig homogen ist, d.h. alle intensiven Zustandsgrößen ändern sich innerhalb einer Phase nicht. Besonders in grenzflächenaktiven Systemen kann diese Näherung stark von der Realität abweichen. Eine Möglichkeit, den speziellen Stoffeigenschaften innerhalb der Grenzschicht gerecht zu werden, ist die Grenzschicht als eigene Phase zu sehen. Bsp. hierfür sind für eine Flüssig-Dampf-Grenzfläche das Phasenmodell nach Butler [2], oder für eine Fest-Fluid-Grenzfläche die Theorie nach Langmuir [10]. Doch auch das Hinzufügen einer weiteren Phase erhält den Nachteil, dass an Phasengrenzflächen intensive thermodynamische Zustandsgrößen nicht-stetige bzw. nicht differenzierbare Übergänge haben. Da diese Übergänge in der Realität jedoch beliebig glatt sein

sollten, ist der Gibbs'sche Phasenbegriff in der Grenzschicht unzureichend. Besonders in verfahrenstechnischen Systemen, in denen Grenzflächeneffekte stark das Verhalten des Systems bestimmen, kann deshalb eine exaktere Modellierung der Grenzfläche vonnöten sein. Prozesse, deren Verhalten von den Grenzflächeneigenschaften beeinflusst wird, sind bspw. die Nukleation, Koaleszenz, sowie die Adsorption.

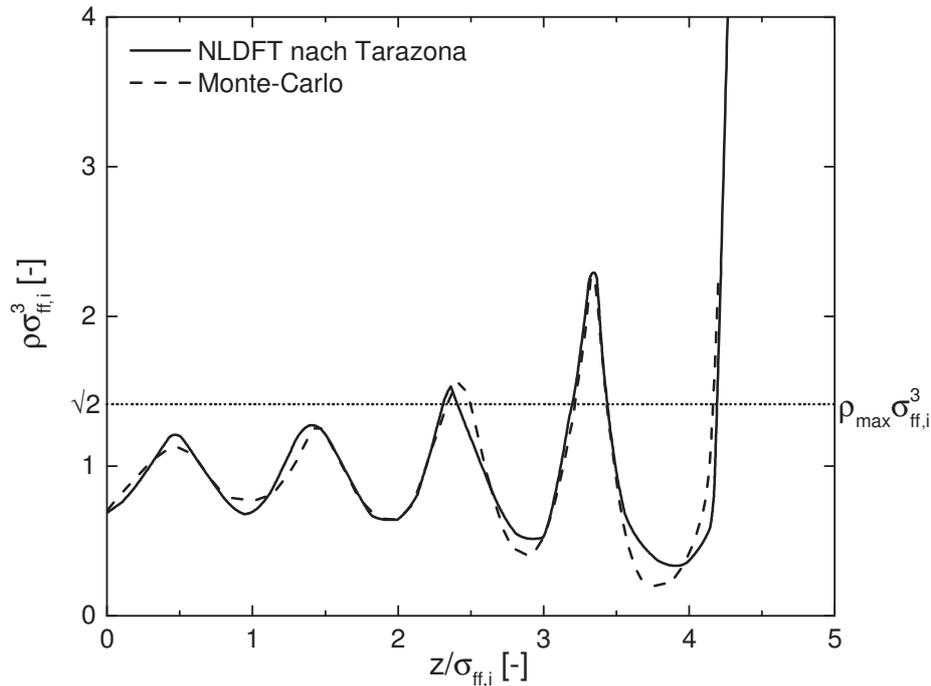
Einer der neueren umfassenden Ansätze für Grenzflächen von inhomogenen Fluiden ist die Dichte-Funktional-Theorie nach Ebner et al. [5]. Im Gegensatz zum Gibbs'schen Phasenmodell ist das großkanonische Potential  $\Omega$  bei gegebener Temperatur nicht mehr nur eine Funktion aller Partialdichten  $\Omega = f(\rho_i)$ , sondern ein Funktional des gesamten Dichteprofiles  $\Omega = f[\rho_i(z)]$  [5,6,7,102]. Das Dichteprofil  $\rho_i(z)$  stellt sich im thermodynamischen Gleichgewicht so ein, dass dieses Funktional minimiert wird. Ein allgemeingültiger Ausdruck für das großkanonische Potential, der sowohl Fluid-Fluid- als auch Fluid-Fest-Grenzflächen beschreibt, lautet [102]:

$$\Omega[T, \rho_i] = F[T, \rho_i] - \int \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i (\mu_i^b - V_{ext,i}) dV \quad (44)$$

Hierin ist  $F$  die extensive freie Energie (ebenso ein Funktional der Dichte),  $\mu_i^b$  das chem. Potential des Fluids in der Bulkphase,  $V_{ext,i}$  ein örtlich variierendes externes Potential, welches bspw. durch dispersive Wechselwirkungen einer Festkörperoberfläche verursacht werden kann.  $\mu_i^b$  kann direkt aus einer EOS der freien Energie gewonnen werden (Gl. (40)). Der Term  $V_{ext,i}$  kann für glatte Oberflächen z.B. mit einem Steele-Potential [74] beschrieben werden. Schwieriger ist die Beschreibung des Ausdrucks der extensiven freien Energie  $F$ . Monte-Carlo-Simulationen eines reinen Hartkugel-Fluids zwischen harten Wänden ergeben, dass die lokale Dichte des Fluids die maximale Packungsdichte eines Festkörpers überschreiten kann; außerdem oszilliert die lokale Dichte [102].

### 3 Theorie

Beides ist in Abb. 4 dargestellt.



**Abb. 4:** Dichteverlauf eines Hartkugel-Fluids zwischen zwei parallelen harten Wänden mit dem Wandabstand  $H = 8,74\sigma_{ff,i}$  und der mittleren Dichte  $\bar{\rho} = 0,897\sigma_{ff,i}^{-3}$  entsprechend [102], durchgezogene Linie NLDFT, gestrichelte Linie Monte-Carlo-Simulation, gepunktete Linie maximale Packungsdichte einer harten Kugel.

Sollen diese Effekte berücksichtigt werden, so kann für die Beschreibung der freien Energie über eine EOS nicht die örtliche Dichte eingesetzt werden, da die EOS normalerweise durch die maximale Packungsdichte limitiert ist. Dies kann kompensiert werden indem für die Berechnung von  $F$  nicht die lokale Dichte  $\rho(z)$ , sondern eine mittlere Dichte eingesetzt wird. Diese mittlere Dichte kann aus dem Ortsintegral der eigentlichen lokalen Dichte unter Berücksichtigung einer Gewichtsfunktion gewonnen werden. Die Gewichtsfunktion ist dann ortsabhängig (und kann zusätzlich auch dichteabhängig sein), weswegen dieser Ansatz zur nicht-lokalen Dichte-Funktional-Theorie gezählt wird. Eine gängige Gewichtsfunktion geht auf Tarazona [13] zurück. Wird statt der mittleren Dichte die lokale Dichte für die Berechnung der freien Energie benutzt, so wird von der lokalen Dichte-Funktional-Theorie [13] gesprochen. Auch diese ist in der Lage in Anwesenheit externer Felder lokal variierende Dichteprofile zu berechnen, welche allerdings die maximale Packungsdichte nicht überschreiten. Aufgrund der Nicht-Lokalität der freien Energie kann die Dichte an jeder Stelle in der Pore unabhängig von der Nachbardichte berechnet werden. Ist der theoretische Ausdruck der freien Energie in der Lage für eine Bulkphase ein Phasengleichgewicht

zu berechnen, so können auch innerhalb von Poren an einer Stelle zwei stabile Dichtewerte auftreten. Hierdurch können Sprünge im Dichteprofil auftreten.

Die einfachste Möglichkeit, diese Dichtesprünge zu glätten, bietet die Dichte-Gradienten-Theorie [3,4]. Sie stellt ein Bindeglied zwischen der NLDFT und LDFT dar, indem die Funktionalabhängigkeit der freien Energie über einen Dichte-Gradienten-Term berücksichtigt wird. Damit ist die örtliche Entwicklung der freien Energie zwar nicht-lokal, aber sehr viel lokaler als bei der NLDFT. Die DGT wurde bisher nur auf fluide Grenzflächen in Abwesenheit externer Felder angewendet. Hiermit können diese Grenzflächen örtlich aufgelöst und somit Dichtesprünge beseitigt werden. Gleichzeitig kann die makroskopische Größe Grenzflächenspannung berechnet werden.

Eine Erweiterung der LDFT ist die in dieser Arbeit eingeführte modifizierte lokale Dichte-Funktional-Theorie. Sie erweitert die LDFT um den Gradiententerm, der aus der DGT [3,4] bekannt ist. Damit können fluide Grenzflächen unter Anwesenheit externer Felder beschrieben werden. Dichtesprünge innerhalb der lokalen Dichteprofile werden beseitigt.

Für alle vorgenannten Theorien soll angenommen werden, dass die Grenzschicht nur in eine Richtung  $z$  ausgedehnt ist, und die Dichte in allen dazu senkrechten Raumrichtungen identisch ist, damit vereinfacht sich Gl. (44) zu:

$$\frac{\Omega[T, \rho_i(z)]}{A} = \frac{F[T, \rho_i(z)]}{A} - \int \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i(z) (\mu_i^b - V_{ext,i}(z)) dz \quad (45)$$

Hier beschreibt  $A$  die Phasengrenzfläche. Die flächenbezogenen extensiven Größen  $\bar{\Omega}$  und  $\bar{F}$  werden wie folgt eingeführt:

$$\bar{\Omega}[T, \rho_i(z)] = \bar{F}[T, \rho_i(z)] - \int \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i(z) (\mu_i^b - V_{ext,i}(z)) dz \quad (46)$$

### 3.2.1 Dichte-Gradienten-Theorie

Die Dichte-Gradienten-Theorie ist eine Methode, mit deren Hilfe fluide Grenzflächen örtlich aufgelöst werden können. Poser und Sanchez [4] haben unter Zuhilfenahme der Mean-Field-Approximation für die anziehenden Wechselwirkungen im Fluid einen Ausdruck für die freie Energie der Mischung unter Berücksichtigung eines Gradiententerms erhalten. Dazu konsistente Ergebnisse wurden bereits von Cahn und Hilliard für einen Reinstoff hergeleitet [3]. Beim Vergleich der beiden

### 3 Theorie

Veröffentlichungen [3] und [4] fällt auf, dass sich der Gradientenparameter um den Faktor 2 unterscheidet. Da dieser zumeist an experimentelle Daten angepasst wird und die Theorien ansonsten zueinander konsistent sind, sind die Gradientenparameter aus beiden Veröffentlichungen [3,4] direkt ineinander umrechenbar. Es soll im Folgenden die Einführung des Gradientenparameters nach Cahn und Hilliard [3] übernommen werden.

#### *Herleitung aus der allgemeinen Dichte-Funktional-Theorie*

Ausgangspunkt ist die flächenbezogene freie Energie für ein n-Komponenten-Gemisch [4]:

$$\bar{F} = \int \left( \rho(z) f(T, \rho_i(z)) + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) \right) dz \quad (47)$$

Hierin ist  $f$  die lokale freie Energie, die nur von den Partialdichten und der Temperatur abhängt. Sie kann daher direkt mit einer  $f$ -expliziten Zustandsgleichung, wie der PC-SAFT-EOS, berechnet werden.  $\bar{F}$  enthält neben dem rein lokalen Anteil noch einen Gradiententerm für die nähere Umgebung um ein Fluidmolekül. Damit folgt aus der Legendre-Transformation für das flächenbezogene großkanonische Potential  $\bar{\Omega}$  (Gl. (46)) unter Vernachlässigung externer Felder:

$$\bar{\Omega} = \int \left( \underbrace{\rho(z) f(T, \rho_i(z)) - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i(z) \mu_i^{eq}}_{\Delta f^*} + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) \right) dz \quad (48)$$

Hierin ist  $\Delta f^*$  die Abkürzung für die Summe der ersten beiden Terme im Integranden.

#### *Gleichgewichtsbedingung*

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird das großkanonische Potential minimiert. In der Veröffentlichung von Poser und Sanchez [4] wird das Dichteprofil im Gleichgewicht aus der Minimierung der Grenzflächenspannung gewonnen, was analog zur Minimierung des großkanonischen Potentials ist. Im Folgenden soll die Herleitung aus der Minimierung des großkanonischen Potentials gezeigt werden. Der Euler-Lagrange-Ansatz bei konstanter Temperatur lautet (wobei  $I$  der Integrand aus Gl. (48) ist):

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \rho_i}\right)_{T, \rho_{j \neq i}} - \frac{d}{dz} \frac{\partial I}{\partial \left(\frac{d\rho_i}{dz}\right)} = 0 \quad (49)$$

Daher folgt für das thermodynamische Gleichgewicht:

$$\left(\frac{\partial \Delta f^*}{\partial \rho_i}\right)_{T, \rho_{j \neq i}} - \frac{d}{dz} \left( 2 \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left(\frac{d\rho_j}{dz}\right) \right) = 0 \quad (50)$$

In ausdifferenzierter Form wird aus Gl. (50):

$$\left(\frac{\partial \Delta f^*}{\partial \rho_i}\right)_{T, \rho_{j \neq i}} - 2 \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left(\frac{d^2 \rho_j}{dz^2}\right) = 0 \quad (51)$$

und damit:

$$\mu_i(T, \rho_i(z)) - \mu_i^{eq} - 2 \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left(\frac{d^2 \rho_j}{dz^2}\right) = 0 \quad (52)$$

Dies entspricht  $n_c$  Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die theoretisch direkt mit einem Lösungsverfahren für Differentialgleichungen (DGL) wie bspw. einem Runge-Kutta-Verfahren, gelöst werden können. Hierzu muss das Gleichungssystem allerdings noch so umgeschrieben werden, dass  $n_c$  explizite Ausdrücke für die höchste  $z$ -Ableitung der jeweiligen Dichte  $\rho_j$  gefunden werden. Ein geometrisch gemittelter Ansatzterm für  $\kappa_{ij \neq i}$  führt dazu, dass aus dem System von  $n_c$  Differentialgleichungen ein Differential-Algebra-System wird. In diesem Fall reduzieren sich  $n_c - 1$  der Differentialgleichungen zu Algebragleichungen.

Es kann allerdings auch ausgenutzt werden, dass im Euler-Lagrange-Ansatz Gl. (49) kein  $z$ -expliziter Term vorkommt, weswegen die Ordnung des DGL-Systems reduziert werden kann, dies soll im Folgenden analog zu [4] gezeigt werden.

Als Erstes wird Gl. (51) mit  $d\rho_i/dz$  multipliziert:

$$\left(\frac{d\rho_i}{dz}\right) \left(\frac{\partial \Delta f^*}{\partial \rho_i}\right)_{T, \rho_{j \neq i}} - 2 \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left(\frac{d\rho_i}{dz}\right) \left(\frac{d^2 \rho_j}{dz^2}\right) = 0 \quad (53)$$

Die Summe über alle Komponenten liefert:

### 3 Theorie

$$\sum_{i=1}^{n_c} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{\partial \Delta f^*}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{j \neq i}} - 2 \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} \right) = 0 \quad (54)$$

Der erste Term in Gl. (54) entspricht der totalen Ableitung von  $\Delta f^*$  nach  $z$ , daher folgt:

$$\frac{d\Delta f^*}{dz} - 2 \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} \right) = 0 \quad (55)$$

Es soll nun folgender Ausdruck differenziert werden:

$$\frac{d}{dz} \left( \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) \right) = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} \right) + \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) \left( \frac{d^2 \rho_i}{dz^2} \right) \right) \quad (56)$$

Die beiden Terme auf der rechten Seite sind vollständig symmetrisch. Sofern  $\kappa_{ij}$  symmetrisch ist, gilt dann mit Gl. (56):

$$\frac{d}{dz} \left( \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) \right) = 2 \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} \right) \right) \quad (57)$$

Dieser Ausdruck (Gl. (56)) kann nun in Gl. (55) eingesetzt werden:

$$\frac{d\Delta f^*}{dz} - \frac{d}{dz} \left( \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) \right) = 0 \quad (58)$$

Ausklammern des Ableitungsoperators in Gl. (58) ergibt:

$$\frac{d}{dz} \left( \Delta f^* - \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) \right) = 0 \quad (59)$$

Gl. (59) ergibt integriert nach  $z$ :

$$\Delta f^* - \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) = const \quad (60)$$

und ausgeschrieben:

$$\rho f(T, \rho_i(z)) - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i(\mu_i^{eq}) - \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) = const \quad (61)$$

Die Konstante *const* kann bestimmt werden, indem der Grenzfall für  $z \rightarrow \infty$  oder  $z \rightarrow -\infty$  betrachtet wird. Für beide Fälle verschwinden alle Gradienten der Dichte, und der lokale Wert der Dichte und freien Energie gehen in den Wert des Bulk-Gleichgewichts über. Damit vereinfacht sich Gl. (61) zu:

$$\rho^{eq} f^{eq} - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i^{eq}(\mu_i^{eq}) = const \quad (62)$$

Mit Gl. (41) folgt:

$$\rho^{eq} f^{eq} - \rho^{eq} \sum_{i=1}^{n_c} x_i^{eq}(\mu_i^{eq}) = const \quad (63)$$

Aus Gl. (63) wird dann:

$$\rho^{eq}(f^{eq} - g^{eq}) = const \quad (64)$$

Mithilfe der Legendre-Transformation folgt anschließend aus Gl. (64):

$$\rho^{eq} \left( -\frac{p^{eq}}{\rho^{eq}} \right) = -p^{eq} = const \quad (65)$$

Damit ist die Konstante *const* bestimmt und kann in Gl. (61) eingesetzt werden:

$$\rho f(T, \rho_i(z)) - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i(\mu_i^{eq}) + p^{eq} - \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) = 0 \quad (66)$$

oder umgestellt:

$$\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) = \Delta f \quad (67)$$

mit der Abkürzung:

$$\Delta f = \rho f(T, \rho_i(z)) - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i(\mu_i^{eq}) + p^{eq} \quad (68)$$

Ausklammern von  $(d\rho_1/dz)^2$  und Umstellen in Gl. (67) liefert:

### 3 Theorie

$$\frac{d\rho_1}{dz} = \pm \sqrt{\frac{\Delta f}{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left(\frac{d\rho_i}{d\rho_1}\right) \left(\frac{d\rho_j}{d\rho_1}\right)}} \quad (69)$$

und daher:

$$dz = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left(\frac{d\rho_i}{d\rho_1}\right) \left(\frac{d\rho_j}{d\rho_1}\right)}{\Delta f}} d\rho_1 \quad (70)$$

Die Gleichung (Gl. (70)) kann integriert werden:

$$z - z_0 = \pm \int_{\rho_1(z_0)}^{\rho_1(z)} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left(\frac{d\rho_i}{d\rho_1}\right) \left(\frac{d\rho_j}{d\rho_1}\right)}{\Delta f}} d\rho_1 \quad (71)$$

Damit ist eine DGL erster Ordnung erzeugt. Im Folgenden sollen bei gegebener Dichte und Temperatur Dichte- und Temperatur-explizite Ausdrücke für die Dichte-Dichte-Ableitungen in den Gleichungen (69) - (71) gefunden werden.

Es wird eine geometrische Mischungsregel für den Gradientenparameter  $\kappa_{ij}$  angenommen:

$$\kappa_{ij} = \sqrt{\kappa_i \kappa_j} \quad (72)$$

Damit wird Gl. (52) zu:

$$\mu_i(T, \rho_i(z)) - \mu_i^{eq} = 2\sqrt{\kappa_i} \sum_{j=1}^{n_c} \sqrt{\kappa_j} \left(\frac{d^2 \rho_j}{dz^2}\right) \quad (73)$$

Hiermit können durch Division in  $n_c - 1$  Gleichungen die zweiten Ableitungen eliminiert und damit  $n_c - 1$  algebraische Gleichungen erzeugt werden, indem diese durch den Fall  $i = 1$  geteilt werden. Daher folgt aus Gl. (73):

$$\sqrt{\kappa_1}(\mu_k(T, \rho_i(z)) - \mu_k^{eq}) - \sqrt{\kappa_k}(\mu_1(T, \rho_i(z)) - \mu_1^{eq}) = 0 \equiv f_k, \quad k \in \{2, \dots, n_c\} \quad (74)$$

Bei gegebener Temperatur gilt das totale Differential von  $f_k$ :

$$df_k = 0 = \left( \frac{\partial f_k}{\partial \rho_1} \right)_{T, \rho_{j \neq 1}} d\rho_1 + \dots + \left( \frac{\partial f_k}{\partial \rho_{n_c}} \right)_{T, \rho_{j \neq n_c}} d\rho_{n_c} \quad (75)$$

Werden alle  $n_c - 1$  Gleichungen durch  $d\rho_1$  geteilt und umgestellt, folgt aus Gl. (75) die Matrixgleichung:

$$\begin{pmatrix} \left( \frac{\partial f_1}{\partial \rho_2} \right)_{T, \rho_{j \neq 2}} & \dots & \left( \frac{\partial f_1}{\partial \rho_{n_c}} \right)_{T, \rho_{j \neq n_c}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left( \frac{\partial f_{n_c-1}}{\partial \rho_2} \right)_{T, \rho_{j \neq 2}} & \dots & \left( \frac{\partial f_{n_c-1}}{\partial \rho_{n_c}} \right)_{T, \rho_{j \neq n_c}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left( \frac{d\rho_2}{d\rho_1} \right) \\ \vdots \\ \left( \frac{d\rho_{n_c}}{d\rho_1} \right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\left( \frac{\partial f_1}{\partial \rho_1} \right)_{T, \rho_{j \neq 1}} \\ \vdots \\ -\left( \frac{\partial f_{n_c-1}}{\partial \rho_1} \right)_{T, \rho_{j \neq 1}} \end{pmatrix} \quad (76)$$

Die partiellen Ableitungen von  $f_k$  nach der Dichte ergeben sich mithilfe von Gl. (74):

$$\left( \frac{\partial f_k}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{j \neq i}} = \sqrt{\kappa_1} \left( \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{j \neq i}} \right) - \sqrt{\kappa_k} \left( \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{j \neq i}} \right) = 0 \quad (77)$$

D.h. mit dem linearen Gleichungssystem Gl. (76) können die Ableitungen der Partialdichten, abgeleitet nach einander, explizit aus der Dichte ausgerechnet werden. Damit wurde das gesamte Gleichungssystem in eine DGL erster Ordnung (Gl. (69)) und  $n_c - 1$  Algebragleichungen (Gl. (74)) umgewandelt. Dies hat einen erheblichen numerischen Vorteil, da das Differential-Algebra-System mithilfe eines Integrationsverfahrens, dass beim Diskretisieren der Dichte-Stützstellen die Nebenbedingungen (Gl. (74)) erfüllt, gelöst werden kann. Bei direkter Lösung des Differentialgleichungssystems aus Gl. (52) hätten mehrdimensionale Lösungsalgorithmen für Differentialgleichungen eingesetzt werden müssen.

### Randbedingungen

Das Differentialgleichungssystem (Gl. (52)) wurde auf eine DGL erster Ordnung (Gl. (69)) reduziert. Damit ist für die Lösung der DGL ein Rand- bzw. Anfangswert erforderlich. Hierfür könnte z.B. die Dichte einer der beiden Bulkphasen dienen, die erreicht ist, wenn  $z \rightarrow \pm\infty$ :

$$\rho_1(z \rightarrow \pm\infty) = \rho_1^{eq, I/II} \quad (78)$$

Da an diesem Punkt allerdings alle Ableitungen von  $\rho_1$  verschwinden, ist eine Integration von hier zur Erlangung des gesamten Dichteprofiles nicht möglich. Es wird

### 3 Theorie

deswegen zweckmäßigerweise ein willkürliches Ortskoordinatensystem festgelegt, bei dem per Definition gilt:

$$\rho_1(z = 0) = \frac{1}{2}(\rho_1^{eq,I} + \rho_1^{eq,II}) \quad (79)$$

Hierbei entspricht Komponente 1 der Komponente, von der keine Anreicherung in der Grenzschicht zu erwarten ist. Für ein VLE ist dies im Normalfall der Schwersieder.

#### 3.2.2 Lokale Dichte-Funktional-Theorie

##### *Herleitung aus der allgemeinen Dichte-Funktional-Theorie*

Die lokale Dichte-Funktional-Theorie enthält keine ortsexpliziten Terme in der Beschreibung der freien Energie in der Grenzschicht. Die Ortsabhängigkeit der freien Energie resultiert aus der Ortsabhängigkeit der Dichte. Deswegen kann die Berechnung der freien Energie an einer Stelle in der Grenzschicht  $z$  komplett von den Nachbarmolekülen entkoppelt werden. Damit wird Gl. (46) zu [13]:

$$\bar{\Omega}[T, \rho_i(z)] = \int (\rho(z)f(T, \rho_i(z))) dz - \int \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i(z) (\mu_i^{eq} - V_{ext,i}(z)) dz \quad (80)$$

Gl. (80) lässt sich weiter zusammenfassen zu:

$$\bar{\Omega}[T, \rho_i(z)] = \int \left( \rho(z)f(T, \rho_i(z)) - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i(z) (\mu_i^{eq} - V_{ext,i}(z)) \right) dz \quad (81)$$

Mit der intrinsischen freien Energie  $\bar{F}$ :

$$\bar{F}[T, \rho_i(z)] = \int (\rho(z)f(T, \rho_i(z))) dz \quad (82)$$

Der Integrand aus Gl. (81) ist die lokale großkanonische Potentialdichte  $\omega$ :

$$\omega = \rho(z)f(T, \rho_i(z)) - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i(z) (\mu_i^{eq} - V_{ext,i}(z)) \quad (83)$$

*Gleichgewichtsbedingung*

Bei gegebener Temperatur, gegebenem externen Potential und chemischen Potentialen der Bulkphase stellt sich im thermodynamischen Gleichgewicht das Dichteprofil  $\rho_i(z)$  ein, welches Gl. (81) minimiert. Die Optimierung des Integrals aus Gl. (81) kann über die Euler-Lagrange-Bedingung durchgeführt werden. Da allerdings keine Stützstelle des Integrals von den anderen abhängt, kann der Wert jeder Stützstelle unabhängig von den anderen minimiert werden. Es ergibt sich für das Gleichgewicht:

$$\left( \frac{\partial(\rho f)}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{j \neq i}} - \mu_i^{eq} - V_{ext,i}(z) = 0 \quad (84)$$

Der erste Term entspricht dem chemischen Potential, womit sich Gl. (84) umschreiben lässt in:

$$\mu_i(T, \rho_i(z)) = \mu_i^{eq} - V_{ext,i}(z) \quad (85)$$

Unter der Voraussetzung, dass kein externes Potential vorliegt,  $V_{ext,i}(z) = 0$ , geht Gl. (85) in die normale Bulkphasengleichgewichtsbeziehung über:

$$\mu_i(T, \rho_i(z)) = \mu_i^{eq} \quad (86)$$

## 3.2.3 Modifizierte Lokale Dichte-Funktional-Theorie

*Herleitung aus der allgemeinen Dichte-Funktional-Theorie*

Für die MLDFT ist die Formulierung des großkanonischen Potentials bereits bekannt (Gl. (46)). Hierin ist die intrinsische freie Energie  $\bar{F}$  ein Funktional des Dichteverlaufs  $\rho_i(z)$ . Dieses Funktional soll jetzt analog zur DGT (Gl. (47)) über einen lokalen und einen Gradientenanteil angenähert werden:

$$\bar{F} = \int \left( \rho(z) f(T, \rho_i) + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij}^* \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) \right) dz \quad (87)$$

### 3 Theorie

Hier ist  $\kappa_{ij}^*$  der Gradientenparameter in einer Flüssig-Fest-Grenzfläche, der für ein Fluid-Molekül im Folgenden nicht identisch zu dem Gradientenparameter der DGT gewählt wird. Es ergibt sich dann, analog zu Gl. (46):

$$\bar{\Omega}[T, \rho_i(z)] = \int \left( \rho(z) f(T, \rho_i) + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij}^* \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) + \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i(z) \left( \mu_i^{eq} - V_{ext,i}(z) \right) \right) dz \quad (88)$$

Unter Vernachlässigung des externen Feldes geht der Ansatz der MLDFT (Gl. (88)) in die DGT (Gl. (48)) und unter Vernachlässigung des Gradientenparameters geht Gl. (88) in die LDFT (Gl. (81)) über.

#### Gleichgewichtsbedingung

Der Euler-Lagrange-Ansatz liefert im Gleichgewicht:

$$\mu_i(T, \rho_i(z)) - \mu_i^{eq} + V_{ext,i}(z) - 2 \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij}^* \left( \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} \right) = 0 \quad (89)$$

Dies entspricht  $n_c$  DGL zweiter Ordnung. Allerdings sind die DGL nicht explizit in den zweiten Ableitungen, sondern implizit. Es soll wieder eine geometrische Mischungsregel für den Gradientenparameter  $\kappa_{ij}^*$  (wie in Gl. (72)) angenommen werden. Hiermit wird aus Gl. (89):

$$\mu_i(T, \rho_i(z)) - \mu_i^{eq} + V_{ext,i}(z) = 2 \sqrt{\kappa_i^*} \sum_{j=1}^{n_c} \sqrt{\kappa_j} \left( \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} \right) \quad (90)$$

Aus Gl. (90) könnten theoretisch durch Division wieder  $n_c - 1$  Differentialgleichungen zweiter Ordnung in algebraische Gleichungen umgewandelt werden:

$$\sqrt{\kappa_k^*} \left( \mu_1(T, \rho_1(z)) - \mu_1^{eq} + V_{ext,1}(z) \right) - \sqrt{\kappa_1^*} \left( \mu_k(T, \rho_k(z)) - \mu_k^{eq} + V_{ext,k}(z) \right) = 0 \quad (91)$$

$$k \in \{2, \dots, n_c\}$$

Dennoch enthält Gl. (90) weiterhin die zweiten Ableitungen des Ortes der Partialdichten aller Komponenten. Durch zweimaliges Ableiten der Nebenbedingung (Gl. (91)) könnten Ausdrücke für die zweiten Ableitungen der Dichte nach dem Ort

$d^2\rho_i/dz^2$  gefunden werden, um somit die DGL in eine explizite DGL in einer Partialdichteableitung  $d^2\rho_{j\neq i}/dz^2$  zu überführen. In der DGT konnte dieser Schritt umgangen werden, da die Ordnung der DGL auf eins reduziert werden konnte. Dies ist diesmal nicht möglich, da ein explizit von  $z$  abhängiger Term in der Gleichgewichtsbedingung (Gl. (89)) erscheint.

Eine andere Möglichkeit bietet die Diskretisierung der zweiten Ableitung, um somit die DGL in ein nicht-lineares Gleichungssystem umzuwandeln. Hierbei stört es nicht mehr, dass die DGL nicht explizit ist. Dies entspricht dem Lösungsverfahren dieser Arbeit und soll später ausführlich behandelt werden.

### *Randbedingungen*

Unter der Annahme, dass das externe Potential über zwei parallele Feststoffoberflächen auf das Fluid wirkt, gilt in unmittelbarer Nähe des Feststoffs eine unendliche Abstoßung. Dies führt dazu, dass die Dichte und ihre Ableitungen verschwinden. Für  $n_c$  Differentialgleichungen zweiter Ordnung müssen  $2n_c$  Randwerte bekannt sein. Die beiden Oberflächen seien durch den Abstand  $H$  voneinander getrennt. Die Festkörperoberfläche sei an der Stelle  $z = 0$  bzw.  $z = H$ . Es gilt dann für alle  $k$ -ten Ableitungen der Partialdichte  $\rho_i$  nach dem Ort:

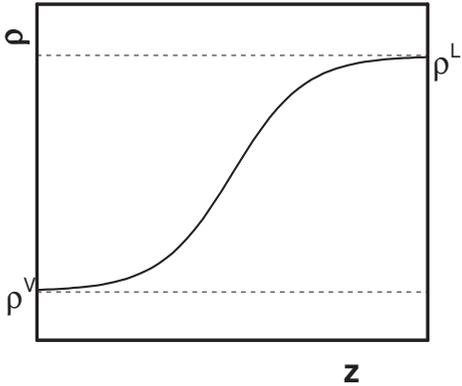
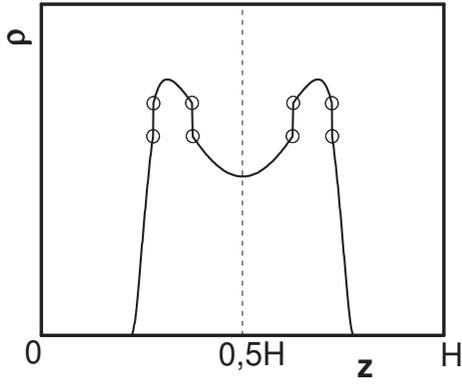
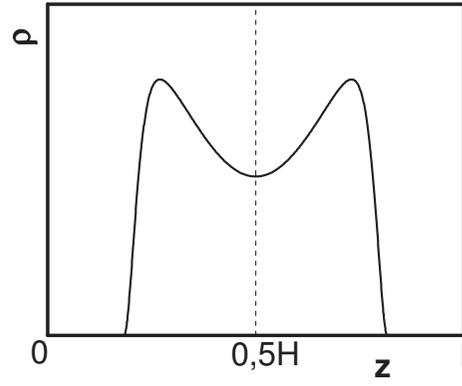
$$\rho_i^{(k)}(z = 0) = 0 \text{ bzw. } \rho_i^{(k)}(z = H) = 0, k \in \{0, 1, \dots, \infty\} \quad (92)$$

Auch hier entspricht das Randwertproblem einem Anfangswertproblem. Es ist allerdings unzweckmäßig, die Dichte ( $k = 0$ ) auf null zu setzen, da dies zu numerischen Problemen in der idealen freien Energie führt (Gl. (22)).

Durch die Anordnung des Festkörpers gilt darüber hinaus Symmetrie in der Mitte zwischen beiden Festkörperoberflächen, und daher:

$$\rho_i^{(2k+1)}\left(z = \frac{H}{2}\right) = 0, k \in \{0, 1, \dots, \infty\} \quad (93)$$

Ein Vergleich aller aufgeführten Ansätze zur klassischen DFT findet sich in Tab. 1.

	Dichte-Gradienten-Theorie	Lokale Dichte-Funktional-Theorie	Modifizierte Lokale Dichte-Funktional-Theorie
Anwendung	Fluide Grenzflächen	Fluide unter Einfluss von Festkörperoberflächen	Fluide unter Einfluss von Festkörperoberflächen unter Berücksichtigung fluidier Grenzflächen
Schematisches Reinstoffdichteprofil			
Formulierung des Großkanonischen Potentials $\Omega$	$\Omega = \int \rho f(T, \rho_i) - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i \mu_i^{eq} + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) dz$	$\Omega = \int \rho f(T, \rho_i) - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i \left( \mu_i^{eq} - V_{ext,i}(z) \right) dz$	$\Omega = \int \rho f(T, \rho_i) - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i \left( \mu_i^{eq} - V_{ext,i}(z) \right) + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \kappa_{ij}^* \left( \frac{d\rho_i}{dz} \right) \left( \frac{d\rho_j}{dz} \right) dz$

<b>Gleichgewichtsbedingung</b>	$\mu_i(T, \rho_i) - \mu_i^{eq} - \sum_{i=1}^{n_c} \kappa_{ij} \left( \frac{d^2 \rho_i}{dz^2} \right) = 0$	$\mu_i(T, \rho_i) - \mu_i^{eq} + V_{ext,i}(z) = 0$	$\mu_i(T, \rho_i) - \mu_i^{eq} + V_{ext,i}(z) - \sum_{i=1}^{n_c} \kappa_{ij}^* \left( \frac{d^2 \rho_i}{dz^2} \right) = 0$
<b>Klassifizierung der Gleichgewichtsbedingung</b>	1 explizite Differentialgleichung erster Ordnung und $n_c - 1$ nicht-lineare Gleichungen <sup>1</sup>	$n_c$ nicht-lineare Gleichungen	$n_c$ implizite Differentialgleichungen zweiter Ordnung
<b>Mögliches Lösungsverfahren</b>	Numerische Integration (z.B. Romberg-Verfahren) unter Lösung der $n_c - 1$ nichtlinearen Nebenbedingungen nach jedem Integrationsschritt mit einer mehrdimensionalen Nullstellensuche	Verfahren zur $n_c$ -dimensionalen Nullstellensuche an jeder Stützstelle	Diskretisierung der DGL und Lösung als nicht-lineares Gleichungssystem mit einem (sequentiellen) Verfahren zur mehrdimensionalen Nullstellensuche
<b>Randbedingungen</b>	1 Randbedingung erforderlich, z.B.: $\rho_1(z=0) = \frac{1}{2}(\rho_1^{eq,I} + \rho_1^{eq,II})$	keine erforderlich	$2n_c$ Randbedingungen erforderlich, z.B.: $\rho_i'(z=0,5H) = 0$ und $\rho_i''(z=0) = 0$

Tab. 1: Vergleich der DFT-Ansätze untereinander.

<sup>1</sup> Unter der Annahme, dass  $\kappa_{ij} = \sqrt{\kappa_i \kappa_j}$ , können die  $n_c$  Differentialgleichungen zweiter Ordnung aus der Gleichgewichtsbedingung in eine Differentialgleichung erster Ordnung mit  $n_c - 1$  algebraischen Nebenbedingungen umgewandelt werden

## 3 Theorie

### 3.3 Kenngrößen der Adsorption

#### 3.3.1 Exzessadsorption

Die Güte der Adsorption wird vor allem durch die adsorbierte Stoffmenge  $n_{ads,i}$  beschrieben, also der Menge, die am (porösen) Adsorbens bei gegebenem Zustand der Bulkphase adsorbiert. Diese Größe ist allerdings messtechnisch nicht direkt zugänglich. Stattdessen wird die Exzessadsorption  $\Gamma_i$  gemessen. Die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Daten basieren auf der volumetrischen Messmethode. Diese ist neben der Gravimetrie die populärste Messmethode für Adsorptionsgleichgewichte [75]. Zentrale Bedeutung für die Genauigkeit der Messung kommt hierbei der Bestimmung des Leerraumvolumens  $V^{void}$  zu. Dieses beschreibt den kompletten Platz, der für Fluidmoleküle innerhalb einer Adsorptionszelle zur Verfügung steht. Für die Bestimmung dieses Volumens wird meistens Helium genutzt. Es wird davon ausgegangen, dass Helium nicht adsorbiert und somit die Dichte des Heliums innerhalb der adsorbierten Phase (Adsorbatphase) und außerhalb der adsorbierten Phase (Bulkphase) gleich ist. Dadurch kann durch die Bestimmung der zugegebenen Heliummasse direkt auf das Volumen geschlossen werden. Es gilt:

$$V^{void} = V^{ads} + V^b \quad (94)$$

Es ist  $V^{ads}$  das Volumen der Adsorbatphase und  $V^b$  das Volumen der Bulkphase.

Darüber hinaus gilt die Stoffbilanz für jede Komponente  $i$ :

$$n_i^{void} = n_i^{ads} + n_i^b \quad (95)$$

Es sollen im Folgenden zwei Fälle unterschieden werden, die sich in der Zuordnung der beiden Teilvolumina  $V^{ads}$  und  $V^b$  leicht unterscheiden:

1. Die Adsorption an einer glatten Wand
2. Die Adsorption in einer Schlitzpore

Im ersten Fall, einer glatten Wand, lassen sich adsorbierte und nicht-adsorbierte Phase nicht mehr unterscheiden, da diese räumlich nicht getrennt sind. Es soll im Folgenden ein Teil des von der glatten Wand überdeckten Volumens anteilig zum Adsorbatvolumen und zum Bulkvolumen gezählt werden, während das nicht

überdeckte Volumen zum Bulkvolumen gezählt wird. Beim Auftreten von Physisorption wird die Adsorption durch dispersive Wechselwirkungen bestimmt, welche in sechster Potenz mit dem Abstand zur Adsorbensoberfläche abnehmen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass bei großem Abstand zur Wand die Wechselwirkungskräfte zwischen Wand und Fluid auf null fallen, und damit die Dichte des überdeckten Gebiets ab diesem Abstand jener im Bulk entspricht. Der Abstand soll in dieser Arbeit bei  $100 \text{ \AA}$  liegen. Dies entspricht in etwa 30 Atomdurchmessern. Damit kann auch das adsorbierte Volumen in größerem als diesem maximalen Abstand zur Bulkphase gezählt werden. Unter Berücksichtigung eines Dichteprofiles  $\rho(z)$  im Abstand  $z$  zur Wand lässt sich Gl. (95) beschreiben mit:

$$n_i^{void} = a_p \left( \int_0^{H_{max}} \rho_i(z) dz \right) + \rho_i^b V^b \quad (96)$$

Hier entspricht  $a_p$  der spezifischen Oberfläche der glatten Wand. Leider ist das reine Volumen der Bulkphase  $V^b$  im Normalfall messtechnisch nicht direkt zugänglich, Erweitern von Gl. (96) ergibt daher mit Gl. (94):

$$\Gamma_i^* = n_i^{void} - \rho_i^b V^{void} = a_p \left( \int_0^{H_{max}} \rho_i(z) dz \right) - \rho_i^b V^{ads} \quad (97)$$

mit  $\Gamma_i^*$  als nicht-korrigierter Exzessadsorption. Das hochgestellte Sternchen deutet darauf hin, dass hier ein Volumeneffekt noch nicht berücksichtigt ist. Zusammenfassen beider Terme aus Gl. (97) ergibt:

$$\Gamma_i^* = a_p \left( \int_0^{H_{max}} (\rho_i(z) - \rho_i^b) dz \right) \quad (98)$$

In der mittleren Gleichung (Gl. (97)) stehen ausschließlich messbare Größen. Die gesamte Stoffanzahl  $n_i^{void}$  eines Teilchens  $i$  kann bestimmt werden indem z.B. durch eine Druckmessung in einem Vorlagebehälter und einer Zustandsgleichung auf die Teilchenzahl geschlossen wird, die den Vorlagebehälter verlassen haben und somit in das Leervolumen eingetreten sind. Die Dichte  $\rho_i^b$  kann durch eine Probennahme aus der Bulkphase und anschließender Bestimmung von Dichte und Zusammensetzung bestimmt werden. Das Leervolumen wird bestimmt unter der Annahme, das Helium nicht adsorbiert, und somit im gesamten Leervolumen die gleiche Dichte besitzt. Der rechte Teil der Gleichung (Gl. (97)) kann bei Kenntnis der Dichteprofile in Wandnähe

### 3 Theorie

und der Bulkdichte, wie es z.B. bei der DFT der Fall ist, unter Zuhilfenahme der Porenoberfläche bestimmt werden.

