

# **Trennung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen durch Adsorption an mikro- und mesoporösen Molekularsieben**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"  
genehmigte

**Dissertation  
(D 386)**

vorgelegt von  
**Dipl.-Chem. Sven Munsch**  
aus Staudt

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst  
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. 01. 2003

Kaiserslautern 2003

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1998 bis Juli 2001 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Professor Dr.-Ing. Stefan Ernst* für die interessante Themenstellung, seine freundliche Betreuung sowie seine stete Bereitschaft zu kritischen Diskussionen.

Herrn *Professor Dr. Helmut Sitzmann* danke ich herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Bei Herrn *Dr. Martin Hartmann* bedanke ich mich für seine Unterstützung und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Ich danke Herrn *Professor Dr. habil. Michael Hunger* am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart für die Messung der MAS-NMR-Spektren sowie Frau *Elke Biehl* im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern für die Durchführung der CHN-Analysen.

Mein Dank gilt weiterhin allen Kolleginnen und Kollegen im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. H.-G. Kuball  
1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst  
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

# I Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Literaturübersicht .....</b>	<b>7</b>
3.1	Aminosäuren .....	7
3.2	Molekularsiebe.....	10
3.3	Strukturen und Eigenschaften von Zeolithen.....	12
3.4	Superweitporige Molekularsiebe .....	17
3.5	Mesoporöse Molekularsiebe .....	19
3.5.1	Die Mitglieder der M41S-Familie .....	20
3.5.2	Verwandte mesoporöse Molekularsiebe .....	21
3.5.3	Synthese mesoporöser Molekularsiebe .....	22
3.5.4	Mechanismen der Bildung von mesoporösen Molekularsieben .....	23
3.5.5	Metallhaltige mesoporöse Molekularsiebe .....	25
3.5.6	Die Oberfläche mesoporöser Molekularsiebe.....	26
3.5.6.1	Aufbau der Porenwand .....	26
3.5.6.2	Die chemische Beschaffenheit der Oberfläche .....	27
3.5.6.3	Derivatisierung der Oberfläche mit organischen Gruppen .....	27
3.6	Adsorption aus der Flüssigphase .....	28
3.6.1	Mathematische Behandlung der Adsorption.....	29
3.6.2	Methoden zur Messung der Adsorption aus der Flüssigphase.....	31
3.6.2.1	Batch-Methode.....	31
3.6.2.2	Messung in einer Umlaufapparatur.....	31
3.6.2.3	Aufnahme von Durchbruchkurven.....	32
3.6.2.4	Perturbationsmethode .....	33
3.6.3	Adsorptionsisothermen .....	34
3.6.3.1	Charakterisierung verschiedener Isothermenformen .....	34
3.6.3.2	Auswertung von Adsorptionsisothermen.....	35

<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>38</b>
4.1	Herstellung und Modifizierung der mesoporösen Molekularsiebe .....	38
4.1.1	Synthese von MCM-41 .....	38
4.1.2	Ionenaustausch .....	39
4.1.3	Funktionalisierung von MCM-41 via Silylierung .....	39
4.1.3.1	Reaktion mit Chlortrimethylsilan .....	40
4.1.3.2	Reaktion mit 1,1,3,3-Tetramethyldisilazan .....	40
4.1.3.3	Reaktion mit Tetrachlorsilan .....	40
4.1.4	Synthese von SBA-15 .....	41
4.2	Herstellung und Modifizierung der Zeolithe .....	42
4.2.1	Hydrothermale Synthesen .....	43
4.2.2	Aufarbeitung und Calcination .....	46
4.2.3	Ionenaustausch .....	47
4.3	Amorphes Kieselgel .....	47
4.4	Das Alumophosphat $AlPO_4-5$ .....	47
4.5	Charakterisierungsmethoden .....	47
4.6	Adsorption von Aminosäuren an mikro- und mesoporösen Molekularsieben .....	51
4.6.1	Bestimmung der Equilibationsdauer .....	52
4.6.2	Adsorption bei unterschiedlichen pH-Werten .....	53
4.6.3	Messung von Adsorptionsisothermen .....	53
4.6.4	Konzentrationsbestimmung der Aminosäurelösungen .....	54
4.6.4.1	UV-Spektroskopie .....	54
4.6.4.2	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) .....	54
4.6.5	Auswertung der Adsorptionsexperimente .....	56
4.6.6	Adsorption im Festbett .....	58
<b>5</b>	<b>Adsorption von Aminosäuren an mesoporösen Molekularsieben .....</b>	<b>61</b>
5.1	Untersuchung der Adsorption am Modellsystem Phenylalanin–MCM-41 .....	61
5.1.1	Kristallinität des mesoporösen Molekularsiebs .....	61
5.1.2	Ergebnisse der $N_2$ -Physisorption .....	63
5.1.3	Dichte der Silanolgruppen von MCM-41 .....	68
5.1.4	Ladungsnulppunkt von MCM-41 .....	72
5.1.5	Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Phenylalanin .....	73

5.1.6	IR-spektroskopische Untersuchung des Adsorbats .....	74
5.1.7	Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption von Aminosäuren an MCM-41 .....	77
5.2	Modifizierung der mesoporösen Molekularsiebe .....	79
5.2.1	Einfluß der Silanolgruppendichte .....	79
5.2.2	Aluminiumhaltige mesoporöse Molekularsiebe .....	81
5.3	Adsorption unterschiedlicher Aminosäuren an MCM-41 .....	90
5.4	Bedeutung der mesoporösen Struktur für die Adsorption von Aminosäuren .....	95
<b>6</b>	<b>Adsorption von Aminosäuren an Zeolithen .....</b>	<b>102</b>
6.1	Charakterisierung der zeolithischen Adsorbentien .....	102
6.1.1	Ergebnisse der chemischen Analyse .....	102
6.1.2	Kristallinität der verwendeten Zeolithe.....	103
6.1.3	Ergebnisse der Adsorption von Stickstoff, Benzol bzw. Wasser.....	108
6.2	Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren und Zeolithen .....	112
6.3	Trennung von Aminosäuren an Zeolithen .....	122
6.4	Adsorption von Aminosäuren im kontinuierlich durchströmten Festbett.....	137
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>142</b>

## II Abkürzungsverzeichnis

### II.1 Abkürzungen

AS	Aminosäure
BET	Brunauer Emmett Teller
CI	Constraint Index
CI°	modifizierter Constraint Index
CP	Kreuzpolarisation
d	Tage
DMS	Dimethylsilylligand
DTA	differentielle Thermoanalyse
G	Gegenkation
h	Stunden
HI	Hydrophobizitätsindex
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MAS-NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
MS	Massenspektrometrie
OPA	<i>ortho</i> -Phthaldialdehyd
PTFE	Poly-Tetrafluor-Ethylen
RF	Resposefaktor
RP	Reversed Phase
SI	Spaciousness Index
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TMDS	1,1,3,3,-Tetramethyldisilazan
TMS	Trimethylsilylligand
TMSCl	Chlortrimethylsilan
UV	Ultraviolett
X	$n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis

## II.2 Indizes

0	Ausgangszustand
AS	Aminosäure
E	Endzustand
Ext	extern
hkl	Millersche Indizes
i	Komponente i
M	Gemisch
m	monolayer
P	Pore
Ref	Referenz
s	Adsorbat bzw. stationäre Phase
S	Sättigungszustand
W	Wasser

## II.3 Formelzeichen

A	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	spezifische Oberfläche
a	$\text{nm}^2$	Platzbedarf eines adsorbierten Moleküls auf der Oberfläche
$a_0$	nm	Länge der kristallographischen Elementarzelle
c	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Konzentration
D	–	Verteilungskoeffizient
$d_{100}$	nm	Netzebenenabstand des kristallographischen Gitters
$d_p$	nm	Porendurchmesser
F	–	Phasenverhältnis
$F(R_\infty)$	–	Kubelka-Munk-Funktion
K	–	Adsorptionskonstante bzw. Trennfaktor
k	–	Kapazitätsfaktor
m	g	Masse
N	–	Molekülzahl
n	mol	Stoffmenge
$n_{AS}^{\sigma(n)}/m$	$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	spezifischer reduzierter Grenzflächenüberschuß



p	Pa	Druck
pH <sub>pzc</sub>	–	Ladungsnullpunkt
pI	–	isoelektrischer Punkt
r	nm	Porenradius
S	nm <sup>-2</sup>	Oberflächendichte chemisch gebundener Liganden
t	s	Zeit
t <sub>T</sub>	s	Totzeit des chromatographischen Systems
V	cm <sup>3</sup>	Volumen
V <sup>0</sup>	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	Molvolumen
$\dot{V}$	ml·min <sup>-1</sup>	Flußrate
w	–	Massenanteil
W	nm	Wanddicke der Mesoporen
x	–	Stoffmengenanteil
z	–	Ladungszahl

#### II.4 Griechische Formelzeichen

$\alpha_{OH}$	nm <sup>-2</sup>	Silanolgruppendichte
$\alpha_s$	–	Standard Adsorption
$\Gamma_{AS}^{(n)}$	mol·m <sup>-2</sup>	flächenbezogener reduzierter Grenzflächenüberschuß
$\delta$	cm <sup>-1</sup>	Deformationsschwingung
$\varepsilon$	–	Porosität
$\theta$	°	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung
$\lambda$	nm	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
$\rho$	g·cm <sup>-3</sup>	Dichte
$\nu$	cm <sup>-1</sup>	Streckschwingung

## 1 Zusammenfassung

Eine Vielzahl von Aminosäuren wird heute durch mikrobiologische Fermentation gewonnen. Zur Abtrennung der Aminosäuren aus den wäßrigen Fermentationslösungen werden zumeist organische Ionenaustauscherharze eingesetzt. Da deren Aufnahmekapazität jedoch durch Proteine und Fremdionen, die sich ebenfalls in den Fermentationsbrühen befinden, beeinträchtigt wird, wurden für die Adsorption von Aminosäuren eine Reihe alternativer Materialien untersucht. Es wurde gefunden, daß sich Zeolithe sowohl zur Isolierung als auch zur Trennung von Aminosäuren eignen.

In dieser Arbeit sollte die Trennung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen an mikro- und mesoporösen Molekularsieben untersucht werden.

Aus der Literatur war bekannt, daß Kieselgel im allgemeinen eine höhere Affinität zu Wasser als zu Aminosäuren zeigt und es sich daher nicht zur Isolierung von Aminosäuren eignet. Obwohl sich Kieselgel und MCM-41 in bezug auf ihre lokale chemische Oberflächenbeschaffenheit einander sehr ähnlich sind, ließen sich Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen durch Adsorption am mesoporösen Molekularsieb hingegen abtrennen. Dabei konnte im Fall der basischen Aminosäure Arginin sogar eine Beladung des Molekularsiebs von mehr als  $300 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  erzielt werden. Die Charakterisierung einer aluminiumfreien MCM-41-Probe vor und nach der Adsorption von Phenylalanin zeigte, daß sich die aromatische Aminosäure in den Mesoporen des Molekularsiebs anreichert. Sowohl aus IR-spektroskopischen Untersuchungen des Adsorbats, als auch aus dem Adsorptionsverhalten des Materials gegenüber einer sauren, basischen bzw. neutralen Aminosäure bei unterschiedlichen pH-Werten konnte geschlossen werden, daß elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Ammoniumgruppen der Aminosäuren und negativ geladenen Silanolatgruppen (dissoziierte Silanolgruppen) auf der Oberfläche des Adsorbens bestehen. Durch den Einbau von Aluminium in die MCM-41-Struktur entstand auf der Oberfläche des Materials zusätzlich zu den Silanolgruppen eine weitere Spezies stark polarer Adsorptionsstellen, wodurch sich der hydrophile Charakter des Adsorbens verstärkte. An den stark polaren Aluminiumatomen wurde offenbar bevorzugt Wasser adsorbiert, was mit einer verminderten Menge an adsorbiertem Phenylalanin einherging. Die Adsorptionskapazität von

MCM-41 gegenüber Aminosäuren mit unpolaren Seitenketten nahm mit steigender Länge der Seitenkette zu. Daraus folgte, daß für die Adsorption auch hydrophobe Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Vergleicht man die Ergebnisse der Adsorption von Phenylalanin an MCM-41 (Porendurchmesser = 3,1 nm), SBA-15 (Porendurchmesser = 9,8 nm) und Kieselgel miteinander, so fällt auf, daß die Adsorptionskapazität der Materialien mit zunehmendem Porendurchmesser bis hin zur praktisch flachen Kieselgeloberfläche abnimmt. Mit zunehmender Porenkrümmung verringert sich offenbar der Abstand zwischen den Seitenketten benachbarter adsorbierter Aminosäuremoleküle, so daß sich zwischen diesen in stärkerem Maße hydrophobe Wechselwirkungen ausbilden können, die zur Adsorption beitragen.

Aus der Patentliteratur war bekannt, daß sich Zeolithe zur Trennung und Isolierung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen eignen. Die der Trennung zugrundeliegenden Wechselwirkungen zwischen Aminosäure und Adsorbens waren jedoch weitgehend ungeklärt. Im zweiten Teil dieser Arbeit konnte anhand von Stickstoff-Physisorptionsmessungen gezeigt werden, daß die Adsorption von Aminosäuren innerhalb der Mikroporen von Zeolithen erfolgt. Die Ergebnisse für die systematische Variation der Aminosäure-Seitenkette, der Struktur und des Aluminiumgehalts der als Adsorbentien eingesetzten Zeolithe sowie des pH-Wertes der Adsorptionslösung können wie folgt zusammengefaßt werden: Lag der pH-Wert der Adsorptionslösung unterhalb bzw. in der Nähe des isoelektrischen Punktes der Aminosäure, so waren elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der positiv geladenen Ammoniumgruppe der Aminosäure und dem negativ geladenen Zeolithgitter von entscheidender Bedeutung für die Adsorption. Dieser Ionenaustausch wurde durch Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen ergänzt, die sich zwischen den hydrophoben Seitenketten von einander benachbarten adsorbierten Aminosäuremolekülen ausbildeten. Die Stärke dieser hydrophoben Wechselwirkungen stieg mit der Länge der Aminosäure-Seitenkette an und hing darüber hinaus von der Porengeometrie des Zeoliths ab. Das Ausmaß der diskutierten ionischen Wechselwirkungen nahm mit dem Aluminiumgehalt des Zeoliths zu. Für sehr niedrige  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse drängte jedoch die konkurrierende Affinität des Molekularsiebs gegenüber Wasser die Adsorption der Aminosäure zurück. Anhand der Adsorption von Phenylalanin bzw. Leucin ließ sich exemplarisch beobachten, daß die Packungsdichte von Aminosäuren in mittelporigen Zeolithen eher niedrig ist. Mit zunehmender Porengröße stieg

---

die Packungsdichte allerdings an, so daß die Molvolumina für Leucin bzw. Phenylalanin im Zeolith Y nahezu die gleichen Werte erreichten, wie sie für die beiden Aminosäuren im freien Zustand in unendlich verdünnter wäßriger Lösung gefunden wurden.

Am Beispiel einer Lösung von Leucin und Phenylalanin konnte gezeigt werden, daß sich selbst einander chemisch sehr ähnliche Aminosäuren an Zeolithen im Prinzip trennen lassen. Bei einem pH-Wert von 6 wurde für dieses Aminosäurepaar unter Verwendung von Zeolithen mit einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von etwa 30 eine deutliche Abhängigkeit des Trenneffektes von der Porengröße der Zeolithe beobachtet. Während für mittelporige Zeolithe die adsorbierte Leucinmenge deutlich über der adsorbierten Phenylalaninmenge lag, adsorbierten weitporige Zeolithe bevorzugt Phenylalanin. Dieses Verhalten läßt sich mit den oben beschriebenen grundlegenden Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren und Zeolithen erklären: In den Poren der 12-Ring-Zeolithe können sich die aromatischen Phenylringe benachbarter Phenylalaninmoleküle parallel zueinander anordnen und auf diese Weise  $\pi$ -Wechselwirkungen ausbilden. Die enge Porengeometrie der 10-Ring-Zeolithe erzwingt hingegen eine Abwinkelung der Benzylgruppe, so daß die Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen eingeschränkt werden. Die flexibleren *iso*-Butyl-Reste der Leucin-Moleküle können hingegen auch in mittelporigen Zeolithen miteinander in Wechselwirkung treten. Der Anteil der adsorbierten Phenylalaninmenge an der gesamten adsorbierten Aminosäuremenge sowie der Trennfaktor  $K$  zeigten daher eine lineare Abhängigkeit vom Spaciousness Index  $SI$  der untersuchten Zeolithe. Der Spaciousness Index ergibt sich aus dem Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von *iso*-Butan und *n*-Butan während der katalytischen Umsetzung von Butylcyclohexan an dem entsprechenden Zeolith.  $SI$  bewährte sich, insbesondere für weitporige Zeolithe, als empfindliche Kennzahl für die effektive Porengröße. Das Ausmaß der Trennung stieg jeweils mit den Stoffmengenanteilen der beiden Aminosäuren in der Lösung an. Für Leucin und Phenylalanin ließen die Messungen der jeweiligen Adsorptionsisothermen an den untersuchten Zeolithen Aussagen über die Trennung eines Gemischs der beiden Aminosäuren zu. Dazu wurden aus den ermittelten Adsorptionskonstanten die Trennfaktoren für die jeweiligen Adsorbentien berechnet.

Schließlich konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit demonstriert werden, daß die Abtrennung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen an mikro- und mesoporösen

Molekularsieben auch im kontinuierlich betriebenen Festbettadsorber durchgeführt werden kann. Während sich allerdings Leucin und Phenylalanin vom mesoporösen Molekularsieb MCM-41 jeweils mit Wasser wieder vollständig eluieren ließen, gelang die nahezu vollständige Desorption der beiden Aminosäuren von den Zeolithen Beta und ZSM-11 erst nach zusätzlichem Spülen der Schüttung mit einer Salzsäurelösung.

## 2 Einleitung und Aufgabenstellung

In praktisch jedem chemischen Produktionsprozeß schließt sich an die eigentliche Reaktion ein Trennverfahren mit dem Ziel der Isolierung und Reinigung des gewünschten Produkts bzw. der gewünschten Produkte an. Handelt es sich dabei um die Trennung einander chemisch sehr ähnlicher Substanzen oder um die Abtrennung eines Stoffes der in sehr niedriger Konzentration vorliegt, so bedient man sich häufig der Adsorption. Das verwendete Adsorbens sollte sich durch eine hohe Trennselektivität und eine hohe Adsorptionskapazität hinsichtlich der abzutrennenden Komponente(n) auszeichnen, regenerierbar sein sowie eine hohe mechanische Stabilität besitzen. Neben Kieselgelen, Aktivkohlen und porösen Kunstharzen werden vor allem Zeolithe erfolgreich als Adsorbentien eingesetzt. Aufgrund ihrer streng regelmäßigen Struktur und ihrer diskreten Porenradienverteilung zeigen Zeolithe ein formselektives Verhalten und erlauben die Trennung von Adsorptiven nach deren Molekülgröße (Molekularsieb-Effekt). Weiterhin lassen sich die Adsorptionseigenschaften von Zeolithen durch die Variation des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses, den Kationenaustausch und den Einbau von Metallen gezielt auf die jeweilige Trennaufgabe hin anpassen. Eine frühe industrielle Anwendung fand der Molekularsieb-Effekt bereits 1959 in dem von der Firma Union Carbide entwickelten sog. ISOSIV-Prozeß zur Trennung von *n*- und *iso*-Paraffinen an Zeolith CaA.

Da die Porengröße von Zeolithen im mikroporösen Bereich ( $< 2$  nm) liegt, ist deren Einsatzpotential auf die Adsorption relativ kleiner Moleküle beschränkt. 1991 gelang Forschern der Mobil Oil Corp. jedoch erstmals die Synthese mesoporöser Molekularsiebe, die zwar nicht kristallin sind, aber dennoch eine sehr enge Porenradienverteilung aufweisen. Das wissenschaftliche Interesse konzentrierte sich in der Folgezeit auf MCM-41, dessen Struktur aus linearen, zueinander parallel verlaufenden Mesoporen besteht, die in einem hexagonalen System angeordnet sind. Es zeigte sich, daß das Material sowohl zur Immobilisierung von Proteinen als auch zur Adsorption und Trennung hochmolekularer Biomoleküle erfolgreich eingesetzt werden kann [1, 2].

Aminosäuren werden vor allem für die Qualitätsverbesserung von Proteinen in Nahrungsmitteln, für die Supplementierung von Futtermitteln in der Tiermast sowie als

---

Süßstoffe und Aroma- bzw. Geschmacksverstärker in der Lebensmitteltechnologie eingesetzt. Begünstigt durch den Einsatz gentechnisch veränderter Bakterienstämme erfolgte die Gewinnung von Aminosäuren in den letzten Jahren in immer stärkerem Maße durch biotechnologische Fermentation. Dabei fallen wäßrige Lösungen an, die neben der gewünschten Aminosäure weitere Aminosäuren und Nebenprodukte enthalten, und zudem einen hohen Salzgehalt sowie eine hohe Biomasse- und Proteinkonzentration aufweisen. Die Trennung der Aminosäuren erfolgt meist an organischen Ionenaustauscherharzen. Mitarbeiter der Degussa AG untersuchten jedoch auch den Einsatz von Zeolithen zur Isolierung von Aminosäuren aus Fermentationsbrühen [3 - 5]. Am Beispiel eines Gemischs von Leucin und Isoleucin konnten sie weiterhin zeigen, daß es möglich ist, unterschiedliche Aminosäuren an Zeolithen zu trennen [6].

In der vorliegenden Arbeit sollten die der Adsorption von Aminosäuren an mikro- und mesoporösen Molekularsieben zugrundeliegenden Wechselwirkungen untersucht werden. Dazu sollten zunächst verschiedene Zeolithe und mesoporöse Molekularsiebe mit jeweils unterschiedlichen  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen synthetisiert und charakterisiert werden. Die hergestellten Materialien sollten dann gegebenenfalls modifiziert und anschließend in der Adsorption unterschiedlicher Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen erprobt werden. Dabei galt es auch, den Einfluß der Aminosäurekonzentration und des pH-Wertes der Lösung auf die Adsorption zu untersuchen. Weiterhin sollte festgestellt werden, ob sich Zeolithe zur Trennung von einander sehr ähnlichen Aminosäuren eignen. Im Hinblick auf eine technische Anwendung sollte die Abtrennung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen an ausgewählten mikro- und mesoporösen Molekularsieben schließlich auch im kontinuierlich betriebenen Festbettadsorber untersucht werden.

### 3 Literaturübersicht

#### 3.1 Aminosäuren

Aminocarbonsäuren mit einer oder mehreren Aminogruppen im Molekül bezeichnet man allgemein als Aminosäuren. Im engeren Sinne versteht man darunter jedoch die zwanzig am Aufbau der Proteine beteiligten (proteinogenen) L- $\alpha$ -Aminocarbonsäuren, deren allgemeine Struktur in Abbildung 3.1 skizziert ist.

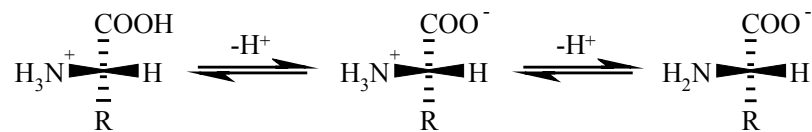


Abbildung 3.1: Allgemeine Struktur von L- $\alpha$ -Aminosäuren und deren amphoterer Verhalten in wässriger Lösung.

Die für die jeweilige Aminosäure charakteristische Seitengruppe R bindet an das asymmetrische  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Sämtliche proteinogenen Aminosäuren kommen in der Natur ausschließlich als L-Enantiomere vor, die in lebenden Zellen durch stereospezifische Enzyme gebildet werden.  $\alpha$ -Aminosäuren zeigen in wässriger Lösung amphoterer Verhalten (vgl. Abbildung 3.1). Bei niedrigen pH-Werten ist die Aminogruppe protoniert, was zu einer positiven Nettoladung des Moleküls führt. Bei hohen pH-Werten ist die Gesamtladung aufgrund der dissoziierten Carboxylgruppe hingegen negativ. Derjenige pH-Wert, bei dem die Aminosäure in wässriger Lösung hauptsächlich als insgesamt neutrales Zwitterion vorliegt, wird isoelektrischer Punkt (pI) genannt. Der isoelektrische Punkt von Aminosäuren, die eine zusätzliche Amino- oder Carboxylgruppe in ihrer Seitenkette tragen, liegt über bzw. unter dem von Aminosäuren mit neutralen Seitengruppen.

Während Pflanzen alle Aminosäuren aus einfachen Vorstufen synthetisieren können, müssen Mensch und Tier eine Reihe sogenannter essentieller Aminosäuren über die Nahrung aufnehmen. Um eine ausgewogene Ernährung zu gewährleisten, werden essentielle Aminosäuren daher für die Qualitätsverbesserung von Proteinen für die menschliche Ernährung sowie für die Supplementierung von Futtermitteln in der Tiermast eingesetzt. In der Lebensmitteltechnologie finden Aminosäuren als Aroma- bzw. Geschmacksverstärker



sowie als Süßstoffe Verwendung. Weiterhin kommen Aminosäuren in Kosmetika sowie im medizinischen Bereich, u.a. in Infusionslösungen, zum Einsatz. Etwa 95 % des Weltmarktvolumens für Aminosäuren entfallen auf Glutaminsäure, Methionin und Lysin (vgl. Tabelle 3.1) [7].

Tabelle 3.1: Herstellung und Verwendung der wirtschaftlich bedeutendsten Aminosäuren [7].

<b>Aminosäure</b>	<b>Weltmarktproduktion im Jahr 2000 / t·a<sup>-1</sup></b>	<b>Vorwiegende Verwendung</b>	<b>Wichtigster Herstellungsweg</b>
Glutaminsäure	900.000	Geschmacksverstärker	Fermentation
Methionin	500.000	Futtermittelzusatz	Chem. Synthese
Lysin	300.000	Futtermittelzusatz	Fermentation

Die Gewinnung von Aminosäuren erfolgt über einen der vier folgenden, miteinander konkurrierenden Wege: Da nur die L-Form der  $\alpha$ -Aminosäuren physiologisch relevant ist, muß der chemischen Synthese entweder eine Racemat-Trennung folgen, oder es muß ein asymmetrischer Weg unter Verwendung prochiraler Edukte an einem optisch aktiven Katalysator beschriftet werden. Eine Ausnahme stellt Methionin dar, dessen Racemat verwendet werden kann, da seine D-Form im Organismus in die L-Form überführt wird. Die biotechnologische Fermentation, für die vor allem Melasse als Rohmaterial eingesetzt wird, erlebte durch den Einsatz gentechnisch veränderter Bakterienstämme in den letzten Jahren eine enorme Entwicklung. Für einige Aminosäuren stellt die Abtrennung aus nachwachsenden Rohstoffen wie Hühnerfedern oder Schweineborsten noch immer die wirtschaftlichste Produktionsmethode dar. Hierzu werden die Eiweißmoleküle der Rohmaterialien durch Einsatz von Säuren oder Enzymen gespalten und die Aminosäuren anschließend aus dem Hydrolysat abgetrennt. Die Herstellung von Aminosäuren an einem katalytisch wirksamen Enzymkomplex ist wirtschaftlich nur dann interessant, wenn sich die entsprechende Aminosäure hochspezifisch aus günstigen Einsatzstoffen gewinnen läßt.

Bei der überwiegenden Mehrzahl der Herstellungsverfahren fallen wäßrige Gemische von Aminosäuren an, die zudem noch beträchtliche Mengen an Ausgangsstoffen, Salzen, Nebenprodukten, Mikroorganismen etc. enthalten können. Die Aminosäuren liegen meist nur in relativ niedrigen Konzentrationen vor. Zur Trennung und Isolierung der Aminosäuren

---

werden häufig organische Ionenaustauscherharze eingesetzt [8]. Da deren Aufnahmekapazität jedoch durch die genannten Fremdstoffe negativ beeinflusst wird, wurden für die Adsorption von Aminosäuren eine Reihe alternativer Materialien untersucht. Beispielsweise zählen poröse Kunstharze auf Basis organischer Copolymere zu den unpolaren Adsorbentien: Sowohl für Ethylvinylbenzol-Divinylbenzol-Copolymere [9] als auch für Styrol-Divinylbenzol-Copolymere [10] steigt die Adsorptionskapazität für Aminosäuren als Folge zunehmender unpolarer Wechselwirkungen folglich mit dem hydrophoben Charakter der Aminosäure-Seitenkette an. Ein analoges Adsorptionsverhalten zeigen Aminosäuren auch an Aktivkohle [11]. Wiederum sind hydrophobe Wechselwirkungen zum unpolaren Feststoff entscheidend für die Abtrennung von Aminosäuren aus wässrigen Lösungen. Aus medizinischem Interesse wurde die Anlagerung von Aminosäuren an Titandioxidoberflächen (zahnmedizinische Knochenimplantate) sowie Calciumphosphaten (Bildung von Nierensteinen) untersucht. In beiden Fällen werden ionische Wechselwirkungen diskutiert. Das amphotere  $\text{TiO}_2$  adsorbiert saure und neutrale Aminosäuren bei niedrigen pH-Werten sowie basische Aminosäuren unter alkalischen Bedingungen. Die Adsorption von Aminosäuren an Schichtsilicaten erfolgt über Kationenaustausch bzw. nichtionische Wechselwirkungen wie Dipol- oder Van der Waals-Kräfte [12 - 14]. Das Ausmaß der Wechselwirkungen hängt von der Aminosäure, dem pH-Wert der Lösung sowie von den austauschbaren Kationen der untersuchten Schichtsilicate ab. Einige dieser Systeme [13] besitzen Adsorptionsisothermen vom C-Typ (vgl. Abschnitt 3.6.3.1). Hier führt die Adsorption von Aminosäuremolekülen zu einem Aufquellen der Silicatschichten, wodurch wiederum neue Adsorptionsplätze geschaffen werden. *Kaneko et al.* untersuchten das Potential poröser binärer Mischoxide bestehend aus Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, Magnesiumoxid bzw. Titanoxid für die Aminosäureadsorption [15, 16]. Diese im wesentlichen amorphen Materialien besitzen eine breite Porendurchmesser-Verteilung im mesoporösen Bereich und spezifische Oberflächen bis maximal  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Adsorptionskapazität solcher Mischoxide hängt hauptsächlich von deren Zusammensetzung, dem pH-Wert der Lösung sowie der untersuchten Aminosäure ab und beruht, in Abhängigkeit vom betrachteten System, auf Ionenaustausch bzw. unpolaren Wechselwirkungen. *Basiuk et al.* untersuchten die Retention von Aminosäuren an Kieselgel-Phasen in einem chromatographischen System [17 - 19]. Da sie, auf Basis der Laufzeiten, für die Mehrzahl der Aminosäuren negative Adsorptionskonstanten  $K$  fanden, ist Kieselgel im betrachteten neutralen pH-Bereich für die Anreicherung von Aminosäuren ungeeignet. Während die

Korrelation zwischen  $\ln K$  und dem isoelektrischen Punkt (pI) der Aminosäuren auf ionische Wechselwirkungen mit der Silicaoberfläche hindeutet, zeigt der Anstieg von  $K$  mit der Länge der unpolaren Seitenkette neutraler Aminosäuren, daß auch hydrophobe Anziehungskräfte zu berücksichtigen sind. Kurz nachdem *Ching et al.* [20] zeigen konnten, daß eine chromatographische Trennung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen an Zeolith KX möglich ist, erschien 1990 ein Patent der Firma UOP zur Abtrennung von Phenylalanin aus Fermentationslösungen an Zeolith Y [21]. In der Folge beschäftigten sich vor allem Mitarbeiter der Degussa AG mit der adsorptiven Trennung von Aminosäuren an Zeolithen [3, 5]. Es zeigte sich, daß neben der Struktur und dem Aluminiumgehalt des eingesetzten Zeoliths der pH-Wert der Lösung einen entscheidenden Einfluß auf die Trennung hat. So werden Aminosäuren mit sauren oder neutralen Seitenketten bevorzugt bei pH-Werten adsorbiert, die unterhalb des isoelektrischen Punktes der jeweiligen Aminosäure liegen. Demgegenüber erfolgt die Anreicherung von Aminosäuren mit basischen Seitengruppen an Zeolithen vorwiegend in pH-Bereichen die oberhalb des isoelektrischen Punktes der jeweiligen Aminosäure liegen. Das Trennverfahren läßt sich sowohl im Festbett als auch mittels Crossflow-Filtration durchführen. So gelang Mitarbeitern der Degussa AG die kontinuierliche In-situ-Abtrennung von Lysin aus Fermentationsbrühen an dealuminiertem Zeolith Y [3]. Das Fermentationsmedium enthielt neben Lysin ( $74 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) weitere Aminosäuren und Nebenprodukte der Fermentation und wies zudem einen hohen Salzgehalt sowie eine hohe Biomasse- und Proteinkonzentration (Biotrockenmasse =  $30 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf. Zur Aufarbeitung wurde die Brühe im Bypass aus dem Fermentations-Reaktor (Reaktorvolumen =  $300 \text{ m}^3$ ) abgezogen und über den Adsorber mit der Zeolithpackung zurück in den Reaktor gepumpt. Zum Einsatz kamen dabei insgesamt 10 t an dealuminiertem Zeolith Y, der in Form von Raschigringen auf zwei Adsorptionssäulen verteilt war. Diese wurden wechselweise betrieben. Während an einer der beiden Säulen die Adsorption erfolgte, wurde das abgetrennte Lysin aus der zweiten Säule mittels Salz- oder Schwefelsäure desorbiert. Am Beispiel eines Gemischs von Leucin und Isoleucin konnte in Laborversuchen weiterhin gezeigt werden, daß auch einander sehr ähnliche Aminosäuren an Zeolithen getrennt werden können [6].

### 3.2 Molekularsiebe

Der Begriff „Molekularsieb“ geht auf *McBain* [22] zurück und beschreibt Materialien, die unterschiedliche Moleküle allein auf Basis ihrer Größe trennen können. Zu den

Molekularsieben zählen neben einigen porösen Kieselgelen oder Aktivkohlen vor allem die kristallinen Zeolithe. Entsprechend einer Klassifizierung der IUPAC [23] werden poröse Feststoffe, je nach Porendurchmesser, in drei Klassen unterteilt (vgl. Abbildung 3.2).

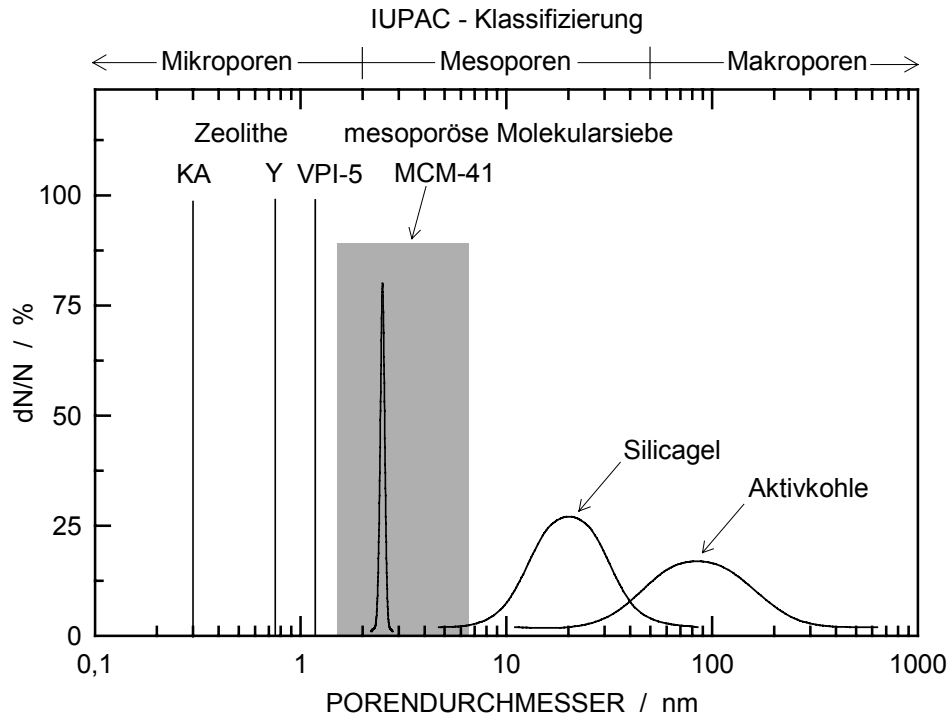
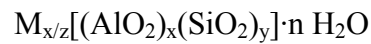


Abbildung 3.2: Porendurchmesserverteilung verschiedener mikro-, meso- und makroporöser Materialien. Grau: Porenweitenbereich, in dem MCM-41 synthetisierbar ist.

Unter den mikroporösen Feststoffen, deren Porendurchmesser unter 2 nm liegt, kommt neben Alumophosphaten wie beispielsweise VPI-5 den Zeolithen besondere Bedeutung zu. Sie besitzen aufgrund ihres kristallinen Aufbaus ausschließlich ein oder mehrere Porensysteme einer bestimmten Größe, die vom jeweiligen Strukturtyp abhängig ist (vgl. Abschnitt 3.3). Typische Vertreter makroporöser Feststoffe mit einer Porengröße über 50 nm sind Kieselgele oder Aktivkohlen, die eine sehr breite Porendurchmesserverteilung aufweisen. Im Bereich der mesoporösen Materialien, mit Porengrößen zwischen 2 und 50 nm, existieren seit 1991 die M41S-Materialien, zu denen MCM-41 gehört (vgl. Abschnitt 3.5). Diese besitzen, im Unterschied zu den Kieselgelen, eine relativ enge Porendurchmesserverteilung.

### 3.3 Strukturen und Eigenschaften von Zeolithen

Nach *Breck* sind Zeolithe hydratisierte, kristalline Alumosilicate mit Gerüststruktur, die Alkali- bzw. Erdalkalitionen enthalten [24]. Die Zusammensetzung eines Zeoliths läßt sich auf der Basis der kristallographischen Einheitszelle durch die allgemeine Summenformel



beschreiben, wobei  $z$  die Wertigkeit des Kations  $M$  und  $n$  die Zahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle angibt. Grundbausteine des Zeolithgitters sind  $SiO_4/2^-$ - und  $AlO_4/2^-$ -Tetraeder, die über gemeinsame Sauerstoffatome zu den sogenannten sekundären Baueinheiten verknüpft werden. Durch Verknüpfung dieser Einheiten entsteht die kristalline, dreidimensionale Zeolithstruktur mit streng regelmäßigen Käfig- und Porensystemen, deren Abmessungen im Bereich von Durchmessern kleiner Moleküle liegen. Zeolithe werden häufig nach der Anzahl der Tetraederatome (T-Atome), die die Porenöffnungen bilden, in die Kategorien engporig (8 T-Atome), mittelporig (10 T-Atome), weitporig (12 T-Atome) und superweitporig (mehr als 12 T-Atome) eingeteilt.

Die durch den Einbau von  $AlO_4^-$ -Tetraedern induzierte negative Gerüstladung wird durch Kationen kompensiert. Dabei handelt es sich meist um Natrium-Ionen, die sich leicht durch andere Kationen austauschen lassen. Durch den Eintausch von Protonen wird der Zeolith zur „festen Säure“. Die Anzahl der sauren Zentren von  $H^+$ -ausgetauschten Zeolithen steigt folglich im Prinzip mit dem Aluminiumgehalt an. Nach einer empirischen Regel von Löwenstein [25] unterschreitet das  $n_{Si}/n_{Al}$ -Stoffmengenverhältnis jedoch nicht den Wert 1 ( $x \leq y$ ), da sich  $AlO_4^-$ -Tetraeder aufgrund der hohen Ladungsdichte nie in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander im Gitter anordnen.

Sämtliche Zeolith-Strukturtypen werden durch die IZA (International Zeolite Association) mit einem 3-Buchstaben-Code gekennzeichnet, bevor sie in den „Atlas of Zeolite Structure Types“ aufgenommen werden. Dieser wird regelmäßig aktualisiert und umfaßt derzeit 136 Strukturtypen [26]. Nachfolgend werden die Strukturen der in der vorliegenden Arbeit

eingesetzten Zeolithe kurz vorgestellt. Der entsprechende 3-Buchstaben-Code ist jeweils in Klammern hinter der Bezeichnung des Zeoliths aufgeführt.

### Beta (\*BEA)

Der Aufbau von Zeolith Beta erfolgt über die Verknüpfung von Schichten, die aus den in Abbildung 3.3 (links) dargestellten periodischen Baueinheiten bestehen. Benachbarte Schichten sind dabei gegeneinander in der  $ab$ -Ebene verschoben und jeweils um einen Winkel von  $90^\circ$  um die  $c$ -Achse gedreht (vgl. Abbildung 3.3 (links)).

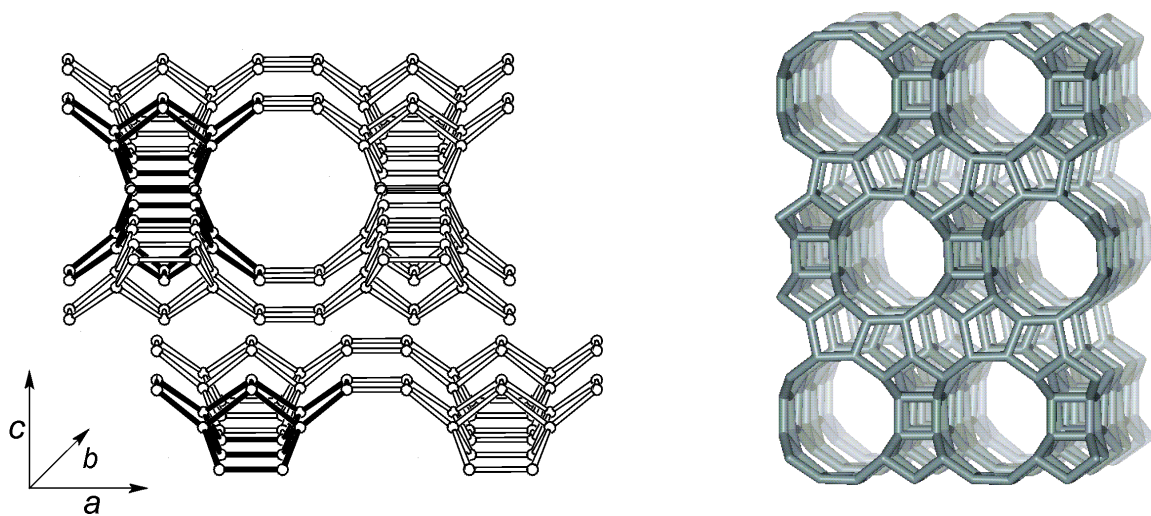


Abbildung 3.3: Schichtenfolge der periodischen Baueinheiten (links) und Strukturausschnitt (rechts) des Polytyps 4 von Zeolith Beta.

Würde diese Verknüpfung unter Rotation der Schichten mit gleichem Drehsinn und mit konstanter Verschiebung über den gesamten Kristall hinweg erfolgen, so wäre die entstehende Struktur geordnet und chiral. Alle bislang synthetisierten Materialien sind jedoch in Richtung der  $c$ -Achse ungeordnet, da die kristallinen Schichten in aperiodischer Weise verbunden sind. Ungeachtet dessen bildet sich jedoch immer ein dreidimensionales System aus 12-Ring-Poren aus. Im „Atlas of Zeolite Structure Types“ ist dem 3-Buchstaben-Code von Zeolith Beta ein Stern vorangestellt, um zu kennzeichnen, daß es sich bei dem dort beschriebenen Strukturtyp um den idealisierten, chiralen Polytyp 4 mit streng regelmäßiger Stapelfolge der Schichten handelt (vgl. Abbildung 3.2 (rechts)). Darin besitzen zueinander orthogonale lineare Kanäle mit Abmessungen von  $0,56 \times 0,56$  nm gemeinsame Kreuzungsstellen, aus denen schraubenförmig gewundene Poren ( $0,66 \times 0,67$  nm) in der dritten Raumrichtung entstehen.

### Faujasit (FAU)

Die Faujasit-Struktur (vgl. Abbildung 3.4) enthält als Baueinheit den sogenannten Sodalithkäfig, der auch Bestandteil anderer Zeolithe ist. Die Sodalithkäfige, auch  $\beta$ -Käfige genannt, sind im Faujasit in der gleichen Weise angeordnet wie Kohlenstoffatome im Diamant. Sie sind untereinander durch hexagonale Prismen miteinander verbunden. Jeweils zehn  $\beta$ -Käfige schließen einen sogenannten Superkäfig mit einem Durchmesser von 1,3 nm ein. Jeder Superkäfig ist über tetraedrisch angeordnete 0,74 nm große 12-Ring-Fenster mit vier weiteren Superkäfigen verbunden, wodurch ein dreidimensionales Porennetzwerk entsteht. Synthetische Faujasite werden, je nach ihrem Aluminiumgehalt, als Zeolith X ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1$  bis 1,5) oder Zeolith Y ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} > 1,5$ ) bezeichnet.

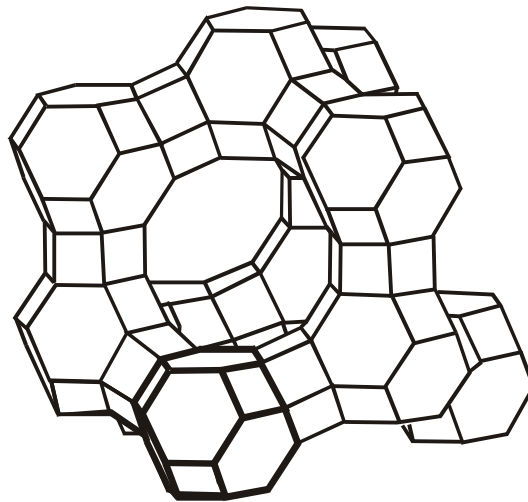


Abbildung 3.4: Ausschnitt aus der Faujasit-Struktur (einer der Sodalithkäfige ist hervorgehoben).

### MCM-22 (MWW)

Die MWW-Struktur läßt sich als eine Stapelung von Doppelschichten beschreiben, die über isolierte Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind (vgl. Abbildung 3.5 (links)). Dabei entsteht ein zweidimensionales System aus 10-Ring-Poren ( $0,40 \times 0,55$  nm), das einen großen ellipsoiden Käfig von  $0,71 \times 1,82$  nm enthält (vgl. Abbildung 3.5 (rechts)). Die einzelnen Schichten der Doppelschicht sind zueinander spiegelbildlich und miteinander durch hexagonale Prismen verknüpft. Zwischen ihnen befindet sich ein zweites zweidimensionales

10-Ring-Porensystem ( $0,41 \times 0,51$  nm), welches mit ersterem nur über 6-Ring-Poren verbunden ist.

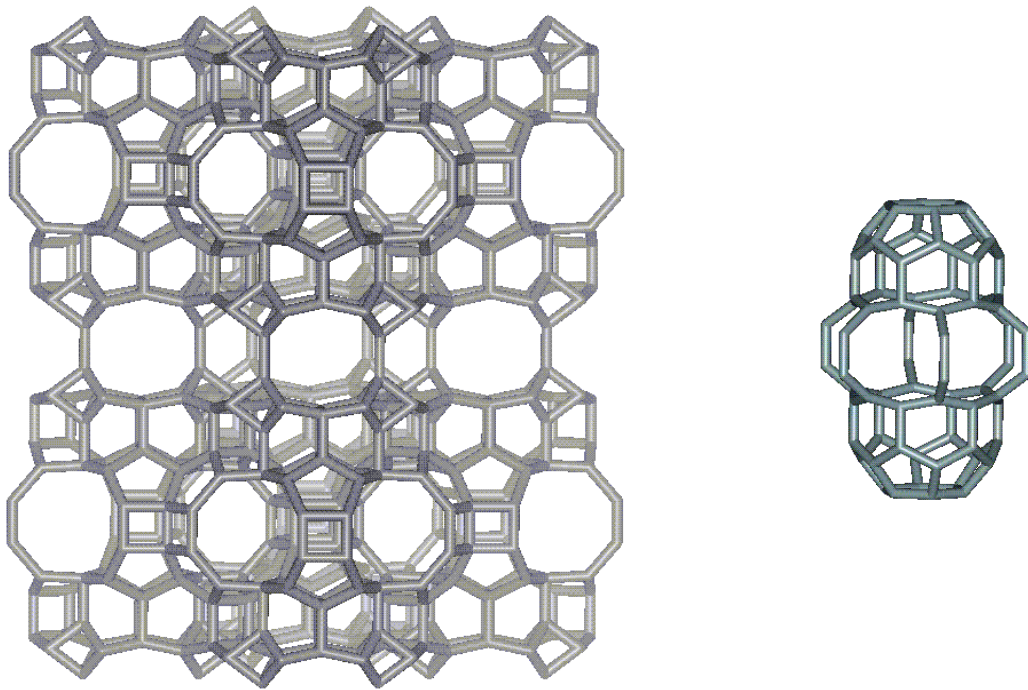


Abbildung 3.5: Strukturausschnitt von MCM-22 (links) mit dem großen Käfig (rechts).

### MCM-58 (IFR)

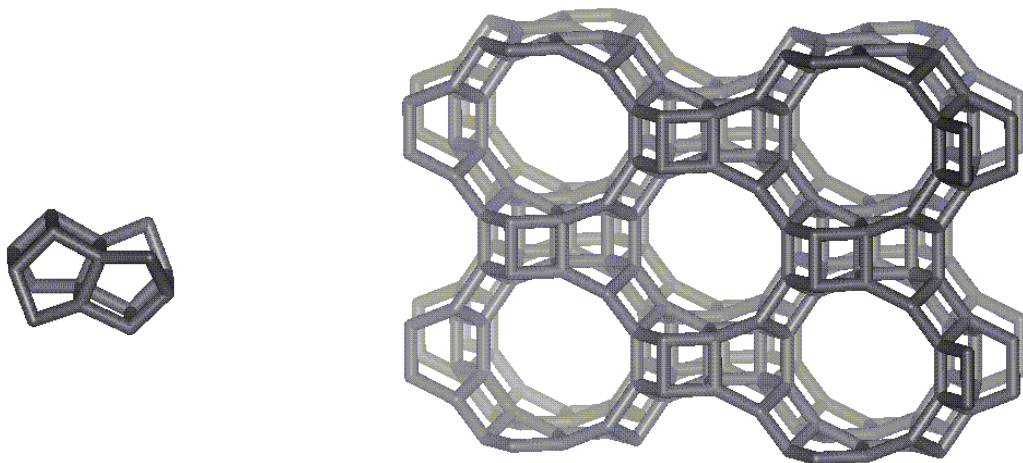


Abbildung 3.6: Polyeder-Baueinheit (links) und Ausschnitt (rechts) aus der IFR-Struktur.

Die Grund-Baueinheit von Zeolith MCM-58 ist das in Abbildung 3.6 (links) dargestellte Polyeder aus 16 T-Atomen. Daraus läßt sich das für die IFR-Struktur charakteristische



eindimensionales Kanalsystem leicht gewellter 12-Ring-Poren aufbauen (vgl. Abbildung 3.6 (rechts)). Die Abmessungen der Porenöffnungen betragen  $0,62 \times 0,72$  nm. Der Porendurchmesser erreichen jedoch, bedingt durch die Wellung, an der weitesten Stelle maximal 1 nm.

### ZSM-5 (MFI) und ZSM-11 (MEL)

Die beiden Strukturen von ZSM-5 und ZSM-11 basieren mit der Pentasileinheit jeweils auf dem gleichen Fünfring-Polyeder (vgl. Abbildung 3.7 (links)). Diese Einheiten lassen sich über gemeinsame Kanten zu linearen Ketten verknüpfen, aus denen wiederum Schichten gebildet werden (vgl. Abbildung 3.7 (Mitte)). Durch entsprechende Stapelung dieser Schichten gelangt man entweder zur MFI- oder zur MEL-Struktur (vgl. Abbildung 3.7 (oben bzw. unten)).

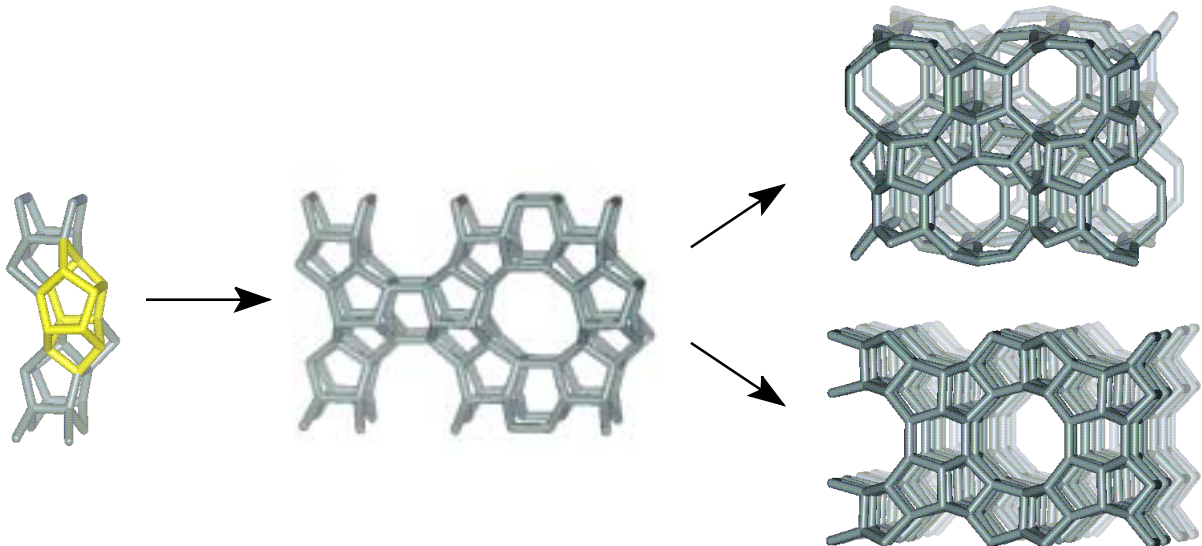


Abbildung 3.7: Aufbau der MFI-Struktur (rechts oben) und der MEL-Struktur (rechts unten) aus Pentasilketten (links) bzw. -schichten (Mitte).

In ZSM-11 sind benachbarte Pentasilschichten zueinander spiegelbildlich angeordnet, während sich die Schichten im ZSM-5 durch Inversion ineinander überführen lassen. Beiden Zeolithen gemeinsam ist ein Porensystem linearer paralleler Kanäle mit annähernd kreisförmigem Durchmesser von  $0,53 \times 0,54$  nm. In ZSM-5 werden diese von sinusförmigen Kanälen mit elliptischem Querschnitt ( $0,51 \times 0,55$  nm) gekreuzt, während sie in ZSM-11 von linearen Kanälen ( $0,53 \times 0,54$  nm) gekreuzt werden. Dadurch entstehen in beiden Fällen dreidimensionale Kanalsysteme aus 10-Ring-Poren.

### ZSM-22 (TON)

Zeolith ZSM-22 besitzt ein eindimensionales Porensystem aus linearen 10-Ring-Kanälen (vgl. Abbildung 3.8). Die Abmessungen der ovalen Porenöffnungen betragen  $0,44 \times 0,55$  nm.

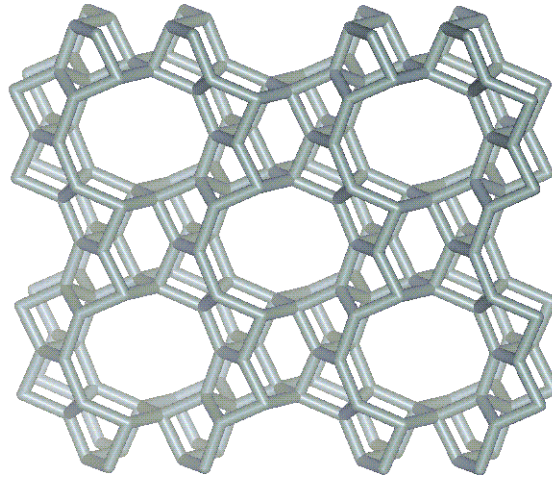


Abbildung 3.8: Strukturausschnitt von Zeolith ZSM-22.

