

# Entwicklung von porösen Polymeren zur effizienten Stofftrennung durch Adsorption in fermentativen Bioraffinerieprozessen

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Genehmigte Dissertation von Isabel Christin Schroll (geb. Moritz) aus Frankfurt am Main

Tag der Einreichung: 14. November 2023, Tag der Prüfung: 8. Januar 2024

Erstreferent: Prof. Dr. Marcus Rose

Korreferent: Prof. Dr. Nico Bruns

Darmstadt



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Chemie  
Ernst-Berl-Institut für  
Technische und  
Makromolekulare Chemie  
Prof. Dr. Marcus Rose

Entwicklung von porösen Polymeren zur effizienten Stofftrennung durch Adsorption in fermentativen Bioraffinerieprozessen

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

Vorgelegte Dissertation von Isabel Christin Schroll (geb. Moritz)

Erstreferent: Prof. Dr. Marcus Rose

Korreferent: Prof. Dr. Nico Bruns

Tag der Einreichung: 14. November 2023

Tag der Prüfung: 8. Januar 2024

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-266006

URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/26600>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024

„Die Welt braucht kein Feuer,  
die Welt von heute braucht  
Blumen“.

---

*Grisu, der kleine Drache (1972–1975) von  
Nino & Toni Pagot*



---

## Erklärungen laut Promotionsordnung

### §8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

### §8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

### §9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

### §9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, 14. November 2023

---

I. C. Schroll



---

## Veröffentlichungen

### Vorträge

I. Moritz, M. Rose, Posterpräsentation: *Rational Adsorbent Design - Selective Liquid Phase Adsorption for Biorefinery Downstream Applications*, 13th European Congress of Chemical Engineering and 6th European Congress of Applied Biotechnology, 20. – 23. September **2021**, Berlin / Deutschland (Online-Konferenz).

I. Moritz, M. Rose, *Selective Liquid Phase Adsorption of Carboxylic Acids from Fermentation Mixtures using Hydrophobic Adsorbents*, Jahrestreffen ProcessNet, Fachgruppen: Fluidtechnologie, Adsorption und Extraktion, 26. – 28. Februar **2020**, Berchtesgaden / Deutschland.

### Posterbeiträge

I. Moritz, M. Rose, *Porous polymer adsorbents for biorefinery downstream applications*, 8th Conference of the Federation of the European Zeolite Associations (FEZA), 05. - 09.07.2021, UK (Online-Konferenz).

I. Moritz, M. Rose, *Itaconic Acid – Selective Liquid Phase Separation in biorefineries*, 1st International Adsorption Society (IAS) Twitter Poster Conference, 07. - 11.12.2020, (Online-Konferenz).

I. Moritz, M. Rose, *Hypercrosslinked Polymers – High Performance Adsorbents in Selective Liquid Phase Separation*, EuroMOF, 27. - 30.10.2019, Paris / Frankreich.

I. Moritz, M. Rose, *Advanced Biorefinery Downstream Processing by Selective Liquid Phase Adsorption*, International Symposium on Green Chemistry (ISGC), 13. - 17.05.2019, La Rochelle / Frankreich.

### Publikation

Pastoors, J., Baltin, C., Bettmer, J., Deitert, A., Götzen, T., Michel, C., Deischer, J., Schroll, I., Biselli, A., Palkovits, R., Rose, M., Büchs, J. *Respiration-based investigation of adsorbent-bioprocess compatibility*, *Biotechnol Biofuels* **2023**, 16, 49. <https://doi.org/10.1186/s13068-023-02297-0>

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 01. November 2018 bis 31. Mai 2022 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Rose angefertigt.



---

# Zusammenfassung

---

Zur Erreichung der klimapolitischen Ziele sind Reduktionen der Emissionen bis hin zur Treibhausgasneutralität unabdingbar. Vor allem die chemische Industrie muss sich massiven Transformationen stellen. Die Verwendung von nachwachsender Biomasse als Ausgangsmaterial für wichtige Plattformchemikalien stellt eine vielversprechende Alternative zum Erdöl dar. Bioraffinerien prozessieren biologisches Material, um Energie, eine Bandbreite an Plattformchemikalien und biobasierte Materialien zu erzeugen. Bioraffinerieprodukte zeigen bezüglich ihrer Eigenschaften häufig eine geringe Volatilität mit hohem Siedepunkt und verfügen zugleich über eine niedrige thermische Stabilität. Eine Alternative zur thermischen Verdampfung von Wasser ist daher dringend angebracht und erfordert eine selektive Abtrennung polarer, wasserlöslicher Komponenten mit hohem Sauerstoffgehalt.

Die vorliegende Arbeit möchte neue Impulse zur Optimierung des Downstreamprozesses von wässrigen Fermentationsmedien geben. Die Flüssigphasenadsorption eröffnet ein großes Potential, energieintensive Aufreinigungsverfahren zu ersetzen und den Downstreamprozess wirtschaftlich rentabel zu machen. Dafür wurden zwei industriell bedeutende Produkte aus unterschiedlichen Stoffklassen exemplarisch untersucht: Itakonsäure als eine Dicarbonsäure und Lysin als eine essentielle Aminosäure. Beide Verbindungen werden aus Glukose gewonnen. Beginnend mit der Betrachtung kommerzieller Polymeradsorbentien wurde darüber hinaus in dieser Arbeit eine Bandbreite an porösen Polymeren synthetisiert, charakterisiert und für die Flüssigphasenadsorption der beiden exemplarischen Systeme Itakonsäure-Glukose und Lysin-Glukose evaluiert. Hierbei wurde der Fokus auf die Einbettung von Stickstoff- und Sauerstoffatomen in das aus Kohlenstoff bestehende Polymergerüst gelegt. Dies geschah sowohl über die Vernetzung eines Monomers mit entsprechender Funktionalität intern oder mit einem externen Vernetzer, der Synthese von Copolymeren aus zwei unterschiedlichen Monomeren oder der oxidativen Nachbehandlung im Anschluss einer erfolgreichen Polymerisation. Während Itakonsäure bevorzugt an nicht-funktionalisierten HCPs (hochvernetzte Polymere=engl. hypercrosslinked polymers) adsorbiert, benötigt Lysin funktionelle Gruppen. Hier erwiesen sich Sauerstoff-funktionalisierte Polymere als die effektivsten Adsorbentien. Eine weitere Untersuchung widmet sich der Formgebung der erhaltenen fein pulverigen Polymeradsorbentien. Dafür wurden das Pressen ohne Additive, die Schmelzextrusion mit entsprechender thermoplastischer Binder-matrix und die Nassgranulation evaluiert. Das technische Potential dieser Polymeradsorbentien wurde abschließend in einem Festbettadsorber durch Messen von Durchbruchkurven und deren Auswertung mittels IR-Onlineanalytik untersucht. Ausgewählte Adsorbentien wurden für einen Ausblick dieser Arbeit mit realen Fermentationsgemischen in Batch-Adsorptionsexperimenten getestet.



---

## Abstract

---

To achieve climate policy goals, reductions in emissions up to greenhouse gas neutrality are indispensable. The chemical industry in particular must face massive transformations. The use of renewable biomass as feedstock for important platform chemicals represents a promising alternative to petroleum. Biorefineries process biological material to produce energy, a range of platform chemicals, and bio-based materials. In terms of their properties, biorefinery products often exhibit low volatility with high boiling points, while also having low thermal stability. Therefore, an alternative to thermal evaporation of water is urgently needed and requires selective separation of polar, water-soluble components with high oxygen content. The present work aims to provide new impetus for optimizing the downstream process of aqueous fermentation media. Liquid phase adsorption opens up a great potential to replace energy-intensive purification processes and to make the downstream process economically viable. For this purpose, two industrially important products from different substance classes were investigated as examples: Itaconic acid as a dicarboxylic acid and lysine as an essential amino acid. Both compounds are obtained from glucose. Furthermore, starting with the consideration of commercial polymer adsorbents, a range of porous polymers were synthesized, characterized and evaluated for liquid phase adsorption of the two exemplary systems itaconic acid-glucose and lysine-glucose in this work. Here, the focus was on the embedding of nitrogen and oxygen atoms in the polymer backbone consisting of carbon. This was done both via crosslinking of a monomer with appropriate functionality internally or with an external crosslinker, synthesis of copolymers from two different monomers, or oxidative post-treatment following successful polymerization. While itaconic acid adsorbs preferentially on non-functionalized HCPs (hypercrosslinked polymers), lysine requires functional groups. Here, oxygen-functionalized polymers proved to be the most effective adsorbents. Another investigation is devoted to the shaping of the obtained finely powdered polymer adsorbents. For this purpose, pressing without additives, melt extrusion with appropriate thermoplastic binder matrix and wet granulation were evaluated. Finally, the technical potential of these polymer adsorbents was investigated in a fixed-bed adsorber by measuring breakthrough curves and evaluating them using IR online analysis. Selected adsorbents were tested with real fermentation mixtures in batch adsorption experiments for an outlook of this work.



---

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit unterstützt haben.

Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Marcus Rose für die Möglichkeit der Anfertigung meiner Doktorarbeit und die damit verbundene Betreuung und Begutachtung. Die konstruktiven Gespräche und Anregungen haben mir immer neue Motivation gegeben, an diesem spannenden Thema zu forschen. Neben meinem Doktorvater gilt auch ein besonderer Dank meiner großartigen Arbeitsgruppe. Ich erinnere mich ebenfalls gerne an die gute Arbeitsatmosphäre im Büro zusammen mit Sebastian Hock.

Das BMBF-geförderte Projekt BioSorp in Kooperation mit der RWTH Aachen war eine bereichernde Erfahrung. Dank an die Projektbeteiligten für die konstruktive Zusammenarbeit und die Korrektur der vorliegenden Arbeit: Jeff Deischer, Johannes Pastoors und Andreas Biselli.

Ein beachtlicher Dank gilt auch meinen Studenten, die zu einem Großteil der Forschungsergebnisse dazu beigetragen haben: Tim Kircher, Sebastian Kaul, Joshua Stahl, Sarah Hofmann, Manh Nguyen, Sarah Engelhardt, Matej Curic, Maximilian Pfeiffer, Niklas Kruse, Lars Urbanczyk, Dejian Qiu, Nils Näser, Markus Cedzich.

Vielen Dank auch an Martin Brodrecht und Hergen Breitzke für die Festkörper-NMR Messungen. Herzlichen Dank Dominik Christian Moritz für die XPS-Messungen aus dem Fachbereich Materialwissenschaften. Danke Frau Christina Spanheimer für die Elementaranalysemessungen.

Besonders möchte ich mich bei den Lesern der vorliegenden Arbeit bedanken, die mich ebenfalls bei der Erstkorrektur neben ihrem Alltag unterstützt haben: Lukas Rübenach, Martin Lucas, Marco Buchmann, Hanna Krafczyk, Arne Nisters und Yasin Islam.

Besonders dankbar bin ich für meinen wunderbaren Ehemann Tim und meinem Sohn Valentin, meinen Bruder Dominik und meine Eltern Kornelia und Armin, Danke auch an Brigitte, Anna, Sabine und Peter für eure volle Unterstützung.

Herzlichen Dank an meine Familie und Freunde für die bereichernde Unterstützung.



---

# Abkürzungsverzeichnis

---

<i>A. niger</i>	<i>Aspergillus niger</i> , Schimmelpilz
<i>A. terreus</i>	<i>Aspergillus terreus</i> , Schimmelpilz
BEA	Zeolith mit 3D-Porensystem, H-BEA ist die H-Form des BEA-Zeolithen
BET	Brunauer-Emmett-Teller
<i>C. glutamicum</i>	<i>Corynebacterium glutamicum</i> , Bakterium
CMP	Konjugiertes mikroporöses Polymer, engl. Conjugated microporous polymer
COF	Kovalentes organisches Netzwerk, engl. Covalent organic framework
CTF	Kovalentes Netzwerk aus Triazinen, engl. Covalent triazine framework
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i> , Bakterium
ED	Elektrodialyse
FAU	Faujasit (Zeolith)
HCP	Hochvernetztes Polymer, engl. Hypercrosslinked polymer
HMF	Hydroxymethylfurfural
HMMM	Hexamethoxymethylmelamin
HSDM	Homogenes Oberflächendiffusionsmodell, engl. Homogeneous surface diffusion model
HTC	Hydrothermale Karbonisierung, engl. Hydrothermal carbonization
IAST	Ideal adsorbed solution theory
KM	Kugelmühle
LDF	Linear driving force
LDH	Layered double hydroxides
MOF	Metallorganisches Netzwerk, engl. Metal organic framework
MOP	Mikroporöses organisches Polymer, engl. Microporous organic polymer
mp-PBI	Mesoporöses Polybenzimidazol

---

<b>PDM</b>	Porendiffusionsmodell
<b>PIM</b>	Polymer mit intrinsischer Mikroporosität
<b>POP</b>	Poröses organisches Polymer
<b>PSD</b>	Partikelgrößenverteilung, engl. Particle size distribution
<b>PSDM</b>	Poren- und Oberflächendiffusionsmodell, engl. Pore-surface diffusion model
<b>PTCDA</b>	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid
<b>SMB</b>	Simulierte Gegenstromführung, engl. Simulated moving bed
<b>TCB</b>	1,3,5-tri(9-carbazolyl)-Benzol
<b>TPD-MS</b>	Temperatur programmierte Desorption gekoppelt an ein Massenspektrometer
<i>U. cynodontis</i>	<i>Ustilago cynodontis</i> , Brandpilz
<i>U. maydis</i>	<i>Ustilago maydis</i> , Brandpilz
<b>USD</b>	US-Dollar
<b>ZSM-5</b>	Aluminosilicat-Zeolith

---

# Symbolverzeichnis

---

$a$	$m^2 m^{-3}$	Externe Oberfläche des Adsorbentpartikels pro Einheit Adsorbentvolumen
$a_i$		Aktivität der Spezies $i$
$b$	$m^3 g^{-1}$	Langmuirkonstante
$c$	$g L^{-1}$	Konzentration
$C$	$g L^{-1}$	Konzentration der Bulklösung
$C_e$	$g L^{-1}$	Adsorbatkonzentration in der Flüssigphase im Gleichgewichtszustand
$C_F$	$g L^{-1}$	Anfangskonzentration des Zuflusses
$c_i^{anf}$	$g L^{-1}$	Anfangskonzentration des Eingangstroms der Komponente $i$
$c_i^{eq}$	$g L^{-1}$	Gleichgewichtszustand des Eingangstroms der Komponente $i$
$c_1^{Op}$	$g L^{-1}$	Plateaukonzentration der ersten Komponente
$c_i$	$g L^{-1}$	Fluidphasenkonzentration der Komponente $i$
$c_{0,i}$	$g L^{-1}$	Startkonzentration der Komponente $i$
$c_{eq,i}$	$g L^{-1}$	Gleichgewichtskonzentration der Komponente $i$
$c^I$	$g L^{-1}$	Konzentration $I$
$c^{II}$	$g L^{-1}$	Konzentration $II$
$d_c$	$m$	Säulendurchmesser
$D_{ep}$	$m^2 s^{-1}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$d\pi_i$	$J m^{-2}$	Totales Differential des Spreizdrucks $\pi_i$ der Komponente $i$
$D_z$	$m^2 s^{-1}$	Axialer Dispersionskoeffizient
$\epsilon$		Bettporosität
$\epsilon_e$		Externe (interstitielle) Porosität
$\epsilon_p$		Interne Porosität
$\epsilon_t$		Totale Porosität
$H$		Phasenverhältnis

---

$\Gamma_i$	$mol\ m^2$	Adsorptionskapazität pro Flächeneinheit von Spezies $i$
$H$	$m$	Betthöhe
$J_f$	$g\ g^{-1}\ s^{-1}$	Massentransfer
$K$	$(m^3\ g^{-1})^n$	Parameter der Freundlich-Gleichung
$k_a$	$L\ g^{-1}\ s^{-1}$	Adsorptionsgeschwindigkeitskoeffizient
$k_d$	$s^{-1}$	Desorptionsgeschwindigkeitskoeffizient
$k_e$	$s^{-1}$	Intrapellettdiffusionsgeschwindigkeitskonstante
$k_f$	$m\ s^{-1}$	Filmassentransferkoeffizient
$L_c$	$m$	Länge der Säule
$m_{ads}$	$g$	Eingewogene Adsorbensmenge
$N$		Anzahl der Komponenten in der Mischung
$n$		Exponent der Freundlich-Gleichung
$\pi_i$	$J\ m^{-2}$	Spreizdruck der Komponente $i$
$\pi_j$	$J\ m^{-2}$	Spreizdruck der Komponente $j$
$q$	$g\ g^{-1}$	Kapazität der adsorbierten Spezies
$q_a$	$g\ g^{-1}$	Durchschnittskapazität der adsorbierten Spezies
$q_e$	$g\ g^{-1}$	Kapazität im Gleichgewicht
$q_{c_{eq},i}$	$g\ g^{-1}$	Beladung der Komponente $i$ nach Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration
$q(c^I)$	$g\ g^{-1}$	Beladung bei Konzentration $I$
$q(c^{II})$	$g\ g^{-1}$	Beladung bei Konzentration $II$
$q_i$	$g\ g^{-1}$	Beladung der Komponente $i$
$q_i^{feed}$	$g\ L^{-1}$	Unbekannte Beladung der Komponente $i$
$\bar{q}_i^{feed}$	$g\ L^{-1}$	Alle Feedkonzentrationen der Komponente $i$
$q_i^{init}$	$g\ L^{-1}$	Anfangsbeladung der Komponente $i$
$q_m$	$g\ g^{-1}$	Monomolekulare Beladung
$q_s$	$g\ g^{-1}$	Beladung der adsorbierten Spezies auf der externen Oberfläche
$R$	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	Ideale Gaskonstante
$r$	$m$	Abstand zum Zentrum des Pellets
$r_p$	$m$	Partikelradius

---

---

$\rho_a$	$g\ m^{-3}$	Adsorbentdichte
$T$	$K$	Temperatur
$t$	$s$	Zeit
$t_{des}$	$s$	Zeitpunkt ab Einsetzen des Desorptionsvorgangs
$t_{r,i}$	$s$	Spezifische Retentionszeit der Komponente $i$
$t_{r,i,schock}$	$s$	Spezifische Retentionszeit bis zum Schock der Komponente $i$
$t_0$	$s$	Totzeit
$u$	$m\ s^{-1}$	Fließgeschwindigkeit
$V_{ads}$	$m^3$	Adsorbentvolumen
$V_c$	$m^3$	Totales Volumen der stationären Phase
$\dot{V}$	$m^3\ s^{-1}$	Volumenstrom
$V_{int}$	$m^3$	Interstitielles Volumen
$V_l$	$m^3$	Zugesetztes Volumen an Adsorptivlösung
$V_{pore}$	$m^3$	Porenvolumen
$V_{plant}$	$m^3$	Anlagentotvolumen
$z$	$m$	Länge entlang der Pore
$z_i$	$mol\ mol^{-1}$	Molbruch der Spezies $i$



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xvii</b>
<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Stand der Forschung</b>	<b>3</b>
2.1. Biogene Plattformchemikalien am Beispiel Itakonsäure und Lysin . . . . .	3
2.1.1. Fermentationsprozess . . . . .	4
2.1.2. Industrielle Produktaufreinigung . . . . .	5
2.1.3. Adsorption als alternative Trenntechnik . . . . .	8
2.2. Flüssigphasenadsorption . . . . .	10
2.2.1. Technische Adsorption und Chromatographie . . . . .	10
2.2.2. Mathematische Modelle zur Beschreibung einer Isotherme . . . . .	14
2.2.3. Experimentelle Methoden zur Erfassung einer Isotherme . . . . .	19
2.3. Poröse organische Polymere (POPs) . . . . .	21
2.3.1. Nichtfunktionalisierte benzolbasierte Polymere . . . . .	24
2.3.2. Stickstofffunktionalisierte Polymere . . . . .	25
2.3.3. Sauerstofffunktionalisierte Polymere . . . . .	25
2.3.4. Formgebung fein-pulvriger Adsorbentien . . . . .	26
<b>3. Experimentelle Verfahren und Methoden</b>	<b>27</b>
3.1. Synthese von Polymeradsorbentien . . . . .	27
3.1.1. Metallfreie HCP Synthese . . . . .	27
3.1.2. Metallhaltige HCP Synthese . . . . .	28
3.1.3. Oxidative Nachbehandlung . . . . .	29
3.1.4. Cyclotrimerisierung (OFCs) . . . . .	29
3.1.5. Schiff-Base-Netzwerke (SNWs) . . . . .	29
3.1.6. Polytriphenylamine (PTPAs) . . . . .	30
3.1.7. Zusammenfassende Übersicht ausgewählter synthetisierter Polymere . . . . .	30
3.2. Formgebung der fein pulvrigen Polymeradsorbentien . . . . .	32
3.2.1. Presslinge . . . . .	32
3.2.2. Zylinderförmige Extrudate . . . . .	32
3.2.3. Granulation . . . . .	33
3.3. Adsorptionsversuche in der wässrigen Umgebung . . . . .	33
3.3.1. Batch-Versuche . . . . .	33
3.3.2. Versuche am kontinuierlich betriebenen Festbett . . . . .	34
3.4. Instrumentelle Verfahren . . . . .	34
3.4.1. Elementaranalyse . . . . .	34
3.4.2. ATR-IR . . . . .	34

3.4.3.	Physisorption . . . . .	34
3.4.4.	HPLC . . . . .	35
3.4.5.	Leitfähigkeitsmessung . . . . .	35
3.4.6.	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	35
3.4.7.	<sup>13</sup> C-Cross-Polarization-Magic-Angle-Spinning Nuclear Magnetic Resonance (CP-MAS NMR) . . . . .	35
3.4.8.	Boehm-Titration . . . . .	36
3.4.9.	TPD-MS . . . . .	36
3.4.10.	XPS . . . . .	37
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>39</b>
4.1.	Untersuchung kommerzieller Polymeradsorbentien . . . . .	39
4.2.	Synthese und Charakterisierung von Polymeradsorbentien . . . . .	41
4.2.1.	Nicht-funktionalisierte Homopolymere . . . . .	41
4.2.2.	N-Heteroatomfunktionalisierte Homopolymere . . . . .	53
4.2.3.	N-Heteroatomfunktionalisierte Heteropolymere . . . . .	68
4.2.4.	O-Heteroatomfunktionalisierte Homopolymere . . . . .	72
4.2.5.	O-Heteroatomfunktionalisierte Heteropolymere . . . . .	80
4.3.	Formgebung fein pulvriger Polymeradsorbentien . . . . .	101
4.3.1.	Formgebung durch Pressen . . . . .	101
4.3.2.	Formgebung durch Schmelzextrusion . . . . .	103
4.3.3.	Formgebung durch Nassgranulation . . . . .	105
4.4.	Flüssigphasenadsorption im kontinuierlich betriebenen Festbett . . . . .	109
4.4.1.	Online-Analytik mit IR-Spektroskopie . . . . .	109
4.4.2.	Methodenentwicklung . . . . .	112
4.4.3.	Testung eines kommerziellen Adsorbens: <i>MN200</i> . . . . .	120
4.4.4.	Testung eines neuen Adsorbens: HCP . . . . .	121
4.5.	Potentialbewertung . . . . .	124
4.5.1.	Reale Fermentationsgemische . . . . .	124
4.5.2.	Autoklavierungsversuche für die Fermentaiion . . . . .	128
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>131</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>
	<b>Anhang</b>	<b>145</b>
A.	Adsorbentien . . . . .	145
B.	Analytik . . . . .	152
C.	Verwendete Chemikalien . . . . .	156

---

# 1. Einleitung und Motivation

---

Im allgemeinen Streben nach einer klimaneutralen prosperierenden Wirtschaft ist vor allem die chemische Industrie gefordert.[1] Die Chemiebranche ist der größte industrielle Energieverbraucher und der drittgrößte Teilsektor der Industrie in Bezug auf die direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen.[2] Das hat vor allem den Grund, dass fossile Rohstoffe bereits als Ausgangsmaterial eingesetzt werden und damit etwa die Hälfte des Energieeinsatzes des chemischen Teilsektors ausmachen.

Biogene Rohstoffe sind ein Baustein der Bioraffinerie. Für die Weiterentwicklung dieser, formulieren Bozell *et al.* zwei strategische Ziele: Verdrängung des importierten Erdöls zugunsten nachwachsender einheimischer Rohstoffe (das Energieziel) und Etablierung einer robusten biobasierten Industrie (das ökonomische Ziel).[3] Die industrielle Integration von erneuerbarem Kohlenstoff erfordert zunächst einen finanziellen Anreiz, um eine Akzeptanz und Offenheit zu generieren. So können erforderliche Kapitalinvestitionen für Innovationen und Transformationen bestehender Technologien in kommerzielle, gewinnbringende Maßstäbe gerechtfertigt werden.

Mikroorganismen sind ein grundlegender Bestandteil der Bioraffinerie. Sie sind in der Lage nach gezielter genetischer Modifikation, eine Vielzahl an Substraten zu verstoffwechseln und hochselektiv in gewünschte, höherwertige Produkte zu transformieren. Hierfür ist eine Vielzahl an Nährstoffen (Vitamine, Spurenelemente, Mineralien, etc.) notwendig, die für eine Vermarktung des Produkts in Reinform vom Produktstrom abgetrennt werden müssen.

Sholl *et al.* formulieren ein Szenario, in dem bei chemischen Separationen 100 Millionen Tonnen CO<sub>2</sub> Emissionen und 4 Milliarden USD jährlich an Energiekosten eingespart werden könnten.[4] Der Appell lautet, Moleküle nach ihren chemischen Eigenschaften oder ihrer Größe zu trennen, Entwicklung und Optimierung von nicht-thermischen Trenntechnologien langfristig voranzutreiben.

Adsorption wird industriell primär in der Gasphasenaufreinigung eingesetzt und könnte im Kontext dieser Arbeit sein Potential in der Flüssigphasenseparation entfalten - vor allem dort, wo thermische Trennprozesse ökonomisch an ihre Grenzen geraten. Der Fokus liegt vor allem in der Produktgewinnung aus verdünnten, wässrigen Fermentationsmedien. Neben den klassischen kommerziellen Aktivkohle-adsorbentien und Zeolithen, soll das Potential des polymerbasierten, maßgeschneiderten Adsorbentien-Designs detailliert untersucht werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, im Hinblick einer besseren Wirtschaftlichkeit ein Produkt der Fermentation mithilfe maßgeschneiderter Adsorbentien selektiv aus dem Produktstrom zu gewinnen. Als Modellsubstanzen wurden Itakonsäure und Lysin untersucht, die beide jeweils aus Glukose fermentativ gewonnen werden. Während Itakonsäure als Dicarbonsäure mit einer ungesättigten Methyleneinheit attraktiv als biogenes Comonomer und Supplement in der Kunststoffindustrie eingesetzt werden kann, gewinnt Lysin als essentielle basische Aminosäure im Life Sciences-Bereich zunehmend an Bedeutung. Anhand der ausgewählten Modellsysteme konnte die selektive Abtrennung polarer, wasserlöslicher Plattformchemikalien mit hohem Sauerstoffgehalt realisiert werden. Im Vordergrund stand die Entwicklung von (hydrophoben) Adsorbentien mit nicht-ionischen Wechselwirkungen, um stöchiometrische Salzfrachten aus der Regeneration zu vermeiden. Im Kontext der Nachhaltigkeit sollten umweltbelastende, toxische Materialien und Chemikalien vermeiden werden, um die Prozesse so ressourcenschonend und energieeffizient wie möglich zu halten.

---

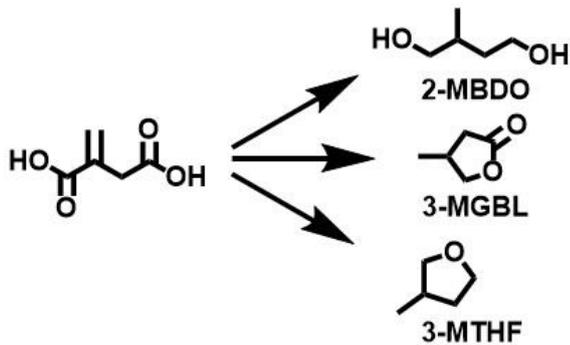
Diese Arbeit ist im Rahmen eines BMBF-geförderten Projektes in Kooperation mit der Technischen Chemie und der Aachener Verfahrenstechnik (AVT) der RWTH Aachen angefertigt worden und formuliert das Gesamtziel einer maßgeschneiderten Prozessintegration, bei der die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit einfließen.

## 2. Stand der Forschung

### 2.1. Biogene Plattformchemikalien am Beispiel Itakonsäure und Lysin

#### Itakonsäure

Laut einer Studie des U.S. Department of Energy gehören neun von zehn bestbewerteten biobasierten Rohstoffen zur Stoffgruppe der organischen Säuren hinsichtlich vorhergesagter Prozesskosten, Verkaufspreis, technischer Komplexität und Potential an chemischer Transformationsstärke.[5] Itakonsäure ist eine ungesättigte Dicarbonsäure, die biotechnologisch aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugt werden kann. Sie wurde 1837 von Baup als Produkt der pyrolytischen Destillation von Zitronensäure entdeckt.



**Abbildung 2.1.:** Itakonsäure, eine ungesättigte Dicarbonsäure als biogene Plattformchemikalie. Ausgehend von Itakonsäure lassen sich über Hydrierung Laktone (3-MGBL), 2-Methylbutandiol (2-MBDO) und 3-Methyltetrahydrofuran (3-MTHF) selektiv umsetzen.[6]

Die pKa-Werte der Carboxylgruppen von Itakonsäure betragen 3.84 und 5.55 bei 25 °C in Wasser. Der Dissoziationszustand ist somit pH-Wert abhängig.[7,8] Aufgrund der ungesättigten Methylengruppe und der Carboxylgruppen eignet sich Itakonsäure als Ausgangsmaterial für Kunststoffe. So sind sowohl eine radikalinitiierte Polymerisation als auch eine Polyesterbildung mit unterschiedlichen Comonomeren möglich.[9–11] Die Itakonsäure findet somit in vielen Bereichen ihren Einsatz: [12–19] Petrochemisch basierte Monomere wie Acrylate und Acrylsäure lassen sich durch Itakonsäure für die Polyestersynthese[10] ersetzen. Zudem ist die ungesättigte Dicarbonsäure ein interessantes Ausgangsmaterial für Biokraftstoffe, da sie einfach in 3-Methyltetrahydrofuran (3-MTHF) oder 2-Methyl-1,4-butandiol (2-MBDO) umgewandelt werden kann (s. Abb. 2.1).[6] Makrophagen (Familie der weißen Blutkörperchen) von Säugetieren produzieren Itakonat, welches eine Schlüsselrolle im

menschlichen Organismus bei Immunantworten spielt.[20–22] Hier werden mögliche therapeutische Anwendungsgebiete für Autoimmunerkrankungen untersucht.[23] Itakonsäure gilt als eine hoch gewertete, aus Biomasse synthetisierte Grundchemikalie.[5,9,24–26] Bisher ist Itakonsäure, verglichen mit den preiswerten petrochemischen Derivaten, ökonomisch nicht wettbewerbsfähig. Bafana *et al.* [27] berechneten, dass eine Preissenkung von zwei auf 0.5 USD/kg notwendig ist, um z. B. erdölbasierte Acrylsäure mit einem Marktvolumen von 11 Mrd USD vom Markt zu verdrängen.[9,15,28]

#### Lysin

Aminosäuren bilden bekanntermaßen die Bausteine eines jeden Lebens. Die globale Nachfrage an Aminosäuren lag 2022 bei 10.8 Millionen Tonnen.[29] Die Aminosäuren L-Lysin, L-Glutaminsäure, L-Phenylalanin und L-Threonin werden fermentativ aus dem Substrat Glukose hergestellt. L-Lysin ist eine der neun essenziellen Aminosäuren, die über Nahrung zugeführt werden müssen, weil der Körper sie nicht selbst herstellen kann. Die Bedeutung von Lysin in der Futtermittelindustrie eröffnet einen großen Abnehmer, bei dem das fermentativ gewonnene Produkt auch mit Fermentationsrückständen (Biolys<sup>®</sup>, Evonik) vermarktet werden

---

kann.[30] Das biotechnologisch hergestellte enantiomerenreine L-Lysin ist ein bedeutender Rohstoff für die Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikindustrie und findet auch als Ausgangsverbindung für die Synthese chiral aktiver Inhaltsstoffe Verwendung.[31]

### 2.1.1. Fermentationsprozess

Biotechnologisch bedeutet Fermentation die mikrobielle oder enzymatische Umwandlung organischer Materie. Durch die Verwendung von Reinzuchtzellkulturen können Wachstum und Stoffwechsel von Mikroorganismen, wie Bakterien, Hefen oder Pilze, kontrolliert werden und eröffnen eine breite Palette wertvoller Verbindungen für die großindustrielle Produktion.

#### Itakonsäure

Der ökonomisch effizienteste Weg zur Herstellung von Itakonsäure ist die biotechnologische Produktion, die klassische chemische Prozesse, z. B. die Thermolyse von Zitronensäure oder die Oxidation von Isopren über die Citraconsäure unwirtschaftlich macht.[11,32] Als Produktionsorganismus wird seit 1950 in den meisten Fällen der Schimmelpilz *Aspergillus terreus* (*A. terreus*) verwendet. Dieser wird bereits seit 1932 (Kinoshita) hinsichtlich der Medienkomponenten, Sauerstoffversorgung, Schersensitivität, pH-Abhängigkeit und Kultivierungsmethoden intensiv untersucht. Pfizer erhielt die ersten Patentrechte an dem biotechnologischen Prozess.[33]

Bei der biotechnologischen Herstellung von Itakonsäure können laut Krull *et al.* Titer von bis zu  $160 \text{ g L}^{-1}$  erreicht werden mit einer Gesamtproduktivität von  $0.99 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Der Anteil der Nebenprodukte liegt im Schnitt bei 4.3 %, wobei  $\alpha$ -Ketoglutarsäure einen Großteil ausmacht. Die Itakonsäure wird hier in pelletförmig wachsenden Zellen mit 46 % Ausbeute gebildet. Um hohe Titer sicherzustellen, ist eine genaue Kontrolle des pH-Werts während des Prozesses essenziell. Ab einer Produktkonzentration von  $20 \text{ g L}^{-1}$  wird der Kultivierung Ammoniak zugegeben, um den pH-Wert oberhalb von 3.4 zu stabilisieren. Dadurch liegt die Itakonsäure zu großen Teilen in einfach protonierter Form vor. Dies erschwert den Transport ins Cytoplasma im Vergleich zur vollständig protonierten Form. So fällt der intrazelluläre pH-Wert weniger stark ab und die Produktivität der Zellen bleibt erhalten.[34]

Die Produktion von Itakonsäure mit *A. terreus* ist neben der hohen pH-Sensitivität noch mit diversen weiteren Herausforderungen verbunden. Unreinheiten im Substrat oder zu hoher Scherstress können die Produktivität maßgeblich beeinflussen.[35] Daher wurden verschiedene klassische Produktionsorganismen zur Itakonsäureproduktion genetisch modifiziert, z. B. *Escherichia coli* (*E. coli*)[36], *Aspergillus niger* (*A. niger*)[37] und *Corynebacterium glutamicum* (*C. glutamicum*)[38]. Außerdem wurde die Forschung an natürlichen Itakonsäureproduzenten intensiviert. Als vielversprechend hat sich hierbei die Familie der *Ustilaginaceae* herausgestellt. Vor allem die Spezies *Ustilago maydis* (*U. maydis*) und *Ustilago cynodontis* (*U. cynodontis*) haben in den letzten Jahren besondere Aufmerksamkeit erhalten.[39–42]

Da *A. terreus* der Sicherheitsklasse 2 zugeordnet ist, wurde in diesem Projekt für die Biosynthese ein genetisch modifizierter Stamm des Brandpilzes *U. cynodontis* verwendet.[43] 1955 wurde erstmals die Synthese von Itakonsäure durch den Brandpilz *U. maydis* beschrieben.[44] Dieser bringt den großen Vorteil gegenüber *A. terreus* mit sich, dass er hefeartiges, nicht-filamentöses Wachstum zeigt. Dies begünstigt unter anderem eine niedrigere Viskosität, was den Sauerstofftransfer verbessert, Sensibilität gegenüber hydromechanischem Stress herabsenkt und eine einfache Handhabung ermöglicht. Zudem wurden auch schon Studien zur Fertilität in Seewasser durchgeführt, um Trinkwasser für den Prozess einzusparen.[45] *U. maydis* produziert Itakonsäure im pH-Bereich 4.5 bis 6. Hosseinpour *et al.* konnten bisher die höchste Ausbeute an Itakonsäure mit  $220 \text{ g L}^{-1}$  mit diesem Organismus erzielen, die mit  $\text{CaCO}_3$  als Calciumitakonat ausgefällt wurde.[46]

Für eine effektive, adsorptive Abtrennung der Itakonsäure, die das Ziel dieses Projekts darstellt, muss diese jedoch in der vollständig protonierten, unpolaren Form vorliegen. Daher eignet sich *U. maydis*

aufgrund des benötigten pH-Werts oberhalb von 4.5 ebenfalls nicht als Produktionsstamm in einem *in situ*-Adsorptionsprozess. Die Produktion von Itakonsäure mit *U. cynodontis* umgeht die beschriebenen Probleme. Das Produktionsoptimum für Itakonsäure liegt bei einem pH-Wert von 3.6, die Produktionsstämme des Organismus konnten genetisch so verändert werden, dass nicht-filamentöses, hefeartiges Wachstum sichergestellt ist. Darüber hinaus zeigte sich *U. cynodontis* robust gegenüber Unreinheiten im Medium, zum Beispiel bei der Kultivierung mit komplexen Substraten. Daher wurde dieser Organismus für die Kultivierungen im Zusammenhang mit diesem Projekt ausgewählt.

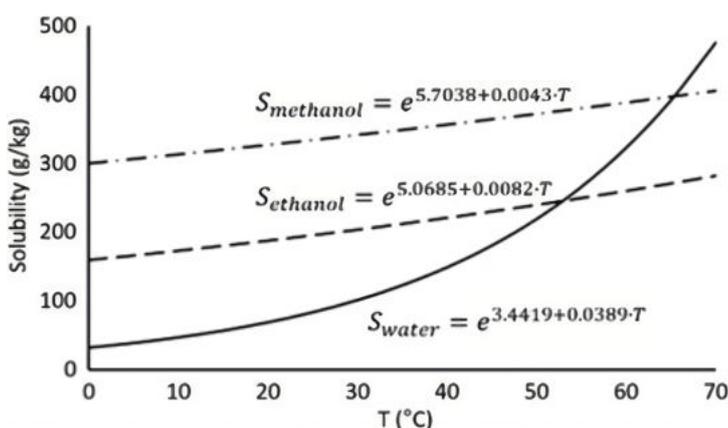
## Lysin

*C. glutamicum* und *E. coli* gehören zu den Hochleistungsorganismen, die biosynthetisch L-Lysin produzieren. Substrate hierfür sind Melasse, einzelne Zuckerbausteine, z. B. Saccharose oder Glukose. Die L-Lysinproduktion im industriellen Maßstab wurde von Ikeda *et al.* durch Optimierung des Mikroorganismus *C. glutamicum* ermöglicht, dessen Genomsequenz 2003 entschlüsselt worden ist.[47,48] Für eine bis dahin begrenzt verfügbare Aminosäure hatte dies einen enormen Anstieg der Nachfrage zur Folge, insbesondere durch die Futtermittelindustrie. Die Hochleistungsmutanten des *C. glutamicum* Stammes werden via Zulauf-Verfahren (engl. Fed-Batch-Prozess) kultiviert. Die Aminosäure liegt in der Regel als Lysinhydrochlorid, als granuliertes Lysinsulfat (Biolys<sup>®</sup>, Evonik[49]) oder als flüssiges Lysin vor. Eine Hochleistungsmutante erreicht eine Lysinausbeute von 0.55 g pro Gramm Glukose sowie einen Titer von 120 g L<sup>-1</sup> Lysin mit einer Produktivität von 4 g L<sup>-1</sup> in der Stunde in einer Fed-Batch-Kultur.[50]

## 2.1.2. Industrielle Produktaufreinigung

### Itakonsäure

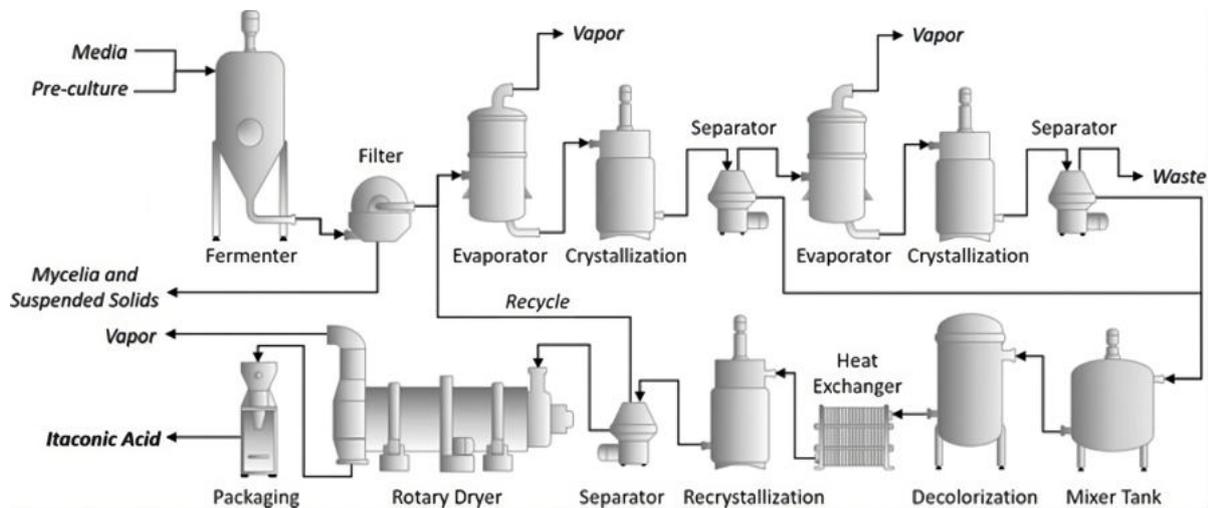
Der Downstreamprozess macht heutzutage 50-80 % der Produktionskosten einer biogenen Carbonsäure, z. B. Bernsteinsäure aus.[51–53] Zu den notwendigen Aufreinigungsschritten von Carbonsäuren zählen zahlreiche Schritte wie Präzipitation, Extraktion, Membranseparation, Kristallisation und chromatographische Verfahren, z. B. Adsorption und Ionentausch.[54] Itakonsäure wird im industriellen Prozess durch Kristallisation aufgereinigt.[17]



**Abbildung 2.2.:** Löslichkeit von Itakonsäure in Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen (durchgehende Linie,  $R^2=0.995$ ). Ethanol (Strich-Linie,  $R^2=0.998$ ); Methanol (Strich-Punkt-Linie,  $R^2=0.996$ ),  $10\text{ °C} \leq T \leq 60\text{ °C}$ , Graphik entnommen aus [17].

Die Löslichkeit der Itakonsäure ist stark temperaturabhängig (vgl. Abb. 2.2). Bei der Kühlungs- oder Verdampfungskristallisation werden neben Itakonsäure auch andere chemisch ähnliche Nebenprodukte der Fermentation, z. B. Bernstein- und Maleinsäure oder  $\alpha$ -Ketoglutarsäure auskristallisiert.[9,15,55] Abbildung 2.3 zeigt die industrielle Aufreinigungskaskade. Zunächst wird das Filtrat aus dem Fermentationsmedium auf 350 g L<sup>-1</sup> aufkonzentriert und bei 15 °C auskristallisiert. Beim nächsten Aufreinigungsschritt werden die Kristalle in Lösung gebracht und mit Aktivkohle zur Entfärbung bei 80 °C behandelt. Nach einem Rekrystallisierungsschritt werden die reinen Kristalle (99 %) erhalten. Okabe *et al.* nennen eine Ausbeute von 80 % für den gesamten

Aufreinigungsprozess.[9] Itakonsäure kann auch mittels Präzipitation erhalten werden.[56] Problematisch ist hierbei die hohe Salzfracht nach der Protonierung.



**Abbildung 2.3.:** Industrieller Aufreinigungsprozess von Itakonsäure aus dem Fermentationsmedium, Graphik entnommen aus [17].

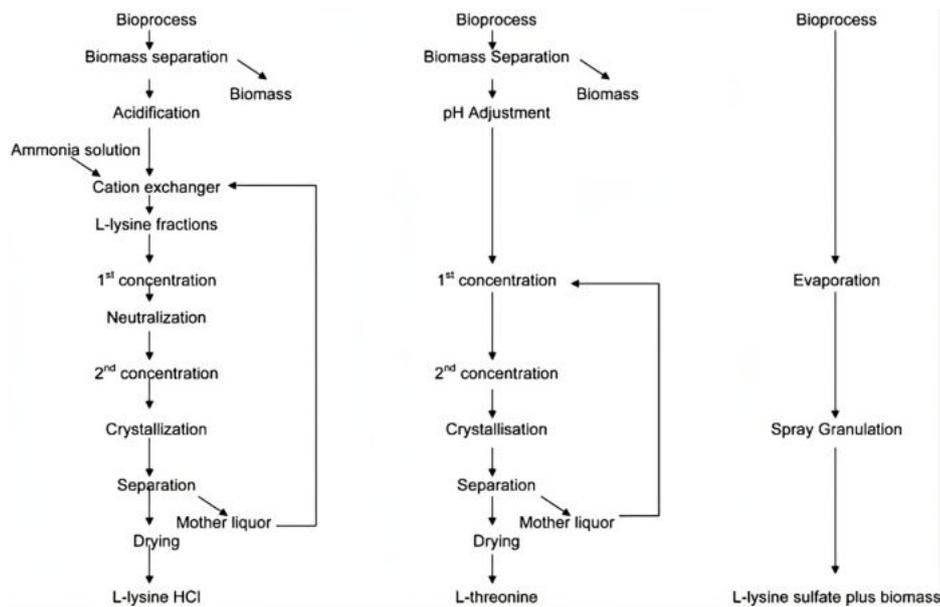
Die flüssig-flüssig Extraktion mit konventionellen Lösungsmitteln stellt keine effiziente Aufreinigungsalternative aufgrund des niedrigen Verteilungskoeffizienten von organischen Säuren dar. Daher wird auf die Trenntechnik der Reaktivextraktion mit tertiären oder quartären Aminen zurückgegriffen. Dabei wird ein Komplex gebildet, der sich in der organischen Phase gut löst und bei der Rückextraktion von der organischen Säure getrennt wird.[57] Ein Problem der Reaktivextraktion ist die Toxizität der beteiligten Komponenten. Dennoch birgt die einfache Handhabbarkeit der reinen Flüssigphase Potential für ein Scale-Up und bleibt daher im Fokus der Forschung.

Alternativ gewinnt die Membrantechnik in der Produktaufreinigung im biotechnologischen Bereich immer mehr an Bedeutung und wurde auch für die Itakonsäure mittels kontinuierlicher *in situ*-Produktaufarbeitung untersucht.[58] Die Filtrationsverfahren basieren unter anderem auf den unterschiedlichen Größen der abzutrennenden Teilchen.[59] Basierend auf dem Trennprinzip wird zwischen physikalisch-chemischen oder mechanischen Membranverfahren unterschieden. Physikalisch-chemische Effekte wirken bei nicht porösen Membranen, z. B. häufig in der Umkehrosmose oder Gastrennung. Der Stofftransport erfolgt aufgrund von Sorption und Diffusion. Bei der Nano-, Ultra-, Mikro- oder konventionellen Filtration ist ein mechanischer Siebeffekt für die Trennung der verschieden großen Substanzen verantwortlich. Als Triebkräfte dienen meist Konzentrations- oder (Partial-)Druckdifferenzen für den Stofftransport durch die Membran. Neben den vorgestellten Membranverfahren existieren noch weitere membrangestützte Trennoperationen, z. B. Pervaporation, Dialyse oder Elektrodialyse, bei denen teilweise zusätzliche Triebkräfte ausgenutzt werden. Carstensen *et al.* entwickelten einen *in situ*-Membranfiltrationsprozess, der als reverse Diafiltration betrieben wurde. Dieses Verfahren arbeitet mit zwei Flüssigkeitsströmen, die abwechselnd über dieselbe Membran im Gegenstrom ausgetauscht werden. Der eine Fluss bietet die Nährlösung, der andere extrahiert die Produktlösung. Es findet kein Nettofluss über die Membran statt und die Bildung von Kuchenschichten wird gering gehalten. Dabei erhielten Carstensen *et al.* Ausbeuten in der Aufreinigung von 100 % für reine Itakonsäure. Aus realer Fermentationsbrühe konnten jedoch nur 60 % der Itakonsäure abgetrennt werden. Mittels Elektrodialyse (ED) kann Itakonsäure ebenfalls aus dem Fermentationsgemisch erhalten werden.[60] Bei dieser Trenntechnik wird das Salz der Itakonsäure ohne Wärmezufuhr oder toxische Zusätze vom Substrat getrennt. Membranprozesse sind jedoch in den Anschaffungskosten und Betriebskosten vergleichsweise hoch.

Eine Produktaufreinigung durch Adsorption kann mit Adsorbentien, z. B. Alumina, Aktivkohle, Silika oder Polymerharzen erfolgen. Die Adsorptionskapazität ist abhängig vom pH-Wert.[61–63] Schute *et al.* zeigten hohe Selektivitäten und Kapazitäten des unpolaren hochvernetzten Polymeradsorbens (HCP), das sich mit Ethanol regenerieren ließ.[63] Noch ist die Aufreinigung durch Adsorption mit hohen Kapitalkosten aufgrund der hohen Investitionskosten für die Adsorbentien verbunden.

## Lysin

Ein kosteneffizienter Aufreinigungsprozess ist in der Aminosäureproduktion unabdingbar. Nach der Fermentation wird Lysin in mehreren Stufen aufgereinigt (s. Abb. 2.4).[64]



**Abbildung 2.4.:** Vergleich der Aufreinigungsprozesse für die Produktion von L-Lysin-HCl mit Ionentauscher[65], L-Threonin mit Kristallisationsschritten und Biomasse enthaltendem L-Lysingranulaten via Sprühtrocknung[66], Graphik entnommen aus [64].

In der Regel wird die Zellmasse durch auf Gravitation basierten Techniken (z.B. Zentrifugation, Dekantation) oder Filtration abgetrennt. Chromatographische Prozesse sind mit einbezogen. Diese Verfahren werden anschließend durch Aufkonzentration/Kristallisation oder beidem ergänzt. Einfluss haben die physikochemischen Eigenschaften der jeweiligen Aminosäure, aber auch die Zusammensetzung des biogenen Substrats.

Ionentauscher werden im chromatographischen Prozess mit am häufigsten verwendet. Nachteile dieser gängigen Aufreinigungstechnik sind niedrige Produktkonzentrationen und erhöhte Abfallströme, die zu höheren ökonomischen Kosten führen. Jedoch sind hier die höchsten Produktqualitäten zu erwarten. Typischerweise wird der von der Biomasse separierte Produktstrom mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert, um die Adsorption der gewünschten Aminosäure am Ionentauscher zu initiieren. Der Ionentauscher wird durch Ammoniaklösung regeneriert und das gewünschte Produkt durch Neutralisation mit Salzsäure erhalten. Im Fall von L-Lysin wird L-Lysin-HCl in kristalliner Form gewonnen. Für die gewünschte Qualität sind meist mehrere hintereinander geschaltete Ionentauscher notwendig. Höfler *et al.* produzierten granuliertes Lysinsulfat ohne vorherige Abtrennung der Biomasse.[66] Es wurde lediglich die Flüssigkeit durch Sprühtrocknung verdampft. Der große Vorteil ist ein stark reduzierter Abfallstrom und dadurch geringere Prozesskosten. Ein ähnlicher Ansatz führte zu flüssigem Lysinsulfat.[67] Beide Produkte werden als nährstoffreiche Futtermittel vertrieben. Biomasse enthaltende Produkte, die aus Prozessen mit *C. glutamicum*

stammen, gelten nach der Richtlinie 2000/54/EG des Europäischen Parlaments und des Rates als sicher. Es gibt bereits Ansätze zur ökonomischen Aufbereitung von Produktabfallströmen. Ausgediente Mutterlaugen könnten demnach als Dünger Anwendung finden.[47] Zudem könnten hohe Produktkonzentrationen im rezyklierten Abfallstrom via Elektrodialyse erhalten werden.[64] Hierbei kann die Aminosäure als reine Säure oder Base isoliert werden. Auch die Reaktivextraktion während des laufenden Bioprozesses, gerade im Falle der Produktinhibierung, führen zu höheren Produkttitern.[68,69]

### 2.1.3. Adsorption als alternative Trenntechnik

Die Flüssigphasenadsorption stellt eine effiziente und damit nachhaltige Möglichkeit zur Aufreinigung des wässrigen Produktstroms in Bioraffinerien dar. In Abbildung 2.5 sind Definitionen der Adsorptionstechnik anschaulich dargestellt.