Im zweiten Fall einer Schlitzpore, lassen sich die beiden Phasen eindeutig voneinander unterscheiden, da diese räumlich durch die beiden Schlitzwände im Abstand  $H$  voneinander getrennt sind. Da jeder Schlitz in diesem Fall allerdings aus zwei Wänden besteht, ergibt sich analog zu Gl. (98):

$$\Gamma_i^* = n_i^{void} - \rho_i^b V^{void} = \frac{a_p}{2} \left( \int_0^H (\rho_i(z) - \rho_i^b) dz \right) \quad (99)$$

Es soll nun ein Volumen-Effekt berücksichtigt werden der im Zusammenhang der Leervolumenmessung mit Helium auftritt. Dieser ist besonders bei Schlitzporen mit sehr kleinen Durchmessern relevant. Da das Heliumatom eine räumliche Ausdehnung besitzt, ist nicht das komplette Porenvolumen zugänglich. Es gilt für das gesamte Porenvolumen einer Schlitzpore:

$$V_p = \frac{a_p}{2} H \quad (100)$$

und für das mit Helium bestimmte Volumen:

$$V_{p,He} = \frac{a_p}{2} (H - \sigma_{ff,He}) = V_p - \frac{a_p}{2} \sigma_{ff,He} \quad (101)$$

Hier entspricht  $\sigma_{ff,He}$  dem Durchmesser eines Heliumatoms. Unter der Annahme, dass Randeffekte im restlichen Volumen aufgrund der Größe einen vernachlässigbaren Einfluss haben ( $V_{b,He} = V_b$ ), wird der mittlere Term  $MT$  in Gl. (99) zu:

$$MT = n_i^{void} - \rho_i^b V^{void} + \rho_i^b \frac{a_p}{2} \sigma_{ff,He} \quad (102)$$

Mit Gl. (99) folgt:

$$MT = \frac{a_p}{2} \left( \int_0^H \rho_i(z) dz \right) + \rho_i^b \frac{a_p}{2} (H - \sigma_{ff,He}) \quad (103)$$

Es ist davon auszugehen, dass der Bereich, in dem sich kein Heliumatom befindet, auch von keinem anderen Molekül besetzt werden kann, daher:

$$\rho_i(z) = 0 \quad \forall |H - z| < 1/2 \sigma_{ff,He} \quad (104)$$

Aus Gl. (103) und (104) folgt:

$$MT \equiv \Gamma_i = \frac{a_p}{2} \left( \int_{0,5\sigma_{ff,He}}^{H-0,5\sigma_{ff,He}} (\rho_i(z) - \rho_i^b) dz \right) \quad (105)$$

Die hergeleitete Gleichung unterscheidet sich nur in den Integrationsgrenzen minimal von Gl. (99). Die Differenz beider Gleichungen  $|\Gamma_i - \Gamma_i^*|$  beträgt:

$$|\Gamma_i - \Gamma_i^*| = V_p \cdot \rho_i^b \cdot \frac{\sigma_{ff,He}}{H} \quad (106)$$

Damit zeigt sich, dass die Differenzierung zwischen beiden Symbolen bei der Exzessadsorption erst im Bereich sehr kleiner Poren sowie hoher Bulkdichten wichtig wird, denn es gilt:

$$\lim_{H \rightarrow 0} |\Gamma_i - \Gamma_i^*| = \infty \quad (107)$$

$$\lim_{\rho_i^b \rightarrow \infty} |\Gamma_i - \Gamma_i^*| = \infty$$

Zerlegung des Integrals in Gl. (105) ergibt:

$$\Gamma_i = V_p \left( \frac{1}{H} \int_0^H \rho_i(z) dz - \rho_i^b \frac{H - \sigma_{ff,He}}{H} \right) \quad (108)$$

### 3.3.2 Porenoberfläche und Porenvolumen

Adsorption kann an zweidimensionalen Oberflächen genauso wie in dreidimensionalen Poren stattfinden. Während bei der Adsorption an zweidimensionalen Oberflächen lediglich die spezifische Oberfläche für die adsorbierte Menge entscheidend ist, ist für eine dreidimensionale Pore neben der Oberfläche auch das Volumen von zentraler Bedeutung. So kann es bspw. zum Ausschluss großer Moleküle in sehr kleinen Poren kommen. In etwas größeren Poren wiederum kann sich die Wirkung der Adsorption sehr verstärken, wenn sich die anziehenden Bereiche der Wechselwirkungspotentiale beider Wände überlagern. Unter der Annahme, dass das poröse Material aus Poren mit verschiedenen

### 3 Theorie

Durchmessern  $H_j$  besteht, kann das Porenvolumen unterschiedlich auf die Porenspezies  $j$  mit dem Durchmesser  $H_j$  verteilt sein. Die Porengrößenverteilung  $w(H)$  ist dann eine kontinuierliche Funktion, die jedem infinitesimal kleinen Bereich des Porendurchmessers  $dH$  ein Porenvolumen  $dV$  zuordnet. Diese Verteilung ist für ein poröses Adsorbens nicht ad hoc durch eine feste mathematische Struktur bestimmt, weswegen eine multimodale Gauß-Verteilung angenommen werden kann. Je komplexer die Porenstruktur, desto mehr Moden  $n_m$  können zur Beschreibung herangezogen werden:

$$w(H) = \sum_{n=1}^{n_n} \frac{V_{p,n}}{s_n \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{H - \mu_n}{s_n}\right)^2\right) \quad (109)$$

Hier ist  $V_{p,n}$  das Porenvolumen,  $s_n$  die Standardabweichung und  $\mu_n$  der Erwartungswert der Mode  $n$ . Damit ergibt sich das gesamte Porenvolumen  $V_p$  zu:

$$V_p = \int_{H_{min}}^{H_{max}} w(H) dH \quad (110)$$

Im Fall von Schlitzporen ergibt sich damit direkt die gesamte Porenoberfläche  $a_p$  zu:

$$a_p = 2 \int_{H_{min}}^{H_{max}} \left(\frac{w(H)}{H}\right) dH \quad (111)$$

Ist nun für jede Porengröße  $H$  das lokale Dichteprofil  $\rho_i(z)$  bekannt (z.B. aus der DFT), so kann mithilfe der Porengrößenverteilung direkt die adsorbierte Menge  $n_{ads,i}$  bestimmt werden:

$$n_i^{ads}(T, p, x_i^b) = \int_{H_{min}}^{H_{max}} w(H) \bar{\rho}_i(T, p, x_i^b, H) dH \quad (112)$$

Hierin beschreibt  $\bar{\rho}_i$  die mittlere Dichte der Komponente  $i$  in der Pore die vom Zustand des Bulks bei  $T, p, x_i^b$  sowie dem Porendurchmesser  $H$  abhängt. Sie ergibt sich für eine Schlitzpore zu:

$$\bar{\rho}_i = \frac{1}{H} \int_0^H \rho_i(z) dz \quad (113)$$

Darüber hinaus ergibt sich die Exzessadsorption  $\Gamma_i$  zu:

$$\Gamma_i(T, p, x_i^b) = \int_{H_{min}}^{H_{max}} w(H) \left( \bar{\rho}_i(T, p, x_i^b, H) - \frac{H - \sigma_{ff,He}}{H} \rho_i^b \right) dH \quad (114)$$

Hierin kann die mittlere Exzessdichte definiert werden als:

$$\bar{\rho}_i^E = \bar{\rho}_i - \frac{H - \sigma_{ff,He}}{H} \rho_i^b \quad (115)$$

Im Fall von nur einer einzigen Porengröße vereinfacht sich die Porengrößenverteilung zu einem Dirac-Peak und damit zu Gl. (105). Die flächenbezogene Adsorption  $\bar{\Gamma}_1$  kann dann bestimmt werden mit:

$$\bar{\Gamma}_1(T, p, x_i^b) \equiv \frac{\Gamma_i(T, p, x_i^b)}{a_p} = 2H\bar{\rho}_i^E \quad (116)$$

Theoretisch motivierte thermodynamische Modelle wie die DFT liefern Dichteverläufe in verschiedenen großen Poren in Abhängigkeit des Zustands des Bulkfluids. Unter der Annahme einer Geometrie der Pore lässt sich die PGV direkt an Messwerte der Exzessadsorption anpassen und damit direkt eine Aussage über das Porenvolumen treffen.

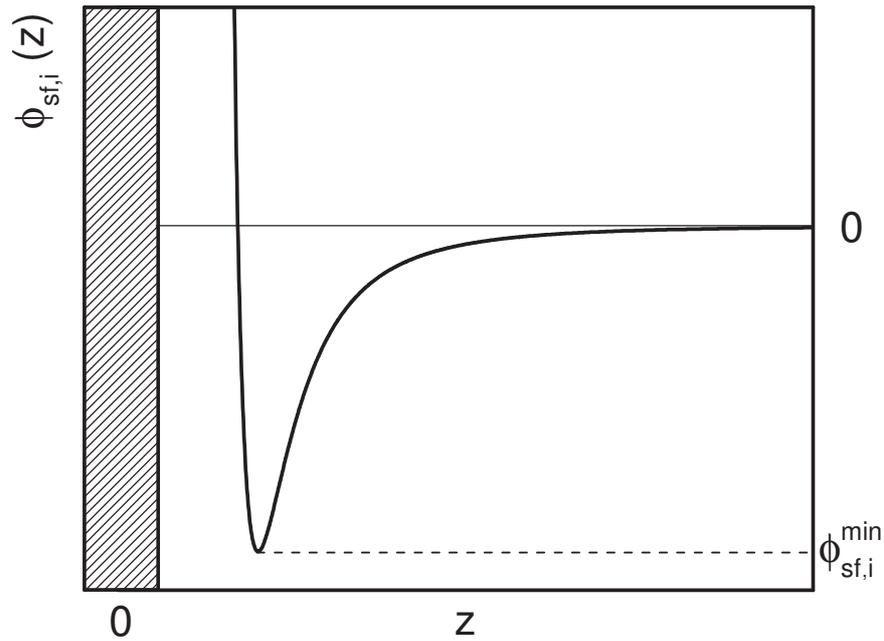
### 3.3.3 Fest-Fluid-Wechselwirkung

Für die Beschreibung der Fest-Fluid-Wechselwirkung  $\phi_{sf,i}$  von einer festen Wand mit der fluiden Komponente  $i$  kommen verschiedene Potentiale in Frage. Ein geeignetes Potential für ein kohlenstoffhaltiges Adsorbens ist das Steele 10-4-3-Potential [74]. Dieses wird unter Annahme eines 12-6-Lennard-Jones Potentials zwischen jedem Fluidmolekül mit jedem Feststoffmolekül hergeleitet, wobei der Festkörper in mehreren Moleküllagen mit dem Schichtabstand  $\Delta$  aufgebaut ist. Dies führt zu folgendem Ausdruck für  $\phi_{sf,i}$  [74]:

$$\phi_{sf,i}(z) = 2\pi\varepsilon_{sf,i}\rho_s\sigma_{sf,i}^2\Delta \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma_{sf,i}}{z} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma_{sf,i}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{sf,i}^4}{3\Delta(z + 0,61\Delta)^3} \right] \quad (117)$$

Hierbei beschreibt  $\varepsilon_{sf,i}$  die Wechselwirkungsenergie und  $\sigma_{sf,i}$  den Wechselwirkungsabstand zwischen Fluid  $i$  und Festkörper,  $\rho_s$  entspricht der Festkörperdichte. Der Verlauf des Potentials ist schematisch in Abb. 5 dargestellt.

### 3 Theorie



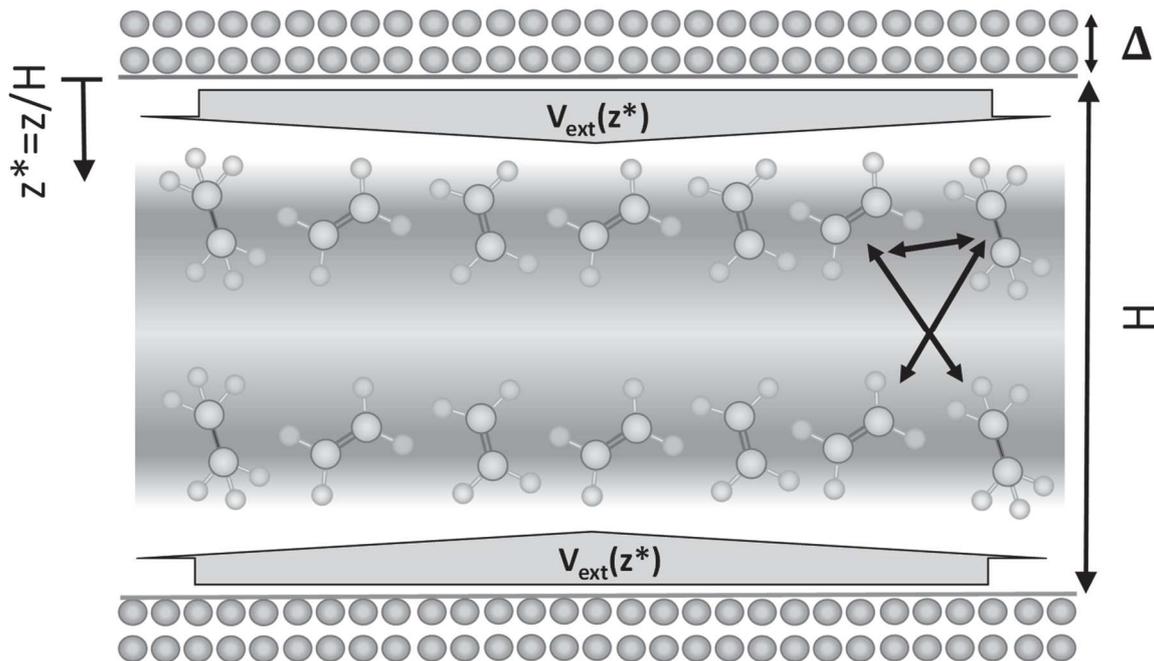
**Abb. 5:** Verlauf des Steele-Potentials  $\phi_{sf,i}$  von einer Festkörperwand ( $z = 0$ , schraffierter Balken) über der Ortskoordinate  $z$ .

Direkt an der Wand ( $z = 0$ ) herrscht totale Abstoßung der Moleküle, weswegen das Potential hier gegen unendlich divergiert. Mit steigendem  $z$  verringert sich das Potential bis sein Tiefpunkt bei  $\phi_{sf,i}^{\min}$  erreicht wird. Hier heben sich anziehende und abstoßende Kräfte auf. In weiterer Entfernung nehmen nun die anziehenden Kräfte ab, bis bei einem unendlichen Wert von  $z$  das Potential vom Festkörper auf das Fluid vernachlässigbar wird.

Im Fall von Schlitzporen überlagern sich die Potentiale zweier gegenüberliegender Wände, die um den Porendurchmesser  $H$  voneinander entfernt sind. Das resultierende Potential  $V_{ext,i}$  ergibt sich zu:

$$V_{ext,i}(z) = \phi_{sf,i}(z) + \phi_{sf,i}(H - z) \quad (118)$$

Diese Überlagerung ist schematisch in (Abb. 6) dargestellt.



**Abb. 6:** Adsorption in einer Schlitzpore, das externe Solid-Fluid-Potential  $V_{ext}$  wirkt von beiden Wandseiten auf die Fluidmoleküle in der Pore (breite Pfeile), während diese untereinander wechselwirken (Doppelpfeile), die Höhe der Fluid-Dichte korreliert mit der Dunkelheit des Hintergrundes, es sei  $z^* \equiv z/H$  die dimensionslose Ortskoordinate und  $\Delta$  der Schichtabstand der Feststoffmoleküle.

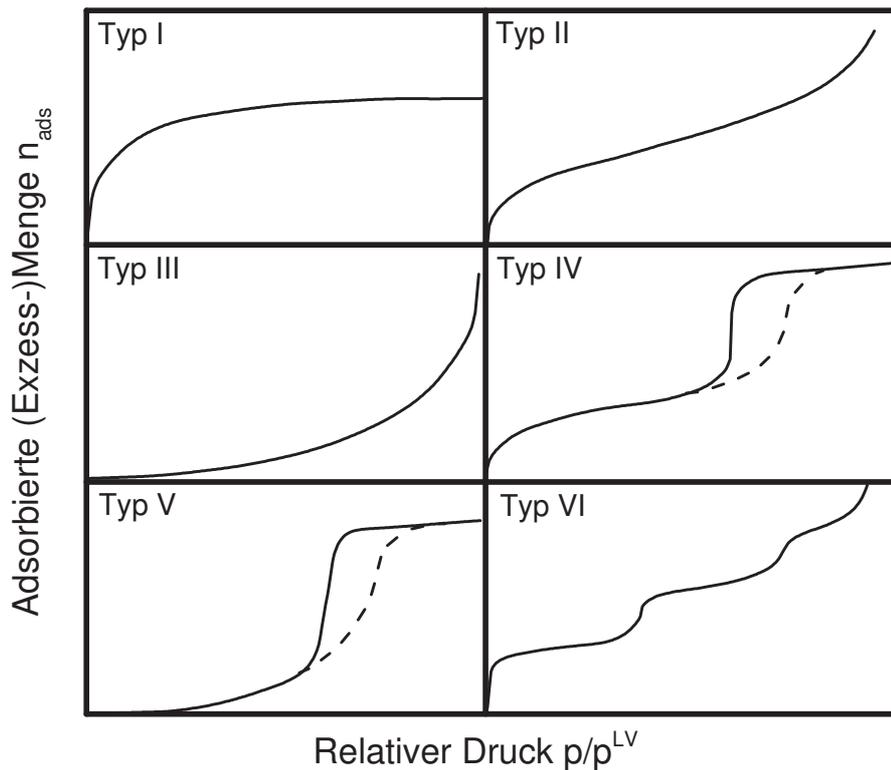
Der symmetrische Aufbau der Pore in  $z$ -Richtung sorgt für ein symmetrisches Dichteprofil (hervorgehoben durch den Helligkeitsgradienten in Abb. 6) mit  $z^* = 0,5$  als Symmetrieachse. Das externe Potential wird überlagert mit den Fluidwechselwirkungen, die über Doppelpfeile dargestellt sind.

### 3.3.4 Adsorptionsisotherme

Die Reinstoffadsorption wird nach der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) in sechs verschiedene Typen unterteilt [153].

Hierbei wird nicht zwischen porösen Medien und glatten Oberflächen unterschieden. Dargestellt werden sie in einem Diagramm, in dem die adsorbierte (Exzess-)Menge  $n_{ads}$  über dem relativen Druck  $p/p^{LV}$  aufgetragen wird (Abb. 7). Die Typ I-Isotherme zeichnet sich durch einen konkaven Verlauf zur  $p/p^{LV}$ -Achse in Abb. 7 aus. Für  $p/p^{LV} \rightarrow \infty$  wird damit ein konstanter Wert  $n_{ads}^{max}$  erreicht.

### 3 Theorie



**Abb. 7:** Adsorptionsisothermen nach IUPAC-Definition [153], durchgezogene Linien Desorptionslinien, gestrichelte Linien Adsorptionslinien, bei Typ I, II, III und VI fallen beide Kurven zusammen.

Dies wird bei mikroporösen Festkörpern (Porendurchmesser kleiner 20 Å) erreicht, wenn die adsorbierte Menge z.B. durch das verfügbare Porenvolumen, aber nicht die Porenoberfläche, beschränkt wird. Es bilden sich also nur wenige adsorbierte Schichten aus. Adsorption vom Typ II (Abb. 7) wird an nicht-porösen oder makroporösen Festkörpern beobachtet. Typ III-Adsorption (Abb. 7) kommt seltener vor. Hierbei ist die Adsorption konvex zur  $p/p^{LV}$ -Achse. Sie kann vorliegen, wenn die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung stark ist, während die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung eher schwach ist. Zugehörig zur Adsorptionsisotherme vom Typ II ist die Adsorptionsisotherme vom Typ IV (Abb. 7). Der Adsorptions-Mechanismus ist der Gleiche allerdings ist nun die Möglichkeit der Porenkondensation, also ein Phasenübergang des Adsorbats, am Festkörper möglich. Auf die gleiche Weise ist die Isotherme vom Typ V mit dem Typ III verbunden (Abb. 7). Durch die einsetzende Porenkondensation ist das Auftreten einer Hysterese möglich, also eine Differenz zwischen Adsorptions- und Desorptionskurve. Die Typ VI-Isotherme (Abb. 7) entsteht bei stufenweiser Multischichten-Adsorption an nicht-porösen Oberflächen [153].

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Parameter

#### 4.1.1 Fluid

Für die Berechnung der Dichteprofile im Rahmen der DFT müssen die Fluideigenschaften beschrieben werden. Hierfür kommt die PC-SAFT-EOS zum Einsatz [15]. Die verwendeten Reinstoff-Parameter, sowie die berechneten kritischen Temperaturen  $T_i^C$ , sind in Tab. 2 aufgeführt:

	$m_i$ [-]	$\sigma_{ff,i}$ [Å]	$\frac{\varepsilon_{ff,i}}{k_B}$ [K]	Quelle	$T_i^C$ [K]
<b>Argon</b>	0,9285	3,4784	122,23	[15]	151,0
<b>Ethylen</b>	1,5930	3,4450	176,47	[15]	283,6
<b>Methan</b>	1,0000	3,7039	150,03	[15]	191,4
<b>Ethan</b>	1,6069	3,5206	191,42	[15]	309,0
<b>n-Pentan</b>	2,6896	3,7729	231,20	[15]	479,3
<b>n-Hexan</b>	3,0576	3,7983	236,77	[15]	519,3
<b>Kohlendioxid</b>	2,0729	2,7852	169,21	[15]	310,3
<b>Stickstoff</b>	1,2053	3,3130	90,96	[15]	126,9
<b>Sauerstoff</b>	1,1457	3,1711	113,98	[59]	155,1
<b>Helium</b>	0,1853	3,5800	32,48	[60]	5,3

Tab. 2: In der Arbeit verwendete PC-SAFT-Parameter, sowie die daraus berechneten kritischen Temperaturen.

Die binären Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  wurden für alle in dieser Arbeit untersuchten Multikomponentenmischungen auf null gesetzt.

#### 4.1.2 Festkörper

Darüber hinaus wurden einige Parameter aus dem Steele-Potential (Gl. (117)) konstant gesetzt und konnten aus der Literatur [74,139] übertragen werden. Diese finden sich in Tab. 3.

	$\sigma_{ss}$ [Å]	$\Delta$ [Å]	$\rho_s$ [1/Å <sup>3</sup> ]
<b>(Aktiv-)Kohle</b>	3,4	3,35	0,114
<b>Quelle</b>	[139]	[74]	[74]

Tab. 3: Festgelegte Parameter für (Aktiv-)Kohle.

## 4 Ergebnisse

Der Flüssig-Fest-Wechselwirkungsabstand im Steele-Potential  $\sigma_{sf,i}$  soll arithmetisch gemittelt werden:

$$\sigma_{sf,i} = \frac{1}{2}(\sigma_{ss} + \sigma_{ff,i}) \quad (119)$$

Es lässt sich festhalten, dass der Wechselwirkungsparameter  $\varepsilon_{sf,i}$  genauso in das Steele-Potential (Gl. (117)) eingeht wie die Feststoffdichte  $\rho_s$  und damit beide Parameter nicht unabhängig voneinander angepasst werden könnten. Der Schichtabstand in Graphit ist ebenso festgelegt, er wird in erster Näherung auch für Aktivkohle beibehalten. Die Konstanthaltung des Fest-Fest-Wechselwirkungsabstandes und mit Gl. (119) auch des Fest-Flüssig-Wechselwirkungsabstandes ist eine Einschränkung für die Anpassung der Parameter. Modellrechnungen haben gezeigt, dass die Parameter  $\varepsilon_{sf,i}$  und  $\sigma_{sf,i}$  stark korrelieren und die Änderung des einen bei gleichzeitiger Anpassung des anderen in den Adsorptionsisothermen sehr ähnliche Ergebnisse hervorbringt.

Eine Parameteranpassung ist im Rahmen dieser Arbeit für die Beschreibung der Adsorption an nicht-porösen Medien (graphitierte Kohle) sowie an porösen Medien (Aktivkohle) erforderlich gewesen. Typischerweise werden experimentelle Adsorptionsgleichgewichte in Form von Adsorptionsisothermen  $\Gamma_i$  über  $p$  gemessen, weswegen diese Zuordnung für eine Parameteranpassung genutzt werden kann. In dieser Arbeit wurden stets nur Reinstoffisothermen für die Anpassung berücksichtigt. Als Zielfunktion wurde der betragsmäßige Mittelwert der relativen Fehler (RF)  $\overline{RF}$  genommen:

$$\overline{RF} = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{k=1}^{n_{exp}} \left| \frac{\Gamma_{exp}^k - \Gamma^{DFT}(T_{exp}^k, p_{exp}^k)}{\Gamma_{exp}^k} \right| \quad (120)$$

Eine Übersicht über alle für die Berechnung benötigten Parameter der Adsorption findet sich in Tab. 4.

<b>Anpassbare Parameter</b>	<b>VARIANTE A</b>	<b>VARIANTE B</b>	
	<i>Diskreter Porendurchmesser</i>	<i>Glatte Wände</i>	<i>Porengrößen- verteilung</i>
<b>LDFT</b>	$\varepsilon_{sf,i}, a_p, H$	$\varepsilon_{sf,i}, a_p$	$V_{p,n}, \mu_n, S_n^*$
<b>MLDFT</b>	$\varepsilon_{sf,i}, a_p, H$	$\varepsilon_{sf,i}, a_p, \kappa_{ij}^*$	$V_{p,n}, \mu_n, S_n$
<b>Festgesetzte Parameter</b>	$\sigma_{ss}, \rho_s, \Delta$		

**Tab. 4:** Methoden der Parameteranpassung für die Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte mithilfe der DFT.

\*Diese Möglichkeit der Anpassung wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt

#### 4.1.2.1 Diskreter Porendurchmesser

Im Fall einer einzigen Porenspezies soll von einem mittleren Porendurchmesser und einer mittleren Porenenergie ausgegangen werden. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn ein Adsorbens vorliegt, welches sehr wenig porös und heterogen bzgl. der Wechselwirkungsenergie ist, bzw. für Adsorptionsvorgänge in denen die Geometrie der Pore nicht so entscheidend für die Adsorption ist. Dies kann z.B. für überkritische Adsorption angenommen werden, wenn von keiner Porenkondensation auszugehen ist. Aufgrund ihrer Einfachheit ist diese Form der Anpassung mit einer diskreten Porengröße für alle porösen Adsorbentia durchgeführt worden. Bei der Anpassung der Parameter der LDFT  $\varepsilon_{sf,i}, a_p, H$  (Tab. 4) ist pro untersuchtem Molekül eine Reinstoffisotherme berücksichtigt worden. Für die MLDFT wurden die Parameter  $\varepsilon_{sf,i}, a_p, H$  (Tab. 4) auf die gleiche Art wie bei der LDFT neu angepasst. Der für die Berechnung der Dichteprofile zusätzlich benötigte Parameter  $\kappa_{ij}^*$  wurde aus der Anpassung der MLDFT an glatte Wände übertragen. Als Optimierungsverfahren wird die Direkte Suche [65] eingesetzt.

#### 4.1.2.2 Glatte Wände

Bei der Adsorption an glatten Wänden ist lediglich die Oberfläche der Wand für die Adsorption entscheidend, da keine Poren vorliegen.

## 4 Ergebnisse

Dies kann mit der Adsorption in einer Schlitzpore simuliert werden, indem beide Wände des Schlitzes so weit voneinander entfernt werden, dass keines der Moleküle in der Schlitzpore das Potential von beiden Wänden gleichzeitig erfährt. Der Fall einer glatten Wand wurde in dieser Arbeit mit einer Schlitzpore eines Durchmessers von 200 Å realisiert. Dadurch wird gleichzeitig die Adsorption an zwei Wänden untersucht, was in der adsorbierten Menge, bezogen auf die gesamte Oberfläche, berücksichtigt werden muss.

Mit Gl. (105) und Gl. (117) folgen für die LDFT zwei anpassbare Parameter  $\varepsilon_{sf,i}$  aus dem Flüssig-Fest-Potential und die Porenoberfläche  $a_p$  (Tab. 4). Für die MLDFT wurden die Parameter  $\varepsilon_{sf,i}$  und  $a_p$  gegenüber der LDFT neu angepasst und zusätzlich der Gradientenparameter  $\kappa_{ij}^*$  (Tab. 4) mitangepasst.

Diese Anpassungsmethode der glatten Wände wurde für die Adsorption an graphitierter Kohle durchgeführt.

Die Parameteranpassung erfolgte mit einem Algorithmus der Direkten Suche [65].

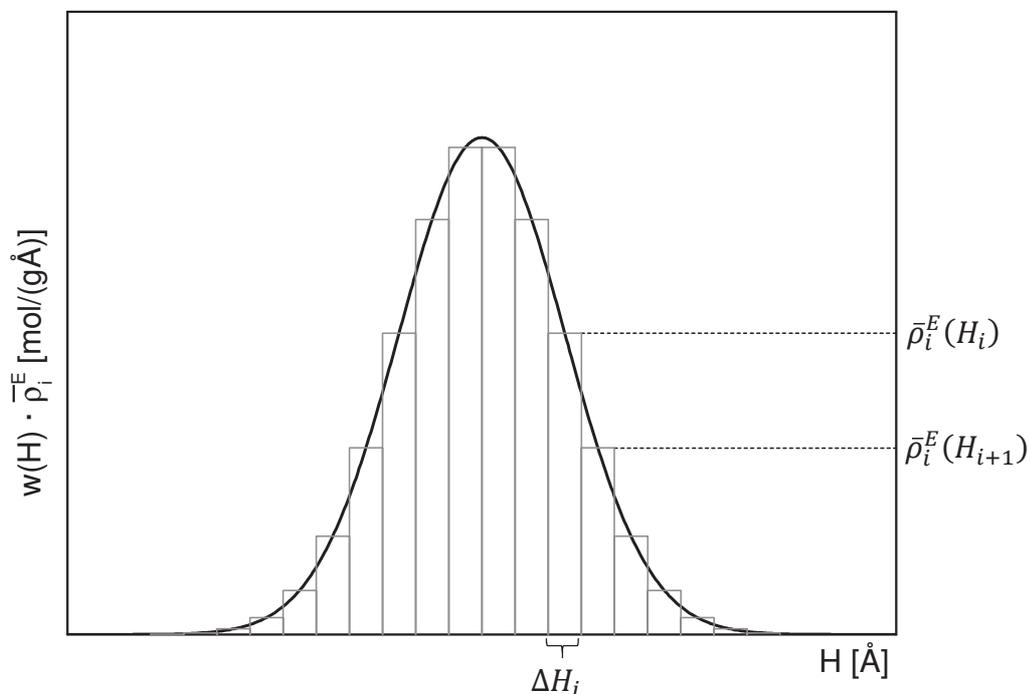
### 4.1.2.3 Porengrößenverteilung

Im Fall einer Porengrößenverteilung ist die Anzahl der Parameter theoretisch unbeschränkt (Tab. 4), da die Anzahl der Moden,  $n$ , einer angenommen multimodalen Gaußverteilung nicht ad hoc festliegt. Nichtsdestotrotz reichen oft wenige Moden aus, um die Adsorptionsisotherme quantitativ gut wiederzugeben. Im Rahmen dieser Arbeit sind dies zwei Moden. Jede Mode benötigt jeweils drei anpassbare Parameter.

Eine Parameteranpassung, die sowohl den energetischen Parameter  $\varepsilon_{sf,i}$  als auch die geometrischen Parameter der PGV beinhaltet, kann zu Konvergenzproblemen bei der Parameteranpassung führen [139]. Shen et al. [139] lösten dieses Problem, indem sie für ein poröses Material zuerst die Parameteranpassung der NLDFT unter Annahme eines mittleren Porendurchmessers durchführten. Der hieraus gewonnene Energieparameter  $\varepsilon_{sf,i}$  wurde fixiert und anschließend der mittlere Porendurchmesser und das mittlere Porenvolumen durch eine PGV ersetzt und neu angepasst. Dieses Verfahren erscheint sinnvoll, solange die PGV nur einen charakteristischen Peak besitzt. In jedem anderen Fall ist die Annahme einer mittleren Porengröße nicht gerechtfertigt.

Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ein anderer Weg gegangen. Die Adsorption im Rahmen der LDFT wurde nur mithilfe eines mittleren Porendurchmessers untersucht

(Kapitel 4.1.2.1). Für die MLDFT an poröser Aktivkohle soll dann die Adsorption an glatten Wänden (Kapitel 4.1.2.2) die Grundlage für die Bestimmung des Energie- und Gradientenparameters liefern. Anschließend kann die PGV eines porösen Festkörpers mit den übertragenen Parametern an die Messwerte angepasst werden, ohne dass Energie- und Geometrieparameter gleichzeitig mitangepasst werden müssen. Dabei sollte vorausgesetzt sein, dass die glatte Wand chemisch genauso oder sehr ähnlich wie der poröse Festkörper aufgebaut ist. Diese Form der Anpassung konnte in dieser Arbeit für die Aktivkohle BPL genutzt werden. Für die Anpassung der PGV wird der Porendurchmesser in  $0,1 \text{ \AA}$ -Schritten ausgehend von einem minimalen Porendurchmesser von  $5,5 \text{ \AA}$  gerastert. Es werden 500 Rasterpunkte und damit 500 verschiedene Porendurchmesser untersucht. Damit beträgt der maximale Porendurchmesser  $55,4 \text{ \AA}$ . Dieser ist bereits so groß, dass die Fluid-Fest-Potentiale beider Wände kaum überlappen und somit der Grenzfall einer glatten Wand nahezu erreicht ist. Für jeden Rasterpunkt des Porendurchmessers  $H_i$  muss bei gegebenem thermodynamischem Zustand des Bulks  $(T, p, x_i^b)$  das Dichteprofil erneut ausgerechnet werden, um gemäß Gl. (114) den adsorbierten Exzess zu berechnen. Die Diskretisierung des Integrals erfolgt gemäß Abb. 8.



**Abb. 8:** Schematisches Diskretisierungsschema für das Integral aus Gl. (114) und (115) zur Bestimmung der adsorbierten Exzessmenge.

## 4 Ergebnisse

Die Fläche unterhalb des Graphen im  $w(H) \cdot \bar{\rho}_i^E$ - $H$ -Diagramm wird in Rechtecke gleicher Breite  $\Delta H_i$  unterteilt, die Höhe der Rechtecke entspricht dem Funktionswert  $w\bar{\rho}_i^E$  in der Mitte des Diskretisierungs-Intervalls. Für die Porengrößenverteilung  $w(H)$  muss eine Anzahl von Moden angenommen werden und pro Mode müssen Startwerte für die jeweils drei Parameter gefunden werden. Die Startwerte der Moden-Parameter sind schwer einzugrenzen, da die Form der PGV nicht im Voraus bekannt ist. Dementsprechend sollten die Startwerte in gewissen Grenzen mehrfach zufällig vorgegeben werden und anschließend der mittlere relative Fehler  $\overline{RF}$  der Exzessadsorption minimiert werden. Es soll davon ausgegangen werden, dass der Startwert des Porenvolumens  $V_{p,i}$  im Intervall  $[0; 2 \text{ cm}^3/\text{g}]$  liegt, der Mittelwert der Verteilung  $\mu_i$  sollte innerhalb der Diskretisierung des Porendurchmesser-Intervalls liegen, weswegen das Startwert-Intervall auf  $[0; 55,4 \text{ \AA}]$  gesetzt wird. Die Standardabweichung  $s_i$  kann innerhalb des vorgegebenen Intervalls demnach nur maximal halb so groß sein, wie das Startintervall für den Mittelwert, weswegen das Intervall mit  $[0; 27,7 \text{ \AA}]$  festgelegt wird. Es können je nach Startwert-Vorgabe für die Anpassung mehrere lokale Minima der Moden-Parameter gefunden werden. In diesem Fall muss das globale Optimum (entspricht dem kleinsten Wert des relativen Fehlers) ausgewählt werden. Als Optimierungsverfahren wurde ein Verfahren nach Powell [66,67] und Han [68] benutzt. Hierin können lineare Nebenbedingungen berücksichtigt werden.

### 4.2 Bulkphasen

#### 4.2.1 Numerik

Berechnungen von Adsorptionsgleichgewichten mithilfe der DFT werden durchgeführt, indem im Rahmen des großkanonischen Ensembles die chemischen Potentiale der Bulkphasen vorgegeben und mit dem externen Potential überlagert werden. Allerdings lassen sich chemische Potentiale nicht direkt messen. Zumeist werden Adsorptionsgleichgewichte für Mehrkomponentenmischungen vermessen, während  $T$ ,  $p$  sowie  $x_i^b$  vorgegeben werden. Diese Werte können in Gl. (42) eingesetzt werden, um damit die Bulkdichte  $\rho^b$  unter Zuhilfenahme der EOS numerisch zu berechnen. Hierfür wurde in der vorliegenden Arbeit das Powell-Verfahren [64] eingesetzt. Ein Bestandteil des Powell-Verfahrens [64] ist die Variation der Richtungsvektoren in

jedem Iterationsschritt. Dies ist für ein eindimensionales Gleichungssystem nicht erforderlich.

Startwerte für Dampf-Dichten können aus dem Idealgasgesetz, für Reinstoff-Flüssigdichten bspw. aus Gl. (24) gewonnen werden, indem  $\eta$  bzw.  $\xi_3$  auf 1/2 gesetzt wird. Alternativ können die Startwerte der flüssigen Reinstoffdichten aus *NIST REFPROP version 7* gewonnen werden und dann der Startwert der Gemischdichte unter Annahme einer idealen Mischung errechnet werden.

Darüber wurden in dieser Arbeit Phasengleichgewichte des Bulks berechnet. Diese werden direkt aus den Gleichgewichtsbedingungen, inklusive Summenbeziehung der Molenbrüche, iteriert:

$$\begin{aligned}\mu_i^V(T, \rho^V, x_i^V) &= \mu_i^L(T, \rho^L, x_i^L), \quad i \in \{1, \dots, n_c\} \\ p^V(T, \rho^V, x_i^V) &= p^L(T, \rho^L, x_i^L) \\ \sum_{i=1}^{n_c} x_i^V &= 1, \quad \sum_{i=1}^{n_c} x_i^L = 1\end{aligned}\tag{121}$$

Das macht  $(2n_c + 3)$  Variablen und  $(n_c + 3)$  Gleichungen. Aus diesem Grund müssen  $n_c$  Variablen vorgegeben werden. Hierfür dienen  $T$  und  $x_i^L$  mit  $i \in \{1, \dots, n_c - 1\}$ . Startwerte für den reinen Stoff wurden aus *NIST REFPROP version 7* gewonnen. Multikomponentenmischungen können immer beginnend vom unterkritischen Randsystem mit einer Komponente weniger gerechnet werden. Für ein binäres VLE kann der Molenbruch der flüssigen Phase  $x_k^L$  der unterkritischer Komponente  $k$  knapp unter 1 gesetzt werden. Die Startwerte der Dichte beider Phasen folgen aus dem unterkritischen Reinstoff-VLE dieser Komponente. Für die Dampfphase sollte, wenn die Komponente der Leichtsieder ist, ein Molenbruch  $x_k^V$  zwischen  $x_k^L$  und 1 gewählt werden. Die Iteration erfolgt mit dem Powell-Algorithmus [64].

#### 4.2.2 Gleichgewichte

Für die erfolgreiche Beschreibung der (Misch-)Adsorption mittels DFT ist eine hohe Genauigkeit der Bulkphasen-EOS für die untersuchten Fluide erforderlich [58]. Dies fängt bereits bei der Reinstoffadsorption an. In [15] sind die Abweichungen für alle untersuchten Adsorbatmoleküle mit Ausnahme von Sauerstoff im Reinstoffdampfdruck und dem Flüssigvolumen für die PC-SAFT-EOS gegenüber experimentellen Daten gegeben. Für Sauerstoff lagen keine Abweichungen zu den Sättigungsgrößen in [59]

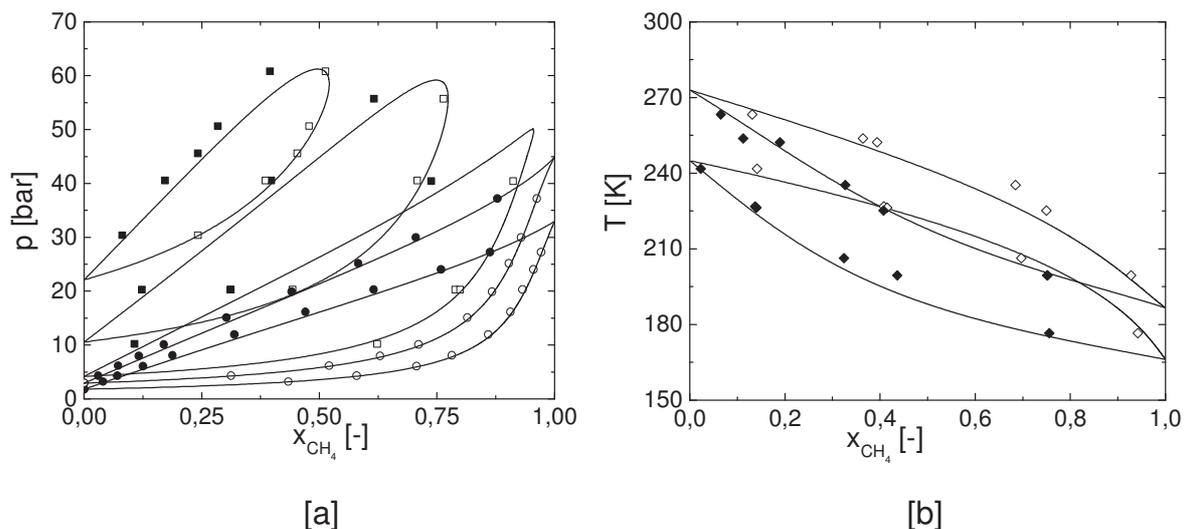
## 4 Ergebnisse

vor. Die Größen wurden deshalb mit *NIST REFPROP version 7* im Intervall 54,36 K – 154,56 K in Intervallen von 0,2 K verglichen.

Die Abweichungen aller untersuchten Moleküle sind gering, allerdings nicht vernachlässigbar. Besonders gute Ergebnisse zeigen sich für Argon, Methan, Ethan und n-Hexan, hier beträgt die Abweichung in beiden Sättigungsgrößen weniger als 1 %. Etwas höher sind die Abweichungen für n-Pentan, Stickstoff und Sauerstoff, hier beträgt die Abweichung in beiden Sättigungsgrößen weniger als 2 %. Die höchsten Abweichungen zeigen Kohlendioxid und Ethylen, diese betragen in mindestens einer der beiden Sättigungsgrößen 2 %. Es ist zu erwarten, dass die Abweichungen in den reinen Bulkeigenschaften die Genauigkeit der Reinstoffadsorption beschränken.

Für die Genauigkeit der Berechnung der Mischadsorption ist dementsprechend vor allem die Abweichung in den fluiden Bulkeigenschaften der Mischung maßgeblich.

Diese sollen im Folgenden für die binären Systeme Methan-Ethylen, Methan-Ethan und Ethylen-Ethan veranschaulicht werden. Die Ergebnisse des Systems Methan-Ethylen finden sich in Abb. 9.



**Abb. 9:** VLE für das binäre System aus Methan und Ethylen

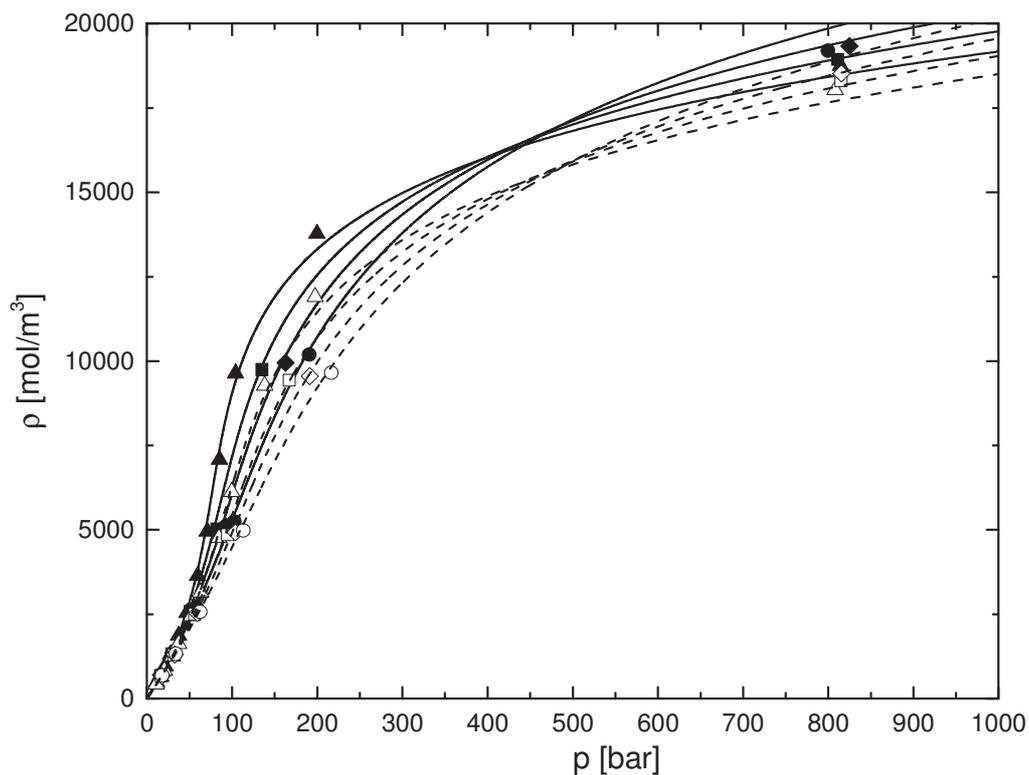
[a]  $p$ - $x_{CH_4}$ -Diagramm für die Temperaturen 180 K, 190 K, 198,15 K, 223,15 K und 248,15 K, experimentelle Daten als Symbole (ausgefüllt Flüssigphase, leer Dampfphase, Kreise [171], Quadrate [172]), Berechnung mit PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ) als Linien.

[b]  $T$ - $x_{CH_4}$ -Diagramm für die Drücke 20 atm und 40 atm, experimentelle Daten [173] als Symbole (ausgefüllt Flüssigphase, leer Dampfphase), Berechnung mit PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ) als Linie.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen PC-SAFT-EOS und experimentellen Daten [171,172,173] für das Phasengleichgewicht. Dies gilt sowohl für die isothermen (Abb. 9a) als auch die isobaren (Abb. 9b) Gleichgewichte. In dem

Temperaturbereich oberhalb der kritischen Temperatur von Methan (191,4 K) wird die Abweichung der PC-SAFT-EOS gegenüber den Messdaten [171,172,173] größer. Grund hierfür sind Ungenauigkeiten der EOS im Bereich der kritischen Temperatur.

Für die Berechnung von Adsorptionsisothermen ist neben den korrekten Gleichgewichtszusammensetzungen auch die korrekte Wiedergabe der Dichte sehr wichtig. Aus diesem Grund soll fortan die Dichte des binären Systems untersucht werden (Abb. 10).



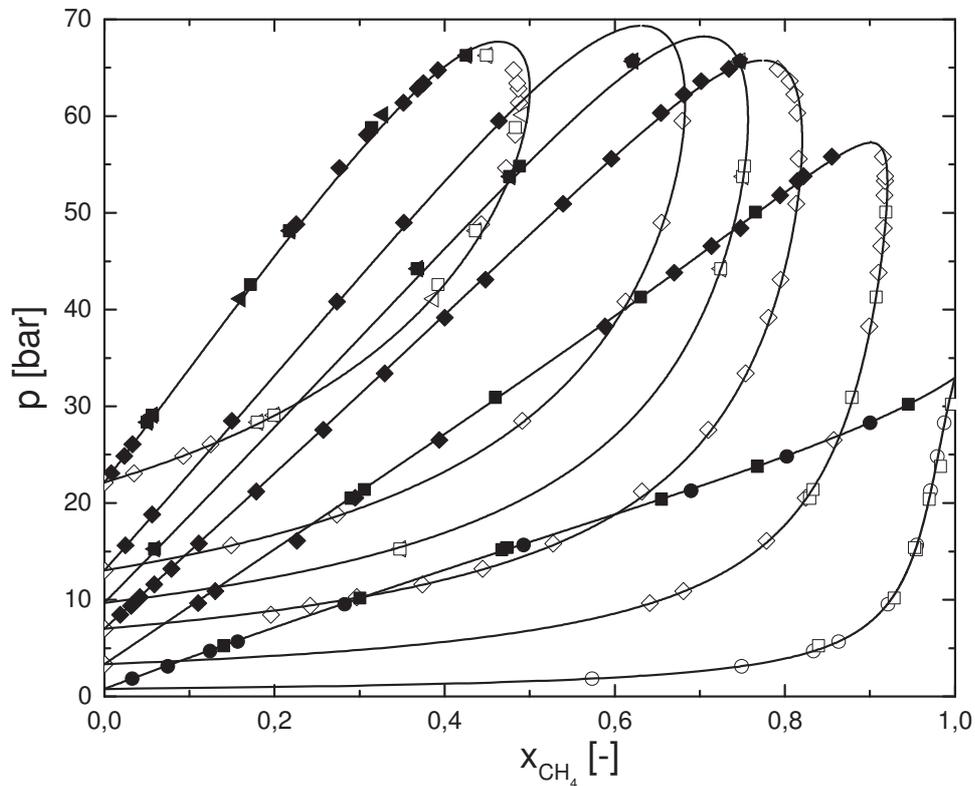
**Abb. 10:** Isothermen für die binäre Mischung aus Methan und Ethylen, Messdaten [174] als Symbole (Dreiecke  $x_{CH_4} = 0,184$ , Quadrate  $x_{CH_4} = 0,384$ , Rauten  $x_{CH_4} = 0,572$ , Kreise  $x_{CH_4} = 0,788$ , ausgefüllt  $T = 298,15 K$ , leer  $T = 323,15 K$ ), Berechnung mit PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ) als Linie (durchgezogen  $T = 298,15 K$ , gestrichelt  $T = 323,15 K$ ).