### 3.4 Superweitporige Molekularsiebe

Mit 12-Ring-Poren von 0,74 nm Durchmesser weist der Faujasit derzeit die größte Porenöffnung aller kommerziell genutzten Zeolith-Strukturen auf. Für die Adsorption bzw. die katalytische Umsetzung vieler industriell wertvoller Moleküle sind die Porenabmessungen gängiger Zeolithe geeignet. Jedoch erfordern neuere Herausforderungen wie die Verarbeitung hochmolekularer Teersande zu niedrig-siedenden Produkten in der Raffinerietechnik oder die Synthese bzw. Abtrennung großer Proteine im Bereich der Biotechnologie den Einsatz von Molekularsieben mit größeren Porendurchmessern [27, 28].

1982 gelang *Wilson et al.* mit der Synthese mikroporöser Alumophosphate ( $\text{AlPO}_4\text{-n}$ ) die Entdeckung einer neuen Klasse kristalliner, mikroporöser Molekularsiebe [29]. Alumophosphate sind abwechselnd aus  $\text{AlO}_4/2^-$ - und  $\text{PO}_4/2^+$ -Tetraedern aufgebaut, die über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Da sie äquimolare Mengen an Aluminium und Phosphor enthalten, besitzen Alumophosphate ein neutrales Kristallgitter und sind daher, im Gegensatz zu Zeolithen, nicht zum Ionenaustausch fähig. In der Klasse der

Alumophosphate gelang erstmals die Synthese kristalliner Molekularsiebe mit Porenöffnungen, die aus mehr als 12 T-Atomen aufgebaut sind: Dazu gehören  $\text{AlPO}_4\text{-8}$  [30] mit 14-Ring-Poren sowie VPI-5 mit 18-Ring-Poren [31]. Ein weiteres superweitporiges Molekularsieb auf Phosphat-Basis ist das Galliumphosphat Cloverit, das 20-Ring-Poren besitzt [32]. Zu den wichtigsten Vertretern der mikroporösen Alumophosphate zählt  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , dessen Struktur in Abbildung 3.9 dargestellt ist.

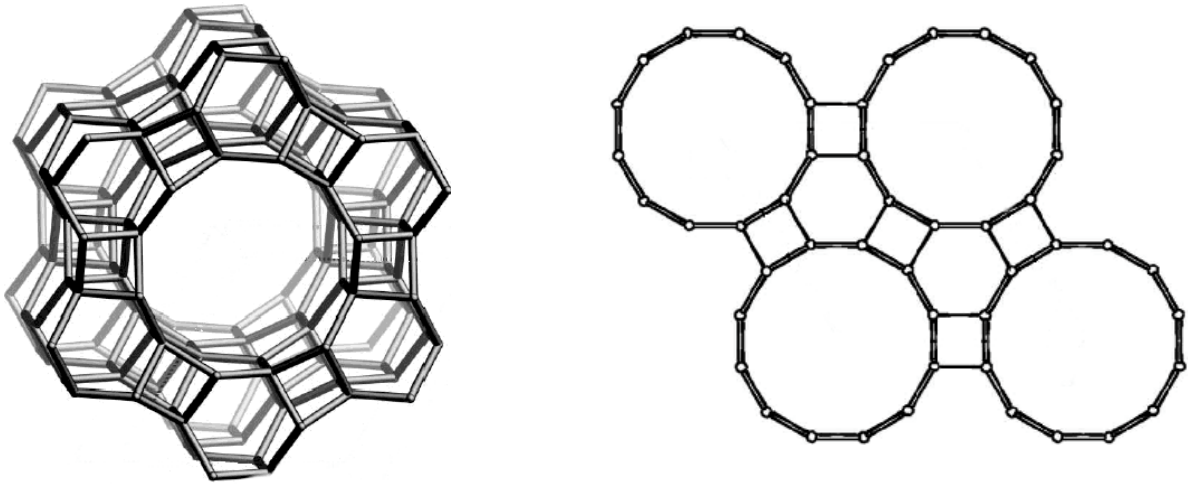


Abbildung 3.9: 12-Ring-Pore (links) und Strukturausschnitt (rechts) für das Alumophosphat  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

Die AFI-Struktur von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  weist eine hexagonale Anordnung zueinander paralleler, linearer 12-Ring-Poren auf (vgl. Abbildung 3.9 (rechts)). Diese Poren werden in alternierender Weise aus 4- bzw. 6-Ringen aufgebaut und besitzen einen Durchmesser von 0,73 nm (vgl. Abbildung 3.9 (links)).

Die Erfolge auf dem Gebiet der Synthese von superweitporigen Alumophosphaten beeinflussten auch die Synthesestrategien in der Zeolith-Forschung, und so standen 1995 mit der Entdeckung von UTD-1 [33] und 1997 mit CIT-5 [34] erstmals auch Zeolithe mit 14-Ring-Poren zur Verfügung.

Ein alternativer Ansatz zur Herstellung von Materialien, deren Porenweiten die der gängigen mikroporösen Molekularsiebe übertreffen, ist das sogenannte „pillaring“ von Schichtverbindungen wie silicatischen Tonen, Phosphaten (z.B. Zirkoniumphosphat) oder schichtförmigen Doppelhydroxiden (z.B. Hydrotalcit) [35]. Dabei werden die einzelnen

---

Schichten zunächst durch Aufquellen voneinander getrennt und dann durch das Einlagern organischer oder anorganischer Ionen miteinander verstrebt. Hierdurch entstehen im Schichtzwischenraum Poren, deren Größe durch die intercalierte Spezies vorgegeben wird. Nach dieser Methode gelang auch erstmals die Synthese mesoporöser Molekularsiebe mit einer sehr engen Porenradienverteilung, denen der nächste Abschnitt gewidmet ist.

### 3.5 Mesoporöse Molekularsiebe

1990 berichteten *Kuroda et al.* von der Herstellung eines geordneten, mesoporösen Molekularsiebs mit enger Porendurchmesser- und Porenweitenverteilung ausgehend vom Schichtsilicat Kanemit [36, 37]. Durch Austausch der Natriumionen, die sich zwischen den Silicatschichten befanden, gegen langkettige Alkyltrimethylammoniumkationen erfolgte, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, ein „pillaring“. Da die Schichten in Kanemit einen geringen Vernetzungsgrad aufweisen und daher sehr flexibel sind, trat jedoch bei der Intercalation der Tensidmoleküle zusätzlich eine Faltung der Schichten auf. Dabei wurden die Schichten an den Faltungspunkten durch Kondensation miteinander verbunden, wodurch ein Netzwerk hexagonal angeordneter eindimensionaler Poren entstand. Die Alkyltrimethylammoniumkationen, über deren Alkylkettenlänge die Porenweite des entstehenden mesoporösen Molekularsiebs gesteuert werden konnte, ließen sich anschließend unter Erhalt der Struktur durch Calcination entfernen. Die erhaltenen mesoporösen Materialien wurden nach dem vorgeschlagenen Bildungsmechanismus FSM-Materialien ("folded sheet mechanism") genannt.

Kurze Zeit später entdeckten Forscher der Mobil Oil Corp. eine neue Klasse mesoporöser Silicate bzw. Alumosilicate, die als M41S-Familie bezeichnet wird [38 - 41]. Ausgehend von tensidhaltigen wässrigen Synthesegelen konnten verschiedene mesoporöse Phasen durch Fällung hergestellt werden. Dabei fungierte das eingesetzte Tensid nicht als solvatisiertes, organisches Templatmolekül im üblichen Sinne, sondern es bildeten sich flüssigkristalline Phasen von Tensidmolekülen aus, die strukturdirigierend wirkten. Die Vertreter dieser geordneten, mesoporösen Feststoffe wiesen eine Schichtstruktur (MCM-50), ein dreidimensionales Porensystem kubischer Symmetrie (MCM-48) bzw. ein hexagonal angeordnetes System eindimensionaler Poren (MCM-41) auf. Die Abkürzung MCM steht dabei jeweils für "Mobil Composition of Matter". MCM-41 zeigt mit seiner hexagonalen

geordneten Struktur, seiner großen spezifischen Oberfläche und der engen Porendurchmesserverteilung ähnliche Charakteristika wie das von *Kuroda et al.* hergestellte mesoporöse Material. Ein großer Vorteil der Mobil-Synthese ist jedoch die Möglichkeit, mesoporöse Materialien unterschiedlicher Struktur und unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung durch einfache Variation der Synthesegelzusammensetzung herzustellen.

Materialien aus der M41S-Familie besitzen je nach Synthesemethode und Art des verwendeten Templats spezifische Oberflächen von ca.  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und spezifische Porenvolumina von ca.  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Damit stehen erstmals mesoporöse, geordnete Silicate bzw. Aluminosilicate zur Verfügung, deren Porenweiten durch geeignete Synthesebedingungen gesteuert werden können. Somit eröffnen sich neue Perspektiven für Anwendungen in der Katalyse, der Adsorption, der Stofftrennung sowie für die Herstellung neuer Nanocomposit-Materialien [42 - 44].

### 3.5.1 Die Mitglieder der M41S-Familie

Seit der Entdeckung der M41S-Familie ist das wissenschaftliche Interesse an dieser Art von mesoporösen Materialien stetig größer geworden, wobei der Schwerpunkt der Forschung in den vergangenen Jahren bei der MCM-41-Struktur lag.

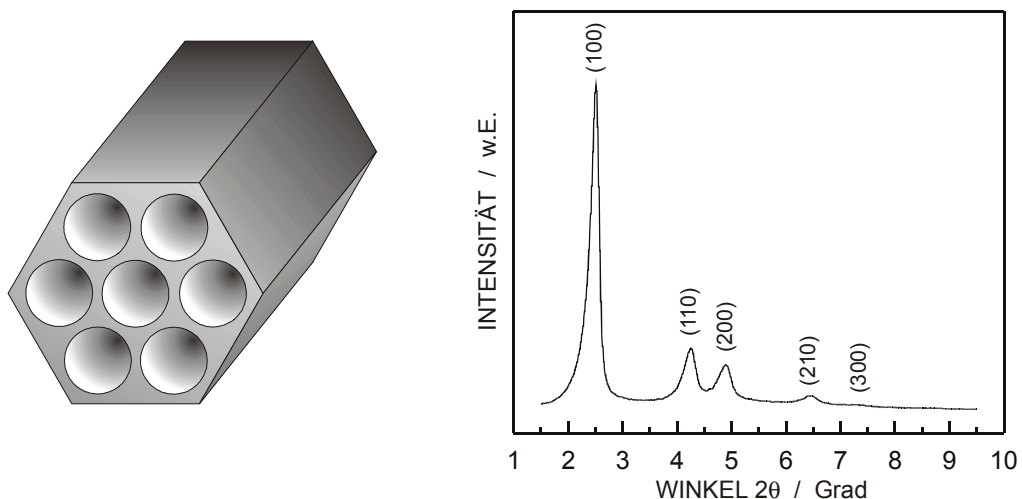


Abbildung 3.10 Modellhafte Struktur des MCM-41-Porensystems (links) und Pulver-Röntgendiffraktogramm ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ) mit Indizierung der Beugungsreflexe (rechts).

MCM-41 weist, wie aus Abbildung 3.10 (links) ersichtlich wird, eine hexagonale Anordnung zueinander paralleler, linearer Mesoporen mit einheitlichem Durchmesser auf. Auf der rechten Seite von Abbildung 3.10 ist ein typisches Pulver-Röntgendiffraktogramm von MCM-41 mit Indizierung (hkl) der einzelnen Reflexe nach *Miller* abgebildet. Man erkennt im Bereich kleiner Beugungswinkel üblicherweise drei bis fünf *Bragg*-Reflexe, die einer hexagonalen Einheitszelle zugewiesen werden können. Aus der Lage des (100)-Beugungsmaximums und der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Röntgenstrahlung läßt sich nach Gleichung 3-1 der Abstand  $a_0$  zwischen den Mittelpunkten zweier benachbarter Kanäle berechnen.

$$a_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \cdot \sin \theta_{100}} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Mit Hilfe der Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) läßt sich die hexagonale Porenanordnung ebenfalls deutlich erkennen [40, 45]. Weiterhin zeigen TEM-Aufnahmen eines Molekularsiebes, in das Platin-Cluster inkorporiert wurden, die Poren als lineare, parallel verlaufende und nicht miteinander verzweigte Kanäle [46].

In Gegensatz zur eindimensionalen MCM-41-Porenstruktur besitzt MCM-48 ein dreidimensionales Porensystem, dessen Struktur sich mit der Theorie der minimalen Oberfläche beschreiben läßt [47]. Danach wird die Porenwand durch eine unendliche, sogenannte gyroide Oberfläche gebildet, die den Raum in zwei identische, jedoch voneinander unabhängige Porensysteme teilt. Diese separaten Porensysteme sind zueinander enantiomorph und ergeben in Kombination die achirale kubische Symmetrie von MCM-48.

MCM-50 besteht aus lamellar angeordneten Silicatschichten, zwischen denen sich die Tensidmoleküle befinden. Die Struktur ist jedoch ohne Templatmoleküle nicht stabil und die Entfernung des Templats durch Calcination führt zu unporösem amorphem Silica.

### 3.5.2 Verwandte mesoporöse Molekularsiebe

Neben den drei klassischen Vertretern der mesoporösen Molekularsiebe, nämlich MCM-41, MCM-48 und MCM-50, wurde in den vergangenen Jahren eine Reihe weiterer mesoporöser

Materialien synthetisiert und charakterisiert, die an dieser Stelle nur kurz erwähnt werden sollen. Eine kubische Struktur, die sich allerdings sehr stark von der kubischen MCM-48-Struktur unterscheidet, besitzt SBA-1 (University of Santa Barbara Advanced Material Number 1) [48]. Eine weitere interessante Struktur, die man in klassischen flüssigkristallinen Systemen nicht findet, besitzt SBA-2 [49]. Diese Struktur kann man sich als hexagonal dichteste Kugelpackung von sphärischen Micellen vorstellen. Neuere mesoporöse Materialien, die eine Struktur ähnlich der hexagonalen MCM-41-Phase besitzen, sind SBA-3 [48] sowie die sogenannten HMS-Materialien (**H**exagonal **M**esoporous **S**ilica) [50]. Besondere Beachtung fanden die hexagonalen SBA-15-Materialien, deren Porenweite von ca. 5 bis 30 nm variiert werden kann [51]. Sie lassen sich unter Verwendung von Triblock-Copolymeren in saurem Medium synthetisieren. Daneben wurden auch verschiedene mesoporöse Materialien mit fehl- bzw. ungeordneter ein- und dreidimensionaler Struktur synthetisiert, wie beispielsweise die MSU-n-Materialien (**M**ichigan **S**tate **U**niversity) mit  $n = 1$  bis 3 [52] oder die KIT-1-Phase (**K**orea **A**dvanced **I**nstitute of **S**cience and **T**echnology Number 1) [53].

### 3.5.3 Synthese mesoporöser Molekularsiebe

Die Synthese mesoporöser Molekularsiebe erfolgt, ähnlich der Zeolithsynthese, unter hydrothermalen Bedingungen aus wässrigen Synthesegelen. Diese enthalten neben einem strukturdirigierenden Tensid eine Siliciumquelle (z.B. pyrogene Kieselsäure, Tetraalkylorthosilicate oder Wasserglas) und gegebenenfalls eine Aluminiumquelle (z.B. Aluminiumoxid, Natriumaluminat, Aluminiumsalze oder Aluminiumalkoholate). Die Struktur und die Qualität der synthetisierten Materialien werden u.a. durch die Art des verwendeten Tensids, die Zusammensetzung und den pH-Wert des Synthesegels sowie die Kristallisationstemperatur und -dauer beeinflusst [42 - 44]. Die frühen Synthesen erfolgten unter den von *Kresge et al.* gewählten alkalischen Bedingungen in Anwesenheit eines langkettigen Alkyltrimethylammoniumkations [38 - 41]. Dabei bilden sich flüssigkristalline Phasen aus. Diese bestehen aus Anordnungen von Tensidmolekülen  $S^+$  (engl. "surfactant"), an deren positiv geladenen Kopfgruppen Silicat-Anionen  $I^-$  (engl. "inorganic") gebunden sind. Dieses auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhende Synthesekonzept konnte durch *Huo et al.* [54, 55] erweitert und auf andere Metalloxide übertragen werden. Ihr Konzept

beinhaltet neben der ursprünglichen Syntheseroute ( $S^+ \Gamma$ ) auch ein ladungsinverses System ( $S^- \Gamma$ ), wobei die Templatmoleküle hierbei negativ geladene Sulfat-, Phosphat- oder Carboxylatgruppen besitzen. Über diese Syntheseroute konnte beispielsweise hexagonales Bleioxid erhalten werden [56]. Dessen Struktur ist jedoch nicht stabil und kollabiert nach Entfernung des Templats. Neben den Syntheserouten ( $S^+ \Gamma$ ) und ( $S^- \Gamma$ ) können auch durch Kombination von gleichartig geladenen Templatmolekülen und anorganischen Gerüstbildnern mesoporöse Phasen erhalten werden. Die elektrostatische Wechselwirkung wird in diesen Systemen durch zusätzliche Ionen geschaffen ( $S^- M^+ \Gamma$ ,  $M^+ = Na^+, K^+$ ;  $S^+ X^- \Gamma$ ,  $X^- = Cl^-, Br^-$ ). Beispiele für diese Kombinationen sind die Herstellung von lamellarem Zinkoxid über die ( $S^- M^+ \Gamma$ ) Syntheseroute [54] und die Herstellung von hexagonalem Zirkoniumdioxid über die ( $S^+ X^- \Gamma$ ) Syntheseroute [57, 58]. Die Kombination von neutralen Templatmolekülen ( $S^0$ ) mit neutralen anorganischen Spezies kann ebenfalls zu Materialien mit mesoporöser Struktur führen. Auf diese Weise synthetisierten *Tannev und Pinnavaia* [50] mesoporöse Silicate unter Verwendung von Dodecylamin und Tetraethylorthosilicat, das in der wäßrigen Lösung zu  $Si(OC_2H_5)_{4-x}(OH)_x$  hydrolysierte. Die Wechselwirkung findet hierbei über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen und dem Stickstoff der Aminogruppe statt. Ein großer Vorteil dieser Syntheseroute ist die leichte Entfernbarkeit des Templats aus den Poren mittels Extraktion. Weiterhin können auch nichtionische Tenside ( $N^0$ ), wie die von *Zhao et al.* [51] verwendeten Triblock-Copolymere, in der Synthese mesoporöser Materialien verwendet werden. Die intermolekularen Wechselwirkungen finden hierbei, wie auch bei der Verwendung neutraler Templatmoleküle ( $S^0$ ), über Wasserstoffbrückenbindungen statt. Dabei entstehen SBA-15-Materialien, die dickere Porenwände und dadurch eine höhere hydrothermale Stabilität als die nach der ( $S^+ \Gamma$ )-Syntheseroute erhaltenen mesoporösen Molekularsiebe aufweisen.

### 3.5.4 Mechanismen der Bildung von mesoporösen Molekularsieben

Die mechanistischen Vorstellungen zur Bildung von M41S-Materialien wurden seit deren Entdeckung eingehend untersucht [42 - 44]. Die Tatsache, daß der Mechanismus bis heute kontrovers diskutiert wird, zeigt, daß die im Synthesegel ablaufenden Vorgänge sehr komplex sind und sich Ergebnisse aus individuellen Systemen nur schwer verallgemeinern lassen. Die im Gel strukturdirigierend wirkenden langkettigen Alkyltrimethylammoniumkationen bilden



in wäßrigen Lösungen flüssigkristalline Phasen [59, 60]. Da diese Anordnungen starke strukturelle Ähnlichkeiten zu den gebildeten mesoporösen Materialien aufweisen, schlugen *Kresge et al.* [40, 41] den LCT-Mechanismus ("liquid crystal templating") vor, der in Abbildung 3.11 am Beispiel der Entstehung von MCM-41 skizziert ist.

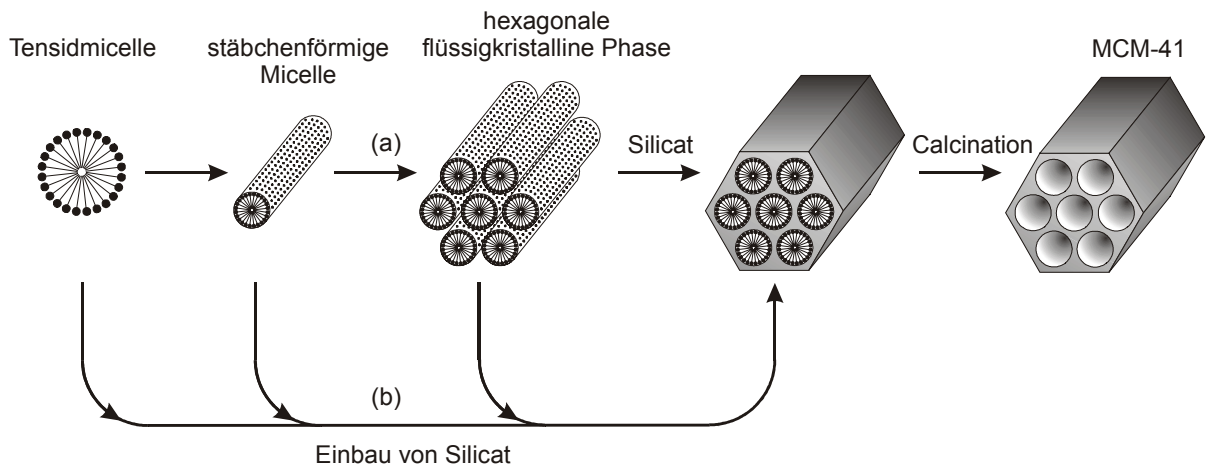


Abbildung 3.11: Syntheserouten zur Bildung mesoporöser Materialien nach *Kresge et al.* [40, 41].

Nach Route (a) bildet sich zunächst, bei entsprechender Konzentration an Tensidmolekülen, die hexagonale flüssigkristalline Phase aus. Bei Zugabe der Silicium-Quelle verdrängen die Silicationen dann die Gegenionen von den positiv geladenen Kopfgruppen der Tensidmoleküle. Unter den hydrothermalen Synthesebedingungen kondensieren die Silicationen anschließend und bilden damit das hexagonale Gerüst der MCM-41-Struktur aus. Das organische Templat läßt sich anschließend durch Calcination entfernen. Diese Vorstellung erklärt anschaulich, warum sich der Porendurchmesser des gebildeten Molekularsiebs über die Länge der Alkylkette des eingesetzten Templats steuern läßt, denn der Durchmesser der stäbchenförmigen Micelle hängt davon ab wie groß der hydrophobe Teil des Tensidmoleküls ist. Dieser Mechanismus berücksichtigt jedoch nicht, daß die Synthese der mesoporösen Materialien bereits bei relativ niedrigen Tensidkonzentrationen abläuft, bei denen sich im wäßrigen System keine flüssigkristallinen Phasen ausbilden [61, 62].  $^{14}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen zeigten, daß eine hexagonale Anordnung von Tensidmolekülen ohne Beteiligung von Silicat zu keiner Zeit während der Synthese vorliegt [63, 64].

Im Bewußtsein, daß die flüssigkristallinen Strukturen in ausgeprägter Weise von den Eigenschaften der Synthesemischung beeinflußt werden, schlugen *Kresge et al.* auch einen alternativen Bildungsweg vor [40, 41]. Nach Syntheseroute (b) (vgl. Abbildung 3.11) führt erst der Einfluß von Silicat-Spezies zu einem nicht näher beschriebenen Zeitpunkt der Synthese zur Selbstorganisation der Micellen. *Firouzi et al.* [65] zeigten, daß sich aus einer micellaren Lösung des Tensids Hexadecyltrimethylammoniumbromid nach Zugabe von Silicat eine hexagonale Phase bildet. Dabei werden die Bromid-Gegenionen des Tensids gegen Silicat-Anionen ausgetauscht, so daß sich eine „silicatrope“ flüssigkristalline Phase ausbildet. Diese weist die typischen Charakteristika der entsprechenden hexagonalen Tensidanordnung im rein wäßrigen System auf, bildet sich aber schon bei wesentlich niedrigerer Tensidkonzentration. Nach *Chen et al.* werden zunächst stäbchenförmige Tensidmicellen mit zwei bis drei Silicatschichten umhüllt, und lagern sich dann zur energetisch günstigen hexagonalen Anordnung zusammen [63]. Während der hydrothermalen Behandlung kondensieren die Silicat-Spezies und bilden somit das anorganische Gerüst aus.

*Steel et al.* gelang ebenfalls der Nachweis von stäbchenförmigen Tensidmicellen [64]. Nach ihren Vorstellungen befinden sich diese jedoch zwischen lamellar angeordneten Silicatschichten. Im weiteren Verlauf der Synthese erfolgt dann eine Phasenumwandlung hin zur hexagonalen Struktur. Im Anfangsstadium der MCM-41-Synthese gelang *Monnier et al.* [62] der Nachweis paralleler Silicatschichten mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie. Im Gegensatz zu den Vorstellungen von *Steel et al.* [64] wird allerdings eine lamellare Anordnung der Tensidmoleküle zwischen den Silicatschichten diskutiert. Durch die nachfolgenden Kondensationsreaktionen innerhalb der Silicatschicht wird deren Ladungsdichte verringert und die Anzahl der zum Ladungsausgleich notwendigen Tensidmolekülen sinkt. Dadurch wird für die verbleibenden Tensidmoleküle eine hexagonale Anordnung energetisch günstiger und es findet eine Umwandlung der lamellaren in eine hexagonale Struktur statt.

### 3.5.5 Metallhaltige mesoporöse Molekularsiebe

Der Einbau von Metallatomen in das Silicatgerüst mesoporöser Materialien stellt eine weit verbreitete Methode zur Erzeugung katalytisch aktiver Zentren dar. Der aus der

Zeolithsynthese her bekannten isomorphen Substitution von tetraedrisch koordiniertem Silicium durch Aluminium kommt eine besondere Bedeutung zu. Diese führt zu festen, mesoporösen Säuren, deren Anwendungspotential unter anderem im Cracken hochmolekularer Bestandteile des Vakuumgasöls in der Raffinerietechnik liegt [66]. Es zeigt sich, daß der Substitutionsgrad sowie die Qualität und die Stabilität der erhaltenen Mesophasen stark von der verwendeten Aluminiumvorstufe und der Herstellungsmethode abhängt [67 - 70]. Der Einbau sehr großer Mengen an Aluminium in MCM-41 gelang *Fu et al.* [71]. Unter Verwendung des würfelförmigen Alumosilicat-Anions  $[\text{Al}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8\text{O}_{12}]^{4-}$  erreichten sie  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse von nahezu eins. Die Materialien weisen allerdings nur ansatzweise eine hexagonale Struktur auf und verlieren zudem während der Calcination wieder einen Teil des Aluminiums. Auch die von *Janicke et al.* synthetisierten aluminiumreichen Molekularsiebe des Typs MCM-41 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \geq 1,3$ ) besitzen nur eine geringe thermische Stabilität [72].

Mesoporöse Molekularsiebe wurden, neben Aluminium, auch mit einer Vielzahl weiterer Metalle dotiert [42]. Diese Hybridmaterialien sind insbesondere im Hinblick auf katalytische Anwendungen von großem Interesse.

### 3.5.6 Die Oberfläche mesoporöser Molekularsiebe

#### 3.5.6.1 Aufbau der Porenwand

Das Fehlen von Beugungsreflexen bei hohen  $2\theta$ -Werten in Pulver-Röntgendiffraktogrammen mesoporöser Molekularsiebe (vgl. Abbildung 3.10) deutet darauf hin, daß innerhalb der Porenwände keine kristalline Nahordnung vorliegt. Weiterhin zeigen IR-Untersuchungen, daß die Lage der typischen Absorptionsbanden von MCM-41 mit denen von amorphem  $\text{SiO}_2$  sehr gut übereinstimmen [73]. Die atomare Nahordnung in den Porenwänden mesoporöser Molekularsiebe wurde auch mittels der Festkörper- $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht [40, 73, 74]. Danach läßt die ausgeprägte Verbreiterung der Signale verschiedener Siliciumspezies in den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren eine starke Variationsbreite der (Si–O–Si)-Bindungswinkel vermuten. Weiterhin deutet der starke Anteil an  $\text{Q}_3$ -Siliciumspecies ( $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ ) auf eine hohe Konzentration an Silanolgruppen hin. Auch hier zeigt sich wieder die enge Verwandtschaft zu amorphem Silica, dessen  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum

ebenfalls auf eine breite Streuung der (Si–O–Si)-Bindungswinkel und eine hohe Konzentration an Silanolgruppen hinweist [75].

### 3.5.6.2 Die chemische Beschaffenheit der Oberfläche

IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß auf der Oberfläche von MCM-41 sowohl isolierte Silanolgruppen ( $\bar{\nu} = 3740 \text{ cm}^{-1}$ ) als auch Bereiche von wasserstoffverbrückten Silanolgruppen ( $\bar{\nu} \approx 3540 \text{ cm}^{-1}$ ) zu finden sind [76 - 79]. Während der Calcination lies sich die Kondensation benachbarter Silanolgruppen zu Siloxanbrücken am Rückgang der Bande wasserstoffverbrückter Silanolgruppen verfolgen [76, 78]. Wasser-Adsorptionsmessungen zeigten, daß die Oberfläche durch diese Kondensation einen zunehmend hydrophoben Charakter bekommt. So lag bei 30 °C sowohl die adsorbierte Menge an Wasser als auch die gemessene Adsorptionswärme nach der Aktivierung von MCM-41 bei 150 °C deutlich höher als nach einer Aktivierung bei 800 °C [77]. Während der Hydratisierung dieser calcinierten Materialien erfolgt eine Hydrolyse gespannter Siloxanbrücken, gefolgt von einer Wasser-Physisorption an den dabei gebildeten Silanolgruppen. Da die chemische Beschaffenheit der Oberfläche somit stark von der Vorbehandlungstemperatur und von eventuell adsorbierten Molekülen abhängig ist, findet man in der Literatur ein breites Spektrum an Werten für die Silanolgruppendichte, das von ca. 1 bis ca. 5 OH-Gruppen pro  $\text{nm}^2$  reicht [76 - 79]. Nach einheitlicher Aktivierung bei 550 °C bestimmten *Kumar et al.* die Silanolgruppendichten von mesoporösen Molekularsieben bzw. amorphem Kieselgel zu 1,2 bis 2,4  $\text{nm}^{-2}$  bzw. 4,8 bis 5,4  $\text{nm}^{-2}$  [80]. Dies zeigt, daß die Oberfläche von mesoporösem Silica trotz ihrer chemischen Ähnlichkeit zur Oberfläche von amorphem Silica deutlich hydrophober ist. Wie aus Adsorptionsmessungen hervorgeht, läßt sich die Hydrophobizität von MCM-41 durch den Einbau von Aluminium in das Silicatgerüst senken [79, 81].

### 3.5.6.3 Derivatisierung der Oberfläche mit organischen Gruppen

Die Oberflächenmodifizierung mit organischen Gruppen stellt eine weit verbreitete Methode dar, um die Hydrophobizität und die Adsorptionseigenschaften silicatischer Materialien zu beeinflussen. Derivatisiertes Kieselgel kommt beispielsweise als stationäre Phase in Säulen für die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) zum Einsatz. Im Hinblick auf katalytische Anwendungen ist auch die Immobilisierung metallorganischer Komplexe in den

Poren mesoporöser Molekularsiebe durch chemische Bindung an die silicatische Oberfläche von großem Interesse. Einen aktuellen und umfassenden Überblick über die Synthese und Anwendung oberflächenmodifizierter mesoporöser Materialien geben die Arbeiten von *Sayari et al.* [82] und *Anwander* [83]. Die Reaktionen der häufig verwendeten organischen Chlorsilane  $\text{Cl-SiR}_3$ , Alkoxysilane  $\text{RO-SiR}_3$  und Disilazane  $\text{HN}(\text{SiR}_3)_2$  mit den oberflächenständigen Silanolgruppen sind in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt.

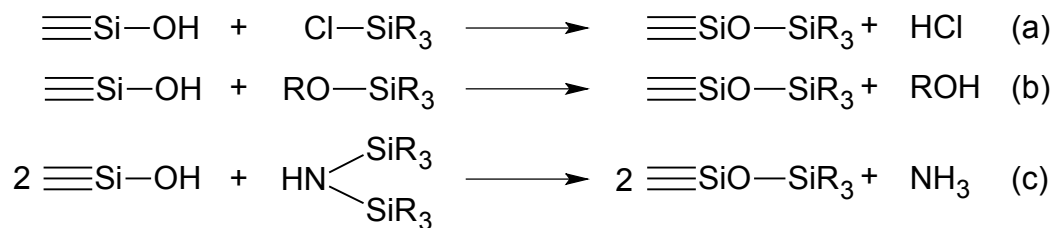


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Reaktionen von Chlorsilanen (a), Alkoxysilanen (b) und Disilazanen (c) mit Silanolgruppen an silicatischen Oberflächen.

Während die Silylierung mittels Disilazanen bei Raumtemperatur abläuft, reagieren Chlorsilane und Alkoxysilane häufig erst bei höheren Temperaturen.

### 3.6 Adsorption aus der Flüssigphase

Die Adsorption aus einer Lösung an einem Feststoff beschreibt die An- bzw. Abreicherung einer oder mehrerer Komponenten der Lösung an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Feststoff [84]. Demgegenüber beschreibt der Begriff der Absorption den Transfer einer Komponente durch die Grenzschicht hindurch in die angrenzende Phase hinein. Die Adsorptionsphase an der Grenzfläche wird als Adsorbat bezeichnet. Sie baut sich durch Wechselwirkung zwischen dem Feststoff (Adsorbens) und dem Adsorpt auf. Letzteres ist die bereits gebundene Form der zu adsorbierenden Komponente, die auch Adsorptiv genannt wird:



Den umgekehrten Prozeß bezeichnet man als Desorption.

### 3.6.1 Mathematische Behandlung der Adsorption

Wird eine Komponente einer Flüssigkeit bevorzugt an einem Feststoff adsorbiert, so macht sich dies in einer Änderung der Ausgangskonzentration dieser Komponente hin zur gemessenen Gleichgewichtskonzentration bemerkbar. Daraus läßt sich allerdings nicht ohne weiteres die durch den Feststoff adsorbierte Menge dieser Komponente ermitteln, da die Anreicherung des Adsorbens mit den übrigen Komponenten der flüssigen Phase ebenfalls berücksichtigt werden muß. Es müssen vielmehr die unterschiedlichen Zusammensetzungen der flüssigen Phase und die des Adsorbats betrachtet werden. Im folgenden soll die Adsorption einer Aminosäure aus wäßriger Lösung an einem Adsorbens betrachtet werden.

Wird ein Adsorbens der Masse  $m$  zu  $n^0$  Mol Aminosäurelösung gegeben, so sinkt der Stoffmengenanteil der Aminosäure in der Lösung von  $x_{AS}^0$  auf  $x_{AS}$ . Diese Konzentrationsänderung wird durch den Transfer von  $n_{AS}^s \cdot m$  Mol Aminosäure und  $n_W^s \cdot m$  Mol Wasser auf die Oberfläche des Adsorbens verursacht. Dabei werden die spezifischen Stoffmengen an Aminosäure bzw. Wasser auf der Oberfläche mit  $n_{AS}^s$  bzw.  $n_W^s$  bezeichnet. Im Gleichgewicht verbleiben  $n_{AS}$  und  $n_W$  Mol der beiden Komponenten in der flüssigen Phase, die dann den Stoffmengenanteil  $x_{AS}$  aufweist. Die Situation stellt sich damit mathematisch wie folgt dar [85]:

$$\text{Bilanz: } n^0 = n_{AS} + n_W + n_{AS}^s \cdot m + n_W^s \cdot m$$

$$x_{AS}^0 = \frac{n_{AS} + n_{AS}^s \cdot m}{n^0} \qquad x_{AS} = \frac{n_{AS}}{n_{AS} + n_W}$$

Für die adsorptionsbedingte Änderung des Stoffmengenanteils der Aminosäure gilt nach dem Einsetzen obiger Ausdrücke für  $x_{AS}^0$ ,  $n^0$  und  $x_{AS}$ :

$$x_{AS}^0 - x_{AS} = \frac{n_W \cdot n_{AS}^s \cdot m - n_{AS} \cdot n_W^s \cdot m}{(n_{AS} + n_W) \cdot n^0} \qquad \text{Gleichung 3-2}$$

Berücksichtigt man, daß  $x_{AS} + x_W = 1$ , so liefert das Umstellen von Gleichung 3-2 schließlich:

$$\frac{n^0 \cdot (x_{AS}^0 - x_{AS})}{m} = n_{AS}^s \cdot (1 - x_{AS}) - n_W^s \cdot x_{AS} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Der Ausdruck auf der linken Seite von Gleichung 3-3 ist experimentell leicht zugänglich und wird nach Vorschlag der IUPAC [86] als spezifischer reduzierter Grenzflächenüberschuß  $n_{AS}^{\sigma(n)}/m$  der Aminosäure AS bezeichnet. Er beschreibt das Ausmaß, in dem die Lösung an Aminosäure verarmt, während sich in der Adsorbat-Phase die Aminosäure anreichert. Die absolute spezifische Menge der vom Feststoff adsorbierten Aminosäure  $n_{AS}^s$  tritt auf der rechten Seite von Gleichung 3-3 auf. Da die Gleichung jedoch mit  $n_W^s$  eine zweite unbekannte Größe enthält, läßt sich  $n_{AS}^s$  nicht ohne zusätzliche Informationen über die Adsorbat-Phase bestimmen. Abhängig vom jeweils betrachteten System wurden daher unterschiedliche Modelle entwickelt, um  $n_{AS}^s$  zu ermitteln [85]. Für verdünnte Lösungen ist allerdings eine Vereinfachung möglich: Aus Gleichung 3-3 folgt für kleine  $x_{AS}$ :

$$\frac{n^0 \cdot (x_{AS}^0 - x_{AS})}{m} \approx n_{AS}^s \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Auch wenn  $n_W^s$  beträchtlich ist, kann der Term  $n_W^s \cdot x_{AS}$  vernachlässigt werden. In analoger Weise strebt  $n_{AS}^s \cdot (1 - x_{AS})$  gegen  $n_{AS}^s$ . Da sich Aminosäuren nur in geringem Maße in Wasser lösen und in der vorliegenden Arbeit nur Lösungen mit Stoffmengenanteilen  $x_{AS} \leq 0,003$  untersucht werden, läßt sich die Exzeßgröße  $n_{AS}^{\sigma(n)}/m$  hier in guter Näherung mit der vom Feststoff adsorbierten spezifischen Menge an Aminosäure  $n_{AS}^s$  gleichsetzen.

Ist die spezifische Oberfläche  $A$  des Adsorbens, beispielsweise aus Stickstoffsorptionsmessungen, bekannt, so läßt sich durch Division von Gleichung 3-3 durch  $A$  auch der flächenbezogene reduzierte Grenzflächenüberschuß  $\Gamma_{AS}^{(n)}$  der Aminosäure ermitteln [86].

$$\Gamma_{AS}^{(n)} = \frac{n^0}{m \cdot A} (x_{AS}^0 - x_{AS}) \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Die graphische Darstellung von  $n_{AS}^{\sigma(n)}/m$ , bzw.  $\Gamma_{AS}^{(n)}$  gegen den Gleichgewichts-Stoffmengenanteil  $x_{AS}$  liefert die Adsorptionsisotherme.

### 3.6.2 Methoden zur Messung der Adsorption aus der Flüssigphase

Im folgenden werden die wichtigsten Techniken zur Messung von Adsorptionsisothermen in der Flüssigphase kurz vorgestellt.

#### 3.6.2.1 Batch-Methode

Die klassische Methode zur Messung der Adsorption folgt direkt aus Gleichung 3-3 bzw. Gleichung 3-5 [85]. Dazu werden  $m$  Gramm eines Adsorbens zu  $n^0$  Mol einer Lösung des Adsorptivs mit dem Ausgangsstoffmengenanteil  $x^0$  gegeben und das Gemisch bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts gerührt. Die dabei erfolgende Änderung des Stoffmengenanteils des Adsorptivs in der Lösung von  $x^0$  auf  $x$  wird nach dem Abzentrifugieren des Feststoffs in der überstehenden Lösung gemessen. Dieses Verfahren führt man für eine Reihe unterschiedlicher Stoffmengenanteile an Adsorptiv durch und errechnet jeweils nach Gleichung 3-3 bzw. Gleichung 3-5 die Exzeßgröße  $n^{\sigma(n)}/m$ , bzw.  $\Gamma^{(n)}$ . Die Auftragung der einzelnen Werte für  $n^{\sigma(n)}/m$  bzw.  $\Gamma^{(n)}$  gegen die jeweiligen Gleichgewichts-Stoffmengenanteile  $x$  in der Lösung liefert dann die Adsorptionsisotherme.

#### 3.6.2.2 Messung in einer Umlaufapparatur

Die Messung von Adsorptionsisothermen läßt sich auch in einem geschlossenen Flüssigkeitskreislauf verwirklichen, wobei das Lösungsmittel kontinuierlich über das Adsorbens gepumpt wird [87]. In den Kreislauf wird eine definierte Menge an Adsorptiv, dessen Konzentration über eine Analyseeinheit kontinuierlich verfolgt wird, eingebracht und die Lösung bis zur Gleichgewichtseinstellung umgepumpt. Aus dem Unterschied zwischen Ausgangs- und Gleichgewichts-Stoffmengenanteil  $x^0-x$  läßt sich  $n^{\sigma(n)}/m$  bzw.  $\Gamma^{(n)}$  berechnen. Anschließend wird der Stoffmengenanteil durch erneutes definiertes Zudosieren des Adsorptivs erhöht und so schrittweise die Isotherme ermittelt.



### 3.6.2.3 Aufnahme von Durchbruchskurven

Bei dieser dynamischen Methode befindet sich das Adsorbens in einer Säule, durch die zunächst das reine Lösungsmittel gepumpt wird [88]. Nach der Konditionierung des Adsorptionsmittels leitet man zum Zeitpunkt  $t_0$  eine Lösung des Adsorptivs der Konzentration  $c_E$  durch die Säule und verfolgt die Konzentration  $c$  des Adsorptivs in der austretenden Lösung kontinuierlich. Die Messung wird bis zum Zeitpunkt  $t_E$  fortgesetzt, an dem die Konzentration am Ausgang der Säule den Wert  $c_E$  erreicht (vgl. Abbildung 3.13).

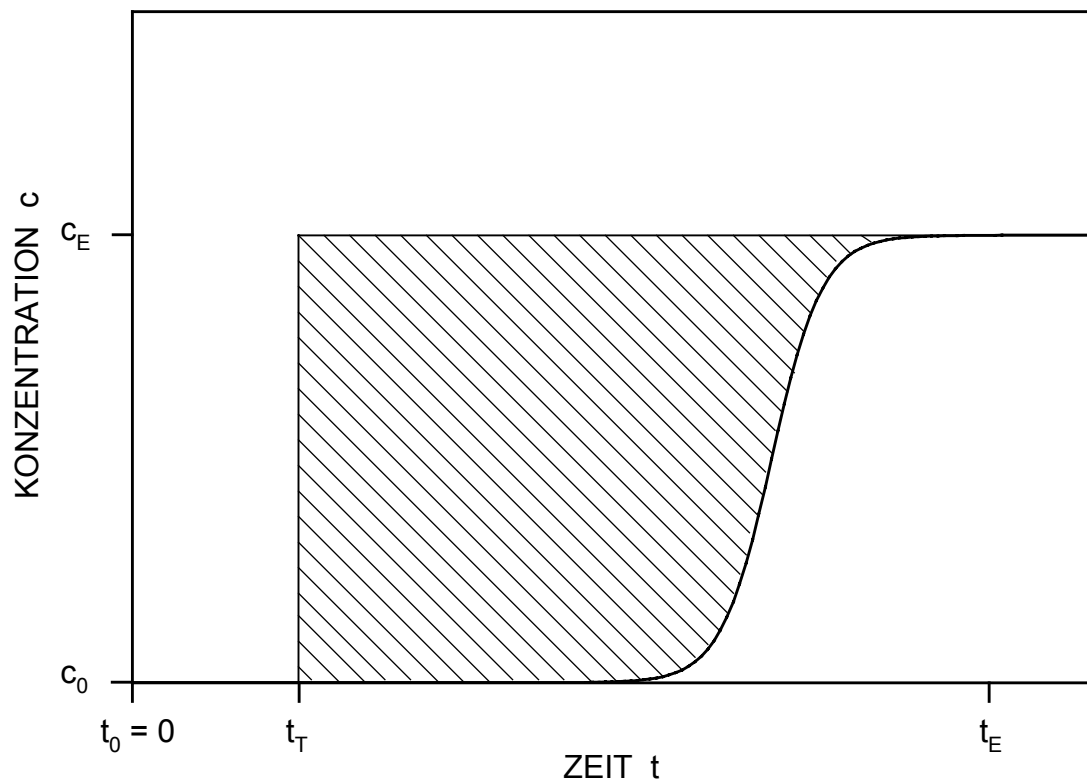


Abbildung 3.13 Verlauf der Durchbruchkurve für die Adsorption. Aus der schraffierten Fläche läßt sich die adsorbierte Menge berechnen.

Unter der Voraussetzung, daß die Flußrate  $\dot{V}$  während der gesamten Adsorptionsdauer konstant ist, läßt sich die Adsorptionskapazität der stationären Phase durch die Integration der Durchbruchkurve nach Gleichung 3-6 ermitteln [89].

$$\frac{n_{AS}^{\sigma(n)}}{m} = \frac{\dot{V}}{m} \int_{t_T}^{t_E} c_E - c(t) dt = \frac{\dot{V}}{m} \cdot \left( c_E \cdot (t_E - t_T) - \int_{t_T}^{t_E} c(t) dt \right) \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Dabei ist die Totzeit  $t_T$  des chromatographischen Systems zu berücksichtigen. Sie wird getrennt bestimmt, indem man eine kleine Menge einer Substanz, die vom Adsorbens nicht zurückgehalten wird, durch das gesamte System pumpt und die Zeit mißt, bis diese Substanzmenge im Detektor ankommt. Mißt man Durchbruchkurven in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen, so läßt sich aus den so gewonnenen Daten die Adsorptionsisotherme darstellen.

#### 3.6.2.4 Perturbationsmethode

Einer der wichtigsten quantitativen Parameter der Chromatographie ist die Retentionszeit  $t_i$ . Sie gibt die Zeitdifferenz zwischen der Aufgabe einer kleinen Probenmenge der Substanz  $i$  am Eingang der Säule und deren Detektion am Ausgang der Säule an. Nach Gleichung 3-7 setzt sich  $t_i$  aus der Retentionszeit  $t_T$  einer nicht mit dem Adsorbens wechselwirkenden Substanz und dem Kapazitätsfaktor  $k_i$  zusammen [90].

$$t_i = t_T(1 + k_i) = t_T(1 + FK_i) = t_T \left( 1 + \frac{V_S}{V_M} \cdot K_i \right) \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Dabei ist  $k_i$  das Produkt aus dem Phasenverhältnis  $F$ , welches das Volumen der stationären ( $V_S$ ) zu dem der mobilen Phase ( $V_M$ ) ins Verhältnis setzt, und der Gleichgewichtskonstanten  $K_i$  für die Adsorption der Substanz  $i$ . Für kleine Probenmengen und somit geringen Konzentrationsänderungen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Substanz  $i$  in der Flüssig- und der Adsorptionsphase, mit der Adsorptionskonstanten  $K_i$  als Linearitätsfaktor. Somit läßt sich durch Messung der Retentionszeit  $t_i$  der Anfangsanstieg der Adsorptionsisothermen berechnen. Zur Messung der gesamten Isotherme müssen die Retentionszeiten kleiner Störungen gemessen werden, nachdem das Adsorbens in verschiedenen Konzentrationsbereichen in den Gleichgewichtszustand gebracht wurde. Da man also jeweils die Steigung der Isothermen bestimmt, kann durch diese Serie von Messungen die konzentrationsabhängige Ableitung der Isothermen gemessen werden und die Isotherme durch Integration berechnet werden.

### 3.6.3 Adsorptionsisothermen

Die graphische Darstellung von  $n^{\sigma(n)}/m$  bzw.  $\Gamma^{(n)}$  gegen den Gleichgewichts-Stoffmengenanteil  $x$  in der Lösung liefert die Adsorptionsisotherme.

#### 3.6.3.1 Charakterisierung verschiedener Isothermenformen

Die wichtigsten Isothermenformen sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

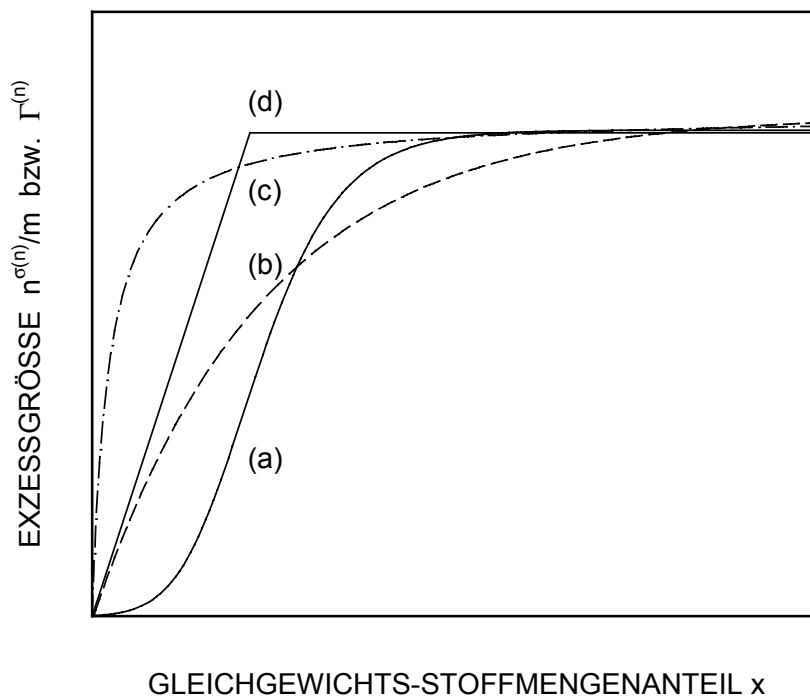


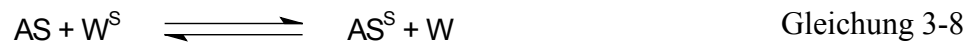
Abbildung 3.14: Ausgewählte Isothermenformen nach *Giles et al.*[91]: (a) Typ S2, (b) Typ L2, (c) Typ H2 und (d) Typ C2.

Die Klassifizierung dieser sowie weiterer Formen von Adsorptionsisothermen erfolgte durch *Giles et al.* [91]. Danach lassen sich Isothermen anhand ihrer anfänglichen Steigung in die 4 Hauptklassen S, L, H und C einteilen. Eine weitere Gliederung dieser Klassen in die Untergruppen 1 bis 4 erfolgt nach dem Krümmungsverhalten für höhere Beladungen. So beschreiben Isothermen der in Abbildung 3.14 dargestellten Untergruppe 2 den Anstieg bis zu einem konstanten Wert. Nach dem Erreichen dieses Plateaus ändert sich  $n^{\sigma(n)}/m$  bzw.  $\Gamma^{(n)}$  mit steigendem Gleichgewichts-Stoffmengenanteil  $x$  dann nicht mehr. Für S2-Isothermen ist die anfängliche Steigung konvex zur Abszisse und wechselt dann am Wendepunkt nach konkav.

Die entstehende S-förmige Isotherme beschreibt ein System, bei dem die Adsorption mit steigendem Gleichgewichts-Stoffmengenanteil  $x$  zunehmend leichter abläuft. In diesem Fall sind die Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen zwischen den bereits auf der Oberfläche gebundenen Adsorptiv-Molekülen stärker als die Wechselwirkungen vom Adsorpt zum Adsorbens. Daher nimmt die Energie für die Desorption mit steigendem Stoffmengenanteil des Adsorptivs zu. Demgegenüber zeigen Systeme, die sich durch Isothermen vom Typ L (*Langmuir*) beschreiben lassen, ein grundsätzlich anderes Verhalten. Hier sind die Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen schwach im Vergleich zu den Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorpt. Somit können bei niedrigen Konzentrationen fast alle Adsorptiv-Moleküle gebunden werden. Je mehr Adsorptiv gebunden wird, desto geringer wird dann die Anzahl an freien Adsorptionsplätzen, bis schließlich ein Plateau in der L2-Isothermen erreicht ist. Die H-Isotherme ist als Sonderfall der L-Isothermen zu betrachten. Hier ist die Affinität des Adsorptivs zum Feststoff derart hoch, daß für niedrige Stoffmengenanteile des Adsorptivs praktisch alle Moleküle adsorbiert werden. Bei Adsorptionssystemen, die das Verhalten von C-Isothermen zeigen, bleibt die Verteilung des Adsorptivs zwischen Lösung und Feststoff bis zur Sättigung des Adsorbens konstant, was mit einer konstanten Zahl freier Adsorptionsplätze einhergeht. C-Isothermen kommen nur selten vor und setzen voraus, daß das Adsorbens eine poröse und flexible Struktur mit Bereichen unterschiedlicher Kristallinität oder Flexibilität besitzt. Unter diesen Bedingungen kann ein geeignetes Adsorptiv durch Aufquellen oder durch das Aufbrechen von Bindungen des Adsorbens neue Adsorptionsplätze schaffen und diese besetzen. Dieser Prozeß stoppt abrupt, wenn dichtere und festere Bereiche des Feststoffs erreicht werden.

### 3.6.3.2 Auswertung von Adsorptionsisothermen

Für die Adsorption von Aminosäuren an mikro- und mesoporösen Adsorbentien entspricht der Isothermenverlauf sehr häufig dem durch *Giles et al.* charakterisierten Langmuir-Typ. Die Adsorptionsisothermen lassen sich daher, für den im Rahmen dieser Arbeit vorliegenden Fall von verdünnten Lösungen, sehr gut durch ein von *Everett* entwickeltes Modell beschreiben [92]. Darin wird die Adsorption als Austauschreaktion der beiden Komponenten Aminosäure AS und Wasser W zwischen der flüssigen Phase der Lösung (ohne Index) und der Adsorbat-Phase (Index s) betrachtet:



Die zugehörige Gleichgewichtskonstante K lautet:

$$K = \frac{x_{AS}^S \cdot x_W}{x_{AS} \cdot x_W^S} = \frac{\frac{x_{AS}^S}{x_{AS}}}{\frac{x_W^S}{x_W}} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

Die rechte Darstellung in Gleichung 3-9 verdeutlicht, daß K einen Trennfaktor für die beiden Komponenten darstellt. Gleichung 3-9 läßt sich mit Hilfe von Gleichung 3-3 umstellen zu:

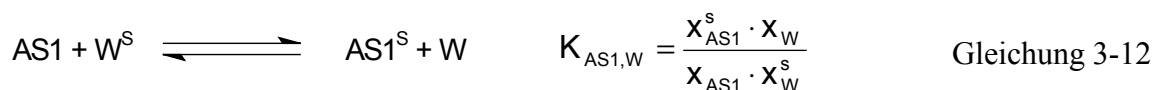
$$\frac{n_{AS}^{\sigma(n)}}{m} = \frac{(n_{AS}^S)_m \cdot x_{AS} \cdot (1 - x_{AS}) \cdot (K - 1)}{1 + (K - 1) \cdot x_{AS}} \quad \text{Gleichung 3-10}$$

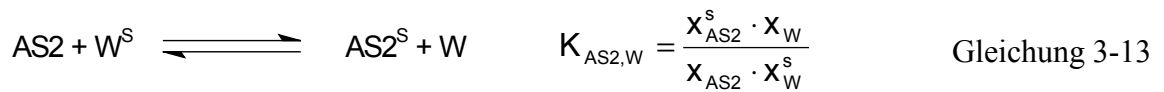
Damit stellte *Everett* einen Bezug zwischen K und dem spezifischen reduzierten Grenzflächenüberschuß  $n_{AS}^{\sigma(n)}/m$  der Aminosäure AS her. Die Linearisierung von Gleichung 3-10 liefert:

$$\frac{x_{AS} \cdot (1 - x_{AS})}{\frac{n_{AS}^{\sigma(n)}}{m}} = \frac{1}{(n_{AS}^S)_m} \cdot \left( x_{AS} + \frac{1}{K - 1} \right) \quad \text{Gleichung 3-11}$$

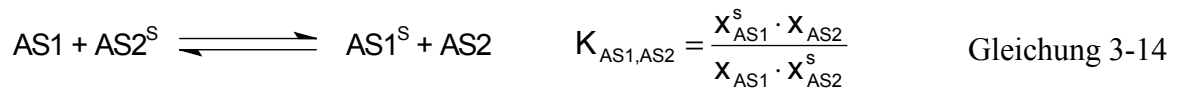
Trägt man den Term auf der linken Seite von Gleichung 3-11 gegen  $x_{AS}$  auf, so läßt sich aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden die Gleichgewichtskonstante K und die spezifische Sättigungsbeladung des Adsorbens mit Aminosäure  $(n_{AS}^S)_m$  bestimmen.