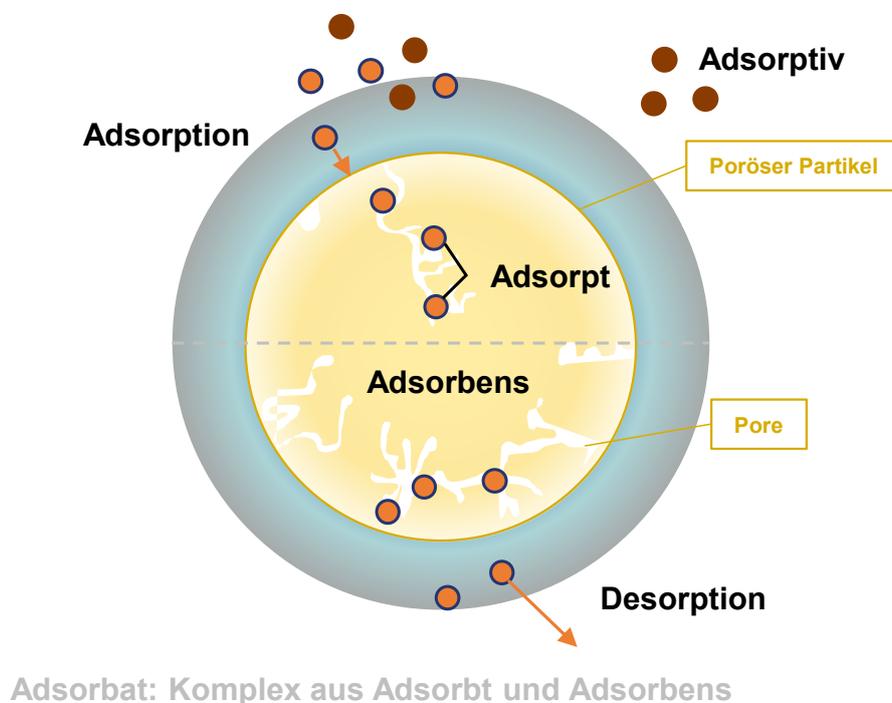


Abbildung 2.5.: Definitionen der Adsorptionstechnik.[70]

In den meisten Studien wird das Adsorbentien-Screening in fest-flüssig Systemen in Batch-Experimenten über einen größeren Konzentrationsbereich untersucht. Hierzu werden die Überschusskonzentrationen im Gleichgewichtszustand ermittelt, die sich aus der Differenz der Konzentration der Ausgangslösung und der Restkonzentration ergeben.[71] Es ist zu bedenken, dass überschüssige Konzentration nicht immer der realen Beladung entspricht, da eine mögliche Volumenänderung nicht in Betracht gezogen wird und somit die Massenbilanz nicht geschlossen ist. Eine Volumenkontraktion wird durch Co-Adsorption des Soluts und des Solvents an der festen Phase verursacht. Der Unterschied zwischen realer und Überschussadsorption hängt von der relativen Adsorption des Adsorptivs und des Lösungsmittels ab. Reale und Überschussisotherme sind gleich bei verdünnten Lösungen.[72]

Schöwe *et al.* untersuchten granuliertes Hydrotalcit als potentielles Adsorbens für die Succinsäureadsorpti-

---

on.[73] Die Experimente wurden bei pH=6.5 durchgeführt, der zuvor mit NaOH eingestellt worden ist. Der Messbereich für die Isothermen lag im Bereich 0.09 bis 0.34 mol L<sup>-1</sup>. Die errechnete Maximalkapazität der biogenen Dicarbonsäure beträgt 0.4 mol kg<sup>-1</sup>. Demnach hat die Verwendung von layered double hydroxides (LDH), auch bekannt als "hydrotalcite-like compounds", den Effekt, Anionen aus wässriger Lösung zu entfernen. LDHs bestehen strukturell aus positiv geladenen Schichten, die durch hydratisierte organische oder anorganische Anionen in den Zwischenschichten neutralisiert werden. LDHs binden Anionen durch Oberflächenadsorption und Ionentausch an sich.[74] Sie können eine positive Oberflächenladung ausbilden, aber auch austauschbare Gegenionen aus den Zwischenschichten zur Verfügung stellen.[75] Damit eröffnen sie ein breites Anwendungsgebiet durch unterschiedliche Modifikationen.[76–78] Zusätzlich wurden einige anorganische Oxyanionen für ihr Adsorptionsverhalten mit einigen LDHs definiert, z. B. zur Defluorierung von Trinkwasser[79] oder zur Phosphatentfernung aus wässriger Lösung[80,81]. Hydrotalcite haben den Vorteil, dass sie resistent gegenüber Biofouling, im Gegensatz zu Ionentauschern, sind. Zudem sind sie günstig in der Produktion und zeigen in ihren Eigenschaften Temperaturbeständigkeit[74]. Als geeignetes Desorptionsmittel wurde alkalische Natriumchloridlösung getestet.[73]

2010 berichteten Efe *et al.* über Succinsäureadsorption an Zeoliten als Alternative zu schwach basischen Adsorbentien für die Aufreinigung von Fermentationsprozessen.[82] Damit soll der pH-Wechsel zur protonierten Säure und die damit anfallende Säurefracht unterbunden werden. Die Versuche wurden im Batch-Prozess durchgeführt und die Überschusskonzentration wurde nach Einstellen des Adsorptionsgleichgewichts bestimmt. Das Lösungsmittel Wasser wird in der Reinstofflösung als mögliches Co-Adsorptiv nicht beachtet. Bei der Verwendung von Zeolithen muss Ethanol als Desorptionsmittel vorsichtig angewendet werden, um eine Veresterung zu vermeiden. ZSM-5 zeigt die höchste Aufnahme im Konzentrationsbereich 0.01 bis 0.34 mol Succinsäure/kg Lösung im Vergleich zu FAU und BEA bei einem pH-Wert von 3-4. Essigsäure sollte als Nebenprodukt in der Fermentation so niedrig wie möglich gehalten werden, da es ansonsten im Adsorptionsprozess mit Succinsäure konkurrieren könnte.

In einem anderen fest-flüssig Adsorptionssystem zeigt der Zeolith H-BEA in der Adsorption des Reaktionsgemisches bei der Dehydratisierung von Fruktose zu Hydroxymethylfurfural (HMF) eine höhere Affinität für HMF und Levulinsäure im Vergleich mit Zucker und Ameisensäure.[72] Dornath *et al.* untersuchten ebenfalls die Dehydratisierung von Fruktose zu 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), indem sie eine Reaktivadsorption an Carbon Black durchführten.[83] So soll während der Fruktosedehydratisierung die Selektivität zu Furanen (HMF und Fufural) hin gesteuert und eine weitere Reaktion des Produkts verhindert werden. Mit diesem Ansatz konnte die Furanselektivität deutlich gesteigert werden. Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass Kohlenstoffmaterialien geeignete Adsorbentien für die selektive HMF-Adsorption sind, da sie durch ihre hydrophobe Oberfläche und dem hohen Mikroporenanteil eine höhere Affinität zum unpolaren HMF zeigen als zur Fruktose oder Levulinsäure. Die biogene organische Zitronensäure (Tricarboxylsäure) wurde als Adsorptiv in wässriger Lösung an TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln getestet.[84] Ein Ergebnis ist, dass die Oberflächenbedeckung mit steigendem pH-Wert abnimmt.

Wie aus der bisherigen Übersicht zu erkennen ist, spielt die substratspezifische Modifikation des Adsorbens eine entscheidende Rolle für die Trennaufgabe. Hierbei können hochvernetzte nanoporöse Polymere (engl. Hypercrosslinked Polymers, HCP) einen wertvollen Beitrag liefern. Durch zielgenaue Auswahl des Monomers lassen sich gewünschte Eigenschaften im späteren Polymer integrieren. Detoni *et al.* untersuchten erstmals HCPs als Adsorbentien in der Flüssigphasenadsorption.[85] Das zu untersuchende Modellsystem war HMF mit dem zu trennenden Substrat Fruktose. HCP zeigte eine höhere Selektivität gegenüber HMF als die Aktivkohle und der Zeolith. Die herausragende Selektivität des HCPs wird darin begründet, dass dieses ein höheres Mikroporenvolumen hat und aufgrund seiner chemischen Struktur ein stark hydrophobes Material ist. HMF ist weniger polar als Fruktose und wird deshalb bevorzugt adsorbiert.

Das HCP hat auch in einem weiteren Trennsystem, Itakonsäure und Glukose, als Adsorbens Potential bewiesen.[63] In dieser Arbeit wird ein Modell zur pH- oder lösungsmittelabhängigen Wechseladsorption

skizziert. Weiterhin wurden auch Durchbruchskurven an einem Laboradsorber gemessen und die Selektivität von Itakonsäure bestätigt. Die Leistungsfähigkeit des Adsorbens in der selektiven Itakonsäure-Adsorption wurde in realen Fermentationsgemischen ebenfalls beobachtet. Die Arbeit von Schute *et al.* bildet mit den ersten Versuchen zur Adsorption von Itakonsäure an HCPs, die Grundlage für die vorliegende Arbeit. Neben HCPs wurden auch kovalente Netzwerke aus Triazinen (engl. Covalent Triazine Frameworks,CTFs) in der Flüssigphasenadsorption von Iemhoff *et al.* getestet.[86] Es wurden die Systeme Itakonsäure/Glukose und Lysin/Glukose evaluiert. Hierbei stellte sich heraus, dass für Itakonsäure-Glukose Mischungen hydrophobe Materialien mit einem hohen C/N-Verhältnis die besten Adsorptionsergebnisse mit einer Itakonsäurekapazität von knapp  $350 \text{ mg g}^{-1}$  (keine Glukoseaufnahme) lieferten. Für Lysin-Glukose Mischungen zeigte sich ein niedriges C/N-Verhältnis mit einer selektiven Lysinkapazität von bis zu  $258 \text{ mg g}^{-1}$  als besonders wirksam.

Deischer *et al.* haben im Rahmen des Projekts, in dem auch die vorliegende Arbeit angefertigt wurde, Aktivkohlen und deren Adsorptionseigenschaften an Lysin untersucht.[87] In Lysin-Glukose Co-Adsorptionsversuchen konnte gezeigt werden, dass die Kombination aus hoher spezifischer Oberfläche und vielen Sauerstofffunktionalitäten die besten Leistungen mit Adsorptionskapazitäten bis zu  $256 \text{ mg g}^{-1}$  erbrachte.

## 2.2. Flüssigphasenadsorption

### 2.2.1. Technische Adsorption und Chromatographie

Im flüssigchromatographischen Prozess passiert die mobile Phase eine Säule, die mit sphärischen Partikeln (stationäre Phase) dicht gepackt ist. Adsorptionschromatographie ist ein thermischer Trennprozess, um homogene Komponentengemische zu trennen. Hierzu sind typischerweise drei Schritte notwendig[88]: (1) Zur homogenen Mehrkomponentenphase tritt eine Zusatzphase, entweder in Form von Energie (z. B. während der Destillation) oder durch ein Additiv (z. B. während der Extraktion oder Adsorption). (2) Der Massen- oder Energieaustausch erfolgt zwischen den einzelnen Phasen. Die Triebkraft ist das Streben nach einem thermodynamischen Gleichgewicht. (3) Nach Beendigung des Austauschs können zwei Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung identifiziert und getrennt werden. Resultierend aus dem Trennprozess geht eine partielle Separation des injizierten homogenen Trenngemisches hervor. Im chromatographischen Prozess sind reversible Wechselwirkungen erwünscht, die auf Physisorption beruhen. Die Adsorptionenthalpie in der Flüssigphase liegt unter  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Wichtige Informationen zur Beschreibung und Simulation eines Chromatogramms müssen bekannt sein in Bezug auf die Säule und Beschaffenheit der stationären Phase[89,90]:

Das totale Volumen einer stationären Phase  $V_c$  (Gl. 2.1) setzt sich zusammen aus dem interstitiellen Volumen  $V_{int}$  und dem Volumen des Adsorbens  $V_{ads}$ .

$$V_c = \pi \frac{d_c^2}{4} L_c = V_{ads} + V_{int} \quad (2.1)$$

Externe (interstitielle) Porosität:

$$\epsilon_e = \frac{V_{int}}{V_c} \quad (2.2)$$

Interne Porosität:

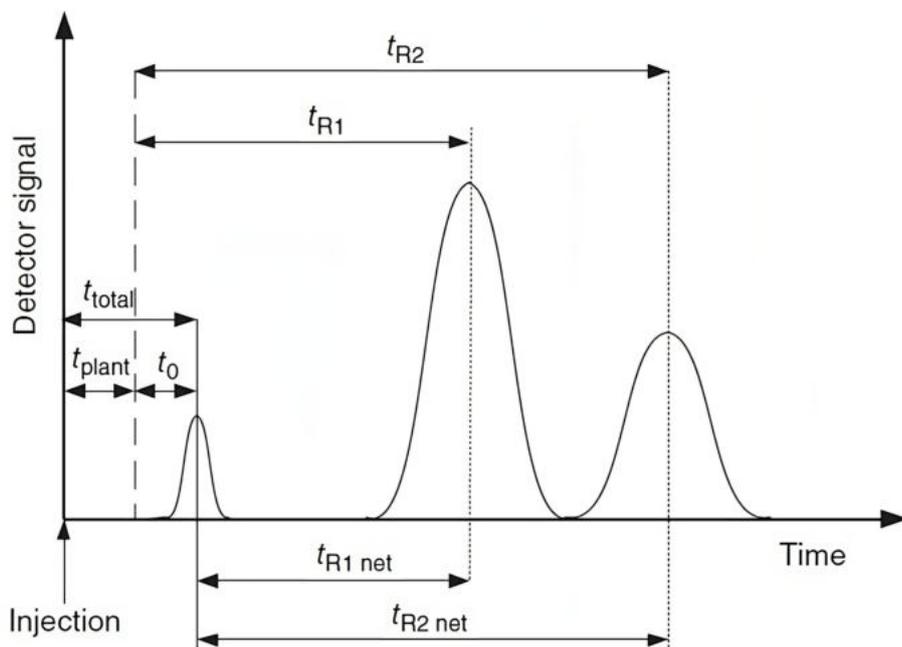
$$\epsilon_p = \frac{V_{pore}}{V_{ads}} \quad (2.3)$$

Totale Porosität:

$$\epsilon_t = \frac{V_{int} + V_{pore}}{V_c} = \epsilon_e + (1 - \epsilon_e)\epsilon_p \quad (2.4)$$

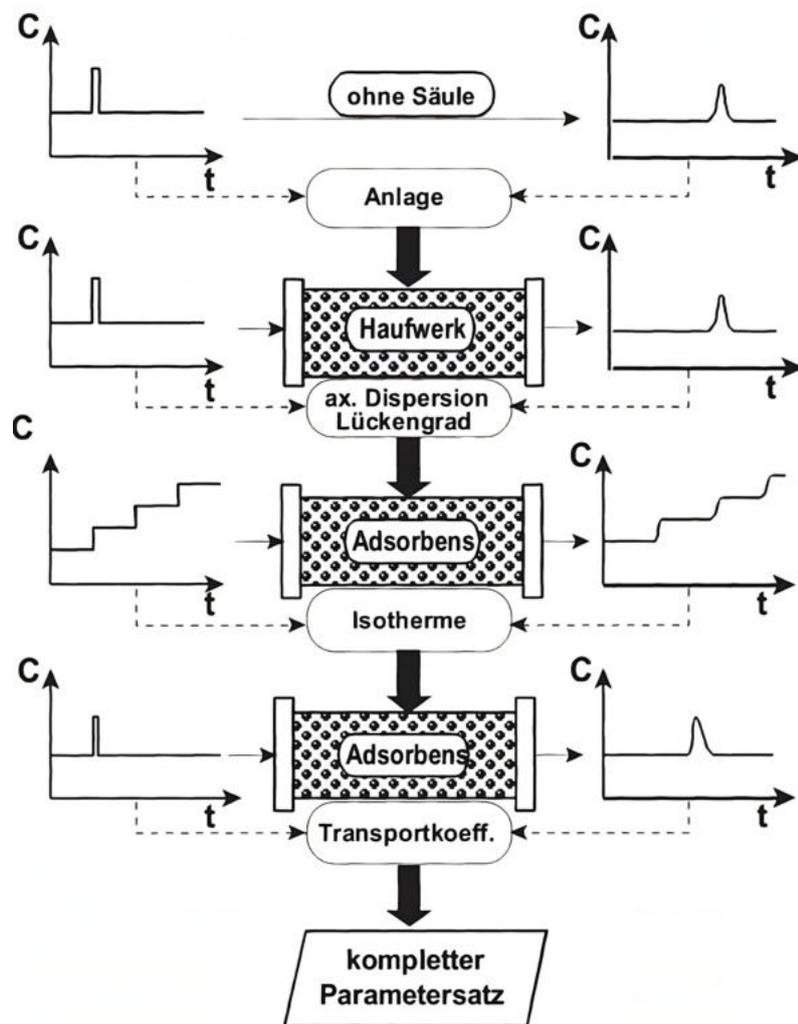
Die experimentelle Bestimmung der einzelnen Parameter ist nicht trivial (s. Abb. 2.6). Die bekannteste Methode ist die Injektion eines nicht-retardierenden, Poren penetrierenden Tracers zur Bestimmung der absoluten totalen Porosität  $\epsilon_t$ . Gleiche Retentionszeit bei unterschiedlichen Temperaturen schließt eine stärkere Wechselwirkung des Tracers aus. In der Normalphasenchromatographie ist Toluol oder 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol ein typischer Vertreter. In der Umkehrphasenchromatographie eignet sich Uracil. Idealerweise sollte der Tracer kugelförmig vorliegen, in eine Pore penetrieren, nicht adsorbieren. Er sollte hoch mobil sein. Hocheffiziente Adsorbentpartikel sind meistens sphärisch und monodispers. Für die externe Porosität  $\epsilon_e$  kann der empirische Wert 0.37 grob angenommen werden. [91]

Die Wechselwirkung zwischen Komponente  $i$  und der stationären Phase ist proportional zur Retentionszeit  $t_{r,i}$ .



**Abbildung 2.6.:** Chromatogramm einer nicht retardierenden Substanz und zweier unterschiedlich retardierender Komponenten. Entnommen aus [92].

Die Retentionszeit liefert unter anderem thermodynamische Informationen hinsichtlich des Verteilungsgleichgewichts der gelösten Komponente zwischen mobiler und stationärer Phase. Diese Gleichgewichte werden typischerweise durch Adsorptionsisothermen beschrieben. Die Adsorptionsisotherme stellt den Zusammenhang zwischen Beladung  $q_i$  und Fluidphasenkonzentration  $c_i$  der betrachteten Komponente  $i$  bei konstanter Temperatur her.



**Abbildung 2.7.:** Konzept zur Ermittlung der Modellparameter von Schmidt-Traub *et al.*[93] für die Flüssigphase: 1. Bestimmung der Toträume mit Tracer Pulsversuch (ohne Säule). 2. Bestimmung des Lückengrades und der axialen Dispersion mit der Adsorbensschüttung (nicht-porengängiger Tracer). 3. Kumulative Messung der Durchbruchkurven zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme. 4. Bestimmung der Adsorptionskinetik mit Pulsversuchen. Graphik entnommen aus [70].

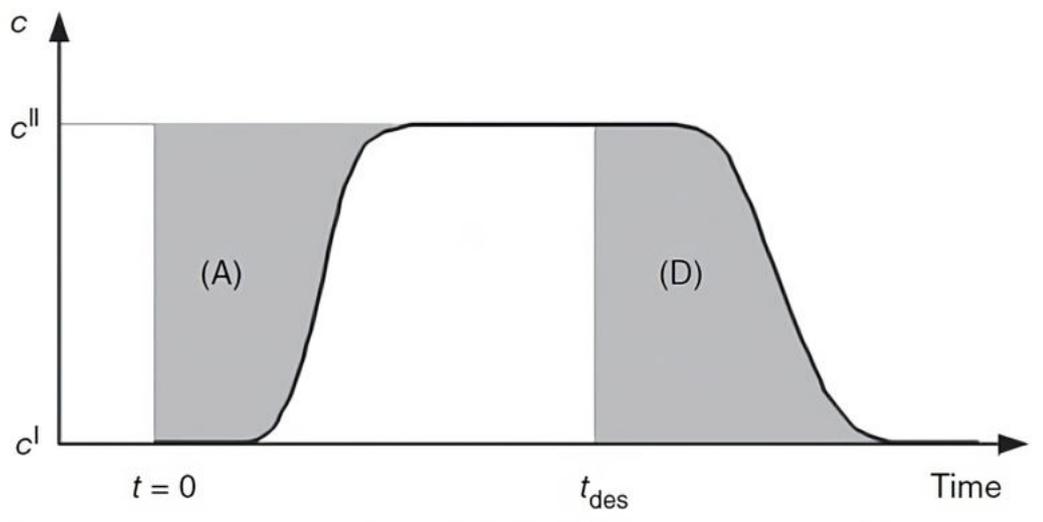
Für die Apparateauslegung sind vorab Modellparameter quantitativ zu bestimmen. Hier haben Altenhöner *et al.* 1997 eine Methode für das Transportdispersionsmodell entwickelt. Das Prinzip geht nach dem am einfachsten zu bestimmenden Parameter bis hin zu den komplexesten (s. Abb.2.7).[94]

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten Isothermen zu bestimmen. Hierzu gibt es einige Übersichtsartikel von Seidel-Morgenstern und Nicoud[95], Seidel-Morgenstern[96] oder Guiochon *et al.*[89]. Die dynamische Frontalanalyse gehört zur weit verbreitetsten Methode eine Vollisotherme aufzuzeichnen. In der vorliegenden Arbeit wurde eine ausgewählte statische Batch-Methode für einen ausgewählten Isothermenpunkt zum Adsorbentien-Screening herangezogen. Bei der statischen Batch-Methode wird eine bekannte Menge Adsorbens eingewogen und mit der gelösten Komponente versetzt.

Die Gleichgewichtsbeladung lässt sich nach der Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration (s. Gl. 2.5) berechnen:

$$q_{c_{eq,i}} = \frac{(c_{0,i} - c_{eq,i}) \cdot V_l}{m_{ads}} \quad (2.5)$$

Bei der dynamischen Frontalanalyse werden mittlere Retentionszeiten ermittelt, wobei kinetische Phänomene vernachlässigt werden.



**Abbildung 2.8.:** Typische Durchbruchkurve für die Adsorption und Desorption eines Reinstoffs.[92]

Zum Zeitpunkt  $t=0$  wird ein Verdrängungssignal mit der Konzentration  $c^{II}$  aufgegeben. Die Konzentration am Ausgang der Säule wird detektiert. Es wird eine charakteristische Zeit benötigt, bis ein Konzentrationsplateau mit der Eingangskonzentration erreicht ist. Während dieses Adsorptionszyklus stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Entsprechend wird während des Desorptionsvorgangs die Anfangskonzentration wieder hergestellt. Die Massenbilanz (s. Gl. 2.6) lässt sich durch numerische Integration berechnen. Hierbei entspricht die Fläche „A“ (s. Abb.2.8) der akkumulierten Komponente im Festbett, die sich sowohl in der Flüssigphase als auch als Adsorbat auf dem Adsorbens befindet.

$$V_{plant} \cdot (c^{II} - c^I) + V_c \cdot [\epsilon_t \cdot (c^{II} - c^I) + (1 - \epsilon_t) \cdot (q(c^{II}) - q(c^I))] = \dot{V} \cdot \int_0^{t_{des}} (c^{II} - c(t)) dt \quad (2.6)$$

Ohne Säule kann über denselben Aufbau die Totzeit bestimmt werden. Durch sukzessive Erhöhung der Initialkonzentration nach Erreichen des Plateaus, kann schnell und präzise eine Isotherme anhand der kumulativen Durchbruchkurven ermittelt werden. Auch eine Ausweitung auf Multikomponentensysteme ist auf diesem Weg möglich.

Die Frontalanalyse bietet somit in einem Experiment die Aufzeichnung einer Vollisotherme, wohingegen bei der Batch-Methode für jede Isotherme ein Experiment notwendig ist.

Der Festbett-Adsorber in stehender oder liegender Ausführung mit ruhendem Adsorbens ist der klassische Apparat in der Adsorptionstechnik.[70] In einem halbkontinuierlichen Prozess wird der Adsorber zunächst mit der Adsorptivlösung bis zum Durchbruch beladen und im Anschluss regeneriert. In der Regel sind

mehrere Adsorber parallel oder seriell für einen kontinuierlichen Prozess miteinander verschaltet. Offene Schwerkraft-Adsorber eignen sich bei der Trinkwasser- oder Abwasseraufbereitung mit hohen Durchsätzen aufgrund der niedrigen Investitionskosten.[97,98] In der industriellen Prozessstromaufbereitung sind Druckfilter die häufigste Variante, bei der die Flüssigkeit von oben durch das Adsorberbett wandert, das durch ein Stützblech oder Filterboden in Position gehalten wird. Bei der Verwendung von teuren Polymeradsorbentien bietet sich die Regeneration durch organische Lösemittel oder pH-Wechsel an. Vorteile der Festbett-Adsorber sind eine hohe Nutzung der Adsorbenskapazität und hohe Reinheiten sowie eine einfache Betriebsweise. Dem gegenüber stehen hohe Investitionskosten, da meist mehrere Adsorber notwendig sind. Daneben gibt es Rührkessel-Adsorber, Pulverkohledosierungsverfahren, bewegte Adsorberbetten, Wirbelschichten und Schwebebetten, Karusselladsorber und Adsorberbetten mit simulierter Gegenstromführung (SMB, engl. Simulated Moving Bed).

Entscheidend für die Durchführbarkeit und Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens ist neben der Anlage auch die Auswahl eines geeigneten Adsorbens.[70] Adsorbentien lassen sich in die drei Gruppen aufteilen: Kohlenstoff-, Polymeradsorbentien und oxidische Adsorbentien. Diese können zusätzlich modifiziert werden. Die Wahl sollte sorgfältig durch Abwägung vieler Parameter hinsichtlich physikalischer, mechanischer, chemischer und adsorptiver Eigenschaften ausfallen. Neben ihrer chemischen Zusammensetzung sind auch Charakteristika wie Partikelgrößen, Porosität, Stabilität und Regenerierbarkeit von großer Bedeutung.

### 2.2.2. Mathematische Modelle zur Beschreibung einer Isotherme

Dynamische Adsorption in der Flüssigphase unterscheidet sich von Gas-Feststoffadsorption und unterliegt anderen Modellen. Die Erfassung experimenteller Daten ist unabdingbar, da die vorhandenen Modelle die Realität nur in rudimentären Ansätzen beschreibt. Das Lösungsmittel hat einen nicht negierbaren Einfluss. Zur Modellierung eines Flüssig-Feststoffadsorbers sind vier Schritte wichtig: (1) Massentransport in der Flüssigphase, der von einem konvektiven Massentransport und molekularer Diffusion ausgeht, (2) Filmdiffusion zwischen Bulk und Feststoffoberfläche, (3) Massentransport in den Feststoff beinhaltet Poren- und Oberflächendiffusion und dort findet (4) der Adsorptions- und Desorptionsvorgang statt.[99]

(1) Der Massentransport in der Flüssigphase findet nur in axialer Richtung statt. Alle Querschnitte sind homogen. Daraus ergibt sich folgende Bilanz:  $q$  Kapazität der adsorbierten Spezies,  $C$  Konzentration der Bulklösung,  $z$  Länge entlang der Pore,  $u$  Fließgeschwindigkeit,  $D_z$  axialer Dispersionskoeffizient

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \rho_a \frac{\partial q}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.7)$$

mit den Anfangsrandbedingungen:

$$\begin{aligned} t = 0 &\rightarrow C(z, t) = 0 \\ t = 0 &\rightarrow q(z, t) = 0 \\ z = 0 &\rightarrow C(0, t = 0) = 0, C(0, t > 0) = C_F \\ z = H &\rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \end{aligned}$$

Wird die axiale Dispersion vernachlässigt, kann die Gleichung 2.7 folgendermaßen formuliert werden:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \rho_a \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (2.8)$$

Die Anfangsrandbedingungen für Gleichung 2.8 gelten nun wie folgt:

$$\begin{aligned} t = 0 &\rightarrow C(z, t) = 0 \\ z = 0 &\rightarrow C = C_F + \frac{D_z \varepsilon}{u} \frac{\partial C}{\partial z} \\ z = H &\rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \end{aligned}$$

$\varepsilon$  steht für die Bettporosität,  $t$  ist die Zeit,  $\rho_a$  definiert die Adsorbentdichte,  $C_F$  beschreibt die Anfangskonzentration des Zuflusses und  $H$  definiert die Betthöhe.

Die Gleichungen 2.7 und 2.8 basieren auf folgenden Annahmen: 1.) der Prozess ist isotherm, 2.) es finden keine chemischen Reaktionen statt, 3.) die Packung besteht aus porösen sphärischen Partikeln einer Einheitsgröße, 4.) das Bett ist homogen und der Konzentrationsgradient in radialer Richtung ist vernachlässigbar, 5.) die Flussrate ist konstant an jedem Ort, 6.) der Aktivitätskoeffizient jeder aktiven Spezies ist einheitlich.

(2) Die Filmdiffusion zwischen Bulk und Adsorbentoberfläche folgt einem Konzentrationsgradienten. Im ersten Adsorptionsschritt spielt die Filmdiffusion eine übergeordnete Rolle und stellt manchmal sogar den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar (Gl. 2.9).

$$\frac{dq}{dt} = J_f = k_f a (C - C_s) \quad (2.9)$$

Hier definiert  $J_f$  den Massentransfer,  $a$  entspricht der externen Oberfläche des Adsorbentpartikels pro Einheit Adsorbentvolumen,  $C_s$  ist die Adsorbatkonzentration an der Adsorbentoberfläche,  $k_f$  ist der Filmmassentransferkoeffizient. Generell gilt, eine erhöhte Flussrate verringert die Filmdicke und den Partikelwiderstand, der ebenfalls abhängig von der Adsorbentpartikelgröße ist.

(3) Diffusion in die Pore und Adsorption mit auftretender Knudsendiffusion im Mikroporenbereich, wenn der Porendurchmesser nur etwas größer als das Adsorbat ist. Hier sind die herangezogenen vereinfachten Modelle zur Vorhersage von Durchbruchkurven von Bedeutung. Ein Set aus Differentialgleichungen baut sich unter den Annahmen eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption, dem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Phasen und Spezies und der Theorie des Adsorptionspotentials auf.[100] Einkomponentenisothermen wurden von Giles *et al.* 1960 in Typen klassifiziert.[101]

### Langmuir Isotherme

Die Langmuir Isotherme geht von folgenden Annahmen aus: (1) der Adsorptionsprozess findet ausschließlich in einer Monolagenadsorption (vgl. mit Chemisorption) statt, (2) alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleich und (3) die Adsorptionswärme verändert sich nicht mit dem Bedeckungsgrad.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.10)$$

$q_e$  drückt  $q$  im Gleichgewicht aus,  $q_m$  ist die monomolekulare Beladung,  $C_e$  ist die Adsorbatkonzentration in der Flüssigphase im Gleichgewichtszustand und  $b$  ist die Langmuirkonstante. Die linearisierte Formel sieht folgendermaßen aus:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.11)$$

mit

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.12)$$

$k_a$  entspricht dem Adsorptionsgeschwindigkeitskoeffizienten und dem gegenüber steht der Desorptionsgeschwindigkeitskoeffizient  $k_d$ . [102] Die Langmuir Isotherme ist aufgrund ihrer Einfachheit und hoher Passgenauigkeit eine der populärsten Modelle in Adsorptionsstudien.

### Freundlich Isotherme

Eine weitere typische Isotherme ist die Freundlich Isotherme, die im Gegensatz zur Langmuir Isotherme nur wenige Einschränkungen hat. Sie kann auf homogene und heterogene Oberflächen angewendet werden und unterscheidet nicht zwischen chemischer und physischer Sorption.

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (2.13)$$

Die Parameter  $K$  und  $n$  werden durch die lineare Form ermittelt:

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.14)$$

### Andere Isothermen

Neben den zwei bekanntesten Isothermenmodellen existieren noch weitere, die Adsorption im Gleichgewichtszustand beschreiben, z. B. das Sips Modell [103], das Toth Modell [104] und das Brunauer-Emmett-Teller Modell (BET) [105]. Weitere bedeutende Isothermenmodelle sind auch die Dubinin-Radushkevich Isotherme [106], woraus sich die mittlere freie Adsorptionsenergie bestimmen lässt und die damit Information zum Adsorptionstyp liefert. Die Temkin Isotherme [107] gibt Einblick in den Temperatureffekt.

### Multi-Komponenten Isotherme

Befinden sich mehrere Komponenten in Lösung, ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Reinstoffisotherme eine andere Form annimmt als in Konkurrenz zu anderen Komponenten. Aufbauend auf dieser Beobachtung wurde das IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) Modell für Zwei- oder Mehrkomponentengemische entwickelt. Es basiert auf der Äquivalenz des Spreizdrucks  $\pi$  jeder Komponenten und ist eine der zuverlässigsten Modelle. [108–110]

$$\pi_i = \pi_j \quad (2.15)$$

Als Spreizdruck ist der Unterschied zwischen der Oberflächenspannung der Lösungsmittel-Feststoff Oberfläche und der Lösung-Feststoff Oberfläche definiert.

$$\Gamma_i = \frac{1}{RT} \frac{d\pi_i}{\ln a_i} \quad (2.16)$$

Nach der Gibbs Adsorptionsformel 2.16 für Gasadsorption errechnet sich die Adsorptionskapazität  $\Gamma_i$  pro Oberflächeneinheit von Spezies  $i$  aus der inversen idealen Gaskonstante  $R$  und der Temperatur  $T$  und der Aktivität  $a_i$  der Spezies  $i$ . Angenommen, dass der Aktivitätskoeffizient gleich bleibt, kann dieser durch die Konzentration  $C_i$  ersetzt werden. Myers *et al.* [108] formulieren diese Gleichung dann wie folgt:

$$\pi_i(C_i) = \frac{RT}{a} \int_0^{C_i^*} \frac{q_i}{C_i} dC_i \quad (2.17)$$

oder

$$\pi_i(q_i) = \frac{RT}{a} \int_0^{q_i^*} \frac{d \log C_i}{d \log q_i} dq_i \quad (2.18)$$

$q_i^*$  ist die Kapazität des Feststoffs und  $c_i^*$  ist die Konzentration der Flüssigphase von Spezies  $i$  für die Oberflächenspannung  $\pi_i$ .

Folgende Gleichungen sind essenziell für das IAST Modell [108,109,111]:

$$C_i = z_i C^* \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{q_T} = \sum_i^N z_i / q_i \quad (2.20)$$

$$q_i = z_i q \quad (2.21)$$

$$q_T = \sum_i^N q_i \quad (2.22)$$

$$\sum_i^N z_i = 1 \quad (2.23)$$

$$q_i = f(C_i) \quad (2.24)$$

wonach  $z_i$  der Molbruch von Spezies  $i$  ist und  $N$  ist die Anzahl an Komponenten in der Mischung. Gleichung 2.24 bezieht sich auf die Isotherme einer Reinstofflösung mit Spezies  $i$ .

Darüber hinaus gibt es eine Reihe weiterer Multi-Komponenten Isothermen, z. B. die Multikomponenten Langmuirisotherme.[112]

$$q_{eq,i} = \frac{q_m b_i C_{eq,i}}{1 + \sum_i^N b_i C_{eq,i}} \quad (2.25)$$

Weitere Modelle sind in einer Übersicht von Xu *et al.* [99] zusammengestellt.

### Grundlagen der Modellierung von Festbettadsorption

Die Optimierung des Designs und der Operation von Festbettadsorbern ist eine notwendige Methode zur wirtschaftlichen Optimierung und effizienten Betriebsweise. Ein Modell sollte idealerweise das Durchbruchverhalten perfekt vorhersagen können und jede Variable der Adsorption berücksichtigen.

Ein dynamisches Adsorptionsmodell setzt sich in der Regel zusammen aus einem Term der Massenkonservierung, einer Gleichung zur Aufnahmezeit und der Isothermengleichung. Die Schwierigkeit bei der Verwendung eines generellen einfachen Modells liegt in der Komplexität des Systems: Unterschiedliche Komponenten im System (Lösungsmittel, Adsorbat, Adsorbens), variable Betriebsbedingungen, Einfachheit, Genauigkeit. Die meisten Modelle lassen sich nur limitiert anwenden. Im Folgenden soll eine kurze Übersicht die gängigsten Ansätze kurz vorstellen.

#### *Geschwindigkeitsmodell*

Basierend auf dem Fickschen Gesetz zur Intrapelletdiffusion ergeben sich weitere entwickelte Modelle, z. B. das Porendiffusionsmodell (PDM), homogenes Oberflächendiffusionsmodell (HSDM), und das Poren- und Oberflächendiffusionsmodell (PSDM). Das Porendiffusionsmodell (PDM) [113] kann folgendermaßen beschrieben werden

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\rho D_{ep}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.26)$$

mit den initialen Randbedingungen

$$\begin{aligned} 0 \leq z \leq H, 0 \leq r \leq r_p, t = 0 \rightarrow q = 0 \\ r = 0 \rightarrow \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \\ r = r_p \rightarrow D_{ep} \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=r_p} = k_f a (C - C_s) \end{aligned}$$

$\rho$  bezeichnet die Bettdichte,  $r_p$  ist der Partikelradius des sphärischen Adsorbents,  $D_{ep}$  entspricht dem effektiven Diffusionskoeffizienten und  $r$  bezeichnet den Abstand zum Zentrum des Pellets. Das HSDM unterscheidet sich vom PDM in einem Term darin, dass anstelle des effektiven Porendiffusionskoeffizienten der Oberflächendiffusionskoeffizient im Zähler eingesetzt wird (Gl. 2.26). PDM und HSM aufsummiert, ergibt die Gleichung für das PSDM.[114]

Neben den Geschwindigkeitsmodellen, sollte die Filmdiffusion mit berücksichtigt werden. Diese kann allerdings vernachlässigt werden, wenn der Massentransfer durch den Film gering ist (z. B. bei geringem Konzentrationsgradienten im Film). Meist ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, dagegen ist selten die Adsorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.[115]

Das Lösen der partiellen Differentialgleichungen aus Massentransfer in der Flüssigphase (Gl. 2.7 oder 2.8), Filmdiffusion (Gl. 2.9), Intrapellettdiffusion und Isothermengleichung ermöglicht das Generieren der Durchbruchkurve. Einige Kennzahlen sind empirisch bestimmt und liefern ein grobes Abbild. Bisher gibt es keine zuverlässige Methode die Tortuosität  $\tau$  oder den Oberflächendiffusionskoeffizienten  $D_s$  exakt zu bestimmen. Dies sind jedoch unverzichtbare Parameter für das Geschwindigkeitsmodell. Nach wie vor sollten diese Werte für zuverlässige Daten experimentell bestimmt werden.[99]

#### *Linear driving force (LDF) Modell*

Glückauf *et al.* formulierten das LDF Modell zur Berechnung der Intrapellettdiffusionsrate.[116] Diese wird linearisiert folgendermaßen beschrieben

$$\frac{dq}{dt} = k_e (q_s - q_a) \quad (2.27)$$

$q_a$  ist die Durchschnittskapazität der adsorbierten Spezies,  $q_s$  steht für die Beladung des Adsorbats auf der externen Oberfläche des Adsorbents und  $k_e$  ist Intrapellettdiffusionsgeschwindigkeitskonstante. Nach dem LDF Modell entspricht  $q_s$  im Gleichgewicht der Bulkkonzentration  $C$ . Somit wird der Konzentrationsgradient an der Phasengrenze zum Adsorbents vernachlässigt.  $k_e$  ist eine Funktion der Intrapellettdiffusion. Wenn der Massentransfer in der Interphase zwischen Bulk und Adsorbents einbezogen ist, muss die Filmdiffusion im LDF Modell integriert werden.

$$\frac{dq}{dt} = k_f a (C - C_s) \quad (2.28)$$

Die Kombination der beiden Gleichungen 2.27 und 2.28 mit der Massenbilanz der Flüssigphase und einer entsprechenden Isotherme ermöglichen die Vorhersage einer Durchbruchkurve.  $k_e$  und  $k_f$  können auch hier experimentell bestimmt oder anhand empirischer Gleichungen beschrieben werden.[116–118]

Neben dem Geschwindigkeitsmodell und dem LDF Modell gibt es noch die Wellenausbreitungstheorie[119] zur einfachen Bestimmung der Konzentrationsausbreitungsgeschwindigkeit in Form einer Welle. Die Theorie

nach einem konstanten Muster baut auf der Wellentheorie auf.[120,121] Das Clark Modell basiert auf granulierten Aktivkohle und ist auf das System Aktivkohle und organische Adsorptive beschränkt.[122] Auch wenn das Clark Modell erfolgreich auf andere Systeme angewendet wurde, bleibt die dynamische Adsorption ein komplexer Prozess, der in jedem Modell vereinfacht wird. Die Abweichung zur Realität beginnt mit den Annahmen, dass die sphärischen Adsorbentpartikel gleichmäßig auf dem Festbett verteilt sind, der Vernachlässigung des Wandeffekts, des Massentransfers durch Momentumtransfer und der Wärmeabfuhr. Das ThomasModell ist ein weit verbreitetes Modell zur Berechnung der Adsorbenskapazität und zur Vorhersage der Durchbruchkurve unter der Annahme, dass eine reversible Adsorptionskinetik zweiter Ordnung vorliegt, die der Langmuir Isotherme entspricht. Weitere Modelle sind in dem Übersichtsartikel von Xu *et al.* [99] beschrieben. Für diese Modelle müssen keine Informationen zur Isotherme vorliegen. Sie sind jedoch limitiert im Anwendungsbereich.

### 2.2.3. Experimentelle Methoden zur Erfassung einer Isotherme

Der Zusammenhang zwischen der Beladung  $q_i$  einer Komponente  $i$  auf einem Feststoff im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur wird in einer Isotherme beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurden Isothermenpunkte zum Adsorbentenscreening durch die statische Batch-Methode erfasst. Drei ausgewählte Adsorbentien wurden in einem kontinuierlich betriebenen Festbettadsorber dynamisch vermessen.

#### Statische Batch Methode

Statische Methoden zum Messen von Isothermen analysieren keine Konzentrations-Zeit Kurven. Sie nutzen ausschließlich die Information des Gleichgewichtszustands. Bei der klassischen Batch-Methode sind folgende Parameter bekannt: Volumen oder Masse des Adsorbens  $V_{ads}$  oder  $m_{ads}$ , das in einem geschlossenen Reaktor mit der Adsorptivlösung des Volumens  $V_l$  wechselwirkt. Die Anfangskonzentration des Adsorptivs  $c_{0,i}$  ist ebenfalls bekannt. Während des Adsorptionsprozesses muss die Massenbilanz geschlossen sein:

$$V_l c_{0,i} = V_l c_i(t) + V_{ads} q_i(t) \text{ oder } V_l c_{0,i} = V_l c_i(t) + m_{ads} \bar{q}_i(t), i = 1, N \quad (2.29)$$

Zur Berechnung der Adsorptionsisotherme ist nur noch die Konzentration im Gleichgewicht,  $c_i^{eq} = c_i(t \rightarrow \infty)$  zu bestimmen. Die Adsorbenskapazitäten,  $q_i(c_i^{eq})$  oder  $\bar{q}_i(c_i^{eq})$  werden mithilfe der Gleichung 2.29 berechnet.

Zur Darstellung einer kompletten Isotherme, sollten vorab die freien Parameter  $c_{0,i}$  und die Adsorbensmenge  $V_{ads}/V_l$  oder  $m_{ads}/V_l$  ermittelt werden.[96] Jeder Isothermenpunkt bringt eine Ungenauigkeit mit sich, die der Heterogenität jedes Experiments geschuldet ist.

#### Dynamische Methode der Frontalanalyse

Dynamische Methoden zur Ermittlung einer Adsorptionsisotherme basieren auf der mathematischen Analyse einer Antwortkurve nach definierten Änderungen der Einlasskonzentration vor dem Festbett. Resultierende Durchbruchkurven müssen hinsichtlich ihrer Eigenschaften analysiert werden: i)  $N - 1$  Zwischenplateaukonzentrationen:  $c_i^{II}, c_i^{III}, \dots, c_i^{N-1}$ , ii)  $N$  Retentionszeiten von Schockfronten:  $t_{r,s}^1, t_{r,s}^2, \dots, t_{r,s}^N$  oder, iib) Retentionszeiten von  $N$  durchschnittlichen Retentionszeiten von dispersen Fronten (hypothetische Schocks):  $t_{r,av}^1, t_{r,av}^2, \dots, t_{r,av}^N$ .

Bei Fall iib) erfolgt eine schwierige und ungenaue numerische Integration im Gegensatz zu iia). Daher werden scharfe Fronten in einem Experiment für die Auswertung angestrebt.

Bei gegebener Anfangsbeladung  $q_i^{init}$ , bekannter Bettporosität  $\epsilon$  und linearer Geschwindigkeit  $u$  (oder Totzeit  $t_0 = L/u$ ), kann die unbekannte Beladung  $q_i^{feed}$  mit allen Feedkonzentrationen  $\bar{q}_i^{feed}$  nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$q_i^{feed}(c_i^{feed}) = q_i(c_i^{init}) + \frac{(t_{r,i}^* - (L/u))(c_i^{feed} - c_i^{init})}{((1 - \epsilon)/\epsilon)(L/u)} \quad (2.30)$$

mit

$$t_{r,i}^* = \frac{(t_r^1(c_i^{II} - c_i^{init}) + t_r^2(c_i^{III} - c_i^{II}) \dots + \dots t_r^{k-1}(c_i^k - c_i^{k-1}) + t_r^k(c_i^{feed} - c_i^k))}{c_i^{feed} - c_i^{init}}, \quad i = 1, N; k = 2, N \quad (2.31)$$

und

$$c_i^{k=1} = c_i^{init} \quad (2.32)$$

Gleichung 2.30 ist sowohl bei der Berechnung von Schocks (sprunghafte Konzentrationsänderung) als auch der Berechnung von dispersen Fronten und Zwischenplateaukonzentrationen nicht sensibel für kinetische Effekte, solange die Zwischenplateaukonzentration eindeutig identifizierbar ist. Auf diese Weise können neben Reinstoffisothermen auch kompetitive Mischungen ausgewertet werden.

#### *Vorhersage von mittleren Retentionszeiten mithilfe der Gleichgewichtstheorie*

Für die Auslegung von selektiven Adsorbentien ist es vorteilhaft, das komponentenspezifische Rückhaltevermögen eines Festbettadsorbentien abschätzen zu können. Dies ist möglich durch die experimentelle Bestimmung einer Durchbruchkurve oder sogar deren Vorhersage.[123] Grundlage hierfür ist die Gleichgewichtstheorie der Adsorption.[89,124–126] Diese unterliegt den Annahmen, dass eine unendlich schnelle Adsorptionskinetik und ein permanent vorherrschendes Gleichgewicht im ganzen Adsorbentien vorliegt. Eine ausführlich Herleitung liefert der Übersichtsartikel von Seidel-Morgenstern [123]. Für eine einzige Komponente kann die Retentionszeit  $t_{r,i,c_i^*}$  mit einer vorgegebenen Adsorbentienlänge  $L$  und einer Ausbreitungsgeschwindigkeit  $u_{i,c_i^*}$  folgendermaßen ermittelt werden:

$$t_{r,i,c_i^*}(L) = \frac{L}{u_{i,c_i^*}} = \frac{L}{u} \left( 1 + F \frac{dq_i^0}{dc_i^0} \Big|_{c_i^*} \right) \quad (2.33)$$

Hierbei definiert  $F$  das Phasenverhältnis  $\epsilon$  aus der Porosität der Schüttung:

$$F = \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \quad (2.34)$$

Das Verhältnis  $L/u$  kann auch als Totzeit  $t_0$  verstanden werden und bezeichnet die Zeit, die eine nicht adsorbierende Komponente durch das Bett benötigt. Diese Totzeit wird über Verweilzeitmessungen mit einem geeigneten Tracer ermittelt. Eine Abschätzung zur Porosität der Schüttung kann mithilfe der Gleichung 2.35 erfolgen.

$$t_0 = \frac{L}{u} = \frac{L \frac{\pi}{4} D^2 \epsilon}{\dot{V}} \quad (2.35)$$

Laut Seidel-Morgenstern ergibt sich nach Gleichung 2.33 bei konkaven Isothermen eine schnellere Ausbreitungsgeschwindigkeit bei höheren Konzentrationen, was bei der Adsorbentienbeladung zu physikalisch nicht realistischen Diskontinuitäten in den Durchbruchkurven führt. Die folgende Gleichung 2.36 ersetzt in diesem Falle Gleichung 2.33. Sie beschreibt den sprunghaften (schockartigen) Übergang zwischen der vorliegenden Anfangskonzentration  $c_i^{anf}$  und der im Gleichgewicht vorliegenden eingestellten Eingangskonzentration  $c_i^{ein}$ .

$$t_{r,i,schock} = t_0 \left( 1 + F \frac{q_i^{0ein} - q_i^{0anf}}{c_i^{0ein} - c_i^{0anf}} \right) \quad (2.36)$$

Bei binären miteinander konkurrierenden Gemischen kommt es meistens zum Auftreten zweier oder mehrerer Fronten (Schocks)  $t_{r,1}$  und  $t_{r,2}$ . Sie sind häufig durch ein charakteristisches Zwischenplateau  $c_1^{0p}$  voneinander getrennt, welches ein Indiz für das Vorliegen einer Langmuir-Isotherme ist. Sind Parameter, wie das Phasenverhältnis  $F$ , die Isotherme und die vom Volumenstrom abhängige Totzeit bekannt, kann die Retentionszeit mithilfe der Gleichgewichtstheorie berechnet werden. Zuerst wird unter Verwendungen der finalen Gleichgewichtsbeladung der stärker zurückgehaltenen Komponente  $q_2(c_1^{ein}, c_2^{ein})$  aus der Bilanz (Gleichung 2.36) die Retentionszeit ermittelt:

$$t_{r,schock2} = t_0 \left( 1 + F \frac{q_2(c_1^{ein}, c_2^{ein}) - q_2(c_1^{anf}, c_2^{anf})}{c_2^{ein} - c_2^{anf}} \right) \quad (2.37)$$

Die Retentionszeit der später durchbrechenden Komponente lässt sich auch mithilfe der Plateaukonzentration  $c_1^{0p}$  der schneller durchbrechenden Komponente vorhersagen. Die Berücksichtigung der Kopplungs- und Kohärenzbedingung ist notwendig, d.h. der Abfall der Konzentration der weniger adsorbierenden Komponente vom erhöhten Zwischenzustand in den finalen Gleichgewichtszustand (Langmuir-Verhalten).

$$t_{r,schock2} = t_0 \left( 1 + F \frac{q_1(c_1^{ein}, c_2^{ein}) - q_1^0(c_1^{0p})}{c_1^{ein} - c_1^{0p}} \right) \quad (2.38)$$

Der Zeitpunkt des ersten Durchbruchs  $t_{r,schock1}$  kann mithilfe der Informationen des Plateaus berechnet werden.

$$t_{r,schock1} = t_0 \left( 1 + F \frac{q_1^0(c_1^{0p}) - 0}{c_1^{0p} - 0} \right) \quad (2.39)$$

Unter Verwendung der beschriebenen graphischen Lösungswege kann bei Kenntnis der Retentionszeit die Kapazität der einzelnen Komponenten von binären Gemischen berechnet oder andersherum die Retentionszeit vorhergesagt werden.

## 2.3. Poröse organische Polymere (POPs)

Poröse organische Polymere (POPs) mit hoher spezifischer Oberfläche und Poren im Größenbereich von Molekülen sind vielseitig verwendbare Materialien für Anwendungsbereiche wie Adsorption, molekulare Trennung oder in der heterogenen Katalyse.[127–129] Sie vereinen chemische Stabilität mit vielen Syntheserouten und auf dem Weg dorthin Gestaltungsmöglichkeiten des finalen Materials. Meso- (Porengröße 2-50 nm) und mikroporöse (Porengröße < 2 nm) Polymere bringen im Vergleich zu den klassischen anorganischen Materialien diverse Vorteile mit sich. Sie können damit die anorganischen mesopösen Silika und Zeolithe komplementär in ihren Anwendungen ergänzen. Niedriges Gewicht und hohe Flexibilität sprechen für solche Polymere. Mikroporöse Polymernetzwerke vereinen eine hohe zugängliche Oberfläche und Porosität, mit der Möglichkeit funktionelle Gruppen in die Poren zu integrieren.[130] Zahlreiche Übersichtsartikel fassen die Entwicklungen der letzten Dekaden zusammen.[129,131] In dieser Arbeit soll

---

die Bandbreite der Polymere auf die rein organischen Vertreter beschränkt werden.

Auch bei den porösen organischen Polymeren gibt es Herstellungsrouten, die anorganischen Materialien als hard-templates miteinbeziehen, die anschließend durch chemische Säurebehandlung, z. B. Ammoniumhydrogendifluorid entfernt werden. Als Beispiel kann hier mesoporöses Polybenzimidazol (mp-PBI) genannt werden.[132] Es wird via Polykondensation von aromatischer Tricarboxylsäure und Diaminobenzidin in Gegenwart von Silicananopartikeln synthetisiert. Nach Aufbau des Netzwerkes mit einheitlichen Poren von 12 nm und einer spezifischen Oberfläche von  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  werden die Silikapartikel entfernt. Auf diesem Weg können unporöse Materialien eine höhere Oberfläche bekommen und somit in ihren Anwendungsbereichen, wie der Katalyse etc., verbessert werden. Dennoch ist es eine nasschemisch und labortechnisch aufwendige Synthese. Mittlerweile gibt es einfachere Ansätze mit Softtemplaten.[133,134] Poröse phenolische Harze wurden von Ikkala *et al.* auch aus Copolymeren (poly(styrene)-block-poly(4-vinylpyridin)) mit spezifischen Oberflächen von bis zu  $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  hergestellt.[135] Diese lassen für beliebige Anwendungen Metalle inkorporieren[136,137] oder an den Hydroxygruppen weiter funktionalisieren[138]. Es eröffnet neue Möglichkeiten in der sauren Katalyse mit verbesserten Aktivitäten verglichen mit kommerziellen sauren Harzen oder Zeolithen.[139] Eine Aminofunktionalisierung der Hydroxygruppen in den Phenolharzen ist ebenfalls möglich und verbessert aminkataylierte Reaktionen, z. B. die Knoevenagelkondensation.[140] Zur Synthese von mesoporösen Melaminharzen mit basischen Zentren wurden als Precursor Hexamethoxymethylmelamine (HMMM) mit Softtemplaten umgesetzt.[141] Es existieren darüber hinaus zahlreiche templatfreie Ansätze mit in zwei oder drei Dimensionen ausgerichteten strukturgebenden, rigiden Monomeren (Tektonen) und linearen Vernetzern.[130,142]

Thomas *et al.* zeigen in ihrem Übersichtsartikel Ansätze zur Verwendung von porösen Polymeren im Energiebereich.[131] Bei Membranen für die Brennstoffzelle, zu denen anfangs sulfonierte quervernetzte Polystyrole[143] gehörten, ist der „goldenen Standard“ Nafion[144]. Eine Kombination aus perfluoriertem Rückgrat und Sulfonsäureseitengruppen führen zu einer hohen Protonenleitfähigkeit.[145,146] Eine bessere Temperaturbeständigkeit liefern organische-anorganische Hybride.[147–151] Eine Weiterentwicklung sollten Polyaddukte aus Polybenzimidazol und Phosphorsäure darstellen[152], jedoch gibt es hier noch Optimierungsbedarf hinsichtlich der Stabilität.[145,153]

Hypercrosslinked Polymers (HCPs) gehören zum ältesten Typ mikroporöser amorpher Polymere und wurden in den frühen 1970-ern von Davankov *et al.* als neue Ionentauschermaterialien eingeführt.[154] Das Prinzip hinter hochvernetzten Polymeren ist das Ausbilden von starren Polymerketten in Lösung. Gepackt eröffnen sie ein hohes freies Volumen, welches sowohl in der Lösung als auch außerhalb der Lösung quellfähig ist. Das führt zu einer geringen Dichte im trockenen Zustand. Dies birgt daher die Eigenschaft eines guten Adsorbens. HCPs werden hauptsächlich über folgende Routen hergestellt: (1) Nachvernetzung von Polymerprekursoren, (2) Ein-Schritt Polykondensation funktioneller Monomere, (3) Vernetzung aromatischer Einheiten mit externen Vernetzern.[155] Über einen langen Zeitraum hinweg war, bis zur Einführung von vernetztem Polyanilin, hoch vernetztes Polystyrol das alleinstehende Exempel.[156] Nach dem Prinzip der Friedel-Crafts Alkylierung lassen sich auch andere aromatische Einheiten vernetzen, z. B. hochvernetztes Polysulfon. Die veränderte Reaktivität durch die funktionelle Gruppe führt zu geringerem Vernetzungsgrad und geringerer Porosität. Saleh *et al.* zeigten anhand einer Reihe von erfolgreichen HCP-Synthesen aus einem Heteroatom Y ( $Y = -O-, -NH-, -S-$ ) bestehenden bi- oder trizyklischen Polymer, dass diese sich auch mit der Friedel-Crafts Route vernetzen lassen und spezifische Oberflächen zwischen  $391-1022 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erreicht werden können.[157] Sie erreichten vielversprechende Selektivitäten für die Gasseparation:  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

2015 haben Schute *et al.* eine metallfreie Syntheseroute mit Trifluormethansulfonsäure (TFMSA) als Katalysator entwickelt und konnten anhand von Wasserdampfsorptionsisothermen zeigen, dass das entstandene HCP weniger Wasser adsorbiert und somit hydrophober ist als das konventionelle mit  $\text{FeCl}_3$  synthetisierte HCP.[158] Die Autoren folgerten, dass keine  $\text{FeCl}_3$ -Rückstände aus der Synthese vorhanden sind. Der

---

Vernetzungsgrad lässt sich bisher nicht absolut experimentell bestimmen.[159]

Ein anderer Ansatz wurde 2019 von Grätz *et al.* veröffentlicht, wonach HCPs auch mechanochemisch, lösemittelfrei erhalten werden können.[160] Es wurde eine spezifische Oberfläche von  $1720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  mit einem Porenvolumen von  $1.55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ermittelt.