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Berechnungen aus der PC-SAFT-EOS und den gemessenen Dichten [174] bis zu einem Druck von 200 bar. Bei den höchsten gemessenen Drücken (ca. 800 bar) zeigen sich quantitative Abweichungen zwischen EOS und Experiment [174]. Der qualitative Effekt des Überkreuzens der Isothermen bei hohen Drücken, der im Experiment [174] sichtbar ist, wird von der EOS korrekt wiedergegeben.

## 4 Ergebnisse

Es zeigt sich damit insgesamt für das binäre System Methan-Ethylen eine gute Übereinstimmung der PC-SAFT-EOS mit dem Experiment [171,172,173,174].

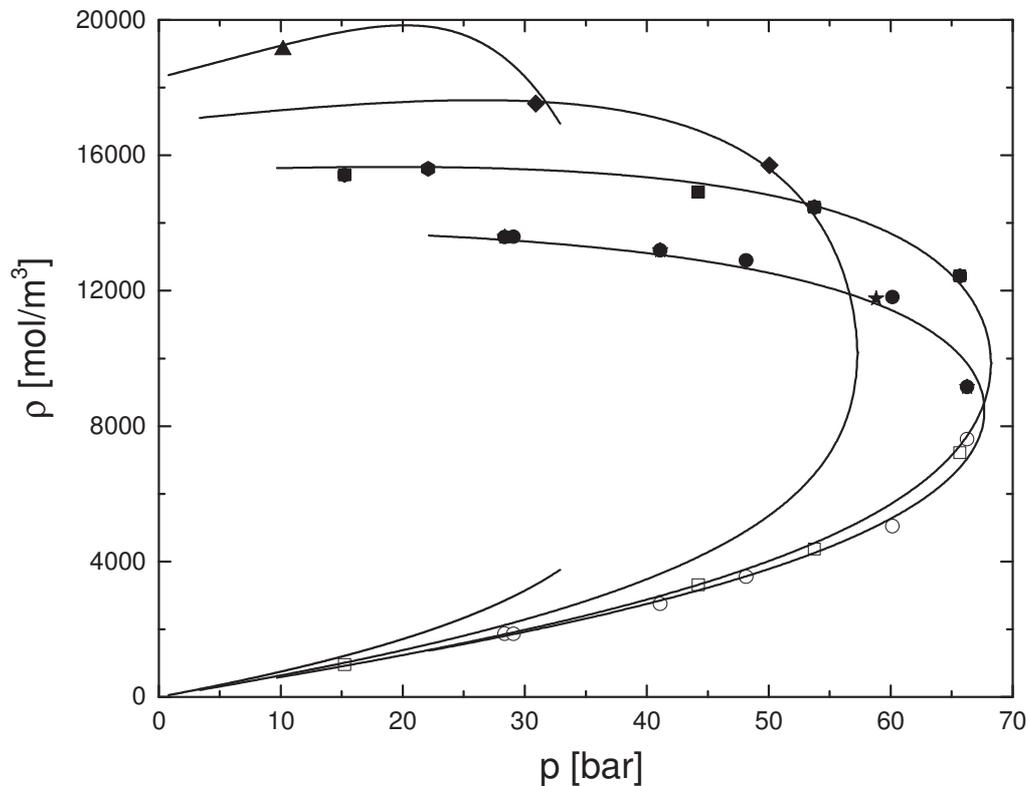
Es soll als Nächstes das binäre System von Methan und Ethan untersucht werden. Abb. 11 zeigt hierzu das isotherme VLE.



**Abb. 11:**  $p$ - $x_{CH_4}$ -Diagramm für das binäre VLE von Methan und Ethan für die Temperaturen 180 K, 210 K, 230 K, 240 K, 250 K und 270 K, experimentelle Daten als Symbole (ausgefüllt für Flüssigphase, leer für Dampfphase, Kreise [171], Quadrate [175], Rauten [176], Dreiecke [177], Berechnung mit PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ) als Linie.

Die Übereinstimmung zwischen PC-SAFT-EOS und Experiment [171,175,176,177] im  $p$ - $x_{CH_4}$ -Diagramm ist fast im gesamten Temperaturbereich hervorragend. Lediglich für die höchste Temperatur, in der Methan weit überkritisch und Ethan sehr nahe der kritischen Temperatur ist, treten Abweichungen auf.

Abb. 12 zeigt den Vergleich der Gleichgewichtsdichten zwischen der PC-SAFT-EOS und dem Experiment [175,177].

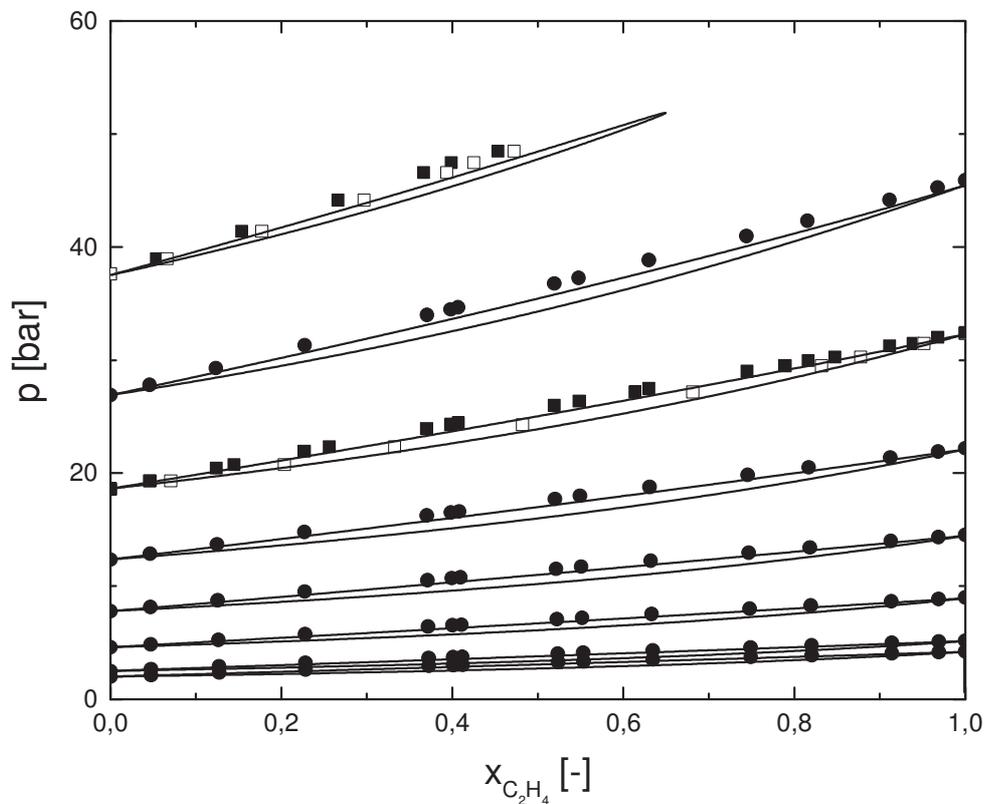


**Abb. 12:**  $\rho$ - $p$ -Diagramm für das binäre VLE aus Methan und Ethan, Symbole für experimentelle Daten (ausgefüllt für Flüssigphase, leer für Dampfphase, Dreiecke [175] bei 180 K, Rauten [175] bei 210 K, Sechsecke [175] bei 240 K, Quadrate [177] bei 240 K, Sterne [175] bei 270 K, Kreise [177] bei 270 K), Berechnung mit PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ) als Linie.

Genauso wie die Konzentrationen im Gleichgewicht zeigt sich auch für die Dichten eine hervorragende Übereinstimmung. Die Abweichungen für die höchste Temperatur erscheinen bezogen auf die Dichte (Abb. 12) kleiner als für die Konzentrationen (Abb. 11).

## 4 Ergebnisse

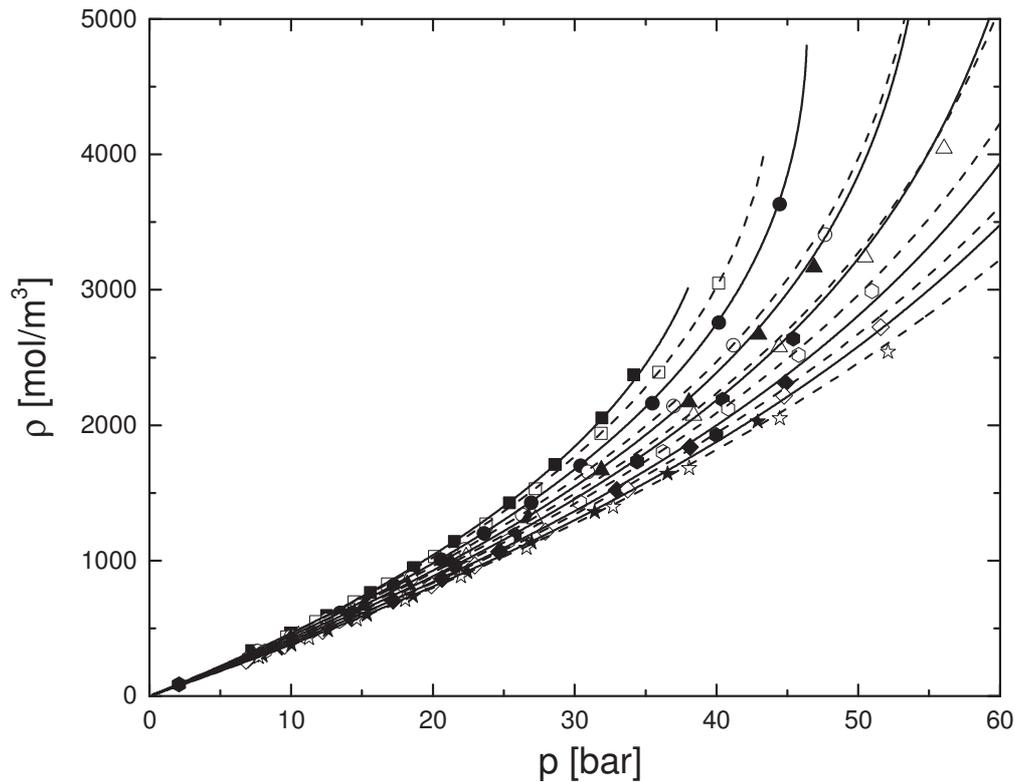
Als Letztes soll nun das binäre System Ethylen-Ethan untersucht werden. Abb. 13 zeigt das binäre VLE der beiden Komponenten in einem  $p-x_{C_2H_4}$ -Diagramm.



**Abb. 13:**  $p-x_{C_2H_4}$ -Diagramm für das binäre VLE von Ethylen und Ethan für die Temperaturen 198,15 K, 203,15 K, 218,15 K, 233,15 K, 248,15 K, 263,15 K, 278,15 K und 293,15 K, experimentelle Daten als Symbole (ausgefüllt für Flüssigphase, leer für Dampfphase, Quadrate [178], Kreise [179], Berechnung mit PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ) als Linie.

Die beiden Komponenten besitzen sehr ähnliche Dampfdrücke, weswegen Flüssig- und Dampfphase sich in den Konzentrationen nur wenig unterscheiden. Der Anstieg von Siede- und Taulinie ist sehr flach. Die experimentellen Daten [178,179] werden sehr gut von der PC-SAFT-EOS mit  $k_{ij} = 0$  wiedergegeben, obwohl auch hier Abweichungen für die höchste Temperatur zu sehen sind. Hier ist Ethylen überkritisch und Ethan nahekritisch, was die Ungenauigkeit der EOS erklärt.

Es sollen nun die binären Isothermen untersucht werden (Abb. 14).



**Abb. 14:** Isothermen für die binäre Mischung aus Ethylen und Ethan, experimentelle Daten [180] als Symbole (Quadrate  $T = 283,15\text{ K}$ , ausgefüllt  $x_{C_2H_4} = 0,3628$ , leer  $x_{C_2H_4} = 0,6389$ ; Kreise  $T = 293,15\text{ K}$ , ausgefüllt  $x_{C_2H_4} = 0,3734$ , leer  $x_{C_2H_4} = 0,7965$ ; Dreiecke  $T = 303,15\text{ K}$ , ausgefüllt  $x_{C_2H_4} = 0,3923$ , leer  $x_{C_2H_4} = 0,7761$ ; Sechsecke  $T = 313,15\text{ K}$ , ausgefüllt  $x_{C_2H_4} = 0,3226$ , leer  $x_{C_2H_4} = 0,6516$ ; Rauten  $T = 323,15\text{ K}$ , ausgefüllt  $x_{C_2H_4} = 0,3753$ , leer  $x_{C_2H_4} = 0,6508$ ; Sterne  $T = 333,15\text{ K}$ , ausgefüllt  $x_{C_2H_4} = 0,3104$ , leer  $x_{C_2H_4} = 0,6648$ ; Berechnung mit PC-SAFT ( $k_{ij} = 0$ ) als Linie (durchgezogen für niedrigere Ethylenkonzentration, gestrichelt für hohe Ethylenkonzentration).

Die maximalen Drücke der Messdaten in Abb. 14 sind deutlich niedriger als in Abb. 10, sodass kein Überkreuzen der Isothermen zu beobachten ist. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment [180] und PC-SAFT-EOS für alle gezeigten Temperaturen und Zusammensetzungen.

Damit zeigt sich insgesamt, dass für alle binären Systeme dieser Arbeit die Annahme  $k_{ij} = 0$  gerechtfertigt ist. Sicherlich könnte die Übereinstimmung der PC-SAFT-EOS mit den Messdaten durch die Anpassung eines  $k_{ij}$  marginal verbessert werden, allerdings ginge damit der prädiktive Charakter der Gemischadsorption aus der Reinstoffadsorption verloren. Nichtsdestotrotz kann in Systemen, in denen sich die Moleküle in ihrer chemischen Struktur stärker unterscheiden, die Anpassung eines  $k_{ij}$

## 4 Ergebnisse

sinnvoll werden. Diese Anpassung muss nicht an die Gemischadsorption, sondern kann an Bulkeigenschaften der binären Mischungen, vorgenommen werden.

### 4.3 Lokale Dichte-Funktional-Theorie

Mithilfe der LDFT wurden verschiedene adsorbierende Systeme untersucht. Für alle untersuchten Systeme finden sich die angepassten Parameter in Tab. 5.

	$\varepsilon_{sf,i}/k_B$ [K]	$V_p$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\bar{H}$ [Å]	$T$ [K]	Quelle Experiment
<b>AK Shirasagi CMS 3K-161</b>					
$CH_4$	90,37	0,278	12,3	298	[164]
$CO_2$	144,30			323	
$N_2$	83,21			298	
<b>AK CENTAUR</b>					
$CH_4$	75,31	0,569	13,3	283	[167]
$N_2$	65,67			283	
$Ar$	57,42			283	
$O_2$	65,08			283	
<b>AK BPL</b>					
$CH_4$	68,20	0,524	13,2	301,4	[168]
$C_2H_4$	108,17			301,4	
$C_2H_6$	104,67			301,4	
$CO_2$	102,82			301,4	

**Tab. 5:** Verwendete Parameter für den LDFT-Ansatz zur Beschreibung des Festkörpers und der Fest-Flüssig-Interaktion,  $T$  beschreibt die Temperatur der Reinstoffisotherme, die bei der Anpassung berücksichtigt wurde.

#### 4.3.1 Reine Adsorption

##### 4.3.1.1 Numerik

Dem Reinstoff kommt bei der LDFT eine besondere Bedeutung in der Berechnung der Dichteprofile zu, da in diesem Fall nur eine eindimensionale, nicht-lineare Gleichung an jeder Stelle  $z$  in der Pore gelöst werden muss (Gl. (85)). Es kann daher für die Iteration der Dichte ein Regula-Falsi-Verfahren eingesetzt werden. Dies ist vorteilhaft, da die Intervalle für mögliche Lösungen der EOS gut eingeschränkt werden können.

Das Verfahren zur Einschränkung der Nullstellenintervalle für  $(\partial\omega/\partial\rho)_T$  ist in Abb. 15 schematisch dargestellt.

$\left(\frac{\partial^3\omega}{\partial\rho^3}\right)_T(\rho = \rho_{min}) \cdot \left(\frac{\partial^3\omega}{\partial\rho^3}\right)_T(\rho = \rho_{max}) < 0$	
ja	nein
<b>0 WP vorhanden</b> <b>1 NS vorhanden</b>  Intervall der NS: $\rho_{NS,1} \in [\rho_{min}, \rho_{max}]$	<b>1 WP vorhanden</b>  Intervall des WP: $\rho_{WP,1} \in [\rho_{min}, \rho_{max}]$
$\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\rho^2}\right)_T(\rho = \rho_{WP,1}) > 0$	
ja	nein
<b>0 EP vorhanden</b> <b>1 NS vorhanden</b>  Intervall der NS: $\rho_{NS,1} \in [\rho_{min}, \rho_{max}]$	<b>2 EP vorhanden</b>  Intervalle der EP: $\rho_{EP,1} \in [\rho_{min}, \rho_{WP}]$ $\rho_{EP,2} \in [\rho_{WP}, \rho_{max}]$
$\left(\frac{\partial\omega}{\partial\rho}\right)_T(\rho = \rho_{EP,1}) \cdot \left(\frac{\partial\omega}{\partial\rho}\right)_T(\rho = \rho_{EP,2}) > 0$	
ja	nein
<b>1 NS vorhanden</b>  Intervall der NS: $\rho_{NS,1} \in [\rho_{min}, \rho_{max}]$	<b>3 NS vorhanden</b>  Intervalle der NS: $\rho_{NS,1} \in [\rho_{min}, \rho_{EP,1}]$ $\rho_{NS,2} \in [\rho_{EP,1}, \rho_{EP,2}]$ $\rho_{NS,3} \in [\rho_{EP,2}, \rho_{max}]$

**Abb. 15:** Verfahren für die Ermittlung der Anzahl der Nullstellen (NS) der Dichte-Ableitung des großkanonischen Potentials  $(\partial\omega/\partial\rho)_T$  in der Pore, inklusive der Ermittlung der Startwerte-Intervalle für das Regula-Falsi-Verfahren, EP bezeichnet Extrempunkte, WP bezeichnet den Wendepunkt.

Das gezeigte Verfahren funktioniert unter der Prämisse, dass die PC-SAFT-EOS für den Reinstoff einen thermodynamisch konsistenten Verlauf zwischen sehr kleinen Dichten ( $\rho \rightarrow \rho_{min}$ ) und sehr großen Dichten ( $\rho \rightarrow \rho_{max}$ ) aufweist. Das heißt für  $(\partial\omega/\partial\rho)_T$  in diesem Fall, dass im Intervall  $[\rho_{min}, \rho_{max}]$  maximal ein Wendepunkt (WP), zwei Extrempunkte (EP) und drei Nullstellen (NS) existieren. Die vorgenannten Bedingungen für  $(\partial\omega/\partial\rho)_T$  sind in einer Bulkphase äquivalent auf den Druck  $p$  übertragbar.

Für thermodynamisch konsistente Verläufe von  $(\partial\omega/\partial\rho)_T$  kann eine Aussage über die Anzahl der NS und deren Intervallen von  $(\partial\omega/\partial\rho)_T$  für den Reinstoff gefunden werden. Zuerst muss untersucht werden, ob

$$\left(\frac{\partial^3\omega}{\partial\rho^3}\right)_T(\rho = \rho_{min}) \cdot \left(\frac{\partial^3\omega}{\partial\rho^3}\right)_T(\rho = \rho_{max}) < 0 \quad (122)$$

## 4 Ergebnisse

In diesem Fall gibt es einen WP von  $(\partial\omega/\partial\rho)_T$  aufgrund des vorhandenen Vorzeichenwechsels im Intervall  $[\rho_{min}, \rho_{max}]$ . Ist ein WP vorhanden, so kann dieser mit dem Regula-Falsi-Verfahren iteriert werden, als Startintervall für die Iteration kann  $[\rho_{min}, \rho_{max}]$  verwendet werden. Die Bedingung lautet:

$$\left(\frac{\partial^3\omega}{\partial\rho^3}\right)(\rho = \rho_{WP}) \stackrel{!}{=} 0, \quad \rho_{WP} \in [\rho_{min}, \rho_{max}] \quad (123)$$

Ist der WP iteriert, so entscheidet der Anstieg am WP von  $(\partial\omega/\partial\rho)_T$  darüber, wieviele EP auftreten. Ist der Anstieg positiv, so gibt es zwei EP (ein Minimum und ein Maximum), im anderen Fall tritt kein EP auf. Sofern EP auftreten, können diese wiederum mit einem Regula-Falsi-Verfahren bestimmt werden. Als Start-Intervalle der Numerik dienen  $[\rho_{min}, \rho_{WP}]$  und  $[\rho_{WP}, \rho_{max}]$ . Es gilt:

$$\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\rho^2}\right)(\rho = \rho_{EP,i}) \stackrel{!}{=} 0, \quad \rho_{EP,i} \in [\rho_{min}, \rho_{max}], \quad i \in \{1,2\} \quad (124)$$

Sind die EP von  $(\partial\omega/\partial\rho)_T$  bestimmt, so kann nun überprüft werden, ob die Extrempunkte beide auf der gleichen Seite der Abszisse liegen. In diesem Fall gilt:

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial\rho}\right)_T(\rho = \rho_{EP,1}) \cdot \left(\frac{\partial\omega}{\partial\rho}\right)_T(\rho = \rho_{EP,2}) > 0 \quad (125)$$

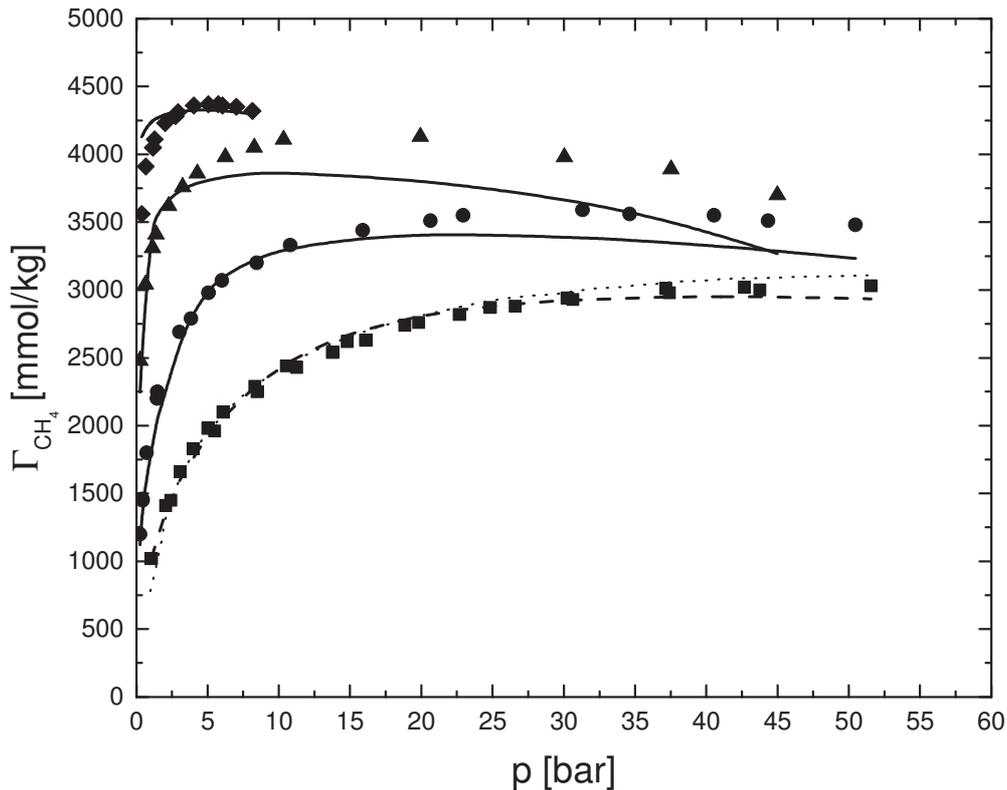
$(\partial\omega/\partial\rho)_T$  weist dann nur eine NS auf. Im umgekehrten Fall sind drei NS vorhanden. Diese können dann in den jeweiligen Intervallen  $[\rho_{min}, \rho_{EP,1}]$ ,  $[\rho_{EP,1}, \rho_{EP,2}]$  und  $[\rho_{EP,2}, \rho_{max}]$  mit einem Regula-Falsi-Verfahren gesucht werden. Der große Vorteil an dem hier beschriebenen Verfahren ist, dass, solange die EOS thermodynamisch konsistent ist, jede ihrer Lösungen global gefunden wird.

Da die LDFT numerisch sehr einfach zu handhaben ist, kann die Verteilung der Stützstellen in einer Pore äquidistant gewählt werden, ohne dass die Rechenzeit sehr hoch wird. Die Pore ist symmetrisch zu ihrem Mittelpunkt, weswegen lediglich die Hälfte des Dichteprofiles in der Pore berechnet werden muss. Der Abstand zwischen zwei Stützstellen wurde zu  $\Delta z = 0,02 \text{ \AA}$  gewählt. Eine Pore mit einem Durchmesser von  $20 \text{ \AA}$  besitzt daher ungefähr 500 Stützstellen. Je größer die Pore wird, desto mehr Stützstellen werden berücksichtigt. Dies ist bei gleichmäßigem Abstand der Stützstellen erforderlich, da die Adsorption vor allem in Wandnähe stattfindet. Das bedeutet, dass der für die Adsorption wichtige Bereich in der Pore immer gleich aufgelöst wird, unabhängig vom Durchmesser der Pore. In unmittelbarer Nähe der Wand (im Bereich der Abstoßung) nimmt die Dichte sehr kleine Werte an, welche numerisch schwer zu behandeln sind. Die numerische Berechnung erfolgt daher von der Mitte der Pore ausgehend bis hin zur Wand, und kann abgebrochen werden, sobald der Dichtewert den Minimalwert  $\rho_{min}$  unterschreitet. Da an dieser Stelle im Allgemeinen die Wand noch nicht erreicht ist, werden also weniger als die vorgesehenen Stützstellen benutzt. Im Anschluss kann die mittlere Dichte aus Gl. (113) errechnet werden, als Integrationsverfahren wird das Trapezverfahren eingesetzt.

### 4.3.1.2 Gleichgewichte

Zuallererst soll die Adsorption am Molekülsieb Shirasagi CMS 3K-161 für Methan, Stickstoff und Kohlendioxid untersucht werden. Aufgrund der stark geordneten Struktur des Molekülsiebes wird erwartet, dass das Anpassen einer festen mittleren Porengröße  $\bar{H}$  an die Messwerte zu guten Ergebnissen führt. Der Vergleich von DFT-Rechnung und Messwerten findet sich in Abb. 16. Die Ergebnisse der LDFT sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [164]. Besonders für die Temperatur, bei der die Anpassung der Parameter erfolgt ist ( $T = 298 \text{ K}$ ), ist eine gute Übereinstimmung für einen sehr weiten Druckbereich sichtbar. Dies ist in Übereinstimmung mit Berechnungen aus der NLDFT [139]. Shen et al. [139] geben keine Ergebnisse für die Temperaturextrapolation mit der NLDFT an. Für niedrigere Temperaturen zeigt sich mit der LDFT, dass die Übereinstimmung im kleinen und mittleren Druckbereich sehr gut ist, während Abweichungen im Hochdruckbereich zunehmen. Dies kann auf eine PGV des Molekülsiebes zurückzuführen sein. Für Shirasagi CMS 3K-161 ist solch eine PGV bereits vermutet worden [166].

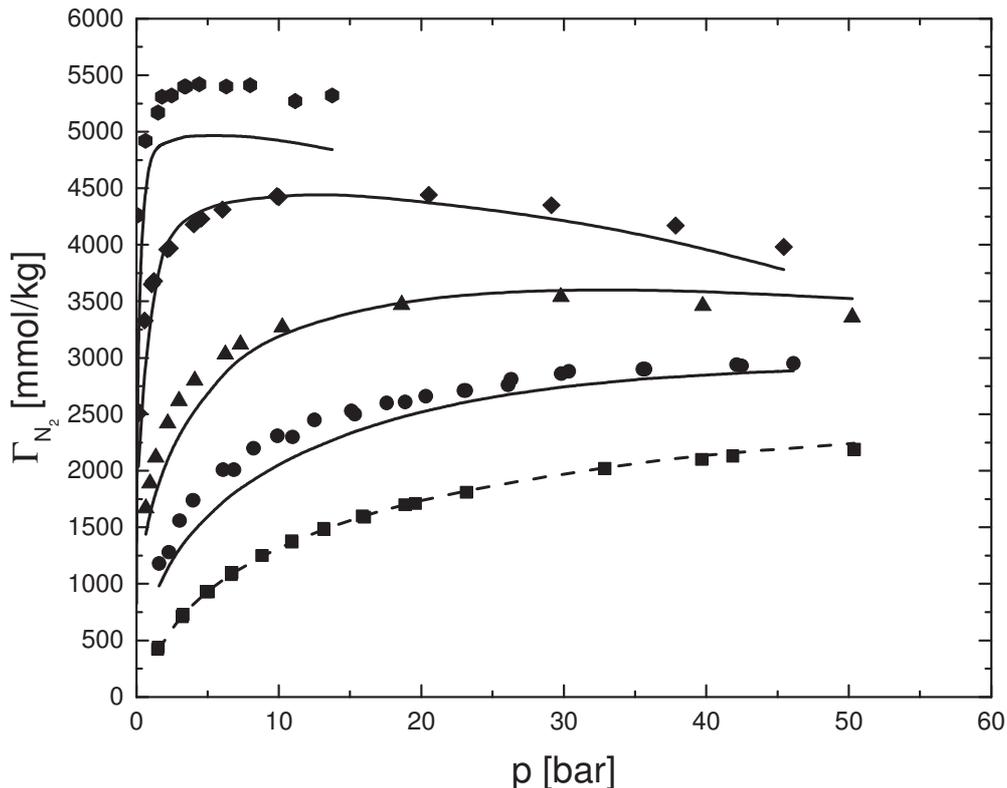
## 4 Ergebnisse



**Abb. 16:** Adsorptionsisotherme von Methan an Shirasagi CMS 3K-161 bei verschiedenen Temperaturen (Symbole für Messdaten [164], Rauten:  $T = 148 \text{ K}$ , Dreiecke:  $T = 198 \text{ K}$ , Kreise:  $T = 248 \text{ K}$ , Quadrate:  $T = 298 \text{ K}$ , gestrichelte Linie: Anpassung mit der LDFT, durchgezogene Linie: Vorhersage der LDFT, gepunktete Linie: Anpassung mit der NLDFIT nach [139]).

In [166] wird darüber hinausgehend sogar für das vorliegende Molekularsieb eine Variation der Porengeometrie vermutet. Beides kann zu Abweichungen im Hochdruckbereich führen. Die Messdaten bei einer Temperatur von  $148 \text{ K}$  werden sehr gut getroffen.

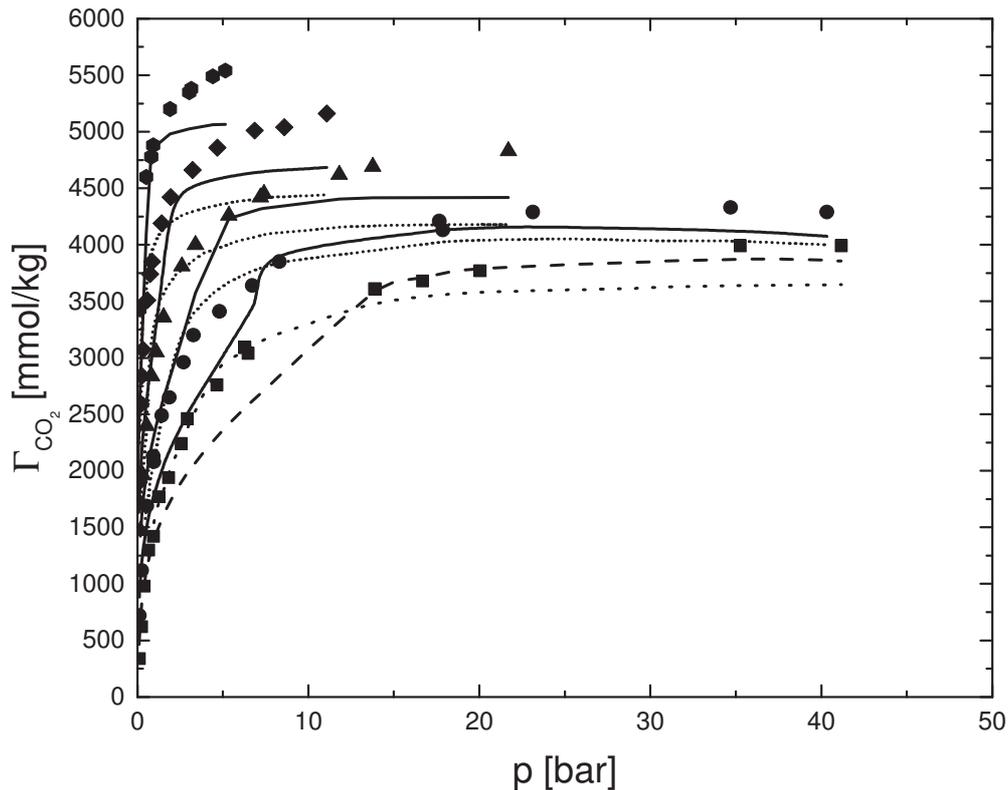
Als Nächstes sollen die Messdaten für die Adsorption von Stickstoff mit der Theorie verglichen werden (Abb. 17). Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist gut. Mit Ausnahme von  $T = 198 \text{ K}$  wird für alle überkritischen Temperaturen eine hervorragende Übereinstimmung erzielt. Da aber sowohl die höheren Temperaturen als auch die Anpassungs-Temperatur in guter Übereinstimmung sind, kann dies auf Messfehler zurückzuführen sein. Für die unterkritische Temperatur kann im Fall von Stickstoff keine gute Übereinstimmung erzielt werden, die Messdaten werden unterschätzt.



**Abb. 17:** Adsorptionsisotherme von Stickstoff an Shirasagi CMS 3K-161 bei verschiedenen Temperaturen (Symbole für experimentelle Messdaten [164], Hexagone:  $T = 115$  K, Rauten:  $T = 148$  K, Dreiecke:  $T = 198$  K, Kreise:  $T = 248$  K, Quadrate:  $T = 298$  K, gestrichelte Linie: Anpassung mit der LDFT, durchgezogene Linien: Vorhersage der LDFT).

Zuletzt soll nun die Adsorption von Kohlendioxid an derselben Aktivkohle untersucht werden. Die Ergebnisse hierzu finden sich in Abb. 18. Im Fall von Kohlendioxid lässt sich zeigen, dass die Übereinstimmung für die Anpassung deutlich schlechter als für die beiden vorher untersuchten Stoffe Methan und Stickstoff ist. Diese Aussage lässt sich sowohl für die LDFT als auch für die NLDFT [139] treffen. Während die LDFT eine gute Übereinstimmung für kleine und hohe Drücke zeigt, zeigt die NLDFT [139] die beste Übereinstimmung im mittleren Druckbereich. Dies ist sicher auch darauf zurückzuführen, dass die kritische Temperatur von Kohlendioxid mit ca. 305 K sehr nah an der Anpassungstemperatur der Adsorption liegt. In diesem Bereich ist mit einer geringeren Güte der PC-SAFT-EOS aufgrund kritischer Fluktuationen zu rechnen. Auf der anderen Seite lässt auch das Unterschreiten der kritischen Temperatur bei der Vorhersage der Isothermen eine Porenkondensation möglich werden, die in der LDFT-Rechnung als unphysikalischer Knick sichtbar wird. Trotzdem zeigt auch hier die NLDFT nur im mittleren Druckbereich (also im Bereich der Porenkondensation) eine deutlich verbesserte Wiedergabe des Experiments [164] gegenüber der LDFT.

## 4 Ergebnisse

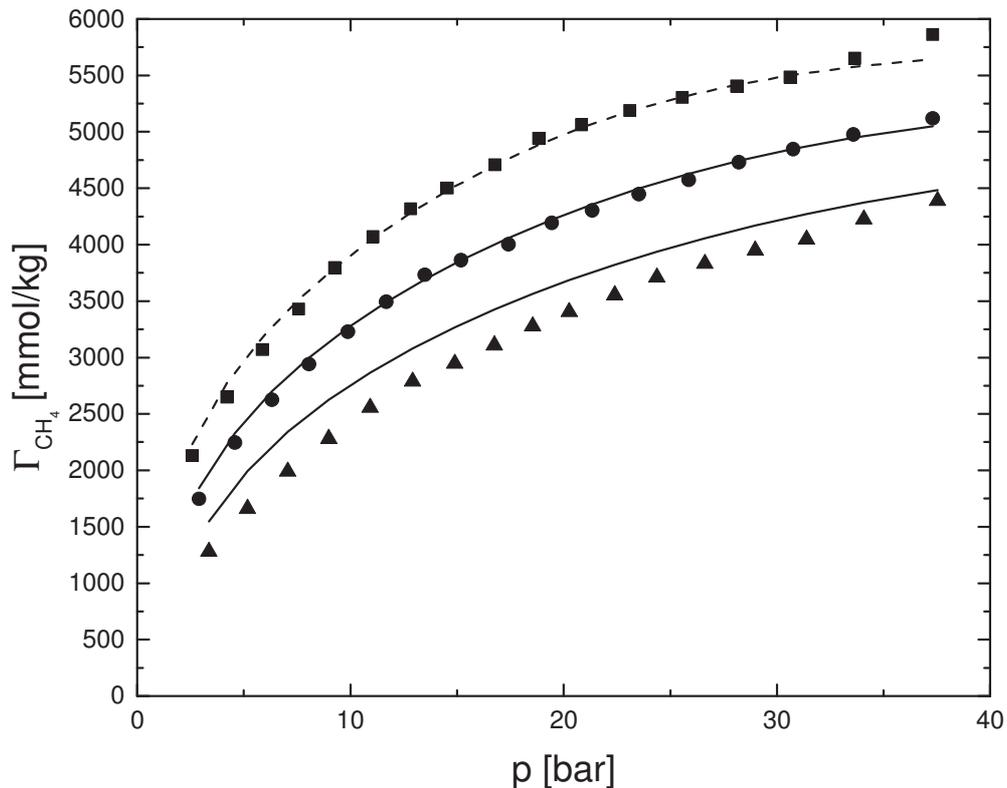


**Abb. 18:** Adsorptionsisotherme von Kohlendioxid an Shirasagi CMS 3K-161 bei verschiedenen Temperaturen (Symbole für experimentelle Messdaten [164], Hexagone:  $T = 223 \text{ K}$ , Rauten:  $T = 248 \text{ K}$ , Dreiecke:  $T = 273 \text{ K}$ , Kreise:  $T = 298 \text{ K}$ , Quadrate:  $T = 323 \text{ K}$ , gestrichelte Linie: Anpassung mit der LDFT, durchgezogene Linien: Vorhersage der LDFT, weit gepunktete Linie: Anpassung mit der NLDFT [139], kurz gepunktete Linien: Vorhersage der NLDFT [139]).

Für die höchste der vermessenen Temperaturen liegen keine Vergleichswerte für die NLDFT [139] vor. Zusammenfassend lässt sich für alle drei Systeme sagen, dass die Annahme eines mittleren Porendurchmessers im Rahmen der LDFT zu guten Ergebnissen führt. Die quantitative Beschreibung der experimentellen Adsorption [164] gelingt sowohl für die LDFT als auch für die NLDFT [139]. Lediglich bei den unterkritischen Isothermen zeigt sich ein Vorteil der NLDFT [139] gegenüber der LDFT. Damit wurden die markanten qualitativen und quantitativen Unterschiede zwischen LDFT und NLDFT in den Adsorptionsisothermen gezeigt und sollen in der folgenden Untersuchung der LDFT nicht weiter betrachtet werden.

Es soll nun die Adsorption von Methan, Argon, Stickstoff und Sauerstoff an Aktivkohle CENTAUR mithilfe von Messdaten nach Belmabkhout et al. [167] untersucht werden. Für die Aktivkohle wird eine poröse Struktur erwartet, weshalb die Annahme eines mittleren Porendurchmessers kritisch hinterfragt werden muss.

Zuerst soll die Adsorption von Methan dargestellt werden (Abb. 19).

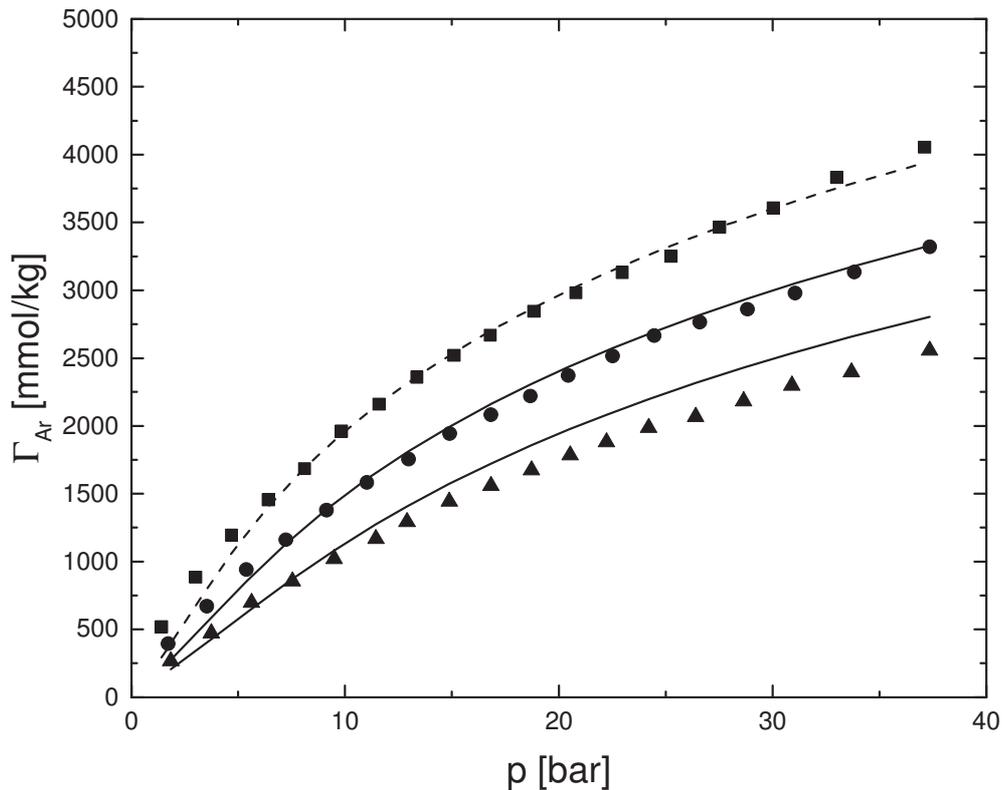


**Abb. 19:** Adsorptionsisotherme von Methan an Aktivkohle CENTAUR bei verschiedenen Temperaturen (Symbole für experimentelle Messdaten [167], Quadrate:  $T = 283\text{ K}$ , Kreise:  $T = 303\text{ K}$ , Dreiecke:  $T = 323\text{ K}$ , gestrichelte Linie: Anpassung mit der LDFT, durchgezogene Linien: Vorhersage der LDFT).

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment, insbesondere für die Temperatur von 283 K, bei der die Parameter angepasst wurden. Auch die Vorhersage bei einer Temperatur von 303 K wird gut wiedergegeben. Nur bei der höchsten Temperatur wird die Adsorption leicht überschätzt. Die Annahme einer mittleren Porengröße ist also gerechtfertigt, obwohl die Berücksichtigung einer PGV die Übereinstimmung leicht verbessern könnte. Es lässt sich festhalten, dass für die vorgegebene Adsorption die kritische Temperatur ( $T_{CH_4}^C = 191,4\text{ K}$ ) deutlich überschritten worden ist. Als Nächstes soll die Adsorption des Edelgases Argon untersucht werden.

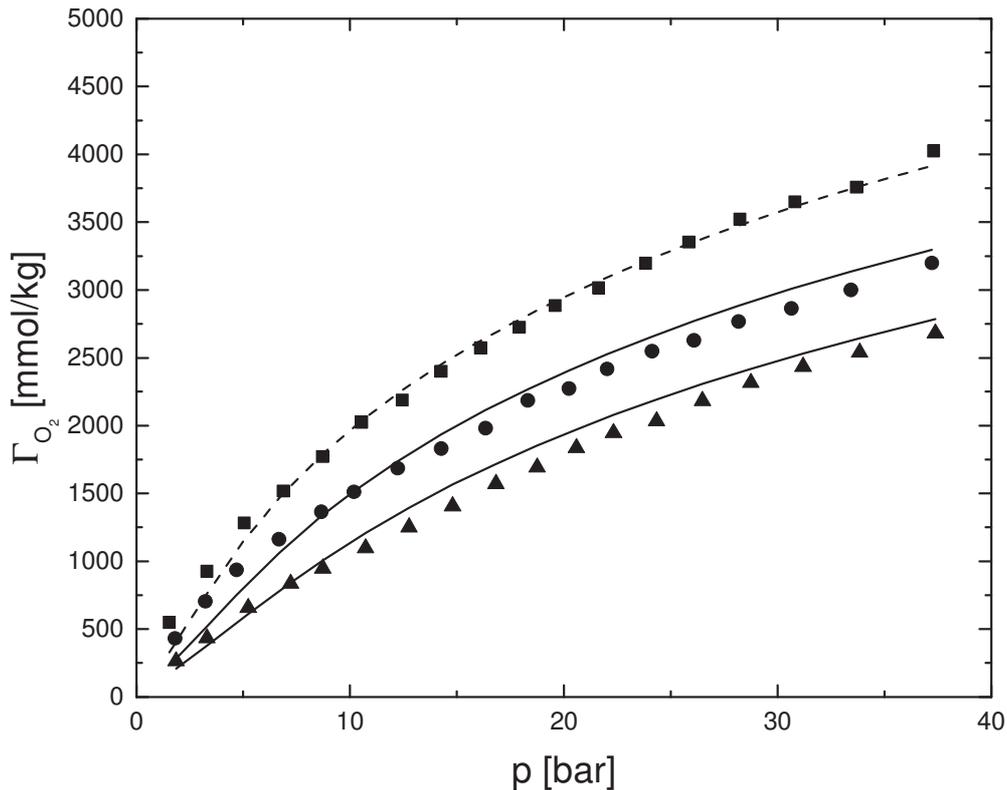
## 4 Ergebnisse

Die Ergebnisse finden sich in Abb. 20.