Analog zu Gleichung 3-8 beschreiben die beiden folgenden Gleichungen die Adsorption jeweils unterschiedlicher Aminosäuren AS1 und AS2 an einem Adsorbens:





Subtrahiert man Gleichung 3-13 von Gleichung 3-12 so erhält man:



Gleichung 3-14 beschreibt die konkurrierende Adsorption der beiden Aminosäuren AS1 und AS2 an dem betrachteten Adsorbens. Aus den Adsorptionsisothermen der beiden Systeme AS1/Wasser und AS2/Wasser erhält man über Gleichung 3-12 und Gleichung 3-13 die beiden Trennfaktoren  $K_{\text{AS1,W}}$  und  $K_{\text{AS2,W}}$ . Diese liefern nach Gleichung 3-14 den Trennfaktor  $K_{\text{AS1,AS2}}$ , der ein Maß für die adsorptive Trennung der beiden Aminosäuren am betrachteten Feststoff darstellt. Gleichung 3-14 bezieht sich zwar auf ein real nicht existierendes System ohne Wasser, aber der Trennfaktor  $K_{\text{AS1,AS2}}$  beschreibt die konkurrierende Adsorption der beiden Aminosäuren AS1 und AS2 aus wäßriger Lösung dennoch zumindest qualitativ richtig.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Herstellung und Modifizierung der mesoporösen Molekularsiebe

#### 4.1.1 Synthese von MCM-41

Die mesoporösen Molekularsiebe des Typs MCM-41 wurden, in Anlehnung an eine bereits optimierte und publizierte Synthesevorschrift mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten und Porengrößen wie nachfolgend beschrieben hergestellt [93].

Zu 115 g destilliertem Wasser gibt man unter Rühren 95,1 mmol *n*-Alkyltrimethylammoniumbromid  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$  mit  $n = 12, 14, 16$  ( $C_nTMABr$ , Aldrich) und läßt bei ca. 40 °C so lange rühren, bis sich das Templat vollständig gelöst hat. Anschließend gibt man langsam 37,4 g Natronwasserglas (28,5 Gew.-%  $SiO_2$ , 8,8 Gew.-%  $Na_2O$ , Rest Wasser, Merck) zu und läßt die resultierende Lösung ca. 10 min bei 40 °C weiterrühren. Zur Synthese von aluminiumhaltigem MCM-41 wird nach der Zugabe von Natronwasserglas noch die entsprechend berechnete Menge an Natriumaluminat (54 Gew.-%  $Al_2O_3$ , 41 Gew.-%  $Na_2O$ , Rest Wasser, Riedel-de Haën), das zuvor in 5 ml destilliertem Wasser gelöst wird, zugegeben. Die Fällung des MCM-41-Precursors erfolgt durch Zugabe von 2,4 g konzentrierter Schwefelsäure (96 Gew.-%, Merck), verdünnt in 10 g destilliertem Wasser; diese Lösung wird unter starkem Rühren langsam zur Synthesemischung zugetropft. Nach der Fällung des weißen Feststoffs läßt man noch weitere 10 min rühren und überführt das Synthesegel dann in einen Edstahlautoklaven. Die Kristallisation erfolgt statisch bei 150 °C über einen Zeitraum von 12 h.

Nach der Kristallisation werden die entstandenen Materialien filtriert, mehrmals in heißem demineralisiertem Wasser aufgeschlämmt, gründlich gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Die sich nach der Synthese in den Mesoporen befindenden Templatmoleküle werden durch vorsichtiges Abbrennen entfernt. Dazu werden die Materialien im Stickstoffstrom auf 540 °C aufgeheizt. Im verwendeten Temperaturprogramm werden der Temperaturbereich des Schmelzens (240 – 250 °C) und derjenige einer stark exothermen Zersetzungsreaktion der Template (300 – 310 °C) durch besonders langsames Aufheizen berücksichtigt:

---

20 °C  $\xrightarrow{1 \text{ K/min.}}$  240 °C  $\xrightarrow{0,25 \text{ K/min.}}$  255 °C  $\xrightarrow{1 \text{ K/min.}}$  300 °C  $\xrightarrow{0,25 \text{ K/min.}}$  310 °C  $\xrightarrow{1 \text{ K/min.}}$  540 °C

Nach dem Erreichen der Endtemperatur ersetzt man den Stickstoff langsam durch synthetische Luft und dehnt die Dauer der Calcination je nach Aluminiumgehalt der Materialien auf 24 bis 60 h bei 540 °C aus. Diese Materialien werden im Folgenden mit MCM-41(X) $C_n$  ( $X = n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis;  $n$  = Alkylkettenlänge des Templats) bezeichnet, wobei die Abkürzung MCM-41 $C_n$  aluminiumfreie Proben kennzeichnet.

#### 4.1.2 Ionenaustausch

Nach der Synthese und der Calcination kompensieren meistens Protonen oder  $\text{Na}^+$ -Kationen die negative Gerüstladung der aluminiumhaltigen Molekularsiebe. Diese Kationen lassen sich mittels wäßrigem Ionenaustausch gezielt durch andere ersetzen. Hierfür wurden die calcinierten Proben in einer 0,3-molaren Lösung des jeweils einzutauschenden Kations ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  bzw.  $\text{CsCl}$ ) suspendiert (50 ml pro Gramm MCM-41) und bei 80 °C 3 h lang gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, gewaschen und erneut einem Ionenaustausch unterzogen. Nach dem dritten Austauschvorgang wurde der Filterkuchen in demineralisiertem Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert und so lange mit demineralisiertem Wasser gewaschen, bis keine Nitrat- bzw. Chlorid-Ionen mehr im Waschwasser nachgewiesen werden konnten. Die ausgetauschten Materialien wurden anschließend bei 80 °C getrocknet. Durch Calcination bei 450 °C wurden die  $\text{NH}_4^+$ -haltigen Molekularsiebe unter Desorption von Ammoniak in die Brønsted-sauren Formen überführt [94, 95]. Die hergestellten Materialien werden im Folgenden mit GMCM-41(X) $C_n$  ( $G = \text{H}, \text{Na}, \text{Cs}$ ;  $X = n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis;  $n$  = Alkylkettenlänge des Templats) abgekürzt.

#### 4.1.3 Funktionalisierung von MCM-41 via Silylierung

Die nachfolgend beschriebenen Silylierungsreaktionen wurden unter Inertgasatmosphäre (Argon 4.8, Fa. Messer Griesheim) in ausgeheizten, evakuierten und mit Argon gespülten Reaktionsgefäßen unter Anwendung der Schlenk-Technik im Abzug durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel Toluol bzw. Hexan wurden mittels Na-Metall bzw. einer Na/K-Legierung getrocknet und unter Argon aufbewahrt.



#### 4.1.3.1 Reaktion mit Chlortrimethylsilan

Die Anbindung von Trimethylsilylgruppen an die Oberfläche von MCM-41 erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von *Zhao et al.* [74] mit Chlortrimethylsilan (TMSCl).

0,5 g des aluminiumfreien Molekularsiebs MCM-41C<sub>14</sub> (nach der Calcination 3 Monate lang in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt) wurden für 3 h bei einer Temperatur von 150 °C im Vakuum (10<sup>-4</sup> Pa) aktiviert und anschließend zu einer Lösung aus 1,17 g Chlortrimethylsilan (Aldrich) in 23,3 g Toluol gegeben. Die Suspension wurde für 6 h bei 70 °C gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Feststoff unter Schutzgas durch Zentrifugieren von der Lösung des Silylierungsreagenzes getrennt, dreimal in Toluol aufgeschlämmt und zentrifugiert und schließlich für 8 h bei 150 °C im Vakuum (10<sup>-4</sup> Pa) getrocknet.

#### 4.1.3.2 Reaktion mit 1,1,3,3-Tetramethyldisilazan

Die Funktionalisierung der Oberfläche von MCM-41 mit 1,1,3,3,-Tetramethyldisilazan (TMDS) erfolgte nach einer Vorschrift von *Anwander et al.* [96].

0,5 g des aluminiumfreien Materials MCM-41C<sub>14</sub> (nach der Calcination 3 Monate lang in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt) wurden für 3 h bei einer Temperatur von 150 °C im Vakuum (10<sup>-4</sup> Pa) aktiviert und anschließend in 20 ml Hexan suspendiert. Nach der Zugabe von 0,47 g 1,1,3,3,-Tetramethyldisilazan (Aldrich) in 5 ml Hexan wurde die Suspension 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Feststoff unter Schutzgas durch Zentrifugieren von der Lösung des Silylierungsreagenzes getrennt, dreimal in Hexan aufgeschlämmt und zentrifugiert, und schließlich für 8 h bei 150 °C im Vakuum (10<sup>-4</sup> Pa) getrocknet.

#### 4.1.3.3 Reaktion mit Tetrachlorsilan

Die Gasphasensilylierung von MCM-41 mit Tetrachlorsilan im Festbett hatte zum Ziel, die Silanolgruppendichte des mesoporösen Materials zu modifizieren.

Dazu wurde 1 g MCM-41C<sub>14</sub> zunächst 24 h lang über gesättigter Calciumnitratlösung hydratisiert und anschließend in einem vertikalen Glasrohrreaktor 2 h lang bei 190 °C im Stickstoffstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 ml·min<sup>-1</sup> aktiviert. Nach dem Abkühlen, bzw. Aufheizen auf Reaktionstemperatur (50, 100, 200, 300 bzw. 400 °C) wurde der Stickstoffstrom mit Tetrachlorsilan (Fluka) bei 0 °C gesättigt und mit 50 ml·min<sup>-1</sup> für 70 min durch das Festbett geleitet. Danach wurde der Reaktor 1 h lang bei Reaktionstemperatur mit Stickstoff (100 ml·min<sup>-1</sup>) gespült. Die Hydrolyse der Si-Cl-Bindungen auf der Oberfläche von MCM-41 erfolgte bei 50 °C innerhalb von 100 min im Stickstoffstrom (100 ml·min<sup>-1</sup>), der bei 40 °C mit Wasserdampf gesättigt wurde. Nach 30-minütigem Spülen des Reaktors im Stickstoffstrom wurde das Material noch 1 h bei 190 °C getrocknet.

#### 4.1.4 Synthese von SBA-15

Die Synthese von SBA-15 erfolgte nach einer von *Luan et al.* veröffentlichten Vorschrift [97]. Die Synthesetemperatur wurde jedoch auf 150 °C erhöht, um die Ausbildung von Mikroporen zu verhindern [98].

Zu einer Dispersion aus 2 g des amphiphilen Triblock-Copolymers Poly-(ethylenglykol)-*block*-poly-(propylenglykol)-*block*-poly-(ethylenglykol) (durchschnittliches Molekulargewicht ca. 5800 g·mol<sup>-1</sup>, Aldrich) in 15 g destilliertem Wasser werden zunächst unter Rühren bei 40 °C 60 g einer 2-molaren Salzsäurelösung gegeben. Nach der Zugabe von 4,25 g Tetraethoxysilan (Aldrich) wird das Synthesegel noch weitere 24 h bei 40 °C gerührt und schließlich in einen Autoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt. Die Fällung der mesoporösen Phase erfolgt unter statischen Bedingungen bei einer Temperatur von 150 °C innerhalb von 48 h. Der Feststoff wird nach der Synthese filtriert, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend bei 80 °C 24 h lang getrocknet. Die Entfernung des Templats erfolgt durch Calcination im Luftstrom. Dazu wird das Material im Muffelofen mit einer Aufheizrate von 1 K·min<sup>-1</sup> auf 540 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 24 h gehalten.

## 4.2 Herstellung und Modifizierung der Zeolithe

Die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Süd-Chemie AG stellte mir freundlicherweise dealuminierten Zeolith Y zur Verfügung und Zeolith FAU erhielt ich von Herrn *Dr. X. Yang*, Technische Chemie, Universität Kaiserslautern. Zeolith Y wurde von der Firma Union Carbide Corp., Tarrytown, New York, USA bezogen. Alle übrigen Zeolithe wurden selbst synthetisiert.

Tabelle 4.1: Verwendete Zeolithe

Zeolith	Porensystem [26]		$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (im Gel)	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (gemessen)*	Zitat
ZSM-22	1-dim	10-Ring $0,44 \times 0,55 \text{ nm}$	30	27	[99]
MCM-22	2-dim	10-Ring $0,40 \times 0,55 \text{ nm}$ $0,41 \times 0,51 \text{ nm}$ (großer Käfig $0,71 \times 1,82 \text{ nm}$ )	33	30	[100]
ZSM-11	3-dim	10-Ring $0,53 \times 0,54 \text{ nm}$	35	35	[101]
Silicalit-1	3-dim	10-Ring $0,53 \times 0,54 \text{ nm}$ , $0,51 \times 0,55 \text{ nm}$	$\infty$	> 1100	[102]
ZSM-5	3-dim	10-Ring $0,53 \times 0,54 \text{ nm}$ , $0,51 \times 0,55 \text{ nm}$	100 30 15	98 30 13	[103]
MCM-58	1-dim	12-Ring $0,62 \times 0,72 \text{ nm}$	30	25	[104]
Beta	3-dim	12-Ring $0,66 \times 0,67 \text{ nm}$ , $0,56 \times 0,56 \text{ nm}$	$\infty$ 400 30 25	> 1100 89 25 12	[105] [106] [107] [108]
Zeolith Y <sub>deal.</sub>	3-dim	12-Ring $0,74 \times 0,74 \text{ nm}$	-	27	-
Zeolith FAU	3-dim	12-Ring $0,74 \times 0,74 \text{ nm}$	-	3,8	-
Zeolith Y	3-dim	12-Ring $0,74 \times 0,74 \text{ nm}$ (großer Käfig jeweils $1,30 \text{ nm}$ )	-	2,6	-

\* siehe Abschnitt 4.5

#### 4.2.1 Hydrothermale Synthesen

Die hydrothermalen Zeolithsynthesen wurden in Edelstahlautoklaven von ca. 250 ml Fassungsvermögen durchgeführt, die bei Bedarf mit Tefloneinsätzen ausgestattet werden konnten. Die Beheizung der Autoklaven erfolgte in umgebauten Trockenschränken. Zur Durchmischung des Synthesegels während der Kristallisation konnten die Autoklaven in eine Halterung im Trockenschrank eingebaut werden, welche über eine Welle von außen mittels eines Elektromotors gedreht wurde. Nachfolgend werden die Synthesen im einzelnen beschrieben.

##### Synthese von ZSM-22

Zu 48 g Kieselsol (Levasil AC 4038, Bayer AG, 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  in Wasser) werden langsam unter Rühren eine Lösung aus 2,66 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  (Merck), 3,9 g KOH (Merck) und 8,5 g 1,6-Diaminohexan (Fluka) in 88 g destilliertem Wasser gegeben. Unter Rühren kristallisiert ZSM-22 bei 155 °C innerhalb von 4 Tagen.

##### Synthese von MCM-22

In eine homogene Lösung aus 6,0 g NaOH (Merck) und 12,4 g Hexamethylenimin (Fluka) in 60,5 g destilliertem Wasser werden 50,7 g Kieselsol (Levasil AC 4038, Bayer AG, 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  in Wasser) gegeben. Die erhaltene Lösung wird langsam in eine Lösung aus 2,57 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  (Merck) in 87,5 g destilliertem Wasser gerührt. Dazu werden tropfenweise 4,5 g konzentrierte Schwefelsäure (96 Gew.-%, Merck) unter starkem Rühren gegeben. Bei 150 °C erfolgt die Kristallisation unter Rühren innerhalb von 4 Tagen.

##### Synthese von ZSM-11

Es wird eine Lösung aus 0,6 g Natriumaluminat (54 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Rest Wasser, Riedel-de Haën), 5,5 g Tetrabutylphosphoniumbromid (Fluka) und 1,2 g NaOH (Merck) in 125 g destilliertem Wasser hergestellt. Diese tropft man unter Rühren zu 44 g Kieselsol (Levasil AC 4038, Bayer AG, 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  in Wasser). Die Kristallisation erfolgt unter Rühren innerhalb von 60 h bei 145 °C.

### Synthese von Silicalit-1

Silicalit-1 kann aus der gleichen Synthesemischung hergestellt werden, die auch für die Synthese von aluminiumfreiem Zeolith Beta (s. u.) benutzt wird. Jedoch darf im Fall von Silicalit-1 das nach der Zugabe von Tetraethoxysilan entstehende Ethanol nicht vollständig entfernt werden.

14,54 g Tetraethylammoniumhydroxidlösung (35 Gew.-% in Wasser, Aldrich) werden in einer Polypropylenflasche mit 1,78 g destilliertem Wasser verdünnt. Nach der langsamen Zugabe von 13,33 g Tetraethoxysilan (Merck) läßt man die Synthesemischung 2 h lang bei 25 °C offen im Abzug rühren. Der durch die Zugabe von 1,73 g Fluorwasserstoffsäure (40 Gew.-% in Wasser, Fluka) gebildete weiße Feststoff wird anschließend in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt. Unter Rühren bei 150 °C ist die Kristallisation von Silicalit-1 nach 40 h abgeschlossen.

### Synthese von ZSM-5 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 15, 30, 100$ )

11,1 g Cab-osil M-5 (pyrogene Kieselsäure, Fluka) werden in einer Lösung aus 1,6 g NaOH (Merck) in 32 g destilliertem Wasser suspendiert. Hierzu wird eine Lösung aus 2,5 g Tetrapropylammoniumbromid (Fluka) in 78 g destilliertem Wasser gegeben. Durch die Zugabe einer Lösung aus 1,16; 0,58 bzw. 0,175 g Natriumaluminat (54 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Rest Wasser, Riedel-de Haën) in 10 g destilliertem Wasser unter starkem Rühren wird das  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Synthesegel auf Werte von 15, 30 bzw. 100 eingestellt. Anschließend gibt man tropfenweise so lange konzentrierte Schwefelsäure (96 Gew.-%, Merck) zu, bis ein pH-Wert von 11 erreicht ist. Die Kristallisation erfolgt bei 150 °C in 4 Tagen unter Rühren.

### Synthese von MCM-58

Das in der Synthese als Templat verwendete N-Benzylchinuclidiniumbromid wurde mir freundlicherweise von Herrn *Dipl.-Chem. T. Hecht*, Technische Chemie, Universität Kaiserslautern, zur Verfügung gestellt. Es entsteht innerhalb von 16 h durch Umsetzung von äquimolaren Mengen an Benzylbromid und Chinuclidin in siedendem Ethanol.

In einer Lösung von 1,04 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  (Merck) in 54,5 g destilliertem Wasser werden nacheinander 2,12 g KOH (Merck) und 5,26 g N-Benzylchinuclidiniumbromid gelöst. Danach werden unter ständigem Rühren langsam 18,6 g Kieselsol (Levasil AC 4038, Bayer AG, 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  in Wasser) zugegeben. Es entsteht ein dünnflüssiges Gel, das noch für ca. zwei Minuten homogenisiert und dann in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz umgefüllt wird. Die Synthese erfolgt bei 170 °C unter Rühren innerhalb von 8 Tagen.

### **Synthese von aluminiumfreiem Zeolith Beta**

14,54 g Tetraethylammoniumhydroxidlösung (35 Gew.-% in Wasser, Aldrich) werden in einer Polypropylenflasche mit 1,78 g destilliertem Wasser verdünnt. Nach der langsamen Zugabe von 13,33 g Tetraethoxysilan (Merck) läßt man die Synthesemischung 6,5 h lang bei 25 °C offen im Abzug rühren. Der durch die Zugabe von 1,73 g Fluorwasserstoffsäure (40 Gew.-% in Wasser, Fluka) gebildete weiße Feststoff wird anschließend in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt. Unter Rühren bei 150 °C ist die Kristallisation von Zeolith Beta nach 60 h abgeschlossen.

### **Synthese von Zeolith Beta mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 400$**

Die Herstellung des Synthesegels für siliciumreichen Zeolith Beta erfolgte unter Ausschluß von Alkali-Kationen in einer Polypropylenflasche.

28,3 mg Aluminium (99%, Merck) werden zunächst in 10,16 g Tetraethylammoniumhydroxidlösung (35 Gew.-% in Wasser, Aldrich) gelöst. Diese Lösung gibt man anschließend langsam unter Rühren zu einer Mischung aus 25 g Cab-osil M-5 (pyrogene Kieselsäure, Fluka), 81,81 g Tetraethylammoniumhydroxidlösung (35 Gew.-% in Wasser, Aldrich) und 52,64 g destilliertem Wasser. Es entsteht ein dünnflüssiges Gel aus dem innerhalb von 8 Tagen Zeolith Beta kristallisiert. Die Synthese erfolgt unter Rühren im Edelstahlautoklaven bei 140 °C.

### **Synthese von Zeolith Beta mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$**

Zunächst wird eine Lösung aus 1,15 g Natriumaluminat (54 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Rest Wasser, Riedel-de Haën) in 24,64 g destilliertem Wasser hergestellt. Nacheinander

werden dann unter Rühren 42,86 g Tetraethylammoniumhydroxidlösung (35 Gew.-% in Wasser, Aldrich) und 72,8 g Kieselsol (Levasil AC 4038, Bayer AG, 30 Gew.-% SiO<sub>2</sub> in Wasser) zugegeben. Die Kristallisation erfolgt in 6 Tagen bei 145 °C unter statischen Bedingungen.

#### **Synthese von Zeolith Beta mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 25$**

Zunächst werden 34,13 g Tetraethylammoniumhydroxidlösung (35 Gew.-% in Wasser, Aldrich) mit 15,53 g destilliertem Wasser verdünnt und darin unter Rühren 0,177 g NaCl (Merck) und 0,48 g KCl (Merck) gelöst. Nach der Zugabe von 9,85 g fumed silica (Aldrich) wird das dünnflüssige Gel noch weitere 10 min gerührt, bevor man es zu einer Lösung aus 67,5 mg NaOH (Merck) und 0,62 g Natriumaluminat (54 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41 Gew.-% Na<sub>2</sub>O, Rest Wasser, Riedel-de Haën) in 6,67 g destilliertem Wasser tropft. Nach 10-minütigem Homogenisieren wird das Gel in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt und unter Rühren 8 Tage lang auf 135 °C erhitzt.

#### **4.2.2 Aufarbeitung und Calcination**

Im Folgenden werden die  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse der Zeolithe in Klammern hinter die jeweiligen Probenbezeichnungen gesetzt.

Nach Ablauf der Kristallisationsdauer wurden die Autoklaven in kaltem Wasser abgekühlt und geöffnet. Die entstandenen kristallinen Produkte wurden abfiltriert bzw. zentrifugiert, mehrmals mit demineralisiertem Wasser gründlich gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Die während der hydrothermalen Synthesen in die Zeolithporen eingelagerten organischen Template wurden durch Calcination entfernt. Dazu wurden die Zeolithe im Stickstoffstrom langsam (1 K·min<sup>-1</sup>) auf 540 °C erhitzt. Nach dem Erreichen der Endtemperatur wurde der Stickstoff langsam durch synthetische Luft ersetzt und die Dauer der Calcination auf 24 h bei 540 °C ausgedehnt. Die Temperaturstabilität von Zeolith Beta sinkt mit steigendem Aluminiumgehalt. Darum wurde Zeolith Beta mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 25 bei 450 °C 3 Tage lang calciniert. Die Kristallinität von Zeolith Beta mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 12 konnte erhalten werden, indem die Calcinationstemperatur auf 400 °C gesenkt und die Calcinationsdauer auf 8 Tage ausgedehnt wurde.

### 4.2.3 Ionenaustausch

Vor ihrem Einsatz als Adsorbentien wurden die Zeolithe, die nach der Calcination zumeist noch  $\text{Na}^+$  als Kation enthielten, durch Ionenaustausch in ihre  $\text{NH}_4^+$ -Formen überführt. Dazu wurden die Materialien in einer 0,3-molaren  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung suspendiert (50 ml pro Gramm Zeolith) und bei 80 °C 3 h lang gerührt. Anschließend wurde der Feststoff filtriert, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und einem erneuten Ionenaustausch unterzogen. Nach dem dritten Austauschvorgang wurde der filtrierte Zeolith so lange mit demineralisiertem Wasser gewaschen, bis keine Nitrat-Ionen mehr im Waschwasser nachgewiesen werden konnten. Die ausgetauschten Materialien wurden anschließend bei 80 °C 24 h lang getrocknet. Während der anschließenden Aktivierung der  $\text{NH}_4^+$ -Formen bei 450 °C bildeten sich dann die Brønsted-sauren Formen durch die Desorption von Ammoniak.

### 4.3 Amorphes Kieselgel

Als Referenzadsorbens wurde pyrogenes Kieselgel von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH in Deisenhofen bezogen. Die spezifische Oberfläche dieses Materials betrug  $380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 4.4 Das Alumophosphat $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Nach einer Vorschrift von *Girrus et al.* [109] gelang die Synthese des mikroporösen Alumophosphats  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , das mir freundlicherweise von Herrn *Dipl.-Chem. J.M. Teixeira-Florêncio* (Technische Chemie, Universität Kaiserslautern) zur Verfügung gestellt wurde.

### 4.5 Charakterisierungsmethoden

#### Chemische Analyse

Der Gehalt der Proben an Silicium, Aluminium und Natrium wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie mit einem AAnalyst 300-Spektrometer (Perkin-Elmer) bestimmt. Zur Probenvorbereitung wurden 100 mg der zu untersuchenden Probe in 3 ml Flußsäure (20 Gew.-%) gelöst und mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt. Aus dieser Lösung wurden die Gehalte an Aluminium bestimmt. Für die Bestimmung von Silicium und Natrium wurden die Probenlösungen nochmals um den Faktor 10 mit bidestilliertem Wasser



verdünnt. Um Kontaminationen zu vermeiden, wurden für sämtliche Arbeitsschritte lediglich Pipetten und Gefäße aus Polypropylen verwendet.

### MAS-NMR-Spektroskopie

$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-,  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR- und  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren wurden von Herrn *Prof. Dr. habil. M. Hunger* am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart mit einem Bruker MSL 400-Spektrometer aufgenommen. Die Meßbedingungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

Tabelle 4.2: Meßbedingungen für die Aufnahme der MAS-NMR-Spektren.

	$^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ CP	$^{27}\text{Al}$	$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ CP
Resonanzfrequenz / Mhz	79,49	104,26	100,63
Rotationsfrequenz / kHz	3,5	10	3,4
Probenkopf / mm	7	4	7
Pulsabstand / s	20	0,5	10
Anzahl der scans	1800	5000	500
Standard	TMS	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	TMS

Für die  $^{27}\text{Al}$ -Messungen lag die Pulslänge der Anregung bei  $0,61 \mu\text{s}$ . In den  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  Kreuzpolarisationsexperimenten (CP) wurden die Protonen zunächst  $6 \mu\text{s}$  lang angeregt. Während der Kontaktzeit von  $5 \text{ ms}$  erfolgte dann die indirekte Anregung der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne. Der Abklingvorgang dauerte  $22 \text{ ms}$ . Für das  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  Kreuzpolarisationsexperiment betragen die Pulslänge der Protonenanregung  $6,1 \mu\text{s}$ , die Kontaktzeit  $5 \text{ ms}$  und die Abklingphase  $15 \text{ ms}$ .

### Pulver-Röntgendiffraktometrie

Pulver-Röntgendiffraktogramme wurden an einem D5005-Diffraktometer der Firma Siemens/Bruker AXS unter Verwendung von  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,15405 \text{ nm}$ ) gemessen. Die Röntgenröhre wurde mit  $40 \text{ kV}$  und  $30 \text{ mA}$  betrieben. Die mesoporösen Molekularsiebe des Typs MCM-41 wurden im Winkelbereich  $1,5^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ , diejenigen des Typs SBA-15 im Winkelbereich  $0,6^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$  jeweils mit einer Schrittweite von  $0,01^\circ$  vermessen. Dabei wurden für MCM-41-Proben sowohl die Divergenz- als auch die Streustrahlblende mit einem

Öffnungswinkel von  $0,3^\circ$  betrieben; für SBA-15-Materialien betragen die beiden Winkel jeweils  $0,1^\circ$ . Die Messung der Pulver-Röntgendiffraktogramme der Zeolithe erfolgte mit variabler Blende, wobei die bestrahlte Fläche  $144 \text{ mm}^2$  betrug. Die Diffraktogramme wurden dabei im Winkelbereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,05^\circ$  aufgenommen.

### Adsorption von Stickstoff

Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff wurden mit einem Quantachrome Autosorb-1-Instrument bei  $-196^\circ\text{C}$  gemessen. Die Aktivierung der mesoporösen Proben vor den Adsorptionsmessungen erfolgte 5 h lang im Vakuum ( $p \leq 10^{-4} \text{ Pa}$ ) bei einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$ ; die mikroporösen Materialien wurden 12 h lang bei einer Temperatur von  $250^\circ\text{C}$  im Vakuum ( $p \leq 10^{-4} \text{ Pa}$ ) aktiviert.

Die spezifische Oberfläche der mesoporösen Molekularsiebe wurde unter Anwendung der BET-Methode (*Brunauer-Emmett-Teller* [110]) im  $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2}$ -Bereich von ca. 0,05 bis 0,20 bestimmt. Zur Bestimmung des spezifischen Porenvolumens wurde die adsorbierte Stickstoffmenge nach vollständig erfolgter Kapillarkondensation in den Mesoporen herangezogen. Das spezifische Porenvolumen mikroporöser Molekularsiebe wurde bei  $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2} = 0,01$  gemessen. Für die Ermittlung der Porendurchmesserverteilung nach der BJH-Methode (*Barret-Joyner-Halenda* [111]) wurde der Desorptionsast der Stickstoffisothermen herangezogen. Dazu wurde jeweils derjenige Druckbereich ausgewertet, in dem die Kapillarkondensation in den Mesoporen erfolgte.

Um die mesoporösen Materialien auf die Abwesenheit von Mikroporen hin zu untersuchen, wurden  $\alpha_s$ -Plots [112] aufgenommen, mit deren Hilfe auch die äußere spezifische Oberfläche  $A_{\text{Ext}}$  nach Gleichung 4-1 bestimmt werden konnte. Dazu wurde die Steigung  $\eta$  des sich an die Porenkondensation anschließenden linearen Abschnitts bestimmt. Die spezifische BET-Oberfläche des Referenzmaterials  $A_{\text{BET, Ref}}$  und die bei einem relativen Druck von  $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2} = 0,4$  vom Referenzadsorbens (makroporöses Kieselgel LiChrospher Si-1000, EM Separations, Gibbstown, New York, USA) adsorbierte  $\text{N}_2$ -Menge  $v_{\text{Ref, 0,4}}$  wurden der Literatur entnommen [113].

$$A_{\text{Ext}} = \frac{\eta \cdot A_{\text{BET,Ref}}}{v_{0,4,\text{Ref}}} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

### **Wassergehalt**

Nachdem jeweils ca. 0,05 g der mesoporösen Materialien 3 Tage bzw. der mikroporösen Proben mindestens 8 Tage lang über gesättigter Calciumnitratlösung hydratisiert worden waren, wurden die Wassergehalte mittels Thermogravimetrie (SETARAM-Setsys-16/MS) bestimmt. Hierzu wurden die Proben im Stickstoffstrom ( $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) mit  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt und der Gewichtsverlust ermittelt.

### **Adsorption von Benzol**

Die Adsorptionsmessungen mit Benzol wurden in einer Thermowaage (SETARAM-Setsys-16/MS) bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Das Trägergas (Stickstoff,  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) wurde mittels eines Sättigers, der an die Gaszufuhr der Thermowaage angeschlossen war, bei  $16 \text{ }^\circ\text{C}$  mit Benzol (Reinheit  $\geq 99,5 \%$ , Fluka) beladen (entspr.  $p_{\text{Bz}} = 8,24 \text{ kPa}$ ). Die Trockeneinwaage an Adsorbens betrug in allen Fällen  $m_{\text{Ads.}} = 0,03 \text{ g}$ . Die Aktivierung der Proben erfolgte im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{\text{N}_2} = 50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) für 2 h bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **Bestimmung der Dichte der Silanolgruppen**

Die Silanolgruppendichten der mesoporösen Molekularsiebe wurden in einer Thermowaage (SETARAM-Setsys-16/MS) bestimmt. Dazu wurden jeweils ca. 0,02 g der Materialien 3 Tage lang über gesättigter Calciumnitratlösung hydratisiert und anschließend im Stickstoffstrom ( $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) mit  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Dabei konnte im nachgeschalteten Massenspektrometer lediglich Wasser detektiert werden. Aus dem Gewichtsverlust im Temperaturbereich von  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Masse an desorbiertem Wasser ermittelt. Daraus läßt sich die Silanolgruppendichte berechnen, wenn man berücksichtigt, daß bei der Kondensation von zwei Silanolgruppen ein Wassermolekül entsteht.

## Elementaranalyse

Die Elementaranalysen auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden von Frau *Elke Biehl* im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern mit einem Elementaranalyser 240 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

## Bestimmung des Ladungsnullpunkts

Der Ladungsnullpunkt von MCM-41 in Wasser wurde nach der Methode der Massetitration nach *Noh et al.* bestimmt [114]. Dazu wurden Suspensionen von MCM-41 in bidestilliertem Wasser mit Gewichtsanteilen von 0,01, 0,1, 1, 5, 10 und 20 Gew.-% hergestellt und in verschlossenen Polypropylenflaschen gerührt. Regelmäßige Messungen mit einem pH-Meter (Piccolo Plus, Hanna Instruments, pH-Genauigkeit:  $\pm 0,02$ ) zeigten eine Konstanz des pH-Wertes nach 5 h an. Die Extrapolation der Daten auf 100 Gew.-% lieferte dann den Wert des Ladungsnullpunkts.

## IR-Spektroskopie

Festkörper-IR-Spektren wurden mit einem Nexus FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet in diffuser Reflexion von 500 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  in einer Hochtemperatur/Hochdruck-Meßkammer (Spectra-Tech) aufgenommen. Dabei betrug die Dicke der Probenschicht 5 mm. Pro Spektrum wurden 128 Scans mit einer Auflösung von 1  $\text{cm}^{-1}$  gemessen. Als Standard wurde Kaliumbromid verwendet. Die Aktivierung der mit Kaliumbromid verdünnten Proben erfolgte im Stickstoffstrom bei 100 bis 250 °C. Der, von der quasi-unendlich dicken Probenschicht, diffus reflektierte Lichtanteil  $R_\infty$  wurde mittels der *Kubelka-Munk*-Gleichung in die zum Absorptionskoeffizienten proportionale Größe  $F(R_\infty) = (1-R_\infty)^2 / 2R_\infty$  umgerechnet.

## 4.6 Adsorption von Aminosäuren an mikro- und mesoporösen Molekularsieben

Die in den Adsorptionsexperimenten eingesetzten proteinogenen Aminosäuren sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3: Verwendete Aminosäuren

Aminosäure	Abkürzung [115]	isoelektrischer Punkt (pI) [116]	Reinheit	Lieferant
L-Alanin	Ala	6,01	≥ 99 %	Aldrich
L-Arginin	Arg	10,76	≥ 99,5 %	Fluka
L-Asparagin	Asn	5,41	≥ 99,5 %	Fluka
L-Asparaginsäure	Asp	2,77	≥ 99 %	Fluka
L-Glutamin	Gln	5,65	≥ 99,5 %	Fluka
L-Glutaminsäure	Glu	3,24	≥ 99,5 %	Fluka
L-Glycin	Gly	5,97	≥ 99 %	Aldrich
L-Histidin	His	7,59	≥ 99 %	Fluka
L-Isoleucin	Ile	6,02	≥ 98 %	Sigma
L-Leucin	Leu	5,98	≥ 99 %	Fluka
L-Lysin	Lys	9,82	≥ 98 %	Fluka
L-Methionin	Met	5,74	≥ 99 %	Fluka
L-Phenylalanin	Phe	5,48	≥ 99 %	Fluka
L-Serin	Ser	5,68	≥ 99 %	Fluka
L-Threonin	Thr	6,16	≥ 99 %	Fluka
L-Tryptophan	Trp	5,89	≥ 99 %	Fluka
L-Valin	Val	5,96	≥ 99 %	Fluka

Die in den Adsorptionsexperimenten verwendeten Aminosäurelösungen wurden durch Lösen der Aminosäuren in bidestilliertem Wasser bzw. Pufferlösungen hergestellt und wiesen Stoffmengenanteile von  $x \leq 0,003$  auf.

#### 4.6.1 Bestimmung der Equilibationsdauer

Um korrekte Aussagen aus Adsorptionsmessungen zu erhalten, muß sich das betrachtete System im Gleichgewicht befinden. Darum wurde die Adsorption von Leucin und Phenylalanin für alle verwendeten Materialien zeitlich aufgelöst verfolgt. Dazu wurde jeweils eine Lösung mit einem Massenanteil von 1 Gew.-% von Leucin bzw. Phenylalanin in bidestilliertem Wasser hergestellt. Dann wurden jeweils 0,3 g Adsorbens, das zuvor 3 h lang im Vakuum ( $\leq 10^{-1}$  Pa) bei 170 °C aktiviert worden war, in ein Rollrandglas mit einem PTFE-

ummanteltem Magnetrührstäbchen gegeben. Hierzu wurden je 5 g Aminosäurelösung gegeben und das Glas dann mit einem Polypropylendeckel dicht verschlossen. Die Mischungen wurden bei Raumtemperatur gerührt und die Adsorption nach definierter Dauer abgebrochen. Danach wurden die Suspensionen zentrifugiert und der Gehalt an Aminosäure in den überstehenden Lösungen UV-spektroskopisch (s. Kapitel 4.6.4.1) bzw. mittels HPLC (s. Kapitel 4.6.4.2) bestimmt.

#### **4.6.2 Adsorption bei unterschiedlichen pH-Werten**

Im Fall von Phenylalanin und Lysin wurden Lösungen mit einem Massenanteil von 2 Gew.-% und im Fall von Glutaminsäure, aufgrund deren geringeren Löslichkeit, eine Lösung von 0,5 Gew.-% in bidestilliertem Wasser hergestellt. Zu je 5 g dieser Lösungen in dicht schließenden Rollrandgläsern mit Polypropylendeckel wurden dann je 0,3 g Adsorbens gegeben, das zuvor 3 h lang im Vakuum ( $\leq 10^{-1}$  Pa) bei 170 °C aktiviert worden war. Der gewünschte pH-Wert wurde danach durch Zugabe kleiner Mengen an konzentrierter Salzsäure (37 Gew.-%, Merck) bzw. konzentrierter Natronlauge (40 Gew.-%, Merck) unter Rühren mittels eines pH-Meters (Piccolo Plus, Hanna Instruments, pH-Genauigkeit:  $\pm 0,02$ ) eingestellt. Für mesoporöse Adsorbentien betrug die Equilibrationszeit 5 h unter Rühren, für Zeolithe wurde diese auf 24 h ausgedehnt. Danach wurden die Suspensionen zentrifugiert und der Gehalt an Aminosäure in den überstehenden Lösungen UV-spektroskopisch (s. Kapitel 4.6.4.1) bzw. mittels HPLC (s. Kapitel 4.6.4.2) bestimmt.

#### **4.6.3 Messung von Adsorptionsisothermen**

Routinemäßig wurden 6 bis 10 Isothermenpunkte parallel gemessen. Dazu wurden Lösungen der entsprechenden Aminosäure mit Stoffmengenanteilen von  $5 \cdot 10^{-5} \leq x \leq 3 \cdot 10^{-3}$  hergestellt. Dann wurden jeweils 0,3 g Adsorbens, welches zuvor 3 h lang im Vakuum ( $\leq 10^{-1}$  Pa) bei 170 °C aktiviert worden war, in ein Rollrandglas mit einem PTFE-ummanteltem Magnetrührstäbchen gegeben. Dazu wurden je 5 g Aminosäurelösung gegeben und das Glas dann mit einem Polypropylendeckel dicht verschlossen. Handelte es sich um mesoporöse Adsorbentien, so wurden die Mischungen 5 h lang bei Raumtemperatur gerührt, bei mikroporösen Materialien wurde die Equilibrationszeit auf 24 h ausgedehnt. Eine Ausnahme bildete Zeolith MCM-22. Vorversuche ergaben, daß sich hier das Adsorptionsgleichgewicht

erst nach 8 Wochen einstellt. Danach wurden die Suspensionen zentrifugiert und der Gehalt an Aminosäure in den überstehenden Lösungen UV-spektroskopisch (s. Kapitel 4.6.4.1) bzw. mittels HPLC (s. Kapitel 4.6.4.2) bestimmt.

#### **4.6.4 Konzentrationsbestimmung der Aminosäurelösungen**

Die Gehalte der Adsorptionslösungen an Aminosäuren wurden vor und nach der Adsorption ermittelt. Dazu wurden die Aminosäuren zunächst mit *ortho*-Phthaldialdehyd derivatisiert um sie der anschließenden Quantifizierung mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) zugänglich zu machen. Diese Nachweismethode ist gleichermaßen sehr empfindlich und absolut spezifisch. Somit kann eine, eventuell durch das Adsorbens hervorgerufene, chemische Veränderung der Aminosäure erkannt werden. Für Vorversuche wurden die Gehalte an aromatischen Aminosäuren (insbesondere Phenylalanin) UV-spektroskopisch bestimmt.

##### **4.6.4.1 UV-Spektroskopie**

Die Gehalte an aromatischen Aminosäuren wurden für Testzwecke mit einem Perkin-Elmer Lambda-18-Spektrometer quantifiziert. Als analytische Wellenlänge wurde für Phenylalanin 257,3 nm gewählt, wobei die Spaltbreite 1 nm betrug. Die Aminosäurelösungen wurden in Quarzglasküvetten (10 mm Weglänge) gegen bidestilliertes Wasser vermessen. Lösungen mit sehr hohen Aminosäuregehalten wurden dazu entsprechend verdünnt.

##### **4.6.4.2 Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)**

Die quantitative Analyse der Aminosäurelösungen erfolgte über HPLC mit einem Gerät der Serie 1100 der Firma Agilent Technologies. Bestandteile dieses Systems waren: Vakuumentgaser, quaternäre Pumpe, manueller Injektor (Volumen der Probenschleife: 20 µl, Fa. Rheodyne) und ein Dioden-Array-Detektor. Die Steuerung des chromatographischen Systems sowie die Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme erfolgte über einen angeschlossenen Computer und der Software ChemStation (Programmversion A.04.02).

Zur chromatographischen Trennung nutzt man die unterschiedlichen Hydrophobizitäten der Seitenketten von Aminosäuren. Häufig erfolgt die Separation in Säulen an Umkehrphasen (Reversed Phase oder RP). Im Gegensatz zur Normalphasen-Chromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid besteht das Phasensystem bei der Reversed Phase-Chromatographie aus einer unpolaren stationären und einer polaren mobilen Phase. Hierbei finden vor allem poröse Kieselgele Verwendung, an deren Oberfläche Alkylgruppen unterschiedlicher Kettenlänge gebunden sind. Je ausgeprägter der hydrophobe Charakter der zu trennenden Aminosäuren ist, um so stärker ist deren Wechselwirkung zur stationären Phase. Aminosäuren mit sehr hydrophoben Seitenketten werden daher auf RP-Säulen stark verzögert.

Die Detektion der einzelnen Aminosäuren erfolgte UV-spektroskopisch. Da Aminosäuren jedoch, mit Ausnahme der aromatischen Aminosäuren, unter den gegebenen chromatographischen Bedingungen keine durch UV-Absorption detektierbaren chemischen Gruppen besitzen, müssen sie durch Umsetzung mit einem detektierbaren Agens vorbehandelt werden. Dazu sind aus der Literatur verschiedene Methoden bekannt [117], die sowohl vor dem Aufbringen der Analyselösung auf die Säule (Vorsäulen- oder Pre-Column-Derivatisierung) als auch, zumeist in vollautomatisierten Aminosäureanalysatoren, nach dem Austritt der Analyten aus der Säule ihre Anwendung finden. Die Wahl fiel hier auf die Vorsäulen-Derivatisierung mit *ortho*-Phthaldialdehyd (OPA) [118]. Diese Methode verbindet eine einfache, reproduzierbare und preiswerte Umsetzung der primären Aminogruppen mit hoher Sensitivität und gleichzeitig großer Derivatisierungskapazität. *ortho*-Phthaldialdehyd bildet, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, mit Aminosäuren in Gegenwart einer Thiolverbindung ein Isoindolringsystem.

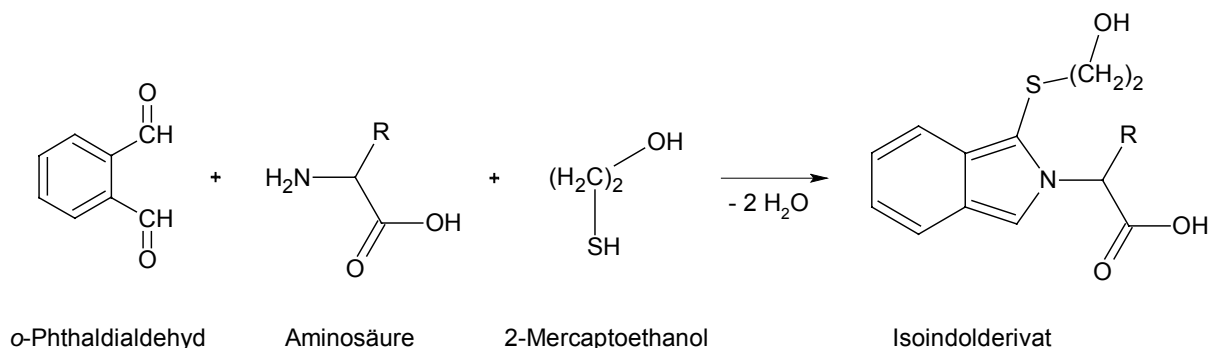


Abbildung 4.1 Derivatisierung von Aminosäuren mit *ortho*-Phthaldialdehyd in Gegenwart von 2-Mercaptoethanol.



Da das fertige Derivatisierungsreagenz bei längerer Lagerung an Reaktivität verliert, wurde es durch Mischen von 5 µl 2-Mercaptoethanol mit 1 ml OPA-Lösung (OPA-Reagenzlösung, unvollständig, Sigma) jeweils frisch hergestellt und vor Gebrauch über Nacht bei 4 °C gelagert. Zur Derivatisierung wurden 100 µl des fertigen Reagenzes mit 5 µl Probenlösung gemischt und nach 1,5 Minuten in das chromatographische System injiziert. Um eine ausreichende Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, muß die Derivatisierungszeit von 90 sec exakt eingehalten werden, da die gebildeten Isoindole instabil sind und rasch wieder zerfallen.

Die Auftrennung mittels HPLC erfolgte bei 30 °C und einer Flußrate von 1 ml·min<sup>-1</sup>. Dazu wurde eine Säule vom Typ LiChroCART<sup>®</sup> (Länge: 125 mm, Innendurchmesser: 4 mm, Fa. Merck, Darmstadt) verwendet. Beim Packungsmaterial handelte es sich um LiChrospher<sup>®</sup> 100 RP-18 (Partikelgröße: 5 µm, Fa. Merck, Darmstadt). Als mobile Phase wurden, je nach den zu trennenden Aminosäuren, Mischungen aus Phosphat-Pufferlösungen (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,05 molar) und Methanol (LiChrosolv<sup>®</sup>, Merck) in unterschiedlichen Verhältnissen benutzt.

Die Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 330 nm und einer Spaltbreite von 1 nm. Um Fehler bei der Probendosierung zu korrigieren, wurde der Probe eine Lösung einer anderen Aminosäure von bekannter Konzentration als interner Standard zugesetzt. Die Kalibrierung erfolgte mit Lösungen der zu bestimmenden Substanz in abgestuften Konzentrationen und konstanter Menge des internen Standards. Dazu trägt man das Verhältnis der Peakflächen  $F_{AS}$  der zu bestimmenden Aminosäure AS und des internen Standards  $s$  ( $F_s$ ) gegen deren Mengenverhältnisse  $n_{AS}/n_s$  auf. Die Steigung der Regressionsgeraden liefert den Responsefaktor RF. Als interner Standard wurde eine am Experiment jeweils nicht beteiligte Aminosäure zur Adsorptionslösung gegeben. Die mengenmäßige Bestimmung der Aminosäure AS erfolgt dann mittels Gleichung 4-2:

$$n_{AS} = \frac{F_{AS}}{F_s} \cdot n_s \cdot RF_{AS} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

#### 4.6.5 Auswertung der Adsorptionsexperimente

Als Maß für die Adsorption bzw. den Ionenaustausch aus der flüssigen Phase wird der Adsorptionsexzeß benutzt. Nach *Myers et al.* läßt sich der mathematische Formalismus der

Adsorption auch auf den Ionenaustauschprozeß übertragen [119]. Da sich Adsorptions- und Ionenaustauschmechanismen bei der Abtrennung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen an Zeolithen und mesoporösen Molekularsieben überlagern, wird der Vorgang nach dem in Kapitel 3.6.1 besprochenen Exzeßformalismus behandelt. Der spezifische reduzierte Grenzflächenüberschuß  $n_{AS}^{\sigma(n)}/m$  der Aminosäure (AS) ist experimentell leicht zugänglich, wenn  $n^0$  mol einer Lösung mit der Zusammensetzung  $x_{AS}^0$  mit  $m$  Gramm des Adsorbens in Kontakt gebracht werden und sich  $x_{AS}^0$  bis zum Stoffmengenanteil  $x_{AS}$  im Gleichgewicht hin ändert [86]:

$$\frac{n_{AS}^{\sigma(n)}}{m} = \frac{n^0}{m} (x_{AS}^0 - x_{AS}) \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Bei bekannter spezifischer Oberfläche  $A$  des Adsorbens läßt sich in analoger Weise der flächenbezogene reduzierte Grenzflächenüberschuß  $\Gamma_{AS}^{(n)}$  der Aminosäure ermitteln:

$$\Gamma_{AS}^{(n)} = \frac{n^0}{m \cdot A} (x_{AS}^0 - x_{AS}) \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Wie in Kapitel 3.6.1 gezeigt werden konnte, kann man, im hier vorliegenden Fall verdünnter Lösungen, die Exzeßgrößen  $n_{AS}^{\sigma(n)}/m$  bzw.  $\Gamma_{AS}^{(n)}$  in guter Näherung mit der vom Feststoff adsorbierten spezifischen Menge an Aminosäure  $n_{AS}^s$  gleichsetzen. Die graphische Auftragung von  $n_{AS}^{\sigma(n)}/m$  bzw.  $\Gamma_{AS}^{(n)}$  gegen den Gleichgewichts-Stoffmengenanteil  $x_{AS}$  liefert die Adsorptionsisotherme. Sowohl für die mikro- als auch für die mesoporösen Adsorbentien entsprach der Isothermenverlauf fast immer dem durch *Giles et al.* [91] beschriebenen L-Typ. Die Adsorptionsisothermen werden daher sehr gut durch die von *Everett* [92] entwickelte Gleichung 3-10 vom Langmuir-Typ beschrieben:

$$\frac{n_{AS}^{\sigma(n)}}{m} = \frac{(n_{AS}^s)_m \cdot x_{AS} \cdot (1 - x_{AS}) \cdot (K - 1)}{1 + (K - 1) \cdot x_{AS}} \quad \text{Gleichung 3-10}$$

Die Linearisierung dieser Gleichung liefert:

$$\frac{x_{AS} \cdot (1 - x_{AS})}{\frac{n_{AS}^{\sigma(n)}}{m}} = \frac{1}{(n_{AS}^s)_m} \cdot \left( x_{AS} + \frac{1}{K - 1} \right) \quad \text{Gleichung 3-11}$$

Durch die Auftragung des Terms auf der linken Seite der Gleichung gegen den Gleichgewichts-Stoffmengenanteil  $x_{AS}$  können der Trennfaktor  $K$  und der Wert der limitierenden spezifischen Adsorptionsmenge  $(n_{AS}^s)_m$  ermittelt werden (s. Kapitel 3.6.3.2).

#### 4.6.6 Adsorption im Festbett

Um die Anwendbarkeit der adsorptiven Trennung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen an meso- und mikroporösen Materialien im Hinblick auf eine technische Anwendung zu untersuchen, wurde die Abtrennung auch in einer kontinuierlich betriebenen Adsorptionssäule durchgeführt.

Dazu wurden jeweils wäßrige Lösungen von Leucin bzw. Phenylalanin mittels einer 3 Kanal-HPLC-Pumpe (L-6200 Intelligent Pump, Merck Hitachi) durch HPLC-Säulen (Innendurchmesser: 4 mm) gepumpt (Flußrate  $\dot{V}$ :  $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ), die mit den zu untersuchenden Adsorbentien gefüllt waren. Die Trennung sollte im Zeitraum weniger Stunden erfolgen. Eine längere Adsorptionsdauer führt zu einem hohen Zeitaufwand, wohingegen der Fehler bei der Messung sehr kurzer Trenn- bzw. Totzeiten zu groß wird. Um den unterschiedlichen Adsorptionskapazitäten der jeweiligen porösen Feststoffe gerecht zu werden, wurde für das mesoporöse Molekularsieb MCM-41 eine Säule der Länge 250 mm verwendet, im Fall der Zeolithe ZSM-11 bzw. Beta betrug deren Länge 100 bzw. 50 mm. Die Adsorbentien MCM-41, Zeolithe Beta und ZSM-11 wurden zunächst bei einem Druck von  $76 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ,  $217 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ , bzw.  $217 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$  gepreßt, die Pellets dann vorsichtig zerkleinert und anschließend gesiebt. Die Siebfraktion von 250 bis  $355 \mu\text{m}$  wurde dann mittels der „tap-fill“-Technik [90] möglichst dicht in die Säule gepackt, um das Totvolumen zu minimieren. Die Enden der Säulen wurden jeweils mit einer sehr feinen Edelstahlsiebsandwich-Filterkombination (Filterfeinheit  $0,5 \mu\text{m}$ ) verschlossen, um einen Austrag der Materialien zu verhindern. Der Säulenausgang war über eine Kapillare mit einer Durchflußzelle (L-4000, Merck Hitachi) verbunden, die für diese Messungen in ein UV/VIS-Spektrometer (Perkin-Elmer Lambda-18-

Spektrometer) eingebaut worden war. Damit wurde die Konzentrationsänderung der aus der Säule austretenden Lösung im Fall von Phenylalanin anhand der Absorptionsbande bei 257,3 nm und im Fall von Leucin bei 200 nm kontinuierlich verfolgt.