Eine andere Klasse bilden die amorphen Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs), die sich aus Strukturelementen bedienen, die ein dichtes Packen der Ketten nicht ermöglichen. Die Porosität wird durch das Packen erst erzeugt. Sie wurden von Budd und McKeown eingeführt.[161,162] In Anlehnung an hochvernetzte Polymere wurden zuerst Polyarylcannabinole hergestellt.[163] Weitere hochvernetzte konjugierte dreidimensionale Netzwerke folgten seit 2007 mit 1,3,5-trifunktionalisiertem Benzol.[164–167] Diese neuen Netzwerke ermöglichen andere Optionen der kontrollierten Erzeugung von bestimmten textuellen Eigenschaften, wie Porengröße oder spezifische Oberflächen. Beide Polymerklassen eignen sich als Gasspeichermaterialien. Hier tragen besonders Quelleffekte und elastische Deformation während der Gasadsorption bei.[168] Somit gelten sie eher als weiche Gasspeichermaterialien. Sie konkurrieren hier jedoch mit kovalenten organischen Netzwerken (engl. COF=Covalent Organic Framework) und metallorganischen Netzwerken (engl. MOF=Metal Organic Framework).[169]

Konjugierte mikroporöse Polymere (engl. CMP=Conjugated microporous polymer) sind ausschließlich aromatischer Natur. Sie sind chemisch stabil, da die Bindungen alle kovalent eingegangen werden. Über diverse Linker lassen sich diese Netzwerke funktionalisieren und machen sie zu vielversprechenden Kandidaten für die heterogene Katalyse.[170–173] Die Knüpfung der C-C Bindungen bei der Polymerisierung läuft über Kupplungsreaktionen wie Sonogashira[165,167], Suzuki[164] oder Yamamoto[174] ab. Anwendungen dieser Materialien sind zum Beispiel im optoelektronischen Bereich als OLEDs oder Solarzellen zu finden.[175,176] Mit der Yamamoto-Kupplungsreaktion konnten Ben *et al.* ein mikroporöses Polyphenylenetzwerk (PAF-1) mit einer BET-Oberfläche von  $5640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  synthetisieren.[177] Damit übertrifft dieses Material in seiner Oberfläche alle bisher bekannten kristallinen metallorganischen Netzwerke (MOFs)[178] und kovalenten organischen Netzwerke (COFs)[179]. Es zeigt, wie zu erwarten, hohe Kapazitäten für Gase. Mithilfe der Sonogashira-Hagihara Kupplungsreaktion von 1,3,5-Triethinylbenzolen können eine Vielzahl an Monomeren mit unterschiedlichen Funktionalitäten eingebaut und somit die Eigenschaften des erhaltenen Polymers gezielt untersucht werden.[180] Jiang *et al.* demonstrierten in Copolymerisationsexperimenten die einstellbare Passgenauigkeit von Porengrößen durch gezielte Auswahl der Monomerstruktur.[167]

2008 berichteten Kuhn *et al.* von einer ionothermalen Synthese kovalenter triazinbasierter Polymere (CTFs), dabei dient geschmolzenes  $\text{ZnCl}_2$  als Lösungsmittel und Katalysator.[181] Aromatische Nitrile lassen sich bei Temperaturen zwischen  $400\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$  vernetzen und ergeben Polymernetzwerke mit Oberflächen von bis zu  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . [182,183] Die harschen Reaktionstemperaturen begrenzen jedoch die Wahl der Monomere und es wird von auftretender partieller Karbonisierung berichtet.[181] Zhang *et al.* konnten die Synthese von 40 h auf eine Stunde verkürzen mithilfe der Mikrowellen-assistierten Polymerisation.[184] Bisher mussten anorganische Katalysatorverunreinigungen mit bis zu 5 wt% hingenommen werden. Ren *et al.* veröffentlichten die erfolgreiche metallfreie Synthese mit TFMSA mithilfe der Mikrowellen-assistierten Polymerisation.[185] Die einfache Reaktion macht sie zu einem geeigneten Kandidaten für einen Scale-Up. Diese vergleichsweise preiswert hergestellten Polymere zeigten hervorragende Eigenschaften im Bereich der Gasspeicherung[181] und Adsorption von organischen Dämpfen[186]. Ren *et al.* schlagen aufgrund vorteilhafter photophysikalischer Eigenschaften auch Anwendungen im optoelektronischen Bereich oder Superkondensatoren vor.[185]

Kovalent organische Netzwerke (COFs) werden über reversible Kondensationsreaktionen synthetisiert. Es werden hoch geordnete mikroporöse kristalline Polymere erhalten. Pionierarbeit hierzu lieferten Yagi *et al.* mit Borsäureestern.[187,188] Diese Polymere eröffnen ebenfalls sehr hohe spezifische Oberflächen von bis zu  $4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und eignen sich auch zur Speicherung von Gasen wie Wasserstoff, Methan oder  $\text{CO}_2$ . [177,189–192] Im Bereich der COFs gibt es noch nicht erforschte Anwendungsmöglichkeiten was die

---

Porenfunktionalisierung oder die Variation der Monomere angeht.[129] Ansätze hierzu gibt es bereits durch die Implementierung großer  $\pi$ -konjugierter Einheiten für optoelektronische Anwendungen[193] oder die Dimerisierung von Dicyanomonomeren[194]. Diese können weiter funktionalisiert werden durch das Einsetzen von heterozyklischen Arenen.[183] Ein anderer Ansatz ist die hydrothermale Karbonisierung (HTC) mit biogenen Materialien. Demnach wird Biomasse zunächst in polymerisierbare Monomere umgewandelt. Anschließend werden die Produkte via Dehydrierung, Polymerisierung oder Kondensationsreaktionen zu kohlenstoffhaltigen Harzen transformiert.[195–197]

Jeromenok *et al.* diskutieren den Quellbegriff bei mikroporösen Polymeren in der Stickstoffadsorption und legen den Begriff zweiseitig aus.[198] Zum einen ist unter Quellen die Volumenvergrößerung des Feststoffs gemeint, was durch Wechselwirkung mit Lösungsmitteln entsteht und neue Hohlräume schafft. Zum anderen existiert auch nach Meehan, Bangham und anderen die Definition der adsorptionsbedingten Quellung.[199–201] Diese Ausdehnung ist eine Bewegung in der Größenordnung von Dehnungsbewegungen in Strukturmaterialien und nicht in der Größenordnung, die der Physikochemiker im Zusammenhang mit elastischen Gelen erwartet. Beide Auffassungen führen zu einer makroskopischen Volumenänderung.

### 2.3.1. Nichtfunktionalisierte benzolbasierte Polymere

Sprick *et al.* beschreiben in ihrem Artikel eine säurekatalysierte Synthese von sogenannten Leiterpolymeren aus bifunktionellen diketo-s-indacen-typ Monomeren.[202] Diese beschriebene Cyclotrimerisierungsreaktion erfolgt mithilfe der Lewissäure  $\text{TiCl}_4$  und Methansulfonsäure mit BET-Oberflächen bis zu  $1650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Die Inkorporation von Carbonylfunktionen eröffnet die Möglichkeit für weitere Derivatisierungsreaktionen. Cyclotrimerisierung von bifunktionellen Acetylverbindungen nutzten Rose *et al.* zur Herstellung hoch poröser organischer Netzwerke.[203] Die erhaltenen Polymere zeigen einen stark hydrophoben Charakter, was für einen hohen Vernetzungsgrad mit wenigen nicht-umgesetzten Carbonylresten spricht. Die erhaltenen Polymere sind thermisch bis zu einer Temperatur von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  im Luftstrom stabil und unempfindlich gegenüber Wasser. Es werden zwei Syntheserouten vorgestellt, um entweder ein feines Pulver oder monolithische Strukturen durch lösemittelfreie Synthese zu erhalten. Es konnten spezifische BET-Oberflächen von knapp  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erhalten werden.

Die Synthese monodisperser Polydivinylbenzolkugeln wird von Huang *et al.* eingeführt.[204] Hierbei werden in einem Autoklaven solvothermal via Präzipitationspolymerisation Mikrokügelchen im Größenbereich  $0.88\text{-}4.18 \text{ }\mu\text{m}$  hergestellt.

#### Textureigenschaften und Charakterisierung

Das hochvernetzte Polymernetzwerk entsteht im hoch solvatisiertem Zustand, weshalb die reaktiven Enden sich verknüpfen können.[159] Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt, übrig bleibt das geschrumpfte Polymer. Aus dem gelartigen Polymer wird ein feines Pulver, die Polymerketten werden dadurch dicht aufeinander gepackt. Die finale poröse Netzwerkstruktur ist einfach zugänglich, sowohl für große organische Moleküle, als auch inerte Gase. Dies führt gewöhnlich zu hohen BET-Oberflächen. Aus thermodynamischen Gründen ist das hoch verknäulte geschrumpfte Polymer unter Stress, was bei Eintritt von Adsorptiven zu Volumenänderung führt. Es ist fraglich, ob die erhaltene Isotherme den Gleichgewichtszustand wirklich widerspiegelt.[198] Die Oberflächenvergrößerung geht mit zunehmendem Vernetzungsgrad einher. Die Anwendung der empirischen Modelle zur Auswertung von Isothermen ist fehlerbehaftet und wird in der vorliegenden Arbeit, der Vergleichbarkeit wegen, auf die BET-Oberfläche beschränkt.[205,206]

Die Interpretation der Wasserdampfisotherme der hochvernetzten nicht-funktionalisierten benzolbasierten Polymere ist an die Literatur für Kohlenstoffmaterialien angelehnt. Die Textureigenschaften sind bedingt einstellbar und durch C-C Einfachbindungen zwischen den Aromaten besteht keine Fernordnung. An

---

nicht-funktionalisierten hydrophoben aromatischen Netzwerken kann bei niedrigem Relativdruck  $p/p_0^{-1}$  kein Wasserdampf adsorbiert werden.[207] Der Confinement-Effekt von Wasser in ganz engen Räumen ist bisher noch nicht ganz verstanden und wird von wenigen Studien behandelt. Müller *et al.* führten bereits 1996 eine Monte Carlo Simulationsstudie durch und verglichen poröse und unporöse Aktivkohlen miteinander. Die Wassermoleküle wurden als Lennard-Jones Kugeln betrachtet mit vier quadratischen Seiten, die an zweidimensionalen planaren Graphenschichten adsorbieren. Wasser adsorbiert in Clustern und Netzwerken im Gegensatz zu einfachen anderen Molekülen wie Kohlenwasserstoffen oder Stickstoff. Hierbei dominieren flüssig-flüssig Wechselwirkungen über flüssig-fest Adsorption. Nach der Adsorption primärer Schichten, wird die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen an diesen Clustern einfacher und führt zu einer Multilagenadsorption aus dem Bulk.[208]

### 2.3.2. Stickstofffunktionalisierte Polymere

Mikroporöse Polycarbazole können durch oxidative Kupplungsreaktion erhalten werden.[209,210] Die erhaltenen Polymere eignen sich als Gasspeichermedien mit Oberflächen bis zu  $2220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Die einfache und kostengünstige oxidative Kupplungsreaktion von dem Monomer 1,3,5-tri(9-carbazolyl)-Benzol (TCB) wird in trockenem Chloroform mit  $\text{FeCl}_3$  bei Raumtemperatur durchgeführt. Triazin- und Benzimidazoleinheiten wurden als Bausteine in ein poröses Polymer integriert mit dem Ziel  $\text{CO}_2$  selektiv zu adsorbieren.[211] Statistische Copolymerisation von Benzol und Anilin führten Dawson *et al.* durch.[212] Sie folgerten, dass Anilin im Vergleich zu Benzol aktiviert ist gegenüber Friedel-Crafts Alkylierung. Die Wahrscheinlichkeit zur Entstehung eines statistischen Copolymers mit gleichen Anteilen Monomer ist daher gering. Ein anderer Weg Stickstoff kontrolliert in ein poröses Netzwerk zu integrieren, wird von Zhang *et al.* vorgeschlagen. Hierbei wird Triphenylamin mithilfe eines externen Vernetzers polymerisiert.[213] Die Triphenylaminnetzwerke werden in einer einstufigen Reaktion mit  $\text{FeCl}_3$  via oxidativer Kupplung und Friedel-Crafts Reaktion verknüpft. Es konnten poröse Strukturen mit BET-Oberflächen von  $841\text{-}1543 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  gemessen werden. Ein anderen Ansatz verfolgen Schwab *et al.* durch Einbau von Melamin mit einfacher Schiff-Base Reaktion.[214] Hierbei lassen sich hoch vernetzte mikroporöse Polymere herstellen, die einer einfachen und günstigen Schiff-Base Reaktion folgen. Da kein Katalysator erforderlich ist für die Kondensationsreaktion, gibt es keine Verunreinigungen durch anorganische Bestandteile im entstandenen Polymer. Der Stickstoffanteil im entstandenen Polymer ist mit bis zu 40 wt% selten hoch. Dass sich auch andere Carbonylverbindungen mit Melamin zu einem mikroporösen Polymer via Schiff-Base Reaktion eignen, demonstrieren Taskin *et al.* mit ihren MOPs, die aus einem Melamin-Anthrachinon-Netzwerk ein mikroporöses organisches Polymer synthetisiert haben.[215]

### 2.3.3. Sauerstofffunktionalisierte Polymere

Sauerstoff in eine Polymermatrix zu integrieren, kann über zwei Ansätze geschehen: Entweder durch die Wahl sauerstoffhaltiger Monomere oder durch oxidative Nachbehandlung nicht-funktionalisierter Polymerharze.

Aktivkohlefasern aus Pech wurden durch Dampfbehandlung physikalisch aktiviert und mit Salpetersäure behandelt.[216] Die Gruppe um Park *et al.* kam zu dem Ergebnis, dass der Mikroporenanteil gestiegen war und dass partiell Ionenauschereigenschaften hinzu kamen.

Meng *et al.* untersuchten kommerzielle Polystyroldivinylbenzolharze, die in Nitrobenzol vorgequollen worden sind.[217] Dann wurde Zinkchlorid zugegeben und die Reaktion durch Temperaturerhöhung initiiert. Basierend auf Analytikdaten aus der FT-IR Spektroskopie und der Böhmtitration kamen sie zu dem Schluss, dass Funktionalitäten weder durch Oxidation der Chlormethylgruppen noch durch deren

---

Hydrolyse integriert wurden. Demnach wurde das Lösungsmittel Nitrobenzol oxidiert.

### 2.3.4. Formgebung fein-pulvriger Adsorbentien

Die Form eines funktionellen Partikels spielt in der Reaktionstechnik eine tragende Rolle.[218] Hierbei wird in Modellen meist von sphärischen Partikeln ausgegangen. Die Packung in einem Festbett hat einen immensen Einfluss auf fluiddynamische Prozesse, wie Massentransfer, Fluidverteilung, Dispersion und Druckverluste.[219–221] Konkret geht es bei dem Festbettdesign um einzelne Partikelgeometrien von Schüttungen oder ganze Monolithe. Hierbei haben Fortschritte im 3D-Druck (engl. additive manufacturing) neue Horizonte eröffnet. Hohe Oberflächen durch Poren können mithilfe von CAD-Modellen simuliert werden. Hierbei werden, z. B. perfekt geordnete Betten mit Kugeln ( $115\ \mu\text{m}$  Innenradius) in einfache kubische Konfiguration gepackt oder Monolithe mit hexagonalen Tunneln ( $150\ \mu\text{m}$  Innenradius) in parallelen Fischgrätenanordnungen dargestellt.[222] Für präzise Modellierungen sind enge Partikelgrößenverteilungen (PSD) angestrebt.

Für das jeweilige Formgebungsverfahren müssen bestimmte Eigenschaften des Materials erfüllt sein. Bei der Schmelzextrusion wird ein thermoplastisches Filament, das gleichmäßig mithilfe einer Förderschnecke aufgeschmolzen wird, durch eine Düse gedrückt. Das Fließverhalten und die Viskosität des Thermoplasten kann über die Temperatur und die Förderrate eingestellt werden. Neben der extrudierbaren Polymermatrix gibt es das Füllmaterial. Die Herausforderung ist, einen relevanten Anteil des Füllmaterials in den Thermoplasten zu integrieren. Der Nachteil einer thermoplastischen Matrix ist, dass diese nicht thermisch nachbehandelt werden kann. Bei einem, porösen Füllmaterial existiert der Zielkonflikt zwischen einer druckbaren Struktur und der Zugänglichkeit der offenen Porenstruktur des in der Matrix befindlichen Polymers. In Vorarbeiten aus der Gruppe wurden erfolgreich Monolithe mit bis zu 40 wt% porösem HCP dargestellt.[223] Hierbei wurden 3 mm Filamente schmelzextrudiert. Durch Hinzufügen der dritten wasserlöslichen Komponente Polyvinylalkohol (PVA) konnten spezifische Oberflächen bis zu  $383\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$  erreicht werden. Hier lag die Zusammensetzung bei 30 wt% HCP, 45 wt% PVA und 25 wt% Polystyrol (PS). Die dritte Komponente dient hierbei als Binderadditiv und hat andere chemische Eigenschaften. Diese kann anschließend extraktiv entfernt werden, damit blockierte Poren durch den Extrusionsprozess zugänglich werden. Das Additiv sorgt für eine bessere Extrudierbarkeit und einen geringeren Anteil der thermoplastischen Matrix.

Alternativ gibt es die Granulation als Formgebungsprozess, bei der Agglomerate einen Partikel formen. Die Nassgranulation im Speziellen kann fein pulvrige Materialien mithilfe eines flüssigen Binders agglomerieren. Hierbei lässt sich der Prozess in drei Schritte unterteilen: Benetzung und Nukleation, Wachstum und Konsolidierung, Zerschneiden und Abreibung.[224] Hierüber lassen sich Partikelgrößen und deren Verteilung einstellen. Auch die physikalischen Eigenschaften der Granulate sind stark abhängig vom Granulator, dem Ausgangsmaterial und dem Binder sowie deren Verhältnissen zueinander. Die zahlreichen Parameter des Granulationsprozesses und die damit verbundenen Herausforderungen sind in einem Übersichtsartikel von Cameron *et al.* erläutert.[225]

---

## 3. Experimentelle Verfahren und Methoden

---

### 3.1. Synthese von Polymeradsorbentien

#### 3.1.1. Metallfreie HCP Synthese

##### **Monomer: 4,4'-Bis(chloromethyl)-1,1-biphenyl (BCMBP), $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-p-xylol (DCX)**

Die Synthesevorschrift lehnt sich an Schute *et al* an.[63]

Zu einer Lösung aus 200 mL Dichlorethan und 20 g Monomer (1 Äq.; BCMBP: 79.6 mmol, DCX: 114 mmol) werden über einen Tropftrichter 20 mL (BCMBP: 2.8 Äq.; 227 mmol, DCX: 2.2 Äq.; 251 mmol) Trifluormethansulfonsäure (50 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 wt%, 70 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 76 wt%, 70 mL Trifluoressigsäure) langsam hinzuge tropft. Während der Zugabe entsteht HCl, welches in zwei mit Natronlauge gefüllte Waschflaschen geleitet wird. Während der Zugabe der Trifluormethansulfonsäure (TFMSA) bildet sich rasch ein dunkler Feststoff. Das Gemisch wird anschließend für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 wt%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 76 wt% bzw. Trifluoressigsäure (TFA) wird das entstandene Gemisch durch Erhitzen auf 90 °C zur Reaktion gebracht.

Die Reaktion wird nach 3 h mit Ethanol gestoppt. Der Feststoff wird abfiltriert und solange abwechselnd mit Wasser und Ethanol gewaschen, bis ein homogener Feststoff erhalten wird. Der gewaschene Feststoff wird bei 60 °C im Trockenschrank und anschließend bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. P-BCMBP: Es werden 13.72 g eines gelben, fein pulverigen Feststoffes erhalten. P-DCX: Es liegen 10.37 g eines rotbraunen, fein pulverigen Feststoffes vor.

Für die anderen Säuren werden mit BCMBP folgende Ausbeuten ausgewogen: 16.2 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 wt%, 1.24 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 76 wt% bzw. 10.2 g TFA.

##### **Monomer: Benzol/Benzaldehyd Linker: DMM**

Die Synthese wird unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Ein 50 mL Schlenkkolben wird dreimal abwechselnd ausgeheizt und mit Argon gespült. Zu dem ausgeheizten Kolben werden im Argongegenstrom 20 mL Dichlorethan, 1.68 mL (1 Äq.; 18.8 mmol) Monomer und 5 mL (3 Äq.; 56.9 mmol) Dimethoxymethan vorgelegt. Mit einer Glaspipette werden vorsichtig 5 mL (3 Äq.; 56.9 mmol) Trifluormethansulfonsäure zugetropft. Benzol: Nach der Zugabe der Trifluormethansulfonsäure bildet sich rasch ein dunkler Feststoff. Das Gemisch wird anschließend für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Benzaldehyd: Die Lösung wird bei Raumtemperatur für 1.5 h gerührt und anschließend für 2 h auf 45 °C erhitzt. Daraufhin wird die Lösung für weitere 48 h auf 80 °C erhitzt.

Die Reaktion wird mit Ethanol gestoppt. Der Feststoff wird abfiltriert und abwechselnd mit Wasser und Ethanol gewaschen, bis ein homogener Feststoff erhalten wird. Der gewaschene Feststoff wird bei 60 °C im Trockenschrank und anschließend bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es werden 1.55 g eines gelben Feststoffes ausgewogen.

### 3.1.2. Metallhaltige HCP Synthese

#### Monomer: Benzol, Toluol, Benzaldehyd, Phenol, Anilin

Die Synthesen wurden in Anlehnung an Li *et al* durchgeführt. [226]

**Homopolymere:** A) 1.7 mL (1 Äq.; 24.8 mmol) Benzol und 6.6 mL (3 Äq.; 75 mmol) DMM werden in 20 mL DCE in Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Dann werden zügig 9.75 g (3 Äq, 75 mmol) FeCl<sub>3</sub>, wasserfrei, zugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wird nach guter Durchmischung bei Raumtemperatur auf 45 °C für 5 h erhitzt und dann für 19 h auf 80 °C. Der resultierende Feststoff wird dreimal mit Methanol gewaschen und abschließend in einer Soxhlet Apparatur solange aufgereinigt, bis das Lösungsmittel keine gelbliche Verfärbung von FeCl<sub>3</sub>-Rückständen mehr zeigt. Es werden 1.76 g Polymer erhalten.

B) Die Vernetzung von Toluol verläuft nach derselben Vorschrift, jedoch ist das Verhältnis Monomer zu Vernetzer/Katalysator 1:2. Es werden 2.22 g Polymer erhalten.

C) Es werden 4 mL Benzaldehyd (1.0 Äq.; 40 mmol), 2.4 mL DMM (0.7 Äq.; 27 mmol) und 20 mL DCE (wasserfrei) unter Schutzgasatmosphäre in einen ausgeheizten Reaktionskolben gegeben. Dazu kommen 9.97 g FeCl<sub>3</sub> (1.5 Äq.; 61 mmol). Das Gemisch wird für 4 h auf 45 °C und anschließend für weitere 66 h auf 80 °C erhitzt. Die Ausbeute des Poly-Benzaldehyds beträgt 2.27 g.

D) 2.35 g Phenol (1 Äq.; 25 mmol) werden zusammen mit 7.7 mL Trimethylorthoformiat (TMOF) (3 Äq.; 75 mmol)/16.7 mL Triisopropylorthoformiat (TIPO)/9.5 mL Trimethylorthoacetat (TMOA)/ 13.8 mL Triethylorthoacetat (TEOA) im Argon-Gegenstrom in 20 mL DCE gerührt. Dann werden zügig 12.17 g FeCl<sub>3</sub> (3 Äq.; 75 mmol) unter starkem Rühren hinzugegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wird nach guter Durchmischung bei Raumtemperatur auf 45 °C für 5 h erhitzt und dann für 19 h auf 80 °C refluxiert. Der resultierende Feststoff wird dreimal mit Methanol gewaschen und abschließend in einer Soxhlet Apparatur solange aufgereinigt, bis das Lösungsmittel keine gelbliche Verfärbung von FeCl<sub>3</sub>-Rückständen mehr zeigt. Es werden 0.71 g (TMOF)/1.28 g (TIPO)/0.98 g (TMOA)/1.83 g (TEOA) Polymer erhalten.

**Copolymere:** Verhältnis 1 zu 1: Die Synthesen werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Zu 1,2-Dichlorethan (70 mL) werden die Monomere Anilin (1.6 mL; 1 Äq.; 17.5 mmol) und Phenol (1.5 mL; 1 Äq.; 17.5 mmol)/ Anilin (1.5 mL; 1 Äq.; 17.5 mmol) und Benzol (1.6 mL; 1 Äq.; 17.5 mmol)/ Phenol (1.5 mL; 1 Äq.; 17.5 mmol) und Benzol (1.6 mL; 1 Äq.; 17.5 mmol) gegeben. Dimethoxymethan (6.2 mL; 4 Äq.; 70 mmol) und FeCl<sub>3</sub> (11.52 g; 4.1 Äq.; 71 mmol) werden zugegeben und das Gemisch wird für 20 h auf 80 °C erhitzt. Es bildet sich ein dunkler Feststoff aus. Mit Methanol wird die Reaktion gestoppt. Verhältnis 1 zu 9: Die Synthesen werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Zu 1,2-Dichlorethan (74 mL) werden die Monomere Anilin (0.3 mL; 1 Äq.; 3.7 mmol) und Benzol (2.9 mL; 9 Äq.; 33 mmol)/ Phenol (0.3 mL; 1 Äq.; 3.7 mmol) und Benzol (2.9 mL; 9 Äq.; 33 mmol) gegeben. Dimethoxymethan (6.6 mL; 20 Äq.; 74 mmol) und FeCl<sub>3</sub> (12.08 g; 20.1 Äq.; 74.5 mmol) werden zugegeben und das Gemisch wird für 20 h auf 80 °C erhitzt. Der erhaltene schwarze Feststoff wird abfiltriert und jeweils einmal mit Ethanol sowie Wasser über Nacht extrahiert.

Danach wird der Feststoff abfiltriert, gemörsert und wieder mit Ethanol extrahiert, bis ein homogener Feststoff erhalten wird. Der gequollene Feststoff wird zunächst bei Normaldruck und 60 °C für 24 h vorge-trocknet und im Anschluss im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C für 8 h gelagert.

Verhältnis 1 zu 1: Die Ausbeute des HCP aus Anilin und Phenol beträgt 4.38 g, die Ausbeute des HCP aus Anilin und Benzol beträgt 3.26 g und die Ausbeute des HCP aus Phenol und Benzol beträgt 3.76 g.

Verhältnis 1 zu 9: Die Ausbeute des HCP aus Anilin und Benzol beträgt 7.33 g und die Ausbeute des HCP aus Phenol und Benzol beträgt 4.49 g.

### 3.1.3. Oxidative Nachbehandlung

Die postoxidative Nachbehandlung findet in einem vertikal durchströmten Formierofen unter folgendem Temperaturprogramm statt:

**Tabelle 3.1.:** Heizprogramm der postsynthetischen Oxidation.  $t_r$  ist die benötigte Zeit, um die stationäre Temperatur  $T_s$  zu erreichen.  $t_s$  bezeichnet die Zeitdauer bei der stationären Temperatur  $T_s$ .

Zeitraum $t/min$	Heizrate $r/Kmin^{-1}$	Ofentemperatur $T/°C$	Volumenstrom $\dot{V}/m^3min^{-1}$	Druckluft	Inertgas
10	0	20	100	Ja	Nein
$t_r$	2	$T_s$	100	Ja	Nein
$t_s$	0	$T_s$	100	Ja	Nein
1	0	20	100	Nein	Ja
Abkühlen bis $T_{Ofen} < 40°C$					
30	0	20	10	Nein	Nein

### 3.1.4. Cyclotrimerisierung (OFCs)

Die Synthese von organischen Netzwerken aus Diacetylbenzol durch Cyclotrimerisierung lehnt an den Arbeiten von Rose *et al.* [203] an.

Ein Gemisch aus jeweils 5.03 g (1 Äq.; 31 mmol) Diacetylbenzol (DAB) und 20.15 g (4 Äq.; 117 mmol) p-Toluolsulfonsäure (pTSA) werden in 200 mL Toluol in einem Reaktionskolben suspendiert. Bei 120 °C wird das Gemisch zur Reaktion gebracht und für 8 h/16 h/24 h unter Rückfluss gekocht. Mit Ethanol wird die Reaktion gestoppt. Der erhaltene dunkelrote Feststoff wird jeweils mit Ethanol und Wasser über Nacht gerührt und im Anschluss so lange in einer Soxhletapparatur aufgereinigt, bis ein homogener Feststoff erhalten wird. Das erhaltene Pulver wird zunächst bei Normaldruck und 60 °C für 24 h vorgetrocknet und im Anschluss im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C für 8 h gelagert.

Für die Reaktionszeit von 8 h konnte keine Ausbeute erhalten werden. Die Ausbeute der nach 16 h Reaktionszeit beträgt 1.67 g und nach 24 h Reaktionszeit ist die Ausbeute 2.22 g.

### 3.1.5. Schiff-Base-Netzwerke (SNWs)

Die Synthese von Schiff-Base-Netzwerken lehnt an den Arbeiten von Schwab *et al.* [214] an.

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden im Argongegenstrom 31 mL DMSO, 627 mg Melamin (1 Äq.; 4.97 mmol) und Therephthalaldehyd/Isophthalaldehyd/Anthrachinon (1.5 Äq.; 7.45 mmol) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter inerten Bedingungen 72 h bei 180 °C zur Reaktion gebracht. Es entsteht eine orangefarbener Feststoff. Die Reaktion wird durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet. Der entstandene Feststoff wird über Nacht in Aceton suspendiert. Danach wird das Produkt mit einem Überschuss an Aceton, Tetrahydrofuran und Dichlormethan gewaschen. Das Pulver wird im Luftstrom getrocknet und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C gelagert. Die Ausbeute des beigefarbenen Pulvers beträgt 1.05 g Therephthalaldehyd bzw. 0.99 g Isophthalaldehyd bzw. 0.81 g Anthrachinon.

---

### 3.1.6. Polytriphenylamine (PTPAs)

Die Synthese der Polytriphenylamine erfolgt in Anlehnung an den Angaben aus den Arbeiten von Zhang *et al.* [213]

#### FeCl<sub>3</sub>

Die Synthesen werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Zu 1,2-Dichlorethan (130 mL) werden 2.6 g Triphenylamin (1 Äq.; 10.5 mmol) und 5.1 g FeCl<sub>3</sub> (3 Äq.; 31.7 mmol bzw. 2 Äq.; 21.1 mmol) gegeben. Der jeweilige Vernetzer Dimethoxymethan (DMM) (1.1 mL; 1.2 Äq.; 12.4 mmol), Trimethylorthoformiat (TMOF) (1.2 mL; 1.1 Äq.; 11.3 mmol), Trimethylorthoacetat (TMOA) (1.3 mL; 1 Äq.; 10.5 mmol), Triethylorthoacetat (TEOA) (2.2 mL; 1.1 Äq.; 12 mmol) oder Triisopropylorthoformiat (TIPO) (2.7 mL; 1.2 Äq.; 12.6 mmol) wird zu dem Gemisch gegeben und für 20 Stunden auf 45 °C (DMM) / 35 °C (TMOF, TMOA, TEOA und TIPO) erhitzt. Im Anschluss wird die Temperatur auf 100 °C (DMM) beziehungsweise 85 °C (TMOF, TMOA, TEOA und TIPO) erhöht und das Gemisch reagiert für 96 h weiter. Die Reaktion wird durch Abkühlen und Zugabe von Methanol gestoppt. Der Feststoff wird mit Methanol gereinigt.

Die Ausbeute des PTPA-1 (DMM) beträgt 2.38 g (3 Äq. FeCl<sub>3</sub>) bzw. 2.66 g (2 Äq. FeCl<sub>3</sub>), die Ausbeute des PTPA-2 (TMOF) beträgt 2.36 g, die Ausbeute des PTPA-3 (TMOA) beträgt 1.88 g, die Ausbeute des PTPA-4 (TEOA) beträgt 2.86 g und die Ausbeute des PTPA-5 (TIPO) beträgt 2.44 g.

#### TFMSA

In einen ausgeheizten Dreihalskolben werden im Argongegenstrom 70 mL 1,2-Dichlorethan vorgelegt. Hinzu kommen 2.5 g Triphenylamin (1 Äq.; 10 mmol) und 0.9 mL DMM (1 Äq.; 10 mmol). Die Säure TFMSA (1.8 mL; 2 Äq.; 20 mmol bzw. 2.6 mL; 3 Äq.; 30 mmol bzw. 3.2 mL; 3.5 Äq.; 35 mmol) wird unter starkem Rühren vollständig hinzugegeben, um die Reaktion zu starten. Das Reaktionsgemisch wird für 4 h auf 45 °C temperiert und dann auf 90 °C für 96 h erhitzt. Die Reaktion wird durch Abkühlen und Zugabe von Ethanol gestoppt. Der Feststoff wird mit Ethanol gereinigt.

Die Ausbeute des PTPA-1 mit 2 Äq. TFMSA beträgt 2.35 g. Die Ausbeute des PTPA-1 mit 3 Äq. TFMSA beträgt 1.48 g. Die Ausbeute des PTPA-1 mit 3.5 Äq. TFMSA beträgt 2.16 g.

### 3.1.7. Zusammenfassende Übersicht ausgewählter synthetisierter Polymere

In diesem Abschnitt sind für das besser Verständnis des Ergebnisteils, 4.2. Synthese und Charakterisierung von Polymeradsorbentien, die relevanten Polymere nach Abkürzung, in welchem Kapitel sie untersucht werden, welche Monomere verwendet worden sind und relevante Informationen zur Synthese aufgelistet.

**Tabelle 3.2.:** Zusammenfassende Übersicht ausgewählter synthetisierter Polymere mit Abkürzung und Zuordnung sowie Informationen zur Synthese.

Abkürzung	Kapitel	Monomere	Informationen
HCP-BCMBP-TFMSA	4.2.1.	BCMBP	Kat.: TFMSA
HCP-BCMBP-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> k	4.2.1.	BCMBP	Kat.: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98 %
HCP-BCMBP-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq	4.2.1.	BCMBP	Kat.: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 72 %
HCP-BCMBP-TFA	4.2.1.	BCMBP	Kat.: TFA
HCP-Benzol-DMM-FeCl <sub>3</sub>	4.2.1.	Benzol	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit DMM vernetzt
HCP-DCX-TFMSA	4.2.1.	DCX	Kat.: TFMSA
HCP-Toluol-DMM-FeCl <sub>3</sub>	4.2.1.	Toluol	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit DMM vernetzt
HCP-Toluol-DMM-TFMSA	4.2.1.	Toluol	Kat.: TFMSA, mit DMM vernetzt
PTPA-1	4.2.2.	Triphenylamin	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit DMM vernetzt
PTPA-2	4.2.2.	Triphenylamin	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit TMOF vernetzt
PTPA-3	4.2.2.	Triphenylamin	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit TMOA vernetzt
PTPA-4	4.2.2.	Triphenylamin	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit TIPO vernetzt
PTPA-5	4.2.2.	Triphenylamin	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit TEOA vernetzt
PTPA-1-2EqFeCl <sub>3</sub>	4.2.2.	Triphenylamin	Kat.: 2 Äq. FeCl <sub>3</sub> , mit DMM vernetzt
PTPA-1-2EqTFMSA	4.2.2.	Triphenylamin	Kat.: 2 Äq. TFMSA, mit DMM vernetzt
SNW-1	4.2.2.	Therephthalaldehyd	Mit Melamin vernetzt
SNW-2	4.2.2.	Isotherephthalaldehyd	Mit Melamin vernetzt
SNW-3	4.2.2.	Anthrachinon	Mit Melamin vernetzt
HCP-AnB1:9	4.2.3.	Anilin/Benzol	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit DMM vernetzt, 1:9 Äq. (Anilin/Benzol)
HCP-AnB1:1	4.2.3.	Anilin/Benzol	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit DMM vernetzt, 1:1 Äq. (Anilin/Benzol)
HCP-AnPh1:1	4.2.3.	Anilin/Phenol	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit DMM vernetzt, 1:1 Äq. (Anilin/Phenol)
HCP-Benzaldehyd-3EqFeCl <sub>3</sub>	4.2.4.	Benzaldehyd	Kat.: 3 Äq. FeCl <sub>3</sub> , mit DMM vernetzt
HCP-Benzaldehyd-1EqTFMSA	4.2.4.	Benzaldehyd	Kat.: 1 Äq. TFMSA, mit DMM vernetzt
HCP-Benzaldehyd-3EqTFMSA	4.2.4.	Benzaldehyd	Kat.: 3 Äq. TFMSA, mit DMM vernetzt
OFC-16h	4.2.4.	Diacetylbenzol	Kat.: pTSA, 16 h Reaktionszeit
OFC-24h	4.2.4.	Diacetylbenzol	Kat.: pTSA, 24 h Reaktionszeit
HCP-Ph-TMOF	4.2.4.	Phenol	Kat.: 3 Äq. FeCl <sub>3</sub> , mit TMOF vernetzt
HCP-Ph-TIPO	4.2.4.	Phenol	Kat.: 3 Äq. FeCl <sub>3</sub> , mit TIPO vernetzt
HCP-Ph-TMOA	4.2.4.	Phenol	Kat.: 3 Äq. FeCl <sub>3</sub> , mit TMOA vernetzt
HCP-Ph-TEOA	4.2.4.	Phenol	Kat. 3 Äq. FeCl <sub>3</sub> , mit TEOA vernetzt
HCP-PhB1:1	4.2.5.	Phenol/Benzol	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit DMM vernetzt, 1:1 Äq. (Phenol/Benzol)
HCP-PhB1:9	4.2.5.	Phenol/Benzol	Kat.: FeCl <sub>3</sub> , mit DMM vernetzt, 1:9 Äq. (Phenol/Benzol)

## 3.2. Formgebung der fein pulvrigen Polymeradsorbentien

### 3.2.1. Presslinge

Das synthetisierte Polymer wird in der Kugelmühle *PM100* (Retsch GmbH, Haan, Deutschland) weiter homogenisiert (1.5h bei 500U/min, Pausenintervall a 2min nach 5min). Der Pressling wird mithilfe einer Hydraulikpresse *Specac Atlas Manual Hydraulic Press* (SPECAC LTD., Orpington, England) für 5 min bei einer Kraft von 5t gepresst.

### 3.2.2. Zylinderförmige Extrudate

**Tabelle 3.3.:** Zusammensetzungen der Filamentgemische für die Schmelzextrusion.

Zusammensetzung	PS	HCP	PVA	PLA	Extrusionstemperatur
					°C
PS/HCP/PVA	45	30	25		200
PS/HCP/PLA	45	30		25	190
	25	30		45	

Für die Formgebung des Hyper-Crosslinked-Polymers (HCP) mittels Schmelzextrusion werden zwei verschiedene Polymerbindergemische getestet. Die Gemische bestehen aus einer Polymermatrix und einem Polymerbinderadditiv. Als Polymer-Matrix wird Polystyrol (PS) verwendet. Als Additive dienen Polyvinylalkohol (PVA) und Polymilchsäure (engl. polylactic acid, PLA). In Tabelle 3.3 sind alle Zusammensetzungen der Filamentgemische aufgelistet, die getestet werden. Die Polymerbindergemische werden entsprechend für 2 g HCP abgewogen. Um eine homogene Mischung der Polymere zu gewährleisten, werden die Polymerpellets von PS und PLA zuvor jeweils im Schlagmixer pulverisiert. PVA und HCP liegen bereits in Pulverform vor. Zur Extrusion der Filamente wird der Extruder *Noztek Pro* der (Noztek, Shoreham-by-Sea, UK) verwendet. Der Extruder wird auf die entsprechende Extrusionstemperatur erhitzt und mit Polystyrol gespült, bis ein homogenes Filament erhalten wird. Anschließend kann der Extruder mit dem Polymergemisch befüllt werden. Die extrudierten Filamente werden anschließend in 2 bis 5 mm lange Pellets geschnitten.

#### Entfernen des Binderadditivs

Um die Oberfläche der Filamente zu erhöhen, wird das jeweilige Binderadditiv aus dem extrudierten Filament entfernt:

##### Polyvinylalkohol (PVA)

PVA wird mithilfe von Wasser aus dem Filament gelöst. Dazu wird das Filament über zwei Wochen in destilliertem Wasser stehen gelassen. Nach einer Woche wird das leicht trübe Wasser abfiltriert und neues Wasser hinzugefügt. Zum Trocknen der Filamente werden diese abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank gelagert.

##### Polymilchsäure (engl. polylactic acid, PLA)

PLA wird mit einer Kaliumhydroxid-Lösung in Isopropanol ( $c=0.8 \text{ mol L}^{-1}$ ) hydrolysiert. Es wird jeweils 1 g der Filamente in einen speziellen Glaseinsatz abgewogen und in den Kolben eingesetzt. Unter Rühren werden die Filamente 24 h bei Raumtemperatur hydrolysiert, danach abfiltriert und solange mit Wasser

---

gewaschen, bis der pH-Wert neutral ist. Um mögliche Rückstände an Kaliumhydroxid zu entfernen, werden die Filamente für 3 h in destilliertem Wasser gelagert und nach Überprüfung des pH-Werts erneut abfiltriert. Die Filamente werden mit Isopropanol gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C gelagert.

### 3.2.3. Granulation

#### Statische Granulation

Für diese Granulation wird das HCP-Pulver mit einem Lösungsmittel in eine homogene Suspension gebracht. Es werden Ethanol, Isopropanol, Aceton und Toluol als Lösungsmittel verwendet. Hierzu wird 1 g HCP in circa 30-40 mL Lösungsmittel suspendiert und anschließend über dem Büchnertrichter abfiltriert. Der noch nasse Filterkuchen wird in eine Petrischale überführt und über Nacht im Abzug getrocknet. Anschließend wird der Filterkuchen im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C gelagert. Der Filterkuchen wird mit dem Spatel zerkleinert und die formstabilen Agglomerate werden für weitere Untersuchungen aufbewahrt.

#### Dynamische Granulation

Für die Granulation werden jeweils 2 g HCP in dem Granulatorkolben vorgelegt und mit 15 mL Lösungsmittel/Binder angefeuchtet. Als Lösungsmittel/Binder werden Aceton und eine Toluol-Polystyrol-Lösung mit 1 wt%, 5 wt% und 10 wt% PS verwendet. Der Kolben wird anschließend in den Granulator eingebaut und bei maximaler Geschwindigkeit (39 rpm) rotiert. Während der Granulation werden mithilfe einer Spritzenpumpe und Druckluft weitere 5 mL mit einer Rate von  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$  auf das HCP gesprüht. An der Wand festklebendes HCP wird mit einem Spatel während des Granulationsprozesses abgelöst. Das HCP-Pulver wird insgesamt für 10 min granuliert, anschließend in eine Petrischale überführt und über Nacht im Abzug getrocknet. Abschließend werden die Granulate im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C vollständig getrocknet.

## 3.3. Adsorptionsversuche in der wässrigen Umgebung

### 3.3.1. Batch-Versuche

Für die Batch-Adsorptionsversuche werden in einem Schraubdeckelglas mit Septum 40 mg des zu untersuchenden Adsorbens abgewogen und mit 2 mL der Adsorptivlösung versetzt. Die Konzentration der Reinstofflösungen Itakonsäure, Lysin oder Glukose beträgt  $c_{Rein} = 30 \text{ g L}^{-1}$ , die Konzentration der Itakonsäure/Glukoselösung beträgt  $c_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$  und  $c_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ , die Konzentration der Lysin/Glukoselösung beträgt  $c_{Lys} = 10 \text{ g L}^{-1}$  und  $c_G = 10 \text{ g L}^{-1}$ . Die Adsorbentien werden vor ihrer Verwendung über Nacht bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Anschließend werden die Batch-Versuche, im Fall von Lysin, für 24 Stunden, in der Co-Adsorption Lysin/Glukose für 3 h und im Fall von Itakonsäure/Glukose eine Stunde im Schüttelwasserbad *GFL 1083* (LAUDA DR. R. WOBSE & CO. KG, Lauda-Königshofen, Deutschland) bei 30 °C durchmischt. Nach beendeter Versuchszeit wird die überschüssige Lösung mittels Spritzenfilter von dem Adsorbens getrennt und anschließend via HPLC analysiert.

#### Reales Fermentationsgemisch

##### Zusatz Elektrolyte

Für die Batch-Versuche mit Elektrolyten werden folgende Konzentrationen an Elektrolyt verwendet. Für das Itakonsäure/Glukosesystem  $c(\text{MgSO}_4) = 0.4 \text{ g L}^{-1}$  und  $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 4 \text{ g L}^{-1}$ .

Für Lysin sind es  $c(\text{MgSO}_4) = 0.25 \text{ g L}^{-1}$  und  $c(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 2 \text{ g L}^{-1}$ .

---

## Kinetikmessungen

Zur Durchführung der Kinetikversuche werden 0.8 g Adsorbens mit 40 mL der Adsorptivlösung bei 30 °C im Schüttelwasserbad geschüttelt. Es werden nach jeweils 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120 Minuten Proben von jeweils 1 mL gezogen.

### 3.3.2. Versuche am kontinuierlich betriebenen Festbett

#### Festbettschüttung

Die Herstellung der Festbettschüttung folgt der Empfehlung von Purolite®.

Die Vorbehandlung des Adsorbens erfolgt über ein Vorquellen zur vollständigen Hydratisierung des Polymers: Das trockene Polymer wird in einem Schraubdeckelglas in 50:50 Anteilen Wasser und Ethanol für 12-24 h konditioniert.

Es wird quantitativ mit Ethanol in die Säule überführt. Das Bett sollte immer einen Lösemittelüberstand haben, sodass sich keine Totzonen durch Trockenlaufen ausbilden können. Im Anschluss wird der Stempel mit dem doppelten Abstand der Schüttung fixiert, dass das Adsorbens sich beim Rückspülen zu 100 % ausdehnen kann. Das Rückspülen (entgegen der Schwerkraft!) für 30 min erfolgt bei einer hinreichend hohen Flussrate, die das Bett aufwirbelt.

Das Bett muss sich im Anschluss für mindestens 30 min legen und einen Lösemittelüberstand von ca. 1 cm über dem Bett haben.

Im Anschluss wird das Bett über die Stempel fixiert, dass sich keine Totzonen ausbilden können.

Vor dem Start des Experiments sollte lange gespült werden, damit sich kein Restethanol mehr im Adsorbens befindet.

## 3.4. Instrumentelle Verfahren

### 3.4.1. Elementaranalyse

Die Elementaranalyse erfolgt über eine Verbrennungsanalyse mit *VarioEL III CHN* (Elementar, Langenselbold, Deutschland). Hierbei werden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff quantifiziert.

### 3.4.2. ATR-IR

Die Messungen erfolgen mit dem FT-IR Spektrometer *Invenio R* (Bruker Optics GmbH & Co. KG, Ettlingen, Deutschland). Feststoff: ATR-Messung auf Diamanten mit *GladiATR* (PIKE Technologies, Madison WI, USA). Als Detektor wird ein Bruker RT-DLaTGS verwendet. Flüssigkeit: Als Messzelle dient die *BioATRcell II* mit einem Stickstoff gekühlten MCT-Detektor.

Aufgezeichnet wird im Wellenlängenbereich von 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  bei einer spektralen Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$ . Als Auswertungssoftware dient *OPUS 8.5*.

### 3.4.3. Physisorption

#### Ausheizprogramm

Das Ausheizprogramm zur Probenvorbereitung für die Sorptionsmessungen ist in Tabelle B.1 im Anhang dargestellt.

#### N<sub>2</sub>-Sorptions

Zur Messung von Stickstoffadsorptions- und Stickstoffdesorptionsisothermen wird eine *Quadrasorb SI* bzw. *Autosorb iQ* für höhere Auflösungen (Anton Paar GmbH, Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland) verwendet.

---

Dazu werden etwa 30-40 mg der Probe in ein Probenröhrchen eingewogen. Vor den Messungen werden die Proben über Nacht unter Vakuum mit einem Heizprogramm (s. Tabelle B.1) entgast. Die Temperatur wird während der Messung konstant bei -196 °C gehalten. Das Messprogramm ist im Anhang in Tabelle B.2 und B.3 dargestellt. Die aufgezeichneten Daten werden mit der Software *QuadraWin* (Quantachrome, Anton Paar GmbH, Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland) ausgewertet. Die spezifische Oberfläche wird nach dem BET-Modell im Relativdruckbereich 0.005-0.3 bestimmt.

#### **Dampfsorption**

Die Proben werden vor der Wasserdampfsorption analog zu der N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessung vorbereitet. Die Messungen der Isothermen erfolgt mit einer *Autosorb iQ* (Anton Paar GmbH, Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland). Die Isothermen werden bei einer Wassertemperatur von 20 °C gemessen. Die Messmethode ist im Anhang in Tabelle B.4 dargestellt. Die aufgezeichneten Daten werden mit der Software *QuadraWin* ausgewertet.

#### **3.4.4. HPLC**

Für die Auswertung der Itakonsäure/Glukose Proben wird das Gerät *Prominence LC-20* (Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg, Deutschland) mit einer Säule *Aminex HPX-87H* (Bio-Rad Laboratories GmbH, Feldkirchen, Deutschland) und ein Brechungsindexdetektor verwendet. Als Eluent wird eine wässrige Schwefelsäurelösung,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  eingesetzt. Die Ofentemperatur ist 80 °C und der Volumenstrom beträgt  $0.6 \text{ mL min}^{-1}$ . Pro Messung wird 5  $\mu\text{L}$  Probe eingespritzt.

Für die Lysinproben wird das Gerät *Prominence LC-20* (Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg, Deutschland) mit einer Mischzonensäule *Primesep S 4,6 × 150 mm* der (Sielc Technologies, Wheeling, USA) und ein Brechungsindexdetektor verwendet. Es wird 80 mmol Ammoniumformiat in einer Mischung aus Wasser und Acetonitril mit einem Verhältnis von 3:2 als Eluent verwendet. Die Ofentemperatur ist 50 °C und der Volumenstrom beträgt  $0.8 \text{ mL min}^{-1}$ . Pro Messung wird 5  $\mu\text{L}$  Probe eingespritzt.

Die Konzentration von Lysin bzw. Itakonsäure/Glukose wird aus den jeweiligen Flächen der gemessenen Chromatogramme mittels der Kalibriergerade bestimmt.

#### **3.4.5. Leitfähigkeitsmessung**

Für die Leitfähigkeitsmessungen werden die Elektrolyte in den beschriebenen Konzentrationen gelöst und mit dem getrockneten Adsorbens für 24 Stunden im Schüttelwasserbad bei 30°C geschüttelt. Die Lösung wird anschließend vom Adsorbens getrennt und die Leitfähigkeit mit einem Leitfähigkeitsmessgerät *Hanna Instruments HI 99301* (Hanna Instruments Deutschland GmbH, Vöhringen, Deutschland) gemessen.

#### **3.4.6. Rasterelektronenmikroskopie**

Die Messungen am Rasterelektronenmikroskop wurden am FB Materialwissenschaften der TU Darmstadt durchgeführt. HCP-Formkörper werden vor der Analyse für 100 Sekunden bei 30 mA mit Gold bedampft. Die beschichteten Proben werden anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop *XL 30 FEG* der Firma Philips analysiert.

#### **3.4.7. <sup>13</sup>C-Cross-Polarization-Magic-Angle-Spinning Nuclear Magnetic Resonance (CP-MAS NMR)**

Die NMR Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Buntkowsky auf einem Avance 300 von Bruker bei 300 MHz durchgeführt. Die Dauer der Cross-Polarization betrug 5 oder 0.5 ms und die Frequenz des Magic-Angle-Spinnings betrug 8 oder 10 kHz.

### 3.4.8. Boehm-Titration

Für die Boehm-Titration werden zunächst Maßlösungen (0.1 N) von NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> und HCl für den Titrator und die Reaktionsbasen vorbereitet. Diese werden für die Probenansätze weiter auf 0.01 N verdünnt. Die Titration erfolgt durch eine Doppelbestimmung. Es werden 100 mg Adsorbens eingewogen und mit jeweils 50 mL einer der drei Basen versetzt. Die Masse der zugegebenen Base wird notiert. Analog werden drei Referenzproben ohne Adsorbens angesetzt. Die angesetzten Proben werden für 24 h in einem Schüttelwasserbad bei 30 °C geschüttelt und dann über einem Glasfiltertiegel filtriert. Von jedem Ansatz werden drei 10 mL Proben entnommen und mit jeweils 20 mL 0,001 N HCl versetzt. Damit sind die Proben bereit für die Titration. Die Konzentration der Reaktionsbasen, der Säure sowie die Reaktionszeit wurden den Arbeiten von Schönherr *et al.* [227,228] entnommen. Die Titration wird mit einem Autotitrator und einer pH-Elektrode (Endress + Hauser (Deutschland) GmbH + Co. KG) durchgeführt. Die Probenlösung wird bei Raumtemperatur in einem 250 mL Reaktionskolben vorgelegt und dann mit dem Titrator, einer 0.05 N Natriumcarbonatlösung, mit einem Volumenstrom von 0.5 ml min<sup>-1</sup> bis zu einem pH-Wert von 9.5 titriert und die Titrationskurve aufgezeichnet. Eine Titration dauert ungefähr 10 min.

$$n_{\text{carboxyle}} = \frac{(V_{\text{NaHCO}_3} - V_{\text{ref,NaHCO}_3}) \cdot \text{titer} \cdot c_{\text{titrator,base}}}{m_{\text{ads}}} \quad (3.1)$$

$$n_{\text{lactone}} = \frac{(V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - V_{\text{ref,Na}_2\text{CO}_3}) \cdot \text{titer} \cdot c_{\text{titrator,base}}}{m_{\text{ads}}} - n_{\text{carboxyle}} \quad (3.2)$$

$$n_{\text{phenole}} = \frac{(V_{\text{NaOH}} - V_{\text{ref,NaOH}}) \cdot \text{titer} \cdot c_{\text{titrator,base}}}{m_{\text{ads}}} - (n_{\text{carboxyle}} + n_{\text{lactone}}) \quad (3.3)$$

Die verbrauchten Volumen der Reaktionsbasen  $V(\text{NaHCO}_3)$ ,  $V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  und  $V(\text{NaOH})$  sowie der Referenzen  $V(\text{ref,NaHCO}_3)$ ,  $V(\text{ref,Na}_2\text{CO}_3)$  und  $V(\text{ref,NaOH})$  werden aus den Äquivalenzpunkten bestimmt und aus zwei Messungen gemittelt. Der Titer wird für jede Oberflächengruppenbestimmung aus der Abweichung der eingewogenen Masse des Adsorbens, der Masse der Base und der Referenz zu den Sollwerten ermittelt. Die Konzentration des Reaktanden beträgt für alle Messungen 0.05 M. Diese Konzentration wurde gewählt, um eine gute Durchmischung sowie eine gute Aufzeichnung der Titrationskurven während der Messung zu gewährleisten. Die tatsächliche Masse des Adsorbens entspricht einem fünftel der eingewogenen Masse, da aus 50 mL Probenvolumen nur 10 mL entnommen werden.