**Abb. 20:** Adsorptionsisotherme von Argon an Aktivkohle CENTAUR bei verschiedenen Temperaturen (Symbole für experimentelle Messdaten [167], Quadrate:  $T = 283\text{ K}$ , Kreise:  $T = 303\text{ K}$ , Dreiecke:  $T = 323\text{ K}$ , gestrichelte Linie: Anpassung mit der LDFT, durchgezogene Linien: Vorhersage der LDFT).

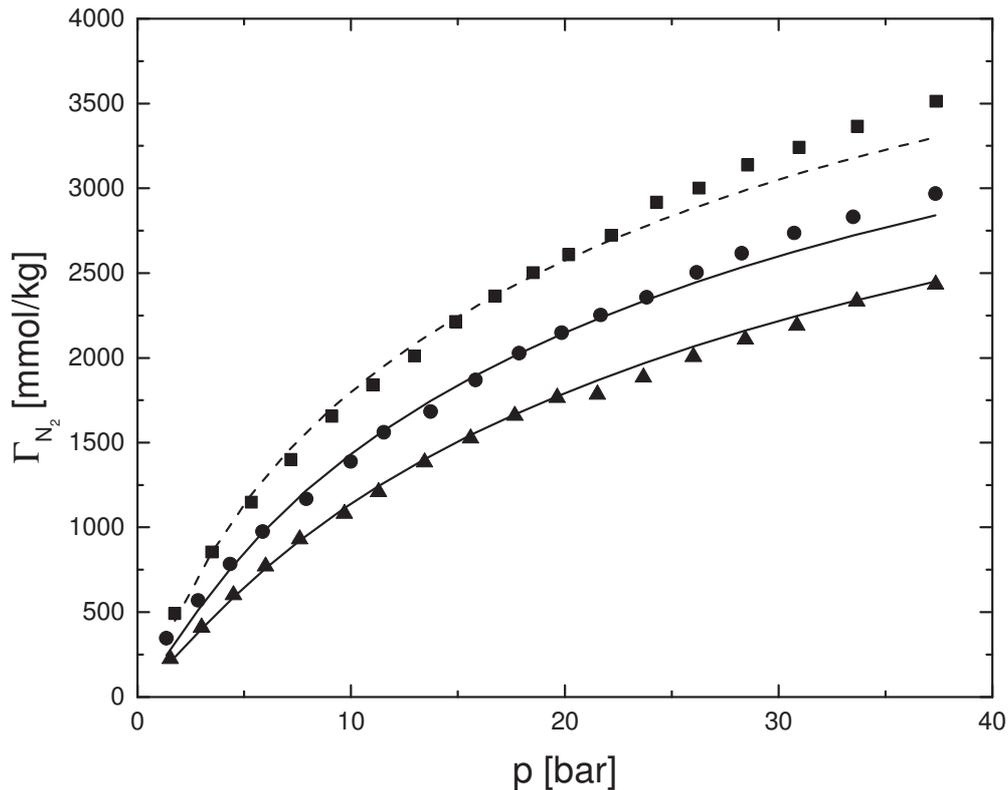
Die Übereinstimmung von Argon mit den experimentellen Daten ist sehr gut. Die kritische Temperatur von Argon ( $T_{Ar}^C = 151,0\text{ K}$ ) liegt weit unterhalb der vermessenen Isothermen. Die Temperaturextrapolation zu höheren Temperaturen ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [167], wobei die höchste Temperatur bei hohen Drücken leicht überschätzt wird. Auch hier kann die Berücksichtigung einer PGV zu Verbesserungen führen. Als Nächstes soll nun die Adsorption von Sauerstoff untersucht werden. Auch hier sind die experimentellen Temperaturen weit oberhalb der kritischen Temperatur ( $T^C = 155,1\text{ K}$ ). Die Ergebnisse befinden sich in Abb. 21.



**Abb. 21:** Adsorptionsisotherme von Sauerstoff an Aktivkohle CENTAUR bei verschiedenen Temperaturen (Symbole für experimentelle Messdaten [167], Quadrate:  $T = 283\text{ K}$ , Kreise:  $T = 303\text{ K}$ , Dreiecke:  $T = 323\text{ K}$ , gestrichelte Linie: Anpassung mit der LDFT, durchgezogene Linien: Vorhersage der LDFT).

Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist sehr gut. Dies gilt sowohl für die angepasste Temperatur als auch die vorausberechneten Temperaturen. Es zeigt sich, dass die leichte Unterschätzung der Adsorption im Bereich kleiner Drücke der Anpassungstemperatur keine Auswirkungen auf den Bereich kleiner Drücke bei höheren Temperaturen hat. Als Letztes soll die Adsorption von Stickstoff untersucht werden (Abb. 22). Die Ergebnisse der Anpassung sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [167], allerdings treten kleinere Abweichungen für die höheren Drücke auf. Die experimentellen Temperaturen sind erneut weit oberhalb der kritischen Temperatur von Stickstoff ( $T_{N_2}^C = 126,9\text{ K}$ ). Bei den Vorhersagen verbessert sich überraschenderweise die Übereinstimmung mit dem Experiment [167] sichtbar. Es lässt sich also für die Adsorption aller vier überkritischen Reinstoffe festhalten, dass die Adsorption mit einem mittleren Porendurchmesser sehr gut wiedergegeben werden kann. Dies zeigt sich sowohl für die unpolaren Moleküle Methan und Argon, als auch für die schwach polaren Moleküle Sauerstoff und Stickstoff.

## 4 Ergebnisse



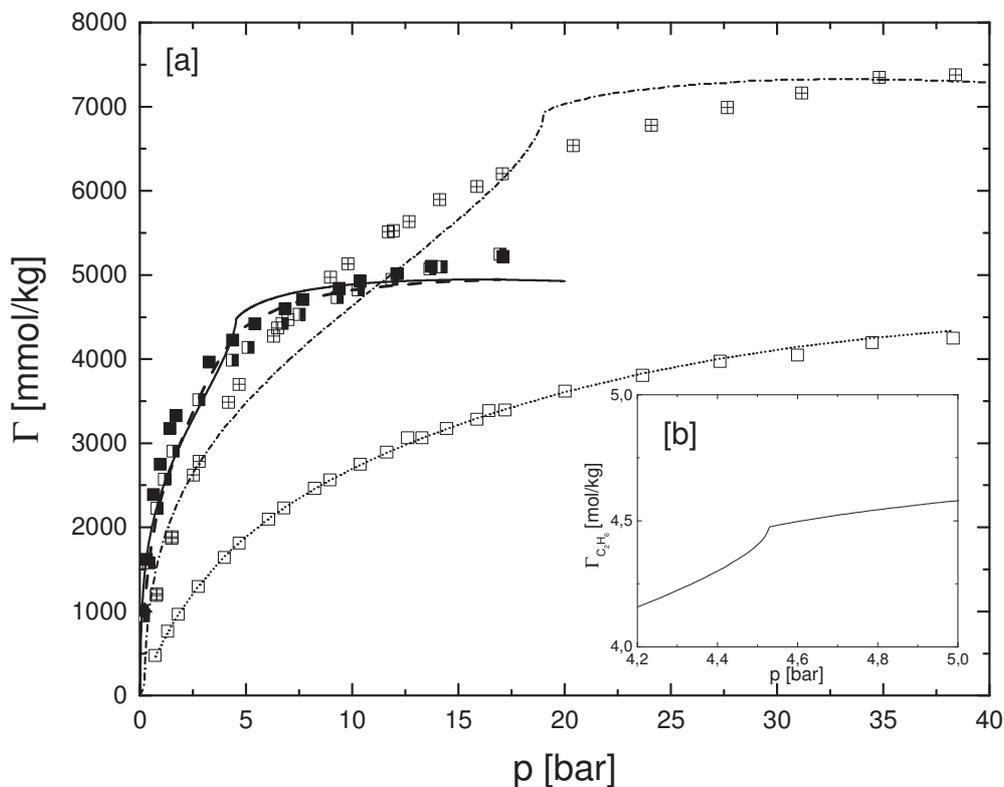
**Abb. 22:** Adsorptionsisotherme von Stickstoff an Aktivkohle CENTAUR bei verschiedenen Temperaturen (Symbole für experimentelle Messdaten [167], Quadrate:  $T = 283$  K, Kreise:  $T = 303$  K, Dreiecke:  $T = 323$  K, gestrichelte Linie: Anpassung mit der LDFT, durchgezogene Linien: Vorhersage der LDFT).

In allen vorliegenden Fällen ist weder davon auszugehen, dass eine Porengrößenverteilung, noch die Berücksichtigung einer nicht-lokalen Entwicklung der freien Energie die Ergebnisse erheblich verbessert. Aufgrund der weit überkritischen Temperaturen aller experimentellen Adsorptionsisothermen [167] ist kein zusätzlicher Erkenntnisgewinn für die Untersuchung der weiteren porösen Materialien aus [167] im Rahmen der DFT gegeben.

Bis zu diesem Punkt konnte sowohl für die Adsorption an einem Molekularsieb, als auch für die überkritische Adsorption an einer porösen Aktivkohle bei überkritischen Temperaturen gezeigt werden, dass die LDFT eine gute Beschreibung der Adsorption liefert. Es stellt sich nun also die Frage, ob sich dieser Sachverhalt grundlegend ändert, wenn die Adsorption bei niedrigeren, unterkritischen Temperaturen an einem porösen Adsorbens betrachtet wird. Es sollen dabei auch insbesondere Auswirkungen auf Mischungen untersucht werden.

Aus vorgenannten Gründen soll nachfolgend die Adsorption an der porösen Aktivkohle (BPL) untersucht werden. Messwerte [168] liegen sowohl für die Adsorption der

Reinstoffe, binärer und ternärer Mischungen vor. Zuerst soll die Güte der Beschreibung der Reinstoffadsorption diskutiert werden (Abb. 23).



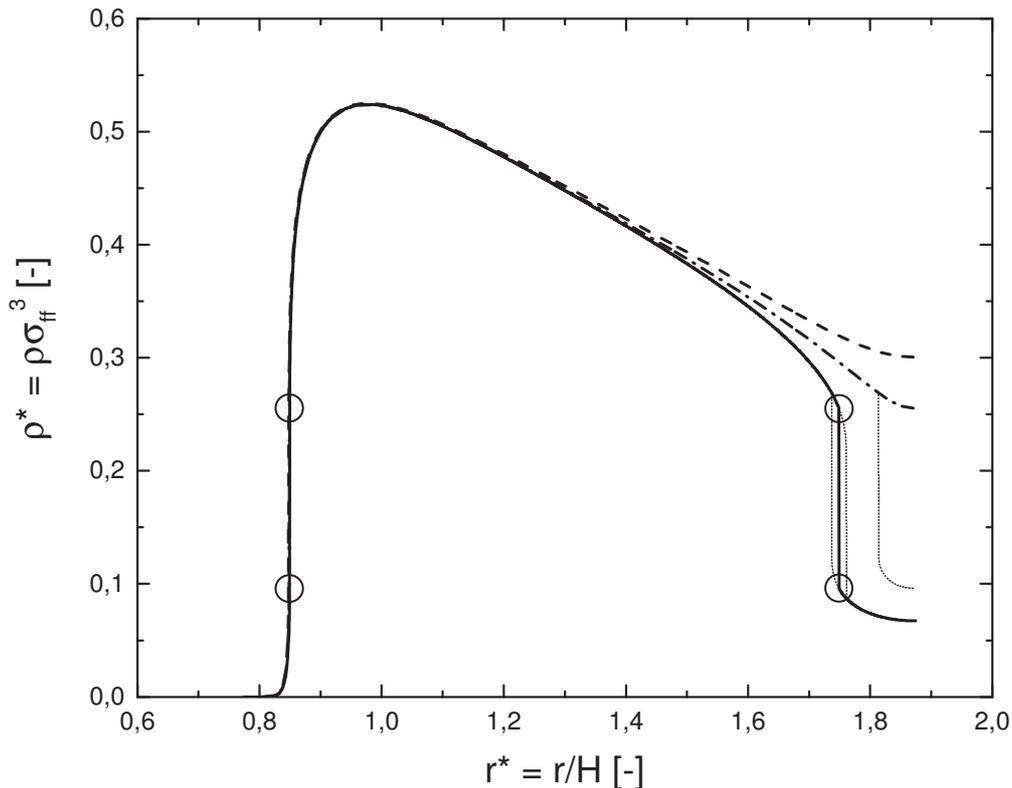
**Abb. 23:** [a] Reinstoffadsorptionsisothermen von Methan, Ethylen, Ethan und Kohlendioxid an AK BPL bei einer Temperatur von 301,4 K (Symbole sind für experimentelle Messdaten [168]: leere Quadrate: Methan, halb gefüllte Quadrate: Ethylen, komplett gefüllte Quadrate: Ethan, gekreuzte Quadrate: Kohlendioxid; Linien sind für die mit der LDFT angepassten Kurven: gepunktete Linie: Methan, gestrichelte Linie: Ethylen, durchgezogene Linie: Ethan, Strich-Punkt-Linie Kohlendioxid), [b] Auszug der Reinstoffisotherme von Ethan aus [a] im Druckintervall von 4,2 bis 5,0 bar.

Die experimentelle Adsorption von Methan [168] kann für die gegebene Temperatur sehr gut mit einem mittleren Porendurchmesser wiedergegeben werden, es finden sich nahezu keine Abweichungen zu den experimentellen Daten [168]. Eine gute Übereinstimmung kann auch für Ethylen erzielt werden (Abb. 23a). Hier treten zwar Abweichungen im mittleren Druckbereich auf, die Übereinstimmung für hohe Drücke sowie für niedrige Drücke ist jedoch gut. Im mittleren Druckbereich zeichnet sich eine leichte Welle in der berechneten Adsorptionsisotherme ab. Sowohl Methan als auch Ethylen sind überkritisch, allerdings befindet sich Ethylen nahe der kritischen Temperatur des Bulkfluids ( $T_{C_2H_4}^C = 283,6\text{ K}$ ), womit sich die Welle in der Adsorptionsisotherme durch die Nähe zum Gebiet der Porenkondensation erklären lässt. Ethan und Kohlendioxid sind unterkritisch ( $T_{C_2H_6}^C = 309,0\text{ K}$  und  $T_{CO_2}^C = 310,3\text{ K}$ ),

## 4 Ergebnisse

weswegen hier innerhalb der Adsorptionsisotherme der Effekt der Porenkondensation auftritt. Dies äußert sich in der LDFT durch einen Knick der Adsorptionsisotherme, der bei Kohlendioxid bei ca. 18 bar und bei Ethan bei ca. 4 bar zu sehen ist. Offensichtlicher wird der Knick bei Ethan bei Betrachtung des Diagrammausschnittes (Abb. 23b). Das Auftreten des Knickes wird durch einen Dichtesprung im lokalen Dichteprofil ausgelöst.

Die zugehörigen Dichteprofile für Ethan befinden sich in Abb. 24. Bei einem Druck von 4,2 bar treten die Dichtesprünge im global stabilen Dichteprofil (durchgezogene Linie) auf. Es zeigt sich für diesen Druck, dass mit der LDFT neben dem stabilen Dichteprofil zusätzlich zwei metastabile Dichteprofile auftreten. Das stabile Dichteprofil wird von diesen beiden metastabilen Dichteprofilen eingeschlossen. Der Wechsel von einem Dichteprofil zum anderen, der im Diagramm (Abb. 24) als Sprung auftritt, tritt genau an der Stelle auf, an der die lokale großkanonische Potentialdichte  $\omega$  beider Dichtewerte an der Sprungstelle gleich wird. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass solche Dichtesprünge nur mathematische Artefakte sein können, da in der Realität kontinuierliche Übergänge zu erwarten sind. Bei genauem Hinsehen fällt auf, dass sich auch auf der linken Seite des Extremums im Dichteprofil ein weiterer Dichtesprung im stabilen Dichteprofil befindet. Der metastabile Bereich befindet sich hier sehr nah am Dichtesprung, was vor allem daran liegt, dass an der gegebenen Stelle das wechselwirkende Steele-Potential bereits seine Abstoßung erreicht, und der lokale Anstieg der Abstoßung in zwölfter Potenz sehr viel steiler ist, als der der Anziehung mit sechster Potenz. Dementsprechend ist dieser Dichtesprung für den Mittelwert der Dichte und damit den Verlauf der Adsorptionsisotherme weniger relevant, da das Dichteprofil an dieser Stelle auch neben der Sprungstelle nahezu senkrecht verläuft. Für den Druck von 4,6 bar verschwindet der Dichtesprung im stabilen Dichteprofil. Dennoch ist im metastabilen Dichteprofil weiterhin ein Dichtesprung offensichtlich, welcher im stabilen Dichteprofil nicht sichtbar wird, da das metastabile Dichteprofil nie global stabil wird. Für den Druck von 5,0 bar ist der Phasenübergang zu einem flüssigkeitsäquivalenten Dichteprofil für die Stelle rechts des Extremums der Dichte vollständig vollzogen. Der Dichtesprung im abstoßenden Bereich des Wechselwirkungspotentials bleibt allerdings noch bei sehr viel höheren Drücken erhalten. Er hat kaum einen Effekt auf die Adsorptionsisotherme.



**Abb. 24:** Lokale Dichteprofile der Reinstoffadsorption von Ethan an Aktivkohle BPL bei einer Temperatur von 301,4 K und verschiedenen Drücken (durchgezogene Linie: 4,2 bar; Strich-Punkt-Linie: 4,6 bar; gestrichelte Linie: 5 bar; kurz gepunktete Linien: zugehörige metastabile Gleichgewichte), Dichtesprünge im stabilen Dichteprofil sind durch leere Kreise hervorgehoben.

### 4.3.2 Binäre Adsorption

#### 4.3.2.1 Numerik

Für die Berechnung der lokalen Dichteprofile nach der LDFT muss nach Vorgabe von  $V_{ext,i}(z)$  und  $\mu_i^b(T, p^b, x_i^b)$  die Dichte an jeder Stelle innerhalb der Pore bestimmt werden, sodass Gl. (85) erfüllt ist. Die PC-SAFT-EOS ist eine nicht-lineare Gleichung, die mehrere Lösungen besitzen kann. Da es sich um eine Zustandsgleichung für ein Fluid handelt, sind für einen Reinstoff drei mögliche Lösungen zu erwarten: eine flüssigkeitsäquivalente Dichte, eine instabile Dichte sowie eine dampfäquivalente Dichte. Im Fall von Mischungen können bspw. Azeotrope zum Auftreten weiterer Lösungen führen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird das großkanonische Potential minimiert. Da dieses aber nur lokal berücksichtigt wird, führt die Minimierung jedes lokalen Potentials  $\omega$  (Gl. (83)) auch zur Minimierung des gesamten großkanonischen Potentials, was äquivalent zur Lösung von Gl. (85) ist. Sollten mehrere Dichtewerte die

## 4 Ergebnisse

Gleichung erfüllen, so muss die mit dem kleinsten  $\omega$  ausgewählt werden. Es sind auch Dichtesprünge innerhalb der Adsorbatschicht von der flüssigkeitsäquivalenten zur dampfäquivalenten Dichte möglich, wenn für beide Dichtewerte  $\rho_i^I$  und  $\rho_i^{II}$  der Wert von  $\omega$  exakt gleich ist. Es gilt dann:

$$\rho^I f^I - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i^I(z) (\mu_i^{eq} - V_{ext,i}(z)) = \rho^{II} f^{II} - \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i^{II} (\mu_i^{eq} - V_{ext,i}(z)) \quad (126)$$

Der Übergang von der freien Energie zur freien Enthalpie in Gl. (126), sowie Gl. (85) führen zu:

$$\sum_{i=1}^{n_c} (\rho_i^I \mu_i^I) - p^I - \sum_{i=1}^{n_c} (\rho_i^I \mu_i^I) = \sum_{i=1}^{n_c} \rho_i^{II} (\mu_i^{II}) - p^{II} - \sum_{i=1}^{n_c} (\rho_i^{II} \mu_i^{II}) \quad (127)$$

Es folgt aus Gl. (127):

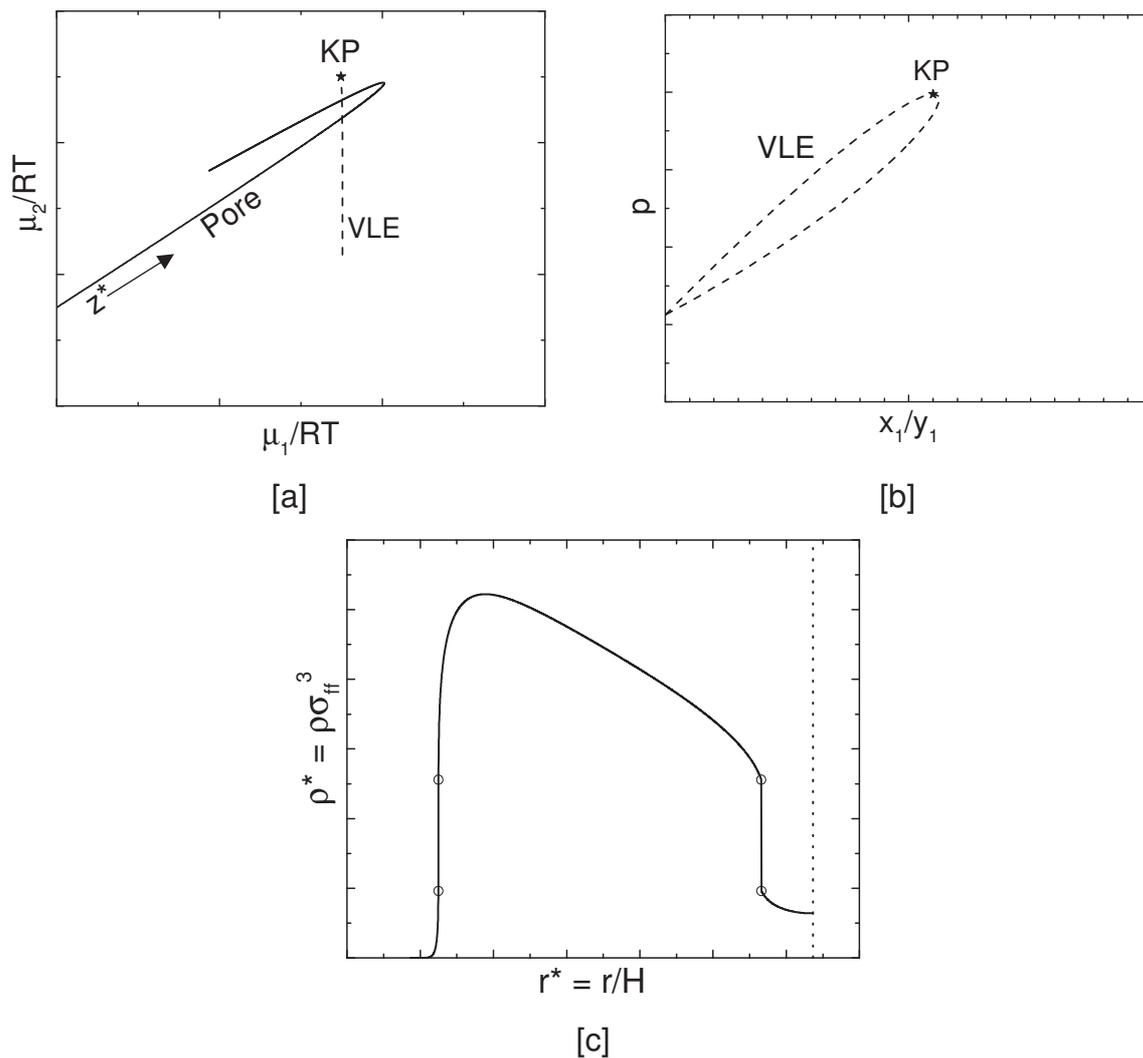
$$p^I = p^{II} \quad (128)$$

Somit gilt für diese Stellen in der Pore sowohl Gleichheit der lokalen chemischen Potentiale (Gl. (85)) sowie die Gleichheit der Drücke (Gl. (128)). Das sind exakt die Gleichgewichtsbedingungen für ein Phasengleichgewicht im Bulk. Es ist also möglich, mithilfe der Berechnung eines Bulk-VLE, bei der Temperatur  $T$ , Aussagen über einen Phasenwechsel in der Adsorbatschicht zu treffen. Im Fall eines Reinstoffs gibt es nur ein chemisches Potential  $\mu_1^{VLE}$  im Bulkphasen-Gleichgewicht, welches in beiden Phasen gleich ist. Wird dieser Wert durch die Überlagerung von Bulkpotential und externen Potential in der Pore überschritten, kommt es zum Dichtesprung. Für das VLE einer binären Mischung existieren die chemische Potentiale beider Komponenten  $\mu_1^{VLE}$  und  $\mu_2^{VLE}$ , die in beiden Phasen identisch sind. Bei der Temperatur  $T$  lässt sich also eine einzige Gleichgewichtslinie  $\mu_2^{VLE} = f(\mu_1^{VLE})$  für das gesamte VLE finden. Im ternären System wird diese Gleichgewichtslinie zu einer Gleichgewichtsfläche  $\mu_3^{VLE} = f(\mu_2^{VLE}, \mu_1^{VLE})$  und für ein Multikomponentengemisch zu einer Hyperfläche. Ist für diese Hyperfläche eine Parametrierung gefunden, so kann die Gleichgewichtslinie  $\vec{L}$  des Poren-Gleichgewichts, wie folgt parametrisiert werden:

$$\vec{L} = \begin{bmatrix} \mu_1^b - V_{ext,1}(z) \\ \mu_2^b - V_{ext,2}(z) \\ \vdots \\ \mu_{n_c}^b - V_{ext,n_c}(z) \end{bmatrix} \quad z \in [0, H] \quad (129)$$

Der Schnittpunkt dieser beiden Körper ergibt dann den Ort  $z$ , an dem ein Dichtesprung auftritt.

Der Sachverhalt ist schematisch für ein binäres System (Abb. 25) dargestellt.



**Abb. 25:** [a] Gleichgewichtslinien für das chemische Potential innerhalb der Pore (durchgezogene Linie) und die Bulkphase bei der Temperatur  $T$  (gestrichelte Linie) [b] zur gestrichelten Linie aus [a] korrespondierendes VLE außerhalb der Pore in einem isothermen  $p$ - $x_1y_1$ -Diagramm [c] zur durchgezogenen Linie aus [a] korrespondierendes Gesamt-Dichteprofil der binären Mischung innerhalb der Pore; kritische Punkte (KP) der Diagramme werden mit Sternen dargestellt.

Für die Multikomponentenadsorption sollen die Anzahl der Stützstellen, die Diskretisierung und auch das Integrationsverfahren für die mittlere Dichte jeder Komponente gemäß Kapitel 4.3.1.1 beibehalten werden. Allerdings kann für die

## 4 Ergebnisse

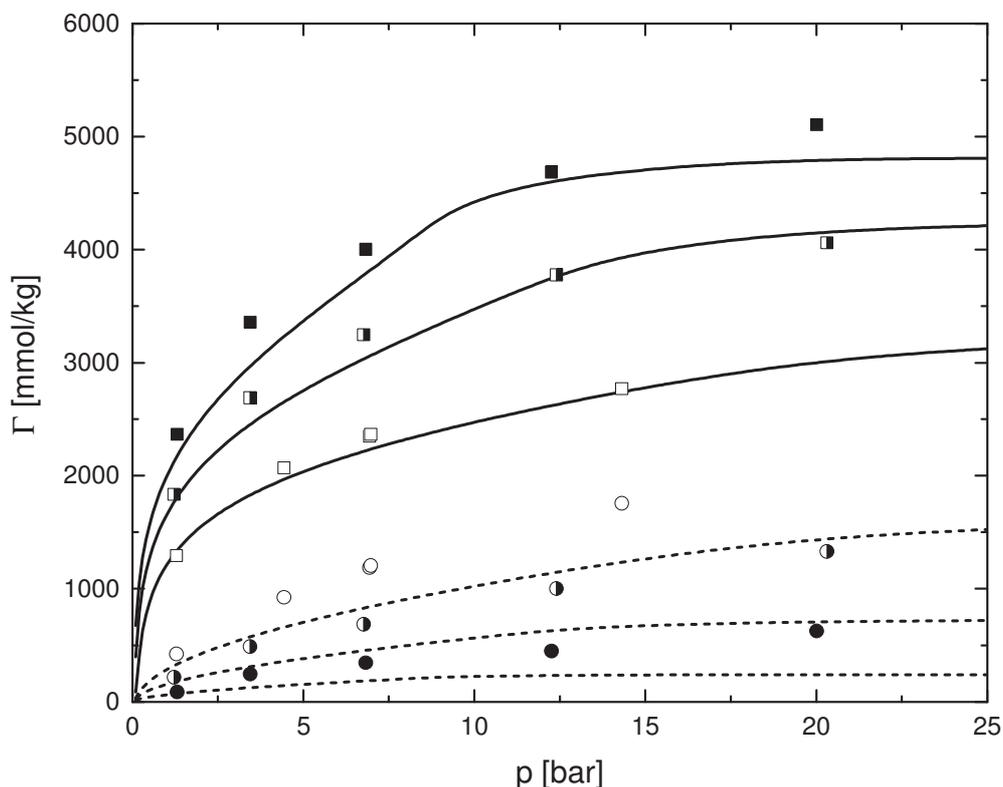
Berechnung der lokalen Dichteprofile nicht das Regula-Falsi-Verfahren, wie für den Reinstoff, eingesetzt werden, da mehr als eine Partialdichte gesucht wird. Es soll nunmehr für die Multikomponentengemische ausgenutzt werden, was in Abb. 25 schematisch für die binäre Adsorption dargestellt ist. Sobald an einer Stelle  $z$  innerhalb der Pore ein Schnittpunkt im Gleichgewichtsdiagramm (Abb. 25a) auftritt, so findet ein Phasenwechsel im Dichteprofil statt (Abb. 25c). Mit den Dichten beider Phasen an der Sprungstelle korrespondiert ein Phasengleichgewicht im Bulk (Abb. 25b).

Der Schnittpunkt der beiden Gleichgewichtslinien für die binäre Adsorption im zweidimensionalen Raum (Abb. 25a) kann bestimmt werden, indem die beiden Linien über Polygonzüge approximiert werden. Es kann dann für jedes Geradenstück der Poregleichgewichtslinie in Kombination mit jedem Geradenstück der VLE-Gleichgewichtslinie mithilfe linearer Algebra untersucht werden, ob diese sich schneiden. Sind diese Schnittpunkte vorhanden und bestimmt, so kann an dieser Stelle der Startwert der Dichte sprunghaft zum Wert des Bulk-VLE-Dichtewerts der korrespondierenden Phase (zu flüssig oder dampfförmig) geändert werden. Welche der beiden Dichten die Korrespondierende ist, folgt aus der Orientierung des Schneidens beider Graphen (Abb. 25a). Ist die Anzahl der Schnittpunkte bekannt, so sind Sprungstellen im Dichteprofil örtlich vorbestimmt. Es kann an jeder Stelle  $z$  in der Pore überprüft werden, ob ein solcher Dichtesprung vorliegt. Die Anzahl der Sprungstellen kann natürlich auch gleich null sein.

Für die lokalen Dichten in der Pore müssen Startwerte gefunden werden. Hierzu wird der Wert in der Porenmitte  $\rho_i(z = 0,5H)$  mit einem Simplex-Verfahren [63] und einem zufälligen Startsimplex in der Nähe der Bulkdichten variiert. Je größer die Pore ist, desto besser stimmt der Startwert mit den tatsächlichen Dichtewerten überein. In kleineren Poren können die Dichtewerte allerdings stark vom Bulk verschieden sein. Hier weist das Simplex-Verfahren [63] gegenüber dem Powell-Algorithmus [64] eine deutlich bessere globale Konvergenz auf. Ist der Dichtewert in der Porenmitte bestimmt, können alle weiteren Dichtewerte in Richtung der Wand mit der vorher iterierten benachbarten Dichte als Startwert und dem Powell-Verfahren [64] iteriert werden. Damit wird die deutlich bessere lokale Konvergenz des Powell-Verfahrens [64] ausgenutzt. An den vorher bestimmten Sprungstellen kann dann der Startwert auf den vorausberechneten Wert der anderen Phase an der Sprungstelle gesetzt werden. Sobald die Partialdichte in Richtung Wand einen minimalen Wert unterschreitet, wird die Berechnung gestoppt.

## 4.3.2.2 Gleichgewichte

Ziel einer jeden Gleichgewichtsbeschreibung in der Adsorption muss es sein, die Adsorption eines Multikomponentengemisches zu beschreiben. Nur mithilfe dieser Kenntnis kann die Adsorption als Trennverfahren sicher ausgelegt werden. Für die in Kapitel 4.3.1.2 gezeigten Adsorptionsisothermen der Reinstoffe liegen nur für das letztgenannte Beispiel Messdaten der Mischung [168] vor. Diese Messdaten beinhalten die Multikomponenten-Adsorption von Methan, Ethylen und Ethan an BPL-Aktivkohle. Es stehen Adsorptionsmessdaten [168] sowohl für die binäre als auch für die ternäre Adsorption zur Verfügung. Die Ergebnisse für die binären Systeme Methan-Ethylen, Methan-Ethan und Ethylen-Ethan sollen im Folgenden untersucht werden. Für das erstgenannte System finden sich die Messdaten [168] sowie die Vorhersagen der LDFT in Abb. 26.



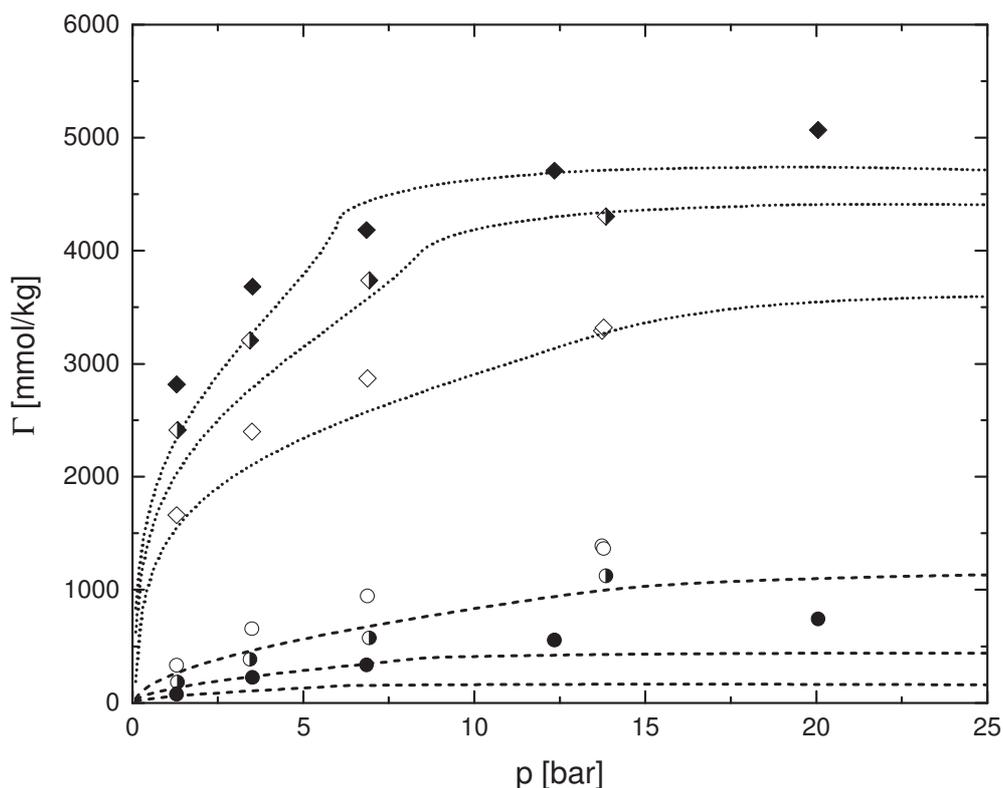
**Abb. 26:** Adsorptionsisothermen des binären Systems Methan-Ethylen an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K (Symbole: experimentelle Daten [168], Quadrate für Ethylen, Kreise für Methan) und verschiedenen Konzentrationen des Bulks (ausgefüllte Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,260$ ; halbgefüllte Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,536$ ; leere Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,765$ ; durchgezogene Linie: LDFT Vorhersage für Ethylen, gestrichelte Linie: LDFT Vorhersage für Methan).

Es zeigt sich, dass die theoretisch berechnete Adsorption für das gezeigte binäre System in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [168] ist. Diese

## 4 Ergebnisse

Übereinstimmung ist für die stärker adsorbierende Komponente Ethylen deutlich höher. Kleinere Abweichungen zum Experiment treten hier im mittleren Druckbereich auf. In diesem Bereich wird auch die Reinstoffadsorption von Ethylen unterschätzt (Abb. 23a). Bei der höchsten Ethylenkonzentration wird darüber hinaus eine Unterschätzung für den höchsten Druck ersichtlich, was ebenfalls konform mit der Reinstoffadsorption (Abb. 23a) ist. Auch hier sind Absolutwert sowie Anstieg der Reinstoffadsorptionsisotherme (Abb. 23a) bei hohen Drücken flacher als im Experiment [168]. Was darüber hinaus auffällt ist, dass die Adsorption der schwächer adsorbierenden Komponente von der LDFT unterschätzt wird. Dies ist besonders im Bereich hoher Drücke ersichtlich. Die schwach adsorbierende Komponente wird von der stärker adsorbierenden Komponente stärker verdrängt, als dies im Experiment [168] gemessen wurde.

Der gleiche Zusammenhang soll als nächstes für das binäre System von Methan und Ethan untersucht werden (Abb. 27).

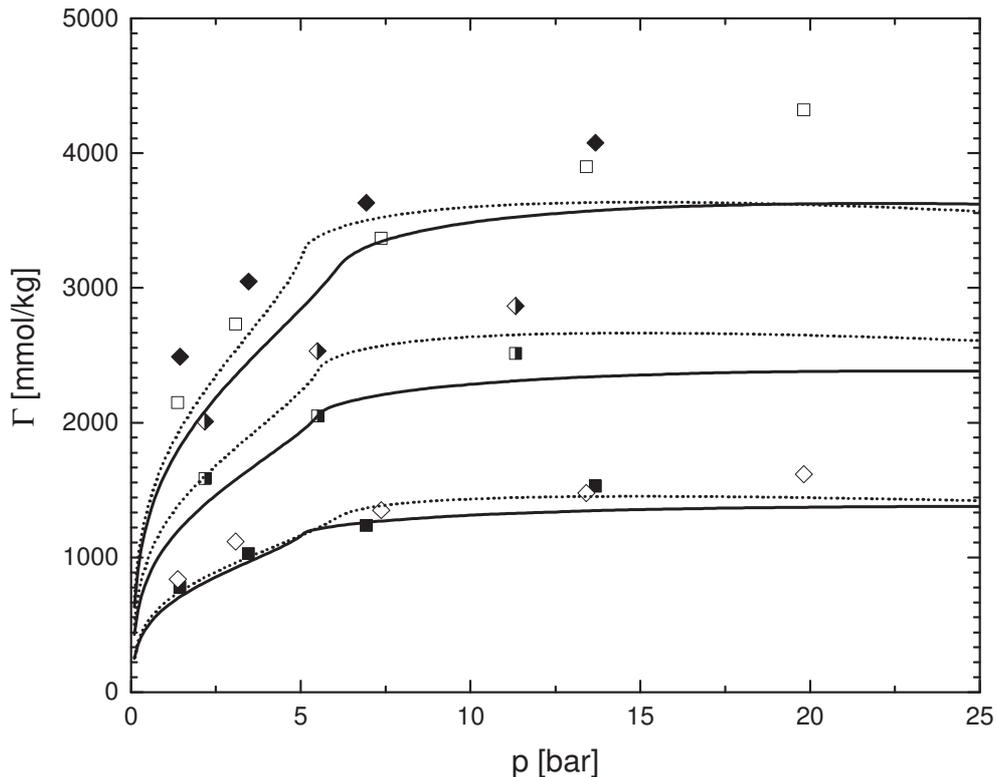


**Abb. 27:** Adsorptionsisothermen des binären Systems Methan-Ethan an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K (Symbole: experimentelle Daten [168], Rauten für Ethan, Kreise für Methan) und verschiedenen Konzentrationen des Bulks (ausgefüllte Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,267$ ; halb-gefüllte Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,499$ ; leere Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,745$ ; gepunktete Linie: LDFT Vorhersage für Ethan, gestrichelte Linie: LDFT Vorhersage für Methan).

In Abb. 27 wird ersichtlich, dass die Ergebnisse des binären Systems Methan-Ethan sehr ähnlich zu denen von Methan-Ethylen sind. Es zeigt sich erneut, dass die Adsorption des stärker adsorbierenden Fluids Ethan in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment [168] ist, als für die schwächer adsorbierende Komponente. Auch die leichte Unterschätzung der Adsorption der stärker adsorbierenden Komponente bei hohen Drücken bleibt erhalten. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen LDFT und Experiment [168] für die stärker adsorbierende Komponente nicht so hoch wie für das binäre System Methan-Ethylen (Abb. 26). Dies ist auf Abweichungen von Ethan in der Reinstoffadsorption (Abb. 23) zurückzuführen. Je niedriger die Methankonzentration im Bulk, desto eher tritt der Effekt der Porenkondensation aufgrund des unterkritischen Ethans auf. So zeigt sich in Abb. 27, dass sich mit zunehmender Ethankonzentration der Knick in der Adsorptionsisotherme stärker ausbildet. Gleichzeitig ist der Knick in der binären Adsorption von Methan nicht so stark ausgeprägt. Der Trend, dass die leichter adsorbierende Komponente Methan vom Modell unterschätzt wird, ist ein weiteres Mal offensichtlich.

Es soll nun als Letztes das binäre System Ethylen-Ethan untersucht werden. Aus der Reinstoffadsorption (Abb. 23) ist ersichtlich, dass beide Komponenten als Reinstoffe sehr ähnlich adsorbieren. Damit ist besonders interessant, ob sich die Ergebnisse der beiden vorgenannten binären Teilsysteme (Abb. 26 und Abb. 27) wiederholen. Die Ergebnisse für das binäre System Ethylen-Ethan befinden sich in Abb. 28. Es zeigt sich für den vorliegenden Fall eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment [168]. Es tritt keine Verdrängung einer der beiden Komponenten auf. Die Verhältnisse der theoretischen Beschreibung der Adsorption sind ähnlich zur Reinstoffadsorption (Abb. 23). Während Ethan im kleinen und mittleren Druckbereich deutlich stärker adsorbiert, werden die Unterschiede beider Moleküle mit zunehmendem Druck geringer. Allerdings zeigt sich das Überkreuzen der Adsorptionsisothermen beider Komponenten aus der LDFT-Rechnung (Abb. 28) bei der jeweils höchsten Bulkonzentration der jeweiligen Komponente bei deutlich höheren Drücken als dies bei der Reinstoffadsorption beobachtet werden kann (Abb. 23).

## 4 Ergebnisse



**Abb. 28:** Adsorptionsisothermen des binären Systems Ethylen-Ethan an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K (Symbole: experimentelle Daten [168], Rauten für Ethan, Quadrate für Ethylen) und verschiedenen Konzentrationen des Bulks (ausgefüllte Symbole:  $x_{C_2H_4}^b = 0,318$ ; halbgefüllte Symbole:  $x_{C_2H_4}^b = 0,528$ ; leere Symbole:  $x_{C_2H_4}^b = 0,760$ ; gepunktete Linie: LDFT Vorhersage für Ethan, durchgezogene Linie: LDFT Vorhersage für Ethylen).