In einem typischen Experiment wurde die mit dem entsprechenden Adsorbens gefüllte Säule zunächst mehrere Stunden über gesättigter Calciumnitratlösung gelagert und anschließend mit der Pumpe und dem Detektor über Kapillaren verbunden. Danach wurde die Säulenpackung ca. 1 h lang durch Spülen mit destilliertem Wasser bei einer Flußrate  $\dot{V}$  von  $0,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  konditioniert (Kanal 1). Zur späteren Auswertung der Ergebnisse mußte dann zunächst die Totzeit  $t_M$  des Systems bestimmt werden. Dazu wurde die Pumpe wenige Sekunden lang auf Kanal 2 geschaltet, der mit einem Reservoir an Natriumnitratlösung verbunden war (Kanal 1: Wasser). Der dadurch erzeugte kurze  $\text{NaNO}_3$ -Konzentrationspuls wanderte durch das System und wurde im UV-Spektrometer bei 302 nm detektiert. Da Natriumnitrat durch die Säulenpackung nicht verzögert wird, entspricht die Zeitdauer von der Erzeugung des Pulses bis zu seiner Detektion der Totzeit  $t_T$  des Systems. Danach wurde über Kanal 3 der Pumpe die Aminosäurelösung solange durch die Säule gepumpt, bis die Aufnahmekapazität des Adsorbens erschöpft war und die ein- und austretenden Lösungen zum Zeitpunkt  $t_E$  die gleiche Konzentration  $c_E$  aufwiesen (siehe Abbildung 3.13). Unter der Voraussetzung, daß die Flußrate  $\dot{V}$  während der gesamten Adsorptionsdauer konstant ist, läßt sich der spezifische reduzierte Grenzflächenüberschuß  $n_{AS}^{\sigma(n)}/m$  der Aminosäure durch die Integration der Durchbruchkurve nach Gleichung 3-6 ermitteln [89].

$$\frac{n_{AS}^{\sigma(n)}}{m} = \frac{\dot{V}}{m} \int_{t_T}^{t_E} c_E - c(t) dt = \frac{\dot{V}}{m} \cdot \left( c_E \cdot (t_E - t_T) - \int_{t_T}^{t_E} c(t) dt \right) \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Dabei wurde der spezifische reduzierte Grenzflächenüberschuß  $n_{AS}^{\sigma(n)}/m$  der Aminosäure auf die Trockenmasse  $m$  des Adsorbens bezogen, die wie in Abschnitt 4.5 beschrieben bestimmt wurde.

Mit dieser Versuchsanordnung läßt sich auch die Desorption der Aminosäure vom Adsorbens untersuchen. Dazu wurde nach erfolgter Adsorption destilliertes Wasser sowie gegebenenfalls

eine Salzsäurelösung durch die Säule gepumpt und die Konzentration der eluierten Aminosäure in der Desorptionslösung kontinuierlich im Detektor verfolgt.

## 5 Adsorption von Aminosäuren an mesoporösen Molekularsieben

### 5.1 Untersuchung der Adsorption am Modellsystem Phenylalanin–MCM-41

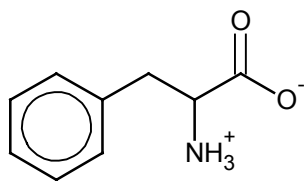


Abbildung 5.1: Phenylalanin

Phenylalanin (Phe, vgl. Abbildung 5.1) dient als Edukt zur Herstellung des Süßstoffs Aspartam (L-Aspartyl-L-phenylalaninmethylester). Wie ein 1990 erschienenes Patent der Firma UOP zur Gewinnung von Phenylalanin aus Fermentationslösungen an Zeolith Y [21] nahe legt, ist dessen adsorptive Abtrennung von wirtschaftlichem

Interesse. Um erste Aussagen über das Adsorptionsverhalten von Aminosäuren an mesoporösen Molekularsieben zu gewinnen, wurde in der vorliegenden Arbeit die Adsorption von Phenylalanin aus einer wäßrigen Lösung mit einem Stoffmengenanteil  $x_{\text{Phe}} = 0,0022$  (Massenanteil  $w_{\text{Phe}} = 2$  Gew.-%) an aluminiumfreiem MCM-41 untersucht. Dieses Modellsystem diente auch zur Charakterisierung des mit Aminosäure beladenen Molekularsiebs im Vergleich zu seiner unbeladenen Form.

#### 5.1.1 Kristallinität des mesoporösen Molekularsiebs

In Abbildung 5.2 ist das Pulver-Röntgendiffraktogramm von aluminiumfreiem MCM-41 (MCM-41C<sub>14</sub>), dessen Synthese in Gegenwart von Tetradecyltrimethylammoniumbromid (C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr) erfolgte, nach der Calcination dargestellt. Weiterhin sind die Diffraktogramme des Materials nach fünfständigem Rühren in Wasser (MCM-41C<sub>14/5h Wasser</sub>) bzw. in Phenylalaninlösung mit einem Massenanteil  $w_{\text{Phe}}$  von 2 Gew.-% (PheMCM-41C<sub>14</sub>) nach anschließender Trocknung für 24 h bei 100 °C abgebildet. Im Winkelbereich von  $2\theta = 2$  bis  $8^\circ$  sind die für MCM-41-Materialien typischen Beugungsreflexe zu erkennen, die sich einer hexagonalen Einheitszelle zuordnen lassen. Der Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme zeigt, daß die Intensitäten der höher indizierten Reflexe durch den Adsorptionsvorgang abnehmen, was mit einem geringfügigen Strukturabbau einhergeht. Dieser Strukturverlust stellt sich auch nach fünfständigem Rühren in Wasser ein und ist daher weniger auf die Adsorption der Aminosäure als vielmehr auf das Verhalten von MCM-41 in Wasser zurückzuführen.

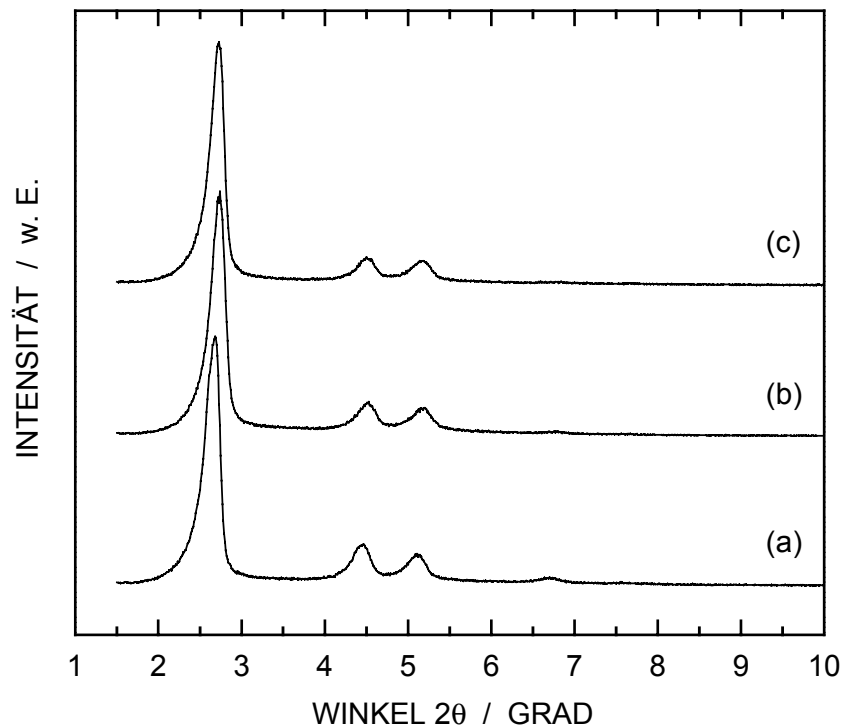


Abbildung 5.2: Pulver-Röntgendiffraktogramme von MCM-41 ( $\text{MCM-41C}_{14}$ ) nach der Calcination (a), sowie nach fünfständigem Rühren in Wasser (b) bzw. in Phenylalaninlösung (c) und anschließender Trocknung bei 100 °C.

Für MCM-41 wurde nach der Einwirkung hydrothormaler Bedingungen und sogar bei längerer Lagerung an feuchter Luft eine Abnahme der spezifischen Oberfläche, des spezifischen Porenvolumens und der strukturellen Ordnung beobachtet [120 - 122]. So blieb nach der Behandlung in kochendem Wasser nach 12 Stunden nur noch amorphes Silica zurück [122]. Mittels  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Messungen konnte gezeigt werden, daß für die Instabilität des Materials gespannte Siloxanbrücken verantwortlich sind, die durch Wasser hydrolysiert werden [121, 122]. Da die Porenwände mesoporöser Molekularsiebe des Typs MCM-41 gewöhnlich eine Stärke von nur etwa 1 nm aufweisen, führt die Hydrolyse schnell zum Zusammenbrechen des Porengefüges.

Nach fünfständigem Rühren in Phenylalaninlösung bzw. Wasser wurde in der Lösung mittels Atomabsorptionsspektroskopie jeweils Silicium in einer Konzentration von  $0,6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  gefunden.

Dies entspricht einem Massenverlust des Adsorbens durch Hydrolyse von 1 Gew.-%. Weiterhin beobachtet man anhand der Pulver-Röntgendiffraktogramme für PheMCM-41C<sub>14</sub>, und MCM-41C<sub>14/5h Wasser</sub> eine leichte Verschiebung der Reflexe hin zu größeren 2 $\theta$ -Werten im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Aus der Lage der 100-Beugungsreflexe wurde mittels Gleichung 3-1 in beiden Fällen die Länge  $a_0$  für die hexagonale Elementarzelle bestimmt (Tabelle 5.1, s. Seite 66). In wässriger Lösung bilden sich durch den Austrag von Silicium im Molekularsieb Fehlstellen. Diese werden während der anschließenden Trocknung bei 100 °C offenbar wenigstens teilweise wieder geschlossen, was zu einer Kontraktion des Gitters und somit einer Verkleinerung der Elementarzelle führt.

### 5.1.2 Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption

Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche, des spezifischen Porenvolumens und des Porendurchmessers wurden Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen von Stickstoff bei einer Temperatur von -196 °C aufgenommen (vgl. Abbildung 5.3). Der Verlauf dieser Isothermen ist typisch für mesoporöse Materialien und entspricht der Typ-IV-Isothermen nach der IUPAC-Klassifizierung [23]. Im Bereich für  $p_{N_2}/p_{0,N_2}$  von 0 bis 0,2 findet die Adsorption von Stickstoff auf der Oberfläche der Mesoporen von MCM-41 statt (Mono- und Multischichtadsorption). Im  $p_{N_2}/p_{0,N_2}$ -Bereich von ca. 0,05 bis 0,2 kann daher unter Anwendung der BET-Methode (*Brunauer-Emmett-Teller* [110]) die spezifische Oberfläche  $A_{BET} = N_m \cdot a_{N_2}$  dieser Materialien aus dem Platzbedarf  $a_{N_2}$  und der Anzahl  $N_m$  der in der ersten Schicht adsorbierten N<sub>2</sub>-Moleküle bestimmt werden. Für  $a_{N_2}$  wird häufig ein aus der Dichte des flüssigen Stickstoffs abgeleiteter Wert von 0,162 nm<sup>2</sup> angenommen. Der Platzbedarf eines adsorbierten N<sub>2</sub>-Moleküls hängt jedoch auch von den Oberflächeneigenschaften des Adsorbens ab. Auf der Basis von Stickstoffadsorptionsmessungen an kugelförmigen Kieselgelpartikeln mit definiertem Durchmesser bestimmten *Jelinek et al.* den Platzbedarf  $a_{N_2}$  zu 0,135 nm<sup>2</sup> [123]. Im Einklang mit der neueren Literatur [124, 125] zur Adsorption von Stickstoff an mesoporösen Materialien wurde in der vorliegenden Arbeit der von *Jelinek et al.* vorgeschlagene Wert benutzt. Die damit berechneten Werte für die spezifischen Oberflächen kommen den realen Verhältnissen näher und sind kleiner als viele Literaturwerte, die auf der Basis von  $a_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$  errechnet wurden.



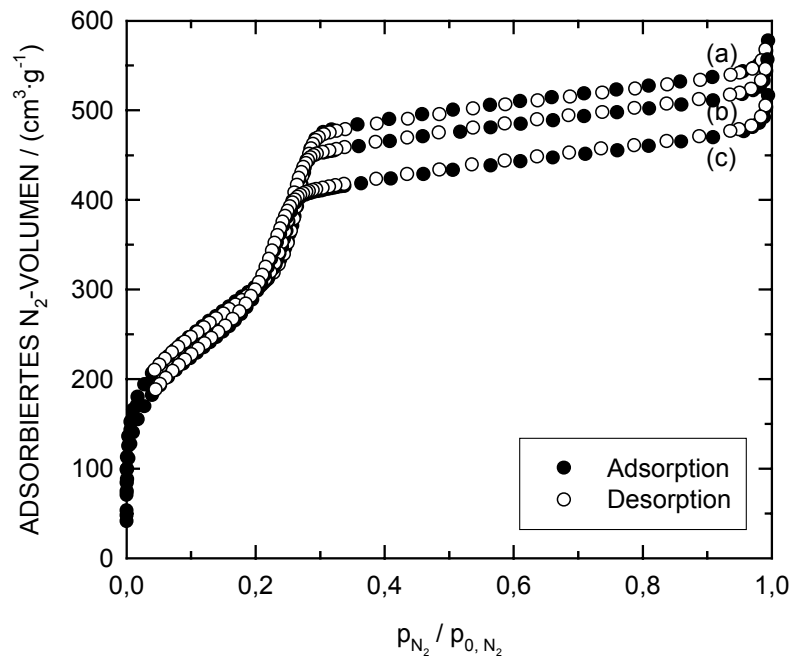


Abbildung 5.3: Stickstoffadsorptions bzw. -desorptionsisothermen von MCM-41C<sub>14</sub> nach der Calcination (a), sowie nach fünfständigem Rühren in Wasser (b), bzw. in Phenylalaninlösung (c) und anschließender Trocknung bei 100 °C.

Die bereits diskutierte Instabilität von MCM-41 zeigt sich nach fünfständigem Rühren in Wasser in einer Abnahme der spezifischen Oberfläche um  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  im Vergleich zum Ausgangsmaterial (vgl. Tabelle 5.1). Demgegenüber reduziert sich  $A_{\text{BET}}$  nach fünfständigem Rühren in Phenylalaninlösung um  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Diese zusätzliche Verringerung der spezifischen Oberfläche ist auf die Adsorption der Aminosäure zurückzuführen.

Nach der Ausbildung der Adsorbatschicht auf der Oberfläche der Mesoporen beginnt bei weiterer Druckerhöhung die Kondensation von Stickstoff in den Mesoporen von MCM-41 (vgl. Abbildung 5.3). Dieser Bereich ist in der Isothermen durch einen starken Anstieg der adsorbierten N<sub>2</sub>-Stoffmenge im  $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2}$ -Bereich von 0,23 bis 0,27 zu erkennen. Die BJH-Methode (*Barret-Joyner-Halenda* [111]) erlaubt die Berechnung des Durchmessers  $d_p$  der Mesoporen aus der Lage des  $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2}$ -Bereichs der Kapillarkondensation. Die Methode gilt jedoch nur für große Mesoporen und liefert üblicherweise für Molekularsiebe des Typs MCM-41 zu niedrige Werte [126].

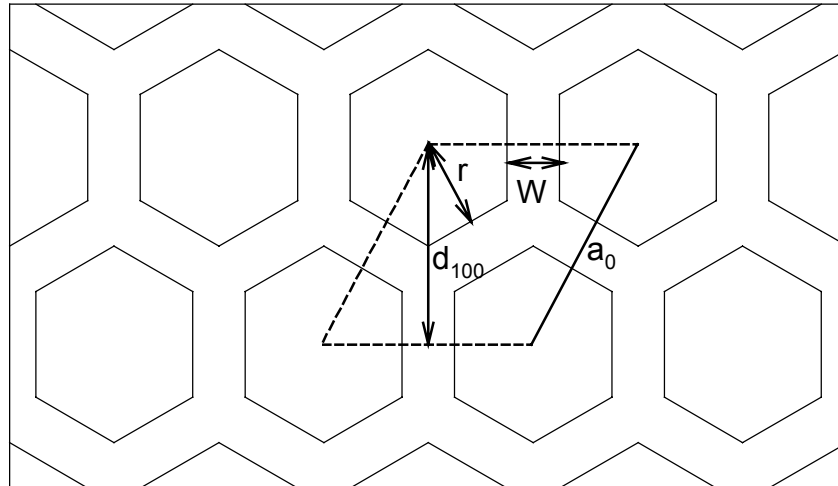


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des hexagonalen Porensystems von MCM-41. Die gestrichelte Raute repräsentiert die Elementarzelle mit der Kantenlänge  $a_0$  und dem Netzebenenabstand  $d_{100}$ . Weiterhin sind der Radius  $r$  der hexagonalen Pore sowie die Wanddicke  $w$  eingezeichnet.

Ein häufig angewendeter geometrischer Ansatz (vgl. Abbildung 5.4) zur Berechnung des Porendurchmessers  $d_p$  von MCM-41 leitet sich aus den beiden folgenden Darstellungen der Porosität  $\epsilon$  eines Feststoffs ab:

$$\epsilon = \frac{V_{\text{Pore}}}{V_{\text{Gesamt}}} = \frac{12 \cdot r \cdot \frac{r}{2} \tan(30^\circ)}{a_0 \cdot a_0 \cdot \cos(30^\circ)} = \frac{\frac{6}{3} \sqrt{3} \cdot r^2}{a_0^2 \frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{4 \cdot r^2}{a_0^2} \quad \epsilon = \frac{V_{\text{Pore}}}{V_{\text{Gesamt}}} = \frac{V_P}{V_P + \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}}}$$

Die Kombination der beiden Gleichungen führt zu Gleichung 5-1, wobei durch den Faktor 1,05 die zylindrische Porenform berücksichtigt wird:

$$d_p = 1,05 \cdot a_0 \sqrt{\frac{V_P}{V_P + \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}}}} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

Während die Länge  $a_0$  der hexagonalen Elementarzelle aus der Lage des 100-Beugungsreflexes im Pulver-Röntgendiffraktogramm folgt, läßt sich das Mesoporenvolumen  $V_P$  aus der adsorbierten  $\text{N}_2$ -Stoffmenge nach erfolgter Kapillarkondensation bestimmen. Die Dichte der Porenwand  $\rho_{\text{SiO}_2}$  wurde von *Sonwane et al.* für

MCM-41 zu  $2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  bestimmt und entspricht damit der Dichte von amorphem Kieselgel [127].

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von  $d_p$  ergibt sich aus dem Verhältnis von Volumen zu Oberfläche für zylindrische Mesoporen:

$$d_p = \frac{4V}{A_{\text{BET}}} \quad \text{Gleichung 5-2}$$

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Galarneau et al.* [124] zeigt der Vergleich der nach den drei vorgestellten Methoden berechneten Porendurchmessern (vgl. Tabelle 5.1), daß die nach der BJH-Methode errechnete Porengröße zu niedrig ist, während die beiden anderen Methoden nahezu identische Ergebnisse liefern. Zur Ermittlung des Porendurchmesser  $d_p$  wurde daher im folgenden Gleichung 5-1 herangezogen.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Pulver-Röntgendiffraktometrie und der Stickstoffadsorption für MCM-41C<sub>14</sub>, MCM-41C<sub>14,5h Wasser</sub> bzw. PheMCM-41C<sub>14</sub>.

Material	$a_0 /$ nm	$A_{\text{BET}} /$ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_P /$ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$d_p /$ nm (BJH)	$d_p /$ nm (Gleichung 5-1)	$d_p /$ nm (Gleichung 5-2)	W / nm
MCM-41C <sub>14</sub>	3,81	930	0,73	2,40	3,14	3,14	0,67
MCM-41C <sub>14,5h Wasser</sub>	3,74	910	0,70	2,32	3,06	3,08	0,68
PheMCM-41C <sub>14</sub>	3,73	850	0,63	2,20	2,98	2,97	0,75

Die durch fünfstündiges Rühren in Wasser und nachfolgende Trocknung auftretende Gitterkontraktion läßt sich auch an der Abnahme des Porendurchmessers für MCM-41C<sub>14</sub> beobachten (vgl. Tabelle 3.1). Nach fünfstündigem Rühren in Phenylalaninlösung (PheMCM-41C<sub>14</sub>) tritt zusätzlich zur Kontraktion eine weitere Verringerung der Porengröße durch die Adsorption der Aminosäure auf. Die Wanddicke W des mesoporösen Molekularsiebs läßt sich aus der Differenz der Elementarzellengröße  $a_0$  und des Porendurchmessers  $d_p$  berechnen (vgl. Abbildung 5.4). Aus den Daten in Tabelle 5.1 ist ersichtlich, daß die Wandstärke durch die Adsorption von Phenylalanin auf der Oberfläche der Mesoporen scheinbar zunimmt.

Um die mesoporösen Materialien auf die An- bzw. Abwesenheit von Mikroporen hin zu untersuchen, wurden  $\alpha_s$ -Plots aufgenommen, mit deren Hilfe auch die äußeren spezifischen Oberflächen  $A_{\text{Ext}}$  der Partikel berechnet wurden. In der  $\alpha_s$ -Darstellung wird die Adsorptionsisotherme des zu charakterisierenden Adsorbens als Funktion der von einem unporösen Referenzmaterial adsorbierten  $N_2$ -Menge  $v_{\text{Ref}}(p)$  abgebildet, um ausschließlich die aus der Porosität des Adsorbens resultierende  $N_2$ -Adsorption sichtbar zu machen [112]. Da die Oberflächeneigenschaften des Referenzmaterials denen des untersuchten Molekularsiebs möglichst ähnlich sein sollten, wurde amorphes Kieselgel als Standard benutzt (vgl. Abschnitt 4.5). Die Auftragung der an aluminiumfreiem MCM-41C<sub>14</sub> adsorbierten  $N_2$ -Menge gegen die reduzierte Standard-Adsorption  $\alpha_s = v_{\text{Ref}}(p) / v_{\text{Ref},0,4}$  des Referenzadsorbens ( $v_{\text{Ref},0,4}$  gibt die adsorbierte  $N_2$ -Menge bei einem relativen Druck von  $p_{N_2}/p_{0,N_2} = 0,4$  an) ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

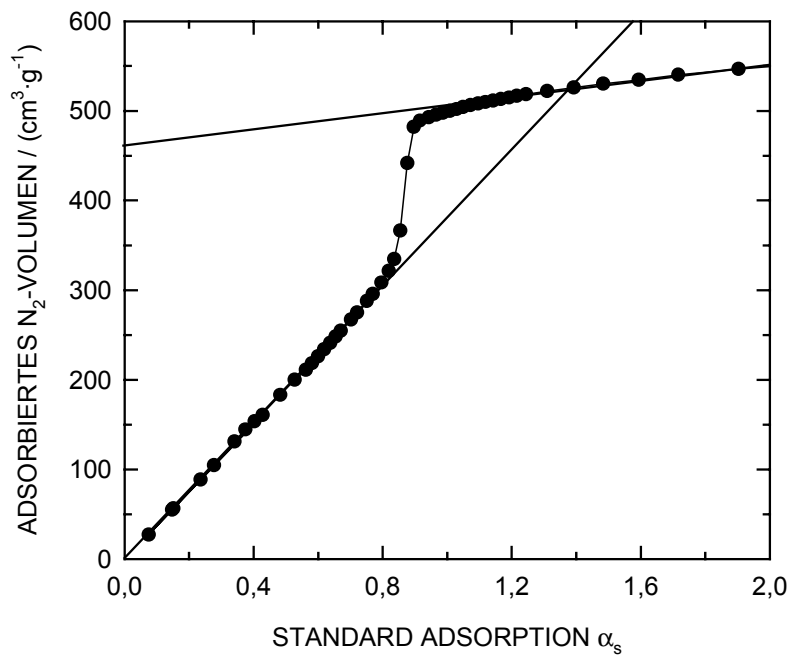


Abbildung 5.5:  $\alpha_s$ -Darstellung der  $N_2$ -Adsorption an aluminiumfreiem MCM-41C<sub>14</sub>.

Die vom Ursprung ausgehende Linearität der Funktion im niedrigen Druckbereich zeigt die Ähnlichkeit zwischen der Oberfläche von MCM-41 und der des unporösen Referenzmaterials an. Insbesondere läßt sich die Existenz von Mikroporen ausschließen, denn diese würden zu Abweichungen von der Linearität führen. Die Kondensation des Stickstoffs in den Mesoporen

läßt sich an der steilen Zunahme der adsorbierten  $N_2$ -Menge für  $\alpha_s \approx 0,9$  erkennen. Nachdem die Porenkondensation abgeschlossen ist, wird Stickstoff nur noch auf der äußeren Oberfläche der Partikel adsorbiert. Aus der Steigung dieses linearen Abschnitts läßt sich mittels Gleichung 4-1 die Größe der externen spezifischen Oberfläche  $A_{Ext}$  zu  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  berechnen.  $A_{Ext}$  macht nur 9 % der Gesamtoberfläche aus und ist daher für die Adsorption von Aminosäuren von untergeordneter Bedeutung.

### 5.1.3 Dichte der Silanolgruppen von MCM-41

Von entscheidender Bedeutung für die Oberflächen- und somit auch die Adsorptionseigenschaften mesoporöser Molekularsiebe ist deren Silanolgruppendichte  $\alpha_{OH}$  (vgl. Abschnitt 3.5.6.2). Da benachbarte Silanolgruppen bei thermischer Behandlung zu Siloxanbrücken kondensieren, läßt sich mittels thermogravimetrischer Untersuchungen die Silanolgruppendichte aus der Menge des dabei abgegebenen Wassers bestimmen [128]. Dazu muß das Material unter Sintern und Zerstörung der mesoporösen Struktur bis auf  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt werden, um auch isolierte SiOH-Gruppen zu detektieren. Abbildung 5.6 zeigt den Gewichtsverlust (TG-Signal), den Wärmefluß als Signal der differentiellen Thermo-Analyse (DTA) sowie das Signal des nachgeschalteten Massendetektors ( $m/z = 18$ ) für die thermische Behandlung von MCM-41C<sub>14</sub>. Man erkennt deutlich den relativ frühen und stark ausgeprägten Massenverlust bis  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , an den sich ein kontinuierlich abnehmender Kurvenverlauf anschließt. Das DTA-Signal hilft hier bei der Zuordnung und zeigt einen endothermen Prozeß, der durch die Desorption von physisorbiertem Wasser und dessen Verdampfungsenthalpie bestimmt wird. Der weitere Massenverlust ist, wie das Signal des angeschlossenen Massendetektors zeigt, ebenfalls auf die Abgabe von Wasser zurückzuführen. Dieses Wasser entsteht durch die Kondensation der Silanolgruppen. Die aus dem zweiten Massenverlust berechnete Silanolgruppendichte  $\alpha_{OH}(TG)$  ist in Tabelle 5.2 aufgeführt.

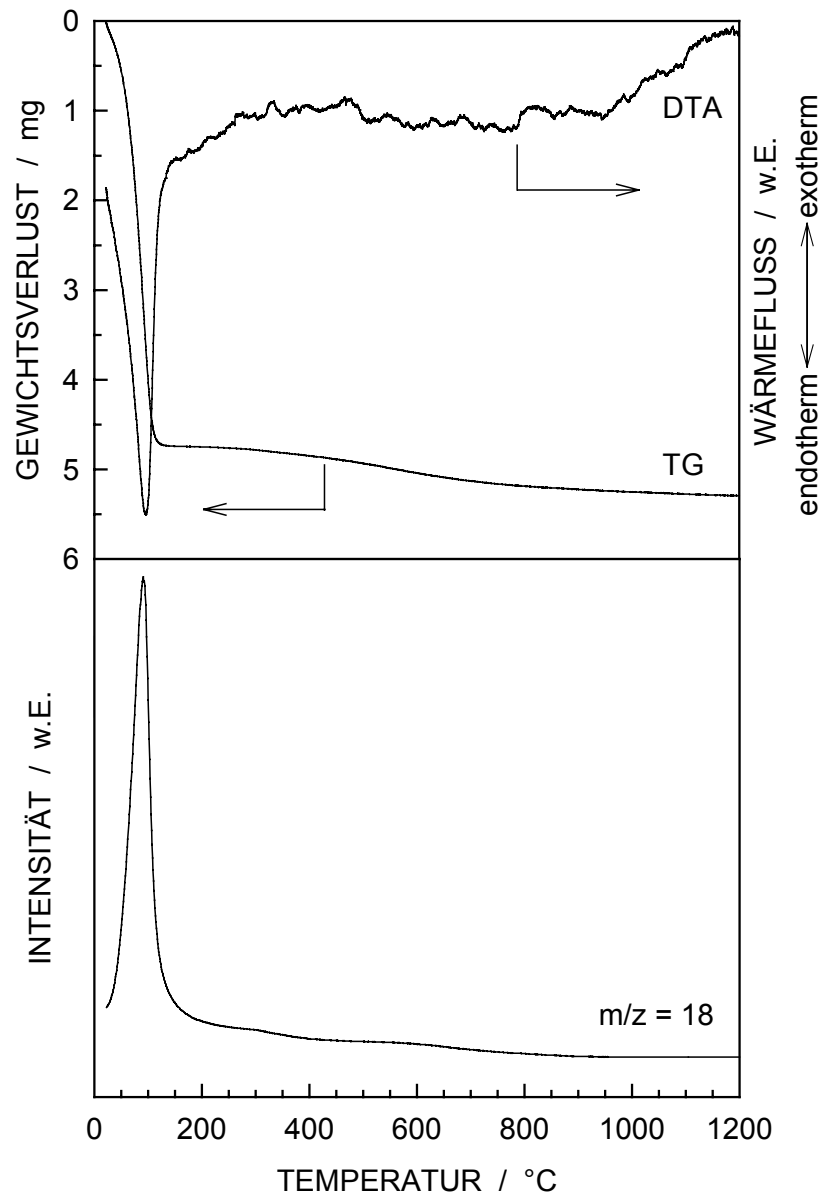


Abbildung 5.6: TG- und DTA-Signal (oben) sowie MS-Signal für  $m/z = 18$  (unten) während der thermischen Behandlung von MCM-41C<sub>14</sub>.

Tabelle 5.2: Vergleich der Ergebnisse für die Bestimmung der Silanolgruppendifichte  $\alpha_{\text{OH}}$  von MCM-41C<sub>14</sub> nach unterschiedlichen Methoden.

Material	$\alpha_{\text{OH}} \text{ (TG)} /$		$\alpha_{\text{OH}} \text{ (NMR)} /$		$\alpha_{\text{OH}} \text{ (DMS)} /$	
	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{nm}^{-2}$	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{nm}^{-2}$	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{nm}^{-2}$
MCM-41C <sub>14</sub>	3,9	2,5	4,0	2,6	2,9	1,9

Um die mit der TG-Methode erzielten Ergebnisse für die Silanolgruppendichte zu verifizieren, wurde MCM-41C<sub>14</sub> mit Chlortrimethylsilan behandelt. Da die Lagerbedingungen einen entscheidenden Einfluß auf die Silanolgruppendichte haben (s. u.), wurde in beiden Fällen eine Probe eingesetzt, die nach der Calcination drei Monate lang in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde. Abbildung 5.7 zeigt die <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-CP/MAS-NMR-Spektren der unbehandelten und der silylierten Probe.

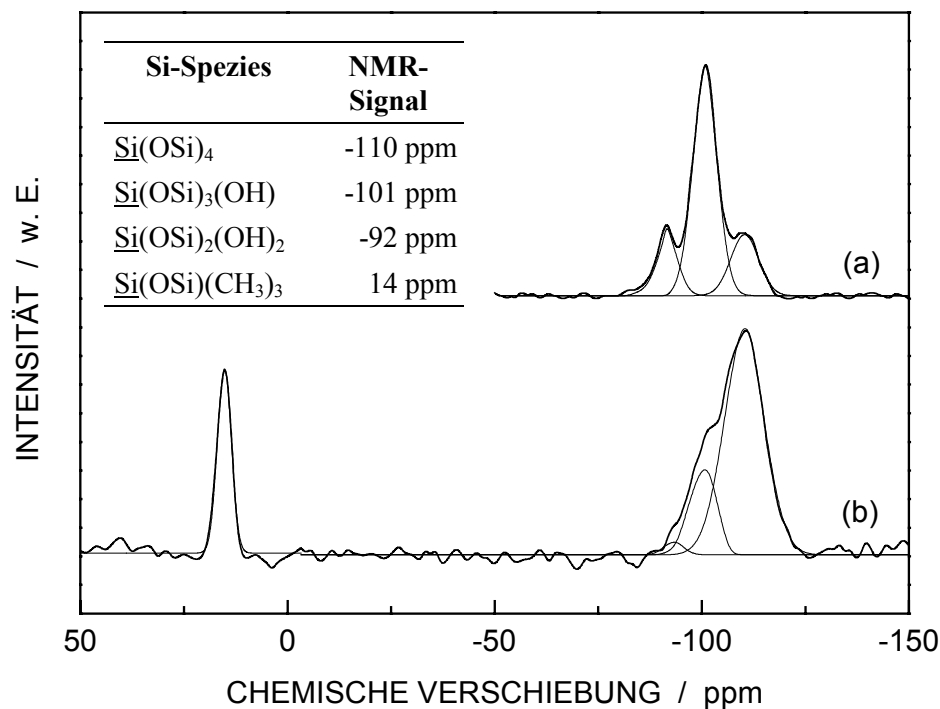


Abbildung 5.7: <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-CP/MAS-NMR-Spektren von MCM-41C<sub>14</sub> vor (a) und nach der Behandlung mit Chlortrimethylsilan(b).

Im <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si Kreuzpolarisationsexperiment (CP) ist die Detektion auf Siliciumatome beschränkt, die sich in der Nähe von Protonen auf der Oberfläche befinden. Für das unbehandelte Material sind drei Signale bei chemischen Verschiebungen von -92, -101 und -110 ppm zu erkennen, die den geminalen Q<sub>2</sub>-Siliciumatomen ( $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ ), den Q<sub>3</sub>-Siliciumatomen ( $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ ) mit isolierten bzw. wasserstoffverbrückten Silanolgruppen sowie den Q<sub>4</sub>-Siliciumatomen ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ) mit vier Siloxangruppen zugeordnet werden können. Nach der Silylierung zeigt ein zusätzliches Signal bei 14 ppm ( $\text{Si}(\text{OSi})(\text{CH}_3)_3$ ) die erfolgreiche Oberflächenmodifizierung der Probe an. Die Intensitätsabnahme der Signale für die Q<sub>2</sub>- und

Q<sub>3</sub>-Siliciumatome sowie die gleichzeitige Intensitätszunahme der Signale für Q<sub>4</sub>-Siliciumatome belegen ebenfalls, daß Chlortrimethylsilan mit oberflächenständigen Silanolgruppen reagiert hat. Durch Entfaltung und anschließende Integration der NMR-Signale läßt sich der relative Anteil der einzelnen Siliciumspezies bestimmen (vgl. Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3: Relative Peakflächen der <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-CP/MAS-NMR-Signale für die einzelnen Siliciumspezies der unbehandelten und der silylierten MCM-41C<sub>14</sub>-Probe.

MCM-41C <sub>14</sub>	F <sub>2</sub> / %	F <sub>3</sub> / %	F <sub>4</sub> / %	F <sub>S</sub> / %
unbehandelt	16,1	63,7	20,2	-
silyliert	1,8	17,1	62,6	18,5

Aus den ermittelten relativen Peakflächen F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>, und F<sub>S</sub> für Q<sub>2</sub>-, Q<sub>3</sub>- und silylierte Siliciumatome der mit Chlortrimethylsilan behandelten Probe läßt sich nach Gleichung 5-3 die Silanolgruppendichte α<sub>OH</sub> des Ausgangsmaterials berechnen [74]. Die dazu benötigte Oberflächendichte S an chemisch gebundenen Trimethylsilylgruppen (TMS) wurde mittels Elementaranalyse zu 1,3 TMS-Gruppen pro nm<sup>2</sup> bestimmt. Der nach Gleichung 5-3 errechnete Wert α<sub>OH</sub>(NMR) für die Silanolgruppendichte von MCM-41C<sub>14</sub> ist nahezu deckungsgleich mit dem aus der thermogravimetrischen Untersuchung ermittelten Wert α<sub>OH</sub>(TG) (vgl. Tabelle 5.2).

$$\alpha_{\text{OH}} = S \cdot \frac{2F_2 + F_3 + F_S}{F_S} \quad \text{Gleichung 5-3}$$

Unter der Annahme einer quantitativen Umsetzung aller oberflächenständigen Silanolgruppen mit 1,1,3,3,-Tetramethyldisilazan ermittelten *Weitkamp et al.* die Silanolgruppendichte α<sub>OH</sub>(DMS) von MCM-41 auf Basis der Dichte an chemisch gebundenen Dimethylsilylgruppen (DMS) [129]. Für MCM-41C<sub>14</sub> liefert dieses Verfahren jedoch einen kleineren Wert als die oben beschriebene TG- bzw. NMR-Methode (vgl. Tabelle 5.2). *Anwander et al.* konnten IR-spektroskopisch zeigen, daß MCM-41 auch nach der Reaktion mit 1,1,3,3,-Tetramethyldisilazan noch wasserstoffverbrückte Silanolgruppen enthält und die Annahme einer vollständigen Silylierung nicht erfüllt ist [96]. Auch *Zhao et al.* zeigten, daß nur isolierte,



nicht aber wasserstoffverbrückte Silanolgruppen durch Silylierungsreagentien derivatisiert werden können [74]. Eine vollständige Silylierung ist nur dann möglich wenn, wie im Fall der Untersuchungen von *Weitkamp et al.*, wasserstoffverbrückte Silanolgruppen durch vorherige Aktivierung bei hoher Temperatur beseitigt werden. Da zur Charakterisierung der hier diskutierten Adsorbentien die Silanolgruppendichte im hydratisierten Zustand entscheidend ist, wurde  $\alpha_{\text{OH}}$  daher aus der thermogravimetrischen Untersuchung bestimmt.

Tabelle 5.4: Abhängigkeit der Silanolgruppendichte  $\alpha_{\text{OH}}$  für MCM-41C<sub>14</sub> von der Vorbehandlung.

<b>MCM-41C<sub>14</sub></b>	<b>Frisch calciniert</b>	<b>Nach der Calcination 3 Monate in verschlossener Flasche gelagert</b>	<b>3 Tage über gesättigter Calciumnitratlösung gelagert</b>	<b>1 Stunde in Wasser gerührt</b>
$\alpha_{\text{OH}} / \text{nm}^{-2}$	1,8	2,5	4,1	4,1

Aus den in Tabelle 5.4 zusammengefaßten Daten ist ersichtlich, daß  $\alpha_{\text{OH}}$  entscheidend durch die Lagerbedingungen bzw. durch die Vorbehandlung des Materials beeinflusst wird. Die Bestimmung der Silanolgruppendichte muß darum unter standardisierten Bedingungen erfolgen. Im Hinblick auf das Adsorptionsverhalten von MCM-41 gegenüber Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen ist diejenige Silanolgruppenkonzentration des Adsorbens von Bedeutung, die sich nach vollständiger Hydratisierung in Wasser einstellt. Vergleicht man die Ergebnisse aus Tabelle 5.4 für unterschiedlich vorbehandelte MCM-41C<sub>14</sub>-Proben miteinander so wird deutlich, daß sich nach dreitägiger Hydratisierung über gesättigter Calciumnitratlösung die gleiche Silanolgruppendichte einstellt wie nach einstündigem Rühren in Wasser. Sämtliche Proben wurden daher vor ihrer thermogravimetrischen Untersuchung für drei Tage über einer gesättigten Calciumnitratlösung hydratisiert.

#### 5.1.4 Ladungsnulppunkt von MCM-41

Neben der Oberflächendichte der Silanolgruppen ist weiterhin deren Verhalten in Wasser von entscheidender Bedeutung für die Adsorption von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen. Silanolgruppen sind amphoter und reagieren demnach bei niedrigem pH-Wert als Brønsted-Base zu  $\equiv\text{Si-OH}_2^+$  und bei hohem pH-Wert als Brønsted-Säure zu  $\equiv\text{Si-O}^-$ . Folglich ist die

Oberflächenladung von MCM-41 in wäßriger Suspension vom pH-Wert abhängig. Entspricht der pH-Wert der Lösung dem Ladungsnullpunkt  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (point of zero charge) des Feststoffs, so ist dessen Oberfläche elektrisch neutral. Verfolgt man den pH-Wert einer wäßrigen Suspension von MCM-41 in Abhängigkeit vom Massenanteil an MCM-41, so ergibt sich der Ladungsnullpunkt durch Extrapolation des pH-Wertes auf einen Massenanteil  $w_{\text{MCM-41}} = 100$  Gew.-% [114]. Für MCM-41C<sub>14</sub> wurde so der Ladungsnullpunkt zu  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,2$  bestimmt (vgl. Abbildung 5.8). Die Tatsache, daß für Siliciumdioxid von *Noh et al.* ebenfalls ein Wert von 3,2 gefunden wurde [114], bestätigt wiederum die enge Verwandtschaft von MCM-41 zu amorphem SiO<sub>2</sub>.

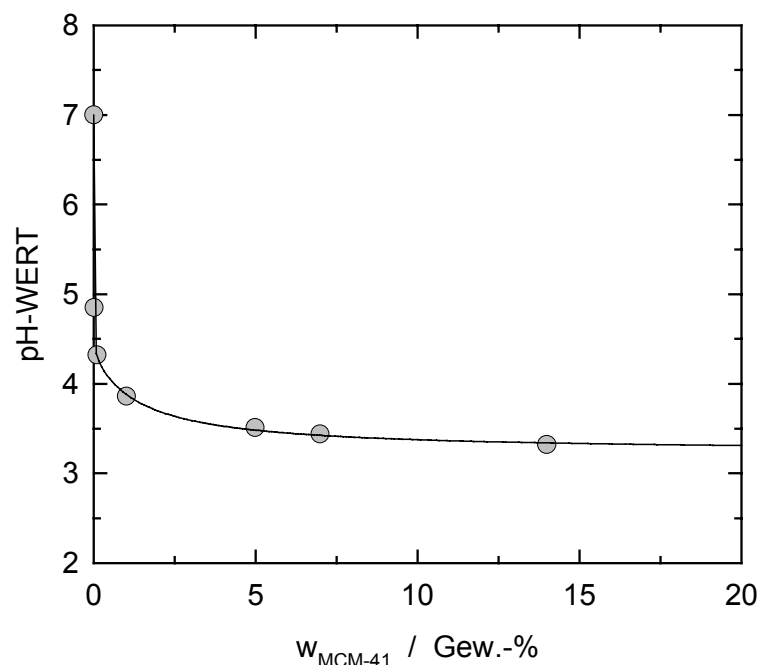


Abbildung 5.8: Bestimmung des Ladungsnullpunktes  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  für MCM-41C<sub>14</sub>.

### 5.1.5 Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Phenylalanin

Dem eigentlichen Vorgang der Adsorption von Aminosäuren an einem Feststoff sind bei Verwendung poröser Adsorbentien Stofftransportvorgänge vorgelagert, da die Aminosäure zunächst durch den am Partikel anhaftenden Flüssigkeitsfilm und durch die Poren des Adsorbens zu den Adsorptionsplätze auf der inneren Oberfläche diffundieren muß. In Abbildung 5.9 ist für das Modellsystem Phenylalanin-MCM-41 die adsorbierte

Aminosäuremenge gegen die Adsorptionsdauer aufgetragen. Da die maximale Beladung bereits nach wenigen Minuten erreicht ist, scheinen Diffusionshinderungen für das betrachtete System von untergeordneter Bedeutung zu sein. Die Abnahme der Adsorptionskapazität von MCM-41 für Phenylalanin mit der Adsorptionsdauer ist auf die bereits diskutierte Instabilität von MCM-41 im wässrigen Milieu zurückzuführen. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, wurden daher sämtliche Adsorptionsmessungen an MCM-41 nach genau 5 h abgebrochen.

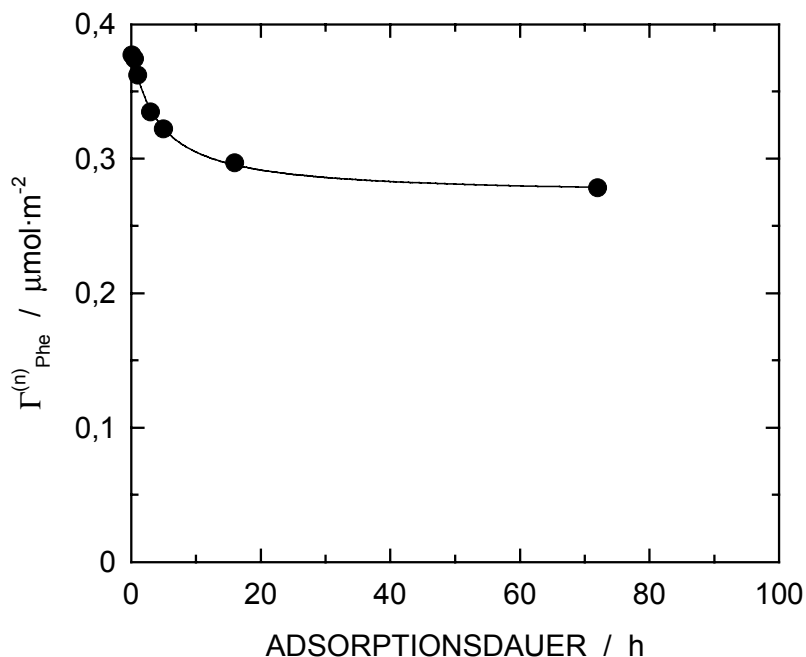


Abbildung 5.9: Kinetik der Adsorption von Phenylalanin an MCM-41C<sub>14</sub>.

### 5.1.6 IR-spektroskopische Untersuchung des Adsorbats

Für das Modellsystem Phenylalanin-MCM-41C<sub>14</sub> wurde das Adsorbat IR-spektroskopisch untersucht, um Informationen über die Aminosäure im adsorbierten Zustand zu gewinnen. Dazu wurden Spektren von MCM-41C<sub>14</sub> vor und nach 5-stündigem Rühren in Phenylalaninlösung mit einem Massenanteil  $w_{\text{Phe}} = 2$  Gew.-% (PheMCM-41C<sub>14</sub>) und anschließender Trocknung bei 200 °C mit dem Spektrum von kristallinem Phenylalanin in seiner zwitterionischen Struktur verglichen (vgl. Abbildung 5.10).

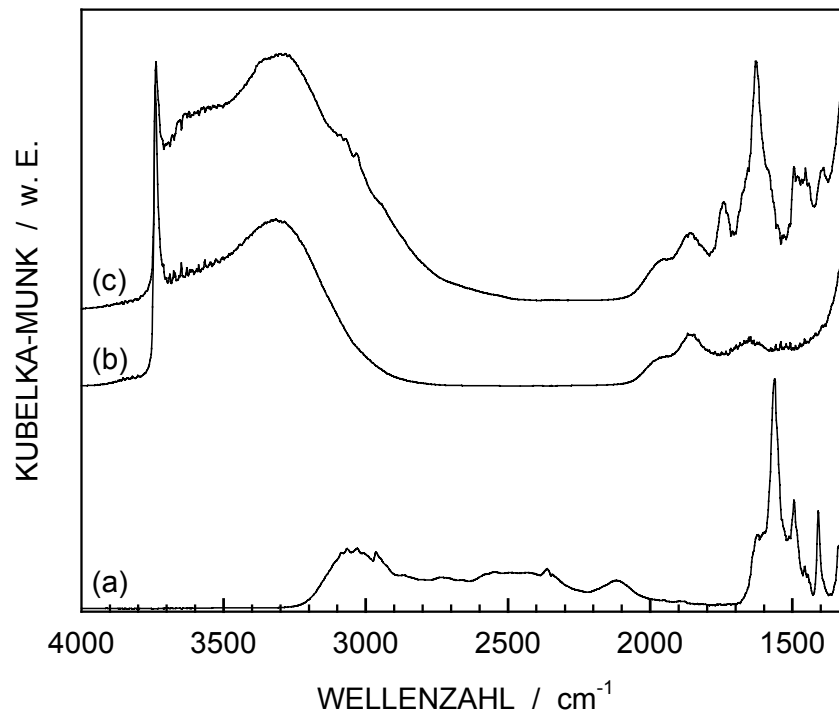


Abbildung 5.10: IR-Spektren von Phenylalanin (a), MCM-41C<sub>14</sub> (b) und an MCM-41 adsorbiertem Phenylalanin (PheMCM-41C<sub>14</sub>) (c), gemessen in diffuser Reflexion.

In dem für die Ammonium- bzw. Carboxylat-Gruppen charakteristischen Wellenzahlen-Bereich zwischen 1400 und 1800 cm<sup>-1</sup> gelingt die Zuordnung sämtlicher Schwingungsbanden für Phenylalanin (vgl. Tabelle 5.5) durch den Vergleich mit Literaturdaten [130, 131]. Im Vergleich zu seiner zwitterionischen Form besitzt Phenylalanin im adsorbierten Zustand eine zusätzliche Schwingungsbande bei 1741 cm<sup>-1</sup>, die auf das Vorliegen der kationischen Form mit undissoziierter Carboxylgruppe hinweist. Die zur Bildung des Kations nötigen Protonen entstehen in wässriger Lösung durch die Dissoziation von Silanolgruppen auf der Oberfläche von MCM-41. Sowohl die symmetrische ( $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) als auch die anti-symmetrische Streckenschwingung  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  der Carboxylat-Gruppe sind jedoch ebenfalls für das Adsorpt zu beobachten. Dies deutet darauf hin, daß Phenylalanin sowohl als Kation als auch in seiner zwitterionischen Form adsorbiert wird.

Tabelle 5.5: Lage und Zuordnung der IR-Banden von Phenylalanin und PheMCM-41C<sub>14</sub>. Streckschwingungen sind mit  $\nu$ , Deformationsschwingungen mit  $\delta$  abgekürzt. Die Indizes s, as und sc stehen für symmetrische Schwingungen, antisymmetrische Schwingungen und Scherenschwingung.

Bandenlage / $\text{cm}^{-1}$		Zuordnung
Phenylalanin	PheMCM-41C <sub>14</sub>	
-	1741	$\nu_{\text{C=O}}$ (COOH)
1624	1627	$\delta_{\text{as}}$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
1602	1598	$\nu_{\text{as}}$ (COO <sup>-</sup> )
1562	-	$\delta_{\text{as}}$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
1494	1494	$\delta_{\text{s}}$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
1456	1454	$\delta_{\text{sc}}$ (CH <sub>2</sub> )
1408	1397	$\nu_{\text{s}}$ (COO <sup>-</sup> )

Während der Adsorption stellt sich in der Lösung ein pH-Wert von 5,2 ein. Dieser liegt zwischen dem Ladungsnullpunkt von MCM-41 ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,2$ ) und dem isoelektrischen Punkt von Phenylalanin ( $\text{pI} = 5,48$ ), so daß die Oberfläche des Adsorbens leicht negativ und ein Teil der Phenylalanin-Moleküle positiv geladen ist. Der Adsorption scheinen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dissoziierten Silanolat-Gruppen von MCM-41 und protonierten Ammonium-Gruppen des Phenylalanins sowohl in seiner kationischen als auch in seiner zwitterionischen Form zugrunde zu liegen. Darauf deutet auch die Intensitätsabnahme der Bande für isolierte Silanolgruppen von MCM-41 bei  $3740 \text{ cm}^{-1}$  hin. Im Spektrum von PheMCM-41C<sub>14</sub> findet man die für die NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppe charakteristischen Schwingungen. Eine Ausnahme bildet die Bande bei  $1562 \text{ cm}^{-1}$ , die nur für kristallines Phenylalanin beobachtet wird. Nach *Tsuboi et al.* bewirkt die durch inter- bzw. intramolekulare Kraftfelder verursachte Aufhebung der C<sub>3v</sub>-Symmetrie der NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppe eine Aufspaltung der antisymmetrischen Streckschwingung für kristallines Phenylalanin in zwei Banden bei Wellenzahlen von  $1624$  und  $1562 \text{ cm}^{-1}$  [130]. Für auf einer Nickel-Oberfläche adsorbiertes Phenylalanin wurde die zweite Bande bei  $1562 \text{ cm}^{-1}$  ebenfalls nicht beobachtet [131].

### 5.1.7 Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption von Aminosäuren an MCM-41

Da die Ergebnisse der IR-Untersuchungen auf das Vorliegen ionischer Wechselwirkungen zwischen Aminosäure und Adsorbens hinweisen, wurde zur näheren Untersuchung der Wechselwirkungen der pH-Wert der Adsorptionslösung variiert. In Abbildung 5.11 ist die Adsorption einer Aminosäure mit neutraler (Phenylalanin, pI = 5,48), saurer (Glutaminsäure, pI = 3,24) bzw. basischer Seitenkette (Lysin, pI = 9,82) an MCM-41C<sub>14</sub> in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

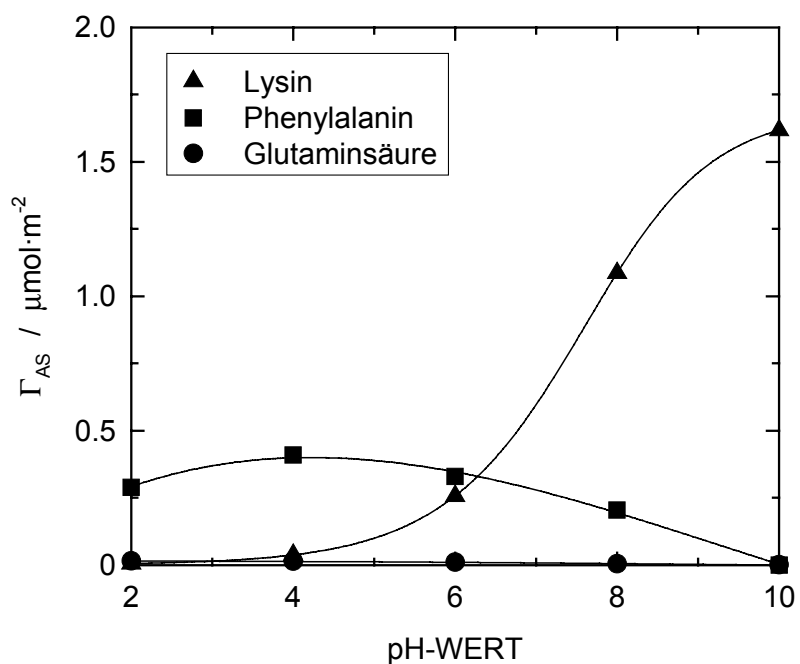


Abbildung 5.11: Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption von Lysin, Phenylalanin und Glutaminsäure an MCM-41C<sub>14</sub>. Massenanteile der Aminosäuren:  $w_{\text{Phe}} = w_{\text{Lys}} = 2,0$  Gew.-%,  $w_{\text{Glu}} = 0,5$  Gew.-%.

Im Vergleich zum Phenylalanin führt die zusätzliche Carboxyl- bzw. Aminogruppe in der Seitenkette der Glutaminsäure bzw. des Lysins zu einem komplexeren Verhalten in wäßriger Lösung (vgl. Abbildung 5.12).