### 3.4.9. TPD-MS

Die TPD-MS-Messungen werden gravimetrisch mit *NETZSCH STA 409 PC/PG* (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) unter Verwendung eines Massenspektrometers durchgeführt. Dieses wird mit einer Kombination aus einem Faraday-Käfig und einem Elektronenvervielfacher-Detektor betrieben. Als interner Standard werden 10 mL min<sup>-1</sup> Helium verwendet. Das Experiment wird unter Inertgas mit einem Volumenstrom von 30 mL min<sup>-1</sup> durchgeführt. Der Volumenstrom wird mit der Software LabView reguliert. Um sicherzustellen, dass das System vollständig von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit ist, werden die Proben für 30 min bei 80 °C vorbehandelt. Als Referenzsubstanz wird Calciumoxalat Monohydrat eingesetzt. Die Messungen werden mit einer Temperaturrampe von 5 °C min<sup>-1</sup> auf bis zu 1000 °C durchgeführt.

---

### 3.4.10. XPS

Photoelektronenspektroskopie (XPS) wurde an der Probenoberfläche durchgeführt mit einem Spektrometer *SPECS PHOIBOS 150* (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, Deutschland). Es wurde eine monochromatische Al  $K\alpha$  Röntgenquelle (Fokus 500 mit XR50M, SPECS mit  $h\nu = 1486.74 \text{ eV}$ ), Teil des DAISY-FUN Cluster tools (FB-Materialwissenschaften, TU Darmstadt) verwendet. Die Probenpräparation erfolgte durch Pressen des Pulvers auf Indiumfolie, bevor dieses in das UHV-System eingeschleust wurde. Übersichtsspektren wurden mit einer Passenergie von 50 eV und 1 eV Schrittweite gemessen. C 1s, (Cl 2p) Detailspektren wurden mit Schrittweiten von 0.05 eV und Passenergien von 10 eV gemessen. Detailspektren von O 1s wurden hingegen bei einer Passenergie von 20 eV gemessen. Zur Ladungskompensation der Photoemission wird eine Elektronenflutkanone *FG22/35* (SPECS) verwendet. Die Bindungsenergie wurde kalibriert, indem die Hauptbindungslinie C 1 s auf 285.0 eV festgelegt wurde.



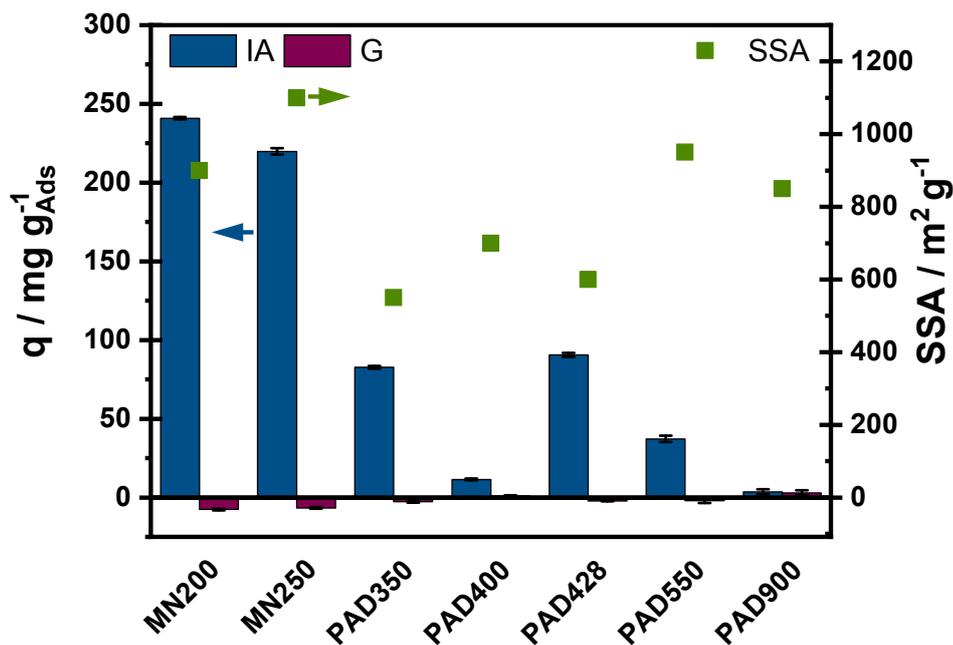
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Untersuchung kommerzieller Polymeradsorbentien

In diesem Abschnitt werden zunächst kommerzielle Polymerharze in wässriger Phase auf ihre Adsorptionseigenschaften getestet. Dies dient zur Einordnung deren Leistungsfähigkeit in der Anwendung zur Auftrennung der in dieser Arbeit betrachteten Stoffsysteme Itakonsäure/Glukose und Lysin/Glukose.

#### Screening unpolarer nicht-funktionalisierter kommerzieller Adsorbentien

Für das binäre Komponentengemisch Itakonsäure/Glukose werden eine Auswahl von Polymeradsorbentien getestet. Hierbei liegt der Fokus auf nicht-funktionalisierten kommerziellen polystyrolbasierten Polymerharzen, bereitgestellt von der Firma Purolite.



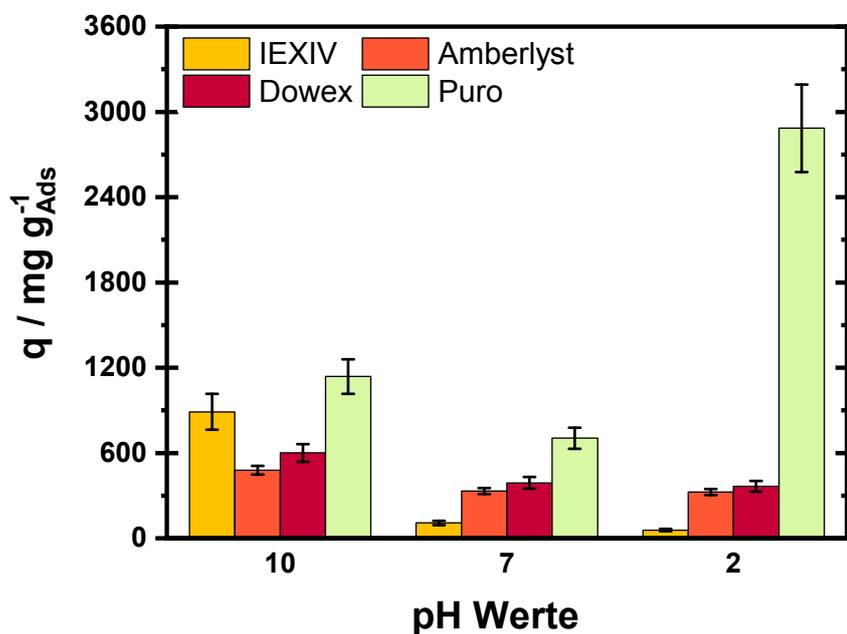
**Abbildung 4.1.:** Screening unpolarer nicht-funktionalisierter kommerzieller Adsorbentien der Firma Purolite<sup>®</sup>. Co-Adsorption von Itakonsäure (IA)  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$  und Glukose (G)  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 1 \text{ h}$ .

Für das Screening wurden Polymerharze der Produktlinien *Purosorb*<sup>®</sup> (PAD) und *Macronet*<sup>®</sup> (MN) verwendet. Diese Produktlinien unterscheiden sich maßgeblich in der Herstellungsweise. Während *Macronet*<sup>®</sup>, synthetisiert über eine klassische Polymerisation mit anschließender Quervernetzung eines Polystyrolnetzwerks, einen hohen Mikroporenanteil aufweist, wird *Purosorb*<sup>®</sup> in einem einzigen Polymerisationsprozess hergestellt. Ein zugesetztes Porogen sorgt für stabile maßgeschneiderte Porengrößen. Hierbei lässt sich die Hydrophobizität durch funktionalisierte Monomere steuern. Zusätzliche Angaben zu den textuellen

Unterschieden der einzelnen Polymerharze sind im Anhang in Tabelle A.1 zu finden. Der Vergleich der Harze untereinander in Abbildung 4.1 zeigt, dass die *Macronet*<sup>®</sup> Adsorbentien höhere Kapazitäten mit über 200 mg Itakonsäure pro Gramm Adsorbens aufweisen. Im Vergleich dazu liegen die *Purosorb*<sup>®</sup> Adsorbentien bei unter 100 mg Itakonsäure pro Gramm Adsorbens. Glukose wird in der Co-Adsorption von keinem Adsorbens aufgenommen. Werden diese Daten in den Kontext zum aktuellen Stand der Forschung gesetzt, liegt die Aufnahme von einem hochvernetzten Polymer (HCP, engl. Hypercrosslinked Polymer) bei 2.9 mmol Itakonsäure pro Gramm Adsorbens.[63] Dies entspricht einer Masse von 377 mg g<sup>-1</sup> und kann von keinem, hier untersuchten, kommerziellen Adsorbens erreicht werden. Der Vergleich der Texturdaten aus Tabelle A.1 gibt Hinweise auf Korrelationen. Demnach sind alle Harze nicht-funktionalisiert bis auf das bromierte PAD428. Bei *Macronet* geht ein größerer Porendurchmesser mit einer höheren Aufnahme einher, wohingegen bei *Purosorb*<sup>®</sup> die bromierte Form und besonders kleine Porendurchmesser mit hohem Porenvolumen (PAD350) eine hohe Itakonsäurekapazität aufweisen. Die Hypothese von Schute *et al.*, dass hohe hydrophobe Oberflächen mit hohen Aufnahmen korrelieren, kann hier nicht bestätigt werden. Eine Ursache könnte die veränderte Benetzbarkeit der sphärischen Polymerkügelchen sein und die damit verbundene Porenpenetration.

### Screening kommerzieller Ionentauscher

Für das binäre Komponentengemisch Lysin/Glukose werden, wie auch im industriellen Prozess üblich, Ionentauscher unterschiedlicher Hersteller analysiert.[64] Nähere Angaben zu den Ionentauschern sind im Anhang in Tabelle A.2 zu finden.



**Abbildung 4.2.:** Screening kommerzieller Ionentauscher. Adsorption von Lysin (Lys)  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 3 \text{ h}$ .

Die Ionentauscher wurden bei unterschiedlichen pH-Werten eingesetzt. Diese wurden vorab mit konz. HCl eingestellt. Hierbei entspricht pH=10 dem natürlichen Wert der basischen Aminosäure Lysin. Der Ionentauscher IV ist als schwacher Ionentauscher kategorisiert, da er im Gegensatz zu den anderen Ionentauschern über Carboxylgruppen verfügt (s. Tab. A.2). Dessen Leistungsfähigkeit nimmt mit zunehmendem

---

Protonierungsgrad (abnehmender pH-Wert) ab, da die ionischen Wechselwirkungen abnehmen und Wasserstoffbrückenbindungen überwiegen (Abb. 4.2). Diese Beobachtung trifft auch weitgehend auf die stark sauren Ionentauscher zu, bis auf Puro. Dieser weist eine extrem hohe Kapazität (fast 10-fach) bei pH=2 auf. Dies könnte im Zusammenhang mit vorhandenen Makroporen und damit einer messbaren Oberfläche stehen.

## 4.2. Synthese und Charakterisierung von Polymeradsorbentien

In Tabelle 3.2 sind die in diesem Kapitel vorkommenden Abkürzungen in einer Übersicht aufgelistet.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die Auswertung der Stickstoffisothermen, bis auf die Angabe der BET-Oberfläche, rein deskriptiv verläuft. Zwei Gründe hierfür sind ausschlaggebend:

1.) Extrem lange Gleichgewichtszeiten (Absorption lässt sich nicht ausschließen): Die eingestellte Gleichgewichtszeit ist auf die Anzahl der Punkte durch die vorhandene Messzeit eingeschränkt. Diese ist auf die Voraussetzung einer isothermen Messung begrenzt, welche vom vorhandenen Kühlvolumen des Dewars um die Messzelle herum abhängt. Hier gilt es, ein Optimum zwischen ausreichender Auflösung der Isotherme und möglichst langen Zeiten pro Punkt für die Gleichgewichtseinstellung zu finden. Am Beispiel des klassischen Davankov-HCPs wurde hier ein Optimum zur Aufzeichnung der Isotherme basierend auf vielen Messreihen ausgewählt (s. Anhang Tabellen B.2 und B.3).

2.) Es liegen keine empirischen Modelle zur Anwendung der vorhandenen Methoden auf poröse, hochvernetzte Polymere vor. [206,229–231] Aus diesem Grund wurde über die Anwendung des BET-Modells hinaus zur Einordnung der Polymere untereinander über die gemessenen spezifischen Oberflächen keine weiteren Auswertungen hinsichtlich Mikroporenvolumen, Mikroporengröße, Porenvolumen oder einer Mesoporenanalyse getätigt. Für die Auswahl des BET-Bereichs jeder gemessenen Isotherme wurde mit dem „Micropore BET Assistant“ in der *QuadraWin*<sup>®</sup> Software der empfohlene Bereich überprüft und anschließend im Multi-Point BET Plot über 6 Punkte auf den höchsten Korrelationswert angepasst.

### 4.2.1. Nicht-funktionalisierte Homopolymere

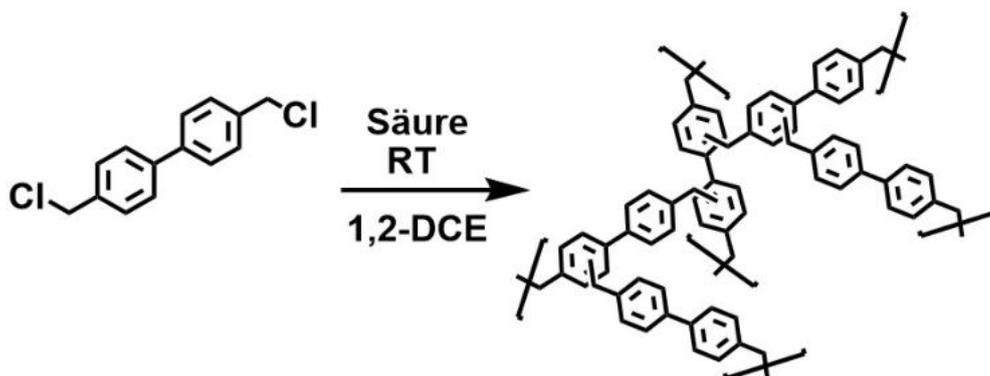
In diesem Abschnitt der Arbeit wird der Einfluss unterschiedlicher Syntheseparameter des Polymers auf die Veränderbarkeit der Adsorptionseigenschaft hin untersucht: Wahl des Katalysators, Synthesebedingungen, internes vs. externes Crosslinking.

#### Metallfrei katalysierte Polymersynthese

Die auf Davankov [154] zurückzuführenden hochvernetzten Polymere (engl. hypercrosslinked polymers, HCP) wurden bis zu den Arbeiten von Schute *et al.* [158] mit metallhaltigen Lewis-Säuren, klassisch  $\text{FeCl}_3$ , über den Friedel-Crafts Mechanismus quer vernetzt.

Im Folgenden wurden Polymere (HCP-BCMBP) nach dem Reaktionsschema 4.1 aus dem Monomer 4,4'-Bis-(chlormethyl)-1,1'-biphenyl (BCMBP) mit vier unterschiedlichen Säuren (abnehmender pKs-Wert) synthetisiert. Hierbei soll der Einfluss der Säurestärke auf die Textur des Polymers hin untersucht und weitergehend die Auswirkung auf die Adsorptionseigenschaften rückgeschlossen werden.

Schute *et al.* verwenden neben der Supersäure Trifluormethansulfonsäure (HCP-BCMBP-TFMSA) auch konzentrierte Schwefelsäure (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>k). Zusätzlich wurden in der vorliegenden Arbeit Synthesen mit wässriger Schwefelsäure (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq) und mit Trifluoressigsäure (HCP-BCMBP-TFA)



Schema 4.1.: HCP Synthese am Beispiel BCMBP metallfrei synthetisiert.

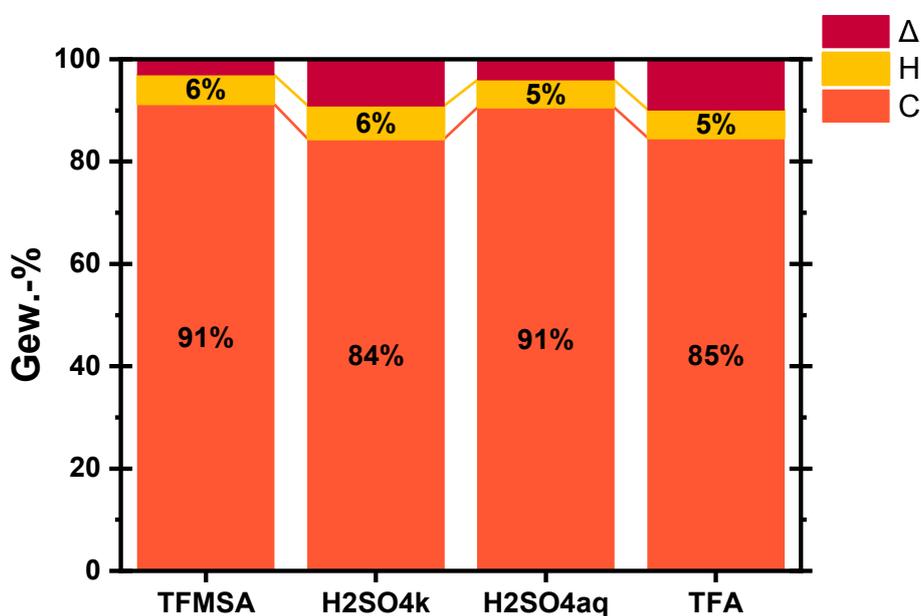


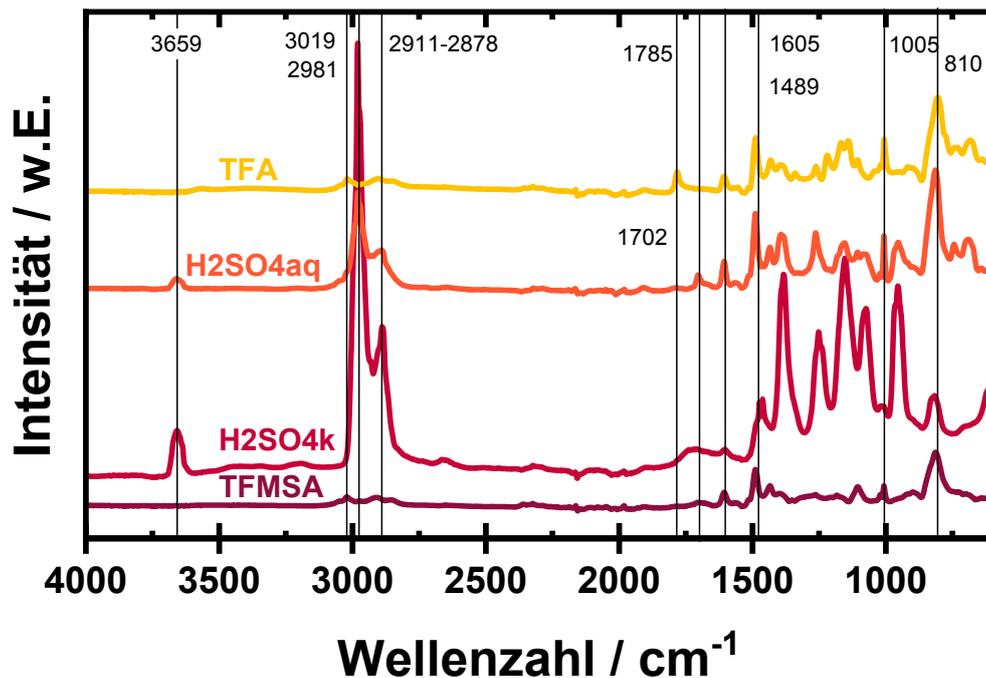
Abbildung 4.3.: CHN-Elementaranalyse: HCP-BCMBP mit unterschiedlichen Säuren synthetisiert. A) TFMSA (HCP-BCMBP-TFMSA) B) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 wt% (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>k) C) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 wt% (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq) D) TFA (HCP-BCMBP-TFA). Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff, Δ=Massenlücke zu 100 %. Der Übersicht halber sind nur die Säuren an der Achsenbeschriftung abgebildet.

durchgeführt. Versuche, die HCP-Synthese mit para-Toluolsulfonsäure durchzuführen, hatten keine Polymerbildung zur Folge und wurden nicht weiter untersucht.

Von allen vier erhaltenen Polymeren wurden Elementaranalysen durchgeführt. Nach dem Reaktionsschema 4.1 enthält das entstandene Polymer ausschließlich die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff. Vorausgesetzt es wurden alle Endgruppen abgespalten und es gibt keine Rückstände der eingesetzten Säure.

Die Elementaranalyseergebnisse der vier Polymere sind von links nach rechts mit abnehmender Säurestärke aufgereiht (s. Abb.4.3). Der pKs-Wert der Supersäure TFMSA liegt bei -5.9, wohingegen der von TFA -0.26 beträgt.[232] Absolut gesehen ist die Elementarzusammensetzung jeweils von HCP-BCMBP-TFMSA, HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq, HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>k und HCP-BCMBP-TFA im Verhältnis zueinander abbildbar,

dasselbe gilt für die offene Massenbilanz. Würde die offene Differenz  $\Delta$  herausgerechnet werden, liegen die Kohlenstoffgehalte der vier verglichenen Polymere im selben Bereich (92-94%). Je nach Substitutionsgrad der Wiederholungseinheit liegt der reine Kohlenstoffgehalt bei ca. 90%. Die unvollständigen Massenbilanzen lassen sich anhand von verbliebenen Verunreinigungen, Funktionalisierung oder mit nicht reagierten Endgruppen erklären. Um ein Verständnis für die tatsächliche Zusammensetzung der Materialien zu erhalten, wurden ATR-IR Spektren aufgezeichnet und die funktionellen Gruppen identifiziert.



**Abbildung 4.4.:** ATR-IR: HCP-BCMBP mit unterschiedlichen Säuren synthetisiert. A) TFMSA (HCP-BCMBP-TFMSA) B)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 wt% (HCP-BCMBP- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{k}$ ) C)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  72 wt% (HCP-BCMBP- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ ) D) TFA (HCP-BCMBP-TFA).

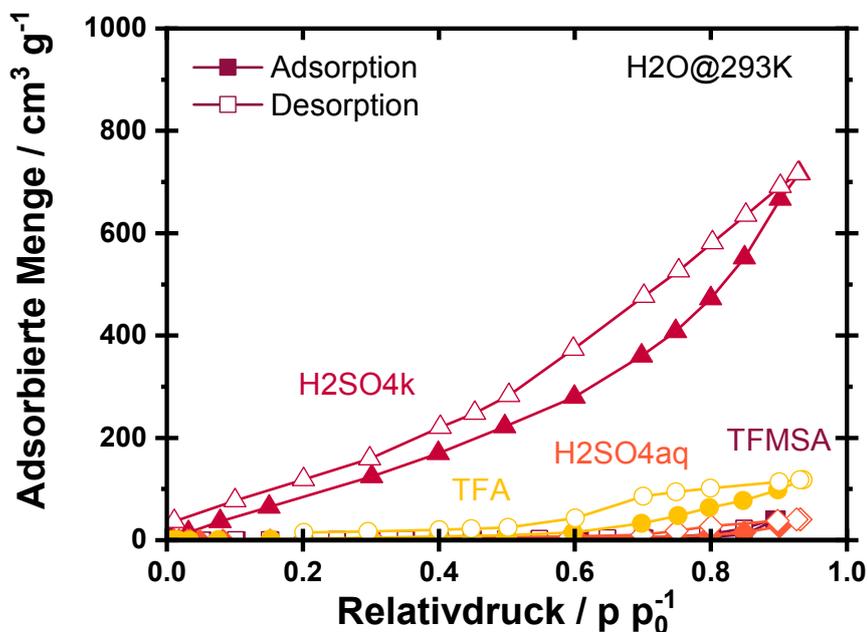
Aus den Spektren in Abbildung 4.4 können folgende Beobachtungen beschrieben und Interpretationsansätzen gefolgert werden: Im Bereich  $3263\text{-}3253\text{ cm}^{-1}$  zeigen alle Materialien, bis auf HCP-BCMBP-TFMSA, eine -OH Streckschwingung. Dies wäre ein weiterer Erklärungsansatz für die starke Hydrophobizität des Polymers (HCP-BCMBP-TFMSA), die als Ergebnis aus den Vorarbeiten von Schute *et al.* [158] hervorgeht. Alle Spektren zeigen im Bereich  $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  Absorptionsbanden und deuten auf C-H Streckschwingungen hin. Diese sind bei der Verwendung von Schwefelsäure (HCP-BCMBP- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{k}$  und HCP-BCMBP- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ ) besonders ausgeprägt.  $1609\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$  deutet auf C-C Streckschwingungen hin, welche beide dem Aromatengerüst aller vier Polymere zugeordnet werden können.  $2897\text{ cm}^{-1}$  kann den Methylenbrücken aller Komponenten zugeteilt werden.  $815\text{-}807\text{ cm}^{-1}$  deutet auf nicht umgesetzte Chloridengruppen C-Cl Streck-schwingung hin. Weitere Besonderheiten ergeben sich bei HCP-BCMBP- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{k}$  und HCP-BCMBP- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$  im Bereich ca.  $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ .  $1264\text{ cm}^{-1}$  und  $1108\text{ cm}^{-1}$  kann S=O Streckschwingungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugeordnet werden, die ebenfalls Residuen auf der Polymeroberfläche vermuten lassen. Jedoch sind diese beiden Banden bei HCP-BCMBP- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{k}$  nicht eindeutig zu erkennen.

Nur HCP-BCMBP-TFA zeigt eine C=O Streckschwingung mit der Absorptionsbande bei  $1783\text{ cm}^{-1}$  und legt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um kovalent gebundene Carboxylgruppen handelt. Säureein-schlüsse der TFA im Polymer können auch nicht ausgeschlossen werden.

Eine Abschätzung der Monomervernetzung der Polymere, hergestellt mit den unterschiedlichen Säuren, wurde mit Festkörper-NMR Messungen (Arbeitsgruppe Prof. Buntkowsky, TU Darmstadt) durchgeführt. Hierbei wurden, ausgehend von der Monomerstruktur BCMBP, mithilfe einer Simulation die  $^{13}\text{C}$ -Position der Methylenchloridreste vorhergesagt (s. Abb A.5). Demnach liegt der Peak bei 47 ppm. Nach Vernetzung unter Abspaltung des Chlorids erscheint der Peak des  $^{13}\text{C}$  der Methylenbrücke bei 38 ppm. Nicht vernetzte  $^{13}\text{C}$  ohne Chlor sollten bei 20 ppm erscheinen. Die Verbeitung des Peaks lässt eine nähere Quantifizierung an dieser Stelle nicht zu. Aus diesem Grund wird das benachbarte  $^{13}\text{C}$  bei 140 ppm Verschiebung ins Verhältnis von 47 ppm (Monomer) bzw. 38 ppm (Polymer) gesetzt. Hier fällt jedoch auf, dass die Verhältnisse nicht stimmen. Eine Begründung könnte sein, dass neben dem vorgeschlagenen Mechanismus[158] andere Formen der Vernetzung vorliegen.

Der Vergleich des Monomer-Spektrums von HCP-BCMBP-TFMSA lässt die Annahme zu, dass keine Chloridreste mehr vorhanden sind und damit der Vernetzungsgrad bei 100 % liegt. Die Vernetzung mit wässriger Schwefelsäure (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq) zeigt zwei Peaks mit unteren ppm-Bereich, was für nicht reagierte Chloridreste spricht (s. Abb. A.6). Diese Beobachtung wurde bei konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>k) nicht gemacht. Es konnten jedoch keine Peaks nicht vernetzter Reste aufgrund des stark verbreiterten Seitenbands aufgelöst werden. Das HCP-BCMBP-TFA-Spektrum zeigt noch deutlich eine Schulter im Bereich 48 ppm, was auch hier für Residuen an Chloridgruppen spricht. Demnach ähneln sich die resultierenden Polymere aus verdünnter Schwefelsäure (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq) und HCP-BCMBP-TFA in ihrer elementaren Zusammensetzung, wie bereits aus der Elementaranalyse entnommen werden konnte.

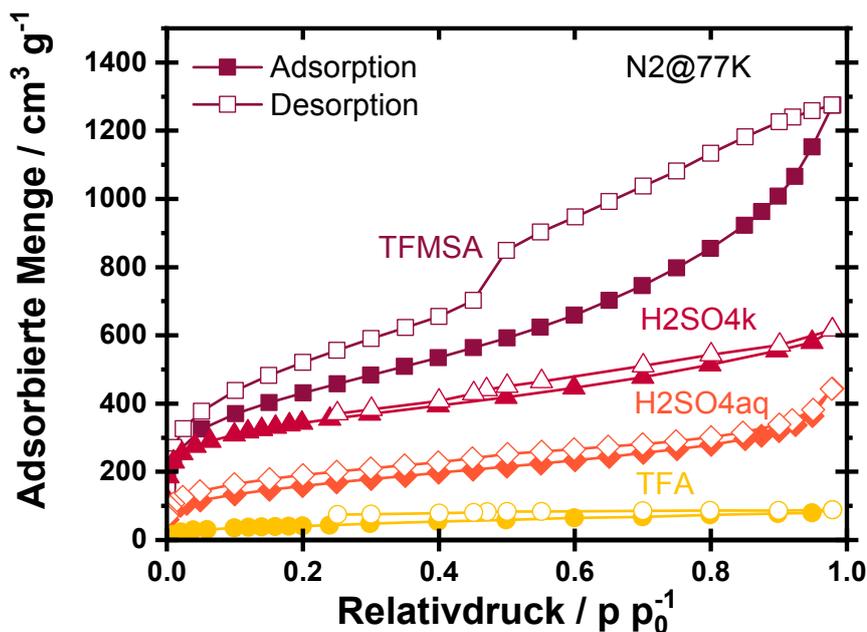
Mit den Erkenntnissen aus der Auswertung aller Spektren wird folgendes Fazit gezogen: Die Säurestärke korreliert mit derer Reaktivität an den Chloridendgruppen: Je stärker die Säure, umso höher ist der Vernetzungsgrad.



**Abbildung 4.5.:** H<sub>2</sub>O-Dampfsorption: HCP-BCMBP mit unterschiedlichen Säuren synthetisiert. A) TFMSA (HCP-BCMBP-TFMSA) B) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 wt% (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>k) C) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 wt% (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq) D) TFA (HCP-BCMBP-TFA).

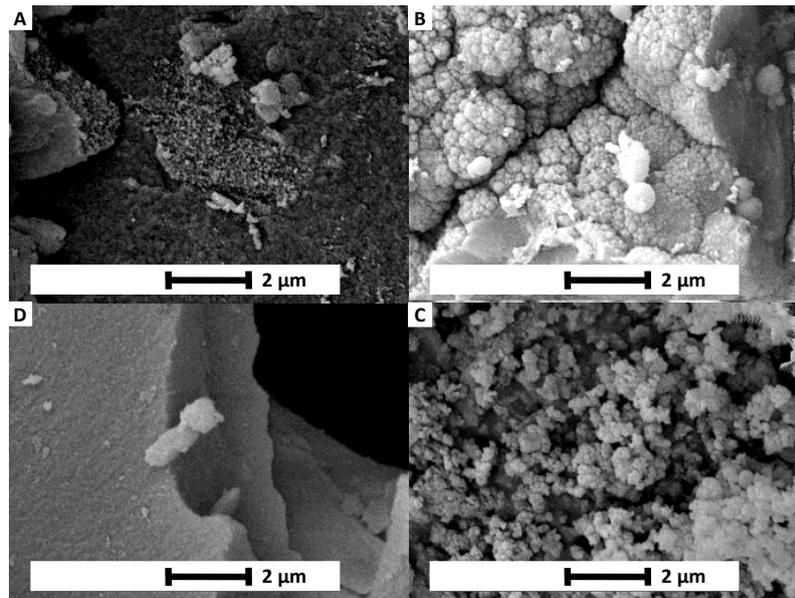
Eine mögliche Oberflächenfunktionalisierung bei der Wahl der unterschiedlichen Säuren kann mit den bisher verwendeten analytischen Methoden nicht ausgeschlossen werden und wurde bereits von Schute *et al.* [158] nachgewiesen. Wasserdampfsorptionsmessungen sollen auch Aufschluss darüber liefern, inwiefern sich die Hydrophobizität der zugänglichen Polymeroberfläche voneinander unterscheidet. Abbildung 4.5 zeigt, dass das Polymer, welches mit konzentrierter Schwefelsäure synthetisiert worden ist (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>k), die höchste Wasseraufnahme hat. Es zeigt damit die geringste Hydrophobizität im Gegensatz zu den anderen Materialien, gefolgt von HCP-BCMBP-TFA. HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq zeigt, ähnlich wie HCP-BCMBP-TFMSA, eine sehr geringe Wasseraufnahme. Damit können die Beobachtungen von Schute *et al.* [158] bestätigt werden. Es liegt eine partielle Oberflächenfunktionalisierung bei HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>k mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator vor. Diese kann anhand der Dampfsorptionsdaten gezeigt werden, da Wasser sensibel auf die Oberflächenchemie reagiert. TPD-MS Experimente könnten diese Beobachtung noch untermauern. [233] Hier zeigt sich die herausragende Eigenschaft der TFMSA als Supersäure, da das Polymer von Funktionalisierung unberührt bleibt und gleichzeitig einen sehr hohen Vernetzungsgrad aufweist (s. FK-NMR Spektren A.5 und A.6).

Wenn die Wahl der Säuren einen Einfluss auf das gebildete Polymer hat, liegt nahe, dass es auch Texturunterschiede gibt. Beim Vergleich der Sorptionsisothermen in Abbildung 4.6 werden deutliche Unterschiede

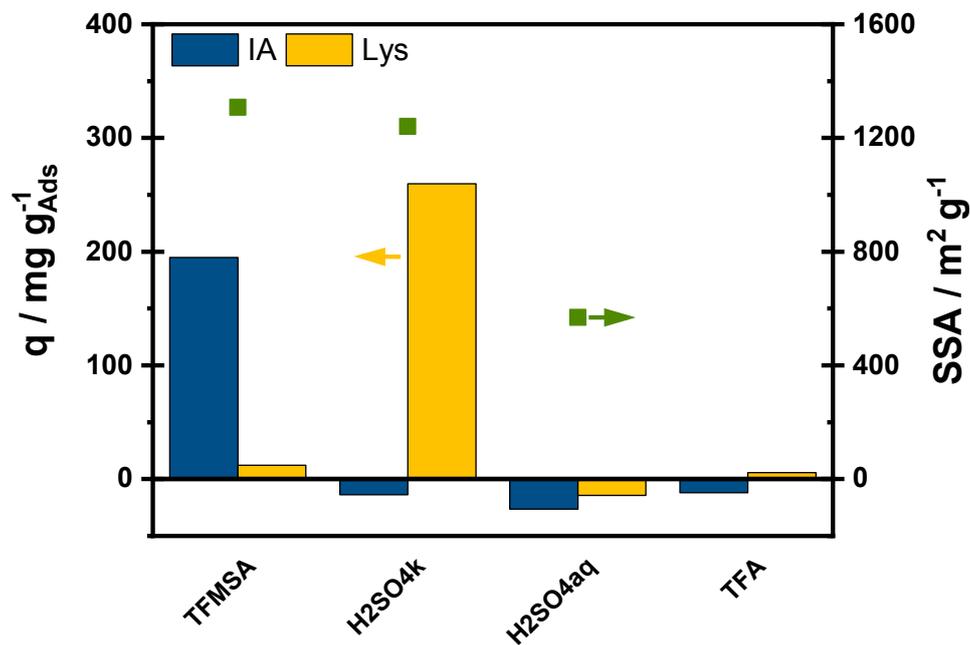


**Abbildung 4.6.:** N<sub>2</sub>-Sorption: HCP-BCMBP mit unterschiedlichen Säuren synthetisiert. A) TFMSA (HCP-BCMBP-TFMSA) B) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 wt% (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>k) C) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72 wt% (HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq) D) TFA (HCP-BCMBP-TFA).

ersichtlich. Der Mikroporenanteil sinkt drastisch mit abnehmender Säurereaktivität (pK<sub>s</sub>-Wert). Was sich an der jeweiligen adsorbierten Menge am Isothermenknie gut erkennen lässt. Hohe Reaktivität geht mit hoher Porosität einher, wie man an den Mikroporenaufnahmen im unteren Relativdruckbereich sehen kann. Große Abweichungen zwischen Adsorptions- und Desorptionsast treten nur bei dem resultierenden hoch vernetzten Polymer mit TFMSA (HCP-BCMBP-TFMSA) auf. Auch die REM-Aufnahmen (s. Abb. 4.7) zeigen optisch sehr unterschiedliche Polymeroberflächen, was die Beobachtungen unterstreicht. Nach Untersuchung der Struktur- und Texturunterschiede bei der Synthese von hochvernetzten Polymeren



**Abbildung 4.7.:** REM-Aufnahmen: HCP-BCMBP mit unterschiedlichen Säuren synthetisiert. A) TFMSA (HCP-BCMBP-TFMSA) B)  $H_2SO_4$  98 wt% (HCP-BCMBP- $H_2SO_4k$ ) C)  $H_2SO_4$  72 wt% (HCP-BCMBP- $H_2SO_4aq$ ) D) TFA (HCP-BCMBP-TFA).



**Abbildung 4.8.:** HCP-BCMBP mit unterschiedlichen Säuren synthetisiert. A) TFMSA (HCP-BCMBP-TFMSA) B)  $H_2SO_4$  98 wt% (HCP-BCMBP- $H_2SO_4k$ ) C)  $H_2SO_4$  72 wt% (HCP-BCMBP- $H_2SO_4aq$ ) D) TFA (HCP-BCMBP-TFA). Reinstoffadsorption von Itakonsäure (IA) oder Lysin (Lys).  $\beta_{Lys} = 30 g L^{-1}$  bei pH-Wert 10 und Itakonsäure (IA)  $\beta_{IA} = 30 g L^{-1}$ ,  $T = 30^\circ C$ ,  $t_{Eq,Lys} = 24 h$ ,  $t_{Eq,IA} = 1 h$ .

aus BCMBP mit unterschiedlichen Säuren wird nun auf die Kapazität als Adsorbentien eingegangen. Betrachtet werden die beiden Produkte Itakonsäure (IA, blau) und Lysin (Lys, gelb) in Abbildung 4.8. Es fällt

direkt auf, dass keine Adsorption für die Komponenten gemessen wird, außer bei HCP-BCMBP-TFMSA für Itakonsäure (IA) und HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>k für Lysin (Lys). Diese Beobachtung lässt sich darin begründen, dass die Säure TFMSA zu einem HCP (HCP-BCMBP-TFMSA) mit größter Hydrophobizität führt[63] und HCP-BCMBP-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>k hat Funktionalitäten, die einen Ionenaustauschercharakter herbeiführen, was für die Lysinadsorption[87] vorteilhaft ist. Negative Adsorptionskapazitäten lassen sich mit einer Anreicherung der jeweiligen Komponente in der Lösung erklären, was durch Co-Adsorption von Wasser begründet werden kann.

### Einfluss der Synthesebedingungen auf die Polymertextur: Reaktionstemperatur, Durchmischung, Scale-Up

In diesem Abschnitt wird der Einfluss unterschiedlicher Syntheseparameter auf die Textur und daraus resultierend die Leistungsfähigkeit des Adsorbens untersucht. Hierfür wird das HCP, aus BCMBP mit TFMSA (HCP-BCMBP-TFMSA) synthetisiert, untersucht.

Zunächst wird der Einfluss der eingestellten Reaktionstemperatur auf die Textur zum Start der Synthese gemessen.

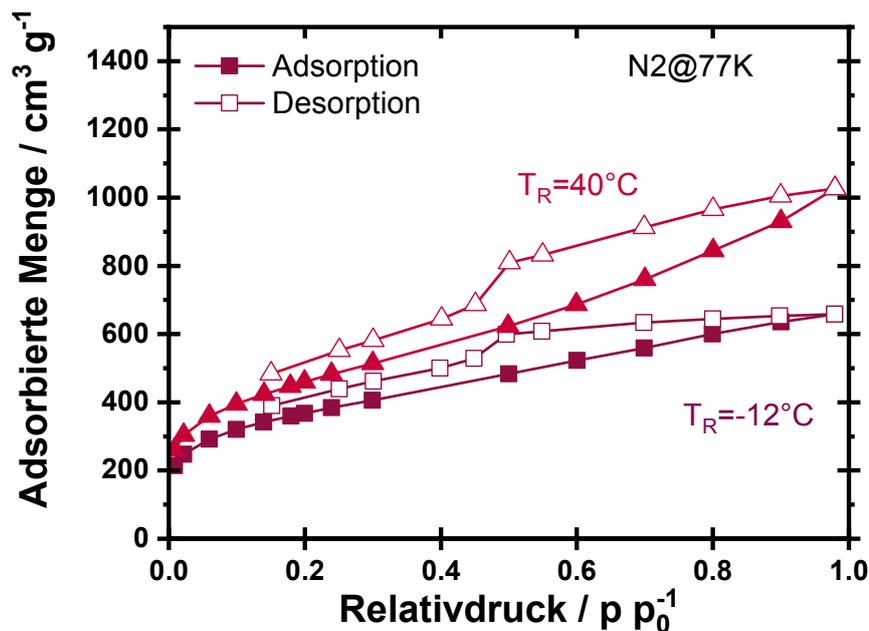


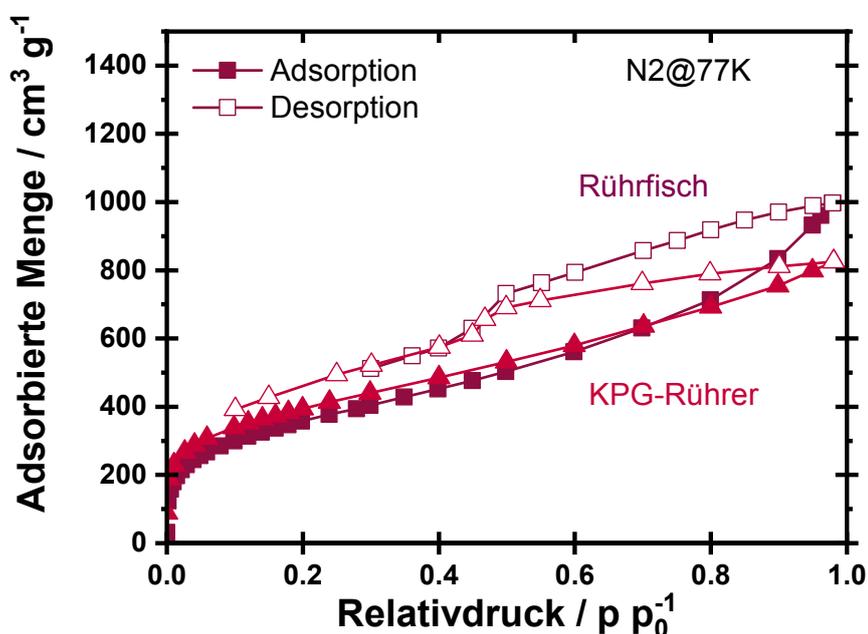
Abbildung 4.9.: N<sub>2</sub>-Sorption: HCP-Synthese (HCP-BCMBP-TFMSA) bei unterschiedlichen Temperaturen zum Zeitpunkt der Säurezugabe.

Hier zeigt Abbildung 4.9, dass der erste Messpunkt (Mikroporenfüllung) in dieselben Größenordnung bei beiden Polymeren liegt (ca. 200-250 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>). Im höheren Relativdruckbereich divergieren die Isothermenformen auseinander. Das HCP 40 °C zeigt eine höhere Aufnahme am letzten Punkt nahe 1. Beide Isothermen haben die für die Materialklasse typische offene Hysterese.

Höhere Reaktionstemperaturen bringen eine schnellere Reaktionskinetik mit sich und damit eine stärkere Gasentwicklung (HCl). Dies hat Auswirkungen auf die geformten Hohlräume (interne Porosität) und mutmaßlich auch auf die entstehenden Partikel (externe Porosität). Die offenen Hysteresen lassen die Vermutung zu, dass es ein Gleichgewichtsproblem gibt.[234] In der Regel schließen Stickstoffsorpti-

onsisothermen bei einem Relativdruck von ca. 0.42.[235] Die FK-NMR Ergebnisse legen nahe, dass der Vernetzungsgrad bei nahezu 100 % liegt, weshalb es sich hierbei nicht um ein polymertypisches Quellverhalten handelt, sondern viel mehr um Diffusionslimitierung.

Die Durchmischung des Reaktionsgemisches bei der entstehenden Suspensionen ist ein ausschlaggebender Parameter für die Textur. Abbildung 4.10 zeigt die Isothermen von HCP-BCMBP-TFMSA einmal mithilfe eines Rührfisches und einmal mit einem KPG-Rührer synthetisiert. Die Isothermen sind im Mikroporenbereich nahezu identisch und zeigen erst ab dem hohen Relativdruckbereich ( $p_{rel} > 0.6$ ) deutliche Unterschiede in ihrer Form. Die Bildung der Mikroporen ist demnach nicht durch die Durchmischung beeinflusst. Die maximale Aufnahme bei  $p/p_0 = 1$  ist mit der Verwendung eines Rührfisches höher. Hier hat die Durchmischung einen größeren Einfluss auf die Entstehung von Makroporen und interpartikulären Poren, die abhängig von der Partikelgröße sind.



**Abbildung 4.10.:** N<sub>2</sub>-Sorption: HCP-Synthese (HCP-BCMBP-TFMSA) mit unterschiedlichen Rührern.

Durch die gelartige Monolithbildung ist keine kontinuierliche Durchmischung gewährleistet - weder bei dem Rührfisch, noch bei einem KPG-Rührer. Daher hat ein leistungsstärkerer KPG-Rührer keinen positiveren Einfluss auf die Porosität. Der unerhebliche Unterschied der BET-Oberfläche beträgt knapp 100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> mit 1308 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> mit Rührfisch und 1416 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> mit KPG-Rührer.

Für eine erfolgreiche technische Synthese ist der Effekt von Upscaling auf die Textur von Bedeutung. Daher wurden resultierende Texturen von Monomereinwaagen mit 10 g und 40 g miteinander verglichen. Die Isotherme zeigt im Upscaling einen deutlich höheren Mikroporenanteil und ausgeprägtere Diffusionslimitierungen durch das Auftreten einer Hysterese als der 10 g Ansatz (s. Abb. 4.11). Das Upscaling hat nicht, wie zu erwarten, einen negativen Effekt durch schlechtere Durchmischung zur Folge. Die Durchmischung scheint, wie auch in der vorhergehenden Untersuchung, eher einen vernachlässigbaren Effekt zu haben, weshalb sich das Material hervorragend für größere Maßstäbe eignet.

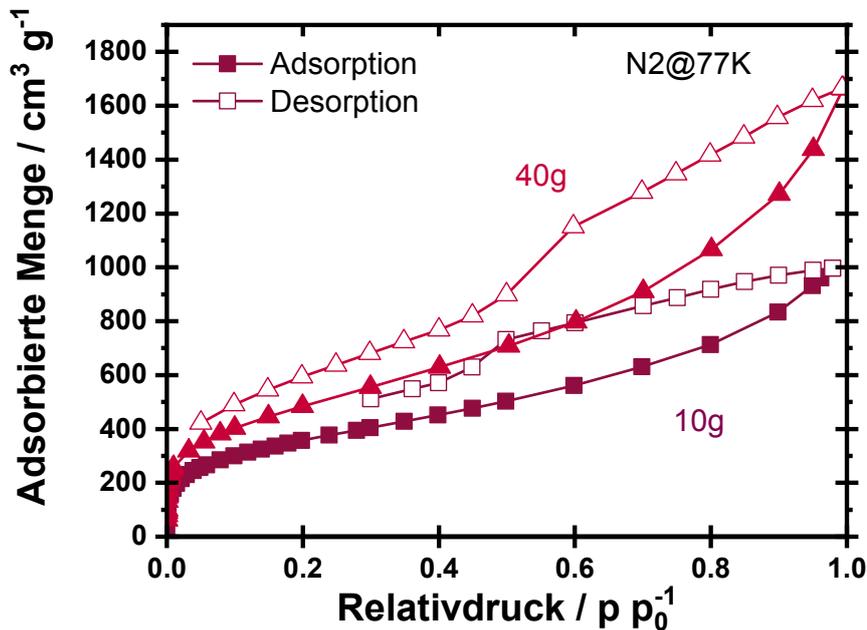
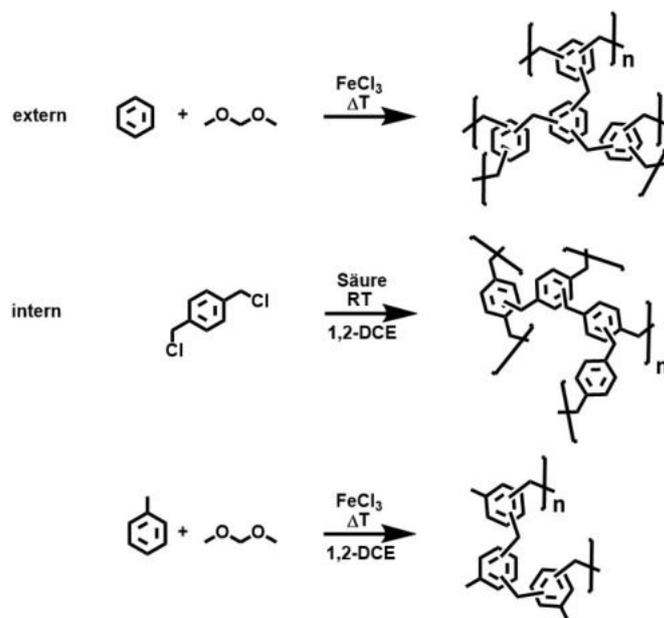


Abbildung 4.11.: N<sub>2</sub>-Sorption: HCP-Synthese (HCP-BCMBP-TFMSA) Upscaling.

### Synthese von nicht-funktionalisierten Polymeren durch externes und internes Vernetzen

In diesem Abschnitt werden Syntheserouten zwischen interner Vernetzung und externer Vernetzung mit Dimethoxymethan (DMM) zur Herstellung poröser Polymere verglichen. Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits untersucht, hat die Wahl des Katalysators zur Polymersynthese einen Einfluss auf die Struktur und Textur des entstandenen Polymers. Eine Funktionalisierung durch den Katalysator wurde bereits in den Arbeiten von Schute *et al.* [158] diskutiert und der Vorteil einer metallfreien Synthese herausgearbeitet. Ziel des Adsorbentendesigns ist es, die gewünschten Eigenschaften über die verwendeten Synthesebedingungen und die Wahl des Monomers gezielt steuern zu können. Die Syntheseprodukte werden mittels Elementaranalyse miteinander verglichen. Hierbei kann eine Abschätzung erfolgen, ob ein Polymer, wie in Schema 4.2 gezeigt, entstanden ist. Abbildung 4.12 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse der über die unterschiedlichen Syntheserouten synthetisierten Polymere. Hier ist der jeweils linke Balken der real gemessene Gehalt auf 100 % normiert und der jeweils rechte Balken die erwartete Zusammensetzung bei einem dreifach substituierten Benzolgerüst. Es ist zu erkennen, dass die Abweichungen voneinander nicht mehr als 2 % betragen. Abgesehen von den Katalysatorverunreinigungen (weniger als 10 %), weshalb die Werte für eine bessere Vergleichbarkeit normiert worden sind, stimmt das C-H Verhältnis. Die Synthesen sind somit als erfolgreich zu interpretieren und lassen mit weiteren Analysen Rückschlüsse auf den Einfluss der jeweiligen Syntheseparameter zu.



Schema 4.2.: HCP-Synthesestrategien aus Benzolderivaten intern und extern vernetzt.

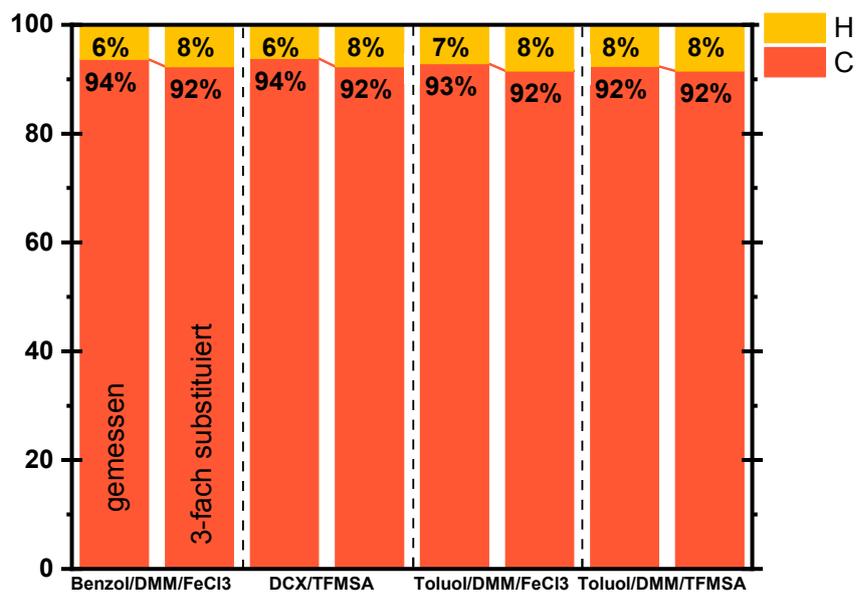


Abbildung 4.12.: CHN-Elementaranalyse: HCP aus Benzolgerüst intern und extern vernetzt. Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff. Gemessene Werte entsprechen normierten Werten (ohne Massenlücke), daneben erwartete Werte der elementaren Zusammensetzung eines 3-fach substituierten Aromaten.

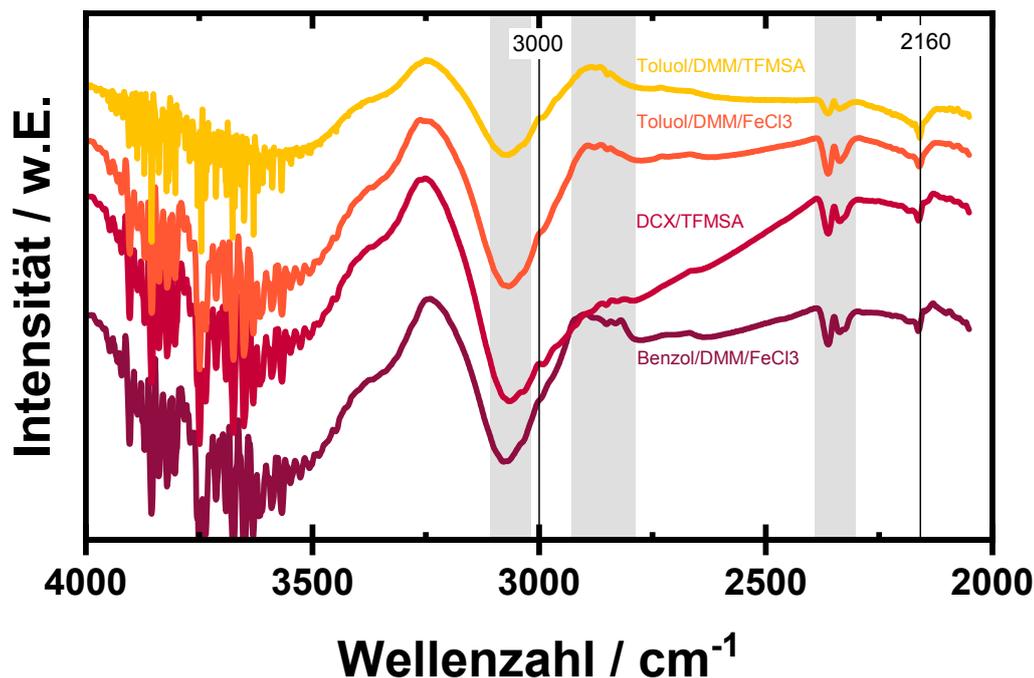


Abbildung 4.13.: ATR-IR: HCP aus Benzolgerüst intern und extern vernetzt.