### 4.3.3 Ternäre Adsorption

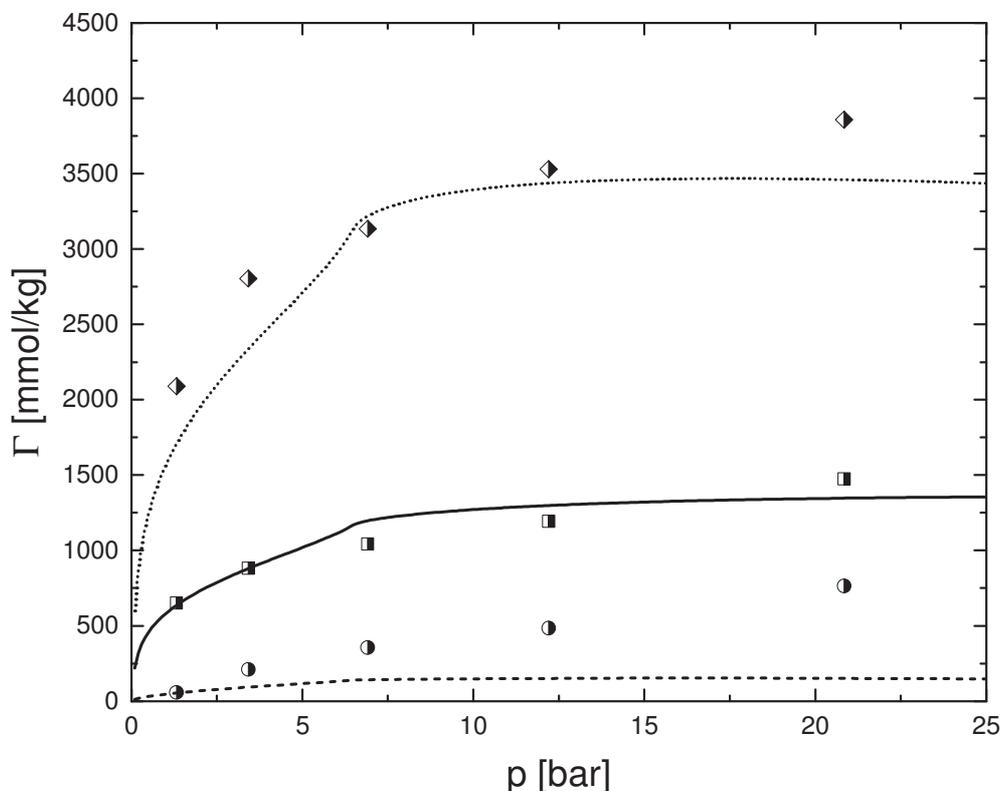
#### 4.3.3.1 Numerik

Im ternären Dichteprofil ist die Vorgehensweise zum binären Dichteprofil sehr ähnlich. Das Poren-GGW wird weiterhin durch eine Linie charakterisiert, allerdings nun im dreidimensionalen Raum der chemischen Potentiale, während das Bulk-VLE durch eine Fläche beschrieben wird. Schnittpunkte beider Körper charakterisieren einen Dichtesprung in der Pore. Während die Poren-GGW-Linie weiterhin durch einen Polygonzug approximiert werden kann, soll die Bulk-VLE-Fläche nun trianguliert werden. Das erleichtert die Berechnung der Schnittpunkte zwischen beiden Gleichgewichtskörpern insofern, als dass diese nur mithilfe von linearer Algebra durchgeführt werden kann. Es soll für jedes Geradenstück der Poregleichgewichtslinie in Kombination mit jedem Dreieck der VLE-Gleichgewichtsfläche untersucht werden, ob diese sich schneiden. Sind diese

Schnittpunkte vorhanden und bekannt, so wird an dieser Stelle der Startwert der Dichte sprunghaft zum Wert des Bulk-VLE-Dichtewerts der korrespondierenden Phase (zu flüssig oder dampfförmig) geändert. Die Iteration der Dichteprofile von der Porenmitte bis zur Wand erfolgt ansonsten analog zu den binären Dichteprofilen (Kapitel 4.3.2.1).

#### 4.3.3.2 Gleichgewichte

Es soll im Folgenden untersucht werden, inwiefern die Vorhersage der ternären Adsorption mit dem Experiment korreliert und inwiefern die Trends, die für die binäre Adsorption beobachtet worden sind, übertragen werden können. Hierzu dient als Erstes das ternäre System mit der höchsten Konzentration an Ethan (Abb. 29).

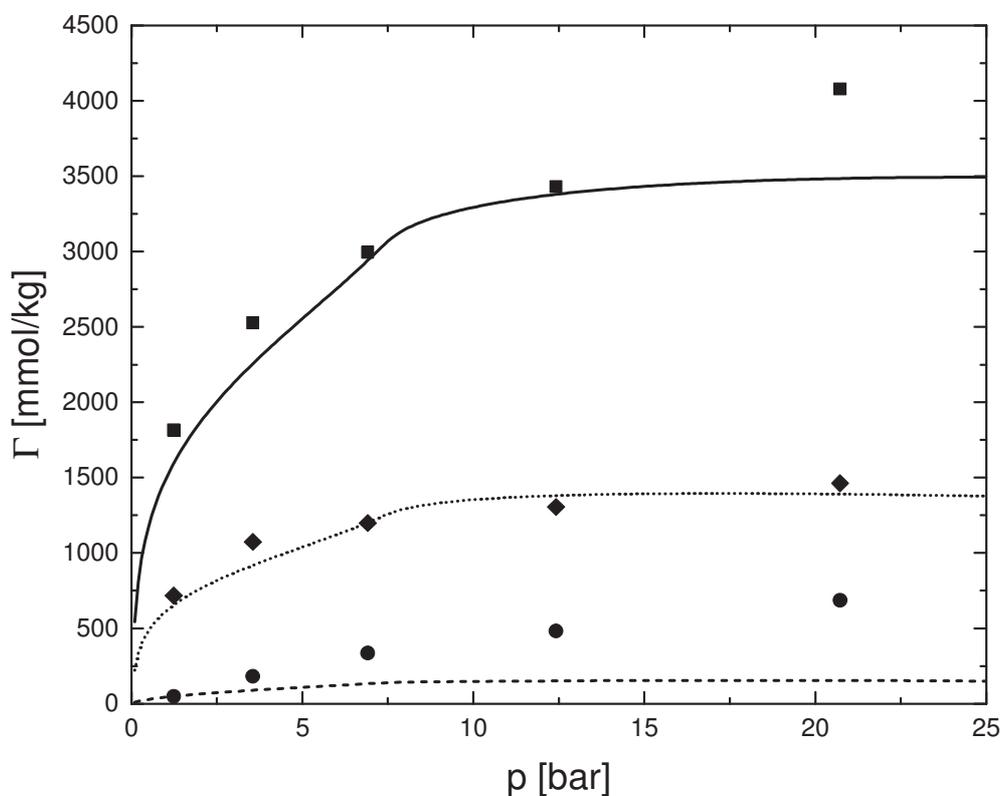


**Abb. 29:** Adsorptionsisothermen des ternären Systems Methan-Ethylen-Ethan an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K und einer Bulk-Konzentration von  $x_{C_{H_4}}^b = 0,230$  und  $x_{C_2H_4}^b = 0,250$  (Symbole: experimentelle Daten [168], Rauten für Ethan, Quadrate für Ethylen, Kreise für Methan; gepunktete Linie: LDFT Vorhersage für Ethan; gestrichelte Linie: LDFT Vorhersage für Methan; durchgezogene Linie: LDFT Vorhersage für Ethylen).

Die gezeigten LDFT-Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der binären Adsorption (Abb. 26, Abb. 27 und Abb. 28). Abweichungen der am stärksten adsorbierenden Komponente (Ethan) kommen durch Abweichungen bei der Reinstoffadsorption (Abb. 23) zustande. Dies zeigt sich besonders in der Schulter in

## 4 Ergebnisse

der Adsorptionsisotherme (Abb. 29) bei einem Druck von ca. 7 bar. Für die am schwächsten adsorbierende Komponente (Methan) zeigt sich eine Verdrängung, die zu einer Unterschätzung der LDFT-Rechnung gegenüber den Messdaten [168] führt. Für die am zweitstärksten adsorbierende Komponente Ethylen entsprechen die Ergebnisse der LDFT (Abb. 29) sehr gut den experimentellen Daten [168]. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen aus dem binären System Ethan-Ethylen (Abb. 28). Es kann nun verglichen werden, inwiefern sich ein Tausch der am stärksten im Bulk vorliegenden Komponente von Ethan zu Ethylen auf das ternäre System auswirkt (Abb. 30).

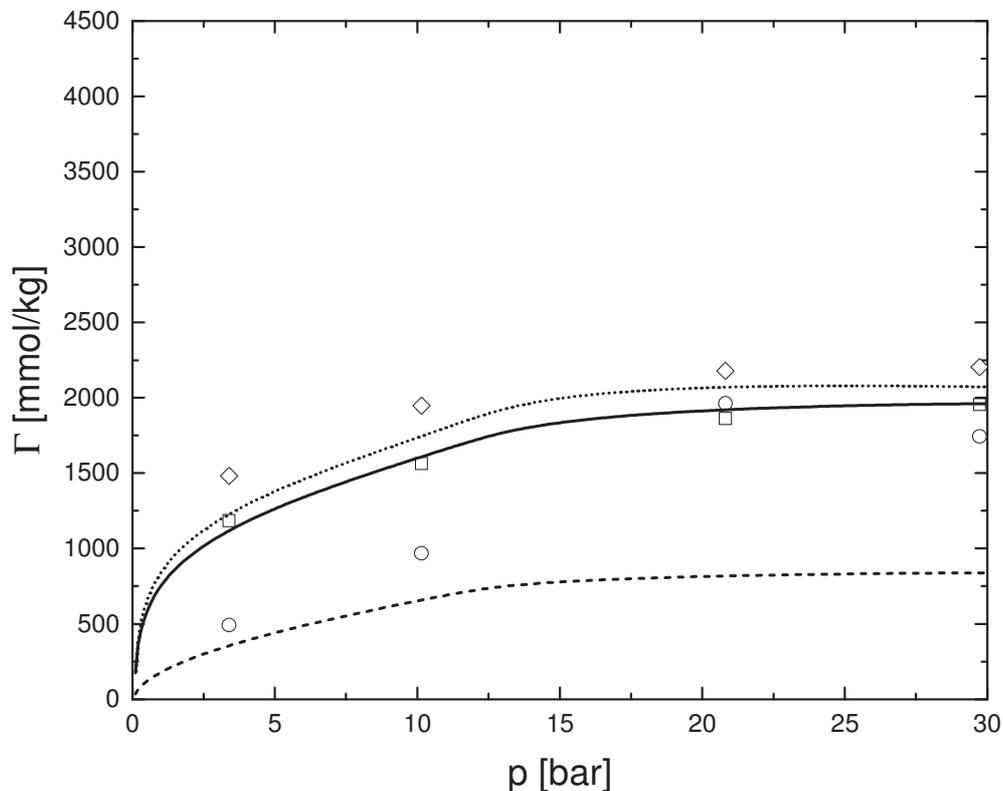


**Abb. 30:** Adsorptionsisothermen des ternären Systems Methan-Ethylen-Ethan an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K und einer Bulk-Konzentration von  $x_{CH_4}^b = 0,200$  und  $x_{C_2H_4}^b = 0,608$  (Symbole: experimentelle Daten [168], Rauten für Ethan, Quadrate für Ethylen, Kreise für Methan; gepunktete Linie: LDFT Vorhersage für Ethan; gestrichelte Linie: LDFT Vorhersage für Methan; durchgezogene Linie: LDFT Vorhersage für Ethylen).

Die qualitativen Effekte in Abb. 30 sind sehr ähnlich zu denen aus (Abb. 29). Die bessere Beschreibung der Reinstoffadsorption von Ethylen sorgt für eine bessere Beschreibung der LDFT für die Messdaten der ternären Adsorption [168] in Abb. 30 gegenüber Abb. 29. In der ternären Adsorption von Ethan (Abb. 30) glättet sich die Schulter in der Adsorptionsisotherme gegenüber der Reinstoffadsorption (Abb. 23),

was für Ethan zu einer verbesserten Beschreibung der Adsorption führt. Die ternäre Adsorption von Methan (Abb. 30) wird wiederum unterschätzt.

Es soll nun als Letztes die ternäre Adsorption für den Fall untersucht werden, dass die Konzentration von Methan am höchsten ist (Abb. 31).



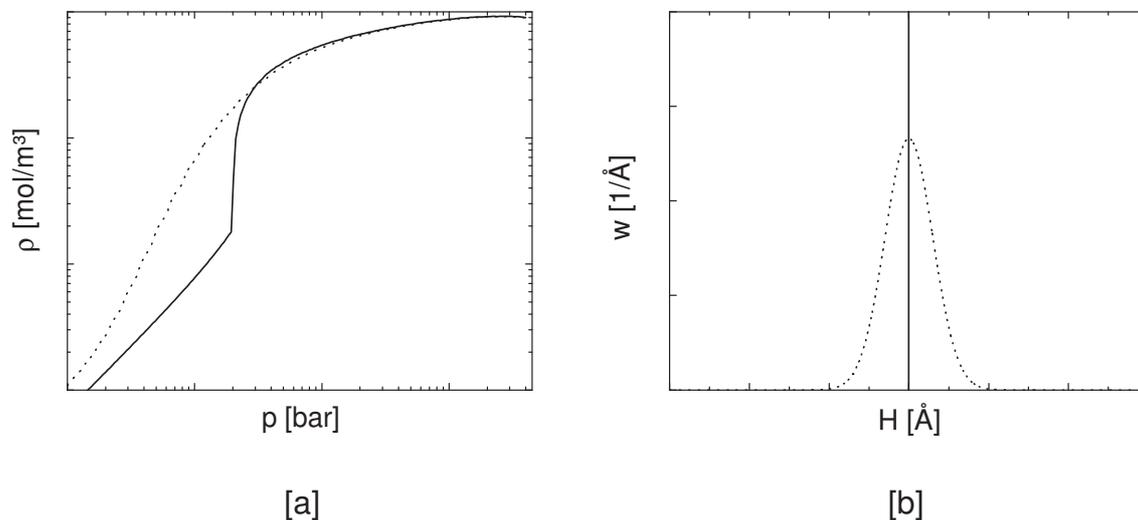
**Abb. 31:** Adsorptionsisothermen des ternären Systems Methan-Ethylen-Ethan an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K und einer Bulk-Konzentration von  $x_{C_2H_4}^b = 0,624$  und  $x_{C_2H_6}^b = 0,202$  (Symbole: experimentelle Daten [168], Rauten für Ethan, Quadrate für Ethylen, Kreise für Methan; gepunktete Linie: LDFT Vorhersage für Ethan; gestrichelte Linie: LDFT Vorhersage für Methan; durchgezogene Linie: LDFT Vorhersage für Ethylen).

In Abb. 31 wird die Adsorption aus der LDFT in Bezug auf alle drei Komponenten am besten wiedergegeben. Die Übereinstimmung für Ethan und Ethylen ist sehr gut und durch die hohe Methankonzentration wird darüber hinaus die Schulter in der Adsorptionsisotherme von Ethan gegenüber Abb. 23 geglättet. Die Adsorption von Methan (Abb. 31) wird unterschätzt, allerdings ist dieser Effekt deutlich kleiner als in Abb. 29 und Abb. 30. Der dritte Messwert von Methan (bei ca. 20 bar) fällt deutlich aus dem Trend der übrigen Messwerte. Dies ist wahrscheinlich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen.

## 4 Ergebnisse

### 4.4 Modifizierte Lokale Dichte-Funktional-Theorie

Die Motivation für die MLDFT im Zusammenhang mit der Multikomponentenadsorption zeigt sich ganz besonders in Abb. 23. Es erscheint hier für die Adsorption der kondensierbaren Komponenten Ethan und Kohlendioxid ein nicht messbarer Knick in der Adsorptionsisotherme. Dieser kann natürlich auch dadurch verursacht sein, dass vereinfachender Weise angenommen worden ist, dass die Aktivkohle BPL nur aus Poren einer einzigen Porengröße bestehe. Dies ist bei einer mikroporösen Aktivkohle natürlich nicht zutreffend. Abb. 32 zeigt schematisch für einen mittleren Porendurchmesser (Dirac-Peak in Abb. 32b) genauso wie für eine kontinuierliche PGV (Abb. 32) die Beschreibung der Adsorptionsisotherme (Abb. 32a).



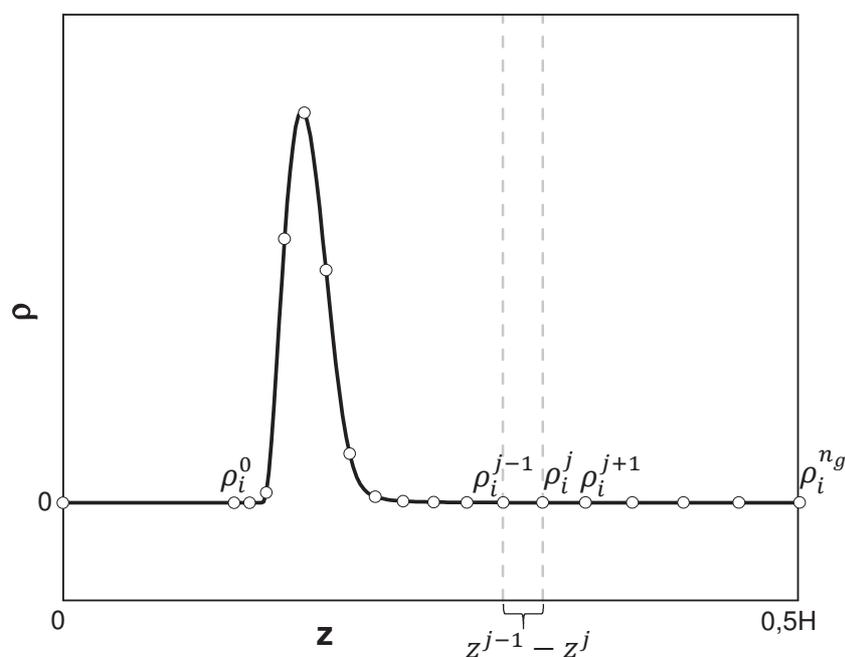
**Abb. 32:** [a] Unterkritische Reinstoffadsorptionsisotherme an einer Kohlenstoffoberfläche mit mittlerer Porengröße (durchgezogene Linie) und monomodaler Gauss-PGV (gepunktete Linie). [b] Porengrößenverteilung zu [a], Linientyp zeigt Zugehörigkeit zur Isotherme in [a].

Es zeigt sich, dass die Wahl des Porendurchmessers für die Adsorption des kondensierbaren Fluids Ethan einen erheblichen Einfluss auf die Adsorptionsisotherme hat. So offenbart sich besonders im mittleren Druckbereich eine erhebliche Diskrepanz für die beiden gewählten PGV. Gleichzeitig wird ersichtlich, dass eine kontinuierliche PGV den Knick in der Adsorptionsisotherme stark glättet, wodurch dieser nicht mehr sichtbar ist. Man könnte nun also zu dem Schluss kommen, dass der einzige Mangel der LDFT in Abb. 23 ist, dass die PGV nicht berücksichtigt wird.

Dass dies nicht die einzige Ursache ist, soll im Folgenden verdeutlicht werden. Gleichzeitig soll gezeigt werden, wie durch den Übergang von der LDFT zur MLDFT die theoretische Beschreibung der Adsorption erheblich verbessert werden kann.

#### 4.4.1 Numerik

Die MLDFT benötigt, genauso wie die LDFT, den thermodynamischen Zustand des Bulkfluids. Dieser wird völlig analog zur LDFT und gemäß Kapitel 4.2.1 ermittelt. Für die Berechnung des Dichteprofiles ergibt sich die Besonderheit, dass sich die Dichtewerte nicht mehr entkoppelt an allen Stellen innerhalb der Pore berechnen lassen, da sie über den Gradiententerm gemäß Gl. (90) miteinander verbunden sind. Dieser Umstand führt zu einem Differentialgleichungssystem mit  $n_c$  Gleichungen, in denen die Ableitungen der Partialdichten in zweiter Ordnung vorkommen. Der einfachste Ansatz zur Lösung des Differentialgleichungssystems ist die numerische Approximation der Ableitungen. Da der numerische Aufwand für die Berechnung der Dichteprofile mithilfe der MLDFT steigt, soll die Stützstellenaufteilung, im Gegensatz zur LDFT, nicht mehr äquidistant vorgenommen werden. Für die Bestimmung der mittleren Dichte innerhalb der Pore ist vor allem der Bereich wichtig, in dem viele Moleküle adsorbieren. Dies ist der Bereich in Wandnähe, welcher deshalb höher aufgelöst werden soll. Die Stützstellenaufteilung ist schematisch in Abb. 33 dargestellt.



**Abb. 33:** Diskretisierungsschema für das Dichteprofil und dessen zweite Ableitung nach dem Ort in einer symmetrischen Schlitzpore mit dem Durchmesser  $H$ .

## 4 Ergebnisse

Die diskrete Bestimmung der zweiten Ableitung der Dichte  $\tilde{\rho}_i^{(2),j}$  an einer fixen Stelle  $z^j$  kann dann ermittelt werden, indem die zweite Ableitung des Lagrange-Polynoms zweiter Ordnung, welches durch die Stützstelle, sowie linken Nachbarn  $z^{j-1}$  und rechten Nachbarn  $z^{j+1}$  verläuft, bestimmt wird. Sie lautet:

$$\tilde{\rho}_i^{(2),j} = \frac{2\rho_i^{j-1}}{(z^{j-1} - z^j)(z^{j-1} - z^{j+1})} + \frac{2\rho_i^j}{(z^j - z^{j-1})(z^j - z^{j+1})} + \frac{2\rho_i^{j+1}}{(z^{j+1} - z^{j-1})(z^{j+1} - z^j)} \quad (130)$$

$$j \in \{1, \dots, n_g\}$$

Damit ist das Differentialgleichungssystem in ein schwach gekoppeltes nicht-lineares Gleichungssystem umgewandelt. Nichtsdestotrotz müssen  $2n_c$  Randbedingungen angegeben werden, da bisher ein Gleichungssystem aus  $n_c(n_g + 2)$  Variablen und  $n_c n_g$  Gleichungen vorliegt. In der Mitte der Pore ( $z = z^{n_g}$ ) gilt Symmetrie:

$$\rho_i^{n_g+1} = \rho_i^{n_g-1} \quad (131)$$

In der Nähe der Wand, also für kleine  $j$ , wird die Dichte und ihre örtlichen Ableitungen sehr klein. Es soll angenommen werden, dass die zweiten Ableitung der Dichte  $\rho_i^0$  aus der Geradenextrapolation von der zweiten Ableitung von  $\rho_i^1$  und  $\rho_i^2$  gewonnen werden kann:

$$\tilde{\rho}_i^{(2),1} = \tilde{\rho}_i^{(2),2} + \frac{\tilde{\rho}_i^{(2),3} - \tilde{\rho}_i^{(2),2}}{z_3 - z_2} (z_1 - z_2) = 0 \quad (132)$$

Damit werden also die  $n_c$  Variablen  $\rho_i^0$  nicht mehr benötigt, was dem gleichen Ergebnis entspricht, als wenn eine zusätzliche Gleichung eingeführt worden wäre.

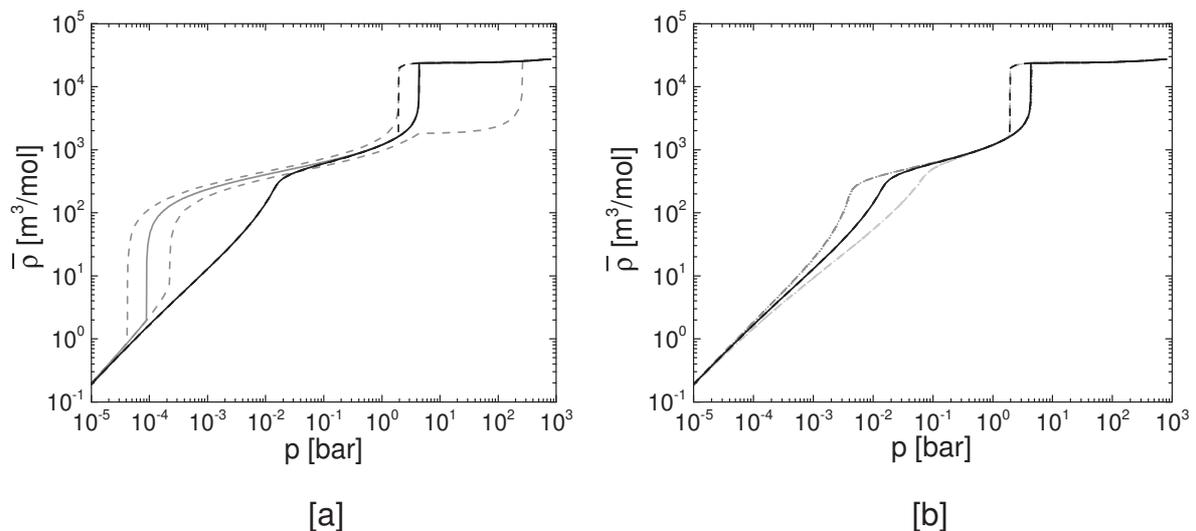
Das nunmehr nicht-lineare Gleichungssystem ist vollständig beschrieben und kann numerisch gelöst werden. Für den Fall einer glatten Wand und damit einem sehr großen Porendurchmesser (200 Å) geschieht dies mit 300 Stützstellen. Im Fall eines porösen Adsorbens ( $H < 55,5$  Å) werden 100 Stützstellen berücksichtigt. Da die Gleichungen (Gl. (90)) aufgrund des Gradiententerms allerdings nur schwach miteinander gekoppelt sind, ist es nicht zweckmäßig, alle Gleichungen gleichzeitig zu iterieren. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein sequentielles Verfahren gewählt, welches an jeder Stelle der Pore, ausgehend von der Mitte, die

Dichten unabhängig iteriert. Sind die Dichten  $\rho_i^j$  gefunden, so können die nächsten Dichten  $\rho_i^{j-1}$  iteriert werden. Ist das Verfahren nun bei der Dichte  $\rho_i^1$  angekommen, wird die Iteration anschließend wieder von  $\rho_i^{n_g}$  ausgehend gestartet. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis sich keiner der Dichtewerte in einem Durchlauf um mehr als  $10^{-4}$  % ändert. Als Startwerte des ersten MLDFT-Dichteprofiles kann das Ergebnis aus der LDFT-Rechnung (iteriert gemäß Kapitel 4.3.1.1, 4.3.2.1 und 4.3.3.1) übernommen werden. Wenn nun allerdings mehrere Dichteprofile entlang einer Adsorptionsisotherme  $\Gamma_i$  über verschiedenen Drücken  $p$  gewonnen werden sollen, so ist es zweckmäßig, nur für das Dichteprofil bei dem ersten Druck das LDFT-Profil als Startwert zu nehmen. Ab dem zweiten Druck kann das MLDFT-Dichteprofil von der Iteration bei dem vorherigen Druck als Ausgangspunkt genommen werden. Dies ist vorteilhaft, da sich die Dichteprofile der MLDFT besonders im Bereich der Porenkondensation stark von den LDFT-Profilen unterscheiden können und damit eine schnellere Konvergenz erreicht wird.

### 4.4.2 Adsorption an einer glatten Wand

Wenn nun also die PGV (Abb. 32) das einzig ausschlaggebende Kriterium für die Abweichung der kondensierbaren Komponenten in Abb. 23 wäre, so müsste die LDFT für ein nicht-poröses Adsorbens qualitativ richtige Ergebnisse liefern. Dass dem nicht so ist, zeigt Abb. 34. In Abb. 34a ist der Vergleich der Adsorptionsisotherme zwischen MLDFT (schwarz) und LDFT (dunkelgrau) gezeigt. Für die MLDFT wird gegenüber der LDFT zusätzlich der Gradientenparameter  $\kappa_{CH_4}^*$  benötigt. Die Wahl des Parameters erfolgt in Abb. 34 noch frei, d.h. ohne dass Messwerte miteinbezogen werden. Beim Vergleich der stabilen Adsorptionsisothermen (durchgezogene Linien) fällt auf, dass diese für sehr kleine und für sehr große Drücke ineinander übergehen, während sie sich im mittleren Druckbereich stark unterscheiden. Dies erscheint für kleine Drücke plausibel, da die Berücksichtigung eines Gradiententerms dafür Sorge trägt, dass beim Auftreten großer Gradienten im Dichteprofil der Gradient einen stärkeren Einfluss bekommt. Bei sehr kleinen Drücken nähert sich das Fluid im Rahmen der Beschreibung über die EOS (PC-SAFT) dem idealen Gas an. Ideale Gasmoleküle besitzen keine Wechselwirkungen untereinander, da sich die Gasmoleküle gegenseitig nicht beeinflussen.

## 4 Ergebnisse



**Abb. 34:** Unterkritische nicht-poröse Reinstoffadsorptionsisotherme von Methan bei einer Temperatur von 133,15 K und einem Porendurchmesser von 200 Å mit dem Energieparameter von BPL (Tab. 5),

[a] Vergleich zwischen dem LDFT Ansatz ( $\kappa_{CH_4}^* = 0$ , dunkelgraue Linie) und dem Gradienten-Ansatz (MLDFT) ( $\kappa_{CH_4}^* = 1,233 \cdot 10^{-21} Jm^5/mol^2$ , schwarze Linie), global stabile Gleichgewichtslinie als durchgezogene Linie, metastabile Linie als gestrichelte Linie,

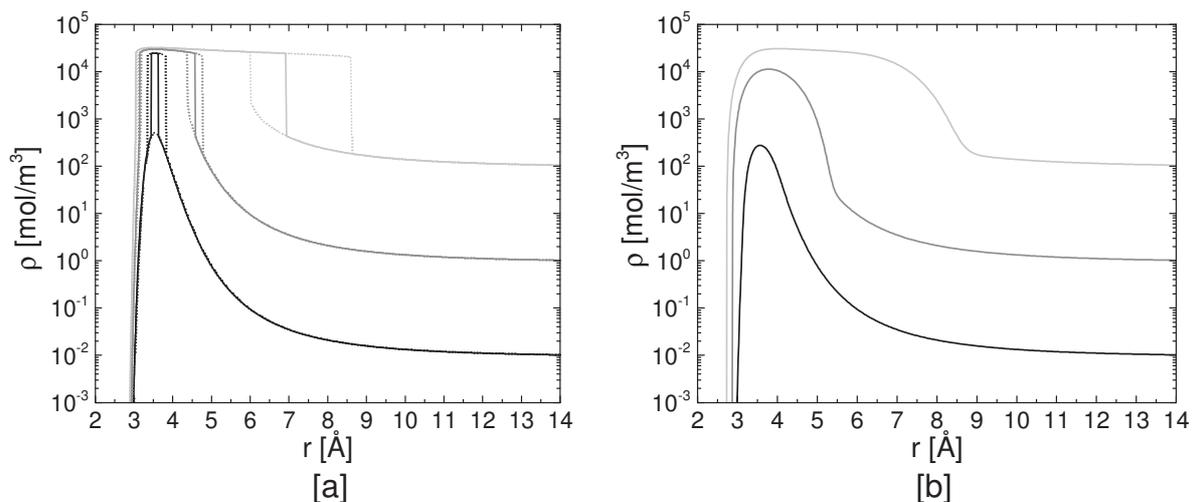
[b] Vergleich des MLDFT-Ansatzes für verschiedene Gradientenparameter für  $\kappa_{CH_4}^*$ , durchgezogene schwarze Linie für  $\kappa_{CH_4}^* = 1,233 \cdot 10^{-21} Jm^5/mol^2$ , gepunktete dunkelgraue Linie für  $\kappa_{CH_4}^* = 6,166 \cdot 10^{-22} Jm^5/mol^2$ , gepunktete hellgraue Linie für  $\kappa_{CH_4}^* = 2,466 \cdot 10^{-21} Jm^5/mol^2$ , kurz gestrichelte Linien sind die zugehörigen metastabilen Linien.

Daher muss in diesem Fall der Gradiententerm einen vernachlässigbaren Einfluss haben. Für hohe Drücke hingegen wird die Dichte des Fluids nahezu druckunabhängig und strebt der maximalen Packungsdichte entgegen, welche die maximale Dichte beschränkt. Aus diesem Grund verschwinden Dichtegradienten und somit gehen die beiden Adsorptionsisothermen ineinander über.

Besonders interessant ist allerdings der Bereich dazwischen, in dem erhebliche Unterschiede auftreten: Während die LDFT für die Adsorption an einer glatten Wand genauso wie für einen mittleren Porendurchmesser bei einer unterkritischen Temperatur Knicke in der Adsorptionsisotherme hervorruft, verschwinden diese völlig mit der MLDFT. Dies wird sehr gut in Abb. 34a bei einem Druck von  $10^{-4}$  bar ersichtlich. Wenn der Gradientenparameter variiert wird (Abb. 34b), so zeigt sich, dass die Schulter im mittleren Druck-Bereich verschoben wird. Für einen kleiner werdenden Gradientenparameter nähert sich das Profil der MLDFT dem Profil der LDFT an.

Darüber hinaus lässt sich im Allgemeinen festhalten, dass sich das metastabile Gebiet immens mithilfe der MLDFT verkleinert. Während bei der LDFT metastabile Zustände

im kompletten Druckbereich [0,00003 bar, 100 bar] auftreten, werden diese für die MLDFT nur im Intervall [1 bar, 3 bar] beobachtet. Gleichzeitig ist das metastabile Gebiet nicht mehr so breit aufgefächert wie bei der LDFT. Die Ursache hierfür wird sehr deutlich in Abb. 35. Während die LDFT (Abb. 35a) für alle gegebenen Drücke ein Dichteprofil mit Sprüngen und breiten metastabilen Bereichen liefert, tritt bei der MLDFT (Abb. 35b) kein Sprung auf. Durch den Gradiententerm gibt es in dem gezeigten Druckbereich keinen metastabilen Bereich mehr. Gleichzeitig verschwinden die Sprünge aus dem Dichteprofil, ähnlich wie bei der DGT für Bulkfluide wird das Profil kontinuierlich. Bei dem Dichteprofil für 0,01 bar fällt auf, dass der maximale Dichtewert des MLDFT-Profiles deutlich geringer ist, als der des LDFT-Profiles. Dies zeigt sich in der Adsorptionsisotherme dadurch, dass die MLDFT-Isotherme deutlich unterhalb der LDFT liegt (Abb. 34). Eine weitere Eigenschaft der MLDFT ist, dass ab einem gewissen Druck das komplette Dichteprofil springt (Abb. 35) und nicht nur einzelne Stellen des Dichteprofiles innerhalb der Pore. Der Druck, bei dem dieser Sprung auftritt, ist dabei nicht so stark abhängig von der Wahl des Gradientenparameters (Abb. 34b).



**Abb. 35:** Dichteprofile der Adsorption an einer glatten Wand von Methan bei einer Temperatur von 133,15 K und einem Porendurchmesser von 200 Å mit dem Energieparameter von BPL (Tab. 5) für Drücke von 0,00001 bar (schwarze Linie), 0,01 bar (dunkelgraue Linie) und 1 bar (hellgraue Linie), Vergleich zwischen dem

[a] LDFT-Ansatz,  $\kappa_{CH_4}^* = 0$ , durchgezogene Linien für stabilen Zustand, gepunktete Linien für metastabilen Zustand,

[b] MLDFT-Ansatz,  $\kappa_{CH_4}^* = 1,233 \cdot 10^{-21} Jm^5/mol^2$ , durchgezogene Linien für stabilen Zustand, es treten keine metastabilen Zustände auf.

Es lässt sich damit festhalten, dass die MLDFT physikalische Ungenauigkeiten der LDFT kompensiert und qualitativ gute Ergebnisse liefert. Inwiefern sich die Beschreibung des Experiments verbessert, soll im Folgenden veranschaulicht werden.

## 4 Ergebnisse

Für die Adsorption von Stickstoff an nicht-porösen Graphit-Oberflächen liegen Messdaten aus verschiedenen Autorengruppen vor, z.B. in [76,123,161]. Sollen nun die Parameter des Fest-Flüssig-Potentials sowie im Fall der MLDFT der Gradientenparameter  $\kappa_{ij}^*$  daran angepasst werden, so ist die Anpassung in der Güte natürlich darin beschränkt, wie reproduzierbar die Messungen für glatte Wände sind. Die Reproduzierbarkeit wird vor allem durch zwei Faktoren gestört. Dies ist zum einen die reproduzierbare Graphitierung der Kohle ebenso wie die Messunsicherheit im Rahmen der Messung der Adsorptionsisotherme. Dies soll im Folgenden für die vorgenannten Quellen [76,123,161] verglichen werden.

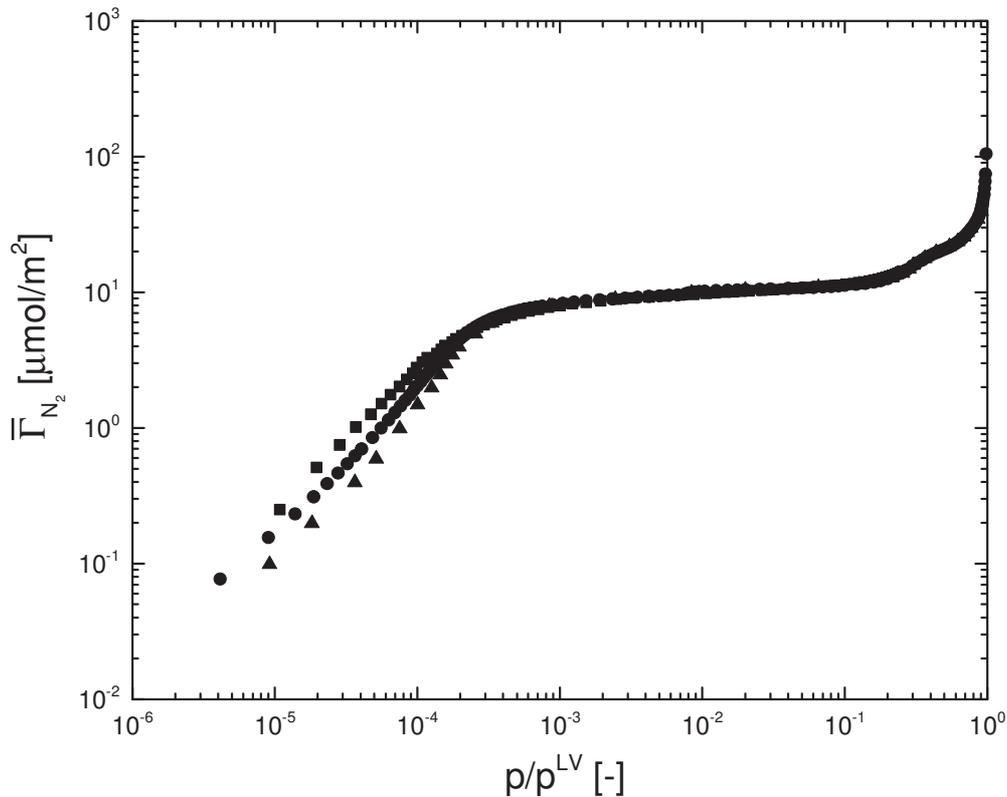
Da bei der Graphitierung der Kohle verschiedene massenspezifische Oberflächen der Kohlen auftreten können, müssen diese vergleichbar gemacht werden. Hierzu wird die absolute Adsorption auf die Oberfläche der BET-Theorie, die gemäß Kapitel 2.2.1 ermittelt wird, bezogen. Als Intervall der Anpassung gilt der relative Druckbereich  $p/p^{LV}$  im Intervall  $[0; 0,07]$ , in dem der BET-Plot näherungsweise linear verläuft. Die Umrechnung der Volumina bei Standardbedingungen in Mole und die Bestimmung der Dampfdrücke von Stickstoff erfolgt für das Erzielen einer maximalen Genauigkeit mit *NIST REFPROP version 7*. Es können damit die in Tab. 6 veranschaulichten Werte für die untersuchten Quellen gewonnen werden.

<b>Autor</b>	$\alpha_{BET} [m^2/g]$	$T [K]$	$p^{LV} [bar]$	<b>Quelle</b>
Lastoskie et al.	68,06	77,00	0,972	[123]
Kruk et al.	6,25	77,00	0,972	[161]
Avgul et al.	12,14	77,75	1,059	[76]

**Tab. 6:** Verwendete Größen für die Beschreibung der BET-Oberfläche verschiedener graphitierter Aktivkohlen.

Mithilfe dieser Größen ist der Vergleich der experimentellen Adsorptionsisothermen [76,123,161] nun möglich.

Dieser Zusammenhang wird in Abb. 36 veranschaulicht.

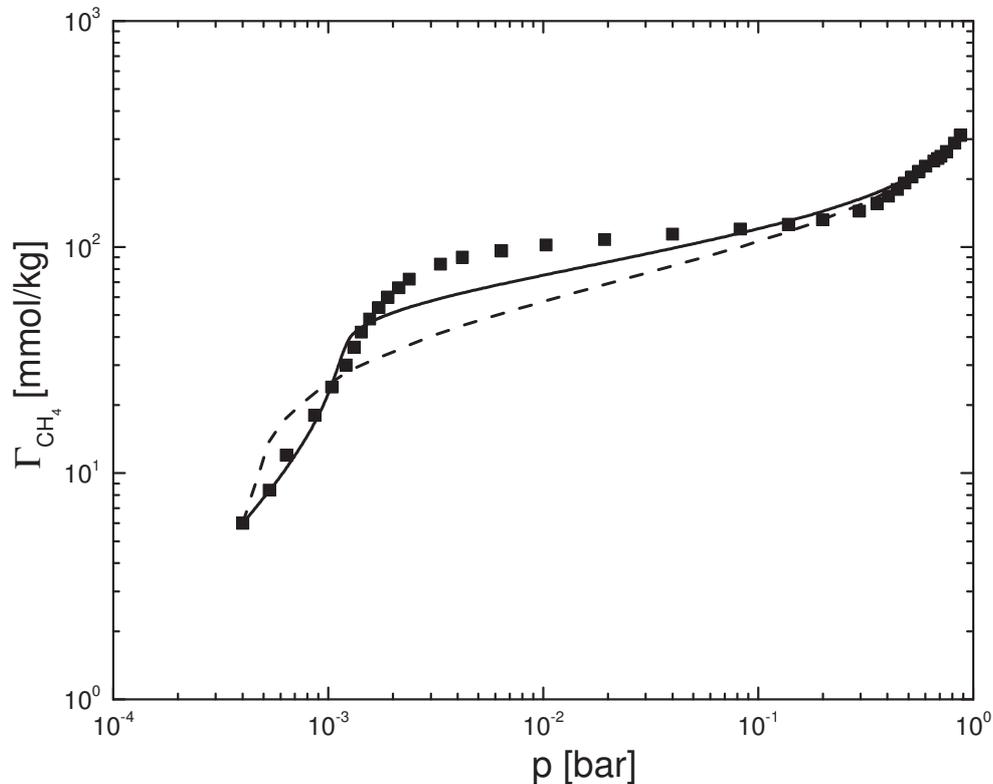


**Abb. 36:** Experimentelle Daten für die nicht-poröse Adsorption von Stickstoff bei ca. 77 K an graphitierter Kohle für Messdaten aus verschiedenen Arbeitsgruppen (Quadrate [123], Kreise [161] und Dreiecke [76]).

Es fällt auf, dass die Adsorption für alle drei Quellen im mittleren und hohen Druckbereich ähnliche Resultate liefert. Allerdings treten erhebliche Unterschiede für sehr kleine Drücke auf, welche durch systematische Messungenauigkeiten im Druck verursacht sein könnten. Dies würde erklären, warum der Anstieg der Graphen sehr ähnlich ist, die Absolutwerte aber voneinander abweichen. Dieser Fakt muss in der Güte der Anpassung an experimentelle Daten beachtet werden. Abb. 34b zeigt, dass der Gradientenparameter sehr stark verändert werden müsste, wenn die Adsorptionsisothermen nur wenig im kleinen Druckbereich voneinander abweichen würden. Gleichzeitig ändert sich dadurch allerdings der mittlere Druckbereich erheblich. Für die nachfolgende Untersuchung der Reinstoffadsorption unterschiedlicher Moleküle werden die Daten von Avgul et al. [76] ausgewählt, da aus dieser Quelle die meisten der in dieser Arbeit verwendeten nicht-porösen Reinstoffdaten stammen.

## 4 Ergebnisse

Es soll als Erstes die Adsorption von Methan an einer nicht-porösen Graphitwand untersucht werden (Abb. 37). Hierzu werden die Parameter gemäß Kapitel 4.1.2.2 sowohl für die LDFT als auch MLDFT an gegebene Messdaten bei einer Temperatur von 113,15 K angepasst.

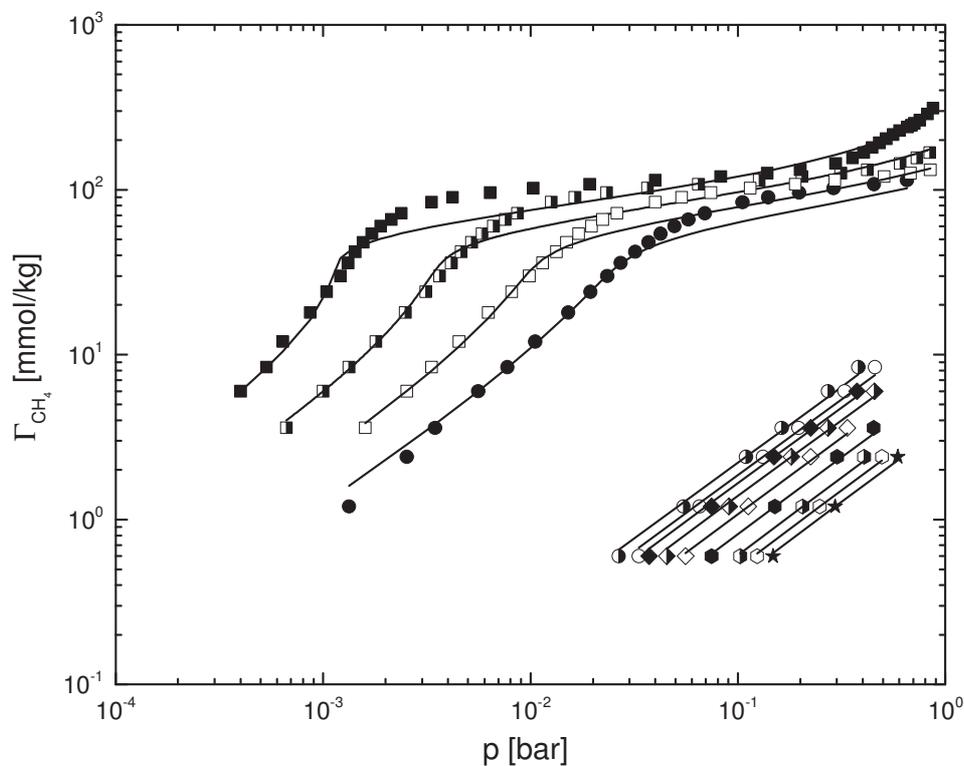


**Abb. 37:** Adsorptionsisotherme bei einer Temperatur von 113,15 K für die nicht-poröse Adsorption von Methan an graphitierter Kohle, experimentelle Daten [76] als Quadrate, multipliziert mit einer BET-Oberfläche von  $a_{BET} = 12,0 \text{ m}^2/\text{g}$ , LDFT ( $\varepsilon_{sf,CH_4}/k_B = 43,21 \text{ K}$ ,  $a_{LDFT} = 15,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ) als gestrichelte Linie, MLDFT ( $\varepsilon_{sf,CH_4}/k_B = 71,03 \text{ K}$ ,  $a_{MLDFT} = 12,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\kappa_{CH_4}^* = 1,233 \cdot 10^{-21} \text{ Jm}^5/\text{mol}^2$ ) als durchgezogene Linie.