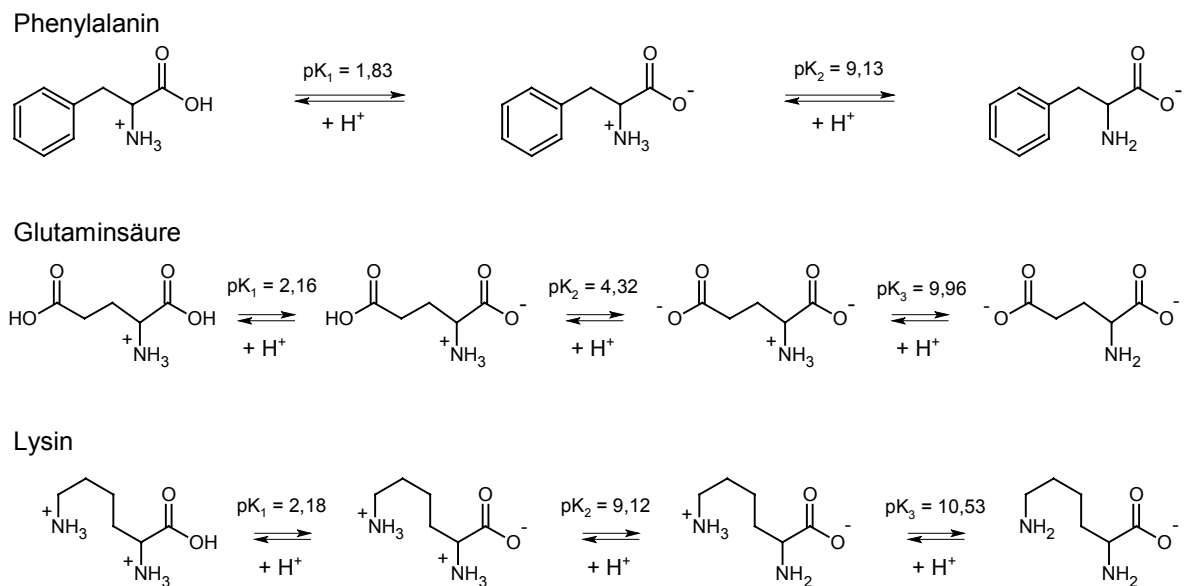


Abbildung 5.12: pH-abhängiges Dissoziationsverhalten der Aminosäuren Phenylalanin, Glutaminsäure und Lysin in wässriger Lösung.

Aus Abbildung 5.11 erkennt man, daß die Adsorption von Lysin bei  $\text{pH} \approx 4$  beginnt und mit steigendem pH-Wert zunimmt. Die begrenzte Stabilität von MCM-41 unter stark alkalischen Bedingungen verhindert eine Ausdehnung der Messungen auf pH-Werte  $> 10$ . Das beobachtete Adsorptionsverhalten kann durch die Annahme elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Aminosäure und Adsorbens erklärt werden. Für pH-Werte oberhalb des Ladungsnullpunktes ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,2$ ) weist MCM-41 eine zunehmend negative Oberflächenladung auf. Aufgrund des hohen isoelektrischen Punktes ( $\text{pI} = 9,82$ ) liegt Lysin nahezu im gesamten betrachteten pH-Bereich positiv geladen vor. Diese Kombination bietet optimale Bedingungen für ionische Wechselwirkungen. Die adsorbierte Phenylalaninmenge erreicht ein Maximum für  $\text{pH} \approx 4$ . Die negative Oberflächenladung nimmt zwar mit steigendem pH-Wert zu, für  $\text{pH} > \text{pI} = 5,48$  dominiert allerdings die anionische Form des Phenylalanins, was zu einer zunehmenden Abstoßung führt. Glutaminsäure wird über den gesamten pH-Bereich hinweg kaum adsorbiert, da deren isoelektrischer Punkt mit dem Ladungsnullpunkt von MCM-41 nahezu übereinstimmt. Nur für  $\text{pH} \approx 3$  werden sehr geringe Mengen adsorbiert.

## 5.2 Modifizierung der mesoporösen Molekularsiebe

### 5.2.1 Einfluß der Silanolgruppendichte

Um die Dichte der Silanolgruppen auf der Oberfläche von MCM-41 zu verändern, wurde MCM-41C<sub>14</sub> mit gasförmigem Tetrachlorsilan behandelt. Dabei werden Silanolgruppen nach Abbildung 5.13 silyliert. Die anschließende Hydrolyse führt dann zur Bildung neuer Silanolgruppen.

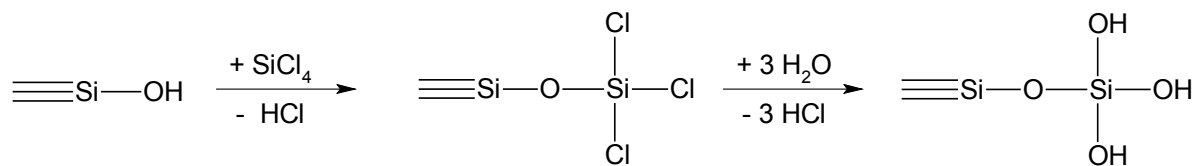


Abbildung 5.13: Reaktionsschema für die Umsetzung von Silanolgruppen mit Tetrachlorsilan und die anschließende Hydrolyse der gebildeten Si-Cl-Bindungen.

In Abbildung 5.14 sind jeweils die Silanolgruppendichten sowie die Porenwandstärken der behandelten MCM-41C<sub>14</sub>-Proben gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen. Man erkennt, daß die Behandlung in Übereinstimmung mit dem diskutierten Reaktionsschema (vgl. Abbildung 5.13) für Temperaturen oberhalb von 100 °C zu einer Erhöhung der Silanolgruppendichte  $\alpha_{\text{OH}}$  und einer, durch die Anlagerung von zusätzlichem Silicium bedingten, Zunahme der Porenwanddicke führt. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 300 auf 400 °C nimmt  $\alpha_{\text{OH}}$  nur noch unwesentlich zu.



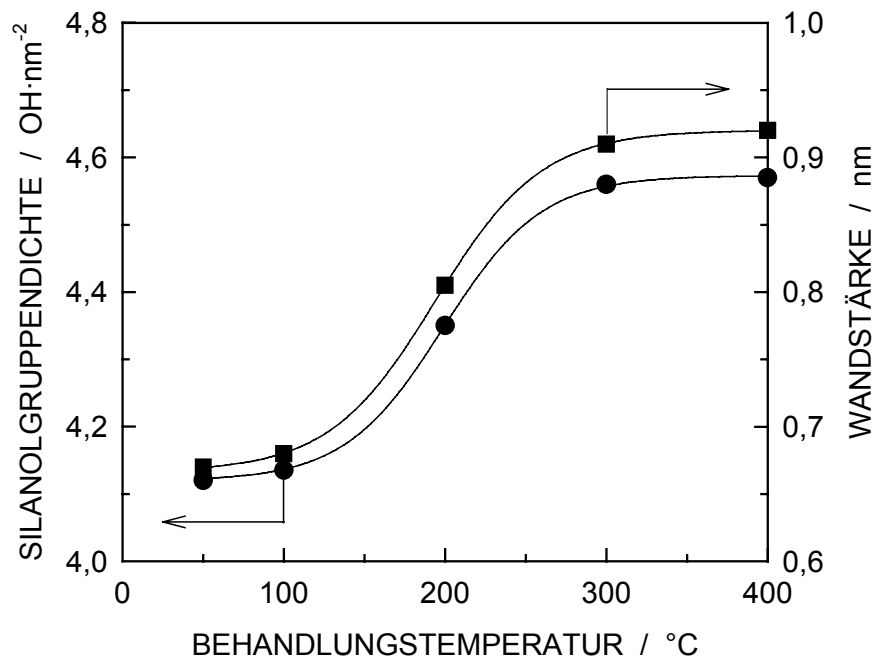


Abbildung 5.14: Einfluß der Silylierungstemperatur auf die Silanolgruppendichte und die Wandstärke von MCM-41C<sub>14</sub>.

Der Einfluß der Silanolgruppendichte auf die Adsorption von Phenylalanin wird beim Vergleich der unbehandelten mit der bei 300 °C behandelten MCM-41C<sub>14, sil</sub>-Probe (vgl. Abbildung 5.15) deutlich. Durch die Erhöhung der Silanolgruppendichte werden neue Adsorptionsplätze auf der Oberfläche von MCM-41 geschaffen. Dies führt zu einer höheren Beladung mit Phenylalanin. Um auszuschließen, daß dieser Effekt auf der Verringerung des Porendurchmessers von 3,14 auf 2,89 nm durch die Behandlung beruht, wurde die Adsorption von Phenylalanin auch an MCM-41C<sub>12</sub> untersucht. MCM-41C<sub>12</sub> wurde mit dem kürzerkettigen Templat *n*-Dodecyltrimethylammoniumbromid (C<sub>12</sub>TMABr) synthetisiert und besitzt daher nur einen Porendurchmesser von 2,86 nm (vgl. Tabelle 5.9). Das Material weist mit  $\alpha_{OH} = 4,1$  jedoch die gleiche Silanolgruppendichte wie die unbehandelte MCM-41C<sub>14</sub>-Probe auf. Aus den in Abbildung 5.15 gezeigten Adsorptionsisothermen, die bei pH = 6 aufgenommen wurden, wird deutlich, daß die Verringerung des Porendurchmessers von MCM-41 um 0,28 nm keinen signifikanten Einfluß auf die Adsorption der Aminosäure hat.

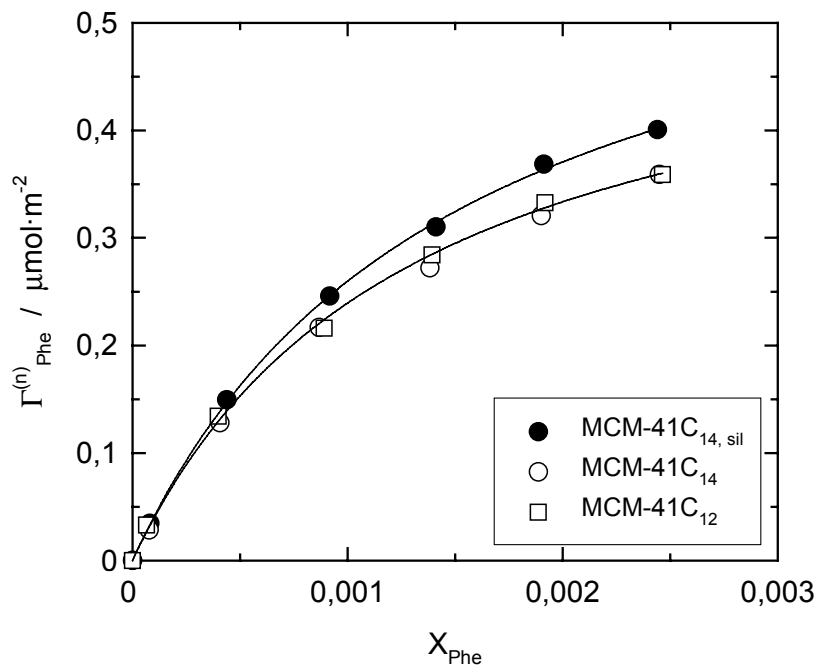


Abbildung 5.15: Phenylalanin-Adsorptionsisothermen für MCM-41C<sub>14</sub>, MCM-41C<sub>14,sil</sub> und MCM-41C<sub>12</sub> bei pH = 6.

### 5.2.2 Aluminiumhaltige mesoporöse Molekularsiebe

Die Synthese aluminiumhaltiger MCM-41-Proben erfolgte durch die Zugabe von Natriumaluminat zum Synthesegel, wobei  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse von 23 und 50 eingestellt wurden. Während der hydrothermalen Synthese wird nur ein Teil des Siliciums zu MCM-41 umgesetzt, denn die chemische Analyse der calcinierten Proben ergab  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse von 14 bzw. 29. Die Pulver-Röntgendiffraktogramme in Abbildung 5.16 lassen auf eine geordnete, hexagonale Struktur der beiden Materialien MCM-41(29)C<sub>14</sub> und MCM-41(14)C<sub>14</sub> schließen. Mit steigendem Aluminiumgehalt verbreitern sich allerdings die Signale und die Intensitäten der höher indizierten Reflexe gehen zurück. Diese Veränderungen im Beugungsverhalten werden häufig in der Literatur beschrieben und deuten darauf hin, daß der Einbau von Aluminium entweder zu strukturellen Defekten oder zur Bildung sehr kleiner Partikel führt [43, 132].

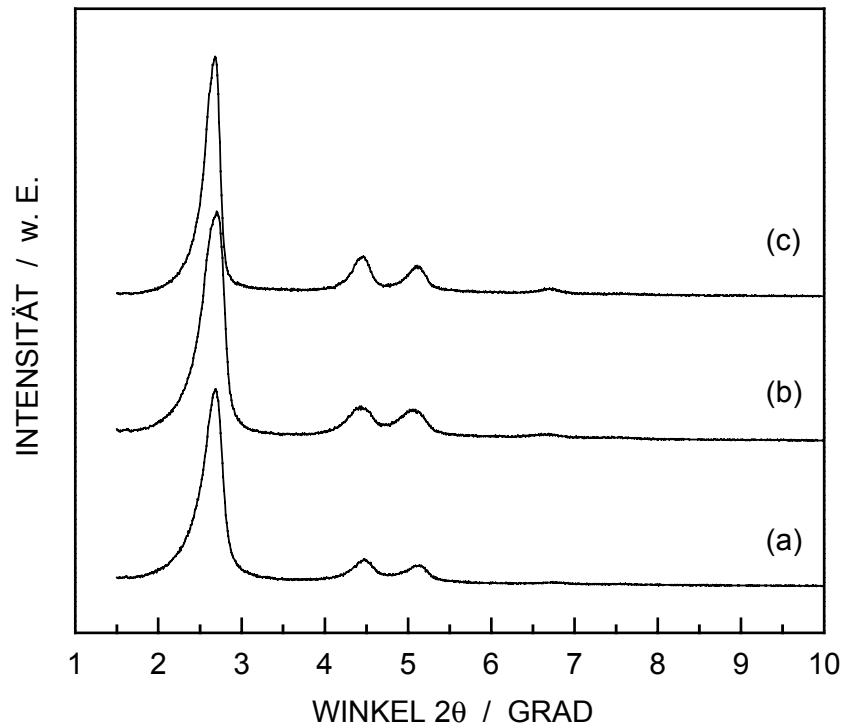


Abbildung 5.16: Pulver-Röntgendiffraktogramme der beiden aluminiumhaltigen Materialien MCM-41(14)C<sub>14</sub> (a) und MCM-41(29)C<sub>14</sub> (b) sowie des aluminiumfreien MCM-41C<sub>14</sub> (c).

Die Auswertung der Stickstoff-Adsorptionsdaten zeigt, daß sowohl die spezifische Oberfläche als auch das spezifische Porenvolumen von MCM-41 mit zunehmendem Aluminiumgehalt sinkt (vgl. Tabelle 5.6). Diese Ergebnisse deuten auf einen steigenden Anteil an amorphem, nichtporösem Alumosilicat mit sinkendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis hin. Aus der Tatsache, daß sich die Lage des  $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2}$ -Bereichs der N<sub>2</sub>-Kapillarkondensation durch den Einbau von Aluminium kaum ändert, folgt, daß der Porendurchmesser annähernd konstant bleibt. Der nach Gleichung 5-1 berechnete Porendurchmesser  $d_p$  sinkt allerdings mit steigendem Aluminiumgehalt. Das Gleichung 5-1 zugrundeliegende geometrische Modell geht von einer regelmäßigen Porengeometrie aus und versagt daher, wenn das zu charakterisierende Material amorphe, nichtporöse Anteile enthält. Für die aluminiumhaltigen Materialien wurde der Porendurchmesser daher nach Gleichung 5-2 berechnet.

Tabelle 5.6: Strukturelle Daten von Molekularsieben des Typs MCM-41(X)C<sub>14</sub> mit unterschiedlichen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen X.

Material	$a_0 / \text{nm}$	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{\text{P}} / \text{nm}$ Gleichung 5-1	$d_{\text{P}} / \text{nm}$ Gleichung 5-2	$\alpha_{\text{OH}} / \text{nm}^{-2}$
MCM-41C <sub>14</sub>	3,81	930	0,73	3,14	3,14	4,1
MCM-41(29)C <sub>14</sub>	3,80	870	0,68	3,09	3,13	4,1
MCM-41(14)C <sub>14</sub>	3,79	820	0,64	3,04	3,12	4,0

Mit sinkendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis bildet sich zunehmend eine Hysterese vom Typ H3 zwischen dem Adsorptions- und dem Desorptionsast der Isothermen im Druckbereich  $p/p_0 > 0,5$  aus (vgl. Abbildung 5.17).

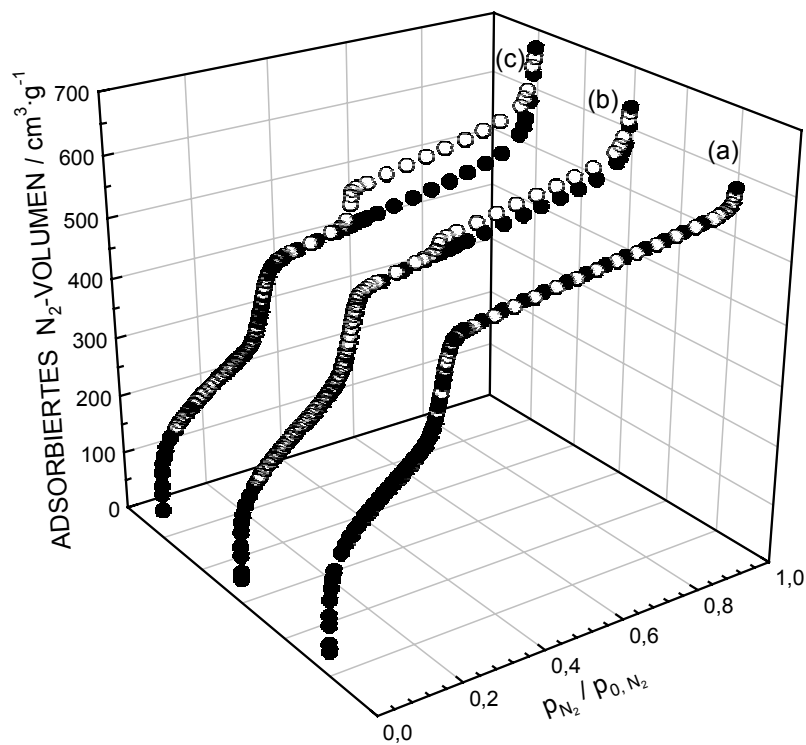


Abbildung 5.17: Stickstoffadsorptions bzw. -desorptionsisothermen von MCM-41C<sub>14</sub> mit unterschiedlichen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenerhältnissen: (a) MCM-41C<sub>14</sub>, (b) MCM-41(29)C<sub>14</sub>, MCM-41(14)C<sub>14</sub>.

Auch *Lin et al.* beobachteten diesen Hysterese-Typ beim Einbau von Aluminium in MCM-41 [133]. Mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) konnten sie Hohlräume der

Größe 5 bis 30 nm innerhalb der regelmäßigen mesoporösen Struktur sichtbar machen, über die benachbarte lineare Mesoporen miteinander verbunden sind. Da diese Hohlräume nur über Mesoporen mit einem Durchmesser von etwa 3 nm zugänglich sind, wird Stickstoff erst bei einem relativen Druck von  $p/p_0 \approx 0,5$  verzögert desorbiert. Demgegenüber führen *Sonwane et al.* das Auftauchen der Hysterese auf die relativ dichte Packung kleiner MCM-41-Partikel zurück. Aus den kleinen interpartikulären Hohlräumen erfolgt die  $N_2$ -Desorption nur verzögert bei einem relativen Druck von  $p/p_0 \approx 0,5$ .

Die  $\alpha_s$ -Darstellung der Stickstoff-Adsorption (vgl. Abbildung 5.18) belegt, daß auch die aluminiumhaltigen Materialien frei von Mikroporen sind. Die aus den  $\alpha_s$ -Plots abgeleiteten Größen der externen Oberflächen  $A_{\text{Ext}}$  übertreffen mit  $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  für MCM-41(29) $C_{14}$  bzw.  $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  für MCM-41(14) $C_{14}$  deutlich den Wert von  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  für das aluminiumfreie MCM-41 $C_{14}$ . Es läßt sich jedoch nicht feststellen, ob die Zunahme von  $A_{\text{Ext}}$  mit steigendem Aluminiumgehalt auf die Bildung der von *Lin et al.* beobachteten Hohlräume oder auf eine Verringerung der Partikelgröße zurückzuführen ist.

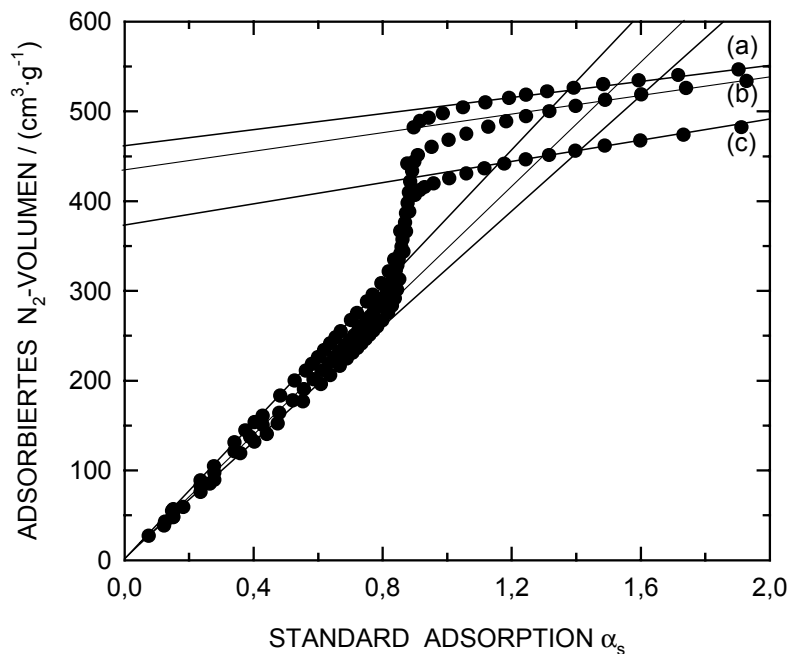


Abbildung 5.18:  $\alpha_s$ -Plots von MCM-41 $C_{14}$  mit unterschiedlichen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen: (a) MCM-41 $C_{14}$ , (b) MCM-41(29) $C_{14}$ , MCM-41(14) $C_{14}$ .

Die Koordination des eingebauten Aluminiums wurde für das aluminiumreichste Material MCM-41(14)C<sub>14</sub> genauer untersucht. Im <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 5.19) tritt tetraedrisch koordiniertes Aluminium bei einer chemischen Verschiebung von 53 ppm in Resonanz, oktaedrisch koordinierte Aluminiumspezies erzeugen ein Signal bei 0 ppm. Während das Signal bei tieferem Feld Aluminiumatomen zugeordnet werden kann, die in den Porenwänden des mesoporösen Molekularsiebs eingebaut wurden, weist das kleinere Signal bei 0 ppm darauf hin, daß dieser Einbau nicht vollständig erfolgt ist und Aluminium zum Teil auch in Form von Aluminiumoxid vorliegt.

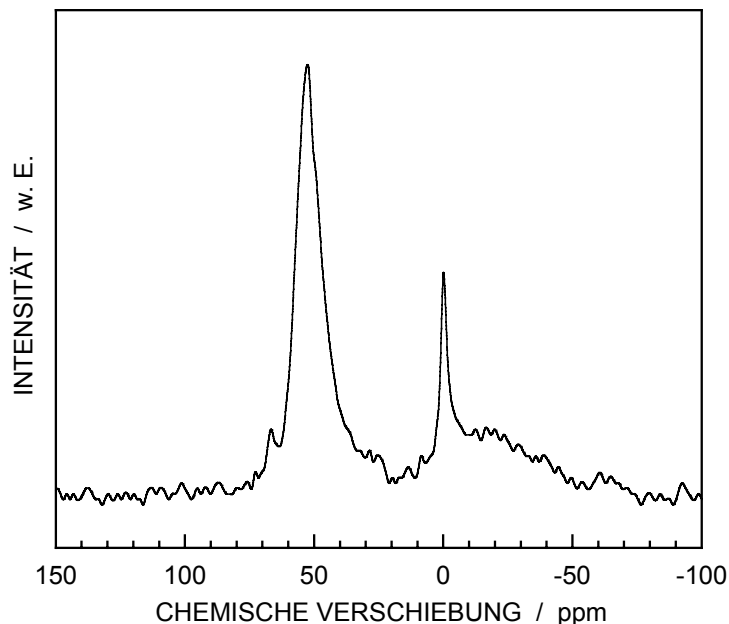


Abbildung 5.19: <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektrum von MCM-41(14)C<sub>14</sub> (Standard: [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>).

Weiterhin wurden die beiden aluminiumhaltigen Materialien einem wäßrigen Ionenaustausch mit KNO<sub>3</sub> unterzogen. Im Gegensatz zum Extra-Gerüst Aluminium sind tetraedrisch koordinierte Aluminiumatome zum Kationenaustausch fähig. Die durch chemische Analyse bestimmten n<sub>K</sub>/n<sub>Al</sub>-Verhältnisse betragen 0,82 für MCM-41(14)C<sub>14</sub> und 0,98 für MCM-41(29)C<sub>14</sub>. Diese Werte zeigen, daß ein kleiner Teil des Aluminiums nicht in die Porenwänden des mesoporösen Molekularsiebs eingebaut wurde und bestätigen damit die Ergebnisse der <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektroskopie.

Aus den durch chemische Analyse ermittelten  $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 0,07 für MCM-41(14) $\text{C}_{14}$  und 0,01 für MCM-41(29) $\text{C}_{14}$  folgt, daß die negative Gerüstladung der aluminiumhaltigen mesoporösen Molekularsiebe nach der Calcination im wesentlichen durch Protonen kompensiert werden.

Tabelle 5.7: Strukturelle Daten von Molekularsieben des Typs GMCM-41(14) $\text{C}_{14}$  mit unterschiedlichen Gegenionen G = H, Na bzw. Cs.

<b>Material</b>	<b><math>a_0</math> / nm</b>	<b><math>A_{\text{BET}}</math> / <math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math></b>	<b><math>V_{\text{P}}</math> / <math>\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}</math></b>	<b><math>d_{\text{P}}</math> / nm</b>	<b><math>\alpha_{\text{OH}}</math> / <math>\text{nm}^{-2}</math></b>
HMCM-41(14) $\text{C}_{14}$	3,74	795	0,61	3,07	4,0
NaMCM-41(14) $\text{C}_{14}$	3,74	790	0,61	3,08	4,0
CsMCM-41(14) $\text{C}_{14}$	3,74	750	0,58	3,09	4,0

Um den Einfluß des Gegenions auf die Adsorptionseigenschaften gegenüber Aminosäuren zu untersuchen, wurde MCM-41(14) $\text{C}_{14}$  einem wäßrigen Ionenaustausch in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -,  $\text{NaNO}_3$ - bzw.  $\text{CsCl}$ -Lösung unterzogen. Die strukturellen Daten der Materialien nach Ionenaustausch und anschließender Aktivierung bei 450 °C sind in Tabelle 5.7 zusammengefaßt. Die bereits diskutierte Instabilität von MCM-41 in wäßriger Suspension zeigt sich in einer Kontraktion der kristallographischen Einheitszelle um 0,05 nm im Vergleich zum Ausgangsmaterial MCM-41(14) $\text{C}_{14}$ . Die Abnahme der spezifischen Oberfläche  $A_{\text{BET}}$  und des spezifischen Porenvolumens  $V_{\text{P}}$  mit der Größe des eingetauschten Kations ist allerdings weniger auf einen Strukturverlust als vielmehr auf die steigende spezifische Masse des Materials zurückzuführen. Die Silanolgruppendifichte  $\alpha_{\text{OH}}$  ändert sich durch den Ionenaustausch nicht.

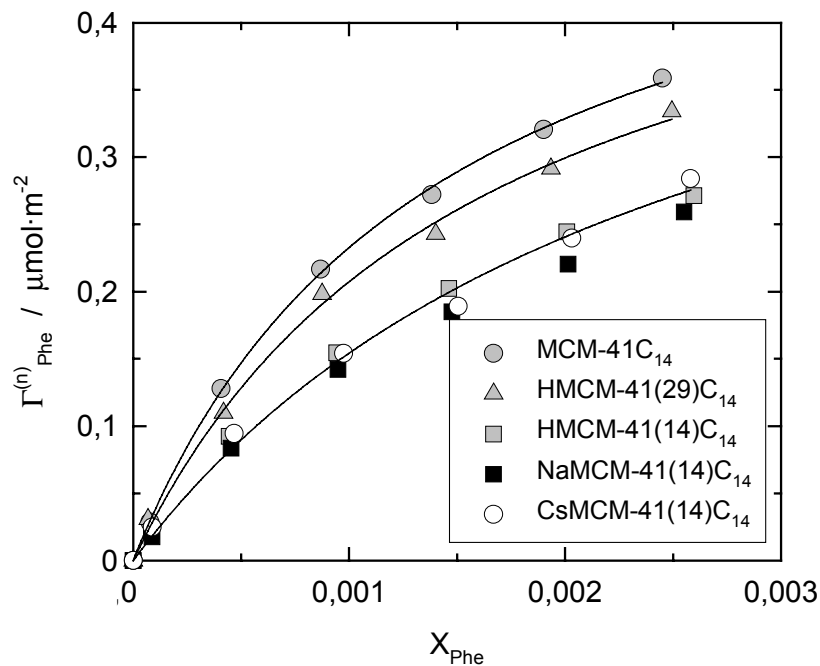


Abbildung 5.20: Einfluß des Aluminiumgehalts und des Gegenions von MCM-41 auf die Adsorption von Phenylalanin aus wäßrigen Lösungen bei pH = 6.

Der Einfluß des Aluminiumgehalts und des Gegenions auf die Adsorption von Phenylalanin aus wäßriger Lösung ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Die Aminosäure wurde jeweils bei einem festen pH-Wert von 6 aus gepufferten Lösungen adsorbiert. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt des Adsorbens verlaufen die Isothermen flacher und die spezifische adsorbierte Phenylalaninmenge nimmt ab. Obwohl durch den Einbau von Aluminium in das Molekularsieb potentielle Adsorptionsstellen für elektrostatische Wechselwirkungen mit Aminosäuremolekülen geschaffen werden, ist ein repulsiver Effekt zu beobachten. Der unvollständige Aluminiumeinbau, die Existenz von amorphen, unporösen Anteilen sowie das mögliche Vorliegen von großen Hohlräumen innerhalb der regelmäßigen mesoporösen Struktur (vgl. Diskussion weiter oben) verringern zwar die Adsorptionskapazität der mesoporösen Materialien, doch werden diese Effekte dadurch berücksichtigt, daß die Menge an adsorbiertem Phenylalanin in Abbildung 5.20 jeweils auf die Oberfläche des Adsorbens bezogen wird. Durch den Einbau von Aluminium entsteht auf der Oberfläche von MCM-41 zusätzlich zu den Silanolgruppen eine weitere Spezies stark polarer Adsorptionsstellen, wodurch sich der hydrophile Charakter des Adsorbens verstärkt. An den stark polaren Aluminiumatomen wird offenbar bevorzugt Wasser adsorbiert, was mit einer verminderten



Menge an adsorbiertem Phenylalanin einhergeht. Dies erklärt auch, warum die Art des Gegenions (H, Na bzw. Cs) praktisch keinen Einfluß auf die Phenylalaninadsorption hat.

Tabelle 5.8: Ergebnisse der Benzol- bzw. Wasseradsorptionsmessungen für die Molekularsiebe MCM-41C<sub>14</sub>, HMCM-41(29)C<sub>14</sub> und HMCM-41(X)C<sub>14</sub>.

Material	$n_{S,Benzol} /$	$n_{S,Benzol} \cdot V_p^{-1} /$	$n_{S,Wasser} /$	$n_{S,Wasser} \cdot V_p^{-1} /$	$n_{S,Benzol} \cdot (n_{S,Wasser})^{-1}$
	$mmol \cdot g^{-1}$	$mmol \cdot cm^{-3}$	$mmol \cdot g^{-1}$	$mmol \cdot cm^{-3}$	
MCM-41C <sub>14</sub>	7,08	9,7	29,8	40,8	0,238
HMCM-41(29)C <sub>14</sub>	6,30	9,7	27,0	41,6	0,233
HMCM-41(14)C <sub>14</sub>	5,86	9,6	25,8	42,3	0,227

Um das Adsorptionsverhalten der mesoporösen Materialien gegenüber unpolaren bzw. polaren Adsorptiven abzuschätzen, wurden jeweils die spezifischen Sättigungskapazitäten  $n_{S,Benzol}$  und  $n_{S,Wasser}$  für die Adsorption von Benzol und Wasser bestimmt (vgl. Tabelle 5.8). In Analogie zu den Ergebnissen der N<sub>2</sub>-Sorption sinkt auch die Sättigungskapazität für Benzol mit steigendem Aluminiumgehalt. Bezieht man die Werte für  $n_{S,Benzol}$  auf das aus der N<sub>2</sub>-Sorption berechnete Porenvolumen  $V_p$  des Molekularsiebs, so erkennt man, daß die Dichte von Benzol in den Mesoporen vom  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis des Materials unabhängig ist. Die Abnahme von  $n_{S,Benzol}$  liegt somit vielmehr in den durch den Einbau von Aluminium bedingten strukturellen Änderungen des Molekularsiebs als in veränderten Adsorptionseigenschaften begründet. Die Größe  $n_{S,Wasser} \cdot V_p^{-1}$  steigt hingegen mit dem Aluminiumgehalt an. Dieses Verhalten läßt sich mit starken Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den Aluminiumatomen erklären und führt zu einer höheren Dichte des in den Poren adsorbierten Wassers.

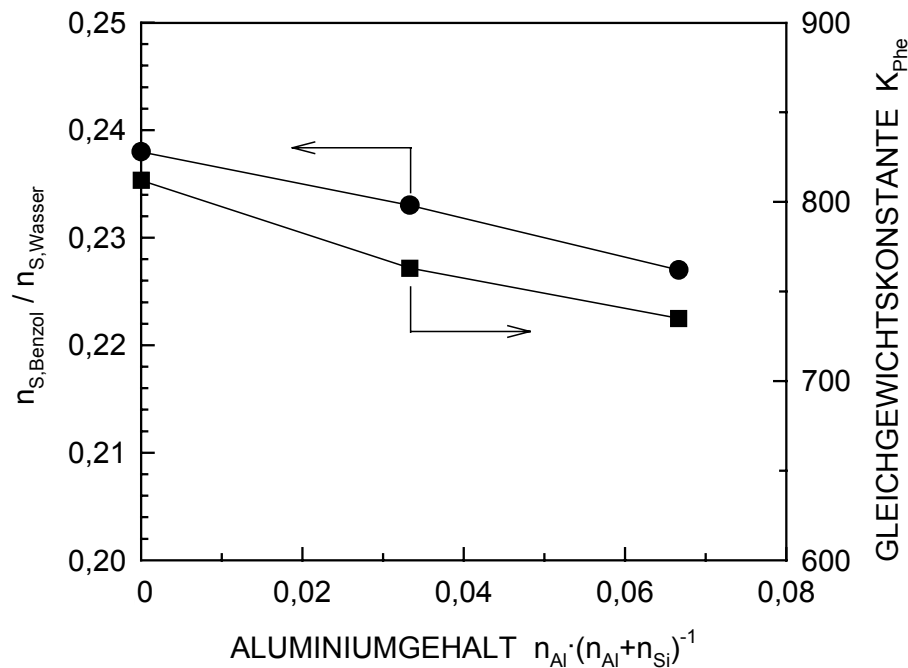


Abbildung 5.21: Einfluß des Aluminiumgehalts  $n_{Al}/(n_{Al}+n_{Si})$  der HMCM-41(X)C<sub>14</sub>-Materialien auf das Verhältnis  $n_{S,Benzol}/n_{S,Wasser}$  der Adsorptionskapazitäten von Benzol und Wasser sowie auf die Gleichgewichtskonstante  $K$  für die Adsorption von Phenylalanin.

In Abbildung 5.21 ist das Verhältnis  $n_{S,Benzol}/n_{S,Wasser}$  gegen den Aluminiumgehalt  $n_{Al}/(n_{Al}+n_{Si})$  der Molekularsieve HMCM-41(X)C<sub>14</sub> mit unterschiedlichen  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen  $X$  aufgetragen. Weiterhin ist die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_{Phe}$  für die Adsorption von Phenylalanin in Abbildung 5.21 dargestellt.  $K_{Phe}$  wurde aus den in Abbildung 5.20 gezeigten Adsorptionsisothermen nach Gleichung 3-11 (vgl. Abschnitt 3.6.3.2) bestimmt. Obwohl  $n_{S,Benzol}/n_{S,Wasser}$  nur das Verhältnis der Sättigungsbeladungen von Benzol und Wasser darstellt und nicht in konkurrierender Adsorption der beiden Adsorptive gemessen wurde, erkennt man mit steigendem Aluminiumgehalt eine zunehmende Präferenz für das polarere Adsorptiv Wasser. *Gläser et al.* nahmen Durchbruchkurven für die Adsorption eines Toluol/Wasser-Gemischs aus der Gasphase an MCM-41 auf und bestimmten aus dem Verhältnis der Beladungen  $X$  den Hydrophobizitätsindex  $HI = X_{Toluol}/X_{Wasser}$ . Mit steigendem Aluminiumgehalt der mesoporösen Molekularsieve verzeichneten die Autoren eine Abnahme von  $HI$ , die im wesentlichen auf einen Anstieg von  $X_{Wasser}$  zurückzuführen war.

Der Grund für die Abnahme der Adsorptionskonstanten  $K_{\text{phe}}$  mit sinkendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis scheint somit in der bevorzugten Adsorption von Wasser zu liegen.

### 5.3 Adsorption unterschiedlicher Aminosäuren an MCM-41

In den vorangegangenen Abschnitten wurde deutlich, daß für die Adsorption von Aminosäuren im wesentlichen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der positiv geladenen Ammoniumgruppe der Aminosäure und den dissoziierten Silanolgruppen auf der Oberfläche von MCM-41 verantwortlich sind. Im folgenden soll ein möglicher Einfluß der Aminosäure-Seitenkette R auf die Adsorption untersucht werden.

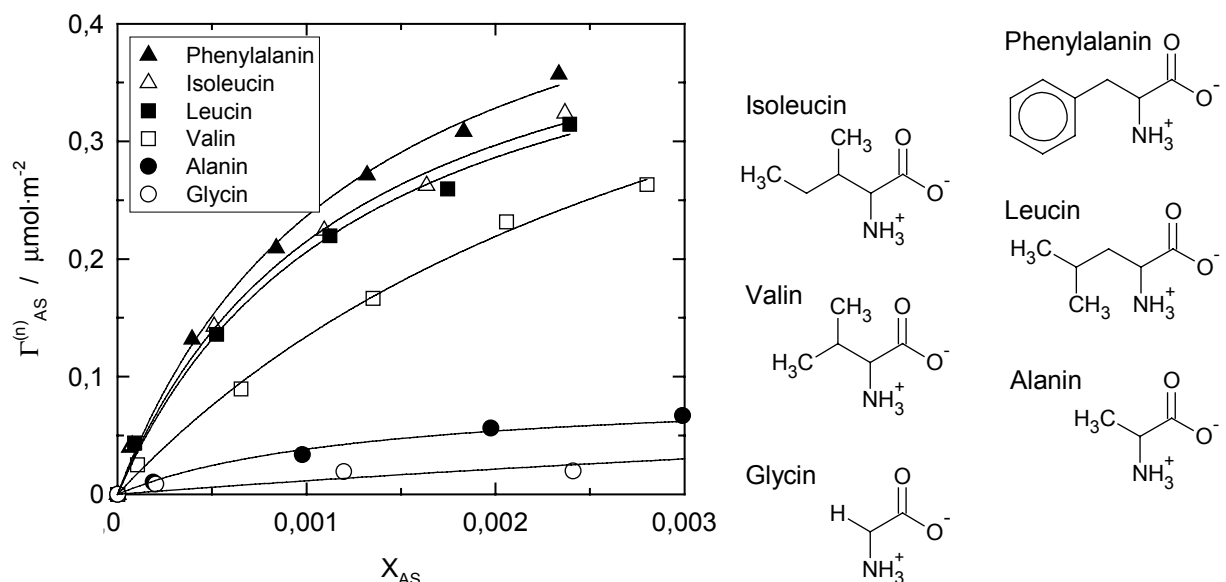


Abbildung 5.22: Adsorptionsisothermen von Aminosäuren mit unpolaren Seitenketten an MCM-41C<sub>14</sub>, gemessen bei pH = 6.

Abbildung 5.22 zeigt die bei pH = 6 aufgenommenen Adsorptionsisothermen von sechs Aminosäuren mit unpolaren Seitenketten an MCM-41C<sub>14</sub>. Mit zunehmender Größe der Seitengruppe R nimmt die adsorbierte Aminosäuremenge von Glycin bis hin zu Phenylalanin deutlich zu. Daraus läßt sich schließen, daß zusätzlich zu den bereits diskutierten elektrostatischen Kräften auch hydrophobe Wechselwirkungen zur Adsorption beitragen. Letztere erwachsen entweder aus einer Anziehung zwischen den hydrophoben Seitenketten und den Siloxanbrücken auf der Oberfläche von MCM-41 oder aus Adsorpt-Adsorpt-

Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten von einander benachbarten adsorbierten Aminosäuremolekülen. In Abschnitt 5.2.1 konnte gezeigt werden, daß die Adsorptionskapazität für Phenylalanin mit der Silanolgruppendichte von MCM-41 ansteigt. Durch die Bildung von Silanolgruppen sinkt jedoch der relative Anteil an Siloxangruppen. Dies weist darauf hin, daß Siloxanbrücken an der Adsorption von Aminosäuren offenbar nicht beteiligt sind, sondern vielmehr hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten von einander benachbarten adsorbierten Aminosäuremolekülen zur Adsorption beitragen. Für die Adsorption von Phenylalanin an einem kationischen organischen Ionenaustauscher konnten *Kotova et al.* zusätzlich zum Ionenaustausch auch das Auftreten von hydrophoben Wechselwirkungen verantwortlich machen [134]. Für deren Ursache wird von den Autoren ebenfalls die Anziehung der Phenylreste von einander benachbarten adsorbierten Aminosäuremolekülen diskutiert.

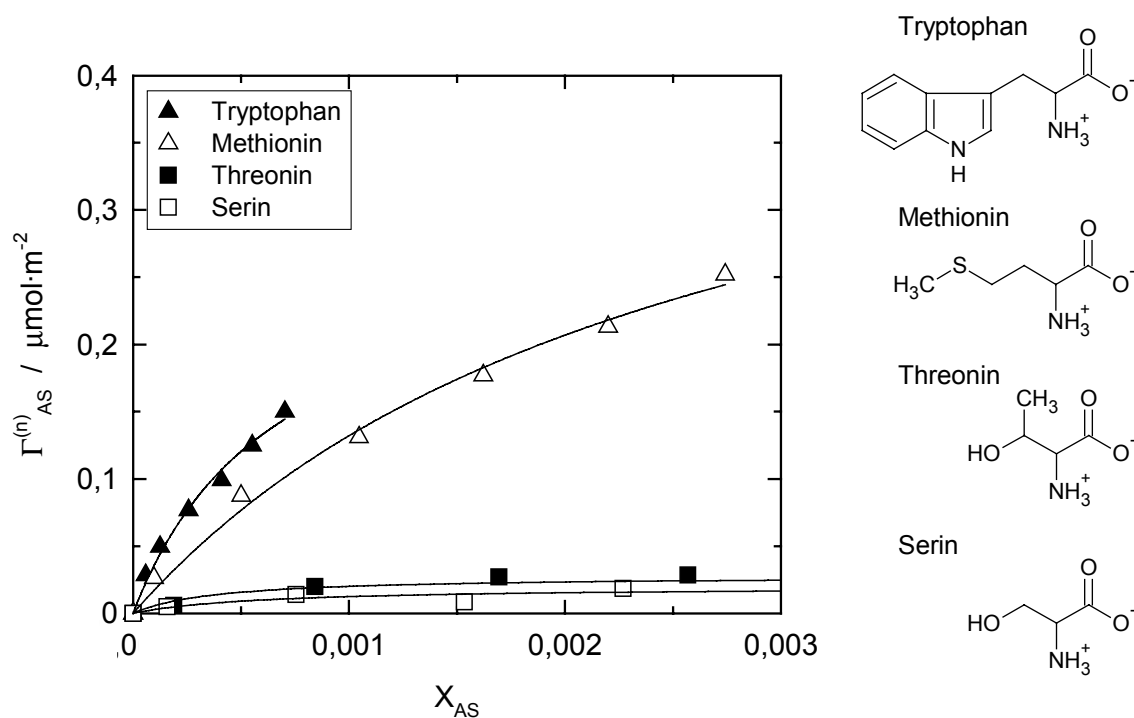


Abbildung 5.23: Adsorptionsisothermen von Aminosäuren mit neutralen heteroatomhaltigen Seitenketten an MCM-41C<sub>14</sub> bei pH = 6.

Ein zu Abbildung 5.23 ähnliches Verhalten zeigt MCM-41C<sub>14</sub> für der Adsorption von Aminosäuren mit neutralen heteroatomhaltigen Seitenketten bei pH = 6 (vgl. Abbildung 5.23). Die adsorbierte Aminosäuremenge steigt wiederum mit zunehmender Größe der Seitengruppe an, wobei die polare OH-Gruppe von Serin bzw. Threonin einen repulsiven Charakter zeigt.

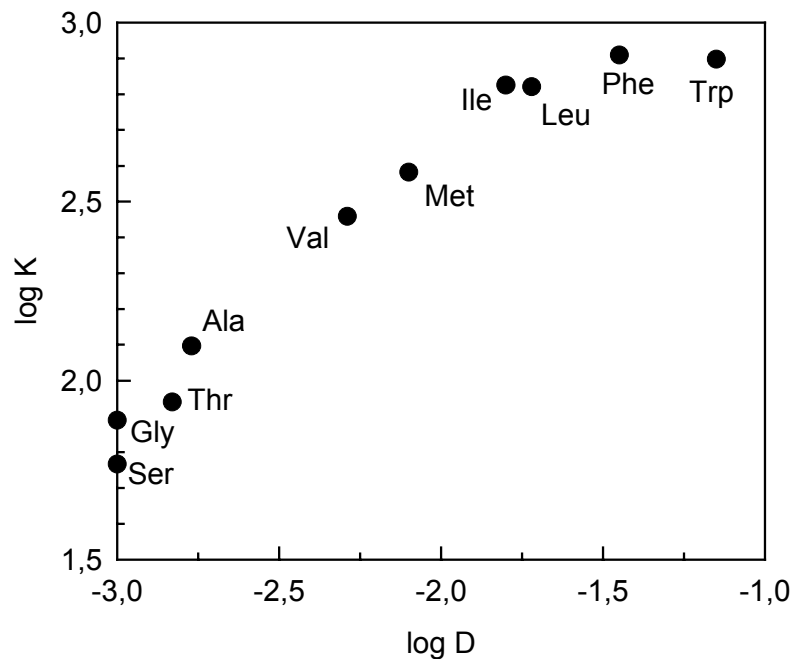


Abbildung 5.24: Zusammenhang zwischen den Gleichgewichtskonstanten  $K$  und den entsprechenden Verteilungskoeffizienten  $D$  für die Adsorption von Aminosäuren mit neutralen Seitengruppen an MCM-41C<sub>14</sub> bei pH = 6.

In Abbildung 5.24 sind in doppelt-logarithmischer Darstellung die Gleichgewichtskonstanten  $K$  für die Adsorption der untersuchten Aminosäuren gegen deren Verteilungskoeffizienten  $D$  [135] aufgetragen. Hierbei beschreibt  $D$  das Verteilungsgleichgewicht der Aminosäure in einem Gemisch aus Octan-1-ol und Wasser und ist somit ein Maß für deren Hydrophobizität. Der über weite Bereiche nahezu lineare Anstieg von  $\log K$  mit  $\log D$  verdeutlicht, daß die Wechselwirkungskräfte zum Adsorbens mit steigender Hydrophobizität der Aminosäuren zunehmen. *Basiuk et al.* [19] bestimmten Gleichgewichtskonstanten  $K$  für die Adsorption von Aminosäuren an Kieselgel auf Grundlage der Retentionszeiten in einem chromatographischen System (Perturbationsmethode, vgl. Abschnitt 3.6.2.4). Die Autoren fanden in prinzipieller Übereinstimmung mit den in Abbildung 5.24 dargestellten Ergebnissen für Aminosäuren mit unpolaren Seitengruppen einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen  $\ln K$  und der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Seitenkette.

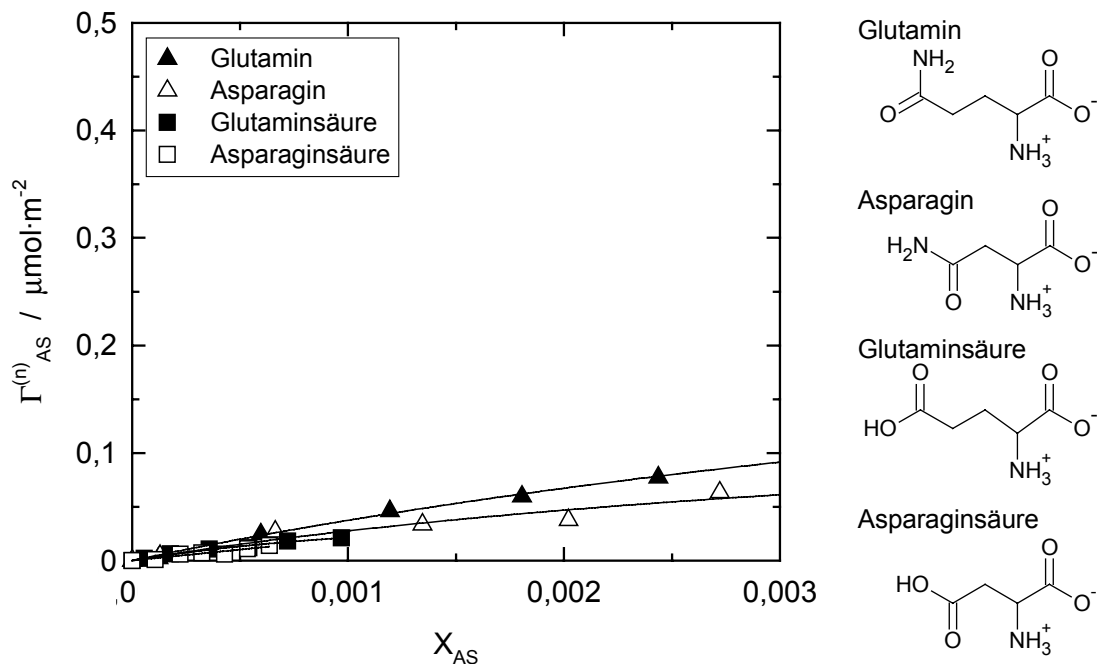


Abbildung 5.25: Adsorptionsisothermen von Aminosäuren mit sauren Seitenketten an MCM-41C<sub>14</sub>.

In Abbildung 5.25 sind die Adsorptionsisothermen der beiden sauren Aminosäuren Glutaminsäure und Asparaginsäure, sowie deren Amiden Glutamin und Asparagin abgebildet. Wie bereits beschrieben, zeigen Aminosäuren mit sauren Seitengruppen nur eine sehr geringe Affinität zur Oberfläche von MCM-41 (vgl. Abbildung 5.11). Bei näherer Betrachtung erkennt man, daß  $\Gamma_{AS}^{(n)}$  mit der Länge der Seitenkette von Asparaginsäure zu Glutaminsäure hin leicht zunimmt. Der gleiche Trend läßt sich auch für die Amide beobachten, was wiederum auf den Beitrag hydrophober Wechselwirkungen zur Adsorption hinweist.

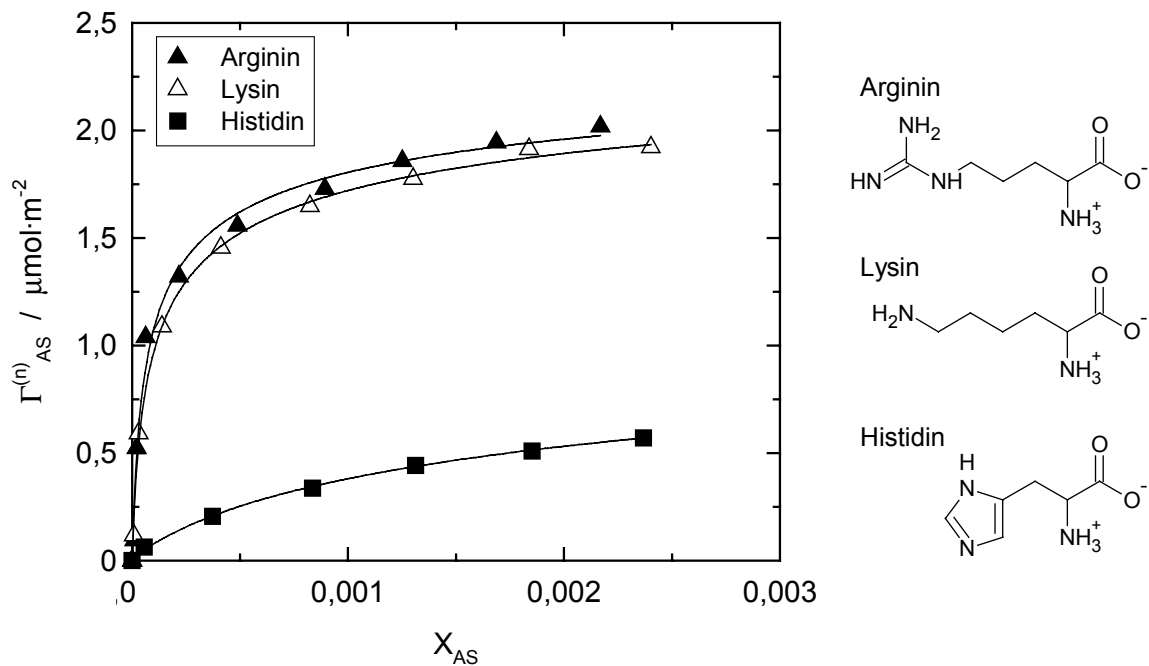


Abbildung 5.26: Adsorptionsisothermen von Aminosäuren mit basischen Seitenketten an MCM-41C<sub>14</sub>.

Von allen untersuchten Aminosäuren zeigen diejenigen mit basischen Seitenketten die höchsten Adsorptionskapazitäten (vgl. Abbildung 5.26). So wurde beispielsweise für Arginin eine maximale Beladung von mehr als  $300 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  an MCM-41C<sub>14</sub> gemessen. Da die in Abbildung 5.26 gezeigten Adsorptionsisothermen aus ungepufferten Lösungen gemessen wurden, steigt der pH-Wert aufgrund der basischen Reaktion der Aminosäuren an. Aus Abbildung 5.11 wurde bereits deutlich, daß die Adsorptionskapazitäten von MCM-41 für basische Aminosäuren mit dem pH-Wert ansteigen.  $\Gamma_{\text{AS}}^{(n)}$  nimmt daher mit dem isoelektrischen Punkt pI der Aminosäuren in der Folge Arginin (pI = 10,76) > Lysin (pI = 9,82) > Histidin (pI = 7,59) zu. Für die Adsorption von Aminosäuren an amorphem Kieselgel fanden *Basiuk et al.* einen Anstieg der Adsorptionskonstanten K mit dem isoelektrischen Punkt der Aminosäuren [18]. Die Tatsache, daß sowohl elektrostatische als auch hydrophobe Wechselwirkungen zur Adsorption von Aminosäuren an MCM-41 und auch an Kieselgel beitragen, weist auf einen gemeinsamen Adsorptionsmechanismus hin. Dies läßt sich durch die Ähnlichkeit zwischen MCM-41 und unporösem Kieselgel hinsichtlich der lokalen Oberflächeneigenschaften erklären.