Beim Blick auf die IR-Spektren der verschiedenen Polymere (Abb. 4.13) sind keine gravierenden Abweichungen voneinander zu erkennen. Die Valenzschwingung bei  $2160\text{ cm}^{-1}$  ist der kumulierten Doppelbindung  $\text{-C=CH-}$  zuzuordnen. Die Bandenbereiche  $2360\text{-}2330\text{ cm}^{-1}$  und  $3060\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$  sind bei allen Polymeren ähnlich ausgeprägt.  $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  gehören zur Methylen- und CH-Valenzschwingung (typisch 2-3 Banden). Die Bande bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  ist der Aryl-H Schwingungen zugehörig. Die Spektren sind sehr ähnlich zueinander und zeigen charakteristische Schwingungen des Benzolgerüsts. Somit kann resümiert werden, dass alle vier Synthesewege zum aromatischen Polymergerüst (Schema 4.2) führen.

Die strukturellen und elementaren Gemeinsamkeiten der Polymere über unterschiedliche Syntheserouten wurden soeben anschaulich herausgearbeitet. Inwiefern sich die unterschiedlichen Ansätze auf die Textur und Porosität der entstandenen Polymere auswirkt, soll nun untersucht werden.

Das vom Monomer Benzol ausgehende Polymer (HCP-Benzol-DMM-FeCl<sub>3</sub>) zeigt eine nach IUPAC Klassifizierung[235] Typ IV ähnliche Isotherme, die eingangs mit einer ungerichteten Monolagen-Multilagen Adsorption im niedrigen Relativdruckbereich beginnt und eine typische Hysterese durch Auftreten von Porenkondensation aufweist (Abb. 4.14). Die jeweils aus DCX (HCP-DCX-TFMSA) und Toluol entstandenen Polymere (HCP-Toluol-DMM-FeCl<sub>3</sub> und HCP-Toluol-DMM-TFMSA) weisen eine vergleichbare Textur auf, Toluol aber nur bei Verwendung der Lewissäure FeCl<sub>3</sub> (HCP-Toluol-DMM-FeCl<sub>3</sub>). Bei der metallfreien Syntheseroute mit Toluol als Monomer ist die Porosität vergleichsweise gering (HCP-Toluol-DMM-TFMSA). Mit der Wahl der Monomere und Vernetzer lassen sich im Polymerdesign unterschiedlichste Texturen erzielen. Das Ziel ist eine metallfreie Synthese.[158] Benzol kann durch BCMBP (HCP-BCMBP-TFMSA) ersetzt werden (s. vorheriger Abschnitt) und Toluol mit FeCl<sub>3</sub> (HCP-Toluol-DMM-FeCl<sub>3</sub>) durch DCX/TFMSA (HCP-DCX-TFMSA). Die metallfreie Säure erzeugt allerdings in Kombination mit Toluol und DMM ein Polymer (HCP-Toluol-DMM-TFMSA) mit deutlich geringerer Porosität. Es ist anzunehmen, dass neben der Substitution des Aromats die Hydroxygruppe mit dem Ether reagiert und daraus folgend ein geringerer Vernetzungsgrad resultiert.

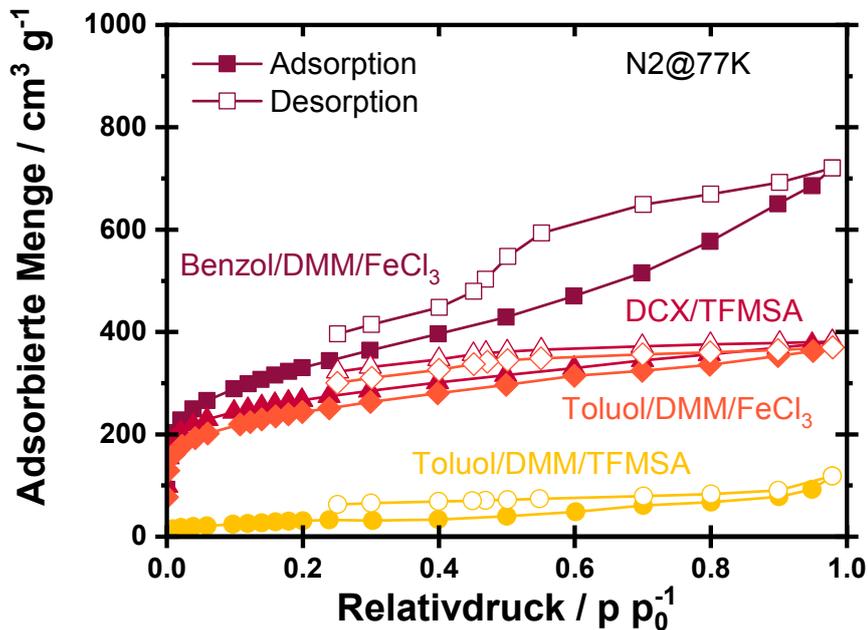
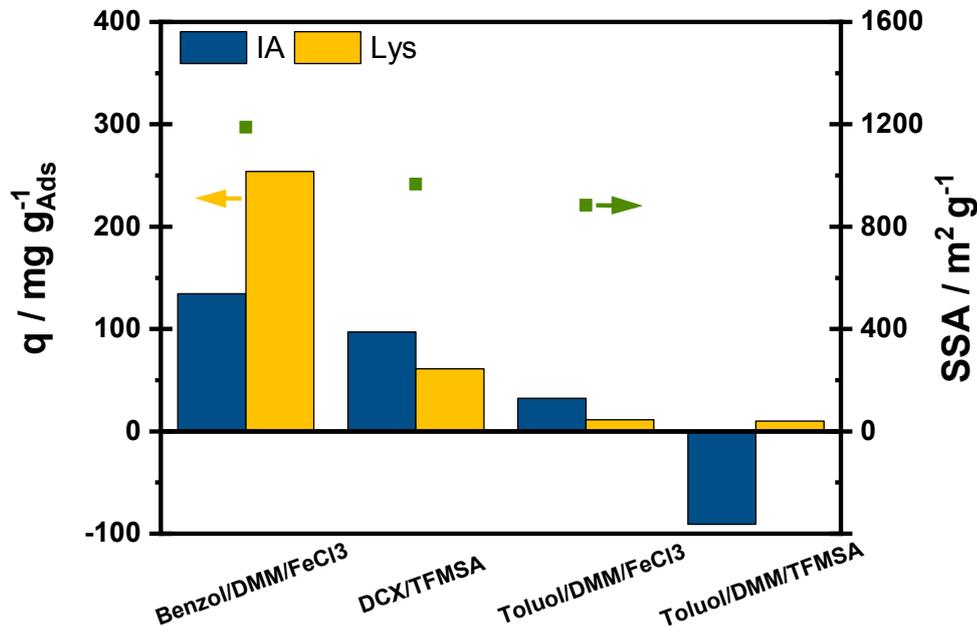


Abbildung 4.14.: N<sub>2</sub>-Sorption: HCP aus Benzolgerüst intern und extern vernetzt.

Die aus Struktur- und Texturanalyse herausgearbeiteten Gemeinsamkeiten und Unterschiede lassen nun Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Polymere als Adsorbentien zu.

Sowohl für die Itakonsäure- als auch die Lysinadsorption korrelieren die Aufnahmen mit der BET-Oberfläche (Abb.4.15). Bei extern vernetztem Benzol (HCP-Benzol-DMM-FeCl<sub>3</sub>) ist die Lysinaufnahme mit 254 mg g<sup>-1</sup> im Vergleich zu Itakonsäure mit 134 mg g<sup>-1</sup> deutlich höher. Ansonsten liegt die absolute Lysinkapazität unter den Werten von denen der Itakonsäure bis auf das metallfrei vernetzte Toluol (HCP-Toluol-DMM-TFMSA). Hier konnte keine messbare Oberfläche erfasst werden. Die „scheinbare“ Adsorption von Itakonsäure liegt im negativen Bereich (Coadsorption vom Solvens und damit Akkumulation des Adsorptivs in der Lösung) und die Lysinkapazität beträgt 10 mg g<sup>-1</sup>.

Die Wahl der Monomere, Vernetzer und Säuren wirkt sich auf die Adsorptionskapazität entscheidend aus. Diese hängt besonders von der gemessenen spezifischen Oberfläche bei Itakonsäure ab, aber auch von der Polymerbeschaffenheit und -funktionalisierung insbesondere bei der Lysinadsorption.



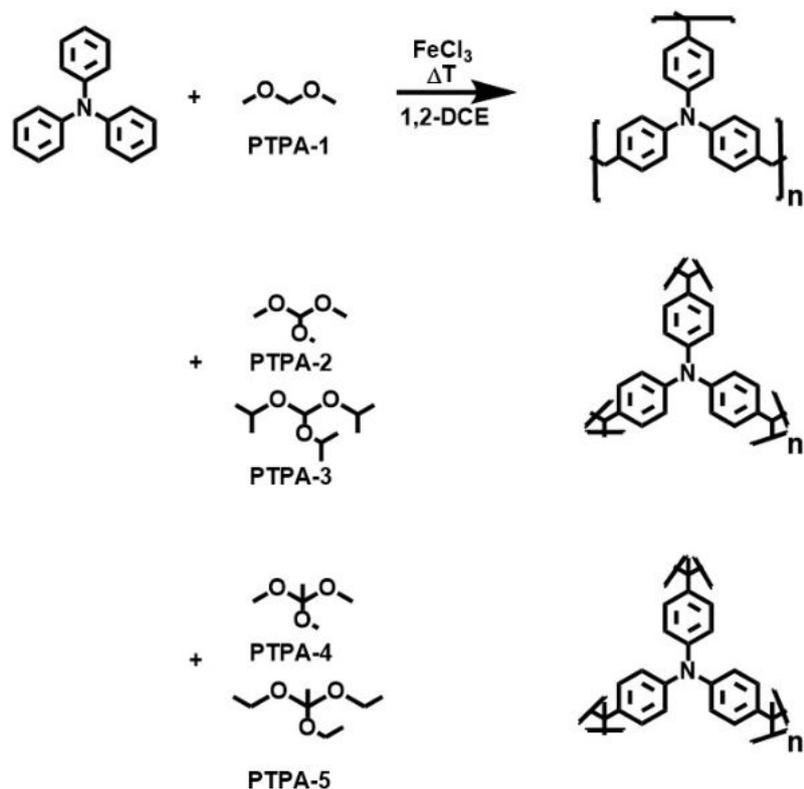
**Abbildung 4.15.:** Intern und extern vernetzte HCPs. Reinstoffadsorption von Itakonsäure (IA) oder Lysin (Lys).  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$  bei pH-Wert 10 und Itakonsäure (IA)  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$  bei pH=2  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{E,q,Lys} = 24 \text{ h}$ ,  $t_{E,q,IA} = 1 \text{ h}$ .

#### 4.2.2. N-Heteroatomfunktionalisierte Homopolymere

##### Polytriphenylamine: Variation externer Vernetzer

Der gleichmäßige Einbau eines Stickstoffatoms in das sonst homogene Aromatennetzwerk wurde mit Triphenylamin als Monomer realisiert (s. Schema 4.3). Hierbei wurden bi- und trifunktionelle Vernetzer verwendet und deren Effekt auf das resultierende Polymernetzwerk untersucht. Bei trifunktionellen Vernetzern sollte das entstehende Netzwerk rigider und unflexibler durch die fehlenden Methylenbrücken und die stärkere Verästlung sein. Es wird diesbezüglich ein Effekt auf die Oberfläche und Porosität erwartet. Je nach Vernetzer entstehen als Nebenprodukte der Reaktion Methanol (PTPA-1, PTPA-2 und PTPA-4), Ethanol (PTPA-5) oder Isopropanol (PTPA-3).

Das nichtbindende Elektronenpaar am Stickstoffatom schiebt Elektronendichte in das  $\pi$ -System des Benzolrings. Es ist ein positiver Effekt auf die Friedel-Crafts Alkylierung zu erwarten. In der Elementaranalyse (s. Abb. 4.16) werden die entstandenen Polymer hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung untersucht. Nach Zhang *et al.* [213] liegt der erwartete Kohlenstoffanteil in allen Polymeren bei knapp 90 %. In der vorliegenden Arbeit beträgt der maximale Kohlenstoffanteil 85.8 % bei PTPA-5, wohingegen dieser bei PTPA-2 nur 71.1 % ist. Werden die Ergebnisse ebenfalls wie bei Zhang *et al.* normiert, sind die erhaltenen Werte reproduzierbar. Die großen Differenzen in der Elementaranalyse lassen Rückschlüsse zu, dass Verunreinigungen durch den Katalysator  $\text{FeCl}_3$  im entstandenen Polymer vorliegen oder noch Sauerstoffreste nicht reagierter Endgruppen vorhanden sind. Nach Zhang *et al.* [213] liegt der erwartete Kohlenstoffanteil in allen Polymeren bei knapp 90 %. In der vorliegenden Arbeit beträgt der maximale Kohlenstoffanteil 85.8 % bei PTPA-5, wohingegen dieser bei PTPA-2 nur 71.1 % ist. Werden die Ergebnisse ebenfalls wie bei Zhang *et al.* normiert, sind die erhaltenen Werte abbildbar. Die großen Differenzen in der Elementaranalyse lassen Rückschlüsse zu, dass Verunreinigungen durch den Katalysator  $\text{FeCl}_3$  im entstandenen Polymer vorliegen oder noch Sauerstoffreste nicht reagierter Endgruppen vorhanden sind.



**Schema 4.3.:** PTPA-Synthese Strategien aus Triphenylamin mithilfe unterschiedlicher Vernetzer.

Die resultierenden ATR-IR Spektren zeigen, dass die signifikanten Banden bei allen Polymeren vorhanden sind (s. Abb. 4.17) und meist mit dem Monomer übereinstimmen. Nur bei  $815\text{ cm}^{-1}$  ist eine Bande im Polymer entstanden, welche im Monomer nicht existiert. Die charakteristischen Banden lassen sich wie folgt zuordnen:  $3000\text{ cm}^{-1}$  beschreibt die C-H-Valenzschwingungen,  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  zeigt ungesättigte C-C-Valenzschwingungen an,  $1300\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die C-N-Valenzschwingungen hin. Die alleine im Polymer vorkommende Bande bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  ist ein klares Zeichen dafür, dass 1,4-substituierte Benzole vorliegen und wird der C-H-Deformationsschwingung zugeordnet. Diese Bande unterstreicht die Verknüpfung der Triphenylamine und ist im Monomer nicht vorhanden.

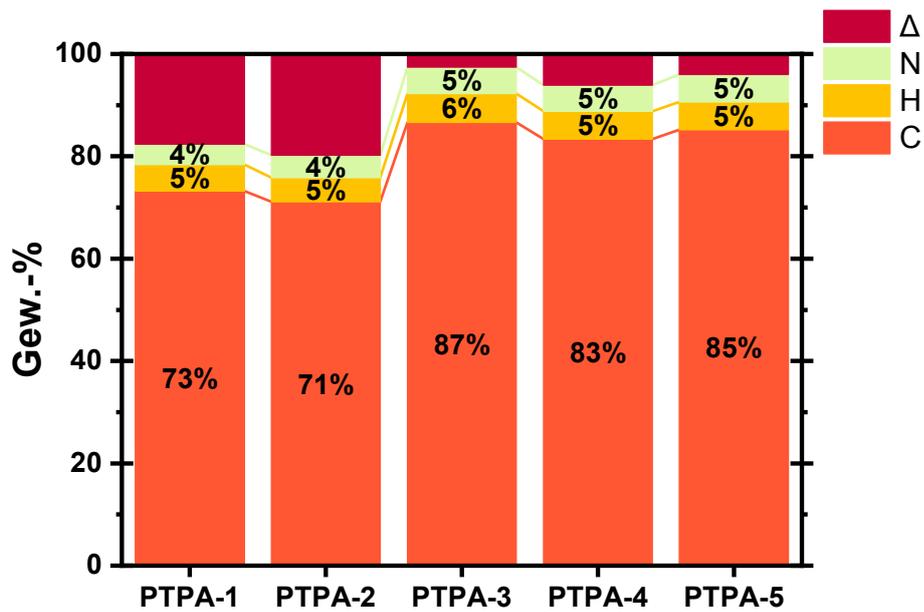


Abbildung 4.16.: CHN-Elementaranalyse: Poltriphenylamin mit unterschiedlichen Vernetzern synthetisiert. Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff, N=Stickstoff, Δ=Massenlücke zu 100 %.

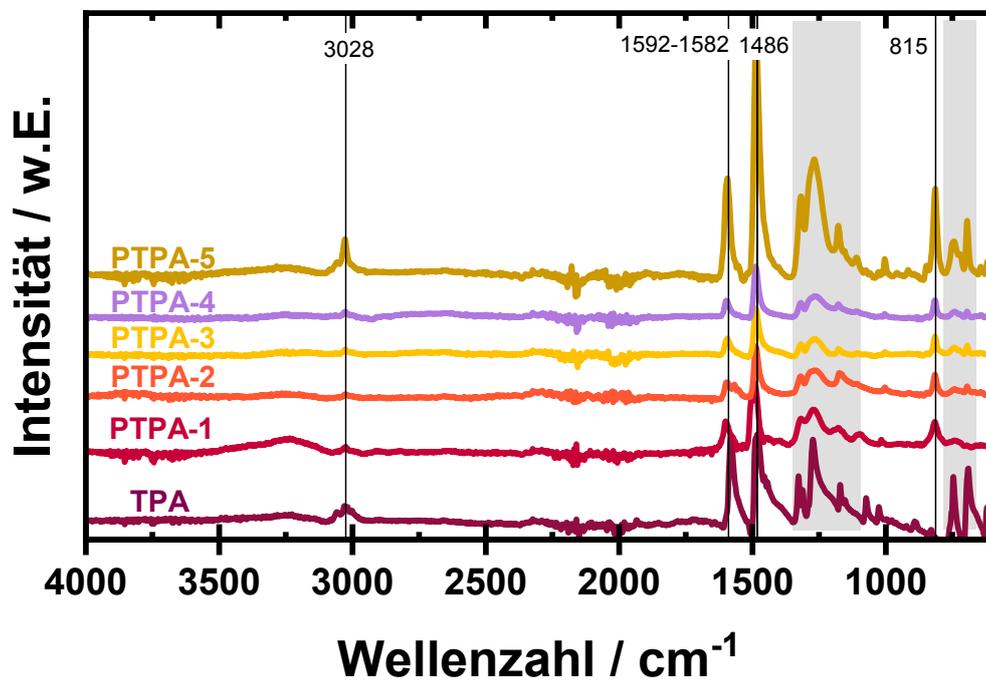


Abbildung 4.17.: ATR-IR: Poltriphenylamin mit unterschiedlichen Vernetzern synthetisiert.

Die Texturuntersuchungen mithilfe von Stickstoffphysisorptionsmessungen zeigen den unterschiedlichen Einfluss der Linker auf die Porenstruktur des entstandenen Polymers. Hier haben die Abgangsgruppen keinen zu vernachlässigenden Einfluss:

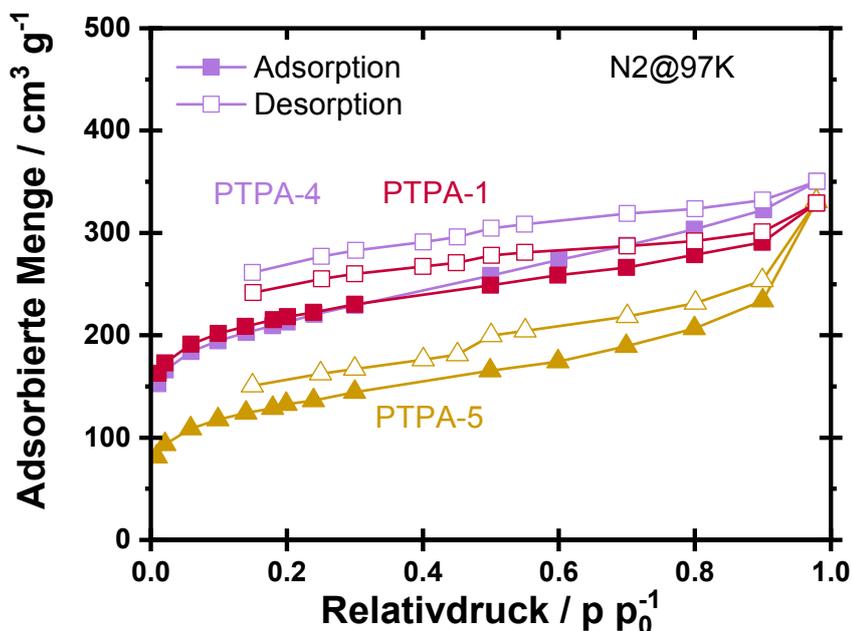


Abbildung 4.18.: N<sub>2</sub>-Sorption: Poltriphenylamin mit unterschiedlichen Vernetzern synthetisiert.

Die beiden Abbildungen 4.18 und 4.19 zeigen die Physisorptionsisothermen der PTPA. Alle Isothermen sind offen: Keine der Desorptionsisothermen schließt auf den Adsorptionskurven. Die Adsorptionsisotherme von PTPA-5 (Abb. 4.18) beginnt bei einem Mikroporenvolumen von circa  $80 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und ein Knie ist im Relativdruckbereich von 0.0 bis 0.12 angedeutet. Im Mesoporenbereich, der den Relativdruckbereich von 0.2 bis 0.8 umfasst, steigt von circa  $130 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  auf  $200 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Auf eine große Anzahl von Makroporen deutet die Aufnahme um circa  $130 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ab einem Relativdruck von 0.8 hin. Für eine tiefer gehende Untersuchung der Makroporen wäre eine andere Analytik notwendig - die Quecksilberporosimetrie. Diese eignet sich allerdings nicht bei sehr feinen Pulvern, wie sie bei den selbst synthetisierten Polymeradsorbentien ausschließlich vorliegen. Die Desorptionsisotherme von PTPA-5 deutet eine Hysterese an mit einer Stufe zwischen 0.4 und 0.6. Die Adsorptionsisotherme von PTPA-1 beginnt bei einem Mikroporenvolumen von circa  $160 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Die Aufnahme steigt im Mesoporenbereich von 0.2 bis 0.8 um circa  $70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Die Volumenaufnahme im Makroporenbereich steigt um ungefähr  $50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . In der Desorptionsisothermen von PTPA-1 ist eine kleine Stufe im Bereich von 0.4 bis 0.6 zu erkennen, diese deutet eine Hysterese an. Die Adsorptionsisotherme von PTPA-4 weist im niedrigen Relativdruckbereich ein Mikroporenvolumen von circa  $150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  auf und deutet ein Knie zwischen 0.0 und 0.2 an. Die Aufnahme im Bereich der Mesoporen ist höher als bei PTPA-1, sodass sich die Isothermen bei einem Relativdruck von circa 0.3 schneiden. Dabei steigt die Aufnahme von 0.2 bis 0.8 um circa  $90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Die Aufnahme ab 0.8 beträgt circa  $80 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und deutet die Füllung von Makroporen an. Die Desorptionsisotherme weist mit einer leichten Stufe zwischen 0.4 und 0.6 auf Hysterese hin.

Die Adsorptionsisotherme von PTPA-2 beginnt bei einem Mikroporenvolumen von circa  $130 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und deutet ein Knie im Bereich von 0.0 bis 0.1 an. Im Bereich von 0.2 bis 0.8 steigt die Volumenaufnahme von

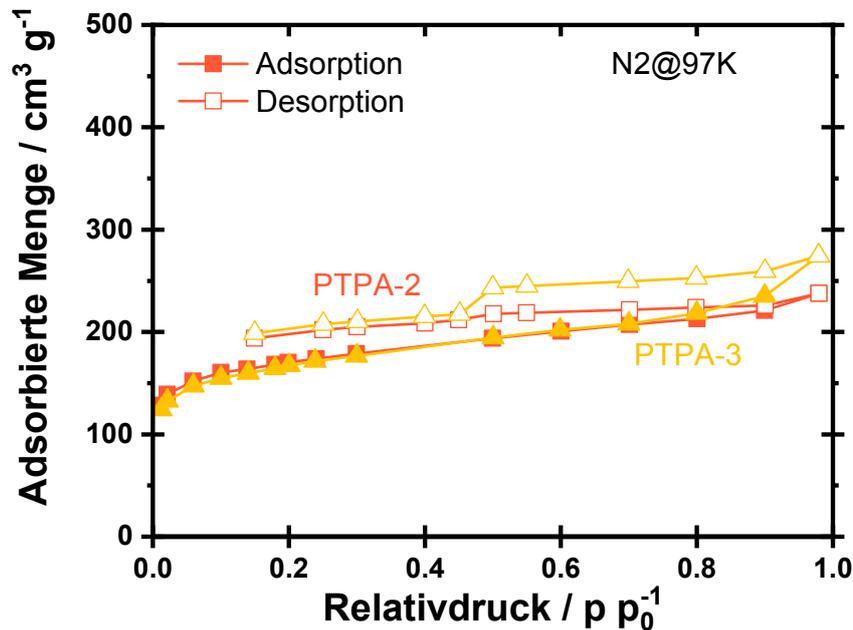
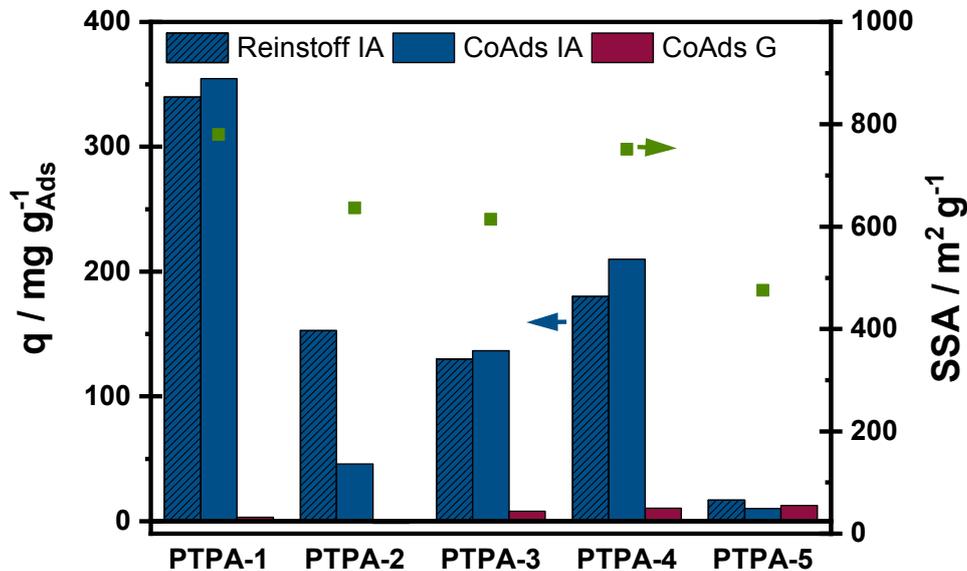


Abbildung 4.19.: N<sub>2</sub>-Sorption: Poltriphenylamin mit unterschiedlichen Vernetzern synthetisiert.

circa 170 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> auf 210 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> an, was auf Mesoporen hindeutet. Ab 0.8 nimmt die Aufnahme um circa 30 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> zu und deutet somit auf eine Füllung von Makroporen hin. Die Desorptionsisotherme zeigt eine kleine Stufe zwischen 0.4 und 0.6, was auf eine Hysterese hinweist. Es ist zu erwarten bei Betrachtung der Vernetzer (s. Schema 4.3), dass bei PTPA-2 und PTPA-3 dasselbe Polymer entsteht. Lediglich die Abgangsgruppen ändern sich: Bei PTPA-2 entstehen 3 Äquivalente Methanol, bei PTPA-3 werden 3 Äquivalente Isopropanol gebildet. Die Adsorptionsisotherme von PTPA-3 ähnelt in ihrem Verlauf der Adsorptionsisothermen von PTPA-2. Ab einem Relativdruck von circa 0.72 heben sich die Adsorptionsäste voneinander ab. PTPA-3 zeigt hier eine deutlich höhere Aufnahme mit einem Endpunkt bei knapp 300 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Die Desorptionsisotherme von PTPA-3 weist eine Hysterese auf mit einer ausgeprägten Stufe zwischen 0.4 und 0.6.

Im Hinblick auf die Wahl des Vernetzers ergeben PTPA-1 und PTPA-4 eine ähnlich verlaufende Isotherme. Sie haben beide Methanol als Abspaltungsprodukt, jedoch vernetzt DMM (PTPA-1) bifunktionell und TMOA (PTPA-4) trifunktionell. Bei PTPA-1 entstehen zwei Äquivalente Methanol und bei PTPA-4 sind es drei Äquivalente, was dementsprechend zu einem höher vernetzten Polymer führen sollte. Allerdings ist der sterische Anspruch hier nicht zu unterschätzen. Lediglich der Vernetzer TEOA mit Ethanol als Abspaltungsprodukt führt zu einem Polymer (PTPA-5), welches einen geringeren Mikroporenanteil als die anderen Polymere aufweist, aber im höheren Relativdruckbereich einen steileren Anstieg der Isotherme zeigt und sich somit insgesamt am deutlichsten von den anderen Isothermen abhebt. PTPA-5 hat denselben Linker wie PTPA-4, jedoch Ethanol als Abgangsgruppe, was zur Folge hat, dass weniger Mikroporen gebildet werden. Es könnte darauf geschlossen werden, dass Ethanol auf die Vernetzungsreaktion stärker inhibierend wirkt als Methanol.

Welchen Einfluss der Stickstoff im Polymer hat, soll im Folgenden in Adsorptionsversuchen untersucht werden. Zunächst wird das System Itakonsäure-Glukose getestet. Hierbei wird der Reinstoff Itakonsäure adsorbiert und vergleichend der Reinstoff Itakonsäure in der Co-Adsorption mit dem Substrat Glukose.



**Abbildung 4.20.:** PTPA mit unterschiedlichen Linkern synthetisiert. Reinstoffadsorption von Itakonsäure schraffiert (IA) und CoAdsorption von Itakonsäure (IA) mit Glukose (G).  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$   $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$   $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq,IA} = 1 \text{ h}$ .

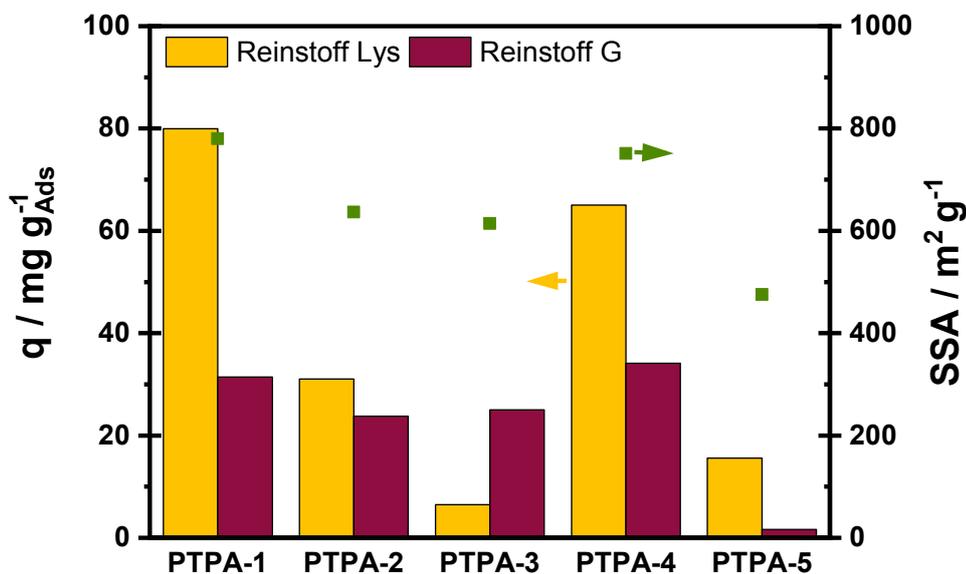
Das Ergebnis des Batch-Versuchs ist in Abbildung 4.20 zu erkennen. Die Reinstoff- und Co-Adsorption zeigen jeweils ähnliche Kapazitäten für Itakonsäure bis auf das Polymer PTPA-2 mit dem Vernetzer TMOF. Hier ist der Glukosewert allerdings geringfügig negativ, weshalb der Wert für Itakonsäure absolut höher sein wird. Die Adsorbentien zeigen hohe Selektivitäten für Itakonsäure in der Co-Adsorption. Der Vergleich mit reinem Benzol als Monomer und DMM vernetzt (s. Abb. 4.15) ergibt, dass die Adsorptionskapazität von Itakonsäure sich mit PTPA um mehr als das Doppelte steigern lässt.

Polytriphenylamine (PTPA) zeigen hohe Adsorptionsleistungen für das System Itakonsäure-Glukose. Es ist anzunehmen, beim Vergleich der Texturdaten, dass die Porosität eine entscheidende Rolle spielt, aber auch die Wahl der Vernetzer. Je nach Vernetzungsgrad können noch nicht reagierte Sauerstofffunktionalitäten im Polymer verblieben sein, aber auch  $\text{FeCl}_3$ -Verunreinigungen, die einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten zeigen. Dieser sollte aber nicht so groß sein, da kaum Glukose adsorbiert wird, was bei einer Oberfläche mit polaren Residuen begünstigt wäre.

Bei dem System Lysin-Glukose werden aus Stabilitätsgründen der Lösung (Maillard-Reaktion) ausschließlich Reinstoffuntersuchungen durchgeführt. Die Kapazität des Polymers hinsichtlich Lysin (s. Abb.4.21) ist deutlich geringer als die von Itakonsäure (s. Abb.4.20). Es wird mehr Glukose in der Reinstoffadsorption (s. Abb.4.21) aufgenommen als in der Co-Adsorption mit Itakonsäure, was die Affinität der Itakonsäure zum Adsorbens (s. Abb.4.20) belegt. Dennoch ist die Affinität zu Lysin höher als zu Glukose. Es wird bei allen betrachteten Polymeren mehr Lysin adsorbiert als Glukose bis auf das Polymer PTPA-3, welches mit dem TIPO Linker hergestellt worden ist.

Polytriphenylamine deuten auf keine besonders hohe Selektivität für Lysin hin. Der pKs Wert der voll protonierten basischen Aminosäure Lysin beträgt 10.28.[236] Somit hat das Polymer einen anderen Ladungszustand als bei der Adsorption von Itakonsäure. Mit dem freien Stickstoffpaar ist es ein Protonenakzeptor und zeigt bei der organischen Säure stärkere Wechselwirkungen als bei Lysin. Das Absinken des

pH-Wertes mit HCl in einem anderen Versuch, zur Nachahmung der Fermentationsmediums von pH=6-8, führte jedoch zu einer Co-Adsorption von Wasser, was in negativen Kapazitäten für Lysin resultierte und sich somit nicht positiv auf die Adsorptionskapazität auswirkt.

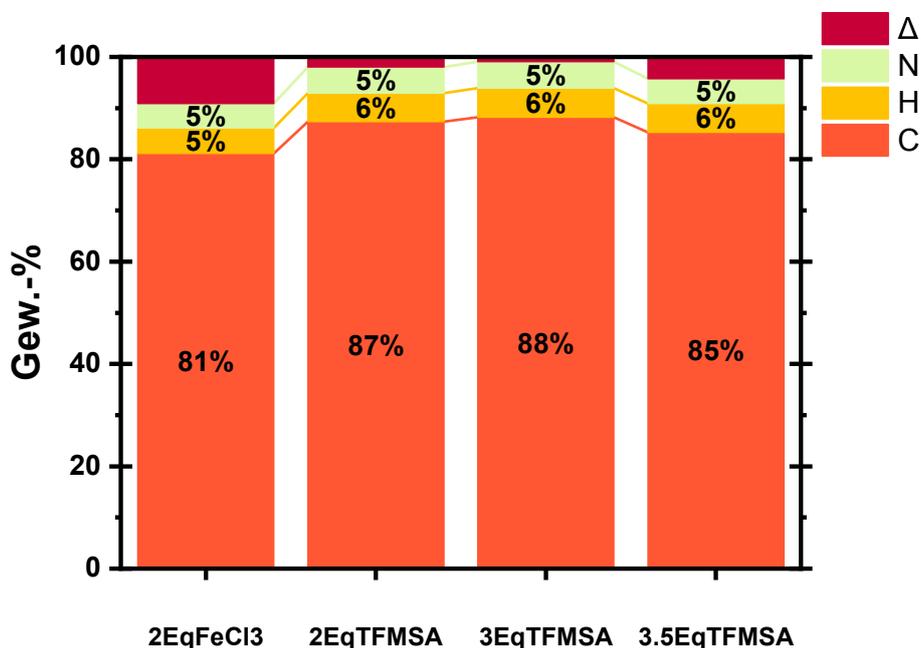


**Abbildung 4.21.:** PTPA mit unterschiedlichen Linkern synthetisiert. Reinstoffadsorption von Lysin (Lys) und Glukose (G).  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$   $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$   $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq,IA} = 24 \text{ h}$ .

Schute *et al.* haben in ihrer Arbeit die metallfreie HCP-Synthese etabliert.[158] In diesem Abschnitt wurde getestet, ob die Substitution von  $\text{FeCl}_3$  mit TFMSA auch bei den Polytriphenylaminen möglich ist und somit das Risiko der Funktionalisierungen durch den Katalysator  $\text{FeCl}_3$  vermieden werden kann. Die Variation mit 2, 3 und 3.5 Äquivalenten TFMSA wurde exemplarisch an PTPA-1 durchgeführt, da dieses Polymer die vielversprechendsten Adsorptionsergebnisse lieferte (s. Abb. 4.20 und 4.21). Zudem wurde der Einsatz von 3 Äquivalenten  $\text{FeCl}_3$ [213] auf 2 Äquivalenten  $\text{FeCl}_3$  reduziert. Die Analytikuntersuchungen zur Bewertung der Synthesen werden nun vergleichend gegenübergestellt.

Die Elementaranalyseergebnisse unterschiedlicher Synthesebedingungen, was die Wahl und das Verhältnis des Katalysators zum Monomer betrifft, sind in Abbildung 4.22 aufgetragen. Die Elementaranalyse zeigt, dass unterschiedliche Äquivalente TFMSA zur selben Zusammensetzung des Polymers führen. Die bisher bekannte  $\text{FeCl}_3$ -Synthese bringt die meisten Verunreinigungen (offene Massenbilanz am größten) hervor. Die metallfreie PTPA-Synthese wurde in dieser Arbeit erstmals durchgeführt und ist mit geringeren Katalysatormengen erfolgreich, weil mengenmäßig weniger Verunreinigungen durch  $\text{FeCl}_3$  eingebracht werden (s. Abb. 4.16).

Die ATR-IR Spektren aus Abbildung 4.23 lassen keine Unterschiede zwischen den Polymeren erkennen. Hierbei ist zu bedenken, dass ATR-IR keine Bulkanalytik ist, weshalb nur ein kleiner Anteil betrachtet wird, jedoch sollten statistische Effekte zu erkennen sein. Es können keine Unterschiede in den Banden zwischen den einzelnen Polymeren identifiziert werden, was dafür spricht, dass strukturelle Effekte durch metallfreie Polymeranalyse vorerst ausgeschlossen werden können.



**Abbildung 4.22.:** CHN-Elementaranalyse: Poltriphenylamin mit DMM vernetzt unter der Verwendung unterschiedlicher Katalysatorbedingungen. Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff, N=Stickstoff, Δ=Massenlücke zu 100 %.

Es wurden keine messbaren Oberflächen von den Polymeren ermittelt. Daraus folgernd sind keine porösen Polymere mit TFMSA über die Friedel-Crafts-Alkylierung entstanden. Die Reduzierung der  $\text{FeCl}_3$ -Äquivalente von 3 auf 2 führt ebenfalls zu einem unpoörsen Material. Ein Blick auf Wasserdampfsorptionsisothermen der beiden Polymere, die mit jeweils zwei Äquivalenten  $\text{FeCl}_3$  (PTPA-1-2Eq $\text{FeCl}_3$ ) und TFMSA (PTPA-1-2EqTFMSA) hergestellt worden sind, gibt Aufschluss über die Hydrophobizität der betrachteten Materialien. In Abbildung 4.24 ist zu erkennen, dass die, aufgrund der fehlenden Oberfläche, ohnehin geringe Wasseraufnahme bei dem Polymer (PTPA-1-2EqTFMSA), welches aus der TFMSA-Synthese hervorgeht, dennoch deutlich niedriger ist, als bei dem Polymer (PTPA-1-2Eq $\text{FeCl}_3$ ) der  $\text{FeCl}_3$ -Synthese. Vermutlich führen zudem  $\text{FeCl}_3$ -Rückstände auf dem Feststoff zu mehr Wasseradsorption (vgl. [158]).

Es kann anhand der Ergebnisse gefolgert werden, dass keines der alternativ synthetisierten Polymere eine beachtenswerte Kapazität in der Reinstoffadsorption von Itakonsäure zeigt. Lediglich das Polymer (PTPA-1-2Eq $\text{FeCl}_3$ ), welches mit 2 Äquivalenten  $\text{FeCl}_3$  hergestellt worden ist, zeigt im Co-Adsorptionsexperiment mit jeweils  $30 \text{ g L}^{-1}$  Itakonsäure und Glukose eine Kapazität von  $121 \text{ mg g}^{-1}$  für Itakonsäure (s. Abb. A.1), was fast ein Drittel der Kapazität des Polymers mit 3 Äquivalenten  $\text{FeCl}_3$  (Abb. 4.20) entspricht. Weniger Katalysator führt zu einer geringeren Netzwerkverknüpfung, was in einer nicht messbaren Oberfläche endet und einen erheblichen Anteil auf die Adsorbensleistungsfähigkeit hat.

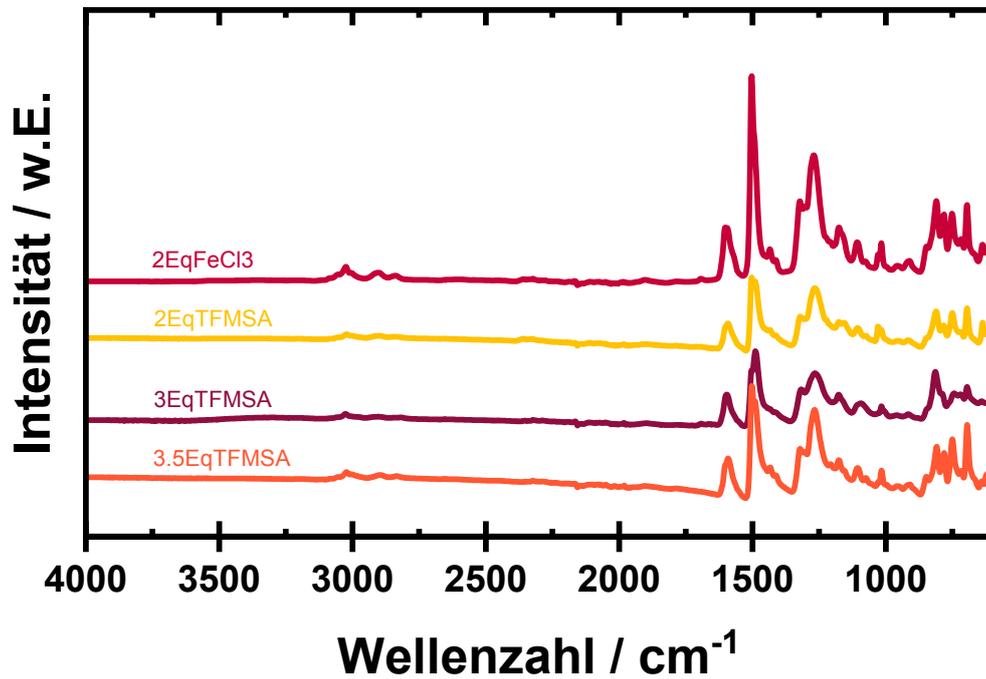


Abbildung 4.23.: ATR-IR: Poltriphenylamin mit DMM vernetzt unter der Verwendung unterschiedlicher Katalysatorbedingungen.

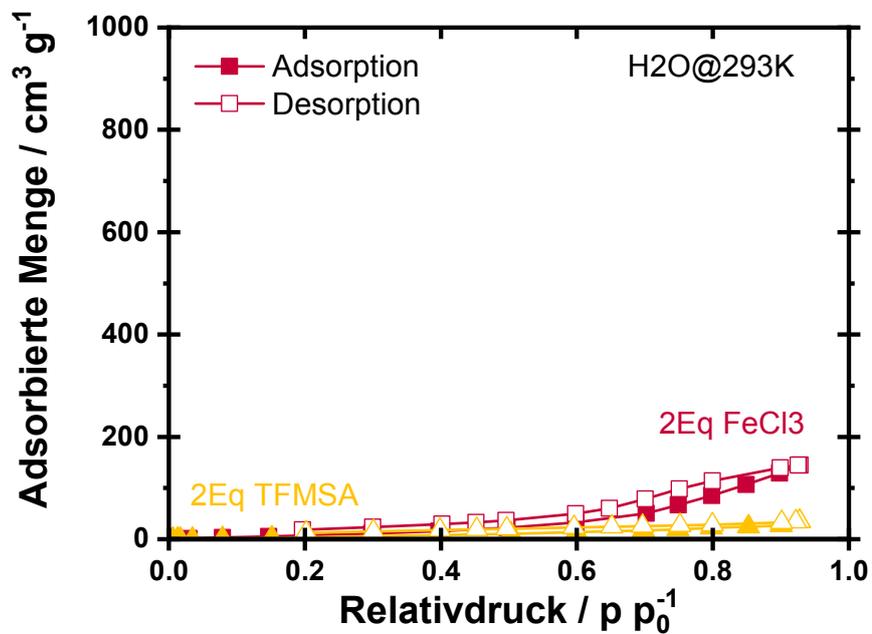
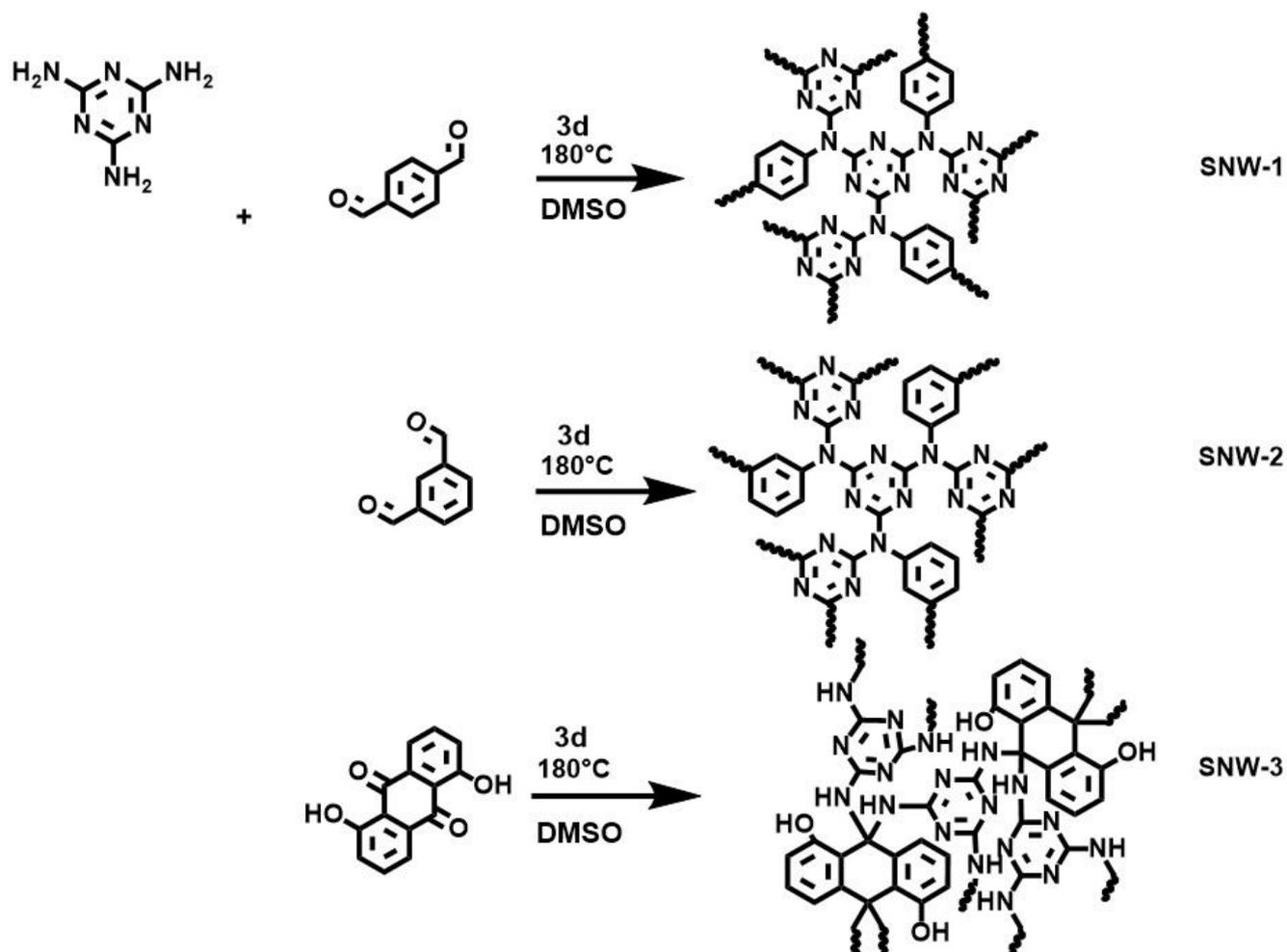


Abbildung 4.24.: H<sub>2</sub>O-Dampfsorption: 2 Äq. FeCl<sub>3</sub> (rot) verglichen mit 2 Äq. TFMSA (gelb).

### Schiff-Base-Netzwerke (SNWs)

In diesem Abschnitt werden stickstoffreiche Polymere nach dem Schema 4.4 mittels einfacher Schiff-Base Chemie synthetisiert und charakterisiert.[214,215] Der Vorteil, den diese Syntheseroute mit sich bringt, ist der Verzicht auf den Einsatz eines Katalysators.

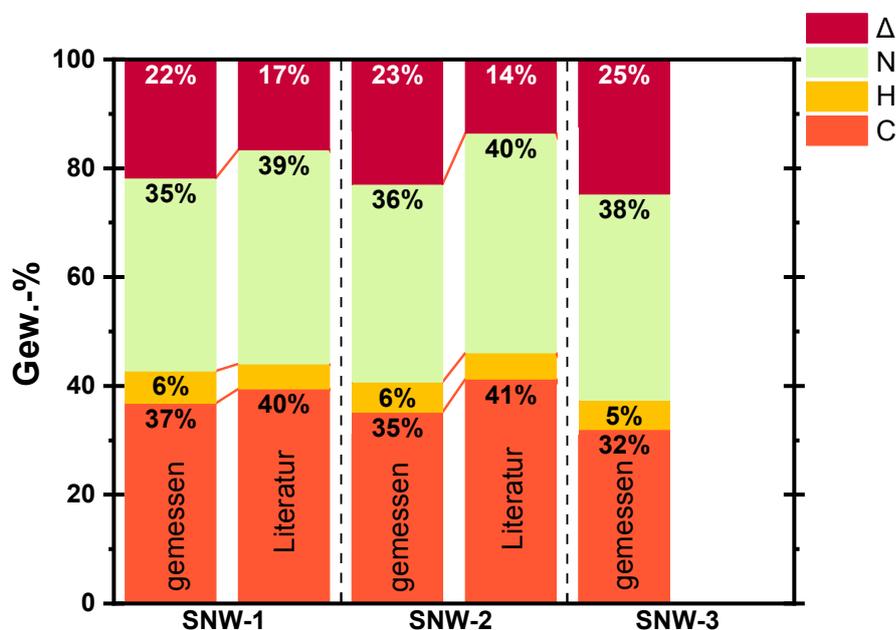


**Schema 4.4.:** Schematische Darstellung des Schiff-Base Netzwerks aufbauend aus Melamin und einem Carbonylaromaten.

Das Ergebnis der Elementaranalyse der erhaltenen Netzwerke aus den Reaktionen von Schema 4.4 ist in Abbildung 4.25 gezeigt. Die ermittelten Elementarzusammensetzungen weichen geringfügig (< 5%) von den publizierten Werten von Schwab *et al.* ab.[214] Für SNW-3 aus Anthrachinon ist kein Literaturwert bekannt, dennoch ähnelt dieser SNW-1 und SNW-2. Aufgrund des vorhandenen Sauerstoffs aus der Hydroxygruppe des Anthrachinons ist die erwartete Differenz aus der CHN-Analytik zu 100% größer.

Die Abweichung zu den publizierten Werten von Schwab *et al.* könnte auf geringere Vernetzungsgrade hindeuten. Der Anteil von nicht reagierten Sauerstoffgruppen kann nur aus der offenen Differenz abgeschätzt werden. Es handelt sich bei der Schiff-Base Reaktion um eine Kondensationsreaktion, weshalb erhöhte Wasserstoff- und Sauerstoffmengen auf nicht umgesetzte Endgruppen hindeuten. Zudem können auch leichte Verunreinigungen die Zusammensetzung verändern. Beim Normieren der Werte von SNW-1 kommt für das eigens synthetisierte Polymer ein Kohlenstoffanteil von 47% heraus, welcher auch dem normierten Wert in der Literatur entspricht. Der Wasserstoffanteil ist um 2% erhöht und der Stickstoffanteil um 2% niedriger als in der Literatur. Somit ist bei dem Monomer Terephthalaldehyd von einer guten

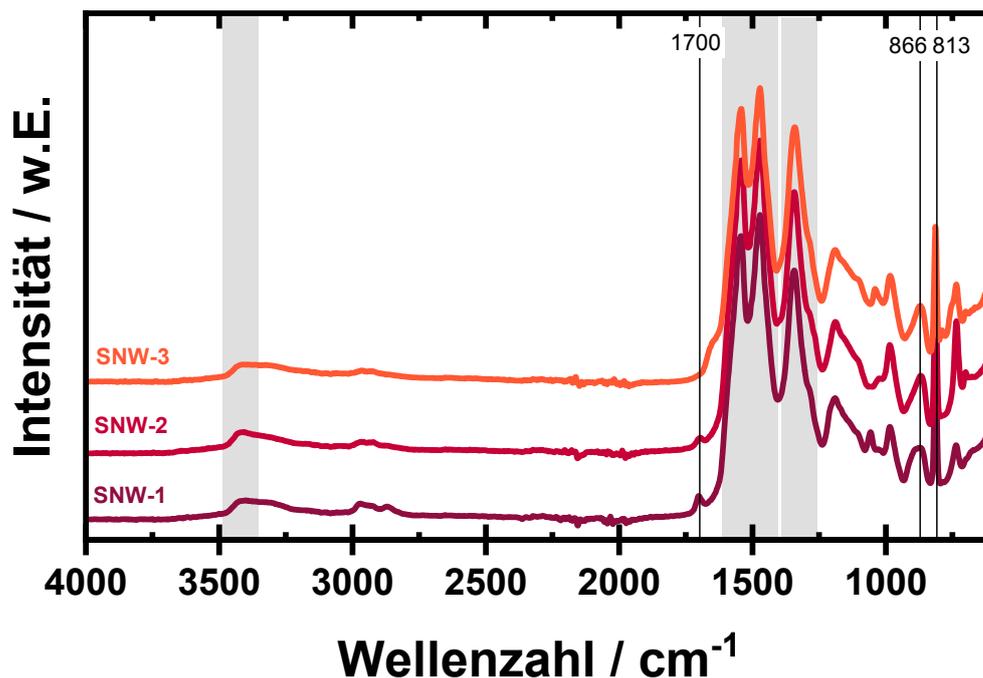
Reproduzierbarkeit der Literaturwerte bei der Feststoffsynthese zu sprechen. Bei Isoterephthalaldehyd liegen die Abweichungen nach der Normierung für alle drei Elemente im 2 %-Bereich. Anthrachinon besitzt den größten sterischen Anspruch und hat daher vermutlich den niedrigsten Umsatzgrad.