Es zeigt sich, dass durch die Berücksichtigung eines Gradiententerms eine deutlich höhere Übereinstimmung mit dem Experiment [76] erzielt werden konnte. Die relative Abweichung zum Experiment [76] beträgt für den LDFT-Ansatz 17,7 % und für die MLDFT 10,1 %. Besonders wird die Übereinstimmung im kleinen und mittleren Druckbereich verbessert. Es fällt auf, dass der Gradientenparameter auch schon für die kleinsten gemessenen Drücke einen erheblichen Einfluss auf die Adsorptionsisotherme hat. In diesem Bereich wird im Rahmen der LDFT bereits der Effekt der Porenkondensation berechnet. Es kann also schließlich mit der MLDFT im kleinen und hohen Druckbereich eine hohe Übereinstimmung mit den Messdaten erzielt werden, während im mittleren Druckbereich weiterhin eine sichtbare

Unterschätzung der Messdaten berechnet wird. Nichtsdestotrotz wird hier eine erhebliche Verbesserung gegenüber der LDFT erzielt. Auffällig ist weiterhin bei der Anpassung, dass die LDFT eine höhere Oberfläche und einen niedrigeren Energieparameter benötigt als die MLDFT. Die mitangepasste Oberfläche der MLDFT ist sehr viel näher an der BET-Theorie (relative Abweichung von 4 %), als die der LDFT (relative Abweichung von 20 %), was ein weiterer Beleg für die Güte der MLDFT ist.

Es soll nun untersucht werden, inwiefern die eben gezeigten Ergebnisse auf andere Temperaturen und Stoffe übertragbar sind. Hierzu soll als Nächstes Methan anhand weiterer Isothermen untersucht werden (Abb. 38).



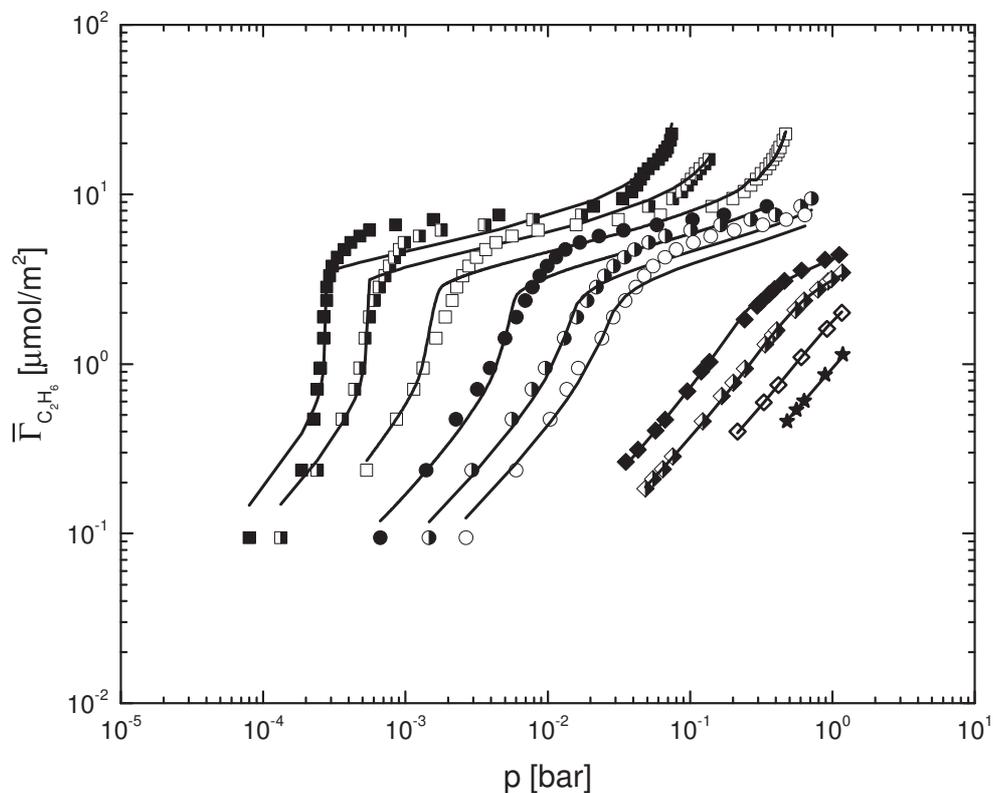
**Abb. 38:** Adsorptionsisotherme für verschiedene Temperaturen (113,15 K (■), 123,15 K (▣), 133,15 K (□), 143,15 K (●), 224,15 K (◐), 230,15 K (○), 234,85 K (◆), 242,25 K (◇), 250,45 K (◇), 263,25 K (●), 277,15 K (◐), 287,25 K (○) und 297,15 K (★)) für die Adsorption von Methan an graphitierter Kohle, Linien für die Anpassung mit der MLDFT (angepasste Energieparameter  $\varepsilon_{sf}/k_B$  mit aufsteigender Temperatur sind 71,03 K, 72,02 K, 71,92 K, 71,81 K, 68,95 K, 68,68 K, 68,71 K, 68,64 K, 67,61 K, 67,40 K, 66,93 K, 66,89 K und 66,89 K,  $\kappa_{CH_4}^* = 1,233 \cdot 10^{-21} \text{ Jm}^5/\text{mol}^2$ ,  $a_{MLDFT} = 12,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), zugehörige experimentelle Daten [76] (als Symbole) umgerechnet mit einer BET-Oberfläche von  $a_{BET} = 12,0 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## 4 Ergebnisse

Die MLDFT ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [76]. Das stimmt sowohl für die deutlich unterkritischen Temperaturen genauso wie für die überkritischen Temperaturen.

Die Anpassung von  $\varepsilon_{sf}/k_B$  für jede Temperatur ergibt einen fallenden Verlauf mit der Temperatur. Besonders gut ist die Übereinstimmung im niedrigen und hohen Druckbereich, im mittleren Druckbereich treten Abweichungen nach unten gegenüber dem Experiment auf. Die angepasste Oberfläche der MLDFT stimmt gut mit der BET-Oberfläche überein, die Abweichung beträgt 4,2 %.

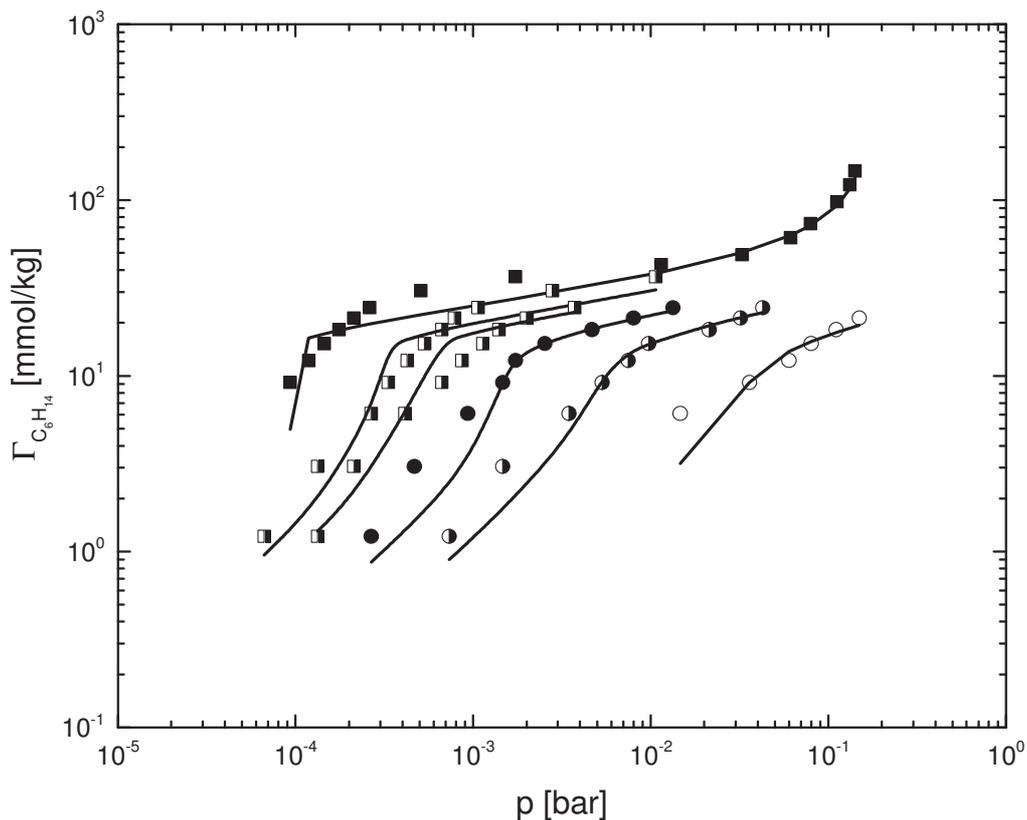
Es ist naheliegend, als Nächstes das nächstgrößere Alkan aus der homologen Reihe zu untersuchen. Abb. 39 zeigt die Adsorption von Ethan an graphitierter Kohle.



**Abb. 39:** Adsorptionsisotherme für verschiedene Temperaturen (148,15 K (■), 158,15 K (▣), 173,15 K (□), 188,15 K (●), 203,15 K (⊙), 213,15 K (○); 254,42 K (◆), 272,89 K (◇), 297,89 K (◇) und 322,93 K (★)) für die Adsorption von Ethan an graphitierter Kohle, Linien für die Anpassung mit der MLDFT (angepasste Energieparameter  $\varepsilon_{sf}/k_B$  mit aufsteigender Temperatur sind 105,59 K, 109,11 K, 113,02 K, 111,81 K, 112,20 K, 113,63 K; 108,95 K, 107,45 K, 106,28 K und 104,52 K,  $\kappa_{C_2H_6}^* = 3,488 \cdot 10^{-21} J m^5 / mol^2$ ,  $a_{BET} = 12,0 m^2 / g$ ,  $a_{MLDFT}^{Avgul et al.} = 12,7 m^2 / g$  und  $a_{MLDFT}^{Hoory et al.} = 12,9 m^2 / g$ ), Quadrate und Kreise experimentelle Daten von Avgul et al. [76] rekalkuliert mit der angepassten MLDFT-Oberfläche (als Symbole), Rauten und Sterne experimentelle Daten von Hoory et al. [162].

Es zeigt sich eine ähnlich gute Übereinstimmung wie bei Methan, im mittleren Druckbereich ist die Unterschätzung zum Experiment allerdings ein wenig stärker ausgeprägt. Es zeigt sich, dass mit dem gleichen Gradientenparameter die experimentellen Daten aus zwei experimentellen Datenquellen [76,162] gleichzeitig beschrieben werden können. Die MLDFT-Rechnung stimmt deutlich besser mit den Daten von Hoory et al. [162] als mit den Daten von Avgul et al. [76] überein. Dies liegt auch an der größeren Nähe zum kritischen Punkt der Daten von Hoory et al. [162], durch die ein nicht-lokaler Ansatz der freien Energie unwichtiger wird. Die angepasste MLDFT-Oberfläche für die Daten von Avgul et al. [76] stimmt gut mit der BET-Oberfläche überein, die Abweichung beträgt 5,8 %.

Als Nächstes soll nun die Adsorption des deutlich langkettigeren Alkans n-Hexan untersucht werden (Abb. 40)



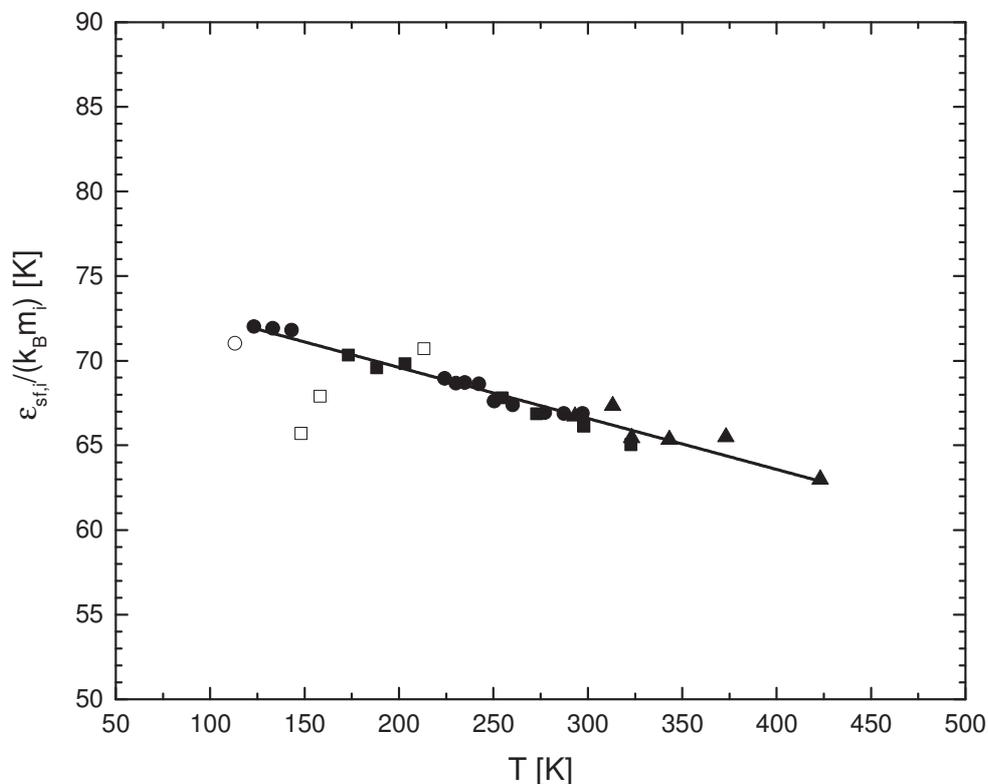
**Abb. 40:** Adsorptionsisotherme für verschiedene Temperaturen (293,15 K (■), 313,15 K (□), 323,15 K (□), 343,15 K (●), 373,15 K (○), 423,15 K (○)) für die Adsorption von n-Hexan an graphitierter Kohle, Linien für die Anpassung mit der MLDFT (angepasste Energieparameter  $\varepsilon_{sf}/k_B$  mit aufsteigender Temperatur sind 204,00 K, 204,90 K, 206,12 K, 199,80 K, 200,28 K, 192,64 K,  $\kappa_{C_6H_{14}}^* = 1,416 \cdot 10^{-20} Jm^5/mol^2$ ,  $a_{MLDFT} = 13,8 m^2/g$ ), experimentelle Daten von Avgul et al. [76] multipliziert mit der BET-Oberfläche von  $a_{BET} = 12,2 m^2/g$ .

## 4 Ergebnisse

Die Übereinstimmung mit dem Experiment [76] ist vergleichbar mit den beiden vorher untersuchten Alkanen (Abb. 38 und Abb. 39). Allerdings scheint die Güte der Messdaten [76] nicht so gut zu sein wie für Methan und Ethan, da diese stärker streuen. Die Abweichung der angepassten BET-Oberfläche zur MLDFT-Oberfläche ist diesmal ein wenig höher als für Methan und Ethan und beträgt 13,1 %.

Es erscheint sinnvoll, die homologe Reihe der n-Alkane auf eine Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie mit Kohle von der Kettenlänge zu untersuchen.

Beim Auftragen des segmentbezogenen Wechselwirkungsparameters über der Temperatur ergibt sich der nachfolgende Zusammenhang (Abb. 41).



**Abb. 41:** Temperaturabhängigkeit des Energieparameters  $\epsilon_{sf,i} / (k_B m_i)$  aufgetragen von Methan, Ethan und n-Hexan, Punkte sind angepasste Energie-Parameter der drei Alkane (Methan als Kreise, Ethan als Quadrate, n-Hexan als Dreiecke), die Linie ist der lineare Fit durch alle angepassten Punkte (nicht-gefüllte Symbole wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt).

Es zeigt sich für die n-Alkane ein allgemeiner Zusammenhang der Wechselwirkungsenergie als näherungsweise lineare Funktion über der Temperatur:

$$\bar{\epsilon}_{sf,i} \equiv \frac{\epsilon_{sf,i}}{k_B m_i} = \bar{\epsilon}_{sf,i}^0 + \bar{\epsilon}_{sf,i}^1 \cdot T \quad (133)$$

Für die n-Alkane gilt:

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}_{sf,n-Alkan}^0 &= 75,63 \text{ K} \\ \bar{\varepsilon}_{sf,n-Alkan}^1 &= -0,03012\end{aligned}\quad (134)$$

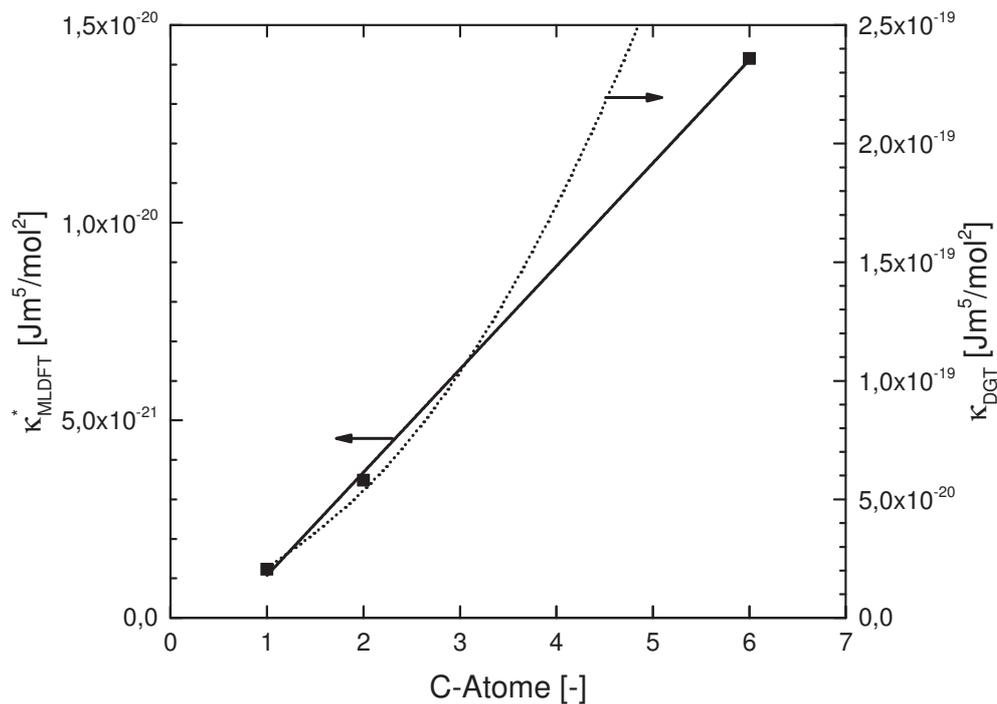
Die Anpassung erhält einen großen Datensatz der Isothermen von Methan, Ethan und n-Hexan. Einige Daten (Abb. 41) (besonders bei sehr tiefen Temperaturen unweit des Tripelpunkts) wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt, da hier die Güte der PC-SAFT-EOS beschränkt ist. Die Anpassungsgerade hat ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 95,65 %, was in Anbetracht der Abweichungen der MLDFT zum Experiment [76] ein sehr gutes Ergebnis ist. Mitchell et al. [142] wählten einen segmentbezogenen NLDFT-Ansatz für die Beschreibung der n-Alkane und passten die Wechselwirkungsenergie eines  $\text{CH}_3$ -Segments mit  $\varepsilon_{sf}/k_B = 68,90 \text{ K}$  an. Für Ethan, welches exakt aus zwei solcher Segmente besteht, wählten sie eine Anpassungstemperatur von 213,15 K. Der segmentbezogene Energieparameter der MLDFT nach Gl. (133) beträgt für diese Temperatur  $\varepsilon_{sf}/(m_i k_B) = 69,20 \text{ K}$  und ist damit in guter Übereinstimmung.

Darüber hinaus lassen sich die mitangepassten Gradientenparameter über der Kohlenstoffatomzahl auftragen (Abb. 42). Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung ( $R^2 = 99,93 \%$ ) der angepassten Gradientenparameter der Alkane mit einer linearen Ausgleichsfunktion:

$$\begin{aligned}\kappa_{Alkane}^* &= \kappa_{0,Alkane}^* + \kappa_{1,Alkane}^* \cdot N_{C-Atome} \\ \kappa_{0,Alkane}^* &= -1,5322 \cdot 10^{-21} \frac{\text{Jm}^5}{\text{mol}^2} \\ \kappa_{1,Alkane}^* &= 2,6082 \cdot 10^{-21} \frac{\text{Jm}^5}{\text{mol}^2}\end{aligned}\quad (135)$$

Ein funktionaler Zusammenhang für den Gradientenparameter der DGT, abhängig von der Kohlenstoffanzahl, wurde bereits von Niño-Amézquita et al. [41] für die n-Alkane gefunden und findet sich als gepunktete Linie in Abb. 42. Es zeigt sich, dass für die MLDFT ein deutlich geringerer Gradientenparameter benötigt wird als für die DGT. Während der Gradientenparameter der MLDFT mit einer linearen Ausgleichsfunktion beschrieben werden kann, ist für die DGT ein quadratischer Zusammenhang gefunden worden. Das kann an der geringeren Anzahl der berücksichtigten n-Alkane liegen. Gründe für die Unterschiede der Größenordnung des Gradientenparameters beider Ansätze können in der Dichteabhängigkeit des Gradientenparameters liegen, die bisher nicht berücksichtigt wurde.

## 4 Ergebnisse



**Abb. 42:** Abhängigkeit des Gradientenparameters der Alkane von der Anzahl der C-Atome, Punkte sind angepasste Gradientenparameter  $\kappa_{MLDFT}^*$  der MLDFIT für Methan, Ethan und n-Hexan, durchgezogene Linie ist linearer Fit durch alle angepassten Punkte der MLDFIT, gepunktete Linie Anpassung des Gradientenparameters der DGT  $\kappa_{DGT}$  nach [41].

Ein weiterer Grund ist die Entwicklungsordnung der Gradienten-Näherung für die freie Energie. Die Dichte-Gradienten an festen Oberflächen ändern sich aufgrund des externen Potentials sehr viel stärker als in normalen Flüssig-Dampf-Grenzflächen. Hier kann durch die Berücksichtigung von Ableitungen höherer Ordnung der freien Energie (was gleichzeitig die Nicht-Lokalität der Näherung verstärkt) eine bessere Genauigkeit erzielt werden. Nichtsdestotrotz verbessert sich die Übereinstimmung mit der experimentellen Adsorptionsisotherme bereits bei einer einfachen Gradienten-Näherung erheblich.

Eine ähnlich gute Übereinstimmung mit dem Experiment lässt sich für die Ermittlung der Parameter aller weiteren untersuchten Moleküle erzielen. Wiederum lassen sich alle Energieparameter als linear über der Temperatur beschreiben. Die angepassten Parameter aller untersuchten Moleküle finden sich in Tab. 7.

Stoff	Quelle Messdaten	MLDFT		
		$\bar{\varepsilon}_{sf,i}^0 [K]$	$\bar{\varepsilon}_{sf,i}^1 [-]$	$\kappa_{ij}^* [Jm^5/mol^2]$
Stickstoff	[76]	51,97	0	$4,811 \cdot 10^{-21}$
Methan	[76]	Gl. (133)		Gl. (135)
Ethan	[76,162]			
n-Pentan	[76]			
n-Hexan	[76]			
Ethylen	[76]	75,83	-0,01883	$3,524 \cdot 10^{-21}$
Kohlendioxid	[76,163]	67,43	-0,02818	$3,638 \cdot 10^{-21}$

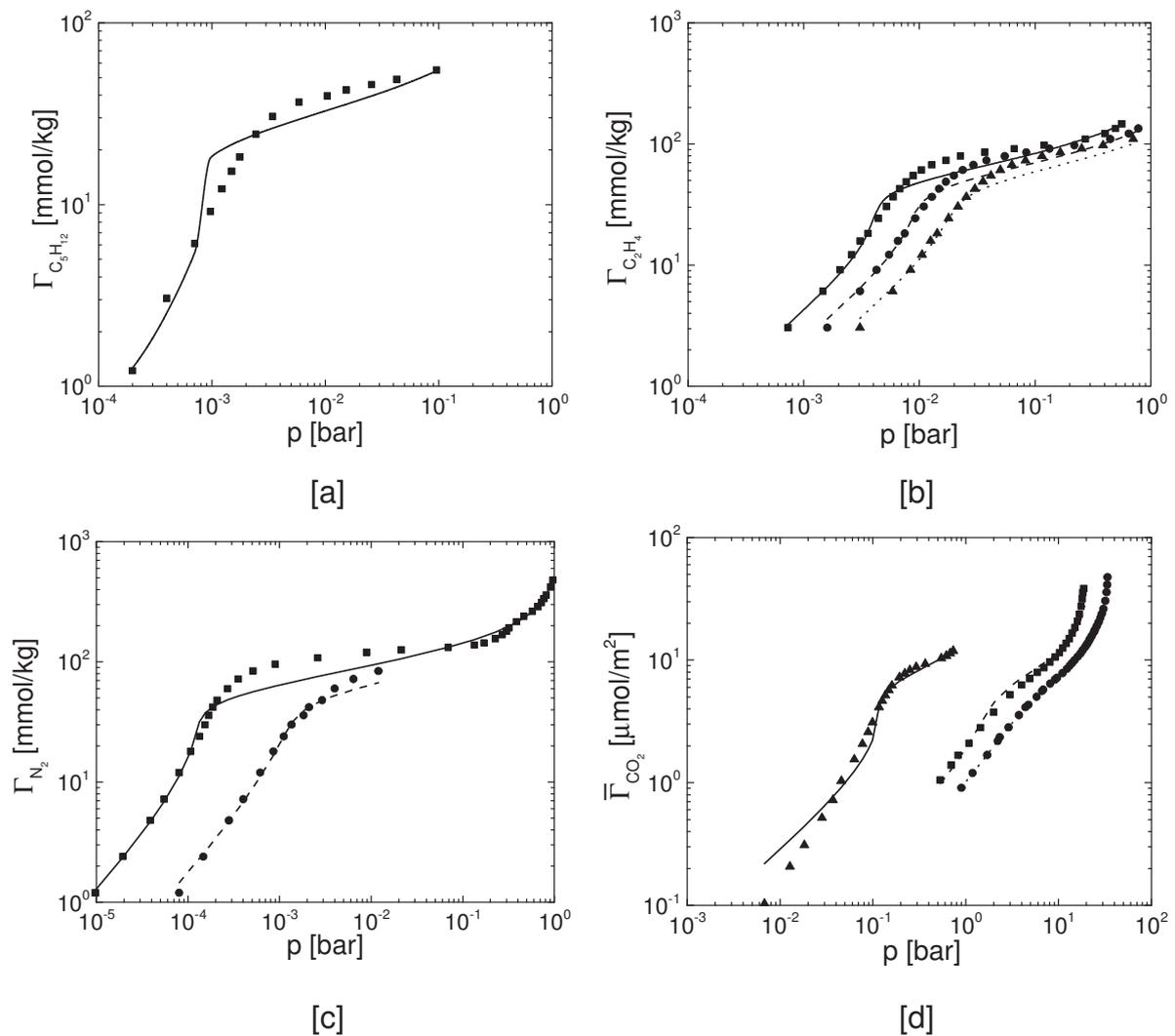
**Tab. 7:** Quellen der Messdaten, sowie angepasste energetische Parameter (und Gradientenparameter) für die Adsorption an nicht-porösen Oberflächen für die MLDFT.

Der Vergleich zwischen experimentellen Daten und Adsorptionsisothermen der MLDFT findet sich in Abb. 43. Abb. 43a zeigt die Beschreibung der Adsorptionsisotherme von n-Pentan. Energie-Parameter und Gradientenparameter sind aus Gl. (133) und (135) bestimmt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment [76], auch wenn die angepasste MLDFT-Oberfläche stärker von der BET-Oberfläche abweicht (20,49 %). Für Ethylen (Abb. 43b), Stickstoff (Abb. 43c) und Kohlendioxid (Abb. 43d) kann eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment unter Anpassung aller drei Parameter erzielt werden. Die BET-Oberfläche für Ethylen und Stickstoff ist minimal kleiner als die MLDFT-Oberfläche (Abweichungen betragen 4,1 % und 5,8 %). Allerdings zeigt sich für Kohlendioxid im Gegensatz eine etwas kleinere Oberfläche aus der MLDFT (Abweichung 3,3 %). Für Kohlendioxid, Ethylen und Stickstoff lässt sich eine leichte lineare Temperaturabhängigkeit des Energie-Parameters finden, wobei der Anstieg für Stickstoff aufgrund der wenigen Messdaten [76] vernachlässigt werden soll.

Es konnten also insgesamt Energie- und Gradientenparameter für die Adsorption von nicht- und leicht polaren Fluiden an nicht-porösen Oberflächen ermittelt werden (Tab. 7). Für die Wechselwirkungsenergien wurden lineare Funktionen von der Temperatur für alle Moleküle angenommen.

Der große Vorteil an dieser Vorgehensweise der Parametrierung ist, dass nun Gradienten- und Fluid-Fest-Energieparameter übertragbar auf nicht-poröse Oberflächen sind.

## 4 Ergebnisse



**Abb. 43:** Adsorptionsisothermen für die Adsorption an einer glatten Graphit-Wand verschiedener Stoffe bei verschiedenen Temperaturen, Linien entsprechen der Anpassung der MLDFT, zugehörige Symbole den Messdaten bei der gleichen Temperatur

[a] n-Pentan,  $a_{MLDFT} = 14,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , experimentelle Daten [76] umgerechnet mit  $a_{BET} = 12,2 \text{ m}^2/\text{g}$ , durchgezogene Linie für  $T = 293,15 \text{ K}$ , Energie- und Gradientenparameter aus Tab. 7.

[b] Ethylen,  $a_{MLDFT} = 12,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , experimentelle Daten aus [76], umgerechnet mit  $a_{BET} = 12,2 \text{ m}^2/\text{g}$ , durchgezogene Linie für  $T = 173,15 \text{ K}$ , gestrichelte Linie für  $T = 183,15 \text{ K}$ , gepunktete Linie für  $T = 193,15 \text{ K}$ , Energieparameter  $\varepsilon_{sf}/k_B$  mit aufsteigender Temperatur (115,51 K, 115,48 K und 114,91 K), Gradientenparameter aus Tab. 7.

[c] Stickstoff,  $a_{MLDFT} = 12,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , experimentelle Daten [76] umgerechnet mit  $a_{BET} = 12,0 \text{ m}^2/\text{g}$ , durchgezogene Linie für  $T = 77,75 \text{ K}$ , gestrichelte Linie für  $T = 90,05 \text{ K}$ , Energieparameter  $\varepsilon_{sf}/k_B$  mit aufsteigender Temperatur (62,64 K und 62,97 K), Gradientenparameter aus Tab. 7.

[d] Kohlendioxid, durchgezogene Linie für Fit ( $a_{MLDFT} = 7,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bei  $T = 193,42 \text{ K}$ , zugehörige experimentelle Daten [76] umgerechnet mit  $a_{BET} = 7,65 \text{ m}^2/\text{g}$ , gestrichelte ( $T = 253 \text{ K}$ ) und gepunktete ( $T = 273 \text{ K}$ ) Linie für MLDFT, zugehörige experimentelle Daten [163], Energieparameter  $\varepsilon_{sf}/k_B$  mit aufsteigender Temperatur (128,10 K, 126,46 K und 122,72 K), Gradientenparameter aus Tab. 7.

## 4.4.3 Adsorption mit Porengrößenverteilung

## 4.4.3.1 Reinstoffadsorption

Um die Adsorption an porösen Oberflächen zu bestimmen, muss nun lediglich noch die PGV bekannt sein. Ist diese bekannt, so kann zu jedem berücksichtigten Porendurchmesser  $H$ , die zugehörige Adsorptionsisotherme  $\Gamma_i(T, p, x_i^b, H)$  berechnet werden. Es soll in einem ersten Schritt beispielhaft gezeigt werden, wie sich die Adsorption in Abhängigkeit des Porendurchmessers für verschiedene Moleküle ändert. Hierfür sollen sowohl über- als auch unterkritische Fluide miteinander verglichen werden. Hierzu werden im Folgenden dimensionslose Größen eingeführt:

$$p^* = \frac{p}{p^{LV}}, \quad H^* \equiv \frac{H}{\sigma_{ff,i}}, \quad \rho_i^* \equiv \rho_i \cdot \sigma_{ff,i}^3 \quad (136)$$

Es sollen nun für verschiedene dimensionslose Porendurchmesser  $H^*$  die Adsorptionsisothermen (aufgetragen als absolute Adsorption) der reinen Stoffe Methan, Ethylen, Ethan und Kohlendioxid bei einer Temperatur von 260,2 K ausgewertet werden:

$$H^* \in \{2^{n_H} \cdot H_0^*\}, \quad n_H \in \{0,1,2,3\}, \quad H_0^* = 2 \quad (137)$$

Außer Methan sind alle Stoffe unterkritisch, weswegen der Bezug auf den Dampfdruck möglich ist. Für Methan hingegen soll der Dampfdruck, berechnet aus der PC-SAFT-EOS, zu Vergleichszwecken mit der Antoine-Gleichung auch in den überkritischen Bereich extrapoliert werden:

$$\frac{p^{LV}}{\text{bar}} = \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right) \quad (138)$$

Dies geschieht mit den Parametern  $A = 9,187$ ,  $B = 1025,396 \text{ K}$  und  $C = 0$ , welche an die Dampfdruckkurve der PC-SAFT-EOS angepasst sind. Es ergeben sich damit die folgenden Dampfdrücke (Tab. 8).

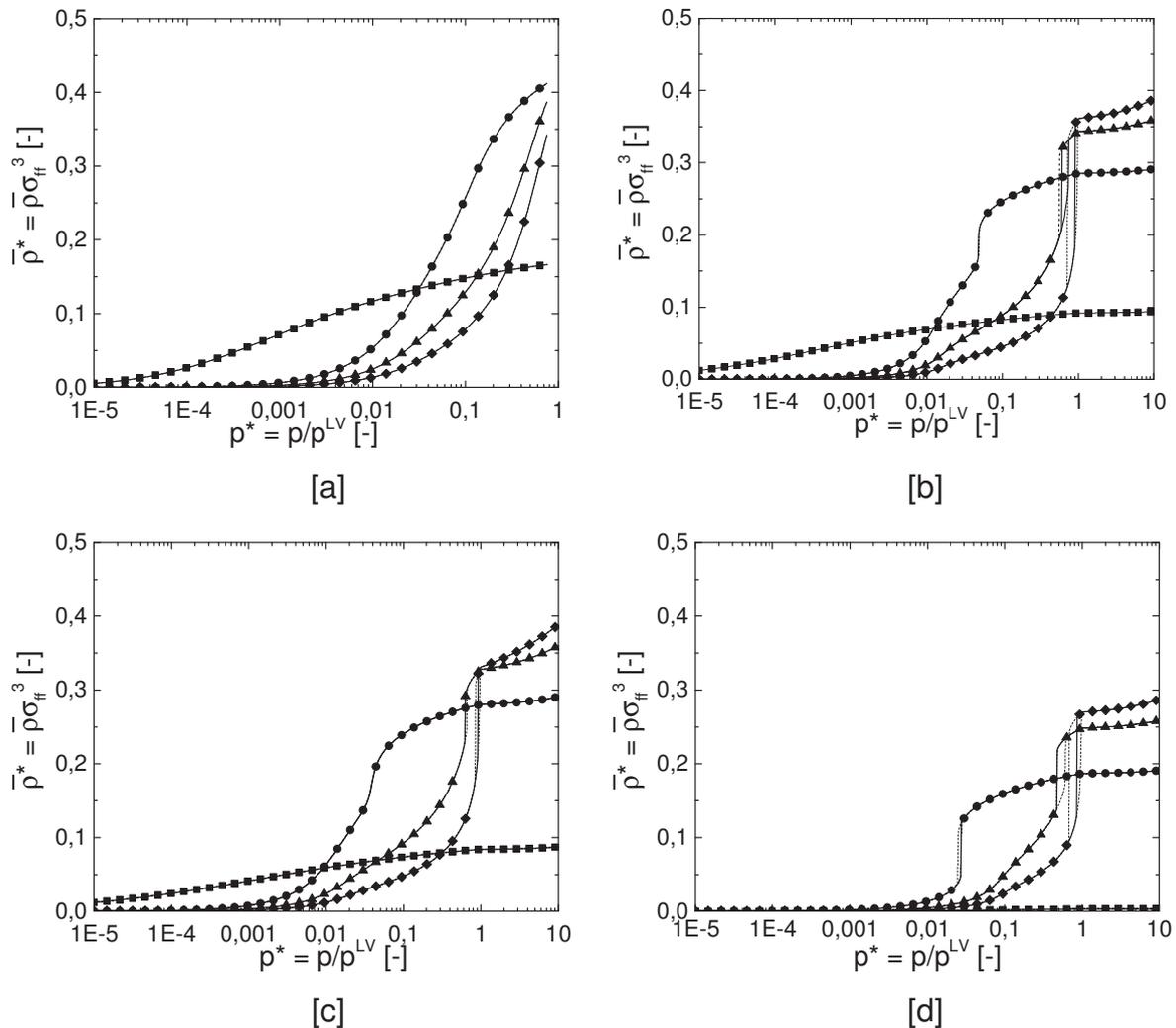
$p^{LV} [\text{bar}]$	<b>Methan</b>	<b>Ethylen</b>	<b>Ethan</b>	<b>Kohlendioxid</b>
$T = 260,2 \text{ K}$	189,84*	30,07	17,24	24,57

**Tab. 8:** Dampfdrücke bei  $T = 260,2 \text{ K}$  für verschiedene Komponenten, bestimmt aus der PC-SAFT-EOS.

\*zu Vergleichszwecken ist der Dampfdruck von Methan mit der Antoine-Gleichung (Gl. (138)) über die kritische Temperatur hinaus extrapoliert worden

## 4 Ergebnisse

Damit ergeben sich für die in Tab. 8 aufgeführten Stoffe die folgenden Adsorptionsisothermen, aufgetragen als dimensionslose absolute Adsorption (Abb. 44).



**Abb. 44:** Adsorptionsisothermen für die Reinstoff-Adsorption von [a] Methan, [b] Ethan, [c] Ethylen und [d] Kohlendioxid bei einer Temperatur von 260,2 K in einer Schlitzpore (Kohle) mit verschiedenem Durchmesser ( $H^* = 2$  (■),  $H^* = 4$  (●),  $H^* = 8$  (▲) und  $H^* = 16$  (◆)), durchgezogene Linien für stabilen Zustand, gestrichelte Linie für metastabilen Zustand, Symbole als Orientierungshilfe, Parameter aus Tab. 7.

Besonders auffällig ist zuallererst, dass sich die Form der Adsorptionsisothermen von Methan (Abb. 44a) stark von den anderen Stoffen unterscheidet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Methan überkritisch ist, und keine Porenkondensation auftritt. Dementsprechend tritt keine Hysterese auf, die metastabile und die global stabile Adsorptionsisotherme stimmen überein. Es zeigt sich, dass die kleineren Poren im Bereich kleiner Drücke durch die Überlagerung beider Wände des Schlitzes zu einer verstärkten Adsorption im Bereich niedriger Drücke führen. Wird der Druck nun erhöht,

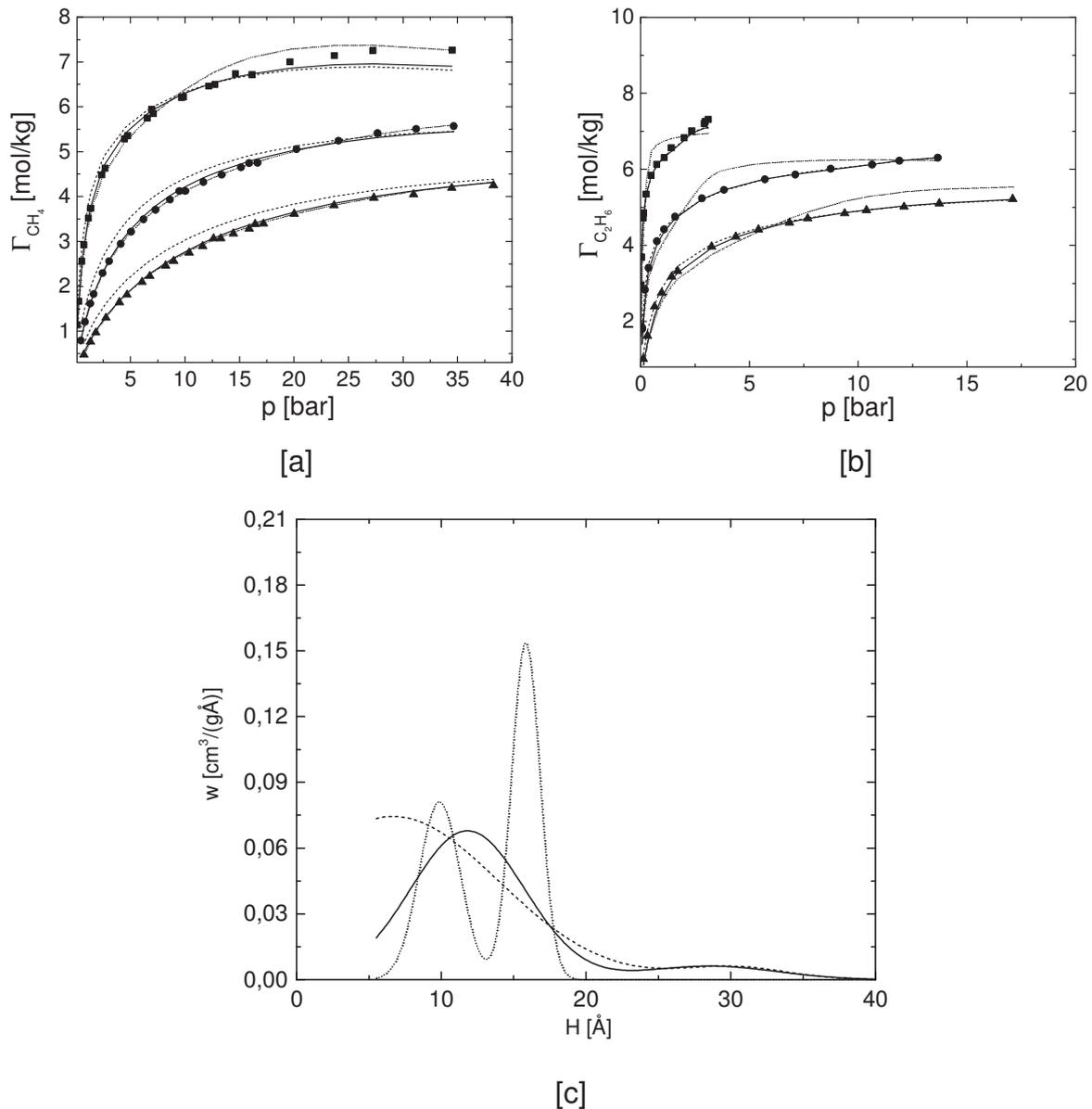
so steigt die Adsorption an, allerdings nicht so stark wie für die größeren Poren. Für sehr hohe Drücke sieht es so aus, als würde die Adsorption der größeren Poren die der kleineren übersteigen, leider kann dieser Bereich im Diagramm nicht mehr aufgelöst werden, da die Zustandsgleichung in den Bereich der dichtesten Kugelpackung kommt. Dies liegt daran, dass der extrapolierte Dampfdruck von Methan sehr hoch ist. Bei Betrachtung von Ethan (Abb. 44b) werden Hystereseerscheinungen in der Adsorptionsisotherme sichtbar. Dies gilt für die Porengrößen  $H^* \in \{4,6,8\}$ , wobei für  $H^* = 4$  die Hysterese im Diagramm kaum sichtbar ist. Für die sehr kleine Porengröße von  $H^* = 2$  verschwindet die Hysterese gänzlich. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur [153]. Porenkondensation wird demnach nicht in Mikroporen ( $H \leq 20 \text{ \AA}$ ), dafür in Mesoporen ( $20 \text{ \AA} \leq H \leq 500 \text{ \AA}$ ) beobachtet. Die Porengröße von  $H^* = 4$  bzw.  $H \approx 14 \text{ \AA}$  entspricht nach [153] zwar noch keiner Mesopore, nichtsdestotrotz tritt das erste Mal Porenkondensation auf. Die Definition nach [153] ist allerdings nur als Richtwert zu sehen. Mit steigendem Porendurchmesser verschiebt sich der Bereich der Hysterese zu immer höheren relativen Drücken (Abb. 44b, Abb. 44c und Abb. 44d). Für sehr große Poren (Abb. 34,  $H = 200 \text{ \AA}$ ) ist dieser Effekt sogar erst oberhalb des Dampfdruckes sichtbar, was bedeutet, dass die Bulkphase bei diesem Druck bereits kondensiert sein müsste. Üblicherweise wird in diesem Bereich aber nicht mehr gemessen.

Die Ergebnisse von Ethylen (Abb. 44c) und Kohlendioxid (Abb. 44d) sind qualitativ sehr ähnlich zu denen von Ethan (Abb. 44b). Es fällt für Kohlendioxid (Abb. 44d) allerdings auf, dass die adsorbierte Menge bei der kleinsten Porengröße sehr klein ist. Dies ist auf den sehr kleinen Segmentdurchmesser  $\sigma_{ff,CO_2} = 2,7852 \text{ \AA}$  zurückzuführen, durch den der absolute Durchmesser der Pore bei einem reduzierten Durchmesser von 2 sehr klein ist. Durch die Überlagerung von abstoßenden und anziehenden Kräften von linker und rechter Porenwand adsorbiert deshalb sehr wenig. Die Ergebnisse von Ethylen (Abb. 44c) sind den Ergebnissen von Ethan (Abb. 44b) auch quantitativ sehr ähnlich. Allerdings ist für Ethylen (Abb. 44c) keine Hysterese für  $H^* = 4$  sichtbar. Dies ist auf die um ca. 20 K niedrigere kritische Temperatur von Ethylen (283,6 K) gegenüber Ethan (309,0 K) zurückzuführen.