#### 5.4 Bedeutung der mesoporösen Struktur für die Adsorption von Aminosäuren

Die Adsorption von Aminosäuren an MCM-41 erfolgt über elektrostatische Anziehungskräfte zwischen der positiv geladenen Ammoniumgruppe der Aminosäure und negativ geladenen Silanolat-Gruppen auf der Oberfläche des Adsorbens. Da Silanolat-Gruppen durch die Dissoziation von Silanolgruppen entstehen, steigt deren Oberflächendichte mit dem pH-Wert der Adsorptionslösung an. Weiterhin tragen auch hydrophobe Wechselwirkungen zur Adsorption bei. Diese beruhen offenbar auf Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten von miteinander benachbarten adsorbierten Aminosäuremolekülen. Der Vergleich mit amorphem Kieselgel weist auf einen gemeinsamen Adsorptionsmechanismus von Aminosäuren an beiden Adsorbentien hin. Während für die Adsorption aller hier untersuchten Aminosäuren an MCM-41 positiv ist, fanden *Basiuk et al.* im Fall von amorphem Kieselgel allerdings Adsorptionskonstanten  $K < 1$  für die überwiegende Mehrheit der untersuchten Aminosäuren [17, 18]. Für  $K < 1$  ist die Aminosäurekonzentration im Adsorbat niedriger als in der Adsorptionslösung und  $\Gamma_{AS}^{(n)}$  daher negativ. Die Ursache für die trotz mutmaßlich gemeinsamem Adsorptionsmechanismus wesentlich höhere Adsorptionskapazität von MCM-41 für Aminosäuren im Vergleich zu amorphem Kieselgel scheint in der einzigartigen mesoporösen Struktur von MCM-41 zu liegen: Durch die Krümmung der Wände der Mesoporen verringert sich wahrscheinlich der Abstand zwischen den Seitenketten adsorbierter Aminosäuremoleküle (vgl. Abbildung 5.27). Dadurch werden attraktive van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten gefördert. Die Geometrie sphärischer Kieselgel-Partikel wird diese Anziehungskräfte hingegen behindern (vgl. Abbildung 5.27).

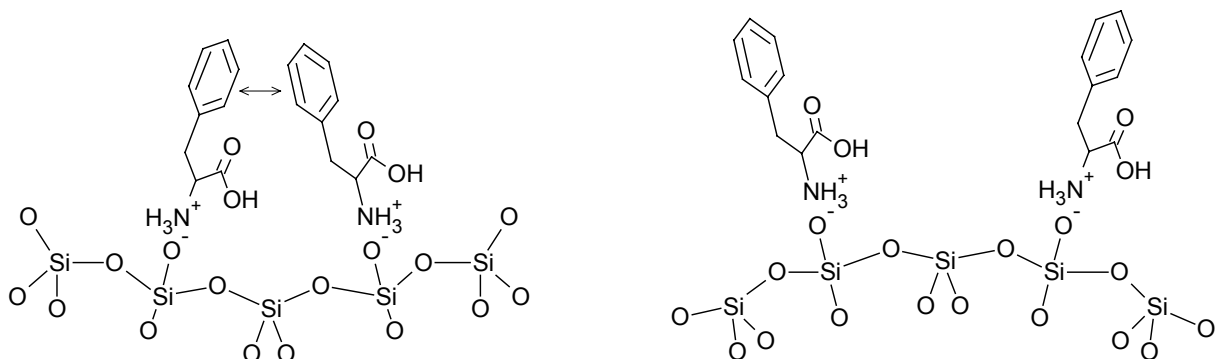


Abbildung 5.27: Modell der Adsorption von Phenylalanin in der Pore von MCM-41 (links) bzw. auf sphärischen Kieselgel-Partikeln (rechts).



Um den Einfluß der Porenkrümmung zu untersuchen, wurden zunächst durch den Einsatz unterschiedlicher Template Molekularsiebe des Typs MCM-41 mit unterschiedlichen Porendurchmessern synthetisiert. Durch die Veränderung der Alkylkettenlänge  $n$  des verwendeten  $n$ -Alkytrimethylammoniumbromids ( $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ ) wurden die mesoporösen Molekularsiebe MCM-41C $_n$ , mit  $n = 12, 14$  bzw.  $16$  hergestellt, deren Pulver-Röntgendiffraktogramme in Abbildung 5.28 dargestellt sind. Die Diffraktogramme weisen jeweils das typische Beugungsmuster einer geordneten, hexagonalen Struktur auf. Die mit steigender Templatkettenlänge  $n$  einhergehende Verschiebung der Signale hin zu kleineren  $2\theta$ -Werten zeigt die Vergrößerung der kristallographischen Einheitszelle an (siehe auch  $a_0$ -Werte in Tabelle 5.9).

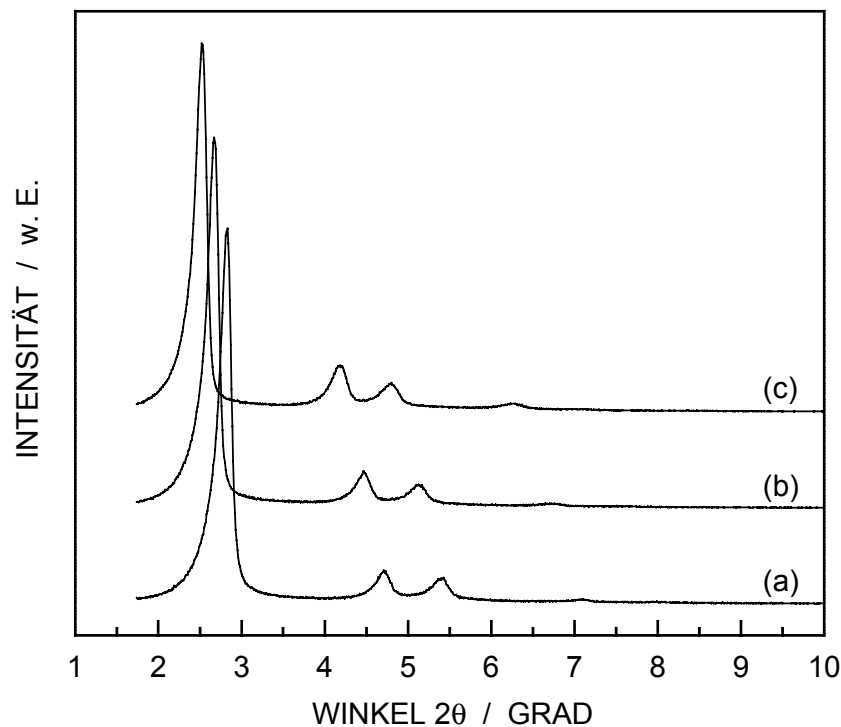


Abbildung 5.28: Pulver-Röntgendiffraktogramme der mit unterschiedlichen Templaten synthetisierten mesoporösen Molekularsiebe MCM-41C<sub>12</sub> (a), MCM-41C<sub>14</sub> (b) und MCM-41C<sub>16</sub> (c).

Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen verdeutlichen, daß eine Verlängerung der Templatkettenlänge um zwei CH<sub>2</sub>-Einheiten eine Zunahme des Porendurchmessers um

0,28 nm bewirkt, wohingegen die Silanolgruppendichte  $\alpha_{\text{OH}}$  unbeeinflusst bleibt (vgl. Tabelle 5.9).

Tabelle 5.9: Strukturelle Daten der Molekularsiebe des Typs MCM-41C<sub>n</sub> (n = Kettenlänge des eingesetzten Templats C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr).

Material	a <sub>0</sub> / nm	A <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	V <sub>P</sub> / cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	d <sub>P</sub> / nm	W / nm	α <sub>OH</sub> / nm <sup>-2</sup>
MCM-41C <sub>12</sub>	3,58	865	0,62	2,86	0,90	4,1
MCM-41C <sub>14</sub>	3,81	930	0,73	3,14	0,86	4,1
MCM-41C <sub>16</sub>	4,04	980	0,84	3,42	0,83	4,1

Wie aus Abbildung 5.29 hervorgeht, hat die Veränderung des Porendurchmessers im Bereich von 2,86 bis 3,42 nm jedoch keinen Einfluß auf die Adsorption von Phenylalanin.

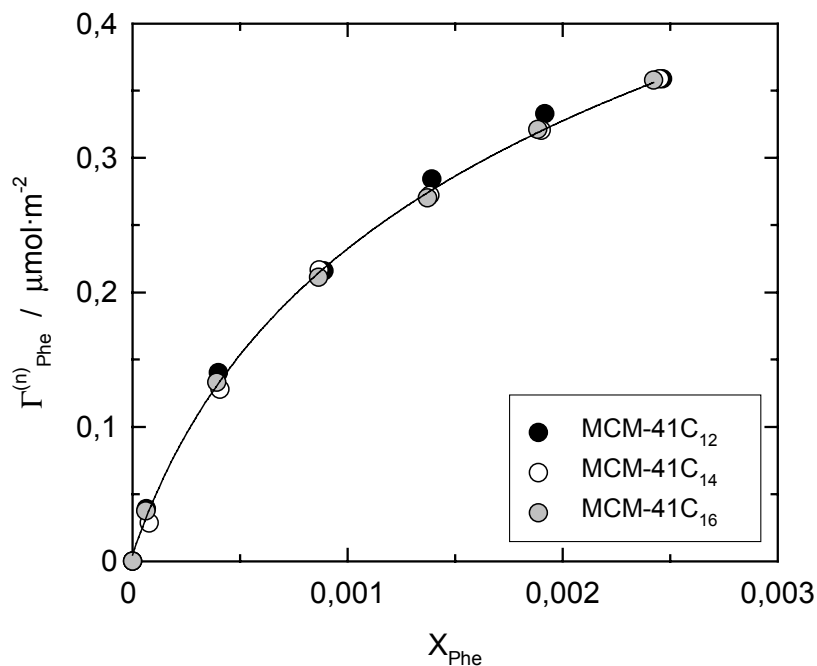


Abbildung 5.29: Einfluß des Porendurchmessers von MCM-41 auf die Adsorption von Phenylalanin aus wäßrigen Lösungen bei pH = 6.

Eine weiterreichende Möglichkeit zur Vergrößerung des Porendurchmessers von MCM-41 stellt der Zusatz sogenannter Cosolventien zum Synthesegel dar. Als Cosolventien fungieren meist hydrophobe organische Moleküle, die in die ebenfalls hydrophobe Umgebung im Innern

der Tensidmicellen einlagert werden. Diese Einlagerung hat eine Vergrößerung des Micellendurchmessers zur Folge, so daß die gebildeten mesoporösen Materialien größere Porendurchmesser besitzen. Unter Verwendung von 1,3,5-Trimethylbenzol gelang beispielsweise die Herstellung von Molekularsieben des Typs MCM-41 mit Porengrößen bis ca. 6,5 nm [40]. Die Verwendung von Cosolventien führt allerdings meist zu Materialien von fehlgeordneter hexagonaler Struktur mit einer breiten Porenradienverteilung.

Verwendet man Triblock-Copolymere als Template, so lassen sich unter sauren Bedingungen ebenfalls geordnete mesoporöse Molekularsieve mit hexagonaler Struktur synthetisieren [51]. Diese sog. SBA-15-Materialien besitzen die gleiche Struktur wie Molekularsieve vom Typ MCM-41, sie lassen sich allerdings in einem weiteren Porengrößenbereich von ca. 5 nm bis 30 nm herstellen. Wie in der Literatur später gezeigt werden konnte, waren die Mesoporen der anfänglich bei niedrigen Temperaturen synthetisierten SBA-15-Materialien durch mikroporöse Kanäle miteinander verbunden [98, 136]. Führt man die Synthese hingegen oberhalb von 130 °C durch, so ist das resultierende Material frei von Mikroporen [98].

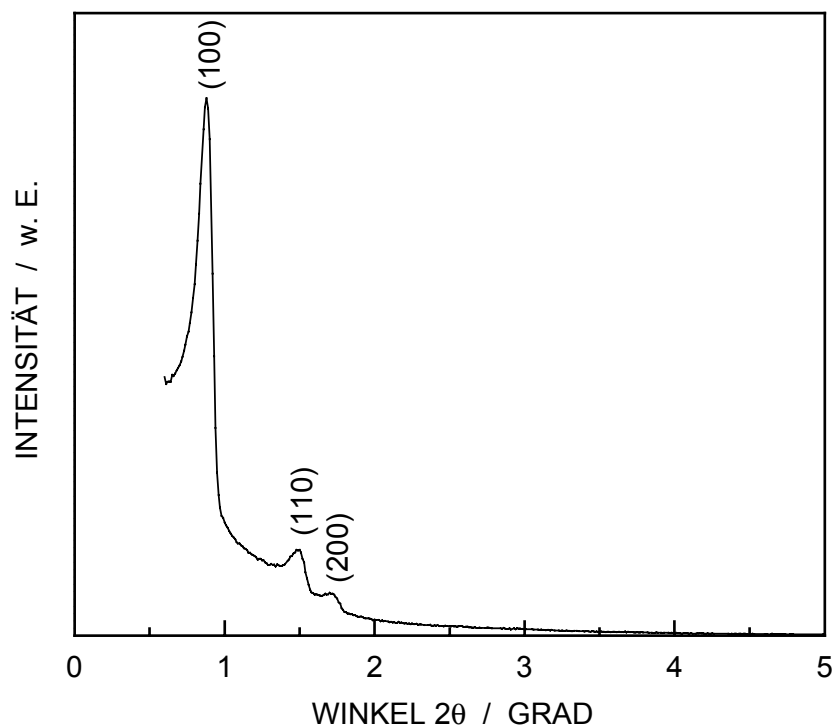


Abbildung 5.30: Pulver-Röntgendiffraktogramm von SBA-15.

Abbildung 5.1 zeigt das Pulver-Röntgendiffraktogramm eines Molekularsiefs des Typs SBA-15, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei einer Temperatur von 150 °C

synthetisiert wurde. Aus dem recht niedrigen  $2\theta$ -Wert des 100-Beugungsreflexes läßt sich der Abstand  $a_0$  zwischen den Mittelpunkten zweier benachbarter Mesoporen zu 11,03 nm berechnen.

In der  $\alpha_s$ -Darstellung der  $N_2$ -Adsorption an SBA-15 (vgl. Abbildung 5.31) läßt sich, wie bereits für MCM-41 diskutiert wurde, anhand der vom Ursprung ausgehenden Linearität der Werte im niedrigen Druckbereich zeigen, daß das Material frei von Mikroporen ist.

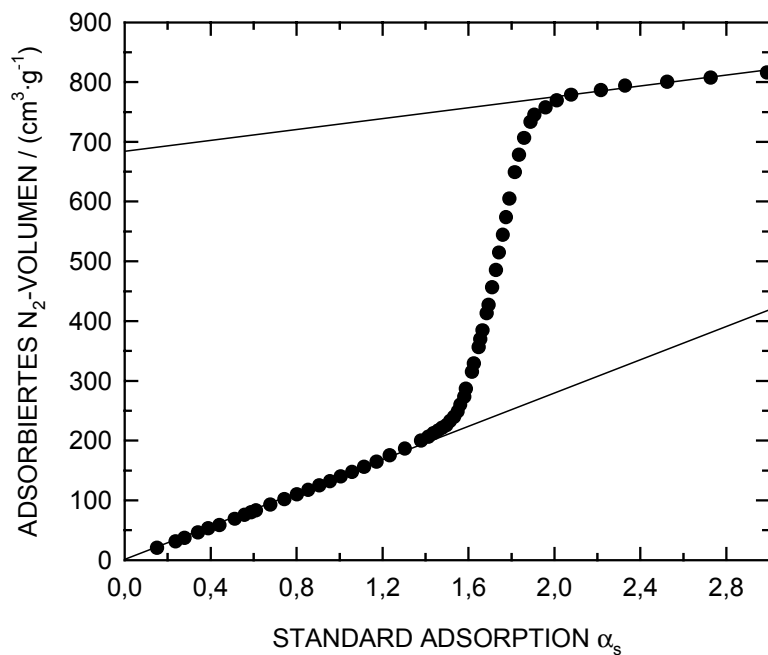


Abbildung 5.31:  $\alpha_s$ -Darstellung der  $N_2$ -Adsorption an SBA-15.

Weitere Charakterisierungsdaten für dieses mesoporöse Molekularsieb sind zusammen mit Vergleichswerten für MCM-41C<sub>14</sub> und amorphes Kieselgel in Tabelle 5.10 zusammengefaßt.

Tabelle 5.10: Strukturelle Daten des mesoporösen Molekularsiebs vom Typ SBA-15 sowie Vergleichswerte für MCM-41C<sub>14</sub> und amorphes Kieselgel.

<b>Material</b>	<b>a<sub>0</sub> / nm</b>	<b>A<sub>BET</sub> / m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup></b>	<b>V<sub>P</sub> / cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup></b>	<b>d<sub>P</sub> / nm</b>	<b>W / nm</b>	<b>α<sub>OH</sub> / nm<sup>-2</sup></b>
MCM-41C <sub>14</sub>	3,81	930	0,73	3,14	0,67	4,1
SBA-15	11,03	475	1,17	9,83	1,2	4,9
Amorphes Kieselgel	-	320	-	-	-	6,2

Das hergestellte Molekularsieb vom Typ SBA-15 weist mit 9,83 nm einen deutlich größeren Porendurchmesser als die Materialien vom Typ MCM-41 auf. SBA-15 besitzt daher im Vergleich zu MCM-41 eine niedrigere spezifische Oberfläche und ein größeres spezifisches Porenvolumen. Mit 4,9 nm<sup>-2</sup> liegt die Silanolgruppendichte von SBA-15 zwischen den α<sub>OH</sub>-Werten für MCM-41 und für amorphes Kieselgel. Auch *Kumar et al.* fanden einen Anstieg der Silanolgruppendichte in der Reihe MCM-41 < MCM-41-analoge Materialien < amorphes Kieselgel [80]. Durch die Synthese und Charakterisierung von Molekularsieben des Typs MCM-48 mit deutlich unterschiedlichen Porenradien gelang auch *Widenmeyer et al.* der Nachweis, daß die Silanolgruppendichte mit dem Porenradius mesoporöser Materialien ansteigt [137]. Abbildung 5.32 zeigt den Vergleich der Adsorption von Phenylalanin aus wäßrigen Lösungen an MCM-41C<sub>14</sub>, SBA-15 sowie an amorphem Kieselgel. In Abschnitt 5.2.1 konnte für MCM-41 gezeigt werden, daß die Erhöhung der Silanolgruppendichte zu einer gesteigerten Adsorptionskapazität für Phenylalanin führt. Dennoch zeigt sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Basiuk et al.*, daß amorphes Kieselgel trotz seiner hohen Silanolgruppendichte von 6,2 nm<sup>-2</sup> nur geringe Mengen der Aminosäure aufnimmt. Auch SBA-15 weist, im Vergleich zu MCM-41, trotz höherem α<sub>OH</sub>-Wert eine geringere Beladung für Phenylalanin auf. Dieser Vergleich zeigt, daß die Adsorption von Phenylalanin an silicatischen Materialien durch Mesoporen mit sinkendem Porendurchmesser begünstigt wird. Postuliert man Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten von einander benachbarten adsorbierten Aminosäuremolekülen, so unterstützen diese Ergebnisse das in Abbildung 5.27 vorgestellte Adsorptionsmodell.

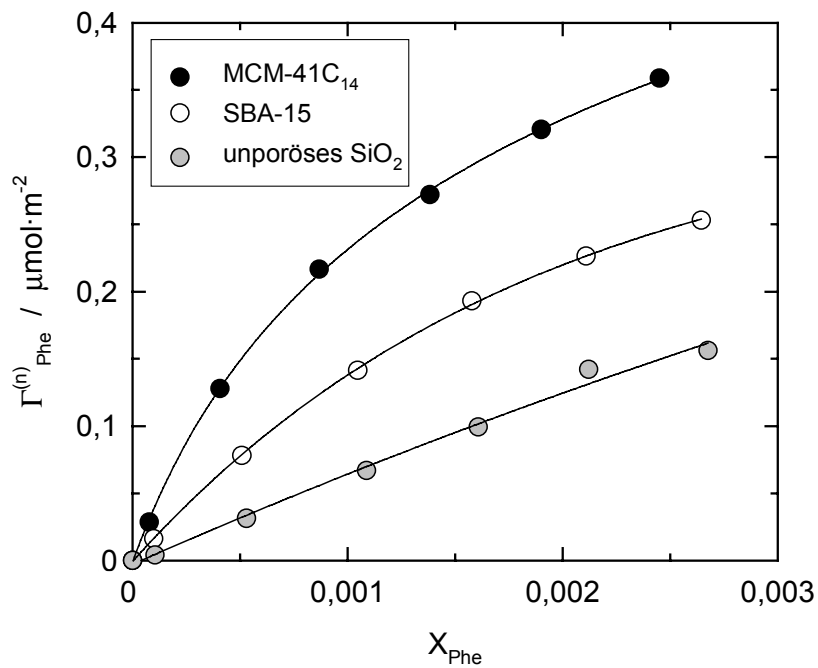


Abbildung 5.32: Adsorption von Phenylalanin an MCM-41C<sub>14</sub>, SBA-15 sowie amorphem Kieselgel bei pH = 6.

Aus der Patentliteratur ist bekannt, daß sich Zeolithe zur Trennung und Isolierung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen eignen [3 - 6, 21]. Die der Trennung zugrundeliegenden Wechselwirkungen zwischen Aminosäure und Adsorbens sind jedoch weitgehend ungeklärt. Der folgende zweite Teil der vorliegenden Arbeit widmet sich daher den Adsorptionseigenschaften von mikroporösen Molekularsieben gegenüber Aminosäuren.

## 6 Adsorption von Aminosäuren an Zeolithen

### 6.1 Charakterisierung der zeolithischen Adsorbentien

#### 6.1.1 Ergebnisse der chemischen Analyse

In Tabelle 6.1 sind die  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse der verwendeten Zeolithe nach Calcination,  $\text{NH}_4^+$ -Ionenaustausch und anschließender Aktivierung bei 450 °C zusammengefaßt. Die sehr niedrigen  $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse verdeutlichen, daß die Zeolithe jeweils in ihrer sauren Form vorlagen.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der chemischen Analyse.

Zeolith	Porensystem [26]		$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (im Gel)	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (gemessen)	$n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$
HZSM-22	1-dim	10-Ring 0,44 × 0,55 nm	30	27	0,0001
HMCM-22	2-dim	10-Ring 0,40 × 0,55 nm	33	30	0,0015
		(großer Käfig 0,71 × 1,82 nm)			
HZSM-11	3-dim	10-Ring 0,53 × 0,54 nm	35	35	0,0005
Silicalit-1	3-dim	10-Ring 0,53 × 0,54 nm, 0,51 × 0,55 nm	$\infty$	> 1100	-
HZSM-5	3-dim	10-Ring 0,53 × 0,54 nm, 0,51 × 0,55 nm	100	98	0,0001
			30	30	0,0002
			15	13	0,0006
HMCM-58	1-dim	12-Ring 0,62 × 0,72 nm	30	25	0,0008
HBeta	3-dim	12-Ring 0,66 × 0,67 nm, 0,56 × 0,56 nm	$\infty$	> 1100	-
			400	89	0,0002
			30	25	0,0006
			25	12	0,001
Zeolith HY <sub>deal.</sub>	3-dim	12-Ring 0,74 × 0,74 nm	-	27	0,0172
Zeolith NaFAU	3-dim	12-Ring 0,74 × 0,74 nm	-	3,8	-
Zeolith NaY	3-dim	12-Ring 0,74 × 0,74 nm	-	2,6	-

### 6.1.2 Kristallinität der verwendeten Zeolithe

Die in Abbildung 6.1 dargestellten Pulver-Röntgendiffraktogramme zeigen die für Zeolith Beta typische Signalverteilung mit scharfen und breiten Reflexen, wobei letztere für die Verwachsung verschiedener Polymorphe charakteristisch sind. Die außerordentlich hohe Auflösung des Diffraktogramms für aluminiumfreien Zeolith Beta konnte von *Cambior et al.* zum einen durch einen sehr geringen Anteil an Defektstellen und zum anderen durch die vergleichsweise großen Kristallabmessungen (0,5 bis 5  $\mu\text{m}$ ) erklärt werden [105]. Zeolith HBeta(13) mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 13 besteht demgegenüber nach *Cambior et al.* aus sehr kleinen Kristalliten [108] und läßt sich daher nur durch Zentrifugieren mit  $5000 \text{ min}^{-1}$  aus wäßriger Suspension abtrennen. Als weitere Auffälligkeit tauchen nur im Diffraktogramm der aluminiumfreien Probe Signale bei  $2\theta$ -Werten von  $7,1$  und  $22,7^\circ$  auf. Diese deuten darauf hin, daß das Material im Vergleich zu den übrigen Proben einen höheren Anteil an Polytyp 4 (Polymorph A) enthält [138].

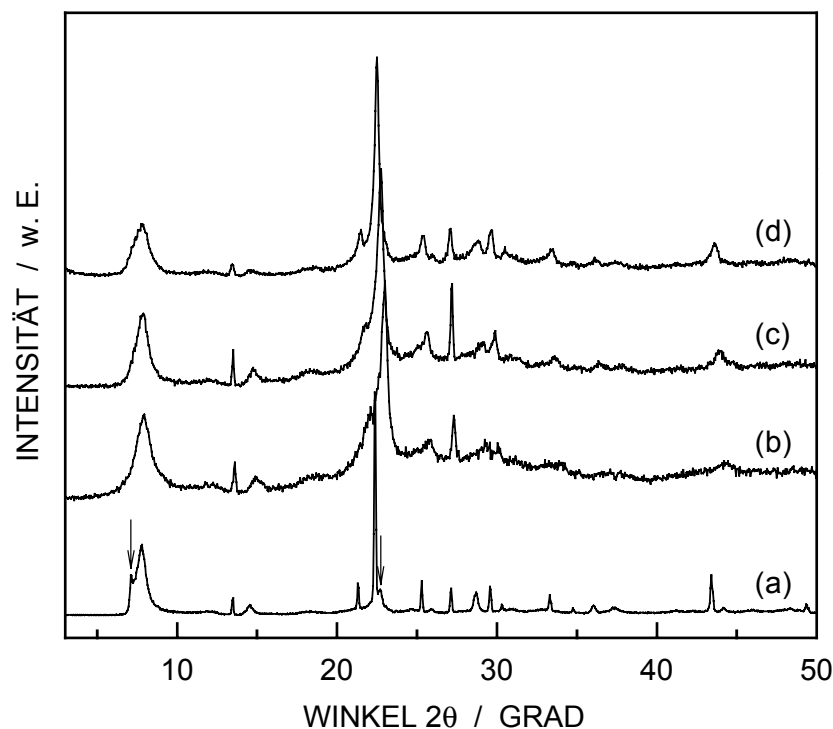


Abbildung 6.1: Pulver-Röntgendiffraktogramme von HBeta-Zeolithen mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten: aluminiumfrei (a),  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 89$  (b),  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 25$  (c),  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 12$  (d).



Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Zeolithe vom Typ ZSM-5 sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Mit steigendem Aluminiumgehalt der Proben läßt sich eine zunehmende Verbreiterung der Beugungsreflexe beobachten. Der Grund hierfür scheint weniger in einer verringerten Kristallinität der Materialien zu liegen, als vielmehr in einer Abnahme der Kristallitgröße. *Gläser* stellte nach der gleichen Synthesevorschrift ebenfalls ZSM-5-Materialien mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten her und konnte zeigen, daß die Kristallitabmessungen mit sinkendem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis abnehmen [139].

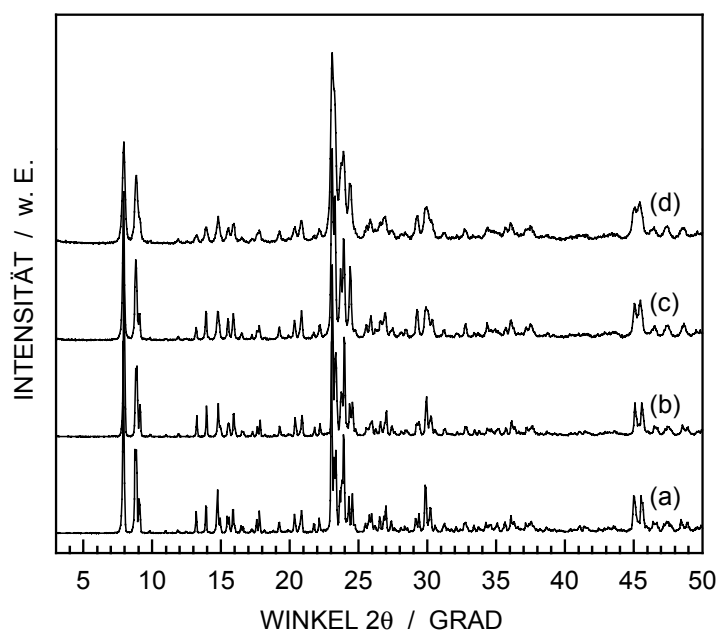


Abbildung 6.2: Pulver-Röntgendiffraktogramme von HZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten: Silicalit-1 (aluminiumfrei) (a),  $n_{Si}/n_{Al} = 98$  (b),  $n_{Si}/n_{Al} = 30$  (c),  $n_{Si}/n_{Al} = 13$  (d).

In Abbildung 6.3 sind die Pulver-Röntgendiffraktogramme der in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe mit Faujasit-Struktur dargestellt. Die schmalen, intensiven Signale für die beiden NaY-Materialien mit  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 2,6 bzw. 3,8 deuten auf eine sehr hohe Kristallinität der Molekularsiebe hin. Für den dealuminierten Zeolith Y ( $n_{Si}/n_{Al} = 27$ ) sind die Reflexe hingegen breiter und die Intensitäten der höher indizierten Beugungsmaxima deutlich niedriger. Weiterhin zeigt der leichte Anstieg der Grundlinie im Bereich  $15 < 2\theta < 35$ , daß die Probe nicht frei von amorphen Anteilen ist. Die Dealuminierung von Zeolith Y erfolgt häufig durch eine hydrothermale Behandlung bei 500 bis 800 °C in Gegenwart von Wasserdampf [140]. Unter diesen Bedingungen verläßt tetraedrisch koordiniertes Aluminium das

Zeolithgitter und zurück bleiben leere Gitterplätze, die durch Silanolgruppen begrenzt werden (sogenannte Hydroxylnerster). Durch eine nachfolgende Behandlung mit Mineralsäure läßt sich das aus der Struktur entfernte Aluminium größtenteils aus dem Zeolith extrahieren, wobei auch die Anzahl der gebildeten Silanolgruppen wieder sinken kann. Unter drastischen Dealuminierungsbedingungen werden viele nahe beieinander liegende Aluminiumatome aus dem Gitter gelöst, wodurch die Struktur destabilisiert wird und kollabiert. Dabei bilden sich Mesoporen und amorphes Alumosilicat.

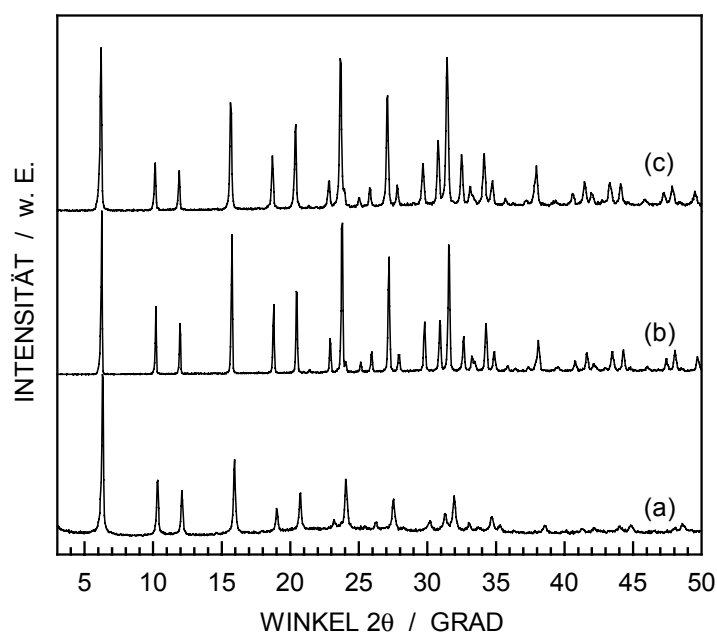


Abbildung 6.3: Pulver-Röntgendiffraktogramme von Y-Zeolithen mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten:  $\text{HY}_{\text{deal.}}$  ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 27$ ) (a), NaFAU ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,8$ ) (b), NaY ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,6$ ) (c).

Die in Abbildung 6.4 dargestellten Pulver-Röntgendiffraktogramme von HMCM-22, HMCM-58, HZSM-11 und HZSM-22 belegen, daß auch die übrigen synthetisierten Zeolithe von guter Kristallinität und frei von Fremdphasen sind.

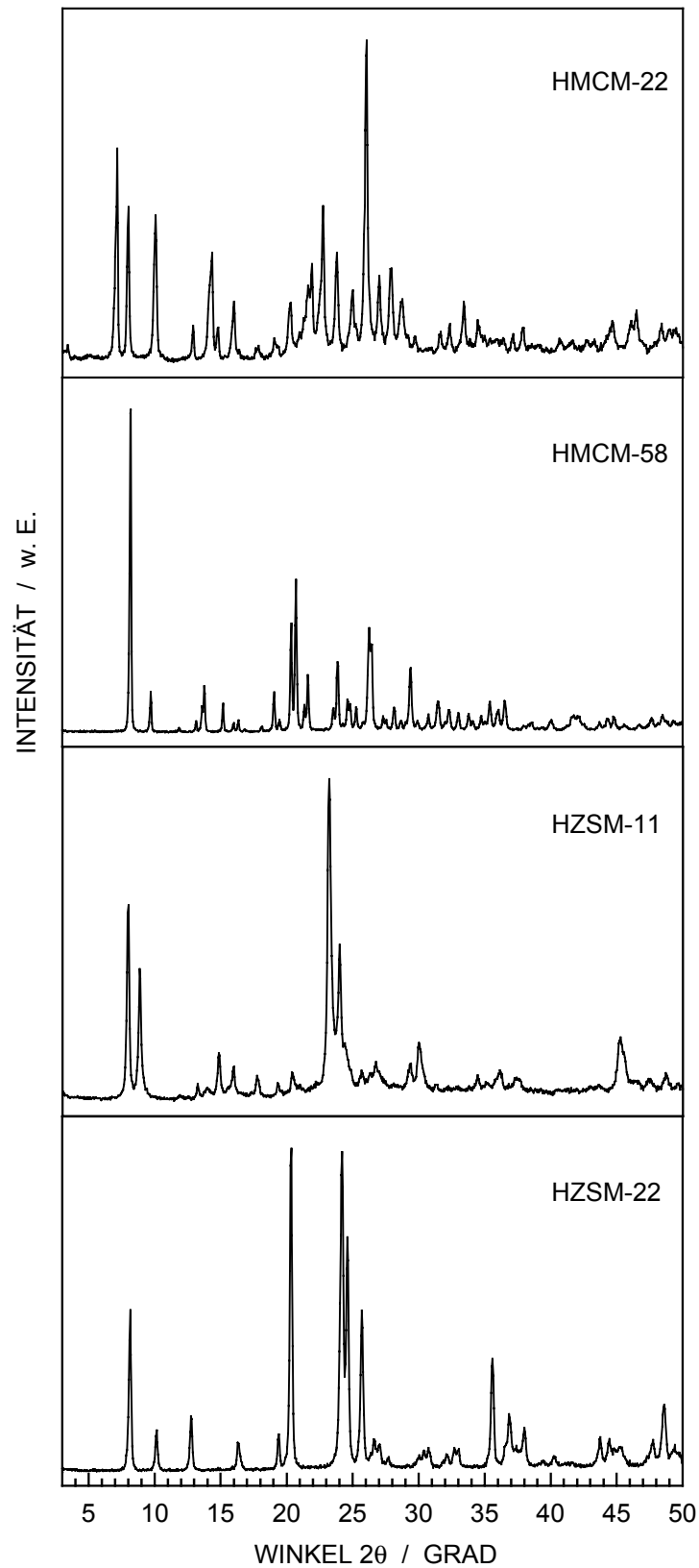


Abbildung 6.4: Pulver-Röntgendiffraktogramme der Zeolithe HMCM-22, HMCM-58, HZSM-11 und HZSM-22.

Auch das Alumophosphat  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  weist einen hohen Grad an Kristallinität auf und ist frei von Fremdphasen (vgl. Abbildung 6.5).

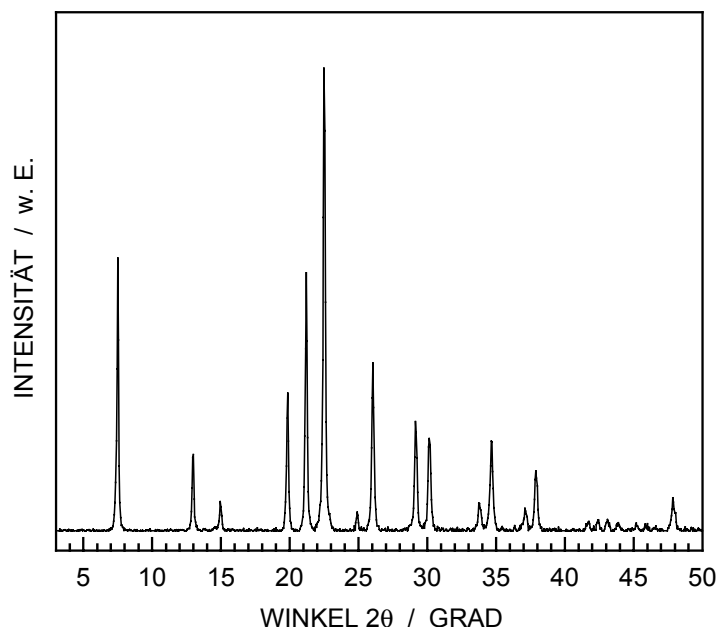


Abbildung 6.5: Pulver-Röntgendiffraktogramm des Alumophosphats  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

Abbildung 6.6 zeigt den Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme von Zeolith Beta ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 25$ ) bzw. ZSM-5 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$ ) vor (a) sowie nach (b) vierundzwanzigstündigem Rühren in Phenylalaninlösung mit einem Massenanteil  $w_{\text{Phe}} = 2$  Gew.-% und anschließender Trocknung bei  $100^\circ\text{C}$ . Weiterhin sind die Diffraktogramme der beiden Zeolithe nach Entfernung der Aminosäure durch Calcination bei  $540^\circ\text{C}$  (c) abgebildet. Abgesehen von leichten Intensitätsunterschieden, die auf das adsorbierte Phenylalanin oder unterschiedliche Wassergehalte der Proben zurückzuführen sind, ändert sich die Kristallinität der Zeolithe durch die Adsorption der Aminosäure nicht. Insbesondere sind nach der Adsorption keine weiteren Signale zu erkennen, die auf das Vorliegen von Phenylalanin-Kristallen hindeuten. Die Adsorption der Aminosäure scheint daher fein verteilt in den Mikroporen der Materialien zu erfolgen und nicht, wie man annehmen könnte, in Form kleiner auskristallisierter Partikel zwischen den Zeolith-Kristalliten.

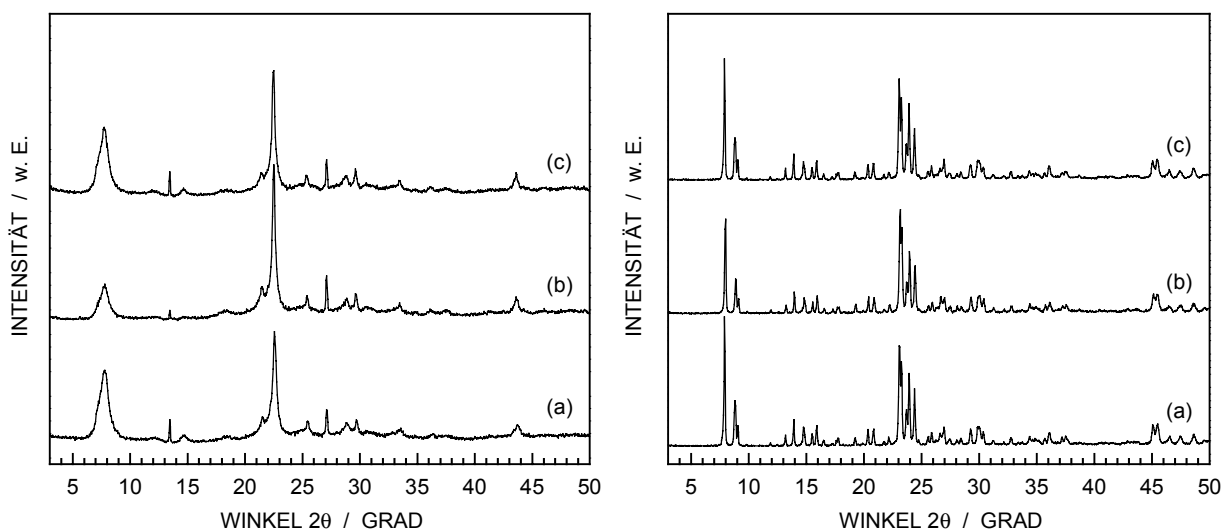


Abbildung 6.6: Pulver-Röntgendiffraktogramme von Zeolith Beta mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 25$  (links) bzw. von ZSM-5 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$  (rechts) vor (a) bzw. nach der Adsorption von Phenylalanin (b) sowie nach Entfernung der Aminosäure durch Calcination (c).

### 6.1.3 Ergebnisse der Adsorption von Stickstoff, Benzol bzw. Wasser

Aus dem Adsorptionsverhalten von Zeolithen gegenüber einfachen Molekülen wie Stickstoff, Benzol oder Wasser lassen sich Rückschlüsse auf die Porosität sowie die Hydrophobizität der mikroporösen Molekularsiebe ziehen. Der Verlauf der in Abbildung 6.7 gezeigten Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen von Stickstoff an Y-Zeolithen mit unterschiedlichen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen ist typisch für mikroporöse Materialien und entspricht der Typ-I-Isothermen nach der IUPAC-Klassifizierung [23]. Die Mikroporen füllen sich bereits im sehr niedrigen relativen Druckbereich  $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2} < 0,01$  mit Stickstoff. Bei höheren relativen Drücken findet die Adsorption von Stickstoff nur noch auf der äußeren Oberfläche der Kristallite statt. Bei sehr hohen  $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2}$ -Werten kann Stickstoff zwischen den einzelnen Partikeln kondensieren, wie die Isothermen für NaY und  $\text{HY}_{\text{deal}}$  zeigen. Für  $\text{HY}_{\text{deal}}$  findet dieser Anstieg allerdings bereits bei  $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2} \approx 0,8$  statt, was als Indiz für Mesoporesität gewertet werden kann. Der nur allmählich verlaufende Übergang der Isotherme in den Plateaubereich nach erfolgter Füllung der Mikroporen sowie die sich bei  $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2} \approx 0,5$  schließende Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsast deuten ebenfalls darauf hin,

daß sich während der Dealuminierung des Zeoliths Mesoporen gebildet haben (vgl. Abschnitt 6.1.2).

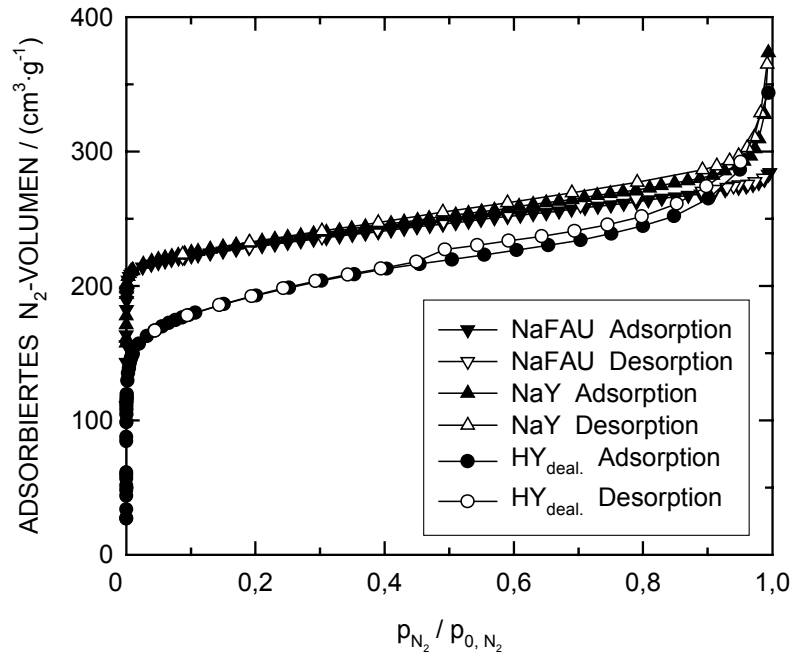


Abbildung 6.7: Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen von Stickstoff an Y-Zeolithen mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten:  $\text{HY}_{\text{deal.}}$  ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 27$ ), NaFAU ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,8$ ) und NaY ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,6$ ).

Im Bereich der Mikroporenfüllung ( $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2} < 0,01$ ) ist die von  $\text{HY}_{\text{deal.}}$  adsorbierte spezifische  $\text{N}_2$ -Menge deutlich niedriger als bei den beiden anderen Y-Zeolith-Proben, was in einem geringeren Porenvolumen zum Ausdruck kommt (vgl. Tabelle 6.2). Grund hierfür ist die Verunreinigung des Zeoliths mit amorphem Alumosilicat, das auch im Pulver-Röntgendiffraktogramm (vgl. Abschnitt 6.1.2) durch diffuse Streuung im Bereich  $15 < 2\theta < 35$  in Erscheinung tritt.

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Adsorption von Stickstoff, Benzol und Wasser an unterschiedlichen Zeolithen.

Zeolith	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$V_{\text{P}}(\text{N}_2) / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P}}(\text{Bz}) / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P}}(\text{H}_2\text{O}) / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P}}(\text{Bz}) \cdot (V_{\text{P}}(\text{N}_2))^{-1}$	$V_{\text{P}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (V_{\text{P}}(\text{Bz}))^{-1}$
HY <sub>deal.</sub>	27	0,20	0,23	0,26	1,15	1,13
NaFAU	3,8	0,32	0,30	0,30	0,88	1,00
NaY	2,6	0,33	0,31	0,32	0,88	1,03
HBeta	> 1100	0,24	0,20	0,01	0,83	0,05
	89	0,24	0,22	0,18	0,92	0,82
	25	0,23	0,24	0,23	1,04	0,96
	12	0,24	0,26	0,28	1,08	1,08
HMCM-58	25	0,21	0,18	0,18	0,86	1,00
HMCM-22	30	0,15	0,13	0,14	0,87	1,08
Silicalit-1	> 1100	0,16	0,11	0,03	0,69	0,27
HZSM-5	98	0,16	0,10	0,06	0,63	0,60
	30	0,16	0,10	0,11	0,63	1,10
	13	0,16	0,10	0,12	0,63	1,20
HZSM-11	35	0,16	0,10	0,12	0,63	1,20
HZSM-22	27	0,09	0,04	0,05	0,44	1,25

Das mittels Stickstoff-Adsorption bei einem relativen Druck von  $p_{\text{N}_2}/p_{0,\text{N}_2} = 0,01$  bestimmte Mikroporenvolumen  $V_{\text{P}}(\text{N}_2)$  der untersuchten Zeolithe ist von deren Struktur abhängig und nimmt erwartungsgemäß mit sinkender Porengröße ab (vgl. Tabelle 6.2). Für das über Benzol-Adsorption bei einem relativen Druck von  $p_{\text{Bz}}/p_{0,\text{Bz}} = 0,8$  ermittelte Porenvolumen  $V_{\text{P}}(\text{Bz})$  zeigt sich ein analoger Trend. Mit abnehmender Porengröße der Zeolithe läßt sich erkennen, daß die Werte für  $V_{\text{P}}(\text{Bz})$  deutlich unterhalb denen von  $V_{\text{P}}(\text{N}_2)$  liegen. Dieses Ergebnis ist auf die deutlich größeren Molekülabmessungen von Benzol im Vergleich zu Stickstoff zurückzuführen. Wahrscheinlich ist die Packungsdichte von Benzol in der Zeolithpore geringer als diejenige für Stickstoff. Für Zeolith Beta nimmt das über Benzol-Adsorption bestimmte Porenvolumen mit dem Aluminiumgehalt der Proben zu. Da das Mikroporenvolumen  $V_{\text{P}}(\text{N}_2)$  jedoch konstant bleibt, kann die zunehmende Aufnahme von Benzol nur auf dessen Adsorption an der äußeren Oberfläche der Kristallite bzw. auf Kondensation des Adsorptivs in den Partikelzwischenräumen zurückzuführen sein. Diese

Adsorptionsverhalten steht im Einklang mit den Ergebnissen der Pulver-Röntgendiffraktometrie, wonach die Größe der Kristallite für Zeolith Beta mit steigendem Aluminiumgehalt sinkt. Für Materialien mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen unterhalb von 25 liegt das bei Sättigungsdampfdruck gemessene Porenvolumen  $V_{\text{P}}(\text{H}_2\text{O})$  für die Adsorption von Wasser zwischen den Werten für  $V_{\text{P}}(\text{N}_2)$  und  $V_{\text{P}}(\text{Bz})$ . Die zunehmende Hydrophobizität der Zeolith-Proben mit abnehmenden Aluminiumgehalten wird durch die verminderte Adsorptionskapazität für Wasser deutlich, die auch im sinkendem Quotienten  $V_{\text{P}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (V_{\text{P}}(\text{Bz}))^{-1}$  zum Ausdruck kommt.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Stickstoff-Adsorption an Zeolith Beta bzw. ZSM-5 vor und nach der Adsorption von Phenylalanin sowie nach Entfernung der Aminosäure durch Calcination.

Zeolith	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	Mikroporenvolumen $V_{\text{P}}(\text{N}_2)$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$		
		Vor der Adsorption	Nach der Adsorption	Nach Entfernung der Aminosäure
HBeta	25	0,23	0,07	0,23
HZSM-5	30	0,16	0,07	0,16

In Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse der Stickstoff-Adsorption für die Zeolithe Beta ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 25$ ) bzw. ZSM-5 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$ ) vor sowie nach vierundzwanzigstündigem Rühren in Phenylalaninlösung (Massenanteil  $w_{\text{Phe}} = 2$  Gew.-%) und anschließender Trocknung bei  $100^\circ\text{C}$  zusammengefaßt. Für Zeolith Beta sinkt das Porenvolumen von  $0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  auf  $0,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und für ZSM-5 von  $0,16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  auf  $0,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Die ausgeprägten Verringerung des Porenvolumens aufgrund der Adsorption von Phenylalanin läßt darauf schließen, daß sich die Aminosäure jeweils in den Poren des Zeoliths befindet. Die relative Reduktion von  $V_{\text{P}}(\text{N}_2)$  ist mit 70 % für Zeolith Beta stärker ausgeprägt als für ZSM-5 mit 56 %. Daraus wird deutlich, daß die Packungsdichte für das sterisch relativ anspruchsvolle Phenylalanin im weitporigen Zeolith Beta deutlich über der Packungsdichte im mittelporigen ZSM-5 liegt. Nach Entfernung der Aminosäure durch Calcination besitzen beide Zeolithe wieder das gleiche Porenvolumen wie vor der Adsorption; die Porosität der Materialien wird durch die Adsorption also nicht beeinträchtigt.



## 6.2 Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren und Zeolithen

In Kapitel 5.1.7 wurde deutlich, daß ionische Wechselwirkungen zwischen MCM-41 und Aminosäuren von entscheidender Bedeutung für die Adsorption sind. Im Fall von Zeolithen induziert das in die Zeolithstruktur eingebaute Aluminium eine negative Gerüstladung, wodurch die Al-haltigen Materialien zum Ionenaustausch befähigt sind.

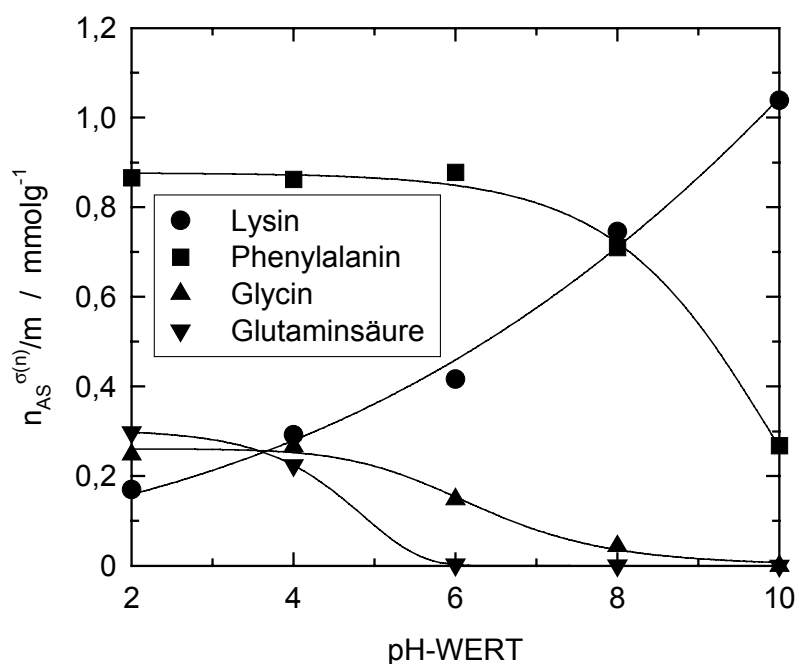


Abbildung 6.8: Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption von Lysin, Phenylalanin, Glycin und Glutaminsäure an Zeolith HBeta ( $n_{Si}/n_{Al} = 25$ ). Massenanteile der Aminosäuren:  $w_{Lys} = w_{Phe} = w_{Gly} = 2,0$  Gew.-%,  $w_{Glu} = 0,5$  Gew.-%.

Für Zeolith HBeta ( $n_{Si}/n_{Al} = 25$ ) wurde daher, wie bereits für MCM-41, der Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption einer Aminosäure mit saurer Seitenkette (Glutaminsäure,  $pI = 3,24$ ), mit neutraler Seitenkette (Glycin,  $pI = 5,97$  bzw. Phenylalanin,  $pI = 5,48$ ) und mit basischer Seitenkette (Lysin,  $pI = 9,82$ ) untersucht (vgl. Abbildung 6.8). Glutaminsäure wird ausschließlich im sauren pH-Bereich adsorbiert und die adsorbierte Menge sinkt für pH-Werte oberhalb des isoelektrischen Punktes  $pI = 3,24$  der Aminosäure. Der Adsorption scheinen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der positiv geladenen Ammoniumgruppe der Glutaminsäure und dem negativ geladenen Zeolithgitter zugrunde zu liegen. Für  $pH > 6$  liegt Glutaminsäure praktisch vollständig in der anionischen Form vor, die vom negativ geladenen

Zeolithgitter abgestoßen wird. Für Glycin bzw. Phenylalanin läßt sich ein ähnliches Verhalten beobachten, jedoch beginnt die Abnahme von  $n_{\text{Phe}}^{\sigma(n)}$  erst bei einem höherem pH-Wert, da die isoelektrischen Punkte dieser beiden Aminosäuren mit  $pI_{\text{Gly}} = 5,97$  bzw.  $pI_{\text{Phe}} = 5,48$  deutlich höher sind als der isoelektrische Punkt der Glutaminsäure ( $pI_{\text{Glu}} = 3,24$ ). Aminosäuren zeigen in wäßrigen Lösungen ein amphoterer Verhalten (vgl. Abbildung 5.12). Mit Hilfe der  $pK_S$ -Werte von Aminosäuren läßt sich berechnen, in welcher Form eine Aminosäure bei gegebenem pH-Wert vorliegt. Abbildung 6.9 zeigt den addierten relativen Anteil  $(c_{\text{AS}^+} + c_{\text{AS}^\pm})/c_{\text{AS, gesamt}}$  der kationischen und der zwitterionischen Form der Aminosäure an deren Gesamtmenge in Abhängigkeit vom pH-Wert für Lysin, Phenylalanin, Glycin und Glutaminsäure.