**Abbildung 4.25.:** CHN-Elementaranalyse: Schiff-Base Netzwerke aus Therephthalaldehyd (SNW-1), aus Isotherephthalaldehyd (SNW-2) und aus Anthrachinon (SNW-3). Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff, N=Stickstoff, Δ=Massenlücke zu 100 %.

Die ATR-IR Spektren geben Information zur strukturellen Zusammensetzung der entstandenen Polymere. Gemeinsamkeiten und Unterschiede lassen sich hier herausarbeiten (Abb. 4.26). Aus Abbildung 4.26 lassen sich folgende markanten Banden extrahieren: Der Schwingungsbereich  $3500-3300\text{ cm}^{-1}$  kann als N-H-Valenzschwingungen der Amine interpretiert werden.  $1600-1450\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für C=C-Valenzschwingungen (Ringschwingungen) der Aromaten und  $1340-1270\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die C-N-Valenzschwingungen aromatischer Amine, hier Melamin hin. Der Bereich  $900-800\text{ cm}^{-1}$  zeigt die 1.3-Disubstitution des Aromaten (isoliertes H) und zwischen  $840\text{ bis }790\text{ cm}^{-1}$  tritt die C-H Deformationschwingung auf.

Die auftretenden Banden zeigen, dass das Polymer aus substituierten Benzolen, aus den Dialdehydderivaten besteht und Melamin auch eingebaut wurde. Beides sind deutliche Hinweise für ein erfolgreich synthetisiertes Polymer via Schiff-Base Reaktion. Hinweise auf nicht reagierte Aldehyde ( $1715-1695\text{ cm}^{-1}$ ) oder Ketone im Bereich  $1700-1680\text{ cm}^{-1}$  (SNW-3) liegen bei SNW-1 und SNW-2 vor.



**Abbildung 4.26.:** ATR-IR Spektren der Schiff-Base Netzwerke: SNW-1 aus Terephthalaldehyd, SNW-2 aus Isotherephthalaldehyd und SNW-3 aus Anthrachinon.

Stickstoffphysisorption soll eine Aufklärung darüber liefern, ob poröse Polymere via Schiff-Base Reaktion entstehen (Abbildung 4.27). Die maximalen Aufnahmen korrelieren mit der spezifischen Oberfläche: SNW-1 > SNW-2 > SNW-3. Diese liegen zwischen  $788$  und  $682 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Der Mikroporenanteil liegt in ähnlichen Bereichen und es treten keine Hysteresen auf. Im Relativdruckbereich von ca. 0.2 schließen Adsorptions- und Desorptionsast.

Die Schiffbasereaktion bringt strukturell und texturell sehr ähnlich Polymere hervor bei der Verwendung von Terephthalaldehyd, Isoterephthalaldehyd oder Anthrachinon. Strukturelle und damit verbundene sterische Unterschiede haben einen geringen Einfluss auf die Porosität, aber vermutlich den Umsatzgrad, wie es die Elementaranalyse (Abb. 4.25) und ATR-IR Spektren (Abb. 4.26) zeigen.

Die Nutzung der Wasserdampfsorption zeigt die unterschiedlichen Polymere in ihrer Hydrophobizität im Vergleich: HCP, PTPA und SNW (Abb. 4.28). Das mit TFMSA synthetisierte HCP nimmt  $\text{H}_2\text{O}$  erst bei einem Relativdruck  $>0.8$  auf, im Gegensatz zu PTPA-1 ( $p_{\text{rel}} > 0.2$ ) und SNW-1 ( $p_{\text{rel}} < 0.2$ ).

Die Hydrophobizität korreliert mit der Menge an Stickstoff im Polymer, wie zu erwarten: Je mehr Stickstoff im Polymer eingebaut ist, umso geringer ist die Hydrophobizität.

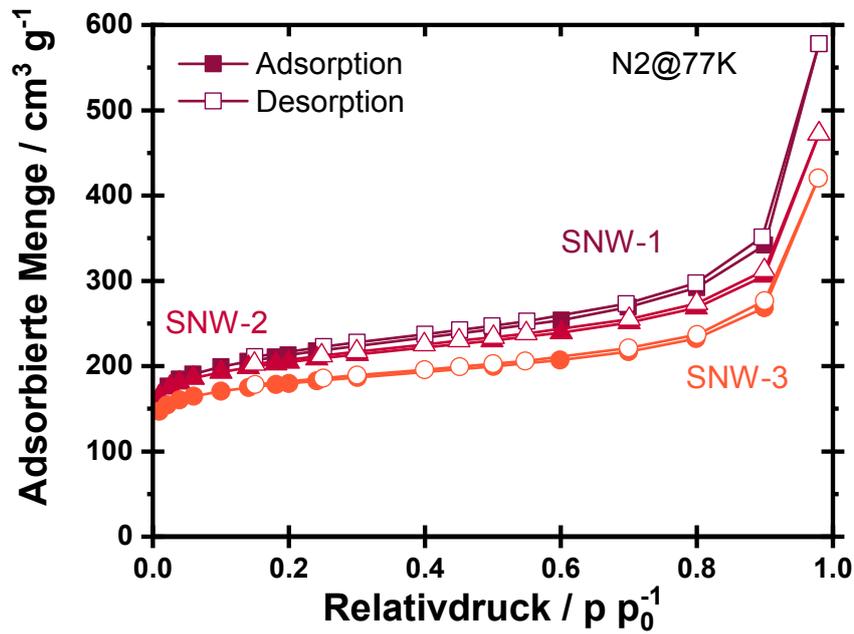


Abbildung 4.27.: N<sub>2</sub>-Sorption: Schiff-Base Netzwerke SNW-1 aus Therephthalaldehyd, SNW-2 aus Isotherephthalaldehyd und SNW-3 aus Anthrachinon.

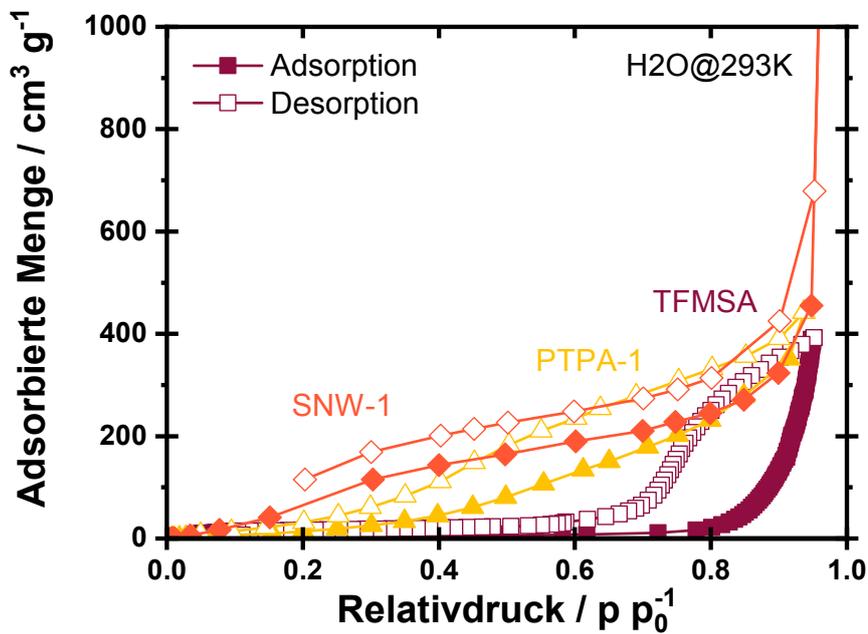
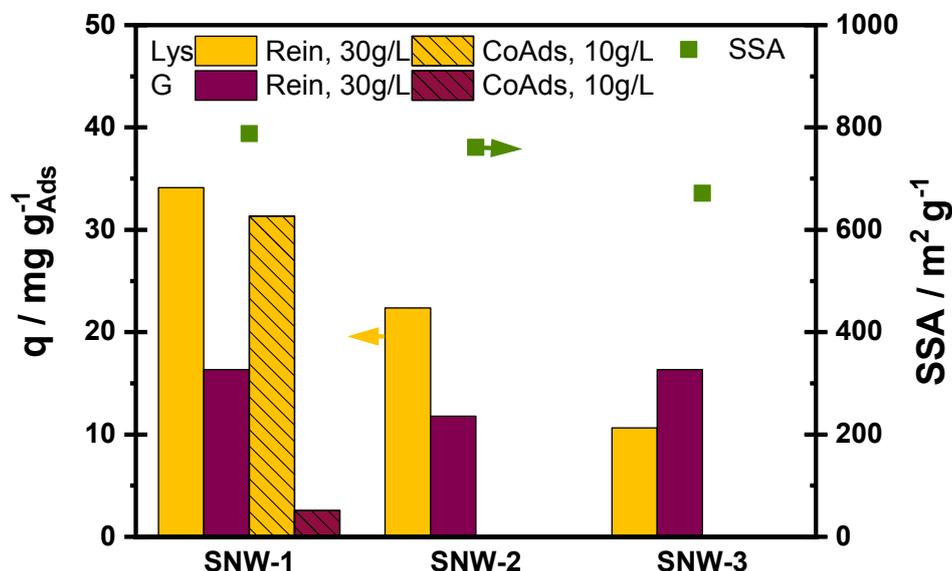


Abbildung 4.28.: H<sub>2</sub>O-Dampfsorption: HCP-BCMBP, PTPA-1 und SNW-1 im Vergleich. Der letzte Datenpunkt wurde bei SNW-1 aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

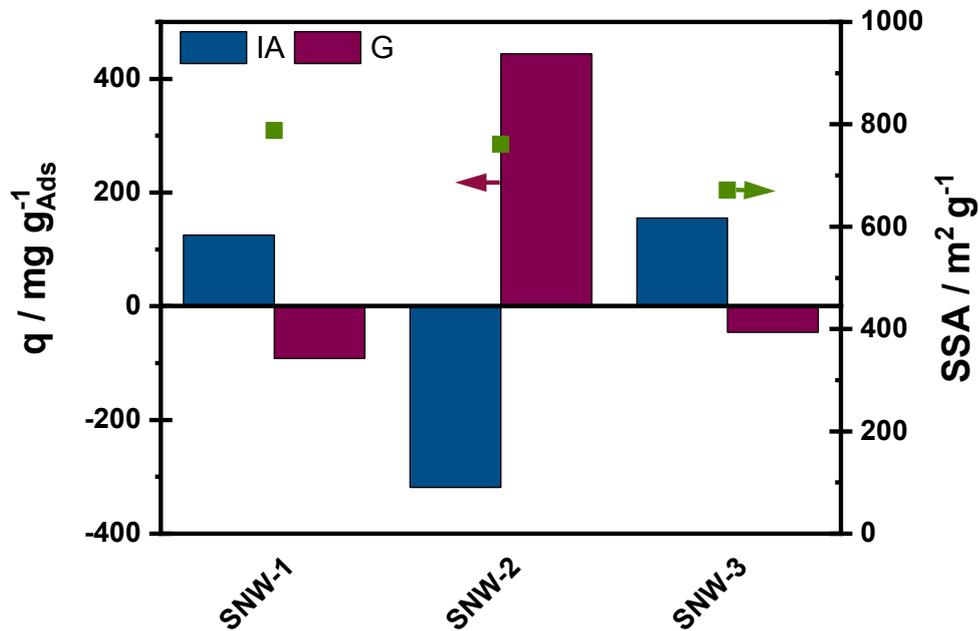
Welches Potential die Schiff-Base Netzwerke als Adsorbens in der Flüssigphasenadsorption mit sich bringen wurde untersucht (Abb. 4.29).



**Abbildung 4.29.:** SNWs. Reinstoffadsorption von Lysin (Lys)  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$  bei pH-Wert 10 und Glukose (G)  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 24 \text{ h}$ . Vergleichend für SNW-1 Co-Adsorption von Lysin (Lys)  $\beta_{Lys} = 10 \text{ g L}^{-1}$  bei pH-Wert 10 und Glukose (G)  $\beta_G = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 3 \text{ h}$ .

SNW-1 zeigt in der Reinstoffadsorption die höchste Aufnahme an Lysin, aber auch Glukose wird adsorbiert. SNW-3 zeigt eine höhere Affinität zu Glukose als zu Lysin. Es deutet sich ein Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Kapazität an für Lysin. An SNW-1 wurde eine Co-Adsorption vermessen, welche bei niedriger Adsorptivkonzentration (jew.  $10 \text{ g L}^{-1}$ ) eine Aufnahme im selben Bereich der Reinstoffadsorption für Lysin zeigt, aber deutlich weniger Aufnahme an Glukose. Somit ist die Selektivität in der Konkurrenz deutlich zum Lysin hin verschoben.

Schiff-Base Netzwerke scheinen nicht die idealen Adsorbentien für das System Lysin-Glukose zu sein, da die Gesamtaufnahmen recht niedrig im Vergleich zu den etablierten Ionentauschern (Abb. 4.2) liegen. Die Co-Adsorption zeigt aber vielversprechende Hinweise, dass es eine Selektivität zum Produkt Lysin gibt. Bei der Betrachtung des Adsorptionsverhaltens des binären Stoffsystems Itakonsäure-Glukose fällt auf, dass die vorherigen Trends von Lysin-Glukose nicht zutreffen.



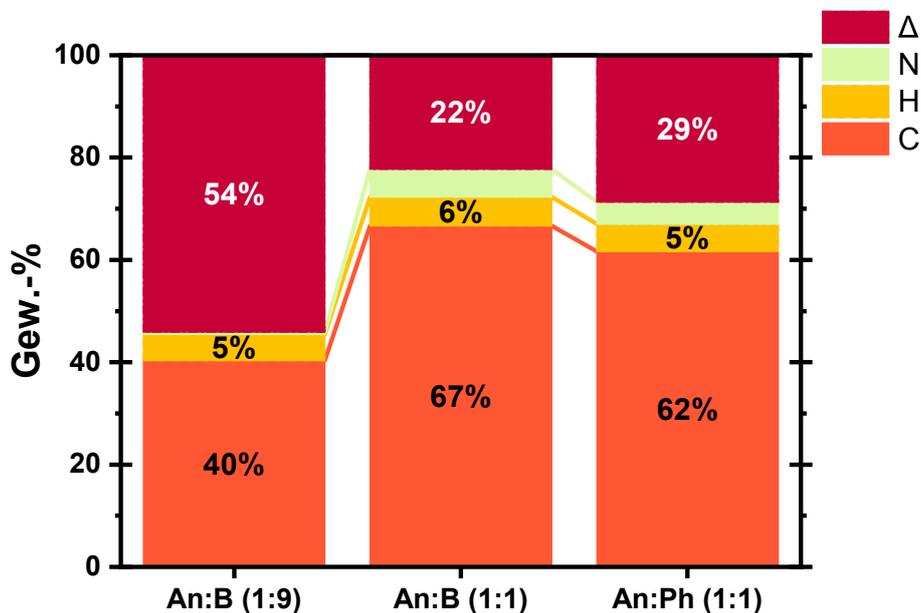
**Abbildung 4.30.:** SNWs. Co-Adsorption von Itakonsäure (IA)  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$  bei pH-Wert 2 und Glukose (G)  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 1 \text{ h}$ .

SNW-1 und SNW-3 zeigen ein ähnliches Adsorptionsverhalten im binären System Itakonsäure-Glukose. SNW-2 hingegen reißt aus (Abb. 4.30): Das Adsorbens zeigt eine hohe Glukoseaufnahme, Itakonsäure hingegen landet deutlich im negativen Bereich. Es zeigt sich keine Korrelation zwischen Itakonsäurekapazität und spezifischer Oberfläche.

Die hohen negativen Werte für Glukose bei SNW-1 und SNW-3 sowie der Glukose bei SNW-2 stellen die Aussagekraft dieser Ergebnisse infrage. Es liegt eine deutliche Aufkonzentration der Itakonsäure vor. Demnach adsorbiert viel Wasser in Konkurrenz, was durch eine hohe Ladungsverschiebung verursacht sein muss. Freie Aminogruppen des SNW liegen bei dem natürlich eingestellten pH-Wert von 2 positiv geladen vor.

### 4.2.3. N-Heteroatomfunktionalisierte Heteropolymere

#### Amin-funktionalisierte HCPs

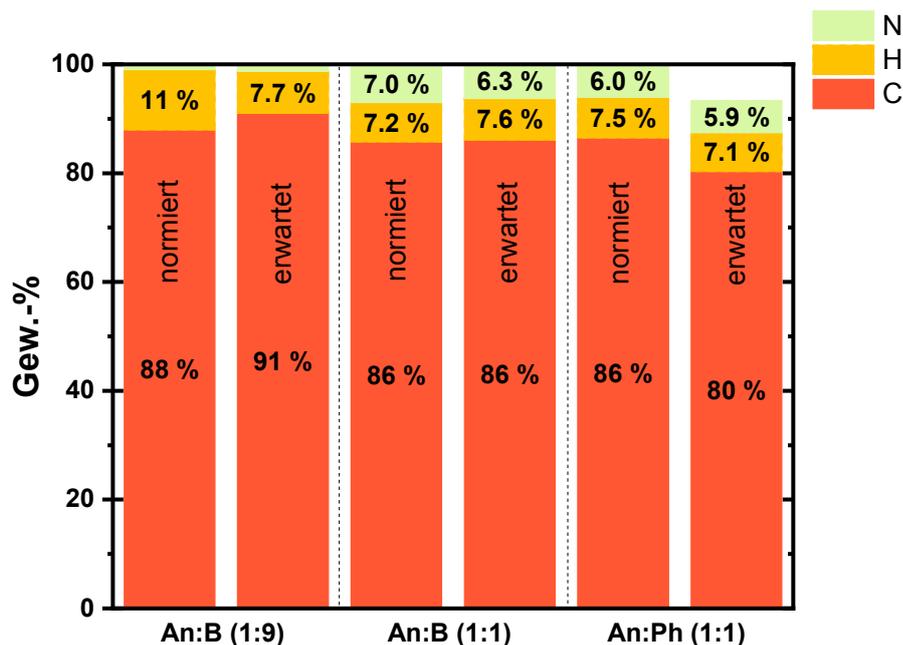


**Abbildung 4.31.:** CHN-Elementaranalyse: N-HCPs aus Copolymeren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen synthetisiert: Anilin (An), Benzol (B), Phenol (Ph), als Vernetzer dient Dimethoxymethan (DMM). Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff, N=Stickstoff, Δ=Massenlücke zu 100 %.

Neben dem Vernetzen von Homopolymeren besteht auch die Möglichkeit Copolymere zu synthetisieren. Hierbei findet der Einbau des stickstoffhaltigen Monomers statistisch statt und kann über das Verhältnis einzelner Monomere zueinander geregelt werden. In diesem Abschnitt wurden Anilin Benzol Copolymere im Verhältnis eins zu neun (HCP-AnB1:9) und eins zu eins (HCP-AnB1:1) sowie ein Copolymer im Verhältnis eins zu eins aus Anilin und Phenol (HCP-AnPh1:1) hergestellt.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Abbildung 4.31 dargestellt. Mit steigendem Anilinanteil nimmt der Stickstoffgehalt zu. Bei Anilin und Phenol (HCP-AnPh1:1) gleichen die Zusammensetzungen mit dem des Benzol-Copolymers (HCP-AnB1:1) bei gleichem Verhältnis. Die größere Differenz  $\Delta$  kann auf die phenolische Hydroxygruppe zurückgeführt werden. Auffallend ist die große offene Massenbilanz bei dem Copolymer (HCP-AnB1:9) Anilin Benzol eins zu neun. Hier wäre zu erwarten, dass der Kohlenstoffanteil weitaus höher ist als bei den anderen beiden Copolymeren (HCP-AnB1:1 und HCP-AnPh1:1).

Für eine bessere Einschätzung der Zusammensetzung und einen Vergleich der erwarteten Zusammensetzung wurden die Differenzen herausgenommen und die Werte normiert (Abb. 4.32). Es ist aus Abbildung 4.32 zu entnehmen, dass normierte und erwartete Werte weitgehend übereinstimmen. Bei dem Copolymer (HCP-AnB1:9) Anilin Benzol eins zu neun ist der Kohlenstoffgehalt geringer und der Wasserstoffgehalt höher, was auf nicht reagierte Endgruppen hindeuten könnte. Bei dem Copolymer Anilin Phenol (HCP-AnPh1:1) ist der Kohlenstoffgehalt um 6 Prozent höher, was darauf hindeuten könnte, dass die funktionellen Gruppen reagiert haben.



**Abbildung 4.32.:** CHN-Elementaranalyse: N-HCPs - Vergleich zwischen normierter Zusammensetzung und der theoretisch erwarteten Zusammensetzung. Theoretische Zusammensetzung unter der Annahme, dass jeder Aromat dreifach substituiert vorliegt und der Einbau paritätisch erfolgt. Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff, N=Stickstoff.

Die Untersuchung der ATR-IR Spektren gibt Aufschluss darüber, ob die funktionellen Gruppen noch intakt sind (Abb. 4.33). Anilin Phenol (HCP-AnPh1:1) und Anilin Benzol (HCP-AnB1:1) zeigen weitgehend identische Spektren. Das resultierende Polymer aus Anilin und Benzol im Verhältnis eins zu neun (HCP-AnB1:9) weist im Bereich  $3500-3350\text{ cm}^{-1}$  eine charakteristische Bande auf. Im niedrigen Wellenzahlbereich zeigen alle drei Spektren hohe Übereinstimmungen. Der Bereich  $3500-3350\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für primäre Amine. Sie zeigen zwei Banden in diesem Bereich, die unsymmetrische und symmetrische Valenzschwingung.  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  sind ungesättigte C-C-Valenzschwingungen. Bei  $800\text{ cm}^{-1}$  stellt die Bande eine C-H-Deformationsschwingung dar und gibt die 1,4-Substitution der Benzole an.  $760\text{ cm}^{-1}$  könnten  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen darstellen, aus den Methylenbrücken stammend. Es ist zu erkennen, dass sich die verschiedenen Polymere gebildet haben.

Stickstoffphysisorptionsmessungen sollen Informationen darüber liefern, ob poröse Copolymere entstanden sind (s. Abb. 4.34). Die Isotherme mit hohem Benzolanteil eins zu neun (HCP-AnB1:9) zeigt als einziger Feststoff eine messbare Oberfläche durch Porosität. Anilin und Phenol (HCP-AnPh1:1) werden als Monomer nicht im selben Verhältnis eingebaut, wie sie eingesetzt worden sind. Dies ist auf die reaktiven funktionellen Gruppen zurückzuführen. Die funktionelle Aminogruppe und Hydroxygruppe weisen einen negativen induktiven Effekt auf, sind aber mesomeriestabilisierend. Sie sind selbst reaktiver als der Aromat und lassen einen nicht porösen Feststoff entstehen. Dies lässt vermuten, dass die entstandenen Polymere nur eine geringe Kapazität aufweisen und soll im Folgenden untersucht werden.

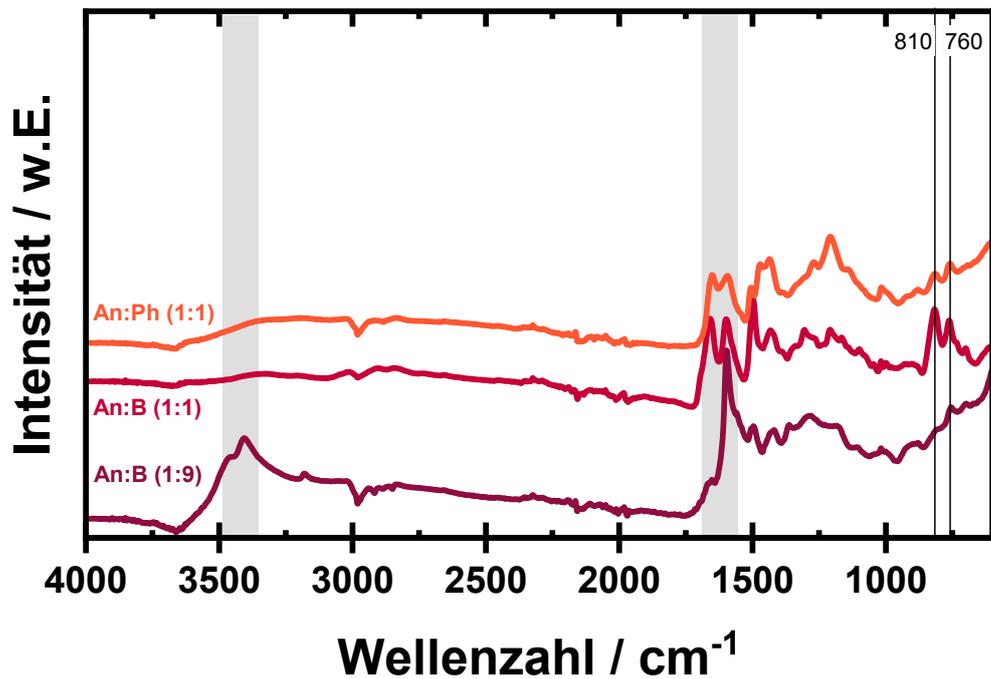


Abbildung 4.33.: ATR-IR: N-HCPs aus Copolymeren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen synthetisiert: Anilin (An), Benzol (B), Phenol (Ph), als Vernetzer dient Dimethoxymethan (DMM).

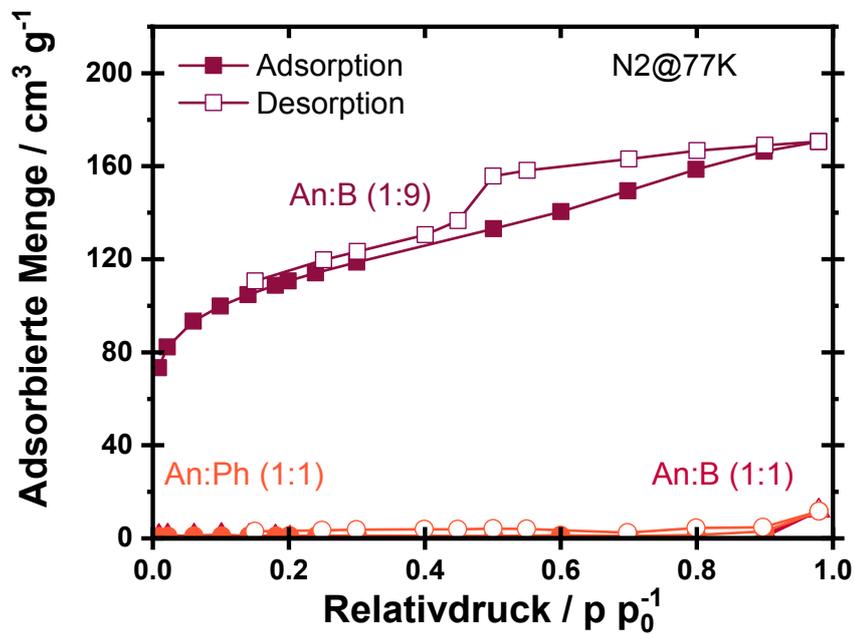
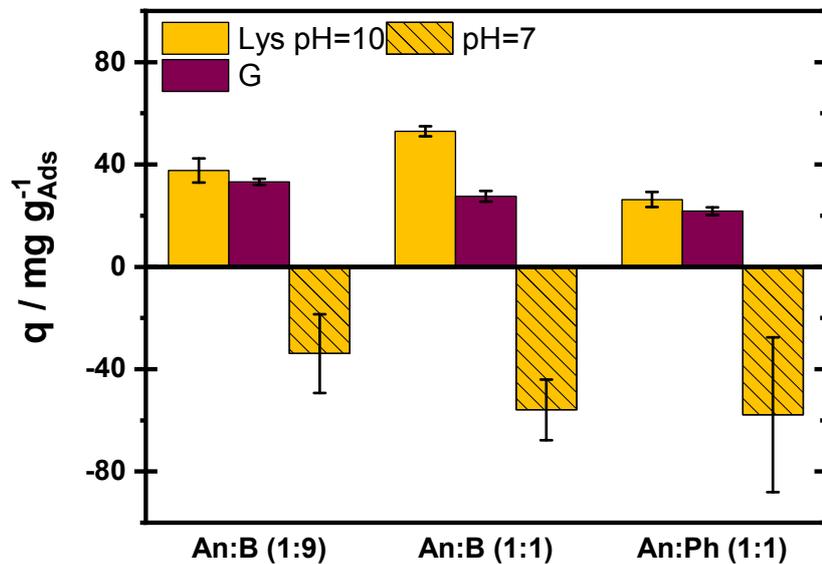


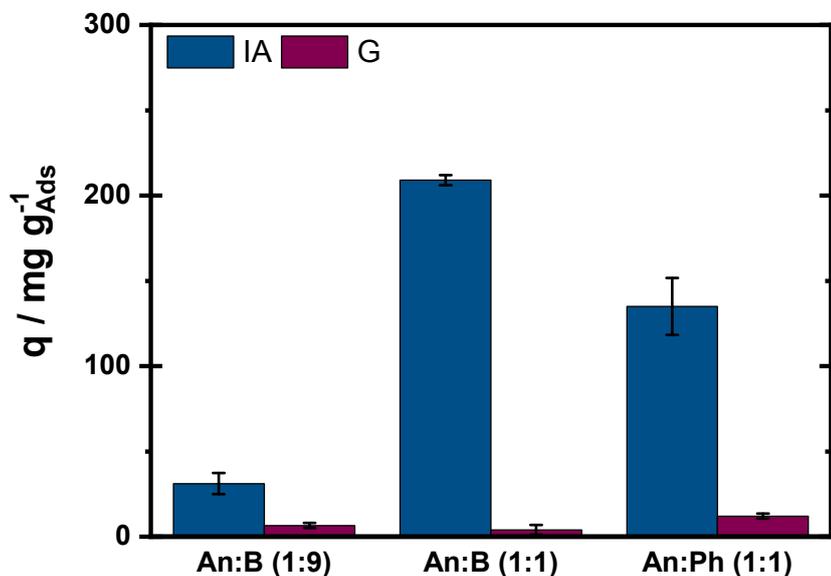
Abbildung 4.34.: N<sub>2</sub>-Sorption: N-HCPs aus Copolymeren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen synthetisiert: Anilin (An), Benzol (B), Phenol (Ph), als Vernetzer dient Dimethoxymethan (DMM).



**Abbildung 4.35.:** N-HCPs. Reinstoffadsorption von Lysin (Lys)  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$  bei pH-Wert 10 und 7 und Glukose (G)  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 24 \text{ h}$ .

Bei der Flüssigphasenadsorption Lysin-Glukose (Abb.4.35) befinden sich die Kapazitäten alle in einer ähnlichen Größenordnung bei pH=10. Das Polymer aus Anilin Benzol eins zu eins (HCP-AnB1:1) zeigt die höchste Lysinaufnahme mit knapp  $60 \text{ g L}^{-1}$ . Der Reinstoff Glukose wird ebenfalls adsorbiert. Durch das Ansäuern der Lösung zur Absenkung des pH-Wertes auf 7 (Fermentationsbedingung) mit konzentrierter Salzsäure nimmt die Konzentration solvatisierter Ionen in der Lösung zu. Das führt zu negativen Aufnahmen mit schlechter Reproduzierbarkeit und liefert somit kein repräsentatives Ergebnis. Das resultierende Polymer aus Anilin Benzol eins zu neun (HCP-AnB1:9) zeigt, trotz verhältnismäßig hoher Oberfläche, Aufnahmen in gleicher Größenordnung, was für einen kleineren Anteil an Aminogruppen spricht (s. Abb. 4.31) als erwartet. Die unporösen Adsorbentien mit vergleichsweise hoher Funktionalität nehmen mehr Lysin auf (Ionentauschercharakter). Negative Aufnahmen bei Herabsetzen des pH-Werts zeigt, dass Wasser konkurrierend adsorbiert wird und keine absolute Aussage über die tatsächliche Lysinaufnahme getroffen werden kann.

Bei dem Trennsystem Itakonsäure-Glukose werden Aufnahmen in anderen Größenordnungen (bis zu 3.5-fach höher für das Polymer (HCP-AnB1:1) aus Anilin und Benzol mit den Anteilen 1:1) beobachtet (s. Abb. 4.36). Das Polymer (HCP-AnB1:9) aus Anilin und Benzol mit dem Verhältnis 1:9 zeigt nicht, wie zu erwarten, die höchste Aufnahme an Itakonsäure. Eigentlich kann davon ausgegangen werden, dass unpolare Benzolaromaten das Netzwerk dominieren und den hydrophoben Charakter verstärken. Stattdessen zeigt dieses Polymer die geringste Kapazität und Selektivität für Itakonsäure. Auch scheint die Phenolgruppe einen positiven Effekt auf die Adsorption von Itakonsäure zu haben mit einer besseren Selektivität als das unpolare Adsorbens. Die funktionellen Gruppen zeigen einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Adsorbens. Es sollte im nächsten Schritt die Rezyklierbarkeit und damit die Art der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens untersucht werden. Es wird in der Co-Adsorption nur wenig Glukose adsorbiert, weit weniger als in der Reinstoffadsorption (s. Abb. 4.35).



**Abbildung 4.36.:** N-HCPs. Co-Adsorption von Itakonsäure (IA)  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$  und Glukose (G)  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 1 \text{ h}$ .

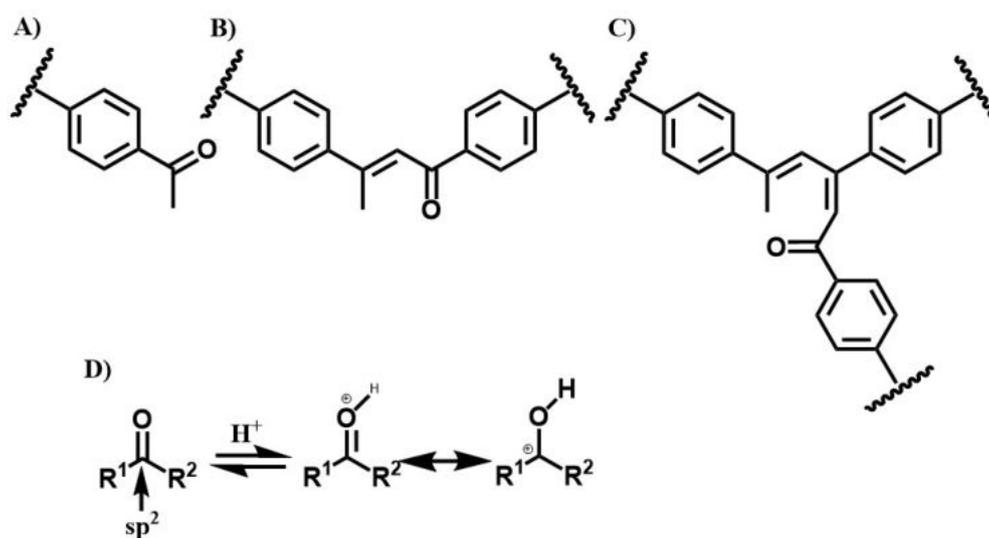
#### 4.2.4. O-Heteroatomfunktionalisierte Homopolymere

##### Keto-funktionalisierte POPs

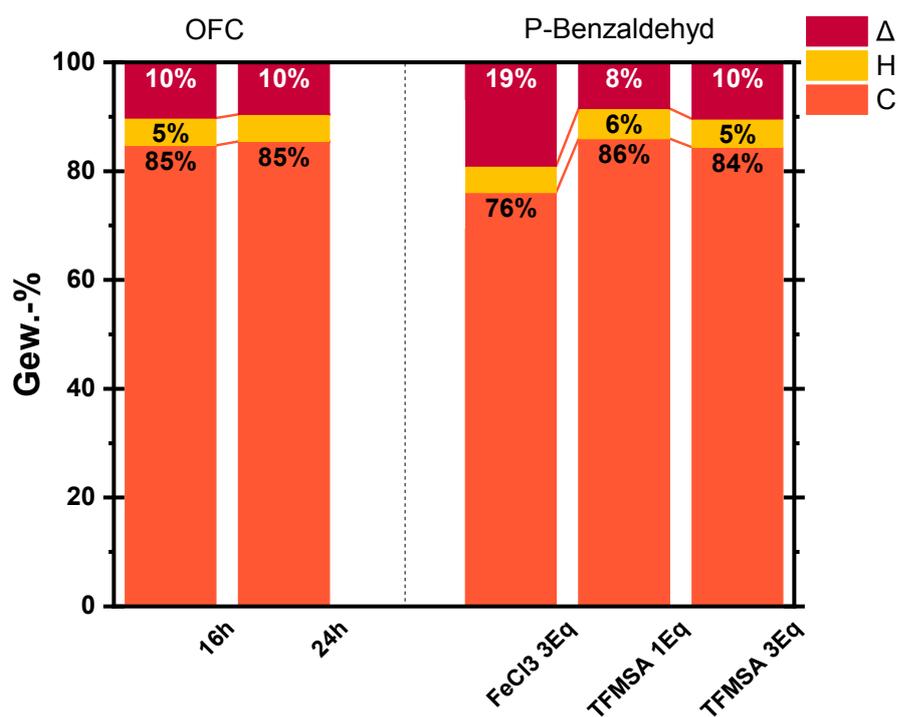
Über Keto-funktionalisierte POPs kann Sauerstoff in ein Netzwerk eingebaut werden. Hierbei stellt sich die Frage, inwieweit die reaktive Carbonylgruppe erhalten bleibt oder an der Reaktion teilnimmt. Für diese Studie wurden organische Netzwerke via Cyclotrimerisierung (OFC=organic frameworks by cyclotrimerization) synthetisiert, bei denen die Carbonylgruppe an einem substituierten Benzolring gezielt abreagieren und einen neuen Ringschluss bewirken soll. Das OFC zeigt bei 8 h Reaktionszeit keine Ausbeute. Beim Vergleich von 16 h und 24 h entspricht die Ausbeute bei 16 h 75 % der absoluten Ausbeute nach 24 h. Vergleichend damit wurde aus Benzaldehyd mittels eines externen Vernetzers Dimethoxymethan (DMM) ein Polymer synthetisiert (HCP-Benzaldehyd).

Bei dem OFC wurden zwei Reaktionszeiten (16 h und 24 h) ausgewählt und die potentiellen Reste des Carbonyls im Monomer untersucht, welche mit steigendem Umsatzgrad im Anteil immer geringer werden sollten. Bei HCP-Benzaldehyd wurde der Katalysator (Wahl des Katalysators, Katalysatorverhältnis) verändert, um mögliche Einflüsse darüber einschätzen zu können. Die Elementaranalyse der Untersuchungen ist in Abbildung 4.37 dargestellt.

Bei dem OFC lässt sich folgendes feststellen: Bei der Cyclotrimerisierung werden für die Bildung eines neuen Benzolrings drei Moleküle Wasser abgespalten (s. Schema 4.5). Dies hat eine Verringerung des Sauerstoffs und Wasserstoffanteils im Verlauf der Reaktion mit wachsendem Reaktionsfortschritt zur Folge. Es ist eine minimale relative Abnahme des Wasserstoffs auf unter 5 % bei längerer Reaktionszeit mit höherer Ausbeute zu beobachten. Daraus kann gefolgert werden, dass die Reaktion nach 16 h noch nicht beendet ist (s. Abb. 4.37).



**Schema 4.5.:** Die schematische Darstellung zeigt A) endständige Acetylgruppe, die durch sterische Hinderung des Netzwerks nicht reagieren konnte, B) Dimerisierungsprodukt, C) Trimerisierungsprodukt ohne Ringschluss D) Reaktion der Carbonylgruppe im Polymergerüst mit Proton. Graphik entnommen aus Dissertation Marcus Rose, 2011.

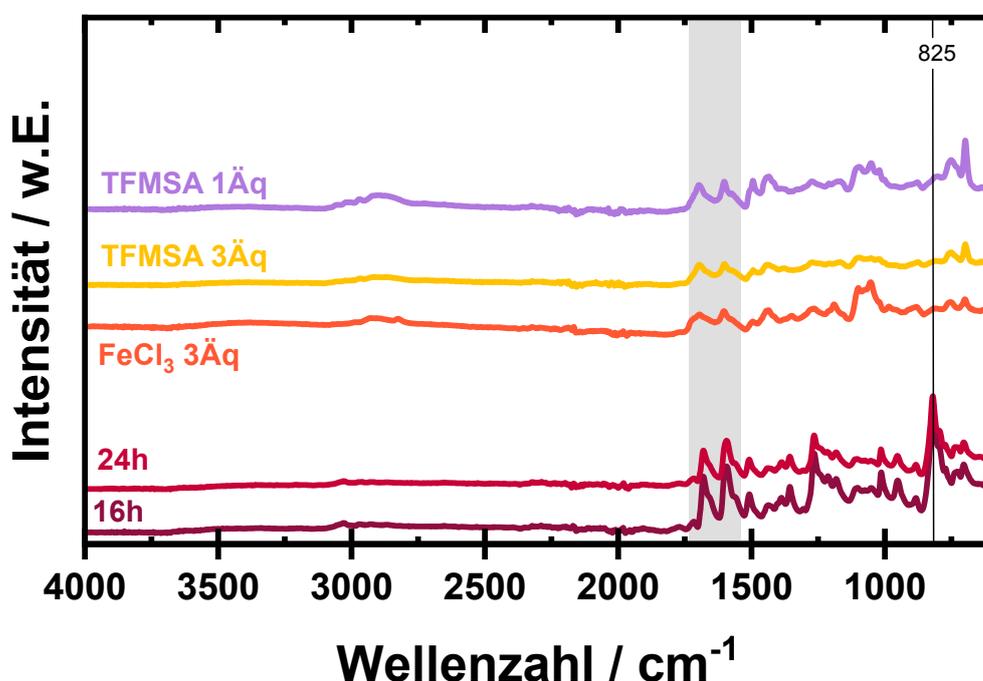


**Abbildung 4.37.:** CHN-Elementaranalyse: Keto-funktionalisierte POPs - Variation der Reaktionszeit bei OFC, Variation der Synthesebedingung bei HCP-Benzaldehyd. Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff, Δ=Massenlücke zu 100 %.

Bei der Vernetzung zu HCP-Benzaldehyd wird folgendes beobachtet: Je nachdem welcher Katalysator und wie viel davon verwendet wird, ändert sich die C/H/O-Zusammensetzung. Der Kohlenstoffanteil ist am geringsten bei der Verwendung von Eisenchlorid (HCP-Benzaldehyd-3EqFeCl<sub>3</sub>) und am höchsten bei 1 Äq. TFMSA (HCP-Benzaldehyd-1EqTFMSA).

Die Verwendung von 3 Äq. Eisenchlorid (HCP-Benzaldehyd-3EqFeCl<sub>3</sub>) hat eine höheres Delta zur Folge, welches entweder auf einen höheren Sauerstoffanteil zurückgeführt werden kann oder Katalysatorverunreinigungen. Die Verwendung von TFMSA (HCP-Benzaldehyd-1EqTFMSA und HCP-Benzaldehyd-3EqTFMSA) hat in seiner Konzentration einen Einfluss auf die elementare Zusammensetzung. Unter Berücksichtigung der Ausbeuten liegt die bei 1 Äq. TFMSA (HCP-Benzaldehyd-1EqTFMSA) bei 2.4 g und bei 3 Äq. TFMSA (HCP-Benzaldehyd-3EqTFMSA) bei 2.6 g. Dies lässt darauf schließen, dass eine höhere Ausbeute erzielt wurde, was aber keine Rückschlüsse auf den Vernetzungsgrad zulässt.

Strukturunterschiede durch die längere Reaktionszeit bei OFC oder durch die unterschiedlichen Katalysatorzugaben bei P-Benzaldehyd werden anhand der ATR-IR Spektren analysiert (s. Abb. 4.38).



**Abbildung 4.38.:** ATR-IR: Keto-funktionalisierte POPs - Variation der Reaktionszeit bei OFC, Variation der Synthesebedingung bei HCP-Benzaldehyd.

OFC zeigt, im Gegensatz zu HCP-Benzaldehyd, eine markante Bande bei 825 cm<sup>-1</sup>. Alle Polymere zeigen im Bereich 1530-1750 cm<sup>-1</sup> eine Doppelbande auf, welche auf Aryl- und ungesättigte Aldehyde hindeutet oder auch  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Ketone. Die Bande bei 825 cm<sup>-1</sup> steht für zwei benachbarte aromatische C-H (1,4-Disubstitution).

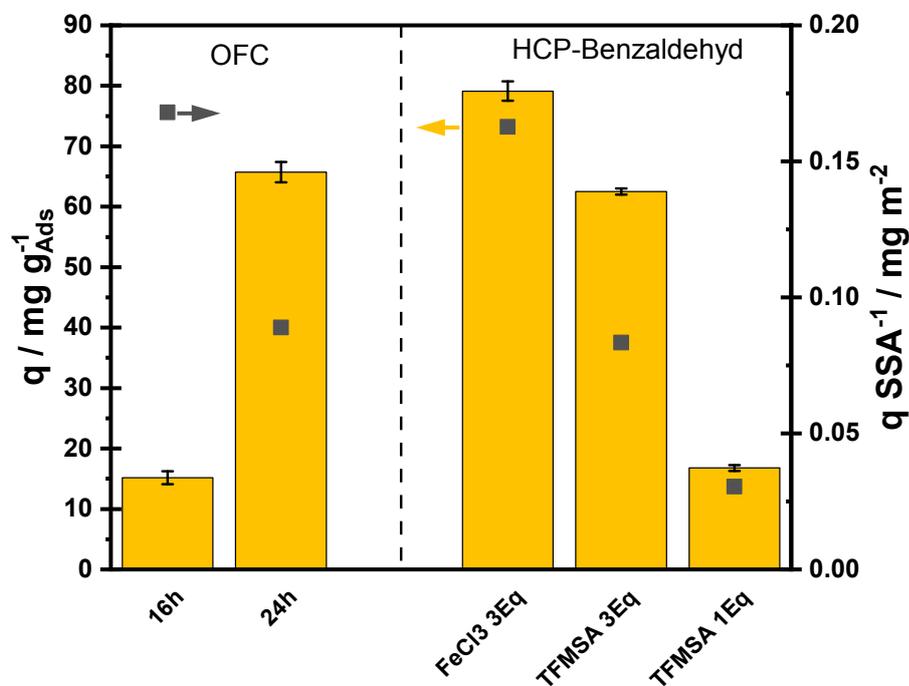
Eine längere Reaktionszeit des OFC bedeutet eine höhere Vernetzung unter der Entstehung von Mikroporen. Dies lässt sich an den Stickstoffphysisorptionsdaten ablesen. Der erste Datenpunkt im Mikroporenbereich bei 24 h Reaktionszeit (OFC-24h) hat ein Volumen von 150 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> Stickstoff gegenüber 10 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> bei 16 h Reaktionszeit (OFC-16h) Stickstoff adsorbiert (s. Abb. A.2).

Bei HCP-Benzaldehyd lässt sich aus den Physisorptionsmessungen folgende Information entnehmen: Eine höhere Katalysatormenge führt zu höherer Reaktivität und damit zu einem höheren Mikroporenanteil im

entstandenen Polymer. TFMSA als Katalysator führt zu mehr Mikroporen im Vergleich zu  $\text{FeCl}_3$  (s. Abb. A.3).

Der Vergleich der BET-Oberflächen bei unterschiedlichen Katalysator zu Monomerverhältnissen zeigt, dass ein Äquivalent TFMSA (HCP-Benzaldehyd-1EqTFMSA) eine geringere Porosität mit sich bringt. Die Differenz der gemessenen BET-Oberfläche zu drei Äquivalenten TFMSA (HCP-Benzaldehyd-3EqTFMSA) beträgt knapp  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Der Vergleich von drei Äquivalenten  $\text{FeCl}_3$  (HCP-Benzaldehyd-3Eq $\text{FeCl}_3$ ) mit dementsprechend drei Äquivalenten TFMSA (HCP-Benzaldehyd-3EqTFMSA) zeigt, dass bei der metallfreien Supersäure eine höhere Oberfläche durch Mikroporen entstanden ist. Hier liegt die Differenz bei über  $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Dies bedeutet, dass weniger Äquivalente TFMSA ausreichen, um texturell ein vergleichbares Polymer zu synthetisieren.

Die Ergebnisse der Untersuchung der unterschiedlichen OFCs und HCP-Benzaldehyde auf ihre Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Adsorptionskapazität für Lysin ist in Abbildung 4.39 dargestellt.



**Abbildung 4.39.:** Keto-funktionalisierte POPs - Variation der Reaktionszeit bei OFC, Variation der Synthesebedingung bei HCP-Benzaldehyd. Reinstoffadsorption von Lysin (Lys)  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 24 \text{ h}$ .

Mit Blick auf die Adsorptionskapazitäten in Abbildung 4.39 für Lysin zeigt sich, dass die Lysinkapazität nach 24 h (OFC-24h) um das 3,5-fache höher ist als nach 16 h (OFC-16h). Wird die Lysinkapazität allerdings auf die spezifische BET-Oberfläche normiert, dann hat sich die Lysinkapazität von  $0.17 \text{ mg m}^{-2}$  auf  $0.09 \text{ mg m}^{-2}$  nahezu halbiert. Somit führt eine längere Reaktionszeit zwar absolut zu einer höheren Kapazität von Lysin, jedoch ist die Anzahl der Adsorptionsplätze gesunken.

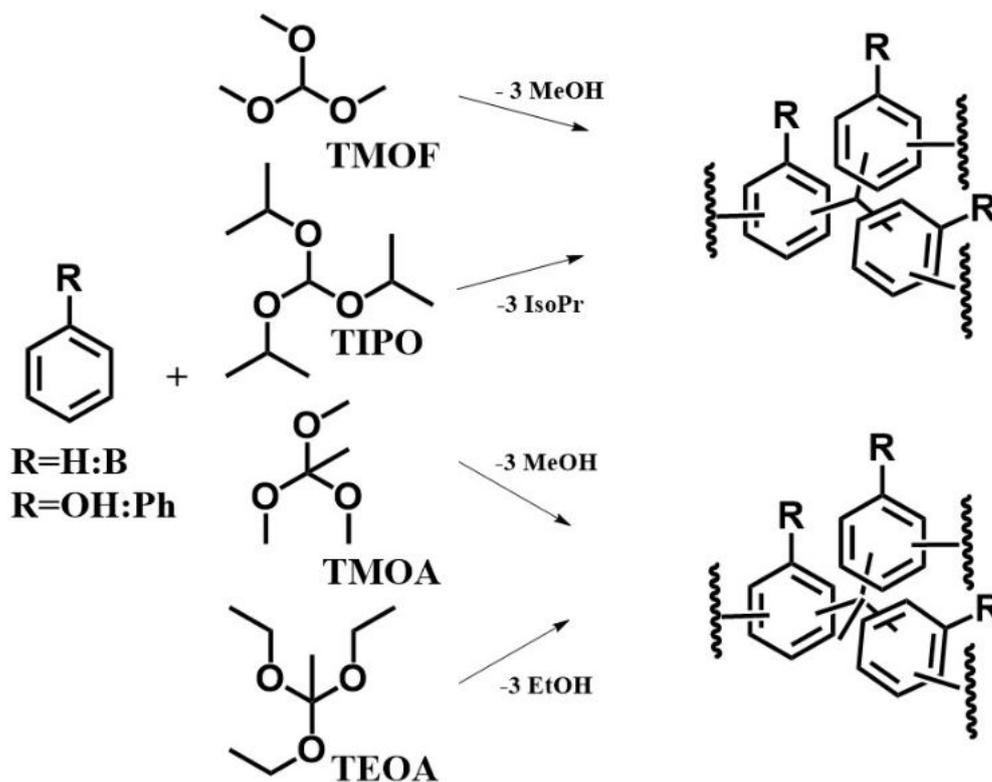
Bei den unterschiedlichen Syntheserouten von HCP-Benzaldehyd zeigt die Verwendung von  $\text{FeCl}_3$  (HCP-Benzaldehyd-3Eq $\text{FeCl}_3$ ) die höchste Lysinaufnahme, auch relativ auf die BET-Oberfläche normiert (s. Abb. 4.39). Die Konzentration des Katalysators hat einen Einfluss auf die Lysinkapazität. Somit sind mögliche Funktionalisierungen durch den Katalysator ausschlaggebend im Gegensatz zur spezifischen Oberfläche. Für OFC kann bei 24 h Reaktionszeit (OFC-24h) und höherer Ausbeute von einem höheren Vernetzungsgrad

ausgegangen werden. Mit Blick auf den Mechanismus des Ringschlusses, welcher drei Acylgruppen unter Abspaltung dreier Wassermoleküle umfasst, wird deutlich, dass das Polymer mit höherem Vernetzungsgrad unpolarer wird (s. Schema 4.5). Demnach ist davon auszugehen, dass nach 16 h Reaktionszeit (OFC-16h) mehr Sauerstoffatome in dem Polymergerüst kovalent gebunden sind als nach 24 h Reaktionszeit (OFC-24h). Diese Beobachtungen gehen einher mit der höheren Affinität von Lysin zu polaren Polymeren.[87] Mehr Sauerstoffgruppen lassen sich jedoch weder quantitativ aus der Differenz der Elementaranalyse noch aus den ATR-IR Spektren entnehmen.

Die HCP-Benzaldehydsynthese ist abhängig von der Wahl des Katalysators und dessen Konzentration. Die Synthese mit  $\text{FeCl}_3$  (HCP-Benzaldehyd-3Eq $\text{FeCl}_3$ ) ergibt relativ gesehen die höchste Aufnahme pro BET-Oberfläche. Nach Schute *et al.* [158] könnten kovalent gebundene Katalysatorreste dafür verantwortlich sein, dass Lysin mit diesen stärker wechselwirkt als mit endständigen Sauerstoffatomen.

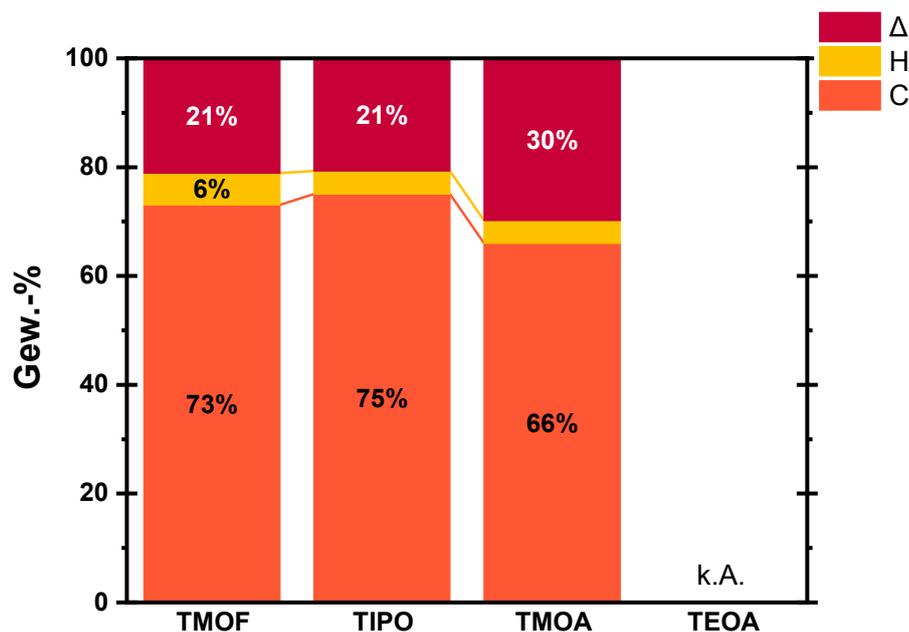
### Hydroxy-funktionalisierte HCPs

In einer Untersuchung zum Vernetzungsverhalten von Phenol mit den unterschiedlichen Vernetzern[213] aus Abbildung 4.40 wurde als Referenz die Synthese mit Benzol durchgeführt. Bei Benzol hat sich jedoch in keinem der vier Ansätze ein Feststoff gebildet. Daher wird an dieser Stelle ein Vergleich der Phenol-Polymeren mit den unterschiedlichen Vernetzern untereinander durchgeführt (s. Schema 4.6).