Nachdem die Berechnung der Adsorptionsisothermen für alle vermessenen Drücke und alle berücksichtigten Porendurchmesser durchgeführt wurde, kann damit die PGV an Adsorptionsisothermen angepasst werden. Hierfür werden stets die global stabilen

## 4 Ergebnisse

Adsorptionsisothermen ausgewählt. Es stellt sich allerdings die Frage, an welche experimentellen Adsorptionsisothermen die Verteilungsfunktion angepasst werden sollte. Die Verteilungsfunktion ist mit zwei Gauß-Moden angenommen und besitzt damit sechs anpassbare Parameter. Es müssten also zumindest sechs Messpunkte bei der Anpassung der PGV berücksichtigt werden. Gut geeignet ist hierfür die Adsorptionsisotherme von Stickstoff bei 77 K bzw. Argon bei 87 K [71], da hierbei der Dampfdruck ungefähr beim Umgebungsdruck liegt, und damit der gesamte kondensierbare Bereich messtechnisch gut aufgelöst werden kann. Argon ist aufgrund seiner geringeren Atomgröße und seiner Unpolarität zu bevorzugen [71]. Bei den nachfolgend untersuchten Messdaten [168] sind allerdings weder Messwerte der Argon- als auch Stickstoffadsorption gegeben, dafür die Reinstoffadsorption von Methan, Ethan, Ethylen sowie Kohlendioxid. Es kann damit sinnvollerweise an die Adsorptionsisothermen dieser Moleküle angepasst werden. Aufgrund der einfachen chemischen Struktur sind hierfür Methan und Ethan ausgewählt worden. Als Temperatur ist mit 260,2 K die mittlere Temperatur ausgewählt, für diese ist Methan überkritisch und Ethan unterkritisch. Ethan ist damit prinzipiell in der Lage, innerhalb der Pore zu kondensieren, während dies von Methan nicht erwartet wird. Da der Effekt der Porenkondensation sehr stark vom Porendurchmesser abhängt (Abb. 44), sollte das Fluid, das solch einen Effekt aufweist, einen Rückschluss auf die Porengrößenverteilung geben. Die Ergebnisse hierzu zeigt (Abb. 45). Die Ergebnisse der Adsorptionsisothermen für Methan an BPL in Abb. 45a unterscheiden sich für die gewählten Anpassungsisothermen nicht sehr stark. Die Güte der Übereinstimmung für Methan entspricht für die Anpassung an Methan (gepunktete Linie) und Methan + Ethan (durchgezogene Linie) der Güte der lokalen Theorie mit einer mittleren Porengröße (Abb. 23). Bei der Anpassung an Ethan wird die Übereinstimmung für Methan ein wenig schlechter, als für die mittlere Porengröße (Abb. 23). Vergleicht man allerdings die Adsorptionsisotherme derselben Temperatur von Ethan (Abb. 45b) mit Abb. 23, treten erhebliche Unterschiede zutage. Bei Anpassung der PGV an die Adsorption von Methan bei 260,2 K ist die Abweichung der Ethanadsorption ähnlich wie im lokalen Ansatz (Abb. 23). Die Abweichung wird bei Verringerung der Temperatur deutlich höher. Bei Anpassung der PGV an Ethan oder Methan + Ethan wird eine hervorragende Übereinstimmung für Ethan erzielt, während Methan qualitativ gut beschrieben wird und bei höheren Temperaturen nur leicht überschätzt wird.



**Abb. 45:** [a,b] Adsorptionsisothermen für die poröse Reinstoff-Adsorption von Methan [a] und Ethan [b] an AK BPL bei verschiedenen vermessenen Temperaturen [168] (Quadrate für  $T = 212,7\text{ K}$ , Kreise für  $T = 260,2\text{ K}$ , Dreiecke für  $T = 301,4\text{ K}$ ), Linien sind Rechnungen mit MLDFT, Linientyp zeigt Zugehörigkeit zur PGV aus [c].

[c] PGV für die jeweiligen MLDFT-Rechnungen aus [a] und [b], gestrichelte Linie für die Anpassung der PGV an Ethan bei 260,2 K, gepunktete Linie für die Anpassung der PGV an Methan bei 260,2 K, durchgezogene Linie für die Anpassung an Methan und Ethan bei 260,2 K.

Es lässt sich festhalten, dass die Anpassung der PGV an beide Stoffe eine sehr gute Übereinstimmung aller Adsorptionsisothermen ermöglicht, während die Anpassung an einen der beiden Stoffe den jeweils anderen benachteiligt. Diese Benachteiligung ist bei der Anpassung an Methan stärker ausgeprägt. Dies erscheint plausibel, da der Effekt der Porenkondensation eine signifikantere Einschränkung für die PGV darstellt, als die eines überkritischen Gases. Das heißt, dass es mehrere mögliche PGV gibt,

## 4 Ergebnisse

die die Methanadsorption beschreiben, als solche, die die Ethanadsorption gut beschreiben. Dies wird auch durch die angepassten PGV in (Abb. 45c) bestätigt. Es zeigt sich, dass sich die PGV für die Anpassung an Ethan und Methan + Ethan sehr viel ähnlicher sind als die PGV, für die an Methan allein angepasst wurde. Während die ersten beiden Anpassungsmethoden vor allem einen charakteristischen Hauptpeak bei 10 Å zeigen, zeigt die Anpassung an Methan zwei ausgeprägte Peaks bei 10 und 13 Å.

Die angepassten Parameter der beiden Moden der PGV im Intervall [5,5 Å; 55,4 Å] sowie die daraus abgeleiteten Eigenschaften Porenoberfläche  $a_p$  und Porenvolumen  $V_p$  befinden sich in Tab. 9.

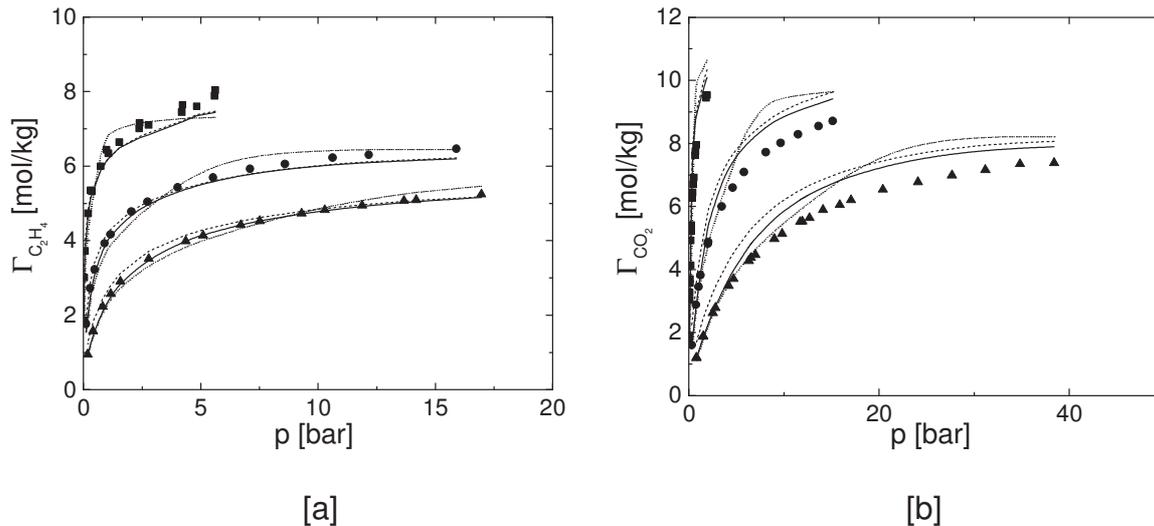
<b>Anpassungs-Isotherme</b>	Methan (260,2 K)	Ethan (260,2 K)	Methan (260,2 K) + Ethan (260,2 K)
$V_{p,1}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0,38	1,24	0,67
$\mu_1$ [Å]	15,83	7,27	11,81
$s_1$ [Å]	0,99	6,67	3,96
$V_{p,2}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0,29	0,05	0,07
$\mu_2$ [Å]	9,86	30,18	28,56
$s_2$ [Å]	1,41	3,69	4,61
$V_p$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0,67	0,81	0,71
$a_p$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	1077	1529	1185

**Tab. 9:** Angepasste Parameter und daraus resultierende Eigenschaften der PGV je nach Verwendung der jeweiligen experimentellen Anpassungsisotherme(n) [168] für BPL Aktivkohle.

Es fällt bereits hier auf, dass die angepassten Porenvolumina und Porenoberflächen unterschiedlich ausfallen. Während die Anpassung an Ethan bei 260,2 K die größte Porenoberfläche liefert, liefert die Anpassung an Methan die kleinste Porenoberfläche. Die größte Porenoberfläche geht auch mit dem höchsten Porenvolumen einher. Grundsätzlich sind sich die angepassten Porenvolumina sehr viel ähnlicher als die angepassten Oberflächen. Bei Anpassung an beide Moleküle entspricht die Größenordnung der angepassten Oberfläche von  $a_p = 1185 \text{ m}^2/\text{g}$  der BET-Oberfläche aus [168], die mit  $a_p^{\text{BET}} = 988 \text{ m}^2/\text{g}$  angegeben ist. Die Abweichung von 20,1 % ist zu einem gewissen Teil darauf zurückzuführen, dass bereits bei der Parametrierung von Methan und Ethan an glatten Wänden (Kapitel 4.4.2) eine größere Oberfläche als die BET-Oberfläche angepasst wurde (Abweichung ca. 5 %). Auf der

anderen Seite ist die BET-Theorie auf Mikroporen nur begrenzt anwendbar, da sie von unendlich vielen adsorbierenden Schichten ausgeht. In einer Mikropore ist die Anzahl möglicher Moleküllagen allerdings stark beschränkt, weswegen die benötigte Oberfläche nach der BET-Theorie kleiner als die tatsächliche Oberfläche sein sollte. Dies wird durch die angepasste Oberfläche bestätigt.

Nun soll der Vergleich mit dem Experiment für die Adsorption von Ethylen und Kohlendioxid durchgeführt werden (Abb. 46).



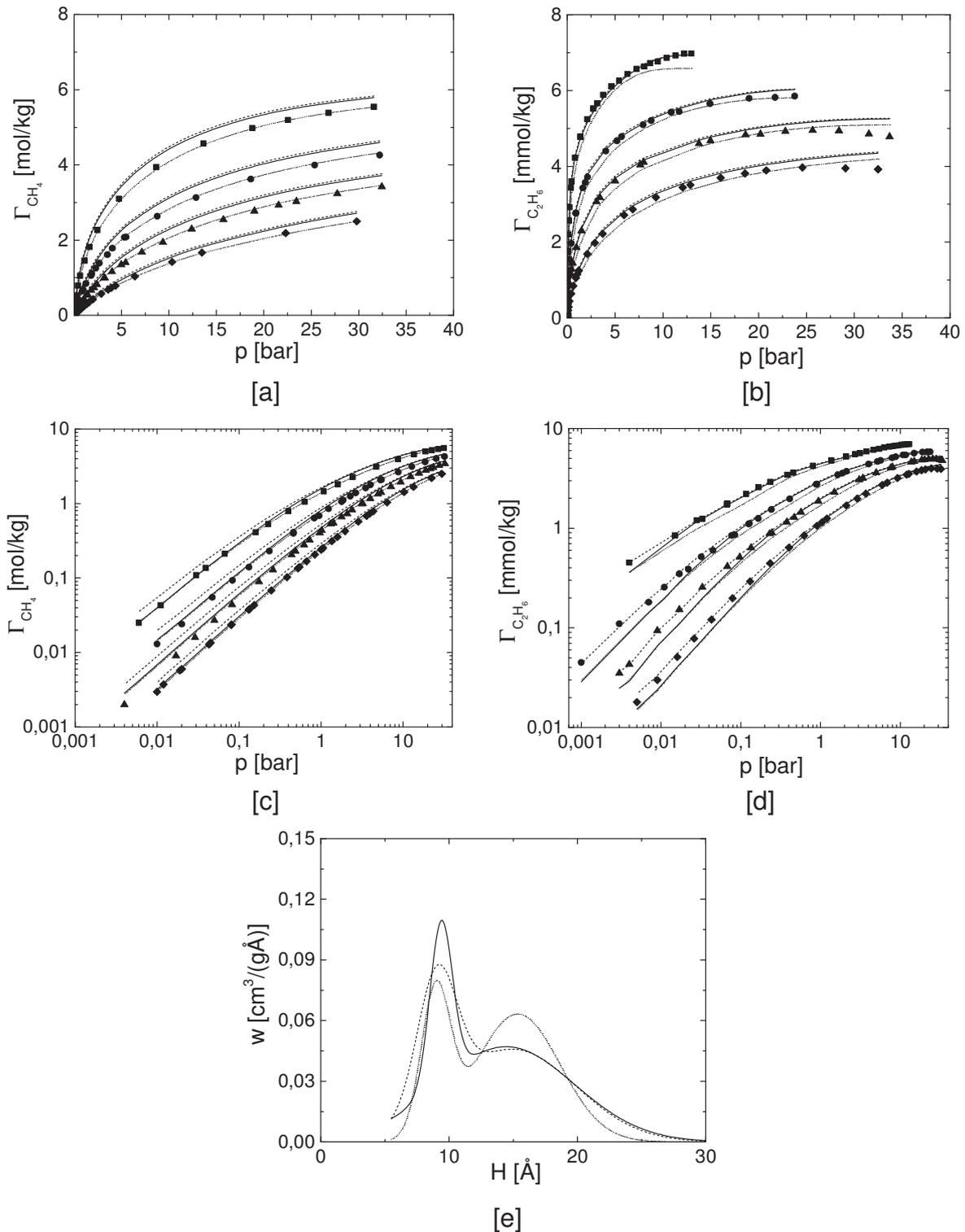
**Abb. 46:** [a,b] Adsorptionsisothermen für die poröse Reinstoff-Adsorption von Ethylen [a] und Kohlendioxid [b] an Aktivkohle BPL bei verschiedenen vermessenen Temperaturen [168] (Quadrate für  $T = 212,7\text{ K}$ , Kreise für  $T = 260,2\text{ K}$ , Dreiecke für  $T = 301,4\text{ K}$ ), Linien sind Rechnungen mit der MLDFT, Linientyp zeigt Zugehörigkeit zur PGV aus Abb. 45c.

Die Vorhersage der MLDFT für Ethylen ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment [168] (Abb. 46a). Es zeigt sich für alle Temperaturen eine sehr gute Übereinstimmung für Ethylen, sofern die PGV an die Reinstoff-Isothermen von Methan und Ethan bei  $260,2\text{ K}$  angepasst wird. Bei Wahl einer der beiden anderen Anpassungsmöglichkeiten kommt es entweder zu einer Über- oder Unterschätzung der Ethylenadsorption bei der mittleren Temperatur. Die Vorhersage von Kohlendioxid (Abb. 46b) stimmt bei der tiefsten Temperatur für alle drei Anpassungsmethoden gut. Bei Betrachtung der höheren Temperaturen kommt es zu einer Überschätzung der Adsorption bei hohen Drücken. Die Abweichungen für Kohlendioxid können dadurch erklärt werden, dass die MLDFT-Oberfläche an glatten Wänden niedriger als die BET-Oberfläche gewesen ist. Dies steht im Gegensatz zu allen anderen betrachteten Stoffen, bei denen der Effekt gegenteilig war. Die kleinere Oberfläche führt dann zu einem verhältnismäßig höheren Energieparameter, der dann im Endeffekt zu einer

## 4 Ergebnisse

Überschätzung der porösen Adsorption (wie in Abb. 46b ersichtlich) geführt haben kann.

Die gleiche Form der Anpassung der Adsorption soll nun noch einmal für die Adsorption von Methan und Ethan an BPL-Aktivkohle, allerdings für deutlich aktuellere Messdaten [170] in einem größeren Temperatur- und Druckbereich wiederholt werden. Damit soll untersucht werden, inwiefern Unterschiede zu den vorangegangenen Messdaten und der Anpassung mithilfe der MLDFIT auftreten, um damit Aussagen über die Reproduzierbarkeit von Adsorptionsmessungen und die Auswirkungen auf die Anpassung der PGV anzugeben. Die Ergebnisse der Reinstoffanpassung bei einer Temperatur von 264,2 K finden sich in Abb. 47. Für die gegebenen Messdaten [170] ist die Streuung der PGV (Abb. 47e) bei Anpassung an Methan, Ethan oder Methan + Ethan nicht so stark ausgeprägt wie im Beispiel (Abb. 45c). Dies liegt am sehr viel größeren Messbereich der angepassten Adsorptionsisotherme von 264,2 K. Dennoch ergeben sich sichtbare Unterschiede in den Adsorptionsisothermen. Die Anpassung an Methan bei 264,2 K bevorzugt deutlich die gesamte Methan-Adsorption, während die Anpassung an Ethan die Ethan-Adsorption bevorzugt. Bei Betrachtung der doppelt linear aufgetragenen Adsorption (Abb. 45a und Abb. 45b) entsteht der Eindruck, die alleinige Anpassung an Methan würde die Adsorption beider Stoffe gut beschreiben. Erst in der doppeltlogarithmischen Darstellung treten die daraus resultierenden Abweichungen von Ethan im kleinen Druckbereich zutage (Abb. 45d). Auch eine alleinige Anpassung an Ethan führt nur zu einem sehr guten Ergebnis von Ethan, während Methan überschätzt wird. Grundsätzlich zeichnen sich die Messdaten aus [170] durch eine deutlich höhere Ethanadsorption im höheren Druckbereich gegenüber [168] aus. Die daher aus der Anpassung der PGV vergrößerte Porenoberfläche kann dann zu einer Überschätzung von Methan geführt haben. Die angepassten PGV aus Abb. 45c und Abb. 47e sind im Wesen ähnlich: beide besitzen maximal zwei ausgeprägte Peaks, während der Peak bei kleineren Porendurchmesser deutlich stärker ausgeprägt ist.



**Abb. 47:** [a,b,c,d] Adsorptionsisothermen für die poröse Reinstoff-Adsorption von [a,c] Methan und [b,d] Ethan bei verschiedenen vermessenen Temperaturen [170] (Quadrate für  $T = 264,2 \text{ K}$ , Kreise für  $T = 301,4 \text{ K}$ , Dreiecke für  $T = 333,2 \text{ K}$ , Rauten für  $T = 373,2 \text{ K}$ ), Linien sind Rechnungen mit ML-DFT, Linientyp zeigt Zugehörigkeit zur PGV aus [e].

[e] PGV für die jeweiligen ML-DFT-Rechnungen [a,b,c,d], gestrichelte Linie für die Anpassung der PGV an Ethan bei 260,2 K, gepunktete Linie für die Anpassung der PGV an Methan bei 260,2 K, durchgezogene Linie für die Anpassung an Methan und Ethan bei 260,2 K.

## 4 Ergebnisse

Die Parameter der PGV, angepasst an die Daten von He et al. [170], finden sich in Tab. 10.

<b>Anpassungs- isotherme</b>	Methan (264,2 K)	Ethan (264,2 K)	Methan (264,2 K) + Ethan (264,2 K)
$V_{p,1} [cm^3/g]$	0,52	0,56	0,63
$\mu_1 [\text{Å}]$	15,33	14,94	14,44
$s_1 [\text{Å}]$	3,29	4,91	5,32
$V_{p,2} [cm^3/g]$	0,20	0,25	0,17
$\mu_2 [\text{Å}]$	8,94	9,04	9,38
$s_2 [\text{Å}]$	1,12	1,53	0,87
$V_p [cm^3/g]$	0,72	0,80	0,77
$a_p [m^2/g]$	1163	1355	1274

**Tab. 10:** Angepasste Parameter und daraus resultierende Eigenschaften der PGV je nach Verwendung der jeweiligen experimentellen Anpassungsisotherme(n) [170] für BPL Aktivkohle.

Während die Porenvolumina der Verteilungsfunktionen von der Anpassung an Ethan und Methan + Ethan sehr nah beieinander liegen, unterscheidet sich dies für Methan stärker. Die Porenoberfläche bei Anpassung an Methan fällt relativ betrachtet noch deutlich geringer gegenüber der Oberfläche der beiden anderen Anpassungsmethoden aus. Die Autoren der Messung [170] geben darüber hinaus die BET-Oberfläche ( $1061 m^2/g$ ) an. Dieser Wert ist niedriger als die angepasste Oberfläche, sie ist aber in derselben Größenordnung. Dies ist auf dieselben Gründe zurückzuführen, die auch schon bei der Anpassung der Messdaten von Reich et al. [168] genannt worden sind.

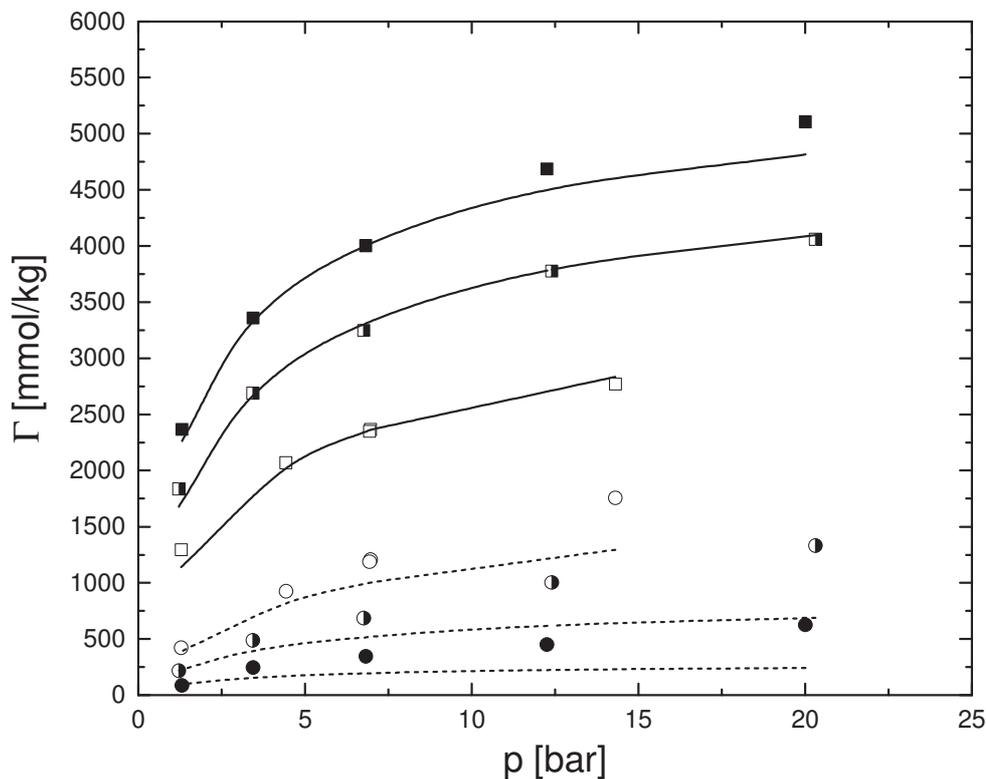
Für die Betrachtungen der Mehrkomponentenadsorption aller weiteren untersuchten binären und ternären Systeme für die Messdaten beider Autorengruppen [168,170] soll die PGV von der Anpassung an Methan + Ethan als bestes Ergebnis für beide Moleküle ausgewählt werden.

### 4.4.3.2 Binäre Adsorption

Nachdem nun die experimentelle Adsorption der Reinstoffe in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist, ist die Beschreibung der Adsorption der Multikomponentenmischung eine reine Vorhersage, sofern die binären Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  der PC-SAFT-EOS für alle binären Systeme gegeben

sind. Diese konnten für die behandelten Multikomponenten-Systeme näherungsweise zu null gesetzt werden (Kapitel 4.2.2).

Zuerst sollen die vermessenen binären Systeme aus [168] betrachtet werden. Diese lauten Methan-Ethylen (Abb. 48), Methan-Ethan (Abb. 49) und Ethylen-Ethan (Abb. 50).

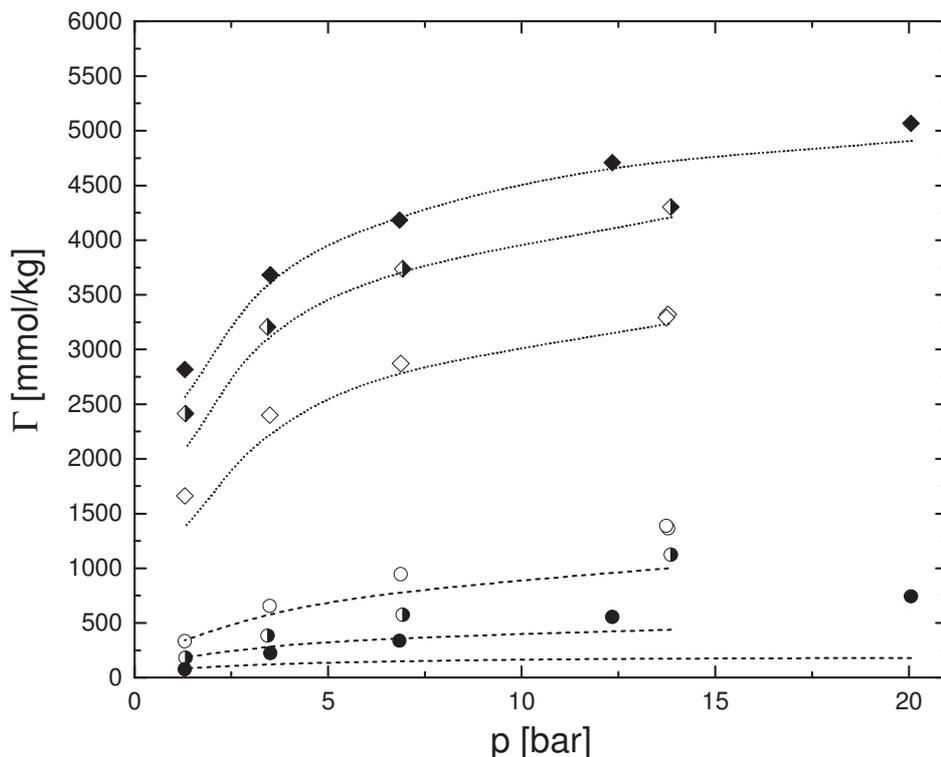


**Abb. 48:** Adsorptionsisothermen vom binären System Methan-Ethylen an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K (Symbole: experimentelle Daten [168], Quadrate für Ethylen, Kreise für Methan) und verschiedenen Konzentrationen des Bulks (ausgefüllte Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,260$ ; halbgefüllte Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,536$ ; leere Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,765$ ; durchgezogene Linie: MLDFT Vorhersage für Ethylen, gestrichelte Linie: MLDFT Vorhersage für Methan).

Für das erstgenannte System zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, insbesondere für die stark adsorbierende Komponente (Abb. 48). Ethylen wird insgesamt sehr gut wiedergegeben. Es zeigt sich bei der höchsten Ethylenkonzentration im Bulk eine sichtbare Verbesserung im Verlauf der Ethylenadsorption gegenüber der LDFT (Abb. 26), indem die Schulter in der Isotherme beseitigt werden kann. Allerdings treten bei hohen Drücken leichte Abweichungen nach unten in der adsorbierten Exzess-Menge gegenüber dem Experiment [168] auf. Da jedoch die Adsorption von reinem Ethylen (Abb. 26) bei dieser Temperatur sehr gut wiedergegeben wird (Abb. 46a) und die Adsorption bei geringerer

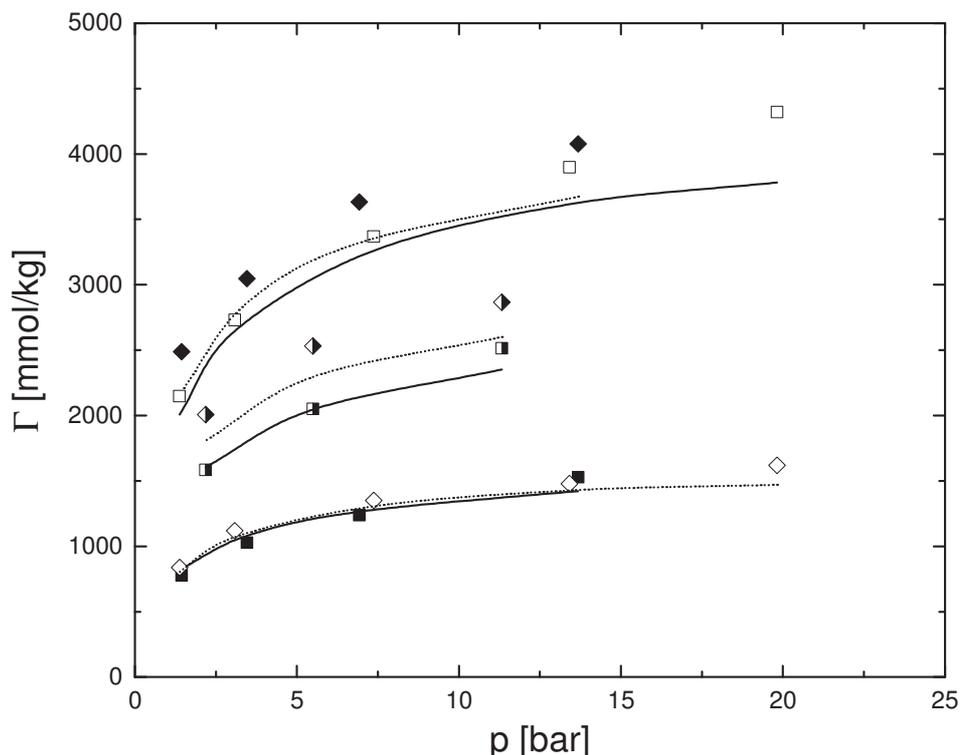
## 4 Ergebnisse

Ethylenkonzentration wieder besser wird, könnte es sich hier um Messungenauigkeiten handeln. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen der LDFT (Abb. 26), die ebenso Abweichungen nach unten gegenüber dem Experiment [168] verzeichnet. Die Adsorption von Methan wird für alle Konzentrationen unterschätzt, genauso wie dies aus der LDFT (Abb. 26) berechnet worden ist. Dennoch ergibt die MLDFT-Rechnung eine geringfügig höhere Methanadsorption als die der LDFT-Rechnung, was die Übereinstimmung mit dem Experiment minimal verbessert [168]. Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass sich beide Reinstoffe oberhalb ihrer kritischen Temperatur befinden, weswegen der Unterschied des Gradientenansatzes gegenüber dem rein lokalen Ansatz keine starken Auswirkungen hat. Nur in dem Fall, wo die fast kritische Komponente (Ethylen) in sehr hoher Konzentration vorliegt, tritt ein deutlich sichtbarer Effekt auf. Interessanter in Bezug auf den Einfluss der Porenkondensation sind binäre Systeme, die die unterkritische Komponente Ethan enthalten. Hierzu soll zuerst das binäre Randsystem Methan-Ethan untersucht werden (Abb. 49).



**Abb. 49:** Adsorptionsisothermen vom binären System Methan-Ethan an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K (Symbole: experimentelle Daten [168], Rauten für Ethan, Kreise für Methan) und verschiedenen Konzentrationen des Bulks (ausgefüllte Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,267$ ; halb-gefüllte Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,499$ ; leere Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,745$ ; gepunktete Linie: MLDFT Vorhersage für Ethan, gestrichelte Linie: MLDFT Vorhersage für Methan).

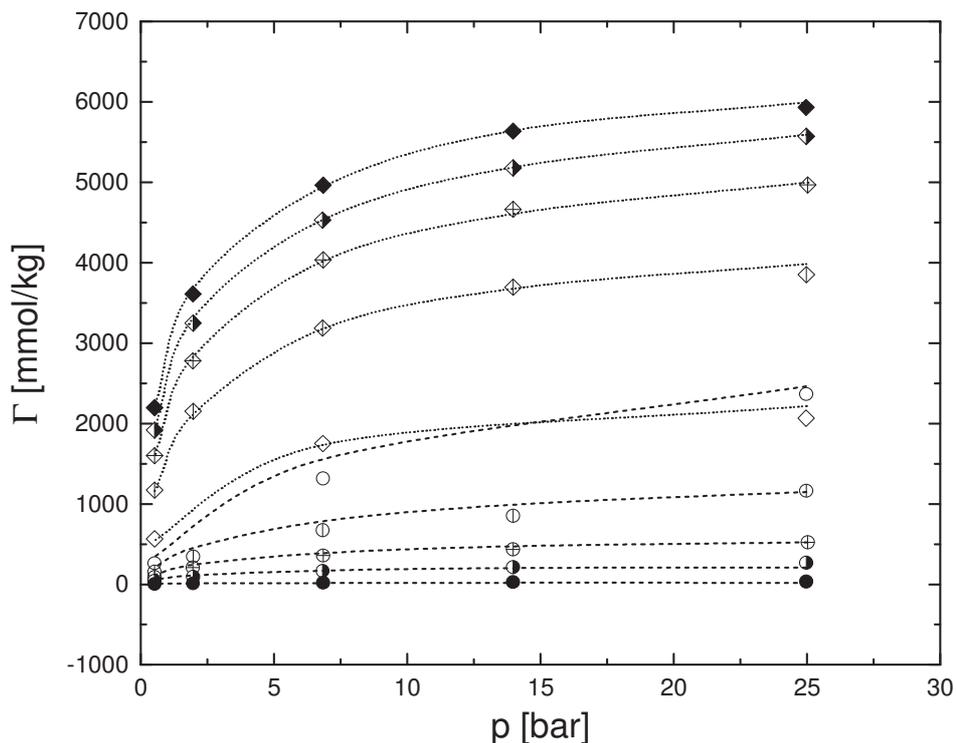
Wie auch schon in Abb. 48 zu beobachten, sorgt die Verwendung der MLDFT für eine Glättung der Dichteprofile, die Schulter der LDFT aus Abb. 27 in der Ethanadsorption bei den beiden höheren Ethanbulkonzentrationen verschwindet (Abb. 49). Dies führt dazu, dass die Adsorption von Ethan im binären Fall sehr viel besser beschrieben werden kann, genauso wie das auch schon für die Reinstoffadsorption von Ethan der Fall gewesen ist (Abb. 45b). Gleichzeitig wird allerdings die Adsorption der schwächer adsorbierenden Komponente Methan weiterhin unterschätzt, ebenso wie das bei der LDFT der Fall gewesen ist. Es zeigt sich also für das gesamte binäre System eine deutliche Verbesserung der Beschreibung der Adsorption, da in diesem System auf Grund der unterkritischen Komponente Ethan, der Einfluss des Gradiententerms stärker ist. Es soll nun das in Bezug auf die Gradientennäherung interessanteste System Ethylen-Ethan untersucht werden. Aufgrund der Nähe zum kritischen Punkt von Ethylen und den unterkritischen Zustand von Ethan ist zu erwarten, dass der Gradiententerm der MLDFT eine erhebliche Verbesserung der Beschreibung des Experiments [168] ermöglicht.



**Abb. 50:** Adsorptionsisothermen vom binären System Ethylen-Ethan an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K (Symbole: experimentelle Daten [168], Rauten für Ethan, Quadrate für Ethylen) und verschiedenen Konzentrationen des Bulks (ausgefüllte Symbole:  $x_{C_2H_4}^b = 0,318$ ; halbgewinkelte Symbole:  $x_{C_2H_4}^b = 0,528$ ; leere Symbole:  $x_{C_2H_4}^b = 0,760$ ; gepunktete Linie: MLDFT Vorhersage für Ethan, durchgezogene Linie: MLDFT Vorhersage für Ethylen).

## 4 Ergebnisse

Wie zu erwarten, sorgt die Verwendung des Gradiententerms für eine deutliche Beschreibung des qualitativen Adsorptionsverlaufes, was dazu führt, dass die Adsorption von Ethylen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment [168] ist (Abb. 50). Gleichzeitig stimmt der Anstieg der Adsorptionsisothermen sehr gut mit dem Experiment [168] überein. Damit kann auch der quantitative Verlauf der Adsorptionsisotherme von Ethylen gegenüber der LDFT (Abb. 28) verbessert werden. Es kann nun die binäre Adsorption für die zweite Autorengruppe [170] untersucht werden. Für die Reinstoffe zeigte sich für die MLDFT eine ähnlich gute Übereinstimmung der Reinstoffadsorptionsisothermen sowohl für Methan als auch Ethan mit dem Experiment [170], allerdings über einen größeren Druck- und Temperaturbereich (Abb. 47) gegenüber den Isothermen aus Abb. 45. Die Übereinstimmung der MLDFT bei hohen Drücken ist ein wenig schlechter als für die Daten von Reich et al. [168] aus Abb. 45. Es soll nun gezeigt werden, ob sich dieser Zusammenhang auch in der binären Adsorption zeigt (Abb. 51).



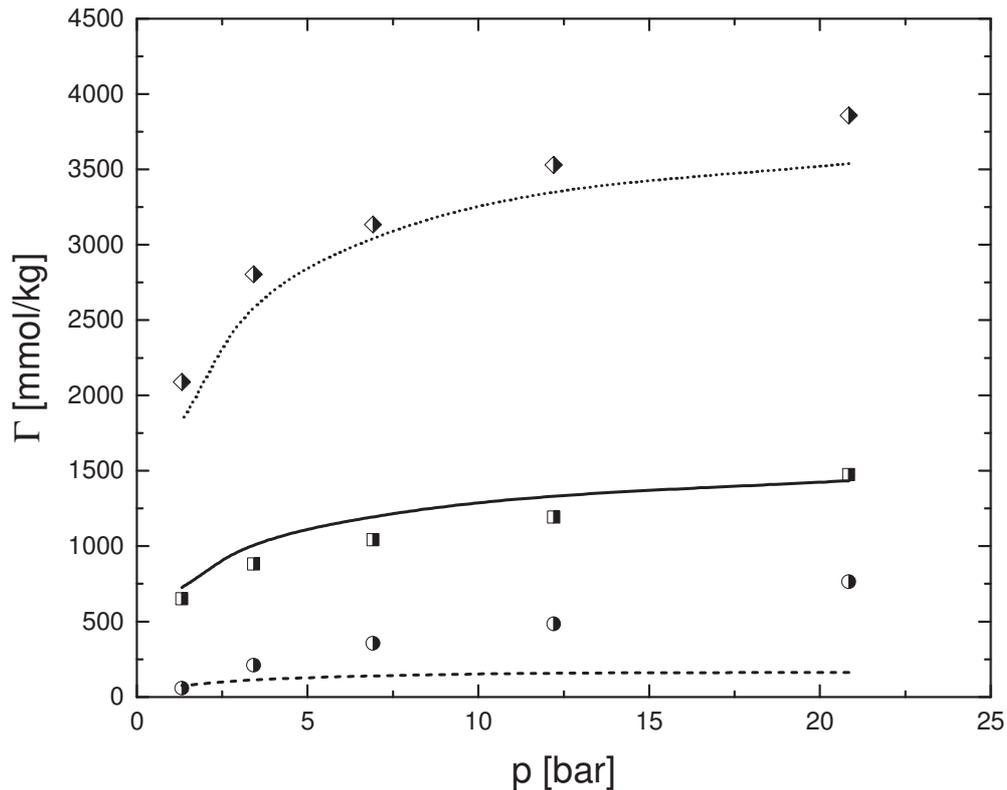
**Abb. 51:** Adsorptionsisothermen vom binären System Methan-Ethan an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K (Symbole: experimentelle Daten [170], Rauten für Ethan, Kreise für Methan) und verschiedenen Konzentrationen des Bulks (ausgefüllte Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,031$ ; halb-gefüllte Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,268$ ; Symbole mit Kreuz:  $x_{CH_4}^b = 0,489$ ; Symbole mit Längsstrich:  $x_{CH_4}^b = 0,716$ ; leere Symbole:  $x_{CH_4}^b = 0,906$ ; gepunktete Linie: MLDFT Vorhersage für Ethan, gestrichelte Linie: MLDFT Vorhersage für Methan).

Es zeigt sich für die binäre Adsorption eine deutlich bessere Übereinstimmung der MLDFT mit dem Experiment [170] als dies für Abb. 49 der Fall war. Die Konzentration der stark und der weniger stark adsorbierenden Komponenten wird in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment [170] beschrieben. Während die stark adsorbierende Komponente im gesamten Konzentrationsbereich der Bulkphase in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist, zeigt sich für die schwach adsorbierende Komponente eine leichte Überschätzung der Adsorption für große Konzentrationen, die auf die leichte Überschätzung des Reinstoffs (Abb. 47) zurückzuführen sein kann. Während die Unterschiede der Reinstoffadsorption bei der gleichen Aktivkohle zwischen [168] und [170] noch mit leicht variierender Aktivierung und damit resultierender veränderter Porengrößenverteilung erklärt werden könnten, so zeigt sich für die binäre Mischung eine deutliche Diskrepanz beider Autorenquellen. He et al. [170] zeigen die IAST-Berechnungen für die binäre Mischung aus ihren Reinstoffisothermen und den Reinstoffisothermen von Reich et al. [168]. Es zeigt sich eine sichtbare Abweichung zu den IAST-Rechnungen für die Daten von Reich et al. [170], während die Daten von He et al. [170] gut mit den IAST-Rechnungen übereinstimmen. Es ist zu erwarten, dass Methan und Ethan eine annähernd ideale Mischung in der Pore bilden, weswegen die Ergebnisse der IAST-Rechnung [170] eine gute Übereinstimmung mit der MLDFT-Rechnung liefern sollten. Damit darf die Exaktheit der Messung der Multikomponenten-Mischungen aus [168], besonders bei kleinen Konzentrationen der leicht adsorbierenden Komponente, angezweifelt werden. Die Auffälligkeit der Multikomponenten-Methanadsorption wurde auch schon in [168] erwähnt. Hier sind die experimentellen Daten [168] mit der Polanyi-Theorie [12] verglichen worden, die ebenso eine höhere Adsorption vorhersagt.

### 4.4.3.3 Ternäre Adsorption

Nach der Vorhersage der binären Mischungen kann nun auch die ternäre Mischung mithilfe der MLDFT vorhergesagt werden. Hierzu stehen nur Messdaten aus [168] zur Verfügung. Es wird zuerst das System mit der höchsten Konzentration an Ethan ausgewählt. Die Ergebnisse finden sich in Abb. 52.

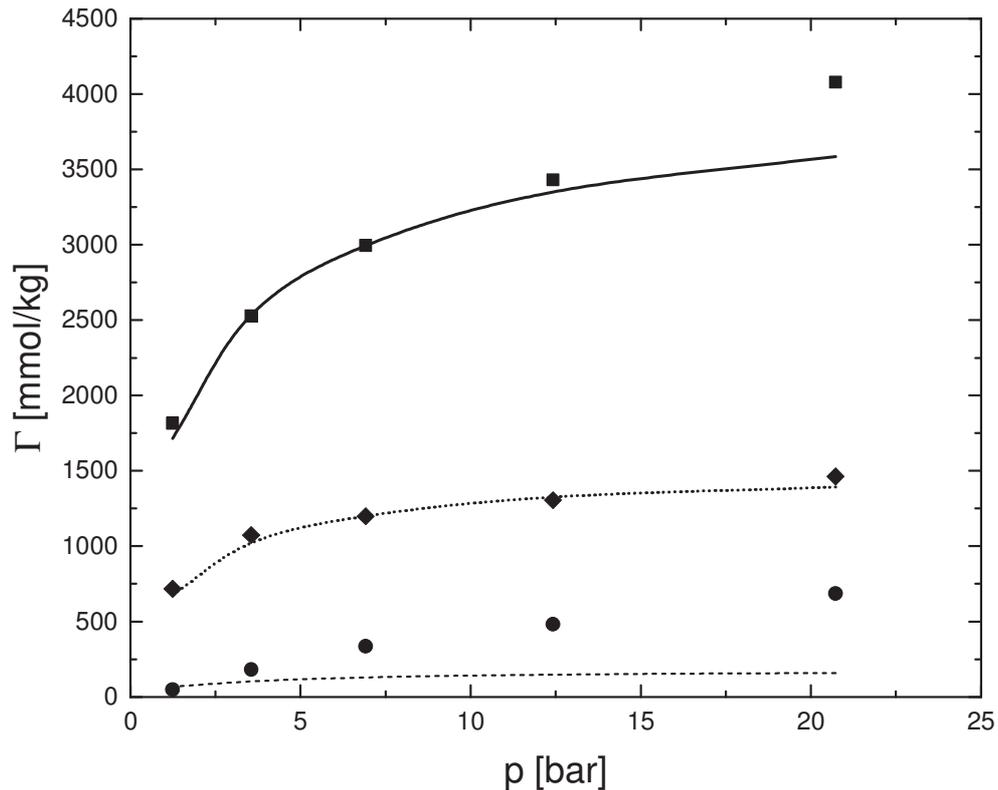
## 4 Ergebnisse



**Abb. 52:** Adsorptionsisothermen vom ternären System Methan-Ethylen-Ethan an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K und einer Bulk-Konzentration von  $x_{CH_4}^b = 0,230$  und  $x_{C_2H_4}^b = 0,250$  (Symbole: experimentelle Daten [168], Rauten für Ethan, Quadrate für Ethylen, Kreise für Methan; gepunktete Linie: MLDFT Vorhersage für Ethan; gestrichelte Linie: MLDFT Vorhersage für Methan; durchgezogene Linie: MLDFT Vorhersage für Ethylen).

Es zeigen sich gute Übereinstimmungen für die beiden stark adsorbierenden Komponenten Ethylen und Ethan. Während Ethylen leicht überschätzt wird, wird Ethan leicht unterschätzt. Lediglich die Adsorption von Methan wird stark unterschätzt. Dieser Trend, der auch in den binären Untersuchungen gezeigt worden ist, bestätigt sich also erneut. In Vergleich mit den Ergebnissen aus Abb. 29 zeigt sich die Verbesserung vor allem im Anstieg der Adsorptionsisothermen der stark adsorbierenden Komponenten, indem die Wellen in den Adsorptionsisothermen (die durch die Nähe zum kritischen Punkt entstehen) beseitigt werden. Darüber hinaus werden auch die absoluten Werte der Adsorption stark verbessert. Für die weniger stark adsorbierenden Komponenten sind die Ergebnisse beider Ansätze sehr ähnlich.