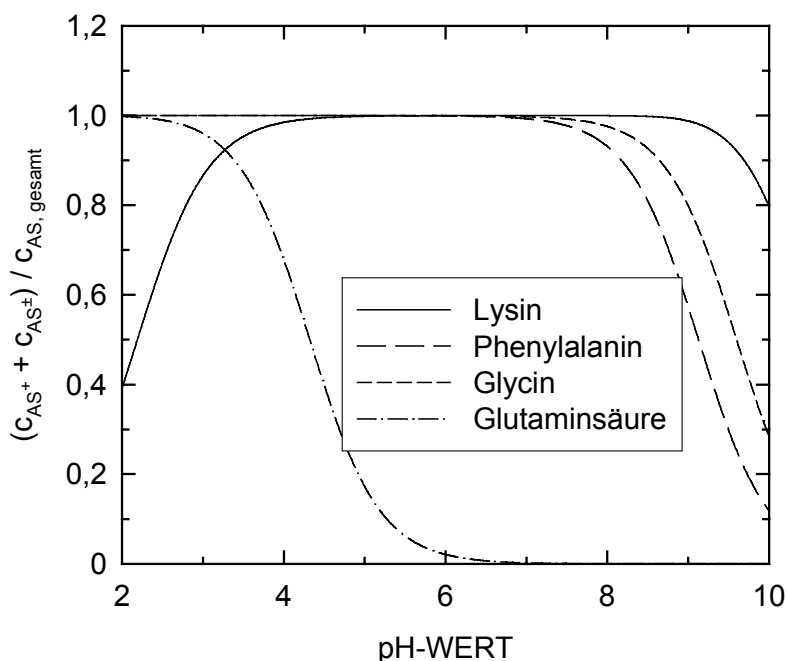


Abbildung 6.9: Abhängigkeit des addierten relativen Anteils der kationischen und der zwitterionischen Form der Aminosäure an deren Gesamtmenge vom pH-Wert für Lysin, Phenylalanin, Glycin und Glutaminsäure.

Für Glutaminsäure und Phenylalanin entspricht der Verlauf dieser Kurven dem Verlauf von  $n_{\text{Phe}}^{\sigma(n)}/m$  in Abbildung 6.8. Daraus wird deutlich, daß vom Zeolith sowohl die kationische als auch die zwitterionische Form der beiden Aminosäuren adsorbiert wird. Die adsorbierte Glycinmenge sinkt bereits für  $\text{pH} > 5$ , obwohl Glycin noch bis  $\text{pH} = 7,5$  praktisch vollständig als Zwitterion vorliegt. Lysin liegt nahezu im gesamten betrachteten pH-Bereich in seiner

kationischen bzw. zwitterionischen Form vor. Dessen Adsorption durch den Zeolith wird jedoch insbesondere durch basische Bedingungen begünstigt (vgl. Abbildung 6.8). Offenbar wirkt die bei niedrigen pH-Werten positiv geladene zusätzliche Ammoniumgruppe in der Seitenkette des Lysins (vgl. Abbildung 5.12) der Adsorption entgegen. Auch die Arbeiten der Degussa AG zur Abtrennung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen zeigten, daß basische Aminosäuren bevorzugt für  $\text{pH} \geq \text{pI}$  adsorbiert werden, während die Abtrennung von sauren und neutralen Aminosäuren für  $\text{pH} \leq \text{pI}$  erfolgen sollte [3]. *Buttersack et al.* untersuchten die Adsorption von Phenylalanin an Zeolith Beta ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 12,5$ ) im pH-Bereich der Adsorptionslösung von 5 bis 7,5 [141]. Im Einklang mit den in Abbildung 6.8 dargestellten Ergebnissen konnten sie zeigen, daß die Affinität von Phenylalanin zu Zeolith Beta oberhalb von  $\text{pH} = 5$  mit steigendem pH-Wert abnimmt.

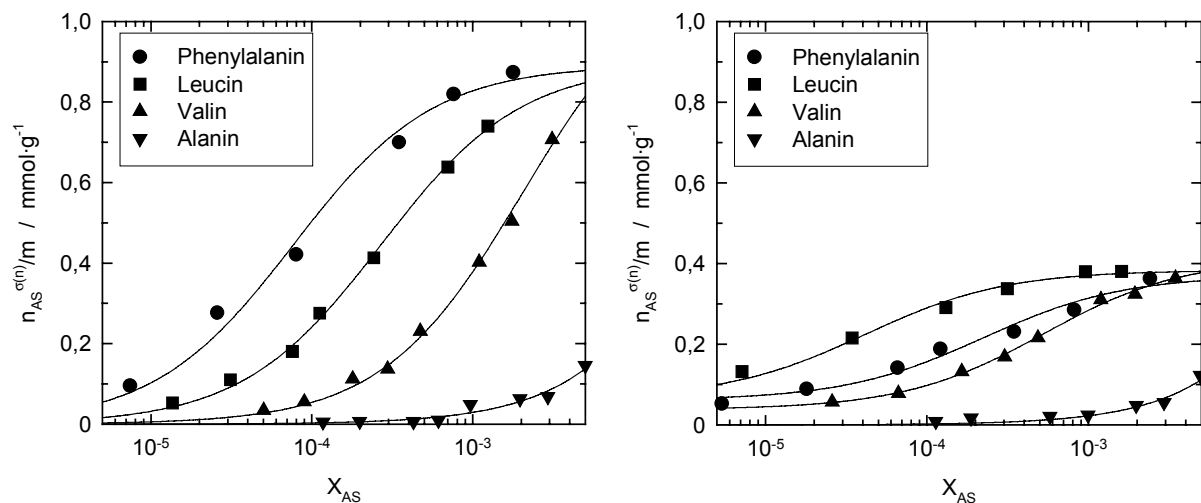


Abbildung 6.10: Adsorptionsisothermen ausgewählter Aminosäuren mit neutralen Seitenketten an Zeolith HBeta (links) bzw. HZSM-5 (rechts), aufgenommen bei  $\text{pH} = 6$ .

Um den Einfluß der Seitenkette auf die Wechselwirkungen zwischen Aminosäure und Zeolith näher zu untersuchen, wurden Isothermen für die Adsorption von vier Aminosäuren mit unterschiedlichen neutralen Seitenketten an Zeolith HBeta ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 25$ ) und HZSM-5 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$ ) aus gepufferten Lösungen bei  $\text{pH} = 6$  aufgenommen (vgl. Abbildung 6.10). Der Vergleich der beiden Zeolithe zeigt, daß die für Beta erzielten Beladungen generell höher sind als für ZSM-5. Dies läßt sich sowohl auf die unterschiedlichen Porenvolumina der beiden

mikroporösen Adsorbentien (Beta:  $V_P = 0,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , ZSM-5:  $V_P = 0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) zurückführen, als auch auf die unterschiedliche Packungsdichte der adsorbierten Aminosäuremoleküle in den Zeolithporen: Berechnet man beispielsweise für Leucin die spezifische Sättigungbeladung nach Gleichung 3-11 und bezieht diese auf das Porenvolumen des Zeoliths, so ergibt sich für Beta eine Dichte von  $3,9 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ , für ZSM-5 hingegen nur ein Wert von  $2,4 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Die Diskussion der Stickstoff-Adsorptionsdaten zeigte bereits, daß die relative Verringerung des Porenvolumens durch die Adsorption von Phenylalanin im Fall des weitporigen Zeolith Beta ausgeprägter als im Fall des mittelporigen ZSM-5 ist (vgl. Abschnitt 6.1.3).

Die Hydrophobizität der in Abbildung 6.10 aufgeführten Aminosäuren nimmt mit der Anzahl der C-Atome in der unpolaren Seitenkette in der Reihenfolge Alanin (1 C) < Valin (3 C) < Leucin (4 C) < Phenylalanin (7 C) zu. Aus den Adsorptionsisothermen ist ersichtlich, daß die untersuchten Aminosäuren mit steigender Hydrophobizität an beiden Zeolithen in beträchtlich höherem Maße adsorbiert werden. Die Adsorption von Aminosäuren mit unterschiedlichen aliphatischen Seitenketten an Zeolith Beta ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 12,5$ ) wurde auch von *Buttersack et al.* untersucht [141]. Die Autoren fanden in Übereinstimmung mit den in Abbildung 6.10 gezeigten Ergebnissen, daß die Adsorptionskonstanten der Aminosäuren mit der Länge der Seitenkette ansteigen. Neben den bereits diskutierten elektrostatischen Kräften zwischen Aminosäure und Zeolith scheinen also wie im Fall der mesoporösen Molekularsiebe (vgl. Abschnitt 5.3) auch hydrophobe Wechselwirkungen zur Adsorption beizutragen. Diese hydrophoben Wechselwirkungen können entweder auf der Anziehung der unpolaren Aminosäure-Seitenkette durch Siloxanbrücken des Zeoliths beruhen oder ihren Ursprung in Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten benachbarter adsorbierter Aminosäuremoleküle haben. Berücksichtigt man die ausgeprägten hydrophoben Eigenschaften von Phenylalanin, so erscheint dessen Adsorption an ZSM-5 als unerwartet niedrig. Die Ausbildung von Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten benachbarter adsorbierter Aminosäuremoleküle könnte durch das System relativ enger 10-Ringporen ( $0,53 \times 0,54 \text{ nm}$  bzw.  $0,51 \times 0,55 \text{ nm}$ ) von ZSM-5 behindert werden. Die sterisch relativ anspruchsvollen Benzylreste benachbarter Phenylalaninmoleküle könnten somit in den Poren von ZSM-5 nur in geringerem Maße miteinander in Wechselwirkung

treten als in den größeren 12-Ringporen von Zeolith Beta ( $0,66 \times 0,67$  nm bzw.  $0,56 \times 0,56$  nm).

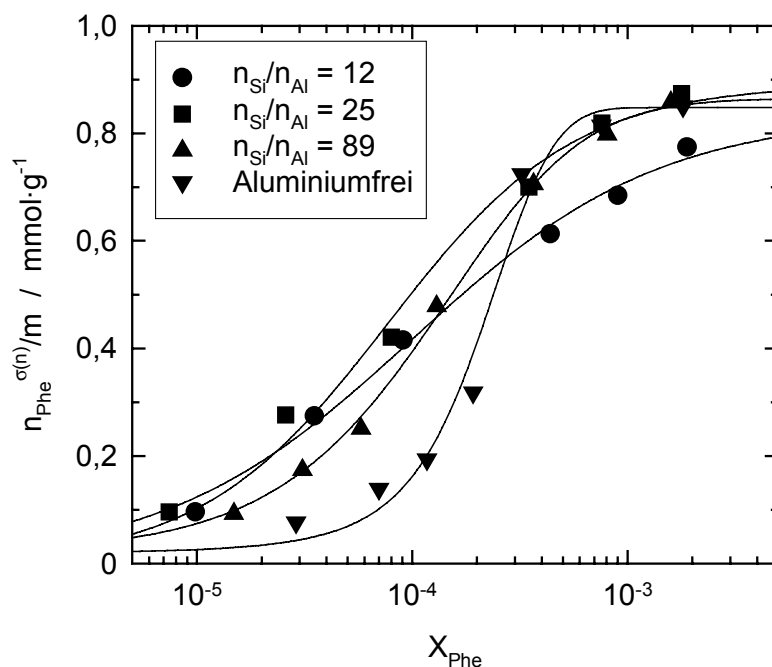


Abbildung 6.11: Adsorptionsisothermen von Phenylalanin an HBeta-Zeolithen mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten, aufgenommen bei pH = 6.

Um die Natur der hydrophoben Wechselwirkungen näher zu untersuchen, wurden Adsorptionsisothermen von Phenylalanin aus gepufferten Lösungen bei pH = 6 an Proben des Zeoliths Beta mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten gemessen (vgl. Abbildung 6.11). Die maximal adsorbierte Phenylalaninmenge ist für alle Materialien nahezu gleich groß. Die anfängliche Steigung der Isothermen im Bereich niedriger Konzentrationen verändert sich jedoch mit sinkendem Aluminiumgehalt der Proben. Für Zeolith Beta mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 12 bzw. 25 ergeben sich gewöhnliche Isothermen des L-Typs (vgl. Kapitel 3.6.3.1), mit steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ändert sich die Isothermenform jedoch hin zum S-Typ. Isothermen vom S-Typ sind charakteristisch für Systeme, in denen das Adsorpt nur eine schwache Affinität zum Adsorbens, jedoch starke intermolekulare Wechselwirkungen zu benachbarten Adsorpt-Molekülen ausbildet [91]. Für niedrige Konzentrationen von Phenylalanin werden an aluminiumfreiem Zeolith Beta nur sehr geringe Mengen an Aminosäure adsorbiert, denn durch die Abwesenheit von Aluminiumatomen im Zeolithgitter

fehlen die zur Ausbildung elektrostatischer Wechselwirkungen nötigen Adsorptionsplätze (negative Gerüstladungen). Für höhere Konzentrationen markiert der plötzliche steile Anstieg von  $n_{\text{Phe}}^{\sigma(n)}$  eine Änderung des Adsorptionsverhaltens: Die Anzahl an Adsorptiv-Molekülen ist nun hoch genug, um die Ausbildung von Clustern adsorbierter Aminosäuremoleküle zu ermöglichen, innerhalb derer Phenylalaninmoleküle über hydrophobe Anziehungskräfte der unpolaren Seitenketten miteinander in Wechselwirkung treten. Dies führt beim Übergang zu höheren Konzentrationen zu einer raschen Füllung der Zeolithpore mit Phenylalanin.

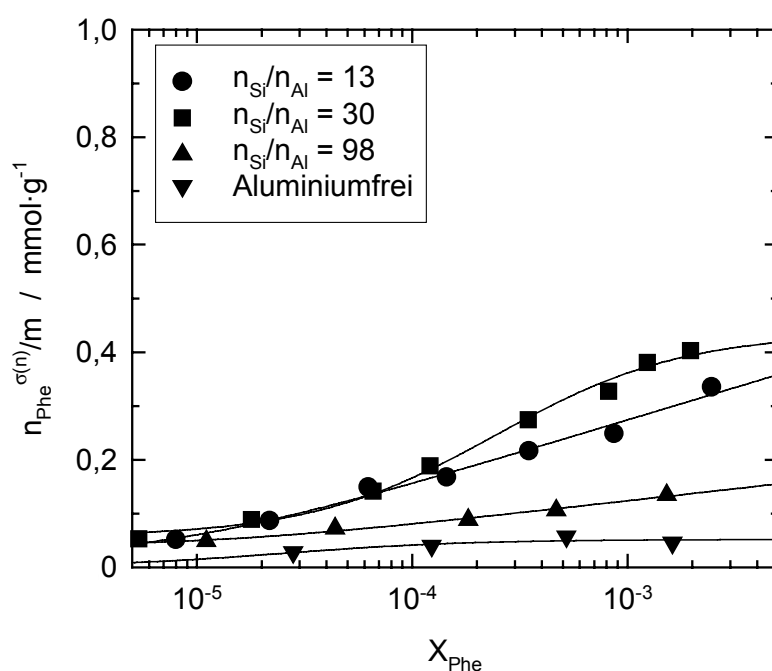


Abbildung 6.12: Adsorptionsisothermen von Phenylalanin an HZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten, aufgenommen bei pH = 6.

Die Ergebnisse der Adsorption von Phenylalanin an Proben des Zeoliths HZSM-5 mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Mit Ausnahme der aluminiumreichsten Probe, deren Adsorptionsverhalten später genauer untersucht wird, zeigt sich für ZSM-5 eine deutliche Zunahme der adsorbierten Phenylalaninmenge mit dem Aluminiumgehalt der Adsorbentien. Im Unterschied zu Zeolith Beta werden intermolekulare Wechselwirkungen zwischen benachbarten Adsorpt-Molekülen durch die enge Porengeometrie von ZSM-5 behindert oder gar verhindert und die Ausbildung von Clustern unterbleibt. Somit dominieren elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der positiv

geladenen Ammoniumgruppe des Phenylalanins und dem negativ geladenen Zeolithgitter. Mit steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis sinkt die Anzahl der zum Ionenaustausch befähigten Adsorptionsplätze und die adsorbierte Phenylalaninmenge nimmt folglich ab.

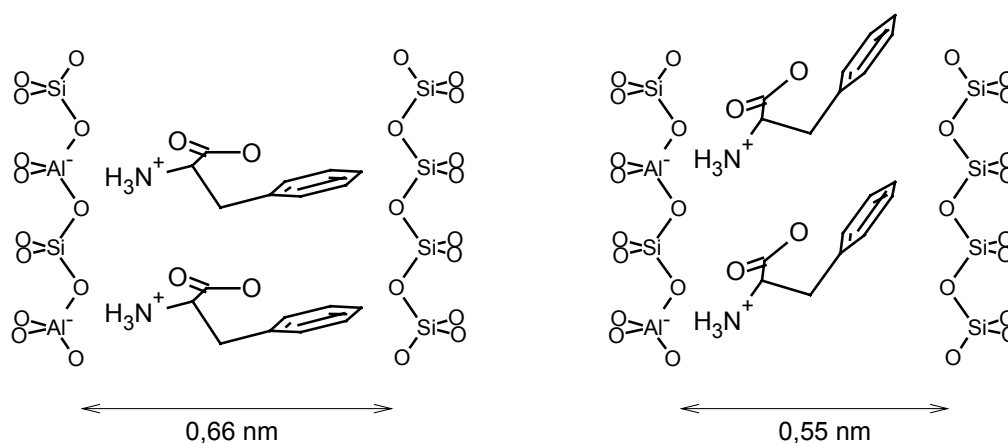


Abbildung 6.13: Modell für die Adsorption von Phenylalanin in den Poren von Zeolith Beta (links) bzw. ZSM-5 (rechts).

In Abbildung 6.13 ist die Adsorption von Phenylalanin in den Poren von Zeolith Beta bzw. ZSM-5 in einem Modell schematisch zusammengefaßt. In den Poren von Zeolith Beta können sich die aromatischen Phenylringe benachbarter Phenylalaninmoleküle parallel zueinander anordnen und auf diese Weise  $\pi$ -Wechselwirkungen ausbilden. Die enge Porengeometrie des ZSM-5 erzwingt eine Winkelung der Benzylgruppe, so daß Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen eingeschränkt werden. Weiterhin wird deutlich, daß die Packungsdichte für das sterisch relativ anspruchsvolle Phenylalanin im weitporigen Zeolith Beta größer ist, als im mittelporigen ZSM-5. Dies erklärt, warum nach der Adsorption die Abnahme des Porenvolumens  $V_{\text{P}}(\text{N}_2)$  um 70 % im Fall von Zeolith Beta stärker ausgeprägt ist als für ZSM-5 mit nur 56 % (vgl. Tabelle 6.3).

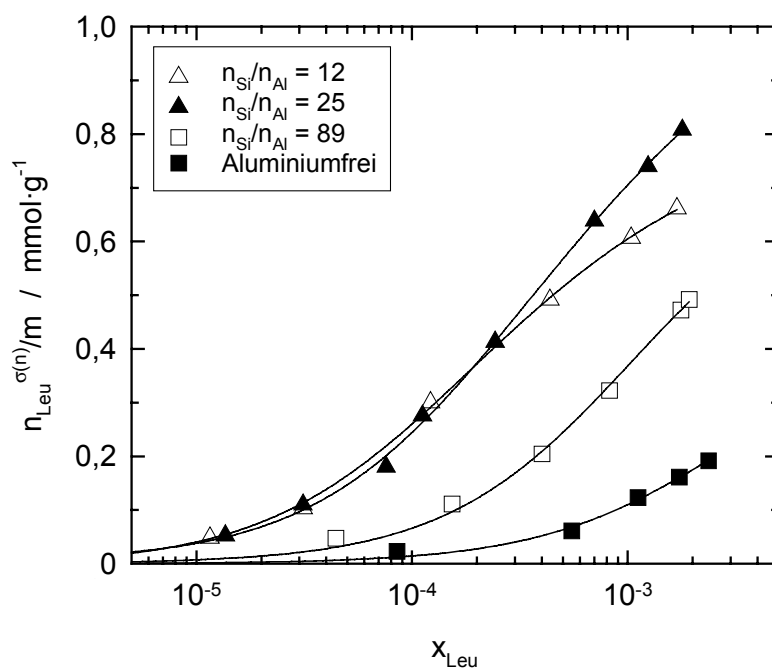


Abbildung 6.14: Einfluß des Aluminiumgehalts von Zeolith Beta auf die Adsorption von Leucin bei pH = 6.

In Abbildung 6.14 ist die Adsorption von Leucin an Proben des Zeoliths Beta mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten bei pH = 6 dargestellt. Im Unterschied zur Adsorption von Phenylalanin (vgl. Abbildung 6.11) bleibt die maximale Beladung des aluminiumfreien bzw. des aluminiumarmen ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=89$ ) Materials mit Leucin deutlich hinter  $n_{\text{Leu}}^{\sigma(n)}/m$  für die Probe mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 25 zurück. Die im kleineren Verteilungskoeffizienten [135] zum Ausdruck kommende geringere Hydrophobizität von Leucin im Vergleich zu Phenylalanin verringert offenbar die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Adsorpt-Molekülen, wodurch die vollständige Füllung der Zeolithpore mit Leucinmolekülen unterbleibt. Für pH-Werte in der Nähe des isoelektrischen Punktes, bei denen die Aminosäure vorwiegend als Zwitterion vorliegt, kommt den hydrophoben Wechselwirkungen offenbar eine kritische Bedeutung für die Adsorption zu. Wie Abbildung 6.8 verdeutlicht, bewirken die starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Phenylalaninmolekülen, daß die für niedrige pH-Werte erzielte hohe Beladung bis in den neutralen Bereich hinein aufrechterhalten wird. Da Glycin statt einer unpolaren Seitenkette lediglich ein H-Atom besitzt, können sich praktisch keine Adsorpt-



Adsorpt-Wechselwirkungen ausbilden, was dazu führt, daß die Adsorption bereits im neutralen pH-Bereich zurückgeht (vgl. Abbildung 6.8).

Für die Adsorption von Phenylalanin an den aluminiumreichsten Proben von Zeolith HBeta (vgl. Abbildung 6.11) bzw. HZSM-5 (vgl. Abbildung 6.12) läßt sich im Vergleich zu den übrigen Proben eine jeweils geringfügig niedrigere spezifische Sättigungsbeladung beobachten. Die Charakterisierung der Adsorbentien zeigte, daß deren Polarität, und damit auch die Affinität zu Wasser, mit dem Aluminiumgehalt ansteigt (vgl. Abschnitt 6.1.3). Für Zeolith Beta mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 12 bzw. ZSM-5 mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 13 scheint daher die konkurrierende Affinität zu Wasser die Adsorption der Aminosäure zurückzudrängen.

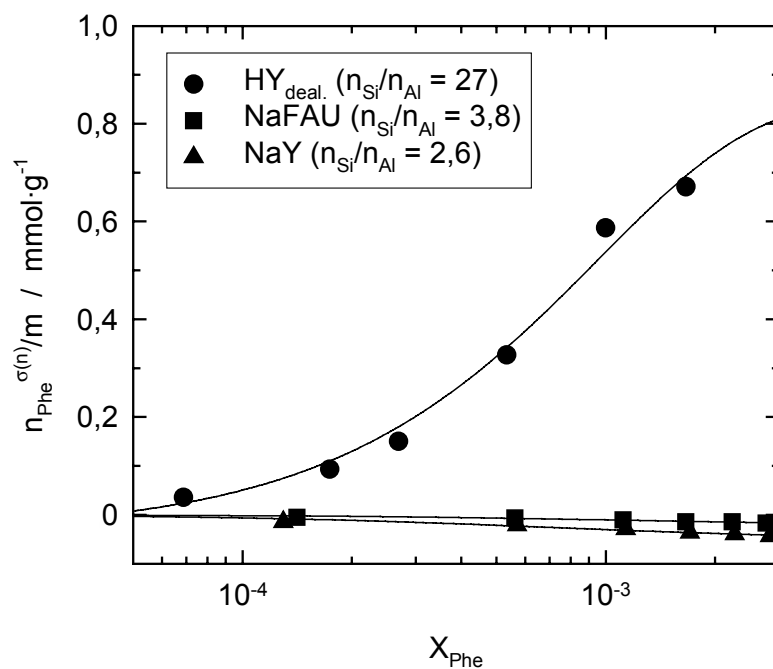


Abbildung 6.15: Einfluß des Aluminiumgehalts von Zeolith Y auf die Adsorption von Phenylalanin bei pH = 6.

Am Beispiel von Zeolith Y (vgl. Abbildung 6.15) wird deutlich, daß die Adsorption von Phenylalanin für Proben mit sehr hohen Aluminiumgehalten praktisch vollständig unterbleibt. Da NaFAU ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=3,8$ ) und NaY ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=2,6$ ) relativ viel Wasser aus der Lösung heraus adsorbieren, steigt die Konzentration der Aminosäure in der Lösung nach Zugabe der Zeolithe

leicht an, was zu einem negativen Wert für den spezifischen reduzierten Grenzflächenüberschuß an Phenylalanin führt.

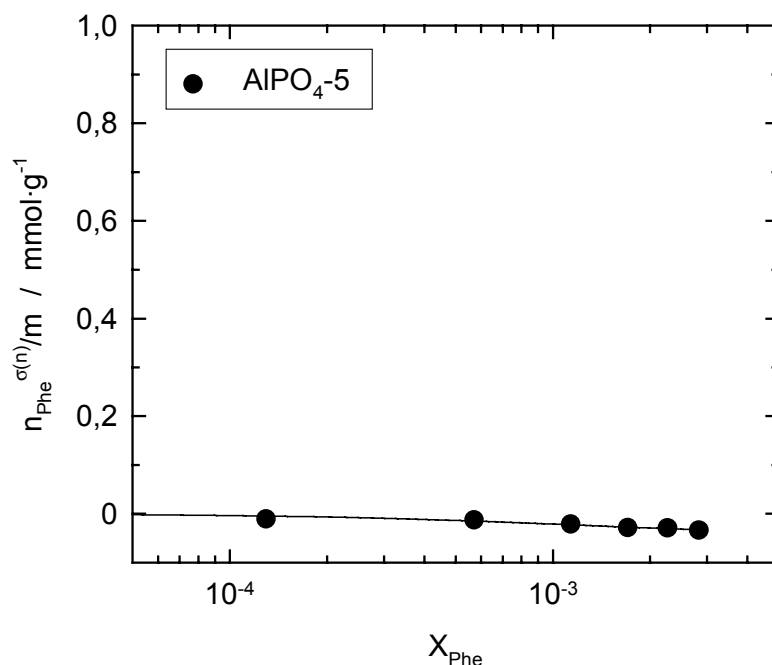


Abbildung 6.16: Adsorption von Phenylalanin am Alumophosphat  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

Aus der in Abbildung 6.16 dargestellten Phenylalanin-Adsorption an  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  wird deutlich, daß das Alumophosphat offenbar ebenfalls bevorzugt Wasser adsorbiert. Alumophosphate bestehen aus äquimolaren Mengen an Aluminium und Phosphor auf tetraedrischen Gitterplätzen und besitzen daher ein neutrales Kristallgitter. Da sie im Gegensatz zu Zeolithen nicht zum Ionenaustausch fähig sind, bildet beispielsweise  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  auch keine ionischen Wechselwirkungen zu Phenylalanin aus (vgl. Abbildung 6.16). Bezüglich ihrer Hydrophobizität lassen sich Alumophosphate zwischen den stark hydrophilen aluminiumreichen Zeolithen und den hydrophoben aluminiumarmen Zeolithen einordnen [29, 142]. *Kustanovich et al.* untersuchten die Adsorption von Wasser an  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  mittels NMR-Spektroskopie [143]. Für niedrige Beladungen fanden sie in den Poren von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  lediglich physisorbierte Wasser-Moleküle vor. Demgegenüber gelang ihnen in vollständig hydratisierten Proben der Nachweis sehr stark gebundener Wasser-Moleküle. Die Bindung erfolgt an oktaedrisch koordiniertem Aluminium, das sich während der Hydratisierung bildet. Der negative spezifische reduzierte Grenzflächenüberschuß an Phenylalanin  $n_{\text{Phe}}^{\sigma(n)}/m$  in Abbildung 6.16

läßt sich demnach mit der ausgeprägten Hydrophilie von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  im vollständig hydratisierten Zustand erklären.

Nach der systematischen Variation der Aminosäure-Seitenkette, der Struktur und des Aluminiumgehalts der als Adsorbentien eingesetzten Zeolithe sowie des pH-Wertes der Adsorptionslösung können die Ergebnisse dieser Versuche wie folgt zusammengefaßt werden: Liegt der pH-Wert der Adsorptionslösung unterhalb bzw. in der Nähe des isoelektrischen Punktes der Aminosäure, so sind elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der positiv geladenen Ammoniumgruppe der Aminosäure und dem negativ geladenen Zeolithgitter von entscheidender Bedeutung für die Adsorption. Dieser Ionenaustausch-Effekt wird durch Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen ergänzt, die sich zwischen den hydrophoben Seitenketten von einander benachbarten adsorbierten Aminosäuremoleküle ausbilden. Welchen Anteil diese hydrophoben Wechselwirkungen an der Adsorption haben, hängt von der Länge der Seitenkette und der Porengeometrie des Zeoliths ab. Das Ausmaß der diskutierten ionischen Wechselwirkungen steigt mit dem Aluminiumgehalt des Zeoliths an. Für sehr niedrige  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse drängt jedoch die konkurrierende Affinität des Molekularsiebs zu Wasser die Adsorption der Aminosäure zurück.

### 6.3 Trennung von Aminosäuren an Zeolithen

Aus Abbildung 6.8 wurde bereits deutlich, daß die Trennung unterschiedlicher Aminosäuren aus einer wäßrigen Lösung durch nahezu selektive Adsorption der einzelnen Aminosäuren an Zeolithen bei entsprechenden pH-Werten möglich ist. Hierzu müssen sich die isoelektrischen Punkte der jeweiligen Aminosäuren jedoch deutlich voneinander unterscheiden. Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, daß sich an Zeolithen auch Aminosäuren mit sehr ähnlichen isoelektrischen Punkten trennen lassen, sofern sie sich in ihrer Hydrophobizität ausreichend voneinander unterscheiden (vgl. Abbildung 6.10). Nachfolgend soll untersucht werden, inwiefern sich unterschiedliche Zeolithe zur Trennung eines Gemischs aus Leucin (Leu) und Phenylalanin (Phe) eignen. Die in Tabelle 6.4 aufgeführten physikalisch-chemischen Daten [116, 135] verdeutlichen, daß eine Trennung dieser beiden Aminosäuren ausgesprochen schwierig ist, da sich Leucin und Phenylalanin sowohl hinsichtlich ihres amphoteren Verhaltens ( $\text{pK}_1$ ,  $\text{pK}_2$ , und  $\text{pI}$ ) als auch hinsichtlich ihrer hydrophoben Eigenschaften ( $\log D$ ) einander sehr ähneln.

Tabelle 6.4: Physikalisch-chemische Daten der beiden Aminosäuren Leucin und Phenylalanin.

Aminosäure	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pI	logD	Löslichkeit (25 °C)
Leucin	2,36	9,60	5,98	-1,72	0,243 g·l <sup>-1</sup>
Phenylalanin	1,83	9,13	5,48	-1,45	0,296 g·l <sup>-1</sup>

Um korrekte Aussagen aus Adsorptionsmessungen zu erhalten, muß sich das betrachtete System im Gleichgewicht befinden. Vor der Untersuchung der Aminosäuremischung wurde darum zunächst die Adsorption von Leucin bzw. Phenylalanin getrennt aus wäßrigen Lösungen zeitlich verfolgt. Der Massenanteil  $w_{\text{Phe}}$  bzw.  $w_{\text{Leu}}$  betrug dabei jeweils 1 Gew.-%. Zum Einsatz kamen sowohl ZSM-22, ZSM-5, ZSM-11 und MCM-22 als mittelporige als auch MCM-58, Beta und Y als weitporige Zeolithe mit unterschiedlichen Porenabmessungen (vgl. Tabelle 4.1). Allen Zeolithen war gemeinsam, daß sie ein  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von etwa 30 aufwiesen und in ihrer sauren Form vorlagen.

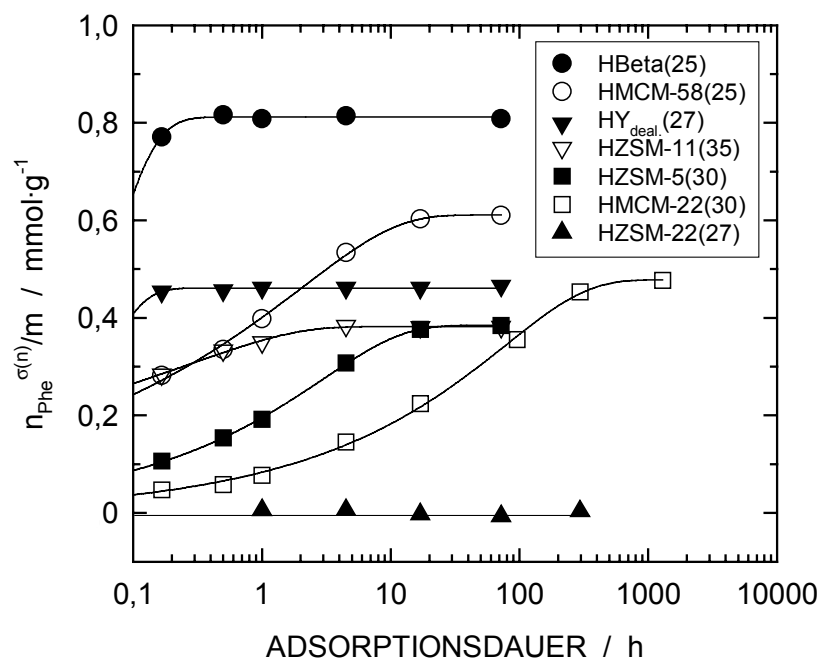


Abbildung 6.17: Zeitabhängigkeit der Adsorption von Phenylalanin an unterschiedlichen Zeolithen.

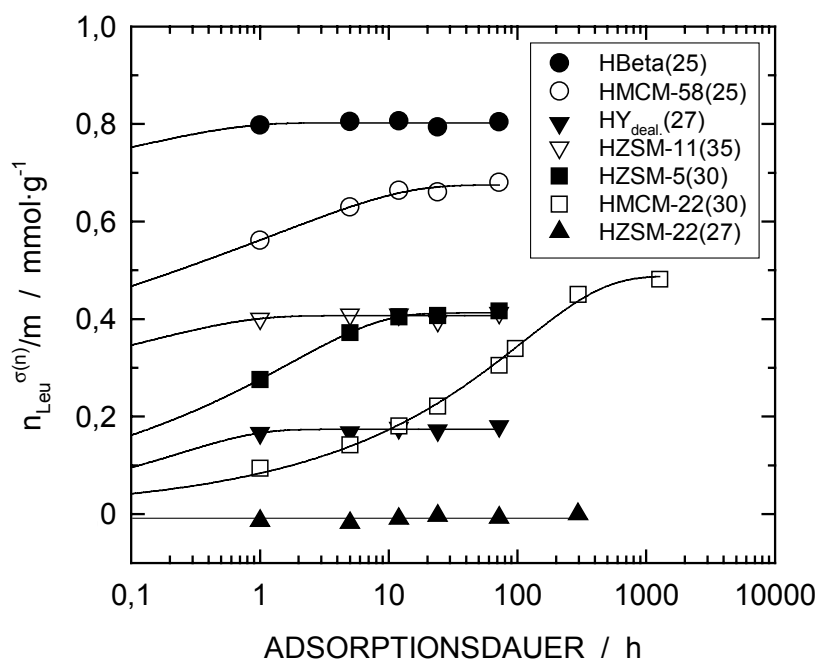


Abbildung 6.18: Zeitabhängigkeit der Adsorption von Leucin an unterschiedlichen Zeolithen.

Aus Abbildung 6.17 und Abbildung 6.18 ist ersichtlich, daß sich das Gleichgewicht für die Phenylalanin- bzw. Leucin-Adsorption an den untersuchten mikroporösen Molekularsieben mit Ausnahme von Zeolith MCM-22 innerhalb von 24 h einstellt. Für MCM-22 steigen die ermittelten Aminosäure-Beladungen darüber hinaus noch weiter an und erreichen erst nach ca. 50 Tagen einen konstanten Wert. Möglicherweise wird die Diffusion der beiden Aminosäuren im Porensystem von MCM-22 durch die engen 10-Ringporen ( $0,40 \times 0,55 \text{ nm}$  bzw.  $0,41 \times 0,51 \text{ nm}$ ) stark behindert. Der effektive Durchmesser der linearen 10-Ring-Kanälen von Zeolith ZSM-22 ist für die Adsorption der beiden Aminosäuren offenbar zu klein.

Die konkurrierende Adsorption von Phenylalanin und Leucin an den vorgestellten Zeolithen wurde bei  $\text{pH} = 6$  aus gepufferten Lösungen heraus untersucht. Die Lösungen enthielten die beiden Aminosäuren jeweils in gleichen Anteilen. Um eine sichere Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts zu gewährleisten betrug die Dauer der Experimente jeweils 24 h bzw. 8 Wochen im Fall von MCM-22. In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Trennung in Form von Adsorptionsisothermen für die beiden Aminosäuren dargestellt.

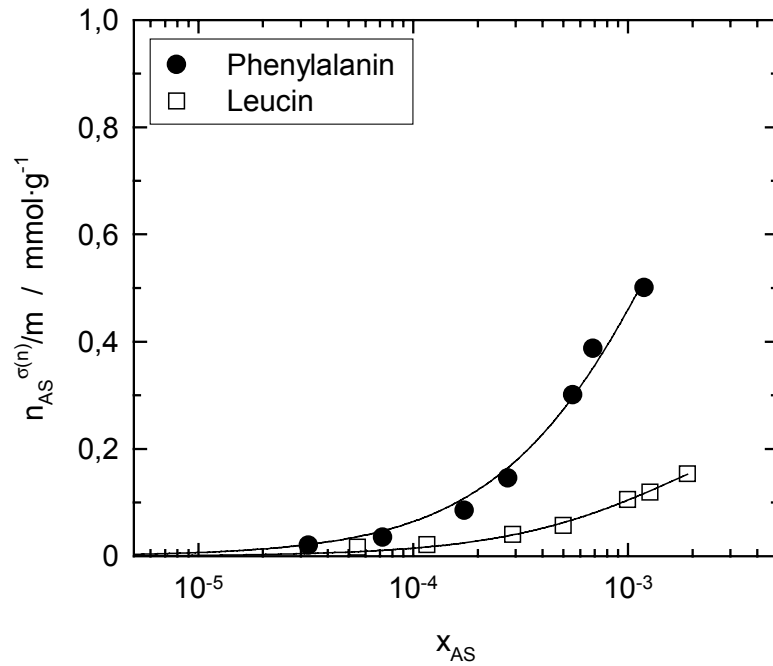


Abbildung 6.19: Adsorption von Phenylalanin und Leucin aus einem wässrigen Gemisch der beiden Aminosäuren an  $\text{HY}_{\text{deal.}(27)}$ .

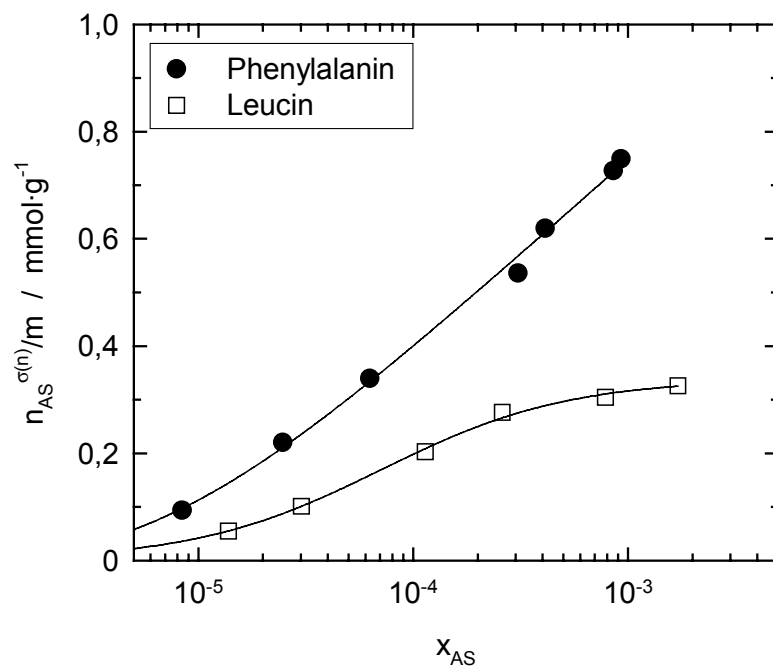


Abbildung 6.20: Adsorption von Phenylalanin und Leucin aus einem wässrigen Gemisch der beiden Aminosäuren an  $\text{HBeta}(25)$ .

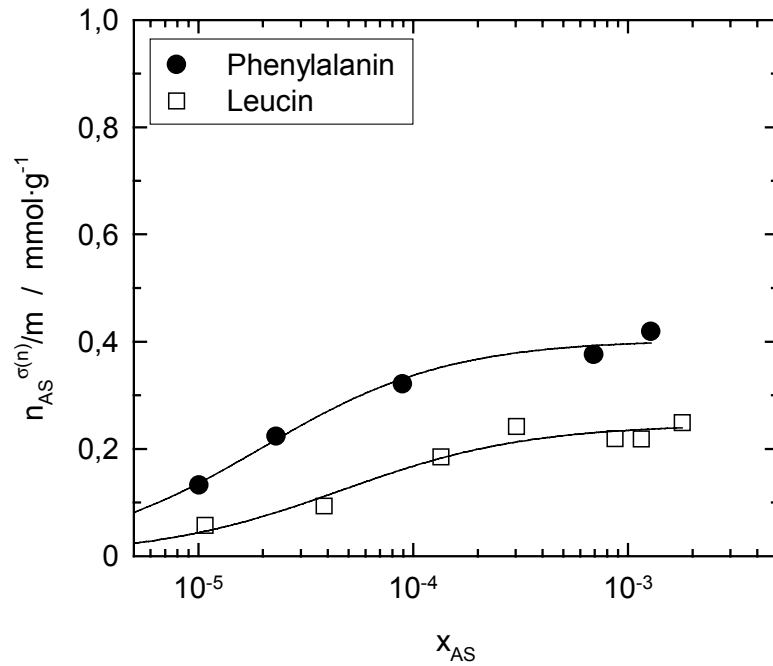


Abbildung 6.21: Adsorption von Phenylalanin und Leucin aus einem wässrigen Gemisch der beiden Aminosäuren an HMCM-58(25).

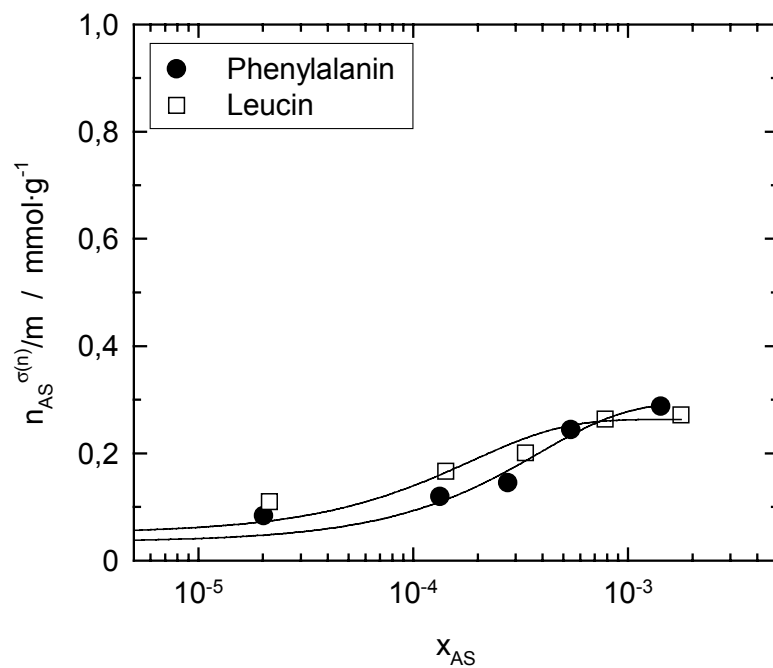


Abbildung 6.22: Adsorption von Phenylalanin und Leucin aus einem wässrigen Gemisch der beiden Aminosäuren an HMCM-22(30).

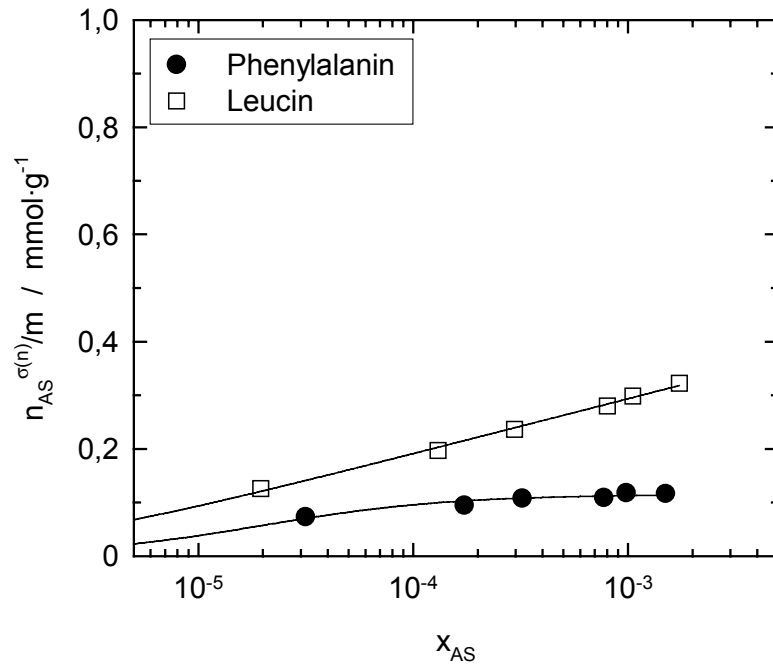


Abbildung 6.23: Adsorption von Phenylalanin und Leucin aus einem wäßrigen Gemisch der beiden Aminosäuren an HZSM-11(35).

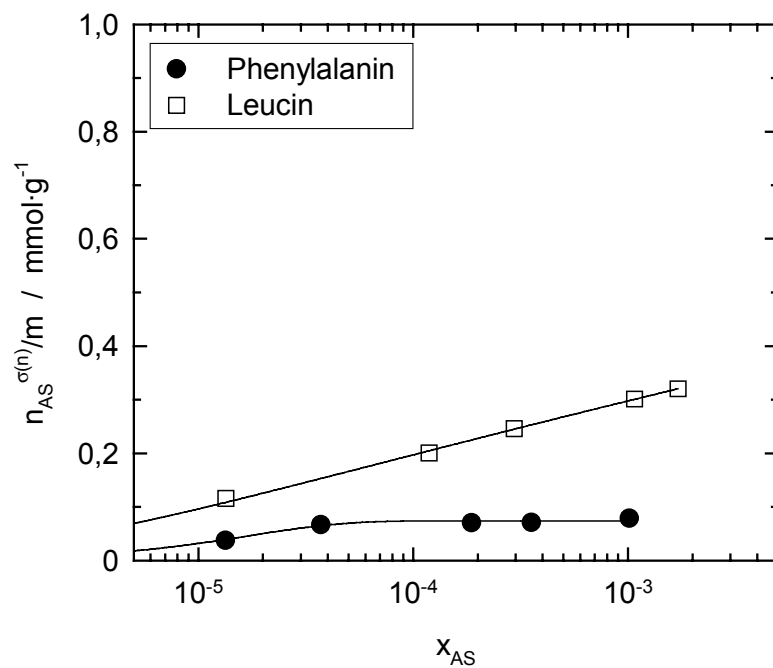


Abbildung 6.24: Adsorption von Phenylalanin und Leucin aus einem wäßrigen Gemisch der beiden Aminosäuren an HZSM-5(30).

Aus Abbildung 6.19 bis Abbildung 6.24 ist ersichtlich, daß die adsorbierte Phenylalaninmenge relativ zur adsorbierten Leucinmenge mit steigender Porengröße des verwendeten



Zeoliths zunimmt. Ermittelt man nach Gleichung 3-11 jeweils die spezifische Sättigungsbeladung der Adsorbentien mit Leucin  $(n_{\text{Leu}}^{\text{S}})_m$  bzw. Phenylalanin  $(n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m$ , so läßt sich daraus der Anteil  $(n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m \cdot ((n_{\text{Leu}}^{\text{S}})_m + (n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m)^{-1}$  der adsorbierten Phenylalaninmenge an der gesamten adsorbierten Aminosäuremenge berechnen (vgl. Tabelle 6.5). Mit Hilfe dieses Quotienten läßt sich die Trennung der beiden Aminosäuren quantifizieren.

Tabelle 6.5: Spezifische Sättigungsbeladungen  $(n_{\text{Leu}}^{\text{S}})_m$  bzw.  $(n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m$  der Zeolithe für die konkurrierende Adsorption der beiden Aminosäuren aus einem Gemisch (CI° = modifizierter Constraint Index, SI = Spaciousness Index).

<b>Zeolith</b>	$(n_{\text{Leu}}^{\text{S}})_m$	$(n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m$	$(n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m \cdot ((n_{\text{Leu}}^{\text{S}})_m + (n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m)^{-1}$	<b>CI°</b>	<b>SI</b>
HY <sub>deal.</sub>	0,317	1,330	0,81	1,3	21
HBeta	0,339	0,766	0,69	1,4	19
HMCM-58	0,267	0,435	0,63	1,4	15
HMCM-22	0,271	0,206	0,43	4,6	8
HZSM-11	0,301	0,115	0,28	2,7	1
HZSM-5	0,295	0,077	0,21	6,8	1
HZSM-22	-	-	-	14,4	1

Die kristallographisch bestimmten Porenabmessungen von Zeolithen (vgl. Tabelle 4.1) spiegeln deren Adsorptionsverhalten oft nur unzureichend wider. Dieses wird nicht ausschließlich durch die Größe der Porenöffnungen, sondern auch durch deren Form sowie durch die Existenz von größeren Hohlräumen in der Struktur beeinflusst. Die Einlagerung eines Adsorptivs in die Poren eines Zeoliths kann auch Deformationen der Gitterstruktur hervorrufen. So wurde für die Adsorption von Benzol an ZSM-5 eine elliptische Verzerrung der Porenöffnungen beobachtet [144]. Oftmals führen Molekülschwingungen oder Gitterschwingungen des Zeolith-Gerüsts dazu, daß die für die Adsorption entscheidende effektive Porengröße über der kristallographischen Porenabmessung liegt. So wird beispielsweise Cyclohexan trotz seines Moleküldurchmessers von 0,618 nm in den Poren von ZSM-5 ( $0,53 \times 0,54$  nm bzw.  $0,51 \times 0,55$  nm) adsorbiert [145]. Zur Charakterisierung der effektiven Porenweiten von Zeolithen wurden formselektive katalytische Testreaktionen entwickelt, deren Ergebnisse jeweils in einer Maßzahl (Index) zum Ausdruck kommen. Der von *Frilette et al.* vorgeschlagene Constraint Index (CI) basiert auf den konkurrierenden

Crackreaktionen von *n*-Hexan bzw. 3-Methylpentan an sauren Zeolithen [146]. Da während der Crackreaktion eine Desaktivierung des Katalysators durch Koksbildung auftritt, etablierten sich in der Folge Testreaktionen für bifunktionelle Zeolith-Katalysatoren mit sauren und hydrieraktiven Zentren, bei denen keine oder zumindest eine sehr stark verlangsamte Desaktivierung auftritt. Hier sind insbesondere der modifizierte Constraint Index  $CI^\circ$  [147], der aus der Hydroisomerisierung von *n*-Decan abgeleitet wird, und der Spaciousness Index SI [148] zu nennen. Der Spaciousness Index ergibt sich aus dem Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von *iso*-Butan und *n*-Butan während der Umsetzung von Butylcyclohexan an bifunktionellen Katalysatoren. SI ist nahezu unabhängig von den Reaktionsbedingungen und bewährte sich, insbesondere für weitporige Zeolithe, als empfindliche Kennzahl für die effektive Porenweite. Gemeinsam mit dem modifizierten Constraint Index  $CI^\circ$ , der sich besonders zur Charakterisierung von 10-Ring-Zeolithen eignet, ist in Tabelle 6.5 der Spaciousness Index SI für die zur Trennung von Leucin und Phenylalanin verwendeten Zeolithe aufgelistet. Die Zahlenwerte für  $CI^\circ$  und SI wurden der Literatur entnommen [100, 147-151]. Aus Tabelle 6.5 geht deutlich hervor, daß die Präferenz zur Adsorption von Phenylalanin mit steigendem SI-Wert der Zeolithe zunimmt. Da der modifizierte Constraint Index mit steigender Porenweite sinkt, nehmen die Werte für  $(n_{\text{Phe}}^S)_m \cdot ((n_{\text{Leu}}^S)_m + (n_{\text{Phe}}^S)_m)^{-1}$  mit sinkendem  $CI^\circ$  zu. Während sich also mittels weitporiger Zeolithen Phenylalanin aus einem Phenylalanin/Leucin-Gemisch abtrennen läßt, wird an mittelporigen Zeolithen bevorzugt Leucin adsorbiert. Dieses Verhalten läßt sich mit dem in Abschnitt 6.2 diskutierten Modell der Adsorption von Aminosäuren an Zeolithen erklären: In den Poren der 12-Ring-Zeolithe können sich die aromatischen Phenylringe benachbarter Phenylalaninmoleküle parallel zueinander anordnen und auf diese Weise  $\pi$ -Wechselwirkungen ausbilden (vgl. Abbildung 6.25). Zwar können auch die *iso*-Butyl-Reste der adsorbierten Leucin-Moleküle ungehindert miteinander in Wechselwirkung treten, doch Phenylalanin wird aufgrund seiner ausgeprägteren hydrophoben Eigenschaften (vgl. Tabelle 6.4) bevorzugt adsorbiert. Die enge Porengeometrie der 10-Ring-Zeolithe erzwingt eine Winkelung der Benzylgruppe, so daß die Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen eingeschränkt werden. Die flexibleren *iso*-Butyl-Reste der Leucin-Moleküle können hingegen auch in mittelporigen Zeolithen miteinander in Wechselwirkung treten.