**Schema 4.6.:** Übersicht der synthetisierten HCPs sowohl mit Benzol als auch mit Phenol, um den Einfluss der Hydroxygruppe einschätzen zu können. Die Vernetzung von Benzol hat in keinem der überlegten Synthesewege erfolgreich stattgefunden.

Die auf die beiden Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff begrenzte Elementaranalyse zeigt für die drei Vernetzer TMOF (HCP-Ph-TMOF), TIPO (HCP-Ph-TIPO) und TMOA (HCP-Ph-TMOA) die Zusammensetzungen in Abbildung 4.40. Bei den hohen Differenzen  $\Delta$  zu 100 % ist davon auszugehen, dass diese hauptsächlich dem Element Sauerstoff entsprechen.



**Abbildung 4.40.:** CHN-Elementaranalyse: Hydroxy-funktionalisierte HCPs mit unterschiedlichen Linkern vernetzt. Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff, Δ=Massenlücke zu 100 %

Bei genauerem Blick haben HCP-Ph-TMOF und HCP-Ph-TIPO eine ähnliche elementare Zusammensetzung. HCP-Ph-TMOA weicht ab mit einem niedrigeren Kohlenstoffanteil. Für HCP-Ph-TEOA gibt es keine Daten, da die Synthese nicht ausreichend Material für eine Analyse lieferte. Bei HCP-Ph-TMOF und HCP-Ph-TIPO wird theoretisch dasselbe Polymernetzwerk gebildet. Es unterscheiden sich lediglich die Abgangsgruppen zwischen Methanol (TMOF) und Isopropanol (TIPO). Die Elementaranalyseergebnisse sind, wie zu erwarten, vergleichbar. Bei HCP-Ph-TMOA sollte der Kohlenstoffanteil theoretisch höher sein durch die zusätzliche Methylgruppe. Der sterische Anspruch scheint bei der Vernetzungsreaktion ins Gewicht zu fallen, weshalb weniger Sauerstoffgruppen reagiert haben.

Ein Blick auf die Strukturdaten gibt Auskunft zu wichtigen Banden funktioneller Gruppen. Bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  sind aromatische Schwingungen erkennbar,  $1450\text{ cm}^{-1}$  entsprechen den Banden von Aldehydgruppen und  $1200\text{ cm}^{-1}$  wird C-O-Valenzschwingungen zugeordnet, die bei allen Polymeren zu erkennen sind. Zusätzlich ist bei TEOA (deutlich) und TMOA (angedeutet) bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  eine Carbonylschwingung zu identifizieren.

Sauerstoffhaltige Gruppen sind in allen Polymeren nachweisbar. Wie zu erwarten sind phenolische Schwingungen identifizierbar:  $1410\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$  (s) (O-H)-Deformationsschwingungen. Auch der Vergleich mit dem Phenolspektrum aus NIST[237] zeigt überlappende Banden. Somit ist die Synthese mit dem Monomer Phenol als erfolgreich zu einstufen. Die Synthese war mit den externen Vernetzern nicht mit Benzol als Monomer zielführend, was bedeutet, dass die Phenolgruppe die notwendige Reaktivität mitbringt.

Den Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen lassen sich folgende Informationen (s. Abb. A.4) entnehmen: HCP-Ph-TEOA und HCP-Ph-TMOA zeigen eine ähnlich geringe Oberfläche mit  $15$  und  $17\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . HCP-Ph-TIPO weist die höchste spezifische Oberfläche mit  $235\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  auf, gefolgt von HCP-Ph-TMOF mit einer vierfach höheren spezifischen Oberfläche als die Linker mit einer zusätzlichen Methylgruppe ( $69\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ).

Daraus lässt sich folgern, dass die zusätzliche Methylgruppe der beiden Vernetzer HCP-Ph-TMOA und HCP-Ph-TEOA den sterischen Anspruch erhöht und die Polymerbildung durch weniger Quervernetzung (s. Abb. 4.40) erschwert. Die Freisetzung von Isopropanol hat demnach eine geringere inhibierende Wirkung auf die Reaktion als Methanol, was auch mit der Bedeutung der beiden Alkohole als Abgangsgruppe begründet werden kann. Isopropanol wird durch die beiden Methylgruppen stabilisiert.

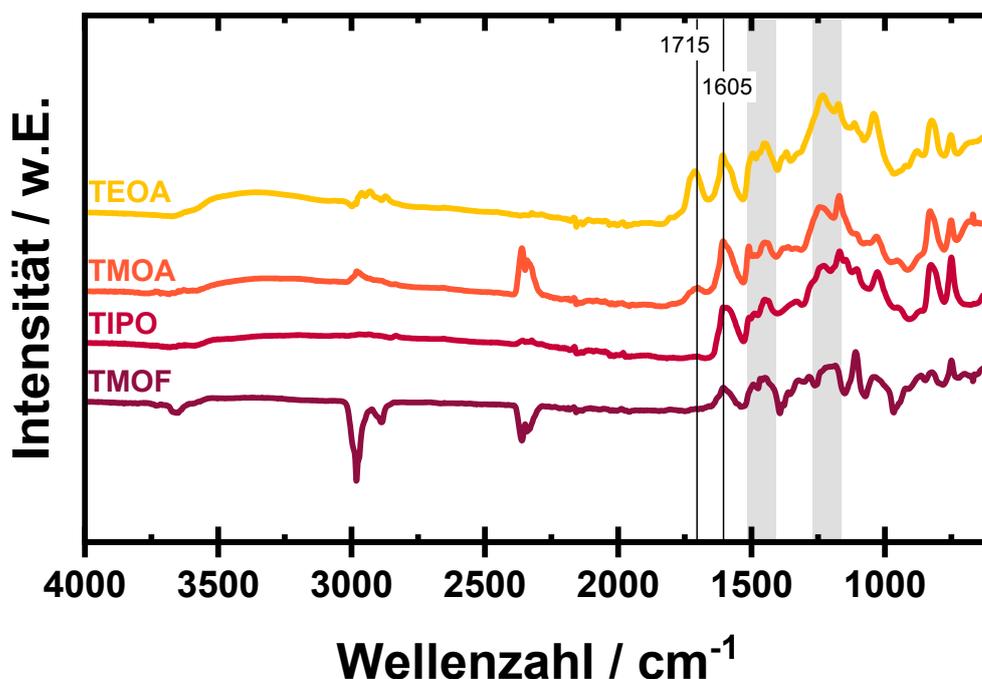
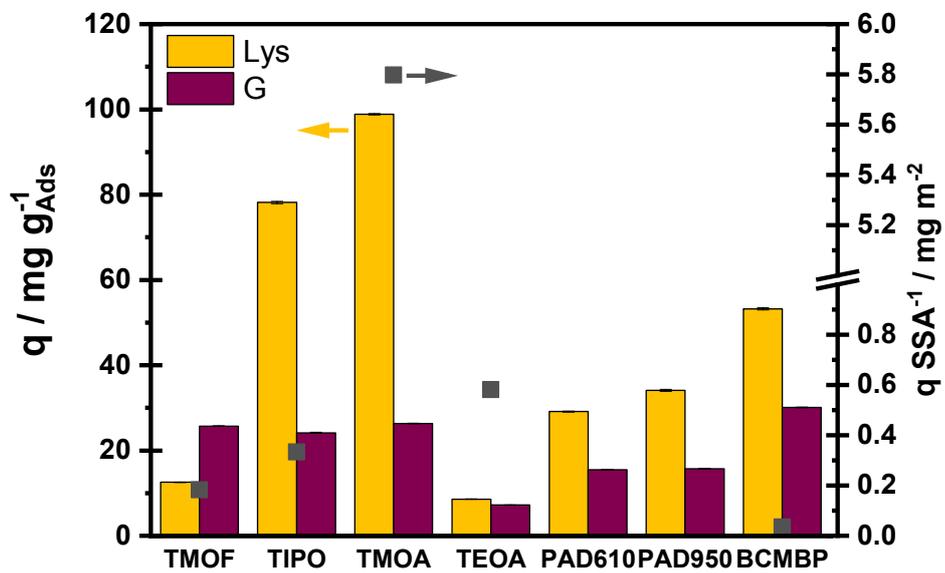


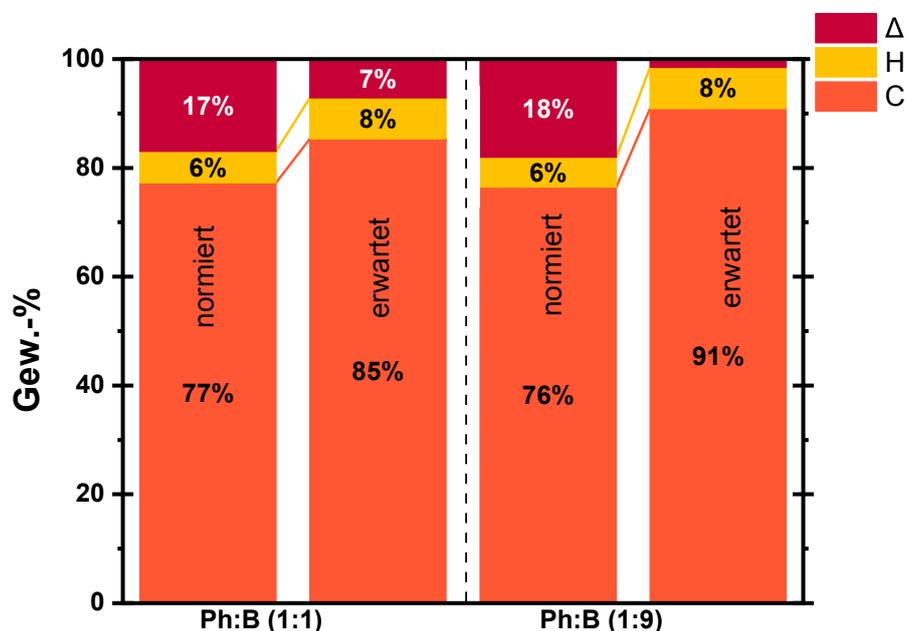
Abbildung 4.41.: ATR-IR: Hydroxy-funktionalisierte HCPs.

Die Einordnung der Phenol-HCPs als Adsorbentien für die Flüssigphasenadsorption im Trennsystem Lysin-Glukose wird in Abbildung 4.42 dargestellt. HCP-Ph-TIPO und HCP-Ph-TMOA zeigen die höchsten Kapazitäten bei der Reinstoffadsorption und die verhältnismäßig geringste Glukoseaufnahme. Die synthetisierten Polymere zeigen eine höhere Affinität zu Lysin im Vergleich zu Glukose. HCP-Ph-TIPO sowie HCP-Ph-TMOA haben höhere Aufnahmen als *PAD610* und *PAD950*. Die beiden kommerziellen Adsorbentien der Firma Purolite sind makroporöse Polymethacrylate mit Divinylbenzol quer vernetzt. Das nicht funktionalisierte HCP-BCMBP zeigt recht hohe Aufnahmen von Substrat und Produkt. HCP-Ph-TMOA weist eine niedrige spezifische Oberfläche auf, was mit der geringeren Reaktivität durch die sterische Hinderung der zusätzlichen Methylengruppe begründet werden kann. Dies hat zur Folge, dass viele nicht kondensierte Sauerstoffatome in dem Polymer verbleiben, die sich günstig auf die Adsorptionskapazität von Lysin auswirken. Die Funktionalisierung hat eine übergeordnete Priorität zur Oberfläche.



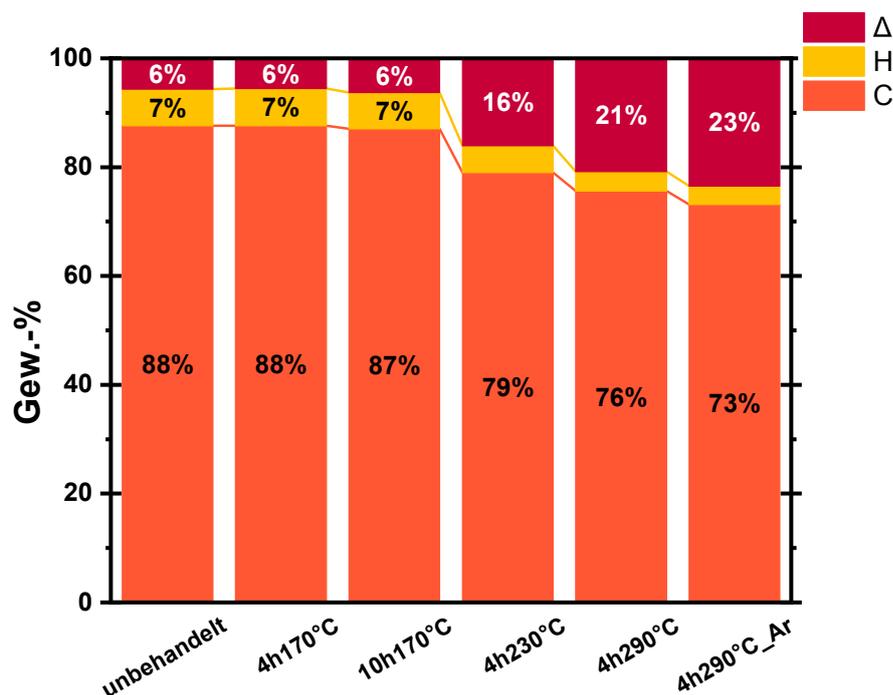
**Abbildung 4.42.:** Hydroxy-funktionalisierte HCPs im Vergleich mit kommerziellen methacrylatbairten Polymerharzen (PAD610 und PAD950) und nicht-funktionalisiertem HCP-BCMBP. Reinstoffadsorption von Lysin (Lys) und Glukose. Darstellung des Trennfaktors und Normierung der Kapazität auf die spezifische Oberfläche (SSA)  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$   $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 24 \text{ h}$ .

#### 4.2.5. O-Heteroatomfunktionalisierte Heteropolymere



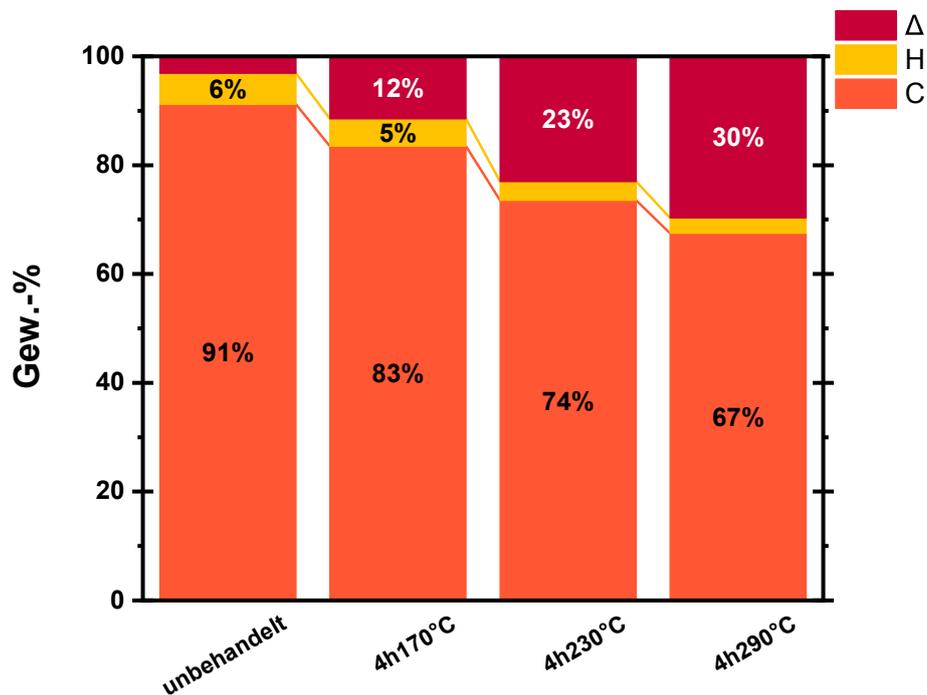
**Abbildung 4.43.:** CHN-Elementaranalyse: Hydroxyfunktionalisierte HCPs aus Comonomeren - Phenol (Ph) und Benzol (B). Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff, Δ=Massenlücke zu 100 %.

In diesem Abschnitt werden Copolymere aus Phenol und Benzol in den zwei unterschiedlichen Verhältnissen eins zu eins (HCP-PhB1:1) und eins zu neun (HCP-PhB1:9) untersucht. Neben der gezielten Copolymersynthese werden auch nicht-funktionalisierte Homopolymere untersucht, die einer Postoxidation unterzogen werden und dadurch ungerichtet Sauerstofffunktionalitäten postsynthetisch erhalten. In der Abbildung 4.43 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse der statistischen Copolymere übersichtlich dargestellt. Die normierten Werte entsprechen weitgehend den reell gemessenen Werten, da lediglich Stickstoffspuren herausgerechnet worden sind. Die erwarteten Werte entsprechen einer vollen Vernetzung an einem dreifach substituierten Aromaten. Die gemessenen Stoffmengenanteile der einzelnen Elemente C und H liegen alle unter den erwarteten Werten. Wie zu erwarten werden die Comonomere nicht in den stöchiometrischen Mengen, wie eingesetzt, eingebaut. Dies ist auf die unterschiedliche Elektronendichte von Phenol und Benzol zurückzuführen und der damit einhergehenden unterschiedlichen Reaktivität. Die gefundenen Elementanteile sind unabhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung der eingesetzten Monomere nahezu identisch.



**Abbildung 4.44.:** CHN-Elementaranalyse: Postoxidiertes kommerzielles Polymerharz MN250 von Purolite®. Parametervariation der Oxidationszeit und -temperatur. Vergleich mit einer unbehandelten Probe und einer Probe die nach der Oxidation nochmal im Argonstrom temperiert worden ist. Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff, Δ=Massenlücke zu 100 %.

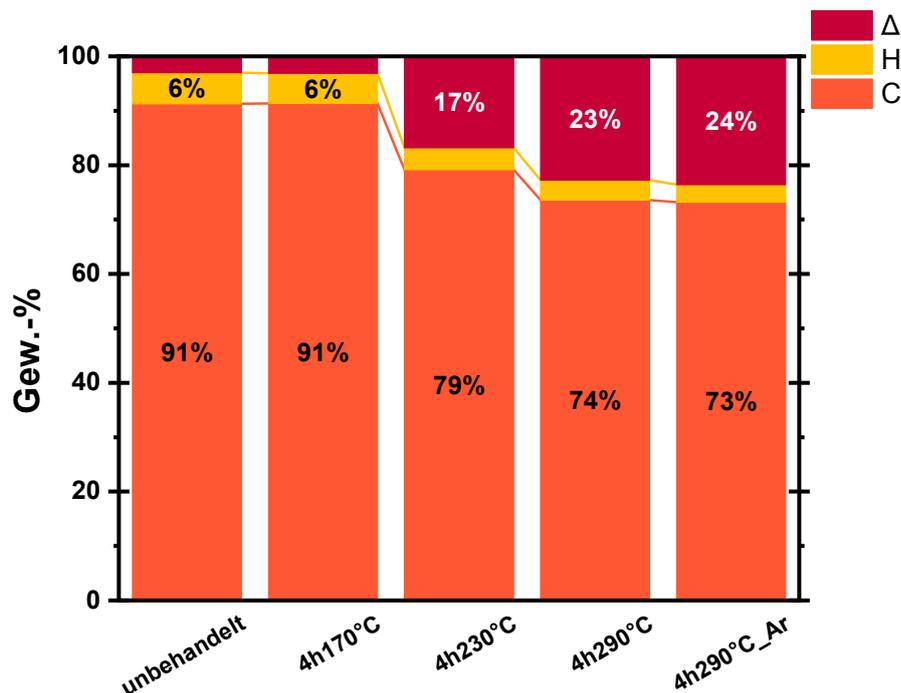
In Abbildung 4.44 ist ein kommerzielles gemahlene Adsorbens MN250 der Firma Purolite® dargestellt, welches unterschiedlichen Sauerstoffbehandlungen unterzogen worden ist. Das kommerzielle Harz MN250 wurde als Testmaterial herangezogen, um ein geeignetes Temperaturprogramm für die Oxidation von HCPs zu entwickeln. Es ist zu erkennen, dass erst ab einer gewissen Temperatur ( $T \geq 230 \text{ °C}$ ) der Kohlenstoffanteil merklich sinkt und vermutlich durch Sauerstoff ersetzt wird. Dies legt die größer werdende Differenz nahe. Bei  $290 \text{ °C}$  ist der Kohlenstoffanteil weiter gesunken. Die Nachbehandlung mit Argon hat keinen großen Effekt auf die relative Zusammensetzung der Elemente. Die temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) führt zu einer Absenkung der Elemente (Kohlenstoff und Wasserstoff) und hat vermutlich eine Anreicherung von Sauerstoff zur Folge, was anhand der Elementaranalyse nicht ausgeschlossen wird. Sauerstoff kann über diese Analysemethoden nicht direkt nachgewiesen werden kann. Die Schutzgasbehandlung nach der Oxidation soll zueinander stehende Carboxylgruppen zu Laktone unter Freisetzung von Wasser kondensieren lassen. Da sich die elementare Zusammensetzung aber unwesentlich ändert, ist davon auszugehen, dass kein signifikanter Anteil an Carboxylgruppen durch die TPO entstanden sind.



**Abbildung 4.45.:** CHN-Elementaranalyse: Postoxidiertes HCP aus dem Monomer DCX. Parametervariation der Oxidationszeit und -temperatur. Vergleich mit einer unbehandelten Probe als Referenz. Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff,  $\Delta$ =Massenlücke zu 100 %.

Nach dem Vorversuch an *MN250* wird die TPO an dem eigens synthetisierten Polymer durchgeführt (s. Abb. 4.45). Hier zeigt sich bereits bei 170 °C ein Effekt in der elementaren Zusammensetzung. Der Kohlenstoff und Wasserstoffanteil sinkt mit zunehmender Oxidationstemperatur und  $\Delta$  steigt, welches mit Sauerstoff ins Verhältnis gesetzt werden kann.

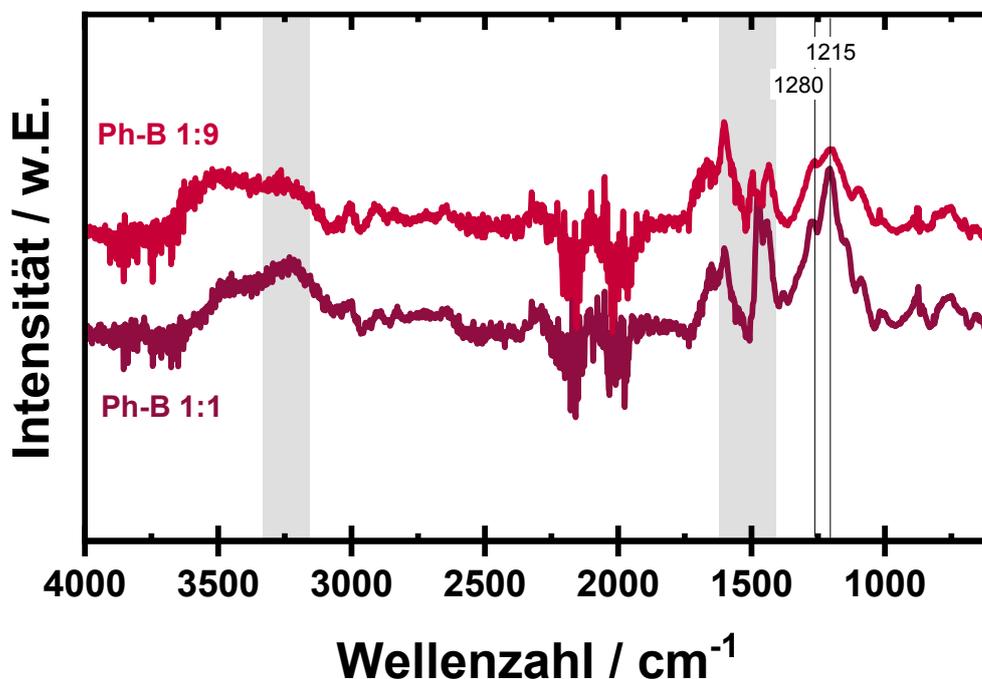
Auch hier gilt die Schlussfolgerung: Mit zunehmender Oxidationstemperatur werden mehr Sauerstoffatome eingebaut. Ab wann das Polymer sich zu zersetzen beginnt, hängt von dessen Stabilität ab. Hier spielen der Vernetzungsgrad und leicht oxidierbare Funktionalitäten eine Rolle.



**Abbildung 4.46.:** CHN-Elementaranalyse: Postoxidiertes HCP aus dem Monomer BCMBP. Parametervariation der Oxidationszeit und -temperatur. Vergleich mit einer unbehandelten Probe und einer Probe die nach der Oxidation nochmal im Argonstrom temperiert worden ist. Gravimetrische Ermittlung der Probenzusammensetzung: C=Kohlenstoff, H=Wasserstoff,  $\Delta$ =Massenlücke zu 100 %.

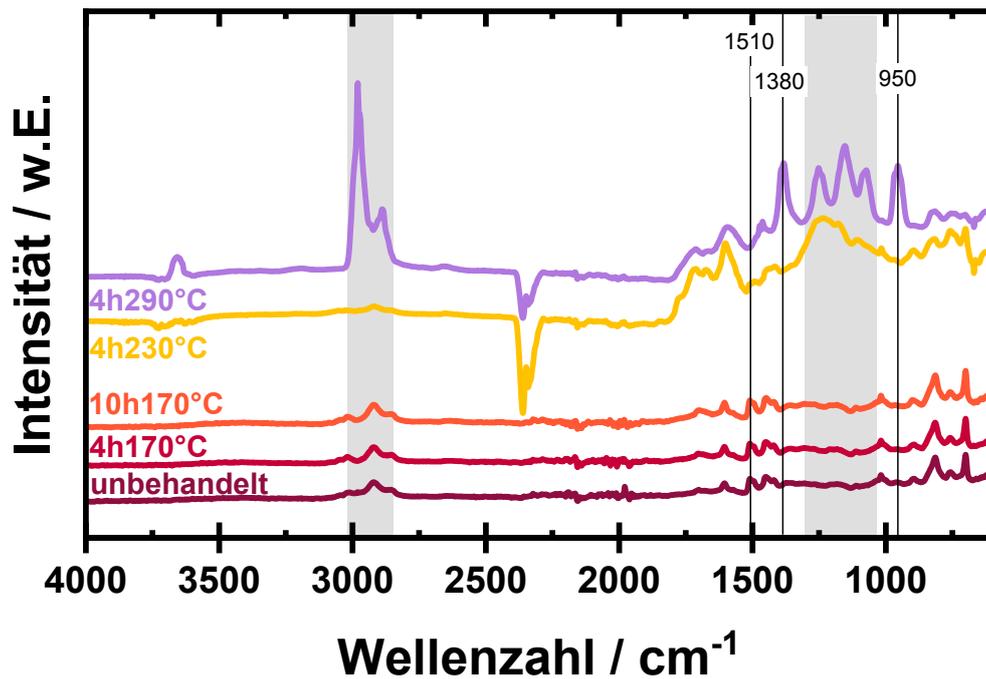
HCP-BCMBP verhält sich ähnlich wie das kommerzielle *MN250*. Die Temperaturbehandlung bei 170°C hat kaum Einfluss auf die elementare Zusammensetzung, wohingegen bei steigenden Temperaturen ab 230°C der Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil abnimmt. Auch hier hat die thermische Nachbehandlung im Argonstrom keinen Einfluss auf die elementare Zusammensetzung. Mit zunehmender Temperatur scheinen Sauerstoffatome in das Polymer eingebaut zu werden. Dieses hat keine Carboxylgruppen, da nach der Argonbehandlung die elementare Zusammensetzung unverändert bleibt. Demnach sind keine Lactone unter Abspaltung von Wasser aus benachbarten Carboxylgruppen hervorgegangen.

Nach detaillierter Analyse der elementaren Zusammensetzung sauerstofffunktionalisierter Polymernetzwerke wird im Folgenden ein tiefgehender Blick auf markante Banden im ATR-IR geworfen (s. Abb. 4.47 - 4.50).



**Abbildung 4.47.:** ATR-IR: Hydroxyfunktionalisierte HCPs aus Comonomeren - Phenol (Ph) und Benzol (B).

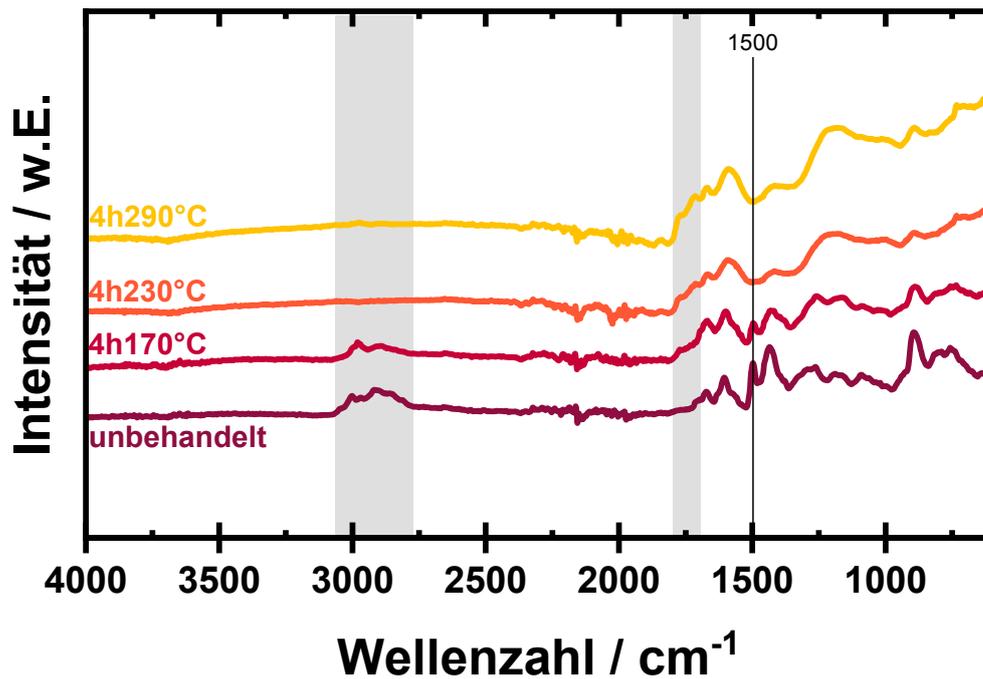
Bei den Phenol-Benzol Copolymeren ist eine breite Bande im Bereich 3326-3160 cm<sup>-1</sup> der -OH Valenzschwingung zu erkennen. 1615-1395 cm<sup>-1</sup> steht für die benzolischen C-C-Schwingungen, 1280 cm<sup>-1</sup> ist ebenfalls eine starke Bande für die OH-Schwingung und 1215 cm<sup>-1</sup> eine starke Bande für die C-O Schwingung. Generell sind die Spektren vorsichtig zu interpretieren, da die Banden sehr schwach auftreten. Dies lässt sich mit der hohen Absorption der IR-Strahlung aufgrund der dunklen Farbe des Polymers begründen. Dennoch lassen sich die charakteristischen Banden für aromatische Netzwerke mit Hydroxygruppen erkennen. Die Banden im Spektrum mit dem höheren Phenolanteil sind zudem ausgeprägter.



**Abbildung 4.48.:** ATR-IR: Postoxidiertes kommerzielles Polymerharz MN250 von Purolite®. Parametervariation der Oxidationszeit und -temperatur. Vergleich mit einer unbehandelten Probe als Referenz.

Das kommerzielle MN250 zeigt keine Veränderung im Spektrum bei der Temperaturbehandlung  $170^\circ\text{C}$  sowohl nach 4 h als auch 10 h (s. Abb. 4.48). Bei höheren Temperaturen verändert sich die Probe offensichtlich: Knapp unter  $3000 \text{ cm}^{-1}$  sind zwei starke Banden der  $-\text{CH}_2-$  Valenzschwingungen deutlich erkennbar,  $1510 \text{ cm}^{-1}$  zeigt den Benzolring, der bei  $290^\circ\text{C}$  nicht mehr sichtbar ist.  $1380 \text{ cm}^{-1}$  steht für  $-(\text{OH})$ -Deformationsschwingungen, die bei  $290^\circ\text{C}$  Probe nur sichtbar werden und gekoppelt sind mit einer scharfen Bande bei  $360 \text{ cm}^{-1}$ . Der Bereich  $1250-1070 \text{ cm}^{-1}$  der  $-\text{C}-\text{O}$ -Bindung tritt bei Oxidation mit höherer Temperatur auf.

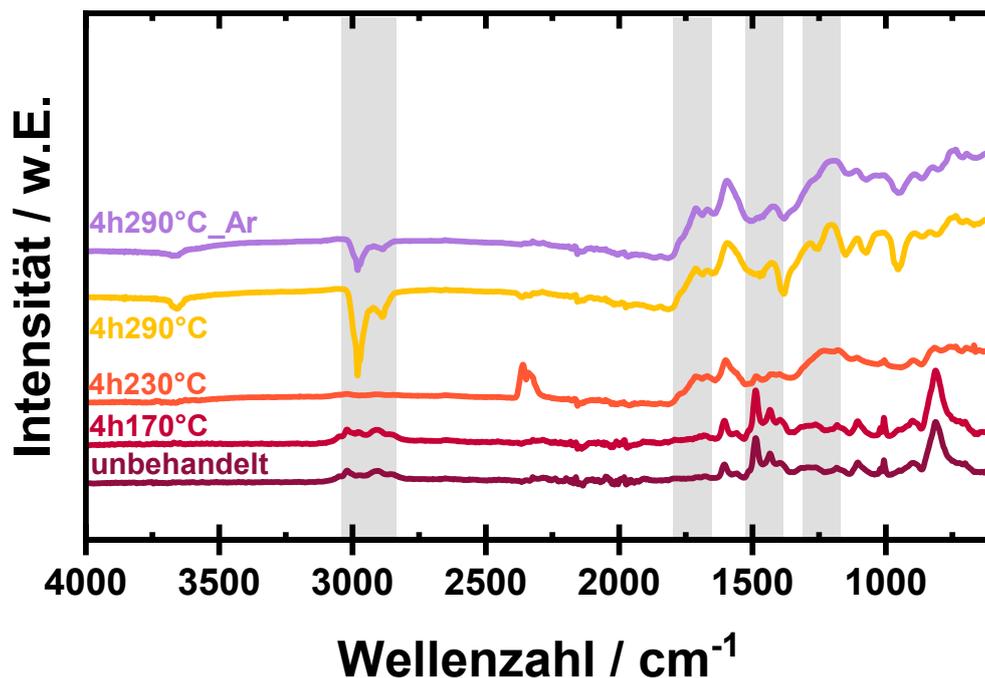
Laut ATR-IR Spektren gibt es keine Unterschiede bei einer Oxidationstemperatur von  $170^\circ\text{C}$  und Zeitvariation jedoch bei höheren Temperaturen. Der Eintritt einer oxidativen Zersetzung wird deutlich bei  $290^\circ\text{C}$ . Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen der Elementaranalyse überein.



**Abbildung 4.49.:** ATR-IR: Postoxidiertes HCP aus dem Monomer DCX. Parametervariation der Oxidationszeit und -temperatur. Vergleich mit einer unbehandelten Probe als Referenz.

Im Bereich  $3050\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  sind  $\text{-CH}_2$ -Valenzschwingung zu verzeichnen, deren Bande mit zunehmender Oxidationstemperatur abnimmt (s. Abb. 4.49). Ab einer Oxidationstemperatur von  $230\text{ }^\circ\text{C}$  treten im Bereich  $1770\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ )-Valenzschwingungen auf, um die  $1500\text{ cm}^{-1}$  sind ( $\text{C=C}$ )-Valenzschwingungen bei der unbehandelten Probe und bei  $170\text{ }^\circ\text{C}$  bei der behandelten Probe erkennbar. Diese Banden nehmen bei höherer Oxidationstemperatur ab.

Eine oxidative Zersetzung des Materials macht sich ab  $230\text{ }^\circ\text{C}$  bemerkbar: Kohlenwasserstoffbanden nehmen ab, es bilden sich, wie zu erwarten, Banden im Bereich der Carbonylschwingungen.



**Abbildung 4.50.:** ATR-IR: Postoxidiertes HCP aus dem Monomer BCMBP. Parametervariation der Oxidationszeit und -temperatur. Vergleich mit einer unbehandelten Probe als Referenz.

In Abbildung 4.50 sind die Spektren der Temperaturbehandlungen von HCP-BCMBP: Im Bereich  $3020\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  befindet sich die  $\text{-CH}_2\text{-Valenzschwingung}$ , die mit zunehmender Oxidationstemperatur abnimmt (wie bei den anderen Polymeren auch). Ab  $230\text{ }^\circ\text{C}$  treten im Bereich  $1720\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ )-Valenzschwingungen auf sowie  $1280\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  C-O-Schwingungen, wohingegen die Banden für Alkane im Bereich  $1490\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  abnehmen.

Wie bei den anderen Polymeren auch, gibt es starke Anzeichen für oxidative Zersetzung ab  $230\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Argon Behandlung hat keinen strukturellen Einfluss auf das Polymer, womit entstandene Carboxylgruppen weiterhin sehr unwahrscheinlich sind.

Die Isothermen der Phenol-Benzol Copolymere in Abbildung 4.51 zeigen, dass HCP-PhB1:9 einen deutlich höheren Mikroporenanteil hat als HCP-PhB1:1. Auch steigt die Isotherme im höheren Relativdruckbereich steiler an als beim Verhältnis 1:1. Die Desorption ist stärker diffusionslimitiert aufgrund der deutlicher ausgeprägten Hysterese.

Welchen Einfluss die Temperaturbehandlung auf die Textur des Polymers hat, wird anhand von Stickstoffsorptionsdaten genauer untersucht (s. Abb. 4.52 - 4.54). Mit Blick auf die Sorptionsdaten (s. Abb. 4.52 - 4.54) des kommerziellen MN250, des HCP-DCX und des HCP-BCMBP wird deutlich, dass mit zunehmender Oxidationstemperatur weniger Stickstoff adsorbiert wird.

Durch die TPO kollabiert das Porennetzwerk, was sich insbesondere in der sinkenden Stickstoffadsorption im Mikroporenbereich zeigt. Die Form der Isotherme und damit die Porenstruktur im höheren Relativdruckbereich bleibt weitgehend erhalten. HCP-BCMBP ist thermisch am stabilsten und behält auch nach der thermischen Behandlung die höchste Porosität.

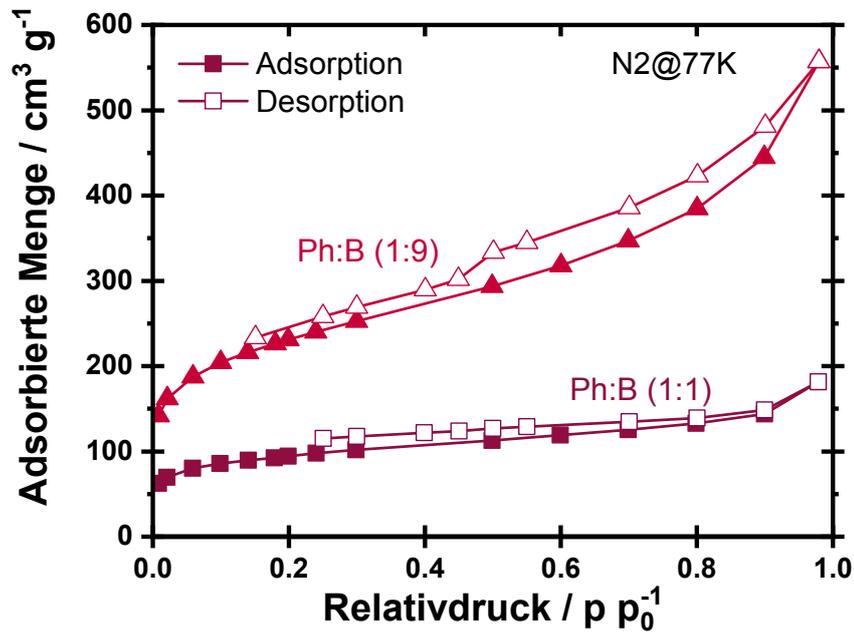


Abbildung 4.51.: N<sub>2</sub>-Sorption: Hydroxyfunktionalisierte HCPs aus Comonomeren - Phenol (Ph) und Benzol (B).

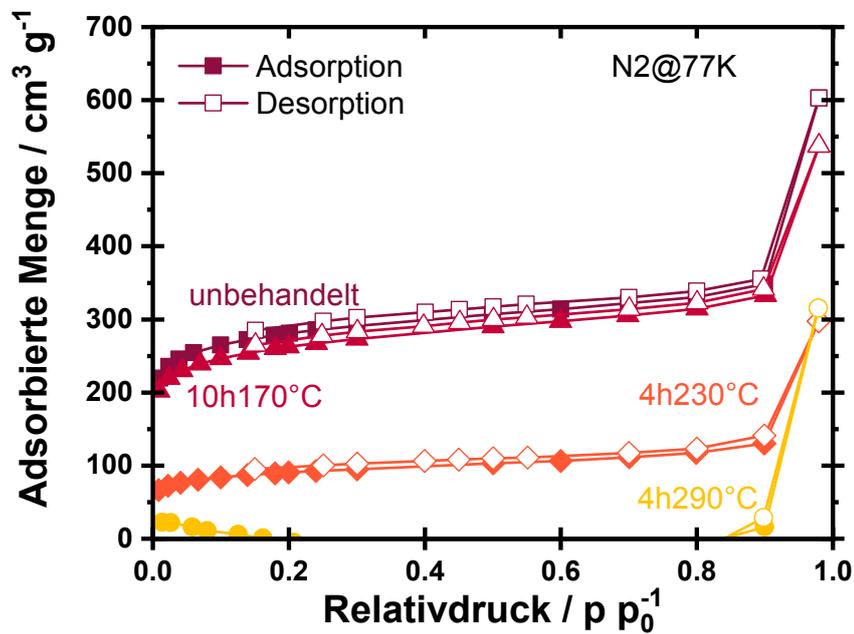


Abbildung 4.52.: N<sub>2</sub>-Sorption: Postoxidiertes kommerzielles Polymerharz MN250 von Purolite®. Parametervariation der Oxidationszeit und -temperatur. Vergleich mit einer unbehandelten Probe als Referenz.

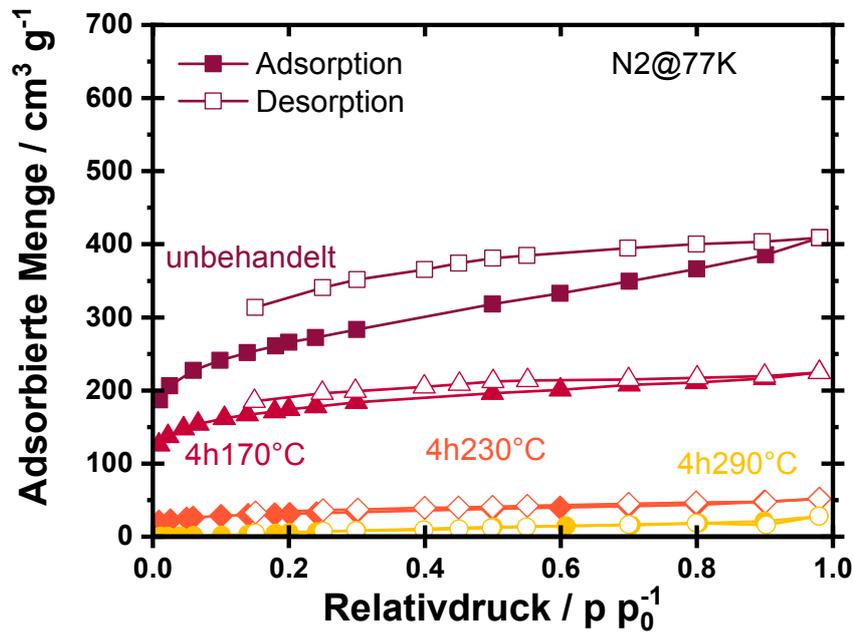


Abbildung 4.53.: N<sub>2</sub>-Sorption: Postoxidiertes HCP aus dem Monomer DCX. Parametervariation der Oxidationszeit und -temperatur. Vergleich mit einer unbehandelten Probe als Referenz.

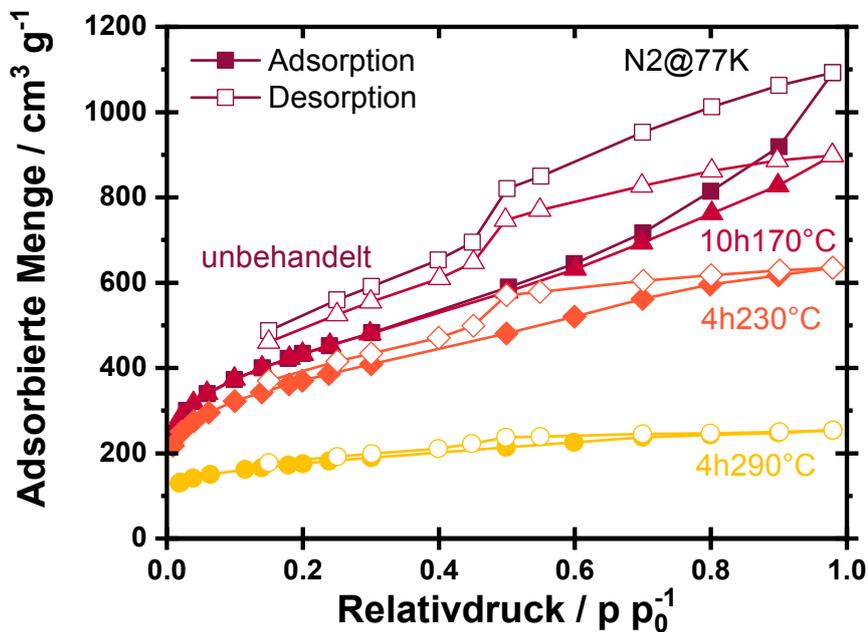
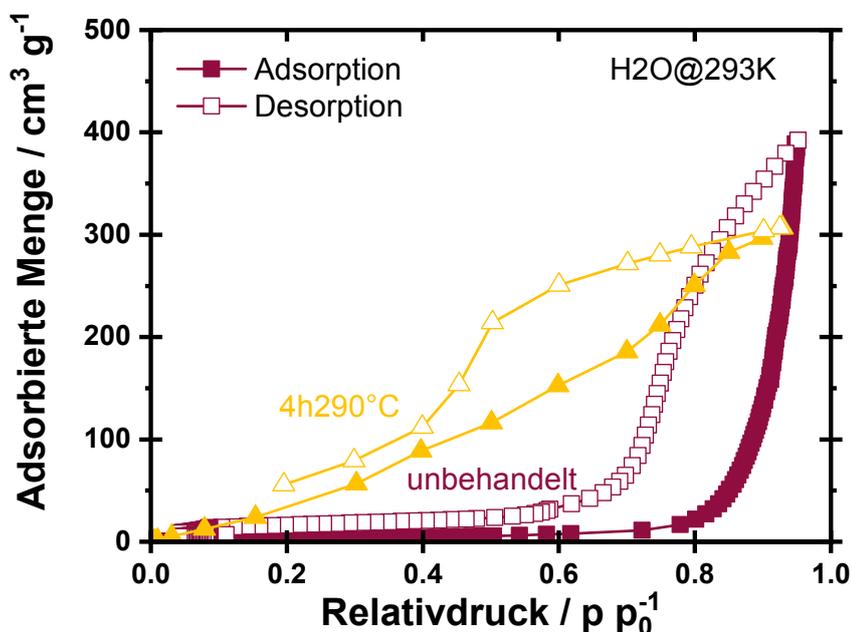


Abbildung 4.54.: N<sub>2</sub>-Sorption: Postoxidiertes HCP aus dem Monomer BCMBP. Parametervariation der Oxidationszeit und -temperatur. Vergleich mit einer unbehandelten Probe als Referenz.

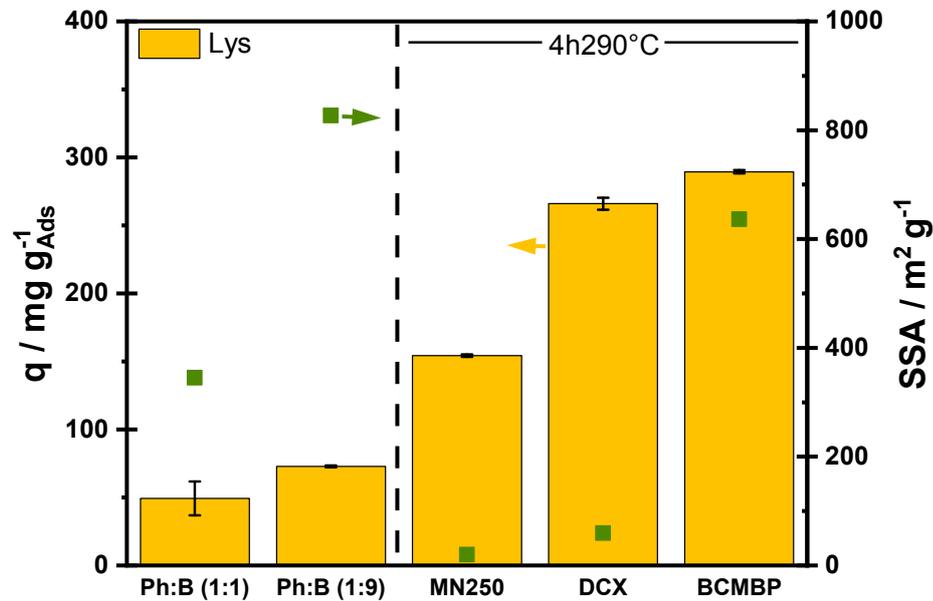
Die Wasserdampfisotherme des thermisch behandelten HCP-BCMBP ist vor und nach der thermischen Behandlung in Abbildung 4.55 gezeigt.



**Abbildung 4.55.:** H<sub>2</sub>O-Dampfsorption: Unbehandeltes und postoxidiertes HCP im Vergleich, synthetisiert jeweils aus dem Monomer BCMBP.

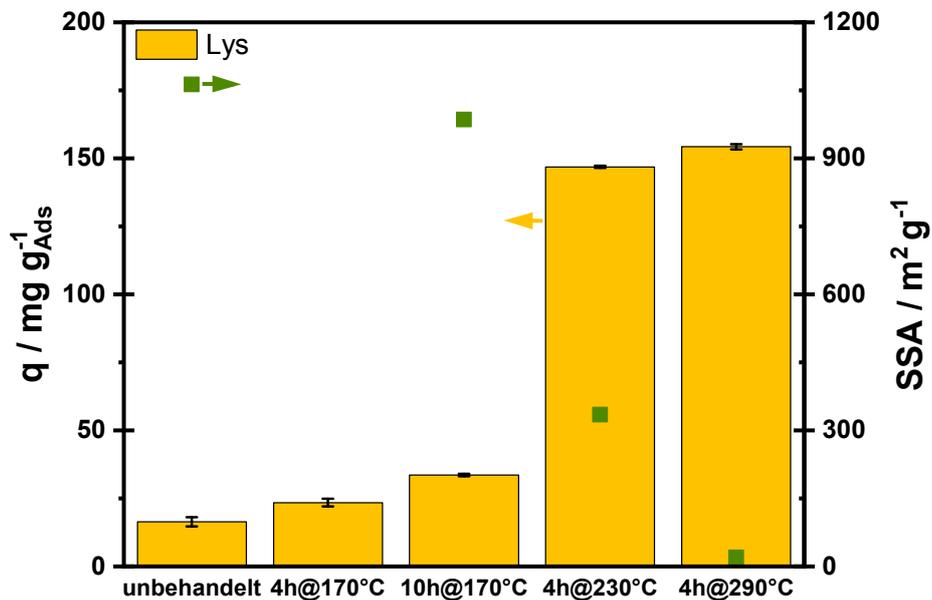
Während unbehandeltes HCP-BCMBP kaum Wasser adsorbiert, adsorbiert H<sub>2</sub>O beim postoxidierten HCP-BCMBP bereits bei niedrigen Relativdrücken. Anhand des veränderten Isothermenverlaufs ist davon auszugehen, dass neue Sauerstoffatome eingebaut worden sind, die mit dem Wasser stärker wechselwirken als mit dem stark hydrophoben unbehandelten HCP-BCMBP (vgl. Elementaranalyseergebnisse aus Abb. 4.46). Durch die Funktionalisierung mit der Postoxidation wird die Oberfläche des behandelten Polymers deutlich hydrophiler. Die Adsorption von Wassermolekülen wird durch die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen von der Postoxidation erleichtert. Sie spielen eine wesentliche Rolle bei der Entstehung von Clustern durch primäre Adsorptionszentren mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.[238] Durch Messen der isosterischen Wärme könnte ein Interpretationsansatz zum Adsorptionsmechanismus formuliert werden, ob es sich um cluster- oder schichtartiges Wachstum handelt.[239] Die isosterische Wärme ist definiert als die Wärme, die pro Molekül freigesetzt wird, das der adsorbierten Phase bei konstanter Temperatur und Beladung zugefügt wird[240] und spiegelt die energetischen Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle sowohl mit dem Adsorptionsmittel als auch mit anderen Adsorbatmolekülen wider[241].

Welchen Einfluss die Sauerstofffunktionalitäten auf die Adsorptionsleistung von Lysin haben, ist in Abbildung 4.56 dargestellt.



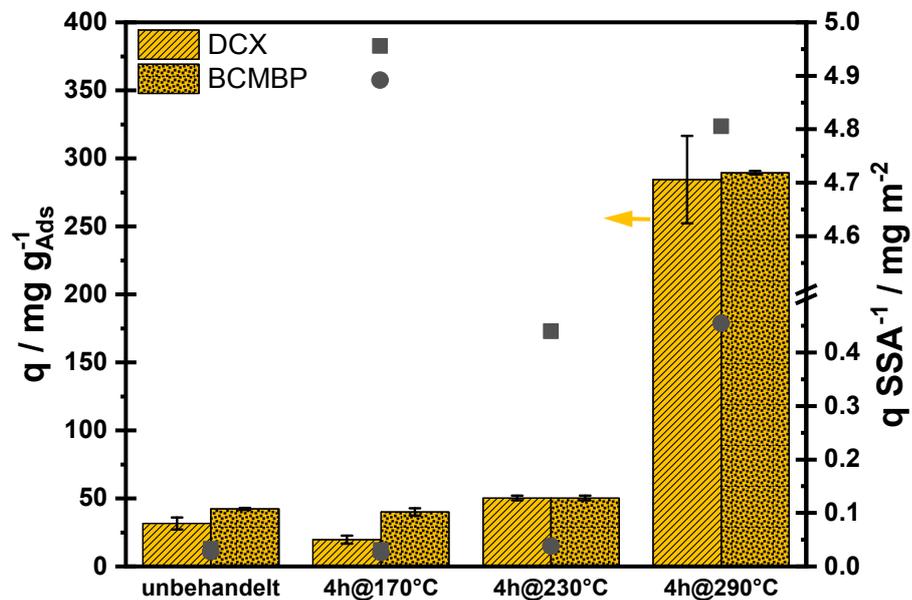
**Abbildung 4.56.:** Hydroxy-funktionalisierte HCPs aus Comonomeren und postoxidierte nicht-funktionalisierte HCPs. Reinstoffadsorption von Lysin (Lys).  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 24 \text{ h}$ .