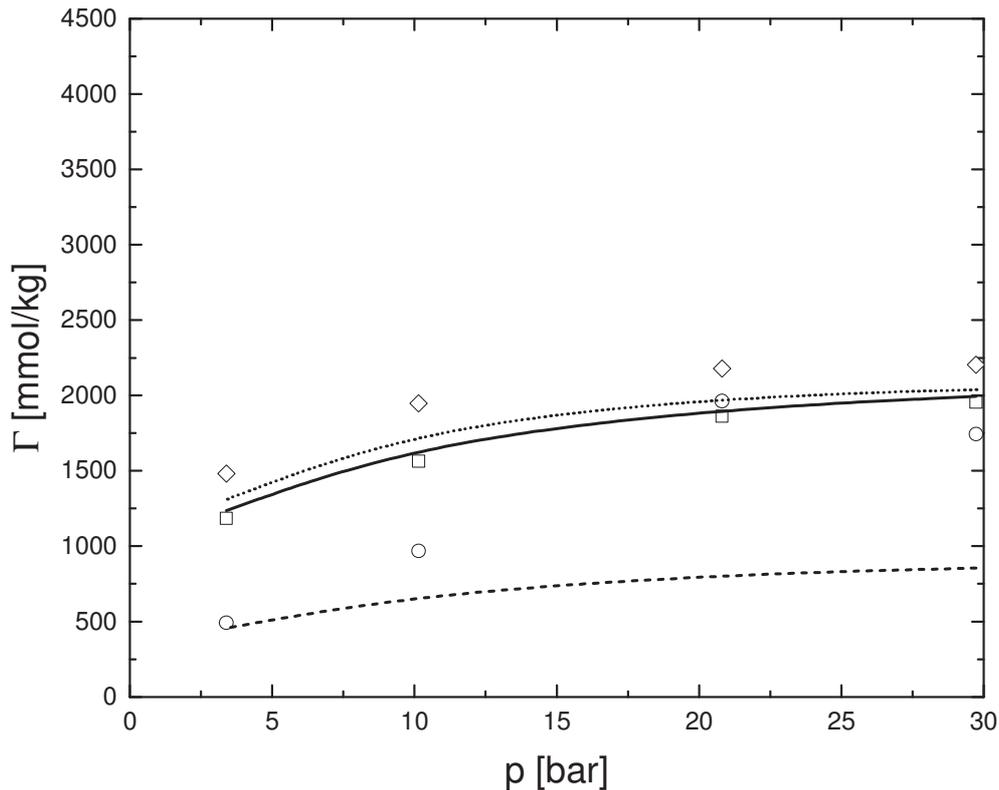
Es soll als Nächstes die Adsorption des ternären Systems mit der höchsten Ethylen-Konzentration im Bulk gezeigt werden (Abb. 53).



**Abb. 53:** Adsorptionsisothermen vom ternären System Methan-Ethylen-Ethan an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K und einer Bulk-Konzentration von  $x_{CH_4}^b = 0,200$  und  $x_{C_2H_4}^b = 0,608$  (Symbole: experimentelle Daten [168], Rauten für Ethan, Quadrate für Ethylen, Kreise für Methan; gepunktete Linie: MLDFT Vorhersage für Ethan; gestrichelte Linie: MLDFT Vorhersage für Methan; durchgezogene Linie: MLDFT Vorhersage für Ethylen).

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment [168] vor allem in den Anstiegen der Adsorptionsisothermen. Allerdings wird die experimentelle Adsorption von Ethylen für hohe Drücke unterschätzt, während die experimentelle Ethan-Adsorption sehr gut von der MLDFT wiedergegeben wird. Es zeigt sich eine signifikante Verbesserung im allgemeinen Verlauf der Adsorptionsisotherme, der sehr viel glatter ist als im Vergleich zu Abb. 30. Die Unterschätzung der schwach adsorbierenden Komponenten bleibt erhalten. Damit wird nun als Letztes die Adsorption bei maximaler Methan-Konzentration im Bulk untersucht (Abb. 54).

## 4 Ergebnisse



**Abb. 54:** Adsorptionsisothermen vom ternären System Methan-Ethylen-Ethan an Aktivkohle (BPL) bei einer Temperatur von 301,4 K und einer Bulk-Konzentration von  $x_{C_2H_4}^b = 0,624$  und  $x_{CH_4}^b = 0,202$  (Symbole: experimentelle Daten [168], Rauten für Ethan, Quadrate für Ethylen, Kreise für Methan; gepunktete Linie: MLDFT Vorhersage für Ethan; gestrichelte Linie: MLDFT Vorhersage für Methan; durchgezogene Linie: MLDFT Vorhersage für Ethylen).

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment [168] für Ethan und Ethylen während Methan für hohe Drücke unterschätzt wird. Die Werte der Adsorptionsisothermen für die stark adsorbierenden Komponenten sind in ähnlicher Übereinstimmung wie in Abb. 31. Die Übereinstimmung von Methan ist besser. Die Glättung der Adsorptionsisothermen ist in Abb. 54 gegenüber Abb. 31 nicht so stark ausgeprägt wie davor, da durch die hohe Konzentration an Methan der kritische Punkt des ternären Bulksystems in Richtung des kritischen Punktes von reinem Methan verschoben wird, für das die vermessene Temperatur von 301,4 K weit überkritisch ist. Somit wird der Einfluss des Gradiententerms unwichtiger.

### 4.4.4 Adsorption mit diskretem Porendurchmesser

Nachdem die Multikomponenten-Adsorption an BPL-Aktivkohle beschrieben werden konnte, indem die Energie-Parameter aus der Adsorption an glatten Wänden übertragen wurden, muss dies nicht für alle Aktivkohlen möglich sein. Für BPL-Aktivkohle war es sinnvoll eine Porengrößenverteilung anzunehmen, da es sich um

eine poröse Aktivkohle handelt. Im Zusammenhang mit dem Molekularsiebs Shirasagi CMS 3K-161 ist dies weniger sinnvoll, da es sich hier um eine sehr feste Struktur mit einer definierten Porenweite handelt. Shen et al. [139] haben dennoch gezeigt, dass die Adsorption der unterkritischen Komponente Kohlendioxid durch Annahme einer PGV in Kombination mit der NLDFT verbessert werden kann. Es stellt sich dann allerdings die Frage, wie die Energie-Parameter zu wählen sind. Shen et al. [139] wählten die Parameter gleich, wie bei ihrer Anpassung mithilfe eines mittleren Porendurchmessers. Da die PGV allerdings verschiedene Moden besitzen kann, muss diese Annahme nicht gerechtfertigt sein. Nichtsdestotrotz konnten sie die Übereinstimmung der NLDFT-Berechnungen mit den experimentellen Adsorptionsisothermen [164], besonders von Kohlendioxid, hiermit verbessern.

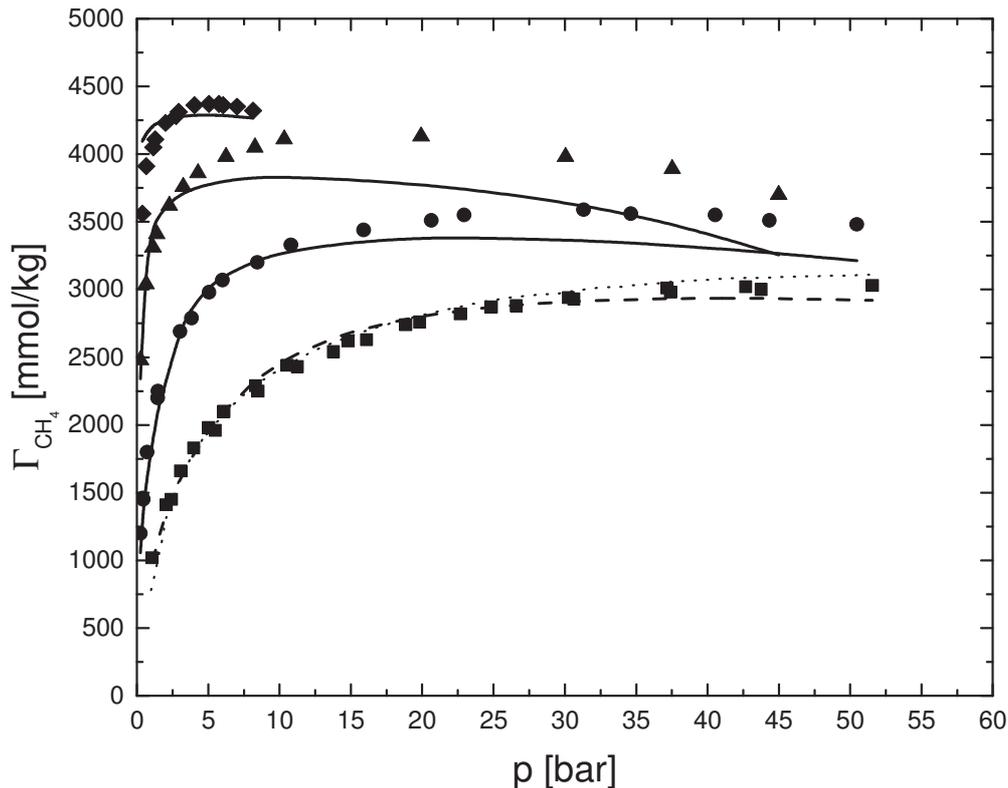
Es soll im Folgenden (analog zu Kapitel 4.3) von einem mittleren Porendurchmesser ausgegangen werden. Allerdings wird für die Berechnung der Gradientenparameter aus Kapitel 4.4.2 übertragen. Alle übrigen angepassten Parameter finden sich in Tab. 11.

	$\varepsilon_{sf,i}/k_B$ [K]	$V_p$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\bar{H}$ [Å]	$T$ [K]	Quelle Experiment
<b>AK Shirasagi CMS 3K-161</b>					
$CH_4$	111,71	0,263	13,3	298	[164]
$CO_2$	216,79			323	
$N_2$	99,09			298	

**Tab. 11:** Verwendete Parameter im Rahmen des MLDFT-Ansatzes zur Beschreibung des Festkörpers und der Fest-Flüssig-Interaktion,  $T$  beschreibt die Temperatur der Reinstoffisotherme, die bei der Anpassung berücksichtigt wurde.

Es zeigt sich im Vergleich zur den angepassten Parametern der LDFT (Tab. 5), dass das Porenvolumen der MLDFT geringfügig kleiner ist, und der Porendurchmesser sich leicht vergrößert. Diese zwei Effekte, die beide zu einer geringeren Adsorption führen würden, werden durch höhere Werte aller Energieparameter kompensiert. Es sollen nun als Erstes die Ergebnisse von Methan untersucht werden (Abb. 55).

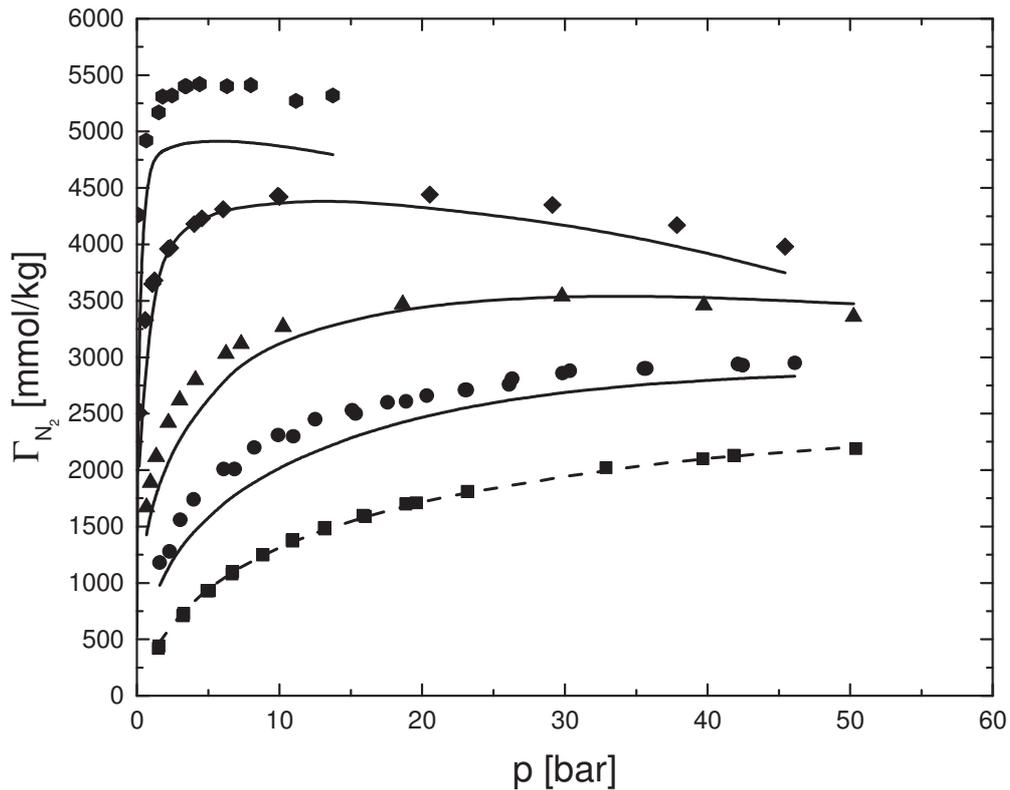
## 4 Ergebnisse



**Abb. 55:** Adsorptionsisotherme von Methan an Aktivkohle Shirasagi CMS 3K-161 bei verschiedenen Temperaturen (Symbole für experimentelle Messdaten [164], Rauten:  $T = 148$  K, Dreiecke:  $T = 198$  K, Kreise:  $T = 248$  K, Quadrate:  $T = 298$  K, gestrichelte Linie: Anpassung mit der MLDFT, durchgezogene Linie: Vorhersage der MLDFT, gepunktete Linie: Anpassung mit der NLDFT nach [139]).

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung sowohl für die angepasste Temperatur als auch für die extrapolierten Temperaturen. Das erzielte Ergebnis ist trotz der verschiedenen Parameter fast deckungsgleich mit jenem aus der LDFT-Rechnung (Abb. 16) und damit auch mit jenem aus der NLDFT-Rechnung [139]. Der Effekt der Porenkondensation spielt also für Methan im gegebenen Druck- und Temperaturbereich keine wesentliche Rolle.

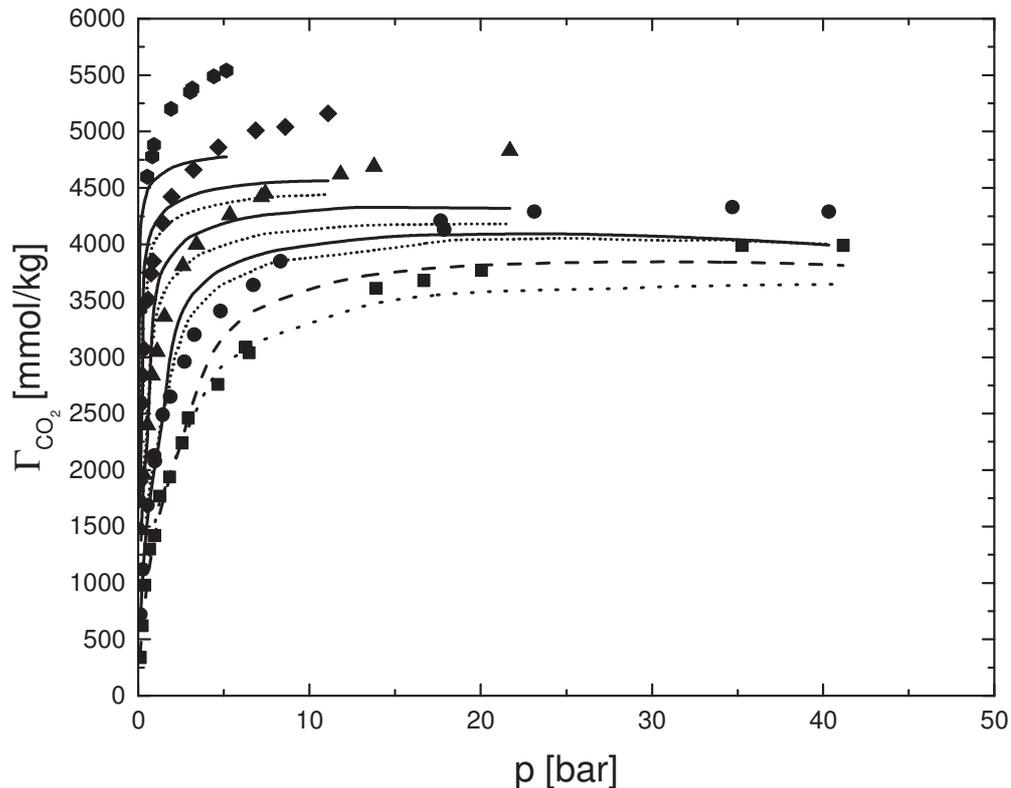
Ein nahezu identisches Ergebnis wird für Stickstoff erzielt (Abb. 56). Auch hier sind die Unterschiede zu den Ergebnissen der LDFT (Abb. 17) kaum wahrnehmbar, die Ergebnisse sind nahezu identisch. Vergleiche zur NLDFT werden von Shen et al. [139] nicht angegeben.



**Abb. 56:** Adsorptionsisotherme von Stickstoff an Aktivkohle Shirasagi CMS 3K-161 bei verschiedenen Temperaturen (Symbole für experimentelle Messdaten [164], Hexagone:  $T = 115$  K, Rauten:  $T = 148$  K, Dreiecke:  $T = 198$  K, Kreise:  $T = 248$  K, Quadrate:  $T = 298$  K, gestrichelte Linie: Anpassung mit der MLDFT, durchgezogene Linien: Vorhersage der MLDFT).

Zuletzt soll nun die Adsorption von Kohlendioxid untersucht werden. In den Adsorptionsisothermen war im Rahmen der LDFT (Abb. 18) für die unterkritischen Isothermen eine deutliche Unterschätzung der Adsorption im mittleren Druckbereich ersichtlich. Die Ergebnisse der MLDFT finden sich in (Abb. 57).

## 4 Ergebnisse



**Abb. 57:** Adsorptionsisotherme von Kohlendioxid an Aktivkohle Shirasagi CMS 3K-161 bei verschiedenen Temperaturen (Symbole für experimentelle Messdaten [164], Hexagone:  $T = 223$  K, Rauten:  $T = 248$  K, Dreiecke:  $T = 273$  K, Kreise:  $T = 298$  K, Quadrate:  $T = 323$  K, gestrichelte Linie: Anpassung mit der MLDFT, durchgezogene Linien: Vorhersage der MLDFT, weit gepunktete Linie: Anpassung mit der NLDFT [139], kurz gepunktete Linien: Vorhersage der NLDFT [139]).

Es zeigt sich für Kohlendioxid ein deutlicher Unterschied zwischen MLDFT (Abb. 57) und LDFT (Abb. 18). Dies ist bereits in der Anpassungstemperatur von Kohlendioxid bei 323 K, welche noch leicht überkritisch ist, ersichtlich. Während die LDFT eine klare Unterschätzung der Adsorption im mittleren Druckbereich zeigt, wird diese durch die MLDFT deutlich besser wiedergegeben. Dies ist im Besonderen auffällig bei Drücken bis 5 bar. Für höhere Drücke überschätzt die MLDFT die Adsorption leicht, während die LDFT diese deutlich unterschätzt. Für sehr hohe Drücke ( $> 20$  bar) gehen die Ergebnisse beider Theorien ineinander über. Darüber hinaus zeigt sich, dass die MLDFT bei 323 K deutlich näher an die Ergebnisse der NLDFT nach Shen et al. [139] herankommt als dies für die LDFT der Fall ist. Die Ergebnisse der NLDFT sind vergleichend in (Abb. 57) dargestellt. Für kleine Drücke ( $< 3$  bar) stimmen die Ergebnisse von MLDFT und NLDFT nahezu überein. Bis 6 bar dann zeigt die MLDFT einen deutlich höheren Anstieg der Adsorptionsisotherme, wodurch die Adsorption gegenüber der NLDFT [139] ansteigt und ab 6 bar verlaufen die

Adsorptionsisothermen nahezu parallel. Die höheren Werte der adsorbierten Exzessmenge der MLDFT führen dazu, dass die MLDFT besser als die NLDFT die experimentellen Adsorptionsisothermen bei hohen Drücken beschreibt. Bei mittleren Drücken ist die Übereinstimmung der NLDFT ein wenig besser. Insgesamt hat die NLDFT [139] einen relativen Fehler für die Anpassungsisothermen von Methan und Kohlendioxid von 3,19 % [139]. Die Abweichung der MLDFT beträgt für diese beiden Komponenten 3,46 %. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass bei der MLDFT auch noch Stickstoff mit in die Anpassung einbezogen worden ist. Eine bessere Übereinstimmung von Stickstoff kann natürlich auf Kosten der Genauigkeit der anderen beiden Komponenten gehen, weswegen die Ergebnisse beider Theorien ähnlich einzustufen sind. Der RF für alle drei Komponenten der MLDFT beträgt 2,88 %. Das ist mehr als 1 % weniger als der relative Fehler der Anpassung mit der LDFT für alle Komponenten bei der die Genauigkeit 3,93 % beträgt. Wird nur die bei der Anpassung nahekritische Komponente Kohlendioxid betrachtet, so verbessert die MLDFT gegenüber der LDFT den RF von 11,46 % auf 5,62 %, was einer Halbierung entspricht. Auch in der Vorhersage von Kohlendioxid wird die Übereinstimmung von 11,68 % auf 8,05 % verbessert. Dies entspricht nicht genau einer Halbierung, was aber auch daran liegt, dass für die tiefen Temperaturen wenige Messdaten im Bereich der Porenkondensation vorliegen, in dem die MLDFT deutlich besser als die LDFT ist. Shen et al. [139] geben darüber hinaus die Übereinstimmung der Vorhersage für Methan und Kohlendioxid mit dem Experiment zu 7,38 % an. Dieser Wert ist besser als der Wert der LDFT mit 8,36 %, aber schlechter als die Übereinstimmung der MLDFT mit 6,51 %. Damit besitzt die MLDFT die höchste Güte in der Vorhersage für die beiden Komponenten Methan und Kohlendioxid im Vergleich zu den anderen beiden Theorien.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Verwendung der PC-SAFT-EOS in Verbindung mit der lokalen Dichte-Funktional-Theorie eine effektive Möglichkeit für die Beschreibung der Adsorption fluider Stoffe und deren Mischungen an porösen Oberflächen ist.

Das neue Modell zielt auf die Vorhersage der Gemischadsorptionsisotherme aus den experimentellen Daten für die reinen Stoffe. Eine notwendige Voraussetzung ist dabei, dass die verwendete PC-SAFT-EOS die Bulkeigenschaften der Mischungen ohne den binären Wechselwirkungsparameter in Übereinstimmung mit dem Experiment modellieren kann. Für die in dieser Arbeit untersuchten binären Gemische konnte gezeigt werden, dass für die Berechnung der Flüssig-Dampfgleichgewichte der binäre Wechselwirkungsparameter nicht nötig ist.

Für die Berechnung der Reinstoffadsorptionsisotherme unter der Annahme einer mittleren Porengröße wurden die notwendigen Modellparameter an die Reinstoffadsorptionsisotherme bei einer Temperatur angepasst. Bei der Anwendung der LDFT wird die fluide Grenzfläche im Falle der Porenkondensation nicht örtlich aufgelöst. Das führt zu unphysikalischen Sprüngen im Dichteprofil und damit einhergehenden Knicken in der Adsorptionsisotherme. Durch die Nutzung der Analogie zwischen Dichtesprung in der Pore und Bulkphasen-VLE konnte eine zielsichere Methode zum Erkennen von Dichtesprüngen in Poren gewonnen werden. Diese Erkenntnis führt zu einer deutlich geringeren Rechenzeit. Die Temperaturextrapolation gelingt oberhalb der kritischen Temperatur sehr gut. Probleme treten jedoch im Bereich der Porenkondensation auf. Die Berechnung der Adsorption eines anderen Fluids an dem gleichen Festkörper erfordert nur die Anpassung eines Energieparameters zur Beschreibung der Fluid-Festkörper-Wechselwirkung. Basierend auf den an Reinstoffadsorptionsisothermen angepassten Modellparametern konnten die Gemischadsorptionsisothermen von binären und ternären Mischungen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus der Literatur vorhergesagt werden. Ein detaillierter Vergleich von Rechnungen mittels der NLDFT und der LDFT zeigte, dass der deutlich erhöhte Rechenaufwand der NLDFT nicht gerechtfertigt ist, obwohl im Bereich der Porenkondensation mittels der NLDFT eine leichte Verbesserung gefunden wurde.

Die grundlegende Idee für die Verbesserung der Berechnung der Adsorptionsisothermen im Bereich der Porenkondensation bestand in der zusätzlichen

Berücksichtigung eines Gradiententerms aus der Dichte-Gradienten-Theorie für fluide Grenzflächen für die örtliche Auflösung des Dichteprofiles (MLDFT). Das Differentialgleichungssystem zur Minimierung des großkanonischen Potentials kann in ein nur schwach gekoppeltes nicht-lineares Gleichungssystem überführt werden. Somit kann ein deutlich reduzierter Rechenaufwand im Vergleich zur NLDFT erreicht werden. Die schwache Kopplung des nichtlinearen Gleichungssystems bietet ein großes Potential für eine zukünftige Parallelisierung. Durch diese Idee kann der unphysikalische Sprung im Dichteprofil und gleichzeitig der Knick in der Adsorptionsisotherme beseitigt werden, ohne den erhöhten Rechenaufwand, der mit der NLDFT verbunden ist, in Kauf zu nehmen.

Unabhängig von der verwendeten Näherungshierarchie ist die Bestimmung der Modellparameter eine große Herausforderung. Bei den Berechnungen mittels der MLDFT wurde folgende Strategie verfolgt. Zuerst wurden die linear temperaturabhängige Fluid-Fest-Wechselwirkungsenergie, der Gradientenparameter und die Oberfläche an die Reinstoffadsorptionsisotherme an glatten Graphitwänden angepasst. In diesem Fall kann eine weitreichende Verbesserung der Beschreibung der Adsorption reiner Stoffe an glatten Wänden gegenüber der LDFT-Theorie erzielt werden. Die Genauigkeit wird fast verdoppelt. Die angepasste Oberfläche mittels der LDFT ist 20 % größer als die experimentelle BET-Oberfläche. Im Gegensatz dazu ist bei Verwendung der MLDFT die angepasste Oberfläche nur etwa 4 % zu groß. Im Vergleich zu den Rechnungen mittels LDFT ist bei Verwendung der MLDFT das metastabile Gebiet deutlich kleiner. Im mittleren Druckbereich wird die Adsorption leicht unterschätzt. Für die n-Alkane mit Kohlenstoffzahlen von eins bis sechs steigt sowohl der Gradientenparameter als auch die Fluid-Festkörper-Wechselwirkungsenergie linear mit der Kohlenstoffzahl.

Anschließend erfolgte die Anpassung der Porengrößenverteilung separat an Adsorptionsdaten der gleichen Reinstoffe an porösen Feststoffen. Die Porengrößenverteilung kann mit einer bimodalen Gauß-Verteilung gut wiedergegeben werden.

Innerhalb der MLDFT gelang die Extrapolation der Reinstoffadsorptionsisotherme an porösen Festkörpern bezüglich der Temperatur, wobei eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus der Literatur erzielt werden konnte. Für die Berechnung der Adsorptionsisotherme von Kohlendioxid und Ethylen konnten die bereits bestimmten Parameter, die den Festkörper beschreiben, verwendet

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

werden, so dass nur die linear temperaturabhängige Wechselwirkungsenergie und der Gradiententerm neu angepasst werden müssen. Setzt man den binären Wechselwirkungs-Parameter innerhalb der PC-SAFT-EOS null, so enthält dieses Modell keinen weiteren Parameter, der die Mischung beschreibt, somit kann nun die Adsorption von binären und ternären Mischungen vorhergesagt werden.

Am Beispiel der ternären Mischung Methan + Ethan + Ethylen konnte gezeigt werden, dass die Vorhersage der MLDFT sowohl für die ternäre Mischung für verschiedene Feedkonzentrationen als auch für die binären Untersysteme in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist. Besonders auffällig ist die sehr gute Übereinstimmung der berechneten Adsorptionsisotherme der jeweils stärker adsorbierenden Komponente mit den experimentellen Daten aus der Literatur. Die Abweichungen für die schwach adsorbierte Komponente hängen stark von der Bulkzusammensetzung ab und nehmen mit geringerer Bulkkonzentration naturgemäß zu.

Bei der Adsorption an glatten Graphitoberflächen konnte durch den MLDFT-Ansatz im Vergleich zum LDFT-Ansatz der Druckbereich, indem Porenkondensation auftritt, deutlich verbessert werden, jedoch sind die Abweichungen zu den experimentellen Daten in diesem Bereich am größten. Eine weitere Verbesserung könnte mit der Erweiterung der Entwicklungsordnung für die inhomogene, freie Energie, die momentan nach dem quadratischen Term abgebrochen wird, erreicht werden. Diese Erweiterung kann im Bereich der Fluid-Fest-Grenzschicht aufgrund der deutlich höheren örtlichen Dichteänderung einen größeren Effekt haben, als dies in einer Fluid-Fluid-Grenzschicht gegeben ist.

Bisher werden alle Adsorptionsplätze mit dem gleichen Fluid-Festkörper-Wechselwirkungsparameter beschrieben. In der Realität bildet sich eine energetische Verteilung auf der Festkörperoberfläche aus, die innerhalb der Theorie prinzipiell berücksichtigt werden kann.

Damit möchte ich diese Arbeit mit einem Zitat von Albert Einstein beenden, das mir stets Leitmotiv war und ist:

*„Mehr als die Vergangenheit interessiert mich die Zukunft, denn in ihr gedenke ich zu leben.“*

## Literaturverzeichnis

- [1] J. D. van der Waals, *Z. Phys. Chem.* 13 (1894) 657.
- [2] J. A. V. Butler, *Proc. R. Soc. A* 135 (1932) 348.
- [3] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28, (1959) 258.
- [4] C. I. Poser, I. C. Sanchez, *Macromolecules* 14 (1981) 361.
- [5] C. Ebner, W. F. Saam, D. Stroud, *Phys. Rev. A* 14 (1976) 2264.
- [6] W. F. Saam, C. Ebner, *Phys. Rev. A* 15 (1977) 2566.
- [7] R. Evans, *Adv. Phys.* 28 (1979) 143.
- [8] H. D. Baehr, K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [9] A. K. Chicaroux, A. Górak, T. Zeiner, *J. Mol. Liq.* 209 (2015) 42.
- [10] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221.
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [12] M. Polanyi, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 16 (1914) 1012.
- [13] P. Tarazona, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 2672.
- [14] A. A. Shapiro, E. H. Stenby, *J. Colloid Interf. Sci.* 201 (1998) 146.
- [15] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244.
- [16] J. D. van der Waals, *Over de Continuïteit van de Gas- en Vloeistofoestand*, Dissertation, Leyden (1873).
- [17] O. Redlich, J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.* 44 (1949) 233.
- [18] G. S. Soave, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197.
- [19] D.-Y. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59.
- [20] A. Anderko, in J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, H. J. White Jr. (Ed.), *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Elsevier, Amsterdam 2000.
- [21] A. Pénélox, E. Rauzy, R. Fréze, *Fluid Phase Equilib.* 8 (1982) 7.
- [22] W. G. Chapman, G. Jackson, K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 65 (1988) 1057.
- [23] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1709.
- [24] G. Jackson, W. G. Chapman, K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 65 (1988) 1.
- [25] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 4168.
- [26] E. Thiele, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 474.
- [27] N. F. Carnahan, K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 635.
- [28] F. H. Ree, W. G. Hoover, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 939.
- [29] T. Boublik, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 471.
- [30] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, T. W. Leland, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 1523.
- [31] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 19.
- [32] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 35.
- [33] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 459.
- [34] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 477.
- [35] J. A. Barker, D. Henderson, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2856.
- [36] J. A. Barker, D. Henderson, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 4714.
- [37] X. Liang, B. Maribo-Mogensen, K. Thomsen, W. Yan, G. M. Kontogeorgis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 14903.
- [38] A. Danzer, S. Enders, *J. Mol. Liq.* 266 (2018) 309.
- [39] C. Bühl, S. Enders, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 4261.
- [40] C. Bühl, A. Danzer, S. Enders, *Fluid Phase Equilib.* 416 (2016) 94.
- [41] O. G. Niño-Amézquita, S. Enders, P. T. Jaeger, R. Eggers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 592.
- [42] O. G. Niño-Amézquita, S. Enders, *Fluid Phase Equilib.* 407 (2016) 143.
- [43] E. Schäfer, G. Sadowski, S. Enders, *Fluid Phase Equilib.* 362 (2014) 151.
- [44] P. Rehner, J. Gross, *Phys. Rev. E* 98 (2018) 063312.
- [45] S. Becker, S. Werth, M. Horsch, K. Langenbach, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* 427 (2016) 476.
- [46] S. Werth, M. Kohns, K. Langenbach, M. Heilig, M. Horsch, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* 427 (2016) 219.
- [47] C. Cumicheo, M. Cartes, E. A. Müller, A. Mejía, *Fuel* 228 (2018) 92.
- [48] X. Liang, M. L. Michelsen, G. M. Kontogeorgis, *Fluid Phase Equilib.* 428 (2016) 153.
- [49] K. Kashafi, L. M. C. Pereira, A. Chapoy, R. Burgass, B. Tohidi, *Fluid Phase Equilib.* 409 (2016) 301.
- [50] L. M. C. Pereira, A. Chapoy, R. Burgass, B. Tohidi, *J. Chem. Thermodynamics* 97 (2016) 55.
- [51] S. Khosharay, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 23 (2015) 474.
- [52] S. Khosharay, N. Rezakhani, *Periodica Polytech., Chem. Eng.* 60 (2016) 282.
- [53] D. Fu, F. Gu, J. Xie, *Fluid Phase Equilib.* 387 (2015) 146.
- [54] V. Vinš, B. Planková, J. Hrubý, *Int. J. Thermophys.* 34 (2013) 792.

- [55] S. E. Quiñones-Cisneros, C. K. Zéberg-Mikkelsen, J. Fernández, J. García, *AIChE J.* 52. (2006) 1600.
- [56] O. Lötgering-Lin, J. Gross, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 7942.
- [57] N. I. Diamantonis, G. C. Boulougourisa, D. M. Tsangaris, M. J. El Kadi, H. Saadawic, S. Negahban, I. G. Economou, *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 1793.
- [58] J. Butz, P. Zimmermann, S. Enders, *Chem. Eng. Sci.* 171 (2017) 513.
- [59] J. Stoll, J. Vrabec, H. Hasse, *AIChE J.* 49 (2003) 2187.
- [60] P. F. Arce, M. Aznar, *J. Supercrit. Fluids* 52 (2010) 18.
- [61] J. Gross, J. Vrabec, *AIChE J.* 52 (2006) 1194.
- [62] J. Gross, *AIChE J.* 51 (2005) 2556.
- [63] J. A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* 7 (1965) 308.
- [64] M. J. D. Powell, *Comput. J.* 7 (1964) 155.
- [65] R. Hooke, T. A. Jeeves, *J. ACM* 8 (1961) 212.
- [66] M. J. D. Powell, in: W. A. Watson (Ed.) *Numerical Analysis. A Fast Algorithm for Nonlinearly Constrained Optimization Calculations*, Springer, 1978.
- [67] M. J. D. Powell, in: O. L. Mangasarian, R. R. Meyer, S. M. Robinson (Ed.) *Nonlinear Programming 3. The Convergence of Variable Metric Methods for Nonlinearly Constrained Optimization Calculations*, Academic Press, 1978.
- [68] S. P. Han, *J. Optim. Theory Appl.* 22 (1977) 297.
- [69] R. A. Mersmann, M. Kind, J. Stichlmair, *Thermische Verfahrenstechnik*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [70] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, 1999.
- [71] G. H. Findenegg, M. Thommes, in: J. Fraissard und W. C. Connor (Ed.), *Physical Adsorption: Experiment, Theory and Application*, Kluwer, Dordrecht, 1997.
- [72] H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* 57 (1907) 385.
- [73] M. M. Dubinin, V. A. Astakhov, *Adv. Chem. Ser.* 102 (1971) 69.
- [74] W. A. Steele, *Surf. Sci.* 36 (1973) 317.
- [75] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [76] N. N. Avgul, A. V. Kiselev, *Chemistry and Physics of Carbon* 6 (1970) 1.
- [77] M. M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.* 55 (1947) 331.
- [78] M. I. Tempkin, V. Pyzhev, *Acta Phys. Chim. USSR* 12 (1940) 327.
- [79] T. L. Hill, *Adv. Catal.* 4 (1952) 211.
- [80] O. Redlich, D. L. Peterson, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1024.
- [81] R. Sips, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490.
- [82] J. Tóth, *Acta Chem. Acad. Hung.* 69 (1971) 311.
- [83] C. R. C. Jensen, N. A. Seaton, *Langmuir* 12 (1996) 2866.
- [84] K. Y. Foo, B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2.
- [85] W. Rudzinski, D. H. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London, 1992.
- [86] J. Tóth, *Acta Chim. Hung.* 30 (1962) 415.
- [87] J. Tóth, *Acta Chim. Hung.* 31 (1962) 393.
- [88] J. Tóth, *Acta Chim. Hung.* 32 (1962) 39.
- [89] J. A. V. Butler, C. Ockrent, *J. Phys. Chem.* 34 (1930) 2842.
- [90] E. C. Markham, A. F. Benton, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 497.
- [91] M. R. Cines, F. N. Ruehlen, *J. Phys. Chem.* 57 (1953) 710.
- [92] D. M. Young, A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London, 1962.
- [93] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 46.
- [94] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 268.
- [95] J. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 104.
- [96] L. White, C. H. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2593.
- [97] L. White, C. H. Schneider, W. W. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 5796.
- [98] S. Sircar, *Langmuir* 7 (1991) 3065.
- [99] S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1813.
- [100] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* 11 (1965) 121.
- [101] E. Costa, J. L. Sotelo, G. Calleja, C. Marrón, *AIChE J.* 27 (1981) 5.
- [102] R. Evans, in: D. Henderson (Ed.), *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, Marcel Dekker, New York, 1992.
- [103] M. Borówko, in: J. Tóth (Ed.), *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*, Marcel Dekker, New York, 2002.

- [104] B. Rangarajan, C. T. Lira, R. Subramanian, *AIChE J.* 41 (1995) 838.
- [105] R. Subramanian, H. Pyada, C. T. Lira, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 3830.
- [106] J. Chen, D. S. H. Wong, C. S. Tan, R. Subramanian, C. T. Lira, M. Orth, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2808.
- [107] A. D. Soule, C. A. Smith, X. Yang, C. T. Lira, *Langmuir* 17 (2001) 2950.
- [108] J. E. Fitzgerald, M. Sudibandriyo, Z. Pan, R. L. Robinson Jr., K. A. M. Gasem, *Carbon* 41 (2003) 2203.
- [109] M. A. Monsalvo, A. A. Shapiro, *Fluid Phase Equilib.* 254 (2007) 91.
- [110] M. A. Monsalvo, A. A. Shapiro, *Fluid Phase Equilib.* 261 (2007) 292.
- [111] M. A. Monsalvo, A. A. Shapiro, *Fluid Phase Equilib.* 283 (2009) 56.
- [112] M. A. Monsalvo, A. A. Shapiro, *J. Colloid Interf. Sci.* 333 (2009) 310.
- [113] I. Nesterov, A. Shapiro, G. M. Kontogeorgis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 3039.
- [114] N. von Solms, M. L. Michelsen, G. M. Kontogeorgis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1098.
- [115] K. Langenbach, S. Enders, *Fluid Phase Equilib.* 331 (2012) 58.
- [116] P. Zimmermann, T. Goetsch, T. Zeiner, S. Enders, *Mol. Phys.* 115 (2017) 1389.
- [117] P. Tarazona, R. Evans, *Mol. Phys.* 52 (1984) 847.
- [118] E. Kierlik, M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A* 42 (1990) 3382.
- [119] E. Kierlik, M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A* 44 (1991) 5025.
- [120] Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 980.
- [121] P. B. Balbuena, K. E. Gubbins, *Langmuir* 9 (1993) 1801.
- [122] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4786.
- [123] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *Langmuir* 9 (1993) 2693.
- [124] P. I. Ravikovitch, S. C. Ó Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth, K. K. Krüger, *Langmuir* 11 (1995) 4765.
- [125] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* 22 (2006) 11171.
- [126] C. J. Segura, W. G. Chapman, K. P. Shukla, *Mol. Phys.* 90 (1997) 759.
- [127] C. J. Segura, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 4837.
- [128] S. Tripathi, W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 7993.
- [129] S. Tripathi, W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 12611.
- [130] S. Tripathi, W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 094506.
- [131] S. Tripathi, W. G. Chapman, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 087801.
- [132] S. Jain, A. Dominik, W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 244904.
- [133] J. Liu, L. Wang, S. Xi, D. Asthagiri, W. G. Chapman, *Langmuir* 33 (2017) 11189.
- [134] J. Gross, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 204705.
- [135] C. Klink, J. Gross, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 6169.
- [136] X. Xu, D. E. Christancho, S. Costeux, Z. G. Wang, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 054902.
- [137] G. Shen, X. Ji, X. Lu, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 224706.
- [138] G. Shen, X. Ji, S. Öberg, X. Lu, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 194705.
- [139] G. Shen, X. Lu, X. Ji, *Fluid Phase Equilib.* 382 (2014) 116.
- [140] E. Sauer, J. Gross, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 4119.
- [141] B. J. Schindler, L. A. Mitchell, C. McCabe, P. T. Cummings, M. D. LeVan, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 21337.
- [142] L. A. Mitchell, B. J. Schindler, G. Das, M. C. dos Ramos, C. McCabe, P. T. Cummings, M. D. LeVan, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 1457.
- [143] A. Martinez, M. Castro, C. McCabe, A. Gil-Villegas, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 074707.
- [144] G. Jimenez, G. Santillan, C. Avendano, M. Castro, A. Gil-Villegas, *Oil Gas Sci. Technol.* 63 (2008) 329.
- [145] M. Castro, J. L. Mendoza de la Cruz, E. Buenrostro-Gonzalez, S. López-Ramírez, A. Gil-Villegas, *Fluid Phase Equilib.* 286 (2009) 113.
- [146] M. Castro, R. Martinez, A. Martinez, H. C. Rosu, *Physica A* 389 (2010) 3140.
- [147] M. Castro, A. Martinez, A. Gil-Villegas, *Adsorpt. Sci. Technol.* 29 (2011) 59.
- [148] M. Castro, H. C. Rosu, A. Martinez, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 1875.
- [149] M. Castro, A. Martinez, *Adsorption* 19 (2013) 63.
- [150] S. Becker, H. M. Urbassek, M. Horsch, H. Hasse, *Langmuir* 30 (2014) 13606.
- [151] M. Heier, F. Diewald, M. T. Horsch, K. Langenbach, R. Müller, H. Hasse, *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019) 386.
- [152] M. Binnwies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, 2016.
- [153] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska 57 (1985) 603.
- [154] D. P. Broom, K. M. Thomas, *MRS Bull.* 38 (2013) 412.

- [155] R. Staudt, S. Bohn, F. Dreisbach, J. U. Keller, „Gravimetric and Volumetric Measurements of Helium Adsorption Equilibria of Different Porous Solids“, Characterization of Porous Solids IV, Proceedings of Conference COPS IV, Bath, UK; B. Mc Eraney et al. (Eds.), pp. 259-266, Royal Society of Chemistry, London, 1997.
- [156] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.* 66 (1994) 1739.
- [157] F. A. L. Dullen, *Transp. Porous Med.* 6 (1991) 581.
- [158] C. Pierce, *J. Phys. Chem.* 57 (1953) 149.
- [159] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [160] D. Dollimore, G. R. Heal, *J. Appl. Chem.* 14 (1964) 109.
- [161] M. Kruk, Z. Li, M. Jaroniec, *Langmuir* 15 (1999) 1435.
- [162] S. E. Hoory, J. M. Prausnitz, *Trans. Faraday. Soc.* 63 (1967) 455.
- [163] A. Guillot, F. Stoeckli, *Carbon* 39 (2001) 2059.
- [164] G. Watson, E. F. May, B. F. Graham, M. A. Trebble, R. D. Trengove, K.I. Chan, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 2701.
- [165] H. C. Foley, *Macroporous Materials* 4 (1995) 407.
- [166] P. Kowalczyk, P. A. Gauden, A. P. Terzyk, S. Furmaniak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 11351.
- [167] Y. Belmabkhout, G. De Weireld, M. Frère, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 1379.
- [168] R. Reich, W. T. Ziegler, K. A. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19 (1980) 336.
- [169] S. Sircar, T. C. Golden, M. B. Rao, *Carbon* 34 (1996) 1.
- [170] Y. He, J.-H. Yun, N. A. Seaton, *Langmuir* 20 (2004) 6668.
- [171] R. C. Miller, A. J. Kindnay, M. J. Hiza, *J. Chem. Thermodynamics* 9 (1977) 167.
- [172] H. Sagara, Y. Arai, S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.* 5 (1972) 339.
- [173] P. C. Tully, W. C. Edmister, *AIChE J.* 13 (1967) 155.
- [174] R. C. Lee, W. C. Edmister, *AIChE J.* 16 (1970) 1047.
- [175] J. Janisch, G. Raabe, J. Köhler, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1897.
- [176] M. S.-W. Wei, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 726.
- [177] G. Raabe, J. Janisch, J. Koehler, *Fluid Phase Equilib.* 185 (2001) 199.
- [178] A. Fredenslund, J. Mollerup, K. R. Hall, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 301.
- [179] D. A. Barclay, J. L. Fiebbe, D. B. Manley, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 135.
- [180] P. J. McElroy, J. Fang, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 410.