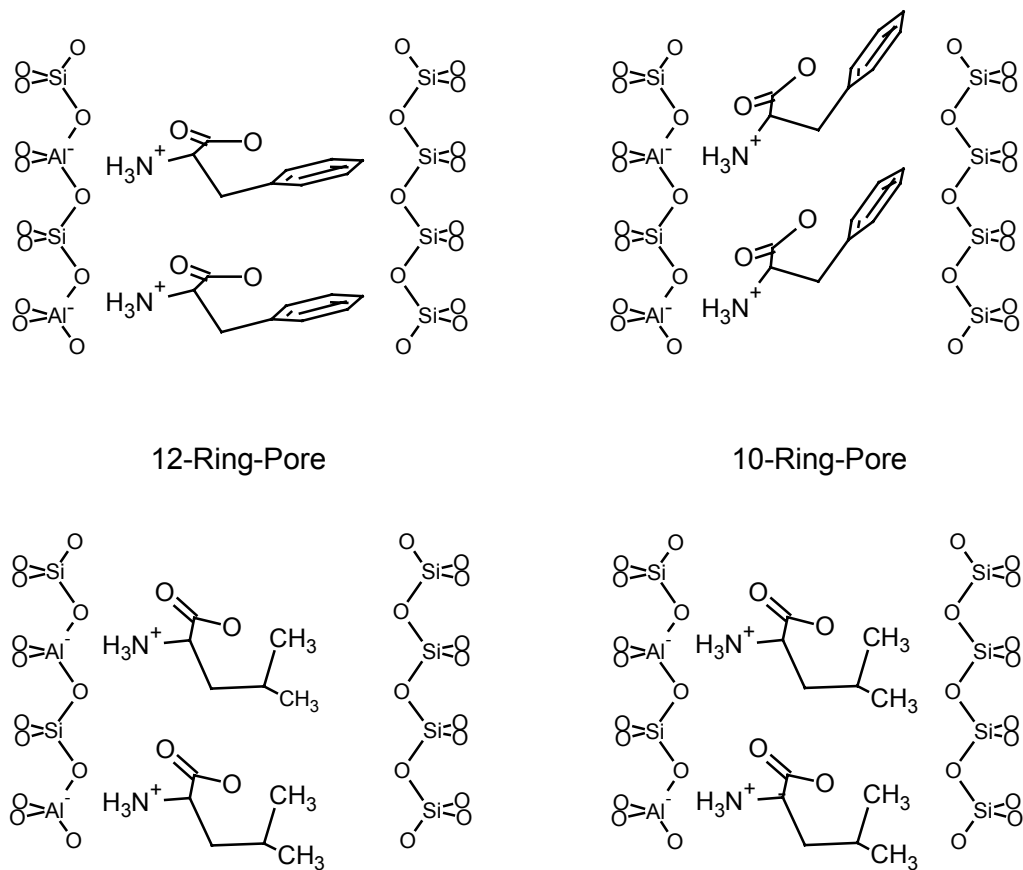


Abbildung 6.25: Schematisches Modell der Adsorption von Phenylalanin (links) bzw. Leucin (rechts) in den Poren eines 12-Ring- (links) bzw. 10-Ring-Zeoliths (rechts).

Aus Abbildung 6.26 wird deutlich, daß der Anteil  $(n_{\text{Phe}}^s)_m \cdot ((n_{\text{Leu}}^s)_m + (n_{\text{Phe}}^s)_m)^{-1}$  der adsorbierten Phenylalaninmenge an der gesamten adsorbierten Aminosäuremenge nahezu linear mit dem Spaciousness Index SI ansteigt. Die Trennung eines Leucin/Phenylalanin-Gemischs läßt sich also möglicherweise ebenfalls als Testsystem zur Charakterisierung der Porenweiten von Zeolithen heranziehen.

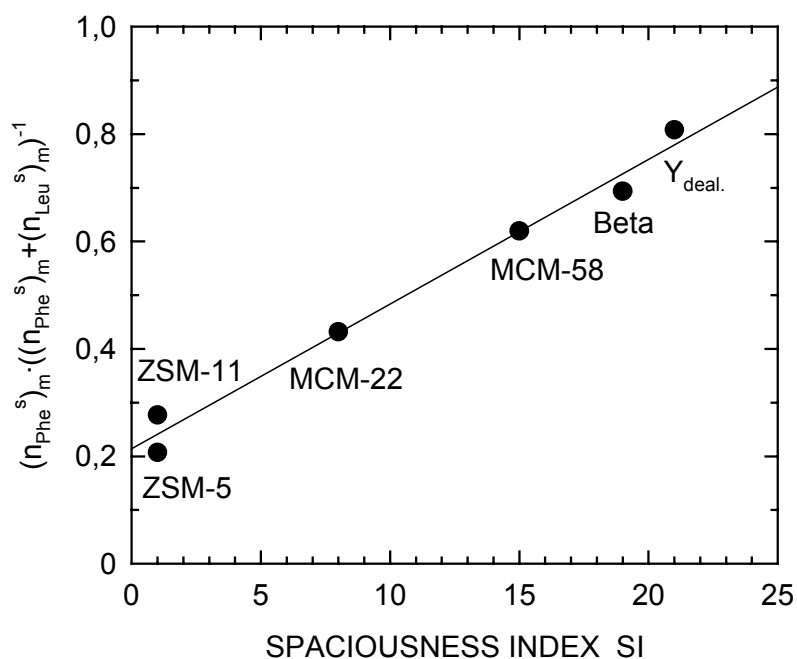


Abbildung 6.26: Abhängigkeit des Trennparameters  $(n_{\text{Phe}}^S)_m \cdot ((n_{\text{Leu}}^S)_m + (n_{\text{Phe}}^S)_m)^{-1}$  vom Spaciousness Index SI der zur Trennung eingesetzten Zeolithe.

Aus den in Abbildung 6.27 dargestellten Ergebnissen erkennt man, daß das Ausmaß der Trennung des Leucin/Phenylalanin-Gemischs von der Konzentration der Aminosäuren abhängt. Mit steigendem Stoffmengenanteil  $x_{\text{gesamt}}$  der Aminosäuren nimmt die Selektivität von ZSM-5 und ZSM-11 für Leucin bzw. die Selektivität von Zeolith Y, Beta sowie MCM-58 für Phenylalanin deutlich zu. Im Bereich niedriger Konzentrationen ist der Trenneffekt hingegen weniger stark ausgeprägt, denn aufgrund der niedrigen Zahl an Aminosäure-Molekülen in der Adsorptionslösung können diese die Zeolithporen nur zu einem geringen Teil füllen. Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen sind daher im Bereich kleiner Stoffmengenanteile von untergeordneter Bedeutung. Die Adsorption findet eher unselektiv aufgrund der elektrostatischen Anziehung der Aminosäure durch das Zeolithgitter statt. Da für die Trennung der beiden Aminosäuren keine äquimolare Mischung eingesetzt wurde, sondern die konkurrierende Adsorption aus Lösungen erfolgte, die gleiche Massenanteile an Leucin und Phenylalanin aufwiesen, führt die Extrapolation  $x_{\text{gesamt}} \rightarrow 0$  der Kurven in Abbildung 6.27 zu  $(n_{\text{Phe}}^S)_m \cdot ((n_{\text{Leu}}^S)_m + (n_{\text{Phe}}^S)_m)^{-1} = 0,44$ . Leucin lag also in der Ausgangslösung in einem geringen molaren Überschuß vor. Mit steigender Beladung können sich vermehrt hydrophobe

Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Aminosäure-Molekülen ausbilden, die zum beobachteten Trenneffekt führen (vgl. Abbildung 6.25).

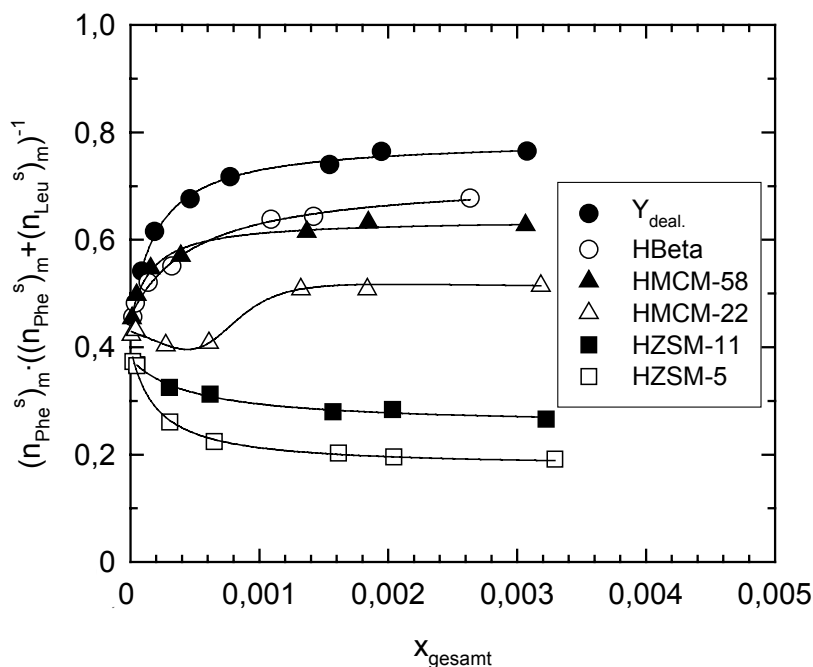


Abbildung 6.27: Abhängigkeit des Trennparameters  $(n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m \cdot ((n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m + (n_{\text{Leu}}^{\text{S}})_m)^{-1}$  vom Gesamtstoffmengenanteil  $x_{\text{gesamt}}$  der beiden Aminosäuren.

MCM-22 nimmt eine Sonderstellung unter den getesteten Zeolithen ein. Seine Struktur beinhaltet zwar einen großen ellipsoiden Käfig von  $0,71 \times 1,82$  nm, dieser ist jedoch nur über 10-Ring-Fenster ( $0,40 \times 0,55$  nm) zugänglich. Mit dem darüber hinaus vorhandenen zweidimensionalen 10-Ring-Porensystem von MCM-22 ist der Käfig sogar nur über 6-Ring-Poren verbunden. Mit einem Spaciousness Index von 8 nimmt MCM-22 daher eine Position zwischen mittel- und weitporigen Zeolithen ein. Für hohe Stoffmengenanteile an Aminosäuren entspricht diese Einstufung dem Verhalten in der Leucin/Phenylalanin-Trennung (vgl. Abbildung 6.26 und Abbildung 6.27). Unter diesen Bedingungen sind offenbar beide Porensysteme von MCM-22 mit Aminosäure gefüllt. Während in den großen Käfigen aufgrund der stärkeren hydrophoben Wechselwirkungen wahrscheinlich bevorzugt Phenylalanin adsorbiert wird, liegt dagegen im zweiten 10-Ring-Porensystem der Leucin-Anteil vermutlich höher. Die Tatsache, daß MCM-22 bei niedrigen Aminosäurekonzentrationen bevorzugt Leucin aufnimmt, läßt sich dahingehend deuten, daß die großen Käfige an der Adsorption zunächst nicht beteiligt sind.

Mit den aus Abschnitt 6.2 gewonnenen Erkenntnissen über die Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren und Zeolithen lassen sich die Ergebnisse der Trennung eines wäßrigen Leucin/Phenylalanin-Gemischs an unterschiedlichen Zeolithen gut erklären. Im Hinblick auf die technische Anwendung wäre es von großem Vorteil, wenn man das Verhalten eines Zeoliths in der Trennung einer Aminosäure-Mischung bereits aus der Adsorption der einzelnen Aminosäuren an diesem Zeolith vorhersagen könnte. In Abschnitt 3.6.3.2 wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich der Trennfaktor für die konkurrierende Adsorption unterschiedlicher Aminosäuren prinzipiell aus den Adsorptionskonstanten dieser einzelnen Aminosäuren am betrachteten Adsorbens berechnen läßt (vgl. Gleichung 3-14). Um dieses Konzept am Beispiel der Trennung von Leucin und Phenylalanin zu testen, wurden jeweils getrennt für die beiden Aminosäuren Einzelsorptionsisothermen an den bereits untersuchten Zeolithen gemessen (vgl. Abbildung 6.28).

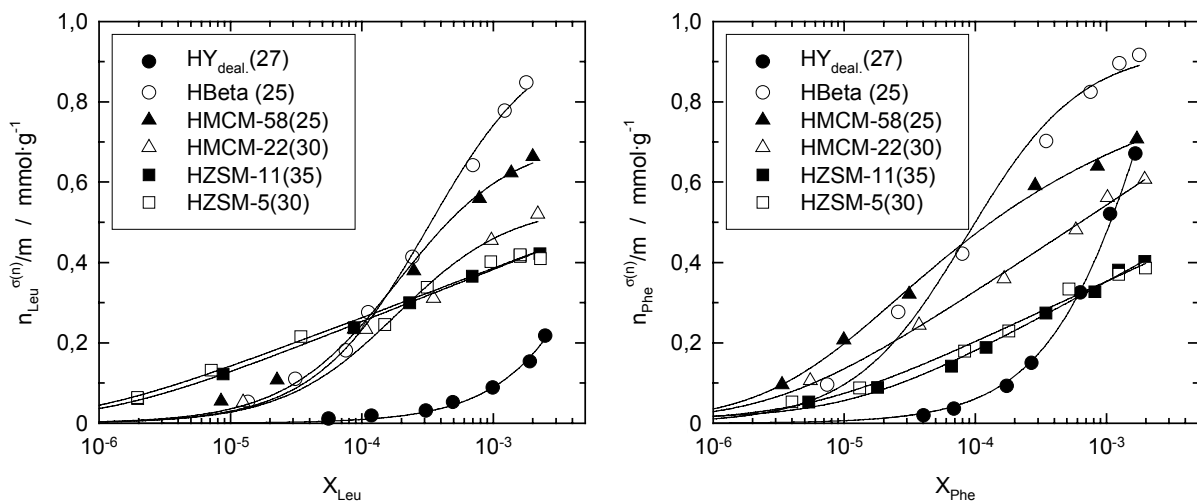


Abbildung 6.28: Adsorption von Leucin (links) bzw. Phenylalanin (rechts) bei pH = 6 an unterschiedlichen Zeolithen.

In Tabelle 6.6 sind die aus den Isothermen gewonnenen Werte für die spezifischen Sättigungseladungen der Zeolithe mit Phenylalanin ( $n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m$  bzw. Leucin ( $n_{\text{Leu}}^{\text{S}})_m$  zusammengestellt. Teilt man diese Werte durch die mittels Stickstoff-Adsorption bestimmten Mikroporenvolumina  $V_{\text{P}}(\text{N}_2)$  der untersuchten Zeolithe (vgl. Tabelle 6.2), so ist das Ergebnis ein Maß für das jeweilige Molvolumen  $V^0$  von Phenylalanin und Leucin im adsorbierten Zustand.

Tabelle 6.6: Vergleich der Molvolumina  $V^0$  von Phenylalanin und Leucin im adsorbierten Zustand.

Zeolith	$V_P(N_2) / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$(n_{\text{Phe}}^S)_m / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$(n_{\text{Leu}}^S)_m / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Phe}}^0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_{\text{Leu}}^0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
HY <sub>deal.</sub>	0,20	1,53	1,77	131	113
HBeta	0,23	0,93	0,98	247	235
HMCM-58	0,21	0,68	0,71	309	296
HMCM-22	0,09	0,58	0,55	155	164
HZSM-11	0,16	0,40	0,41	400	390
HZSM-5	0,16	0,41	0,40	390	400

In ZSM-5 und ZSM-11 sind die Molvolumina der adsorbierten Phenylalanin- bzw. Leucin-Moleküle recht groß. Dies zeigt, daß die Packungsdichte von Aminosäuren in mittelporigen Zeolithen eher niedrig ist. Mit zunehmender Porengröße steigt die Packungsdichte an und die Molvolumina nehmen ab. In Zeolith Y erreichen  $V_{\text{Phe}}^0$  und  $V_{\text{Leu}}^0$  ungefähr die Werte, die für die beiden Aminosäuren im freien Zustand in unendlich verdünnter wäßriger Lösung gefunden wurden ( $V_{\text{Phe}}^0 = 121 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  bzw.  $V_{\text{Leu}}^0 = 108 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [152]. Im Fall von MCM-22 sind die niedrigen  $V^0$ -Werte wahrscheinlich auf die dichte Packung der Aminosäuren in den großen Käfigen des Zeoliths zurückzuführen.

Tabelle 6.7: Vergleich der Adsorptionskonstanten  $K_{\text{Leu}}$  und  $K_{\text{Phe}}$  sowie der Trennfaktoren  $K_{\text{Leu,Phe}}$  für die Einzelisothermen (Index E) bzw. die Trennung des Leucin/Phenylalanin-Gemischs (Index M).

Zeolith	$K_{\text{Leu}}^E$	$K_{\text{Phe}}^E$	$K_{\text{Leu,Phe}}^E$	$K_{\text{Leu}}^M$	$K_{\text{Phe}}^M$	$K_{\text{Leu,Phe}}^M$
HY <sub>deal.</sub>	95	625	0,15	155	685	0,23
HBeta	2990	9975	0,3	4360	9190	0,47
HMCM-58	3595	18790	0,19	4195	15605	0,27
HMCM-22	2790	4800	0,58	3005	3655	0,82
HZSM-11	6255	3720	1,68	5885	4440	1,33
HZSM-5	6805	3275	2,1	8445	5170	1,63

Anhand der in Abbildung 6.28 gezeigten Isothermen wird deutlich, daß im Bereich niedriger Stoffmengenanteile die an den beiden mittelporigen Zeolithen ZSM-5 und ZSM-11

adsorbierte Leucinmenge jeweils deutlich über der adsorbierten Phenylalaninmenge liegt. Die weitporigen Zeolithe zeigen hingegen eine höhere Affinität zu Phenylalanin als zu Leucin. In Tabelle 6.7 sind die aus Abbildung 6.28 gewonnenen Adsorptionskonstanten  $K_{\text{Leu}}^{\text{E}}$  und  $K_{\text{Phe}}^{\text{E}}$  sowie die daraus berechneten Trennfaktoren  $K_{\text{Leu,Phe}}^{\text{E}}$  (vgl. Gleichung 3-14) den Ergebnissen aus der Trennung des Leucin/Phenylalanin-Gemischs ( $K_{\text{Leu}}^{\text{M}}$ ,  $K_{\text{Phe}}^{\text{M}}$  und  $K_{\text{Leu,Phe}}^{\text{M}}$ , vgl. Abbildung 6.19 bis Abbildung 6.24) gegenübergestellt. Die aus den Einzelisothermen berechneten Trennfaktoren  $K_{\text{Leu,Phe}}^{\text{E}}$  weichen zwar etwas von den experimentell ermittelten Werten  $K_{\text{Leu,Phe}}^{\text{M}}$  für die konkurrierende Adsorption der beiden Aminosäuren ab, sie beschreiben aber die Trennung prinzipiell richtig. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Berechnung von  $K_{\text{Leu,Phe}}^{\text{E}}$  auf einem real nicht existierenden System ohne Wasser basiert (vgl. Kapitel 3.6.3.2).

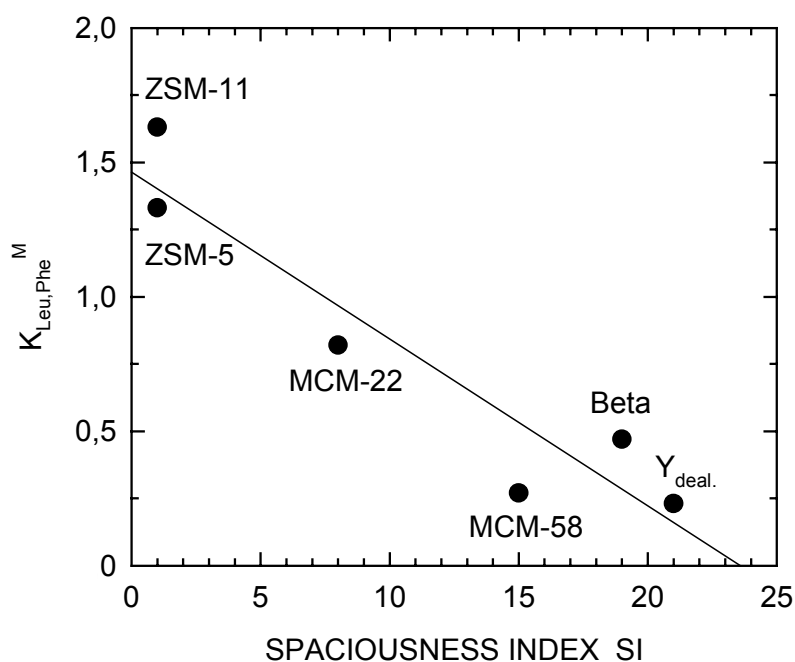


Abbildung 6.29: Abhängigkeit des Trennfaktors  $K_{\text{Leu,Phe}}^{\text{M}}$  vom Spaciousness Index SI des verwendeten Zeolithen.

Mit steigender Porengröße bzw. steigendem Spaciousness Index der Zeolithe adsorbieren diese bevorzugt Phenylalanin (vgl. Abbildung 6.26). Da der Trennfaktor  $K_{\text{Leu,Phe}}^{\text{M}} = K_{\text{Leu}}^{\text{M}}/K_{\text{Phe}}^{\text{M}}$  mit der Präferenz des Adsorbens für Leucin korreliert, sinkt dieser mit steigendem Spaciousness Index. Aus Abbildung 6.29 erkennt man, daß in Analogie zum



Verhalten von  $(n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m \cdot ((n_{\text{Leu}}^{\text{S}})_m + (n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m)^{-1}$  auch  $K_{\text{Leu, Phe}}^{\text{M}}$  nahezu linear vom Spaciousness Index abhängig ist.

Mitarbeitern der Degussa AG gelang die Trennung von Leucin und Isoleucin aus wäßrigen Lösungen an Zeolithen [6]. Dabei fanden sie sowohl für den 10-Ring-Zeolith ZSM-5 als auch für die beiden 12-Ring-Zeolithe Mordenit und Y jeweils höhere Beladungen an Leucin als an Isoleucin. Diese beiden Aminosäuren besitzen jeweils aliphatische Seitenketten und können daher auch in mittelporigen Zeolithen ungehindert miteinander in Wechselwirkung treten. Da Leucin ( $\log D = -1,72$ ) hydrophober als Isoleucin ( $\log D = -1,80$ ) ist, wird Leucin folglich an allen in dieser Arbeit untersuchten mittel- und weitporigen Zeolithen bevorzugt adsorbiert.

Wie am Beispiel von Leucin und Phenylalanin gezeigt werden konnte, lassen sich auch einander chemisch sehr ähnliche Aminosäuren an Zeolithen trennen. Verwendet man Zeolithe mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von etwa 30 und arbeitet in gepufferten Adsorptionslösungen bei  $\text{pH} = 6$ , so kann eine deutliche Abhängigkeit des Trenneffektes von der Porengröße der verwendeten Zeolithe beobachtet werden. Während für mittelporige Zeolithe die adsorbierte Leucinmenge deutlich über der adsorbierten Phenylalaninmenge liegt, adsorbieren weitporige Zeolithe bevorzugt Phenylalanin. Dieses Verhalten läßt sich mit den in Abschnitt 6.2 beschriebenen grundlegenden Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren und Zeolithen erklären. In den Poren der 12-Ring-Zeolithe können sich die aromatischen Phenylringe benachbarter Phenylalaninmoleküle parallel zueinander anordnen und auf diese Weise  $\pi$ -Wechselwirkungen ausbilden. Die enge Porengeometrie der 10-Ring-Zeolithe erzwingt hingegen eine Winkelung der Benzylgruppe, so daß die Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen eingeschränkt werden. Die flexibleren *iso*-Butyl-Reste der Leucin-Moleküle können hingegen auch in mittelporigen Zeolithen miteinander in Wechselwirkung treten. Der Anteil der adsorbierten Phenylalaninmenge an der gesamten adsorbierten Aminosäuremenge  $(n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m \cdot ((n_{\text{Leu}}^{\text{S}})_m + (n_{\text{Phe}}^{\text{S}})_m)^{-1}$  sowie der Trennfaktor  $K_{\text{Leu, Phe}}^{\text{M}}$  zeigen daher eine lineare Abhängigkeit vom Spaciousness Index SI der untersuchten Zeolithe. Der Trenneffekt steigt jeweils mit den Stoffmengenanteilen der beiden Aminosäuren in den Lösungen an. Weiterhin läßt sich die Trennung von Aminosäuren an Zeolithen prinzipiell zumindest qualitativ voraussagen. Dazu müssen lediglich die Adsorptionsisothermen der jeweiligen Aminosäuren

am vorgegebenen Zeolith gemessen werden. Aus den ermittelten Adsorptionskonstanten kann dann der zu erwartende Trennfaktor berechnet werden.

#### 6.4 Adsorption von Aminosäuren im kontinuierlich durchströmten Festbett

Um die Anwendbarkeit der adsorptiven Trennung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen an meso- und mikroporösen Materialien im Hinblick auf eine technische Anwendung hin zu untersuchen, wurde die Abtrennung auch im kontinuierlich durchströmten Festbett durchgeführt. Dazu wurde eine Leucin- bzw. Phenylalanin-Lösung (jeweils 0,1 Gew.-%) durch eine mit Adsorbens gefüllte Säule gepumpt und die Konzentration der Aminosäure am Säulenausgang UV-spektroskopisch verfolgt. Da der Druckverlust beim Einsatz von Zeolith-Pulver sehr hoch ist, wurden die Adsorbentien zunächst zu Pellets gepreßt, diese dann vorsichtig zerkleinert und nur die Siebfraktion von 250 bis 355 µm in die Säule gefüllt. Trägt man die Aminosäure-Konzentration in der austretenden Flüssigkeit gegen das eluierte Volumen graphisch auf, so erhält man die Durchbruchskurve für das jeweilige System.

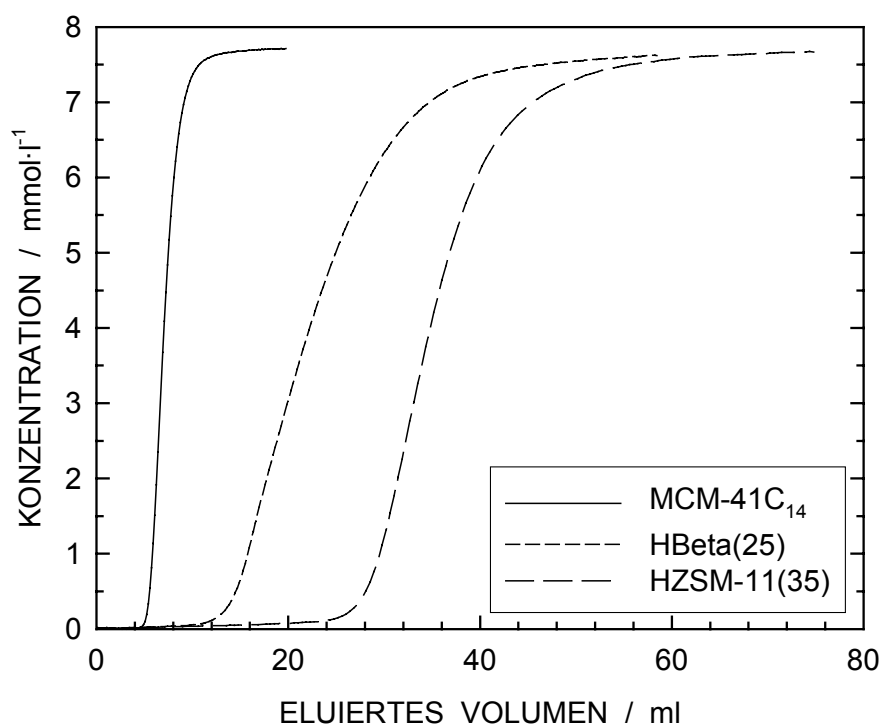


Abbildung 6.30: Durchbruchkurven für die Adsorption von Leucin am mesoporösen Molekularsieb MCM-41C<sub>14</sub>, sowie an den Zeolithen HBeta ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 25$ ) und ZSM-11 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 35$ ).

In Abbildung 6.30 und Abbildung 6.31 sind die Durchbruchkurven für die Adsorption von Leucin bzw. Phenylalanin am mesoporösen Molekularsieb MCM-41C<sub>14</sub> sowie an den Zeolithen HBeta(25) und HZSM-11(35) dargestellt.

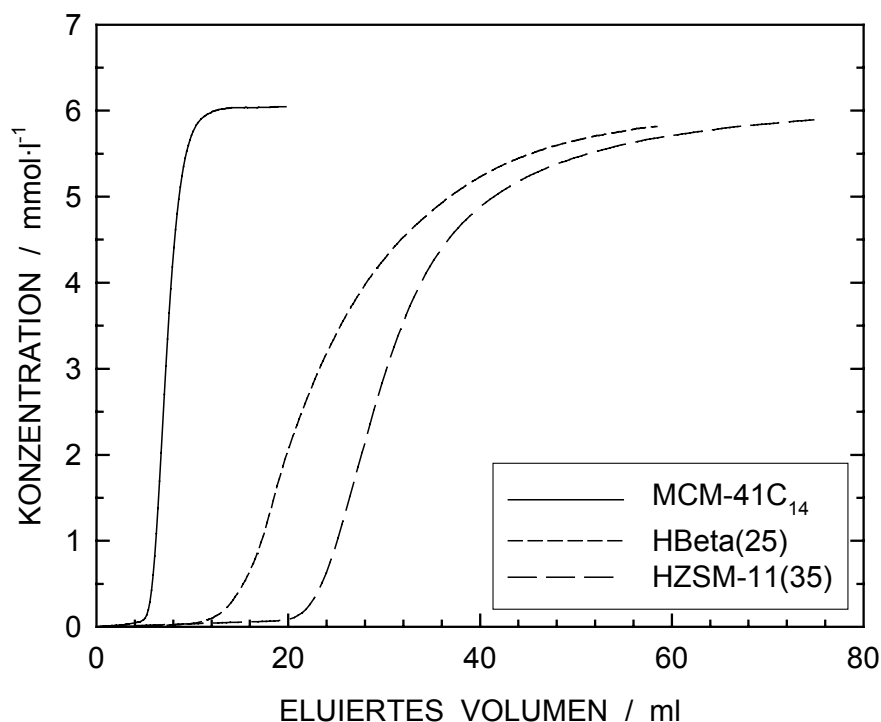


Abbildung 6.31: Durchbruchkurven für die Adsorption von Phenylalanin am mesoporösen Molekularsieb MCM-41C<sub>14</sub>, sowie an den Zeolithen HBeta ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 25$ ) und ZSM-11 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 35$ ).

Die Durchflußrate betrug für alle drei Adsorbentien  $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Um jedoch den unterschiedlichen Adsorptionskapazitäten der jeweiligen porösen Feststoffe gerecht zu werden, wurden diese in unterschiedlichen Mengen eingesetzt. Darum betrug die Länge der Säule für das mesoporöse Molekularsieb MCM-41 250 mm, während sie im Fall der Zeolithe ZSM-11 bzw. Beta nur 100 bzw. 50 mm (Innendurchmesser jeweils 4 mm) betrug. Die ermittelten Durchbruchkurven zeigen den typischen S-förmigen Verlauf (vergl. Abbildung 6.30 und Abbildung 6.31). Zu Beginn der Adsorptionsmessungen werden die Aminosäuren jeweils vollständig adsorbiert. Nach unterschiedlichen Volumina an eluierter Flüssigkeit markiert dann jeweils der steile Anstieg der Kurven den Durchbruch der Aminosäure. Am Ende der Messung erreicht die Aminosäure-Konzentration der aus der Säule austretenden Lösung den Wert der eintretenden Lösung von  $7,6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  für Leucin bzw.

6,1 mmol·l<sup>-1</sup> für Phenylalanin. Für Zeolith Beta und insbesondere für ZSM-11 verlaufen die Phenylalanin-Durchbruchskurven etwas flacher als die Leucin-Durchbruchskurven und erreichen nur knapp den Wert von 6,1 mmol·l<sup>-1</sup>. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf die etwas geringere Adsorptionsgeschwindigkeit von Phenylalanin im Vergleich zu Leucin zurückzuführen, die auch aus Abbildung 6.17 ableitbar ist. Durch die Integration der in Abbildung 6.30 und Abbildung 6.31 dargestellten Durchbruchskurven läßt sich mit Kenntnis der Durchflußrate  $\dot{V}$  nach Gleichung 3-6 die adsorbierte Menge an Aminosäure berechnen. Diese Werte sind in Tabelle 6.8 den nach der Batch-Methode ermittelten Werten gegenübergestellt. Beide Methoden liefern demnach nahezu identische Ergebnisse für  $n_{\text{Leu}}^{\sigma(n)}/m$  bzw.  $n_{\text{Phe}}^{\sigma(n)}/m$ . Die in Tabelle 6.8 aufgeführten Werte wurden aus ungepufferten Lösungen gemessen und sind daher nicht mit den in Abbildung 6.28 dargestellten Ergebnissen vergleichbar, die bei pH = 6 erhalten wurden.

Tabelle 6.8: Gegenüberstellung von  $n_{\text{Leu}}^{\sigma(n)}/m$  bzw.  $n_{\text{Phe}}^{\sigma(n)}/m$ , ermittelt im Festbett-Adsorber bzw. nach der Batch-Methode.

Adsorbens	$n_{\text{Leu}}^{\sigma(n)}/m$ / mmol·g <sup>-1</sup>		$n_{\text{Phe}}^{\sigma(n)}/m$ / mmol·g <sup>-1</sup>	
	Batch	Festbett	Batch	Festbett
MCM-41C <sub>14</sub>	0,059	0,058	0,048	0,048
HBeta(25)	0,67	0,66	0,61	0,59
HZSM-11(35)	0,42	0,42	0,35	0,33

Beim Einsatz eines Festbett-Adsorbers kommt neben der raschen und effektiven Abtrennung vor allem der leichten Desorption von Aminosäuren eine entscheidende Bedeutung zu. Zur Untersuchung der Desorptionseigenschaften wurden die beladenen Säulenpackungen daher versuchsweise mit Wasser gespült. Die eluierten Aminosäuremengen sind in Tabelle 6.9 zusammengefaßt. Im Fall des aluminiumfreien mesoporösen Molekularsiebs MCM-41C<sub>14</sub> gelingt es, sowohl für Phenylalanin als auch für Leucin die gesamte adsorbierte Aminosäuremenge durch Spülen mit Wasser zu eluieren. Von Zeolith HBeta läßt sich etwa die Hälfte der adsorbierten Aminosäuremenge desorbieren und im Fall von HZSM-11 beträgt die desorbierte Menge nur 27 % für Phenylalanin und 21 % für Leucin. Offenbar bilden die negativ geladenen Aluminiumatome im Gitter der beiden Zeolithe starke elektrostatische

Wechselwirkungen mit den Aminosäuremolekülen aus. Die positiv geladenen Aminosäuremoleküle sollten sich jedoch durch andere Kationen verdrängen lassen.

Tabelle 6.9: Vergleich der vom Festbett adsorbierten und desorbierten Aminosäuremengen.

<b>Adsorbens</b>	<b>Aminosäure</b>	<b>adsorbierte Menge / mmol·g<sup>-1</sup></b>	<b>desorbierte Menge / mmol·g<sup>-1</sup></b>
MCM-41C <sub>14</sub>	Leucin	0,058	0,058 (100 %)
	Phenylalanin	0,048	0,048 (100 %)
HBeta(25)	Leucin	0,66	0,33 (50 %)
	Phenylalanin	0,59	0,29 (49 %)
HZSM-11(35)	Leucin	0,42	0,09 (21 %)
	Phenylalanin	0,33	0,09 (27 %)

Mit dem Ziel, einen größeren Teil der Aminosäure zu desorbieren, wurde darum am Beispiel des Phenylalanins durch die mit Zeolith Beta bzw. ZSM-11 gefüllten Adsorbersäulen nach dem Spülen mit Wasser zusätzlich Salzsäurelösung gepumpt. Die in Tabelle 6.10 aufgeführten Werte verdeutlichen, daß mit steigender Konzentration der Salzsäurelösung weitere Mengen an Phenylalanin desorbiert werden können. Nach der Elution mit 1-molarer Salzsäure verbleiben an ZSM-11 nur 18 % und an Zeolith Beta nur 7 % der ursprünglich adsorbierten Phenylalaninmenge.

Tabelle 6.10: Desorption von Phenylalanin mit unterschiedlichen Desorptionsmitteln.

<b>Adsorbens</b>	<b>Adsorbierte Menge / mmol·g<sup>-1</sup></b>	<b>Desorbierte Menge / mmol·g<sup>-1</sup></b>			<b>Nicht desorbierte Menge / mmol·g<sup>-1</sup></b>
		<b>Wasser</b>	<b>Salzsäure (0,25 mol·l<sup>-1</sup>)</b>	<b>Salzsäure (1 mol·l<sup>-1</sup>)</b>	
HBeta(25)	0,59	0,29 (49 %)	0,18 (30 %)	0,08 (14 %)	0,04 (7 %)
HZSM-11(35)	0,33	0,09 (27 %)	0,11 (34 %)	0,07 (21 %)	0,06 (18 %)

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß die Abtrennung von Aminosäuren aus wäßrigen Lösungen an mikro- und mesoporösen Molekularsieben auch in einem kontinuierlich betriebenen Festbett-Adsorber möglich ist. Die gemessenen Durchbruchkurven für die

Adsorption von Leucin bzw. Phenylalanin am mesoporösen Molekularsieb MCM-41C<sub>14</sub> sowie an den Zeolithen HBeta(25) und HZSM-11(35) sind jeweils durch einen steilen Anstieg gekennzeichnet, die den Durchbruch der Aminosäuren markieren. Dies begünstigt eine rasche und effektive Abtrennung der Aminosäuren. Vom mesoporösen Adsorbens MCM-41C<sub>14</sub> kann die gesamte adsorbierte Aminosäuremenge mittels Wasser eluiert werden. Im Fall der beiden Zeolithe HBeta(25) und HZSM-11(35) läßt sich der größte Teil der adsorbierten Aminosäuremenge zurückgewinnen, indem man die Adsorberpackung nacheinander mit Wasser und Salzsäure spült.

---

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] J.A. Diaz und K.J. Balkus, Jr., *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2**, 115-126 (1996).
- [2] J.M. Kisler, A. Dähler, G.W. Stevens und A.J. O'Connor, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45** 769-774 (2001).
- [3] DE Patent 42 17 203, 25. November 1993, Degussa AG (Erf.: S. Yonsel, W. Schäfer-Treffenfeldt, A. Kiss, E. SEXTL und H. Naujok).
- [4] DE Patent 195 35 751, 27. März 1997, Degussa AG (Erf.: S. Stockhammer, W. Schäfer-Treffenfeldt, G. Knaup, K. Drauz und E. SEXTL).
- [5] DE Patent 196 17 729, 13. November 1997, Degussa AG (Erf.: W. Schäfer-Treffenfeldt, S. Stockhammer, G. Richet und G. Weißland).
- [6] DE Patent 43 32 464, 30. März 1995, Degussa AG (Erf.: S. Yonsel, G. Richet, W. Schäfer-Treffenfeldt, T. Le Quang, E. SEXTL und M. Scholz).
- [7] J.A. Moulijn, M. Makkee und A. van Diepen, „*Chemical Process Technology*“, John Wiley and Sons, New York (2001).
- [8] Q. Yu, J. Yang und N.-H.L. Wang, *React. Polym.* **6**, 33-44 (1987).
- [9] D.S. Grzegorzcyk und G. Carta, *Chem. Eng. Sci.* **51**, 807-817 (1996).
- [10] D. Doulia, F. Rigas und C. Gimouhopoulos, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **76**, 83-89 (2001).
- [11] I. Abe, K. Hayashi und M. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 687-689 (1982).
- [12] D.J. Greenland, R.H. Laby und J.P. Quirk, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2013-2023 (1965).
- [13] D.J. Greenland, R.H. Laby und J.P. Quirk, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2024-2035 (1965).

- 
- [14] T. Dashman und G. Stotzky, *Soil Biol. Biochem.* **14**, 447-456 (1982).
- [15] S. Kaneko, M. Mikawa und S.-I. Yamagiwa, *Chem. Lett.* 209-212 (1989).
- [16] S. Kaneko, M. Mikawa und S.-I. Yamagiwa, *Colloids Surf.* **46**, 203-212 (1990).
- [17] V.A. Basiuk, T.Y. Gromovoy und E.G. Khil'chevskaya, *Origins Life Evol. Biosphere* **25**, 375-393 (1995).
- [18] V.A. Basiuk und T.Y. Gromovoy, *Colloids Surf., A* **118**, 127-140 (1996).
- [19] V.A. Basiuk in: „*Biopolymers at Interfaces*“, M. Malmstein, Hrsg., S. 55-87, Marcel Dekker, New York (1998).
- [20] C.B. Ching, K. Hidajat und M.S. Uddin, *Sep. Sci. Technol.* **24**, 581-597 (1989).
- [21] US Patent 4 910 336, 20. März 1990, UOP (Erf.: W.H. Goodman).
- [22] J.W. McBain, „*The Sorption of Gases and Vapours by Solids*“, Routledge and Sons, London (1932).
- [23] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol und T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603-619 (1985).
- [24] D.W. Breck, „*Zeolite Molecular Sieves*“, S. 4-5, John Wiley and Sons, New York (1974).
- [25] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **39**, 92-96 (1954).
- [26] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [27] P. Behrens, *Adv. Mater.* **5**, 127-132 (1993).
- [28] P.C.H. Mitchell, *Chem. Ind.*, 308-310 (1991).
- [29] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan und E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1146-1147 (1982).



- 
- [30] R.M. Dessau, J.L. Schlenker und J.B. Higgins, *Zeolites* **10**, 522-524 (1990).
- [31] M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces und C. Crowder, *Nature* **331**, 698-699 (1988).
- [32] M. Estermann, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche und H. Kessler, *Nature* **352**, 320-323 (1991).
- [33] K.J. Balkus, Jr., A.G. Gabrielov und N. Sandler, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **368**, 369-375 (1995).
- [34] P. Wagner, M. Yoshikawa, M. Lovallo, K. Tsuji, M. Taspatsis und M.E. Davis, *Chem. Commun.*, 2179-2180 (1997).
- [35] I.V. Mitchell, „*Pillared Layered Structures: Current Trends and Applications*“, Elsevier, Amsterdam, London, New York (1990).
- [36] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda und C. Karo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 988-992 (1990).
- [37] S. Inagaki, Y. Fukushima und K. Kuroda, in: „*Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*“, J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 84, Teil A, S. 125-132, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (1994).
- [38] WO 91/11390, 8. August 1991, Mobil Oil Corp. (Erf.: J.S. Beck, C.T.-W. Chu, I.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth und J.C. Vartuli).
- [39] US Patent 5 057 296, 15. Oktober 1991, Mobil Oil Corp. (Erf.: J.S. Beck).
- [40] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins und J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834-10843 (1992).
- [41] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli und J.S. Beck, *Nature* **359**, 710-712 (1992).

- 
- [42] J.Y. Ying, C.P. Mehnert und M.S. Wong, *Angew. Chem.* **111**, 58-82 (1999), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 56-77 (1999).
- [43] A. Corma, *Chem. Rev.* **97**, 2373-2419 (1997).
- [44] X.S. Zhao, G.Q. Lu und G.J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 2075-2090 (1996).
- [45] V. Alfredsson, M. Keung, A. Monnier, G.D. Stucky, K.K. Unger und F.J. Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 921-922 (1994).
- [46] C.H. Ko und R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 2467-2468 (1996).
- [47] M.W. Anderson, *Zeolites* **19**, 220-227 (1997).
- [48] Q. Huo, D.I. Margolese und G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **8**, 1147-1160 (1996).
- [49] Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff und G.D. Stucky, *Science* **268**, 1324-1327 (1995).
- [50] P.T. Tannev und T.J. Pinnavaia, *Science* **267**, 865-867 (1995).
- [51] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka und G.D. Stucky, *Science* **279**, 548-552 (1998).
- [52] S.A. Bagshaw, E. Prouzet und T.J. Pinnavaia, *Science* **269**, 1242-1244 (1995).
- [53] R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko und C.H. Shin, *J. Phys. Chem.* **100**, 17718-17721 (1996).
- [54] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth und G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **6**, 1176-1191 (1994).
- [55] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Siegler, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth und G.D. Stucky, *Nature* **368**, 317-321 (1994).
- [56] M. Yada, M. Machida und T. Kijima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 769-770 (1996).

- 
- [57] U. Ciesla, S. Schacht, G.D. Stucky, K.K. Unger und F. Schüth, *Angew. Chem.* **108**, 597-599 (1996), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 541-543 (1996).
- [58] J.A. Knowles und M.J. Hudson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2083-2084 (1995).
- [59] X. Auvray, C. Petipas und R. Anthore, *J. Phys. Chem.* **93**, 7458-7464 (1989).
- [60] P.A. Winsor, *Chem. Rev.* **68**, 1-40 (1968).
- [61] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, A.S. Chu, S.B. McCullen, I.D. Johnson, und E.W. Sheppard, *Chem. Mater.* **6**, 2070-2077 (1994).
- [62] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke und B.F. Chmelka, *Science* **261**, 1299-1303 (1993).
- [63] C.-Y. Chen, S.L. Burkett, H.-X. Li und M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2**, 27-34 (1993).
- [64] A. Steel, S.W. Carr und M.W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1571-1572 (1994).
- [65] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky und B.F. Chmelka, *Science* **267**, 1138-1143 (1995).
- [66] US Patent 5 232 580, 03. August 1993, Mobil Oil Corp. (Erf.: Q.N. Le und R.T. Thomson).
- [67] Z. Luan, C.-F. Cheng, W. Zhou und J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **99**, 1018-1024 (1995).
- [68] Z. Luan, H. He, W. Zhou, C.-F. Cheng und J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**, 2955-2959 (1995).

- 
- [69] M. Janicke, D. Kumar, G.D. Stucky und B.F. Chmelka, in: „*Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*“, J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 84, Teil A, S. 243-250, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (1994).
- [70] M. Busio, J. Jänchen und J.H.C. van Hooff, *Microporous Mater.* **5**, 211-218 (1995).
- [71] G. Fu, C.A. Fyfe, W. Schwieger und G.T. Kokotailo, *Angew. Chem.* **107**, 1582-1585 (1995), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1499-1502 (1995).
- [72] M.T. Janicke, C.C. Landry, S.C. Christiansen, S. Birtalan, G.D. Stucky und B.F. Chmelka, *Chem. Mater.* **11**, 1342-1351 (1999).
- [73] C.-Y. Chen, H.-X. Li und M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2**, 17-26 (1993).
- [74] X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar und H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6525-6531 (1997).
- [75] G.E. Maciel und D.W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7606-7607 (1980).
- [76] P.L. Llewellyn, F. Schüth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol und K.K. Unger, *Langmuir* **11**, 574-577 (1995).
- [77] A. Cauvel, D. Brunel und F. Di Renzo, *Langmuir* **13**, 2773-2778 (1997).
- [78] H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek und R. Fricke, *Solid State Ionics* **101-103**, 271-277 (1997).
- [79] A. Jentys, K. Kleestorfer und H. Vinek, *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 321-328 (1999).
- [80] D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün und K.K. Unger, *Colloids Surf. A* **187-188**, 109-116 (2001).
- [81] R. Gläser, R. Roesky, T. Boger, G. Eigenberger, S. Ernst und J. Weitkamp, in: „*Progress in Zeolite and Microporous Materials*“, H. Chon, S.-K. Ihm und Y.S. Uh,

- 
- Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 105, Teil A, S. 695-702, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (1997).
- [82] A. Sayari und S. Hamoudi, *Chem. Mater.* **13**, 3151-3168 (2001).
- [83] R. Anwander, *Chem. Mater.* **13**, 4419-4438 (2001).
- [84] D.H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **32**, 577-638 (1972).
- [85] J.J. Kipling, „*Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*“, Academic Press, London (1965).
- [86] D.H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **58**, 967-984 (1986).
- [87] E. Kurbanbekov, O.G. Larionov, K.V. Chmutov und M.D. Yudelevich, *Russ. J. Phys. Chem.* **43**, 916-917 (1969).
- [88] G. Schay, L.G. Nagy und G. Rácz, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **71**, 23-30 (1972).
- [89] F. Köster und G.H. Findenegg, *Chromatographia* **15**, 743-747 (1982).
- [90] L.R. Snyder und J.J. Kirkland, „*Introduction to modern liquid chromatography*“, John Wiley and Sons, New York (1979).
- [91] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhawa und D. Smith, *J. Chem. Soc.*, 3973-3993 (1960).
- [92] D.H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1803-1813 (1964).
- [93] T. Boger, R. Roesky, R. Gläser, S. Ernst, G. Eigenberger und J. Weitkamp, *Microporous Mater.* **8**, 79-91 (1997).
- [94] C.-Y. Chen, H.-X. Li und M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2**, 17-26 (1993).
- [95] H. Kosslik, G. Lischke, B. Parlitz, W. Storek und R. Fricke, *Appl. Catal.* **184**, 49-60 (1999).

- 
- [96] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm und T. Röser, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3532-3544 (2000).
- [97] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou und L. Kevan, *Chem. Mater.* **11**, 1621-1627 (1999).
- [98] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo und F. Fajula, *Langmuir* **17**, 8328-8335 (2001).
- [99] S. Ernst, J. Weitkamp, J.A. Martens und P.A. Jacobs, *Appl. Catal.* **48**, 137-148 (1989).
- [100] S. Unverricht, M. Hunger, S. Ernst, H.G. Karge und J. Weitkamp, in: „*Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*“, J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 84, Teil A, S. 37-44, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (1994).
- [101] US Patent 3 709 979, 9. Januar 1973, Mobil Oil Corp. (Erf.: P. Chu).
- [102] J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger und J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.* **22**, 1-8 (1998).
- [103] US Patent 3 702 886, 14. November 1972, Mobil Oil Corp. (Erf.: R.J. Argauer und G.R. Landolt).
- [104] S. Ernst, M. Hartmann, T. Hecht und A. Weber, *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* **46**, 38-42 (2001).
- [105] M.A. Camblor, A. Corma und S. Valencia, *Chem. Commun.*, 2365-2366 (1996).
- [106] M.A. Camblor, A. Corma, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente und S. Valencia, in: „*Progress in Zeolite and Microporous Materials*“, H. Chon, S.-K. Ihm und Y.S. Uh, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 105, Teil A, S. 341-356, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (1997).
- [107] R.N. Bhat und R. Kumar, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **48**, 453-466 (1990).

- 
- [108] M.A. Cambor und J. Pérez-Pariente, *Zeolites* **11**, 202-210 (1991).
- [109] I. Girnus, K. Jancke, R. Vetter, J. Richter-Mendau und J. Caro, *Zeolites* **15**, 33-39 (1995).
- [110] S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- [111] E.P. Barret, L.S. Joyner und P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373-380 (1951).
- [112] S.J. Gregg und K.S.W. Sing, „*Adsorption, Surface Area and Porosity*“, Academic Press, London, 1982.
- [113] M. Jaroniec, M. Kruk und J.P. Oliver, *Langmuir* **15**, 5410-5413 (1999).
- [114] J.S. Noh und J.A. Schwarz, *J. Colloid Interface Sci.* **130**, 157-164 (1989).
- [115] H.B.F. Dixon, *Pure Appl. Chem.* **56**, 595-624 (1984).
- [116] H.-D. Jakube und H. Jeschkeit, „*Aminosäuren – Peptide – Proteine*“, Akademie-Verlag, Berlin (1973).
- [117] M.H. Joseph und C.A. Marsden, in: „*Hplc of small molecules*“, C.K. Lim, Hrsg., 13-28, IRL Press, Oxford, Washington DC (1986).
- [118] D.W. Hill, F.H. Walters, T.D. Wilson und J.D. Stuart, *Anal. Chem.* **51**, 1338-1341 (1979).
- [119] J. Novosad und A.L. Myers, *Can. J. Chem. Eng.* **60**, 500-503 (1982).
- [120] L.Y. Chen, S. Jaenicke und G.K. Chuah, *Microporous Mater.* **12**, 323-330 (1997).
- [121] X.S. Zhao, F. Audsley und G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4143-4146 (1998).
- [122] J.M. Kim und R. Ryoo, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **17**, 66-68 (1996).
- [123] L. Jelinek und E. Kováts, *Langmuir* **10**, 4225-4231 (1994).

- 
- [124] A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre und F. Di Renzo, *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 297-308 (1999).
- [125] W.W. Lukens, P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng und G.D. Stucky, *Langmuir* **15**, 5403-5409 (1999).
- [126] U. Ciesla, M. Grün, T. Isajeva, A.A. Kurganov, A.V. Neimark, P. Ravikovitch, S. Schacht, F. Schüth und K.K. Unger, in: „*Access in Nanoporous Materials*“, T.J. Pinnavaia und M.F. Thorpe, Hrsg., S. 231-240, Plenum Press, New York (1995).
- [127] C.G. Sonwane, S.K. Bhatia und N. Calos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 2271-2283 (1998).
- [128] R.K. Iler, „*The Chemistry of Silica*“, John Wiley and Sons, New York (1979).
- [129] R. Gläser, H. Kath und J. Weitkamp, in: „*Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century*“, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula und J. Vedrine, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 135, (23-O-03), Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (2001).
- [130] M. Tsuboi, T. Takenishi und A. Nakamura, *Spectrochim. Acta* **19**, 271-284 (1963).
- [131] A. Hatta und W. Suëtaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 2428-2432 (1975).
- [132] C.G. Sonwane und S.K. Bhatia, *Langmuir* **15**, 2809-2816 (1999).
- [133] H.-P. Lin, S.-T. Wong, S.-B. Liu, C.-Y. Mou und C.-Y. Tang, in: „*Nanoporous Materials*“, A. Sayari, M. Jaroniec und T.J. Pinnavaia, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 129, S. 15-22, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (2000).
- [134] D.L. Kotova, V.F. Selemenev, T.A. Krysanova und A.N. Zyablov, *Russ. J. Phys. Chem.* **72**, 1516-1520 (1998).
- [135] N. El Tayar, R.-S. Tsai, P.-A. Carrupt und B. Testa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 79-84 (1992).



- 
- [136] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk und M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **104**, 11465-11471 (2000).
- [137] M. Widenmeyer und R. Anwander, *Chem. Mater.* **14**, 1827-1831 (2002).
- [138] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier und C.B. De Gruyter, *Proc. R. Soc. Lond. A* **420**, 375-405 (1988).
- [139] R. Gläser, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart (1993).
- [140] R. Szostak, in: „*Introduction to Zeolite Science and Practice*“, H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs und J.C. Jansen, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 137, S. 261-297, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (2000).
- [141] C. Buttersack und A. Perlberg, in: „*Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century*“, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula und J. Viedrine, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 135, 2944-2951 (18-O-02), Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (2001).
- [142] J. Jänchen, H. Stach, P.J. Grobet, J.A. Martens und P.A. Jacobs, *Zeolites* **12**, 9-12 (1992).
- [143] I. Kustanovich und D. Goldfarb, *J. Phys. Chem.* **95**, 8818-8823 (1991).
- [144] B.F. Mentzen und F. Lefebvre, *Mater. Res. Bull.* **32**, 813-821 (1997).
- [145] E.L. Wu, G.R. Landolt und A.W. Chester, in: „*New Developments in Zeolite Science and Technology*“, Y. Murakami und A. Iijima, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 28, S. 547-554, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (1986).
- [146] V.J. Frilette, W.O. Haag und R.M. Lago, *J. Catal.* **67**, 218-222 (1981).
- [147] J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs und J. Weitkamp, *Zeolites* **4**, 98-107 (1984).

- [148] J. Weitkamp, S. Ernst und R. Kumar, *Appl. Catal.* **27**, 207-210 (1986).
- [149] C.Y. Chen, L.W. Finger, R.C. Medrud, C.L. Kibby, P.A. Crozier, I.Y. Chan, T.V. Harris, L.W. Beck und S.I. Zones, *Chem. Eur. J.* **4**, 1312-1323 (1998).
- [150] S. Ernst, M. Hartmann, T. Hecht und A. Weber, in: „*Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century*“, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula und J. Viedrine, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 135, S. 4756-4763 (29-O-19), Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo (2001).
- [151] W. Souverijns, W. Verrelst, G. Vanbutsele, J.A. Martens und P.A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1671-1672 (1994).
- [152] A.K. Mishra und J.C. Ahluwalia, *J. Phys. Chem.* **88**, 86-92 (1984).