Der Vergleich von hydroxyfunktionalisierten HCPs aus Comonomeren und postoxidierten HCPs zeigt, dass die postoxidierten Polymere bis zu sechsmal mehr Lysin adsorbieren als die Copolymere. Die spezifische Oberfläche spielt eine untergeordnete Rolle. Es ist anzunehmen, dass die Postoxidation mehr Sauerstofffunktionalitäten in das Polymernetzwerk integriert, wie es auch aus höheren Differenzen  $\Delta$  in der Elementaranalyse (s. Abb. 4.44 - 4.46) hervorgeht. Postoxidiertes HCP-DCX weist nur noch eine geringe spezifische Oberfläche auf, hat jedoch eine sehr hohe Aufnahme an Lysin.



**Abbildung 4.57.:** Postoxidiertes nicht-funktionalisiertes Polymerharz, kommerziell (MN250 Purolite®). Reinstoffadsorption von Lysin (Lys).  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 24 \text{ h}$ .

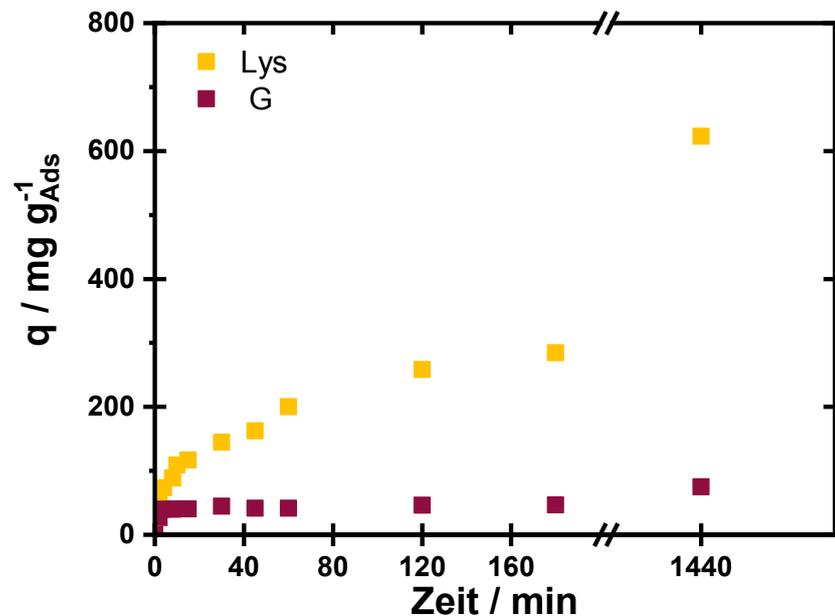
Die Behandlung des kommerziellen Polymers MN250 durch temperaturprogrammierte Oxidation mit synthetischer Luft führt zu einer Erhöhung der Lysinaufnahme bei gleichzeitiger Abnahme der spezifischen Oberfläche (s. Abb. 4.57). Die oxidative Behandlung des Polymerharzes führt zu einer Erhöhung der Lysinkapazität bis auf das 10-fache. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche hierbei zeigt, dass gebildete Wasserstoff-Brückenbindungen eine ausreichend starke Wechselwirkung zum Adsorbat ausüben. Auch führen ungerichtete Multilagenausbildung von Lysin an der Adsorptionsstelle zu höheren Kapazitäten.



**Abbildung 4.58.:** Postoxidierte nicht-funktionalisierte HCPs aus den Monomeren DCX und BCMBP. Reinstoffadsorption von Lysin (Lys).  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 24 \text{ h}$ .

Auch bei den HCPs HCP-DCX und HCP-BCMBP ist eine Zunahme der Lysinkapazität um bis zu  $300 \text{ mg g}^{-1}$  wie bei dem kommerziellen MN250 zu beobachten (s. Abb. 4.58). Die beiden Adsorbentien übertreffen damit bisherige Literaturangaben.[87] Die Polymere unterscheiden sich hinsichtlich absoluter Kapazität (linker Ordinate) und relativer Kapazität (rechte Ordinate) auf die spezifische Oberfläche bezogen. Beide Polymere zeigen bis  $170^\circ\text{C}$  ein ähnliches Adsorptionsverhalten, was die Kapazität pro spezifische Oberfläche angeht. Bei höheren Oxidationstemperaturen scheint sich das HCP-DCX stärker zu zersetzen, was mit der Zunahme an Adsorptionsplätzen durch mehr Sauerstofffunktionalitäten einhergeht.

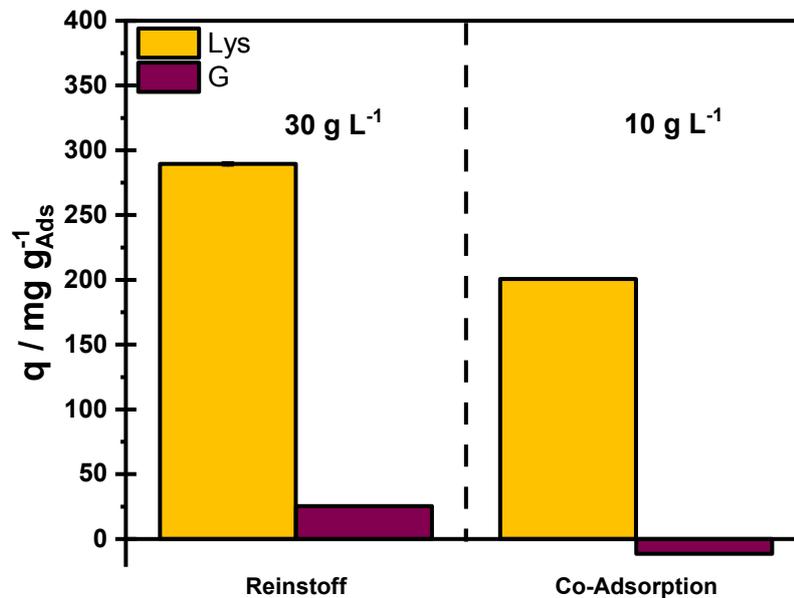
Mit den Erkenntnissen der Standardanalytik soll im Folgenden das leistungsfähigste Adsorbens HCP-BCMBP mit knapp  $300 \text{ mg g}^{-1}$  detaillierter untersucht und der Adsorptionsprozess tiefer gehend verstanden werden. Abbildung 4.59 zeigt die Kinetik der beiden Reinstoffe am Adsorbens HCP-BCMBP.



**Abbildung 4.59.:** Kinetik: Reinstoffadsorption von Lysin (Lys) und Glukose (G) an postoxidiertem HCP-BCMBP ( $4\text{h}@290^\circ\text{C}$ ),  $\beta_{\text{Lys}} = 30 \text{ g L}^{-1}$  und Glukose (G)  $\beta_{\text{G}} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

In den gemessenen Konzentrationsbereichen zeigen Lysin und Glukose unterschiedliche Affinitäten zum Adsorbens, welche in den ersten Minuten an der stärkeren Steigung der Aufnahme von Lysin zu beobachten ist. Daraus resultieren unterschiedliche Endkapazitäten bei der jeweiligen Reinstoffadsorption im Gleichgewicht. Es ist eine vielversprechende Trennleistung zu erwarten.

Nach detaillierten Reinstoffuntersuchungen werden in Abbildung 4.60 Reinstoff und Co-Adsorptionsuntersuchungen dargestellt. Es ist zu beachten, dass hier unterschiedliche Adsorptivkonzentrationen (Verhältnis Lysin und Glukose 1:1) verglichen werden aufgrund der Stabilität der Zweikomponentenmischung (Maillard-Reaktion).

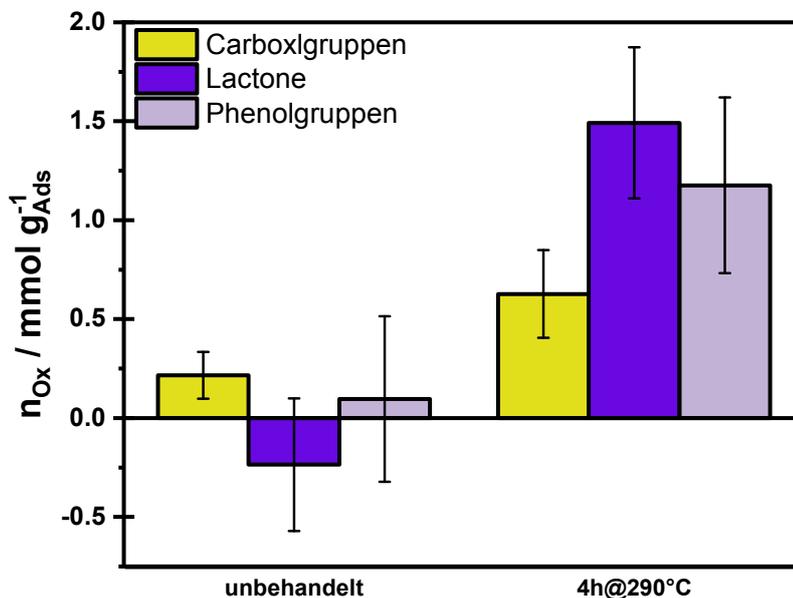


**Abbildung 4.60.:** Postoxidiertes HCP-BCMBP 4 h bei 290 °C. Reinstoffadsorption von Lysin (Lys) und Glukose (G) vs. Co-Adsorption.  $\beta_{Lys, rein} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_{G, rein} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_{Lys, Co} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_{G, Co} = 10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 24 \text{ h}$ .

Bei  $10 \text{ g L}^{-1}$  adsorbiert HCP-BCMBP in der Co-Adsorption  $200 \text{ mg g}^{-1}$  und damit nicht viel weniger als in der Reinstoffadsorption mit der dreifachen Lysinkonzentration. Die Aufnahme von Glukose in der Co-Adsorption ist negativ und verdeutlicht den starken Verdrängungseffekt des Lysins und die Co-Adsorption von Wasser (Aufkonzentration Glukose).

Mit  $200 \text{ mg g}^{-1}$  übersteigt auch oxidiertes HCP-BCMBP den aktuellen Literaturwert aus den Arbeiten von Deischer *et al.* [87] und ist somit ein vielversprechendes Adsorbens, welches neben einer hohen Kapazität auch eine herausragende Selektivität im binären Gemisch mit sich bringt.

Zur detaillierten Bestimmung der Wechselwirkungen vom besten porösen Adsorbens P-BCMBP wurden weitere Analysen durchgeführt.

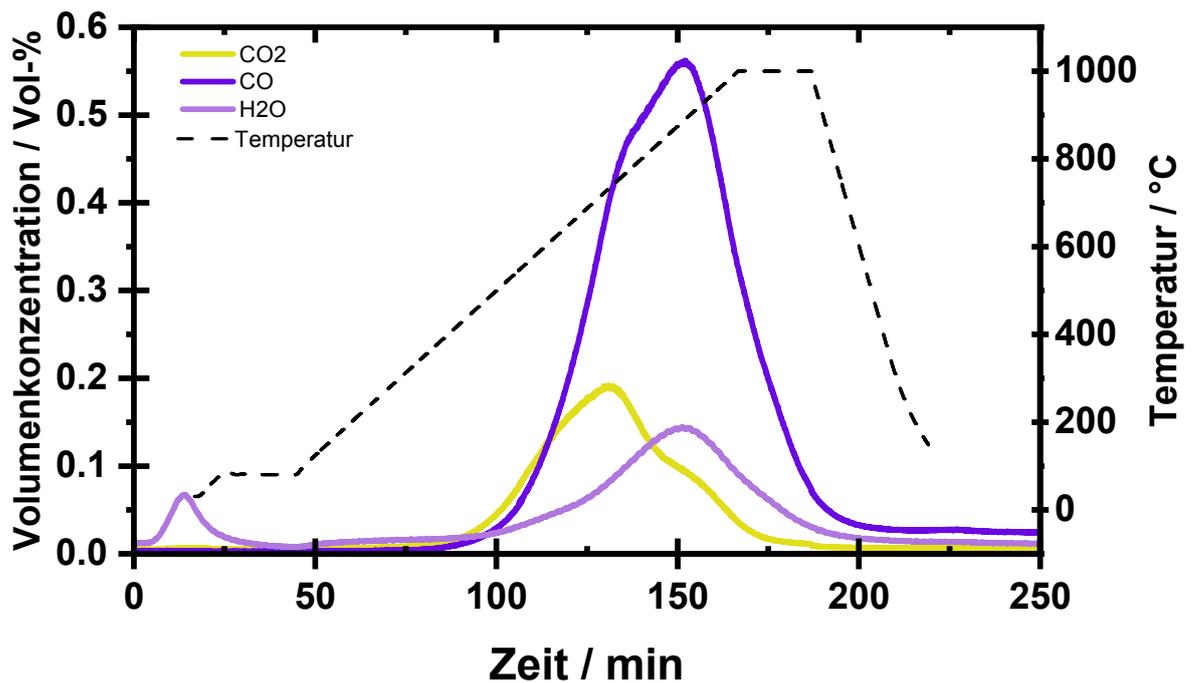


**Abbildung 4.61.:** Vergleich unbehandeltes und postoxidiertes HCP-BCMBP 4 h bei 290 °C. Aus Boehm-Titration quantitativ ermittelte Stoffmengen der funktionellen Gruppen.

Mithilfe der Boehm-Titration wurden Untersuchungen zur detaillierteren Bestimmung der, durch die thermische Behandlung, eingebrachten funktionellen Gruppen durchgeführt (s. Abb. 4.61). Die Untersuchung zeigt nach der TPO eine Veränderung der Zusammensetzung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen im Adsorbens. Die Messungen sind experimentell fehlerbehaftet und werden zunächst qualitativ bewertet. Es lässt sich ein leichter Zuwachs an Carboxyl- und Phenolgruppen erkennen. Es ist zu vermuten, dass sich durch die oxidative Temperaturbehandlung vor allem Lactone gebildet haben. Somit stimmt die Beobachtung der Boehm-Titration mit den Ergebnissen der ATR-IR Spektren (s. Abb. 4.50) und der Veränderung der Massenbilanz bei der Elementaranalyse (s. Abb. 4.46) überein. Anhydride können nicht selektiv mit dieser Analyseverfahren nachgewiesen werden.

Mittels eines an die Abluft der TPO angeschlossenen Massenspektrometers ist es möglich, die Verbrennungsprodukte CO<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>O zu analysieren. In Abbildung 4.62 sind die abgeleiteten Signale des TPD-MS aufgetragen. Die Messung zeigt ein scharfes Signal für Wasser bei 80 °C und ein breiteres bei 400-800 °C. Von 350-700 °C wird CO<sub>2</sub> freigesetzt und im Temperaturbereich von 400-800 °C entsteht CO. Die Wassersignale sind auf Restfeuchte (80 °C) und Substanzeinschlüsse (400-800 °C) zurückzuführen, die erst beim Zersetzen der Probe desorbieren. Das CO<sub>2</sub>-Signal kann nicht nur einer funktionellen Oberflächengruppe zugeordnet werden. Während Anhydride im Bereich 350-500 °C desorbieren, zersetzen sich Lactone im Bereich 500-700 °C zu CO<sub>2</sub>. [227,242,243] Carboxyle sind bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von 180-300 °C zu erwarten und können an dieser Probe ausgeschlossen werden.

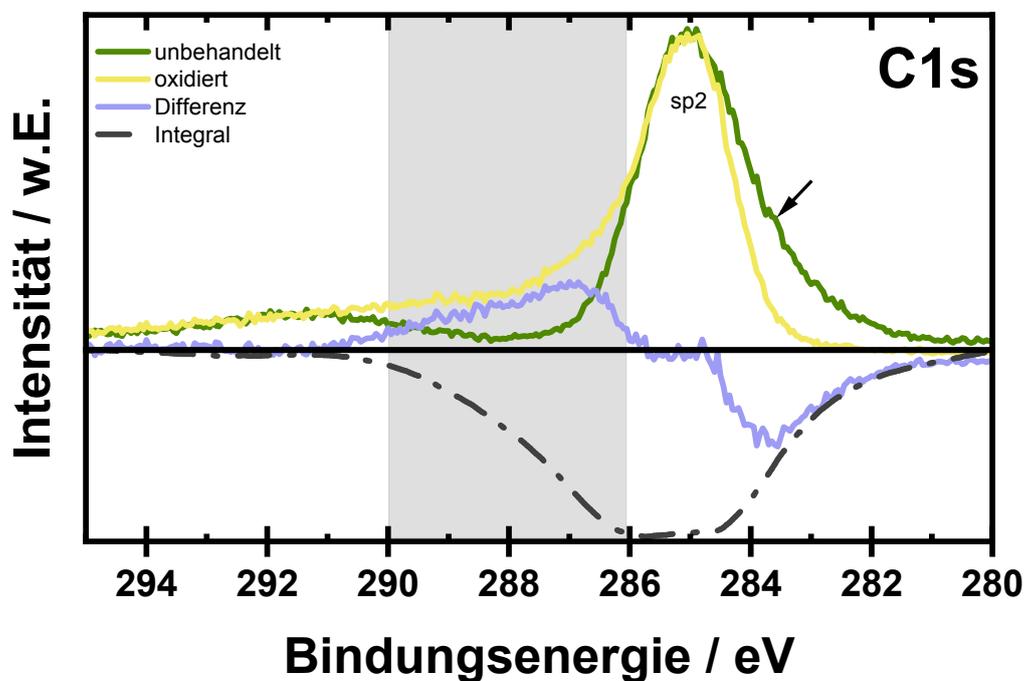
Anhand der TPD-MS Messung ist davon auszugehen, dass sowohl Anhydride als auch Lactone vorliegen. Auch CO wird nicht nur einer Oberflächengruppe zugeordnet: Bei 400-600 °C zersetzen sich Anhydride, bei 600-800 °C zersetzen sich erst Phenole. Carbonylzersetzungsprodukte wären bei Temperaturen über 800 °C zu erwarten und werden somit ebenfalls ausgeschlossen.



**Abbildung 4.62.:** Temperaturprogrammierte Desorption mit nachgeschalteter MS-Analytik zur Analyse der Zersetzungsprodukte des postoxidierten HCP-BCMBP zur qualitativen Beschreibung der Oberflächenfunktionalisierung.

Es ist auf Basis der vorhandenen Analytik davon auszugehen, dass in dem oxidierten HCP Anhydride, Lactone und Phenole vorliegen. Eine Quantifizierung wäre nur durch Dekonvolution der Signale möglich. Für dieses Material existieren keine Literatur bekannten empirischen Daten, weshalb die Zuordnung auf Grundlage der chemisch verwandten Aktivkohle zurückzuführen ist und somit fehlerbehaftet sein könnte. Nach Behandlung dieser Probe im Inertgasstrom kann die Anwesenheit von Carboxylen ausgeschlossen werden, da das CO<sub>2</sub> Signal sich nicht verändert hat (s. Abb. A.7). Es ist im relevanten Temperaturbereich keine Kondensation von zueinander benachbarten Carboxylgruppen mit Austritt von H<sub>2</sub>O zu Anhydriden zu erkennen.

Die Verifizierung der TPD-MS Daten lässt sich anhand photoelektronenspektroskopischer (XPS) Untersuchungen weiter bekräftigen. Abbildung 4.63 zeigt den Vergleich von unbehandeltem (grün) und postoxidiertem (gelb) HCP-BCMBP. Aufgetragen ist außerdem die Signaldifferenz zwischen oxidiert und nicht oxidiertem Polymer (violett) sowie das Integral der Differenz (schwarz). An der Differenz der beiden Spektren ist zu erkennen, dass im Bereich der Bindungsenergie 285-282 eV eine Spezies verloren geht, hingegen im Bereich 291-286 eV eine oxidierte Spezies hinzukommt, die laut Tabelle 4.1 auf mehrere oxidierte Kohlenstoffspezies hindeutet. Das gebildete Integral mit jeweiligem Abschluss an der Nulllinie zeigt, dass es sich um quantitativ gleichen Anteile handelt. Über den Bereich 294-289 eV erstreckt sich eine Peakverbreiterung, die beim unbehandelten Polymer eindeutiger zu erkennen ist. Hier handelt es sich um  $\pi$ - $\pi^*$  Satelliten, der 6 eV entfernt vom Hauptpeak liegt und das Vorliegen eines aromatischen Systems ( $sp^2$ -hybridisiert) belegt.[244] Dieser Satellitenpeak ist bei der oxidierten Probe ebenfalls vorhanden, was die Differenz auf der Nulllinie zeigt. Der Hauptpeak der unbehandelten Probe zeigt eine Schulter (s. Pfeil in Abb. 4.63), die nach der Oxidation nicht mehr vorhanden ist. Hierbei könnte es sich um die betreffende Kohlenstoffspezies handeln, die durch die thermische Behandlung oxidiert worden ist.

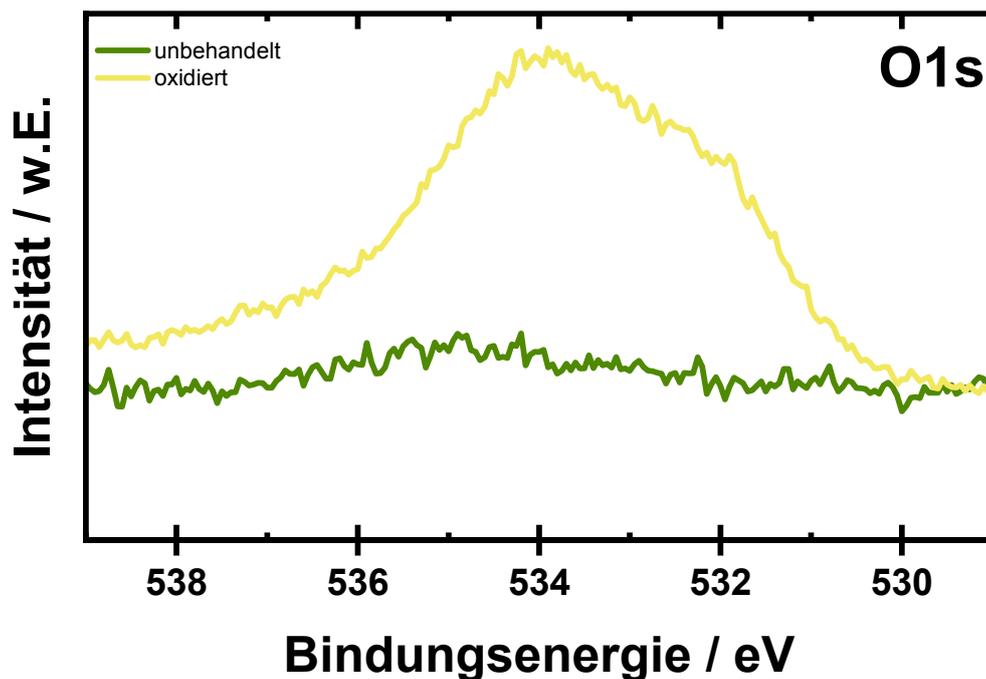


**Abbildung 4.63.:** XPS: C 1s-Spektrum zum Vergleich des unbehandelten und postoxidierten HCP-BCMBPs zur qualitativen Beschreibung der Oberflächenfunktionalisierung. Mit Neutralisator gemessen.

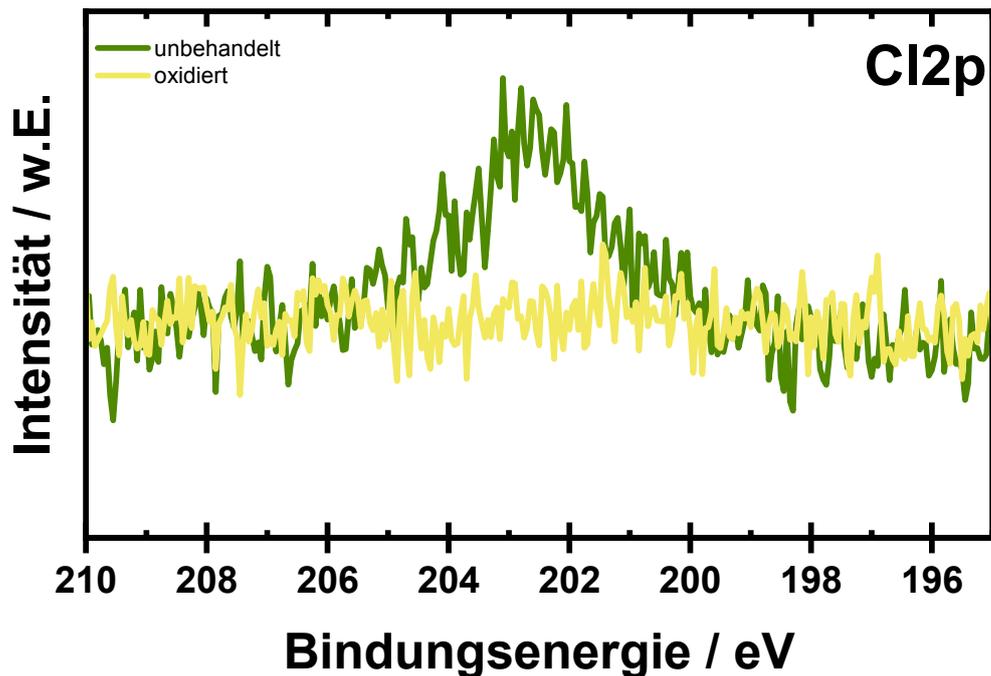
**Tabelle 4.1.:** Überblick zu typischen Bindungsenergien im XPS für die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor in organischen Verbindungen. Daten entnommen aus dem Thermo Fisher Scientific - Materials Learning Center[244].

Element	Bindungszustand	Bindungsenergien / eV
C 1 s	C-C	284.8
	C=C	284.5
	C-O	286
	C=O	288-290
O 1 s	C=O	531.5-532
	C-O	533
Cl 2 p	C-Cl	200

Der Blick in Abbildung 4.64 auf die Sauerstoffspezies O 1 s zeigt, dass sich die Spektren zwischen unbehauelter und oxidiertem Probe ebenfalls unterscheiden. Bei der oxidierten Probe zeichnen sich zwei Peaks bei unterschiedlichen Bindungsenergien im Bereich 536-531 eV ab.



**Abbildung 4.64.:** XPS: O 1 s-Spektrum zum Vergleich des unbehauelten und postoxidierten HCP-BCMBPs zur qualitativen Beschreibung der Oberflächenfunktionalisierung. Mit Neutralisator gemessen.



**Abbildung 4.65.:** XPS: Cl 2 p-Spektrum zum Vergleich des unbehandelten und postoxidierten HCP-BCMBPs zur qualitativen Beschreibung der Oberflächenfunktionalisierung. Mit Neutralisator gemessen.

Chlor ist beim unbehandelten Polymer mit weniger als 5 % fast komplett abreagiert (laut FK-NMR, s. Abb. A.6). Auch dieses Signal ist beim thermisch oxidierten Polymer (s. Abb. 4.65) nicht mehr existent. Zusammenfassend zeigen die Analytikergebnisse zu den Untersuchungen des postoxidativ behandelten HCP-BCMBPs, dass eine Oberflächenfunktionalisierung, vermutlich an den Methylenbrücken ( $sp^3$ -hybridisierter Kohlenstoff) des entstandenen Polymers, stattgefunden hat. Laut Boehm-Titration (s. Abb. 4.61) und TPD-MS Messung (s. Abb. 4.62) sind mehrere Sauerstofffunktionalitäten entstanden, die höchstwahrscheinlich aus Phenolen, Lactonen und Anhydriden bestehen. (Benachbarte) Carboxylgruppen können nach der Argonbehandlung weitgehend ausgeschlossen werden, da kein Wasser als Kondensationsprodukt nachgewiesen werden konnte. Eine eindeutige Zuordnung der Peaks im XPS ist nicht möglich, da Literaturquellen zu oxidierten HCPs nicht vorliegen. Klein *et al.* untersuchten ein Kohlenstoff C 1 s-Spektrum von PTCDA und ordneten die Peaks den  $Sp^2$ -Kohlenstoffspezies zu.[245]

### 4.3. Formgebung fein pulveriger Polymeradsorbentien

Die Relevanz der Formgebung für den technischen Prozess wurde in Kapitel 2.3.4 ausführlich erläutert. In diesem Abschnitt werden unterschiedliche Möglichkeiten zur Formgebung der fein pulverigen Polymere untersucht.

#### 4.3.1. Formgebung durch Pressen

Eine Möglichkeit der Formgebung ist das Pressen des Adsorbens ohne Zusätze. Die Partikel haften dann ausschließlich über physikalische Wechselwirkungen durch Agglomerieren aneinander ohne Zusatz von Bindemitteln. Vor dem Pressen wird HCP-BCMBP in der Kugelmühle gemahlen. Das erhaltene Pulver wird zur Beurteilung der neuen Partikelgrößenverteilung fraktioniert gesiebt (s. Abb. 4.66).

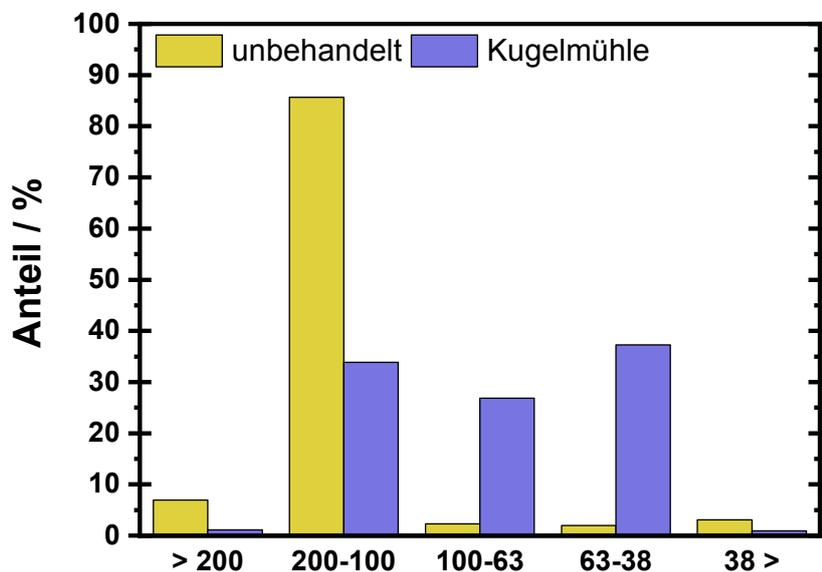
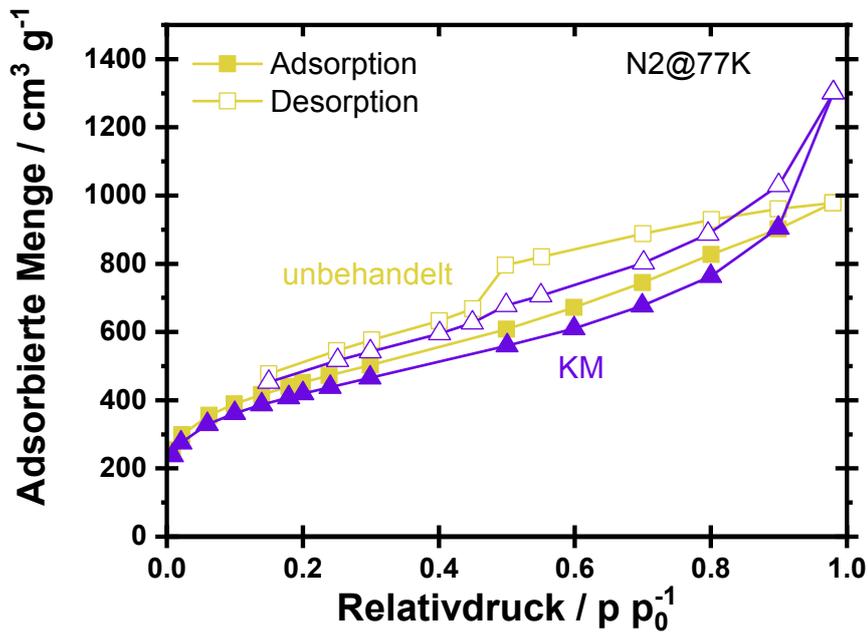


Abbildung 4.66.: PSD: Vergleich der Siebfractionen vor und nach der Kugelmühlenbehandlung von HCP-BCMBP.

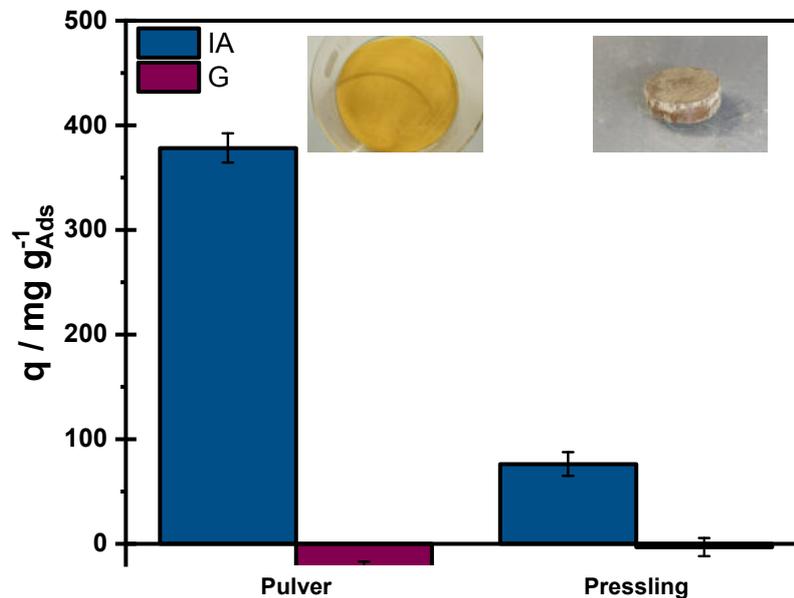
Die Kugelmühlenbehandlung hat zur Folge, dass der Anteil feinerer Fraktionen unter  $100 \mu\text{m}$  zunimmt, welcher für die Formstabilität des Presslings notwendig ist. Der Effekt der Kugelmühlenbehandlung auf die Textur wird anhand der Stickstoffphysisorptionsmessung untersucht.



**Abbildung 4.67.:** N<sub>2</sub>-Sorptions: Vergleich Textur vor und nach der KM-Behandlung von HCP-BCMBP.

Aus Abbildung 4.67 geht hervor, dass der Mikroporenanteil durch die Kugelmühlenbehandlung unbeeinflusst bleibt. Der Anstieg des Adsorptionsastes verläuft im hohen Relativdruckbereich steil. Die Ausprägung der Hysterese ist bei dem unbehandelten HCP-BCMBP stärker. Die Kugelmühlenbehandlung führt zu einem größeren Anteil kleinerer Partikel ( $d_p < 100 \mu\text{m}$ ), was zu einer höheren extrinsischen Oberfläche führt und zu weniger Diffusionslimitierung (Vergleich Desorptionsäste).

Die Leistungsfähigkeit des Presslings in der Flüssigphasenadsorption wird im Folgenden am binären Mehrkomponentensystem Itakonsäure-Glukose getestet (s. Abb. 4.68).



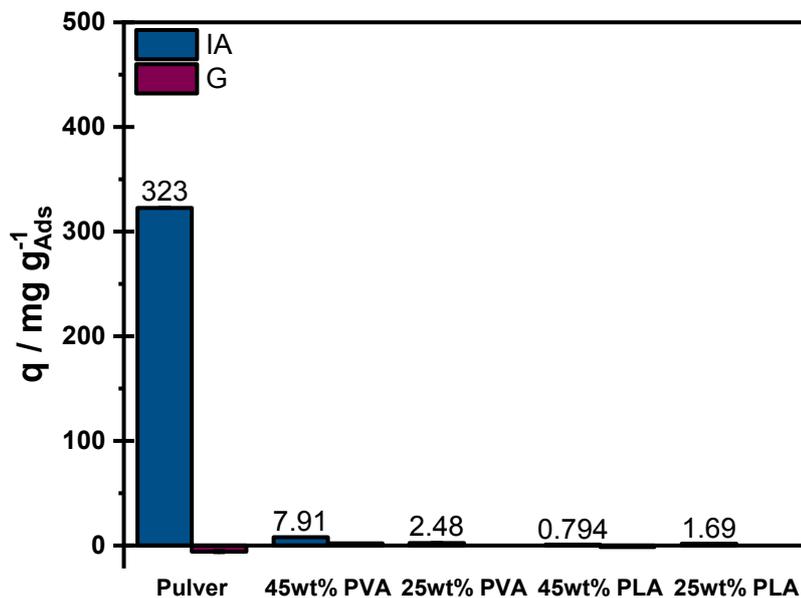
**Abbildung 4.68.:** Vergleich KM-behandeltes HCP-BCMBP vor und nach dem Pressen. Coadsorption von Itakonsäure (IA) und Glukose (G).  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 1 \text{ h}$ .

Es ist zu erkennen, dass die Kapazität für die Itakonsäure-Adsorption deutlich abnimmt, für Glukose ist der Effekt aufgrund der negativen Adsorptionsmenge nicht eindeutig ersichtlich.

Die Verwendung des Presslings hat zur Folge, dass weniger Itakonsäure adsorbiert wird, was auf größeren Diffusionswiderstand und ein verändertes Benetzungsverhalten durch die Partikelagglomeration zurückzuführen ist. Es muss davon ausgegangen werden, dass Adsorption und Desorption nach 1 h noch nicht im Gleichgewicht sind. In weiteren Untersuchungen müsste die Stabilität des Presslings für die Anwendung im Festbett untersucht werden.

#### 4.3.2. Formgebung durch Schmelzextrusion

Aufbauend auf den Vorarbeiten von Hock *et al.* [223] werden zylinderförmige Filamente mithilfe eines thermoplastischen Bindergemisches und dem HCP-BCMBP-Pulver mittels Schmelzextrusion angefertigt. Für die Adsorptionsversuche werden die homogenen Mittelstränge auf eine einheitliche Länge ( $l=3\text{-}5 \text{ mm}$ ) mit einem Durchmesser von 3 mm gekürzt. Der Anteil an HCP-BCMBP liegt konstant bei 30 wt%. Polyvinylalkohol (PVA) oder Polymilchsäure (PLA) werden jeweils mit Polystyrol (PS) als Bindergemisch zugegeben. Vor dem Adsorptionsversuch wird die wasserlösliche Komponente PVA bzw. PLA in Wasser extrahiert, um eine poröse Oberfläche zu erzeugen. PS bleibt als Matrix mit dem Adsorbens bestehen.



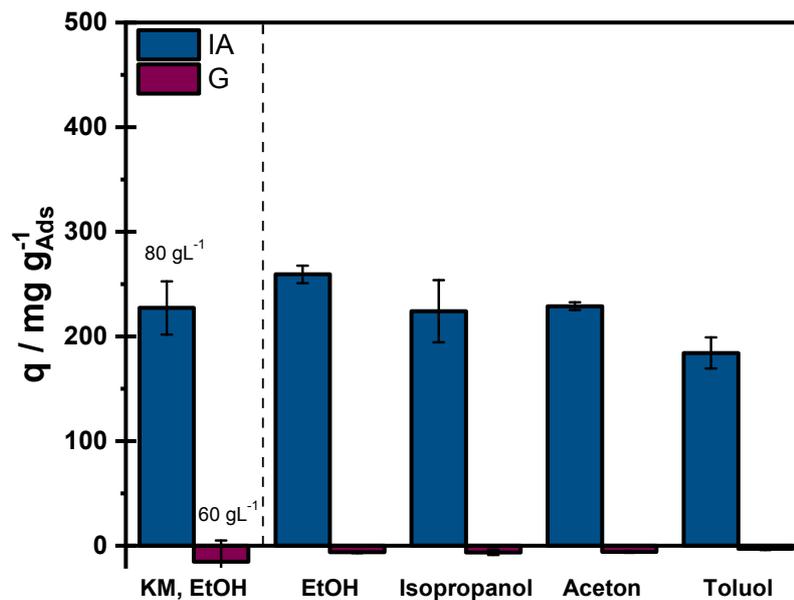
**Abbildung 4.69.:** Vergleich unbehandeltes HCP-BCMBP (Pulver) mit Extrudaten. Coadsorption von Itakonsäure (IA) und Glukose (G).  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{E,q} = 1 \text{ h}$ .

Abbildung 4.69 zeigt deutlich, dass die Aufnahme an Itakonsäure erheblich durch die Formgebung mittels Schmelzextrusion abnimmt. Somit kann durch die Entfernung des zweiten Binders keine signifikant höhere Oberfläche generiert werden. Die Wahl des binären Bindergemisches gestaltet sich als sehr schwierig, da folgende Kriterien für ein homogenes poröses Extrudat erfüllt sein müssen: Die Glasübergangstemperatur beider Komponenten muss im selben Bereich sein, dass eine homogene Schmelze erzeugt werden kann und die Komponenten sollten chemisch unterschiedlich sein sodass das Lösemittel nur eine der beiden Komponenten entfernt. Der Binder sollte nicht in Wasser löslich sein, da Wasser das Fluid in der Flüssigphasenadsorption ist und dessen Ausbluten unerwünscht ist.

### 4.3.3. Formgebung durch Nassgranulation

#### Ohne Binder

Die Granulation ohne Binder erfolgt statisch. Hierzu wird das fein pulverige Polymer in Lösungsmittel aufgeschlämmt, auf einer Petrischale ausgestrichen und dann getrocknet. Die Zerteilung in Granulate erfolgt nach dem Trocknungsprozess mit einem Spatel. Die mechanische Stabilität ist von der Agglomeration abhängig, die durch besonders kleine Partikel (Vorbehandlung in der Kugelmühle) verbessert wird.

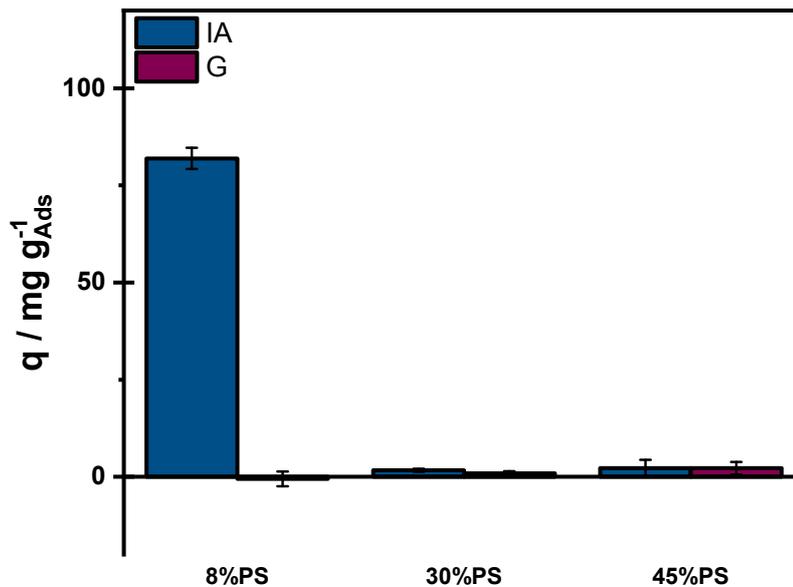


**Abbildung 4.70.:** Vergleich HCP-BCMBP-Granulate mit unterschiedlichen Lösemitteln vorbehandelt. Coadsorption von Itaconsäure (IA) und Glukose (G).  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 1 \text{ h}$ .

Abbildung 4.70 zeigt die Ergebnisse der Flüssigphasenadsorption. Hierbei hat das Lösungsmittel, in dem das Pulver zuvor aufgeschlämmt worden ist, keinen Einfluss.

### Mit Binder

Die Granulation mit einem Binder erfolgt dynamisch. Die Herstellung eines formstabilen Granulats wird mithilfe eines Granulators durch Rotationsverdampfung realisiert. Hierzu wird Polystyrol (PS) als Binder verwendet, welches in Toluol zuvor gelöst wird.



**Abbildung 4.71.:** Vergleich HCP-BCMBP-Granulate mit unterschiedlicher PS-Binderkonzentration. Coadsorption von Itakonsäure (IA) und Glukose (G).  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 1 \text{ h}$ .

Der Binder hat einen negativen Einfluss auf die Itakonsäureaufnahme (s. Abb. 4.71), wie zuvor bereits bei der Schmelzextrusion beobachtet worden ist. Der Anteil an Binder sollte so gering wie möglich gehalten werden, damit nicht alle Poren verblocken und die Adsorptionsleistung damit aufgehoben wird.

Die Physisorptionsmessungen mit unterschiedlichem Binderanteil zeigen, welchen starken Einfluss der Zusatz auf die Porosität des Polymers hat (s. Abb. 4.72).

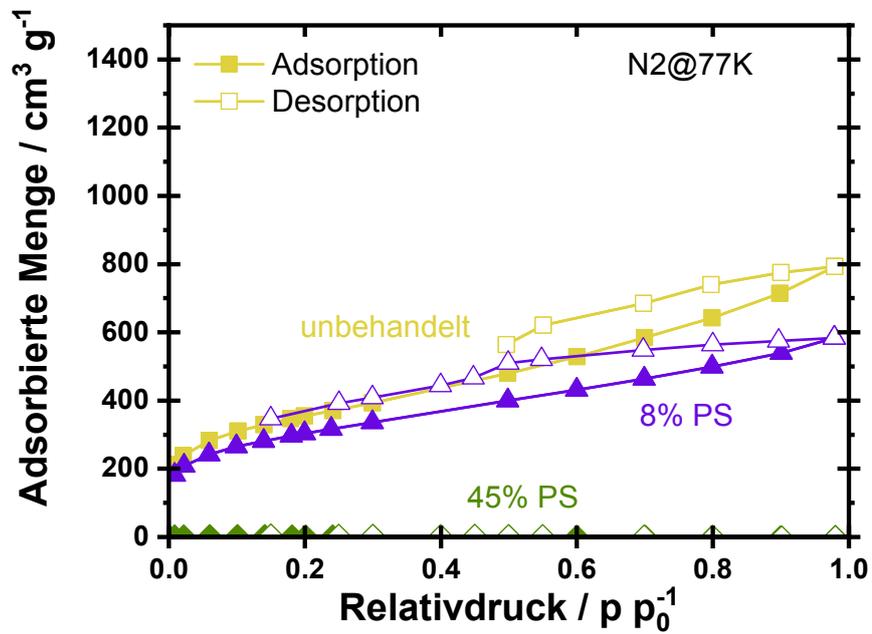
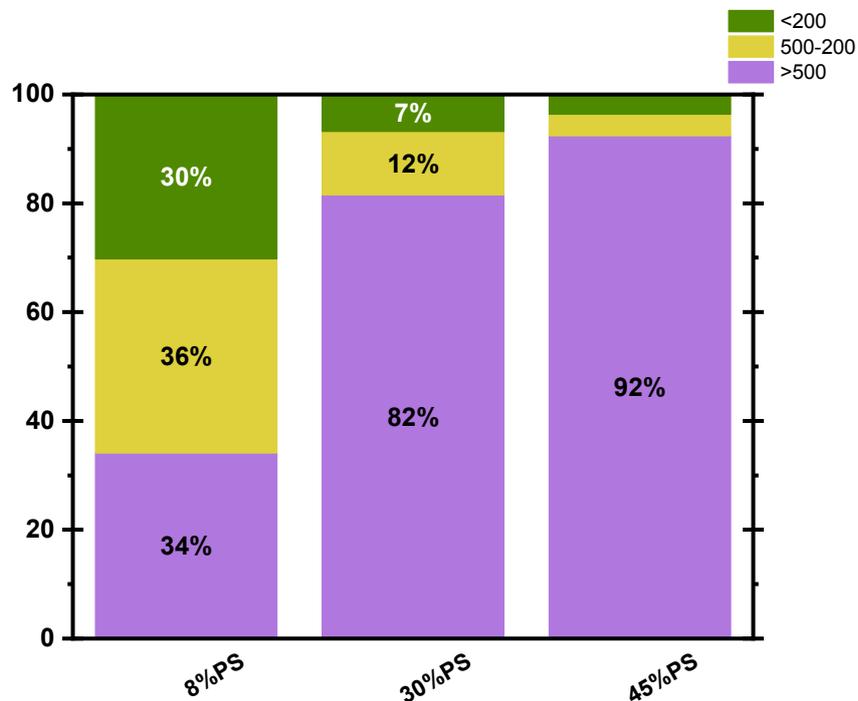


Abbildung 4.72.:  $\text{N}_2$ -Sorption: Vergleich Textur ohne Binder und Granulation mit 8 % und 45 % PS.

Mit höherer Binderkonzentration nimmt die Porosität ab. Das Polystyrol (PS) sorgt für eine Porenverblockung, was auch mit einem deutlichen Einbruch der Adsorptionsleistung einhergeht (s. Abb. 4.71).

Durch fraktioniertes Sieben wird deutlich, wie sich die Partikelgrößen durch die Agglomeration verändern (s. Abb. 4.73).

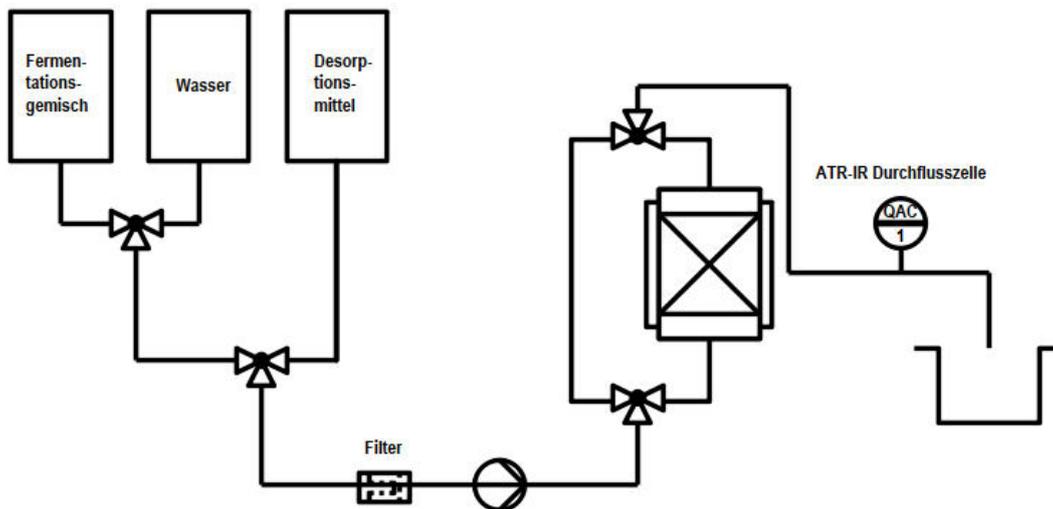


**Abbildung 4.73.:** PSD: Partikelzusammensetzung nach Granulierung mit unterschiedlichem Binderanteil.

Mit höherem Binderanteil steigt der Anteil an Granulaten mit einem Durchmesser  $d_p > 500$ . Durch das Agglomerieren von Partikeln bei der Rotationsverdampfung im Granulator werden diese größer bei höherem Binderanteil. Dies hat zur Folge, dass die Porosität schwindet. Bei einem Binderanteil von 8 % bleibt ein Drittel der Partikel kleiner als  $200 \mu\text{m}$ , worauf die Porosität und die hohe Performanceleistung zurückzuführen ist.

## 4.4. Flüssigphasenadsorption im kontinuierlich betriebenen Festbett

In der Flüssigphasenadsorption soll das technische Potential der entwickelten Adsorbentien an einer Festbettschüttung untersucht werden. Hinter dem Festbett ist eine ATR-IR Durchflusszelle geschaltet, die zeitaufgelöst die Zusammensetzung des Produktstroms aufzeichnet (s. Abb. 4.74).



**Abbildung 4.74.:** Fließbild zum Aufbau des kontinuierlichen Festbettadsorbers. Die Pfeile zeigen die Flussrichtung an. Die Analytik ist ein Online IR-Spektrometer *Invenio R* mit ATR-Durchflusszelle (Bruker, Karlsruhe, Deutschland).

### 4.4.1. Online-Analytik mit IR-Spektroskopie

Für die Methodenentwicklung ist im ersten Schritt die Auswahl geeigneter Bandenbereiche der betrachteten Komponente notwendig. Untersucht wird das binäre Komponentengemisch Itakonsäure und Glukose in wässriger Lösung.

#### Auswahl Bandenbereiche Reinstoffe

In Abbildung 4.75 wird Itakonsäure und in Abbildung 4.76 wird Glukose jeweils in unterschiedlichen Konzentrationen in Wasser gemessen. Die Messung der reinen Substanzen hebt relevante Bandenbereiche eindeutig hervor. Für Itakonsäure liegt dieser im Bereich  $1780$  bis  $1520\text{ cm}^{-1}$  und  $1470$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Für Glukose liegt der relevante Bandenbereich bei  $1500$  bis  $950\text{ cm}^{-1}$ . Somit sind charakteristische Banden für die Reinstoffe extrahierbar. Beim binären Gemisch treten Bandenüberlappungen auf. Dieses Problem wird im Experiment erst deutlich, wenn die Kalibrierung auf den Reinstoffen basiert und das Experiment mit der binären Komponentenmischung durchgeführt wird. Somit sollte die Kalibrierung mit dem Gemisch erstellt werden und die Validierung mit der Reinstoffmessung erfolgen.

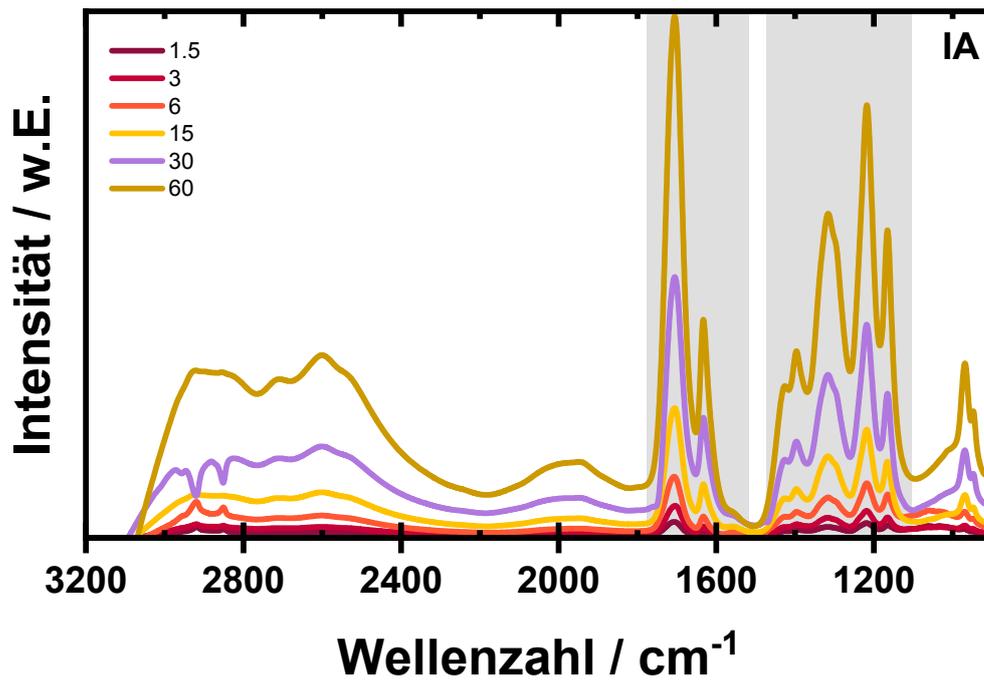


Abbildung 4.75.: ATR-IR: Itakonsäure (IA) 1.5-60 g L<sup>-1</sup> gelöst in H<sub>2</sub>O.

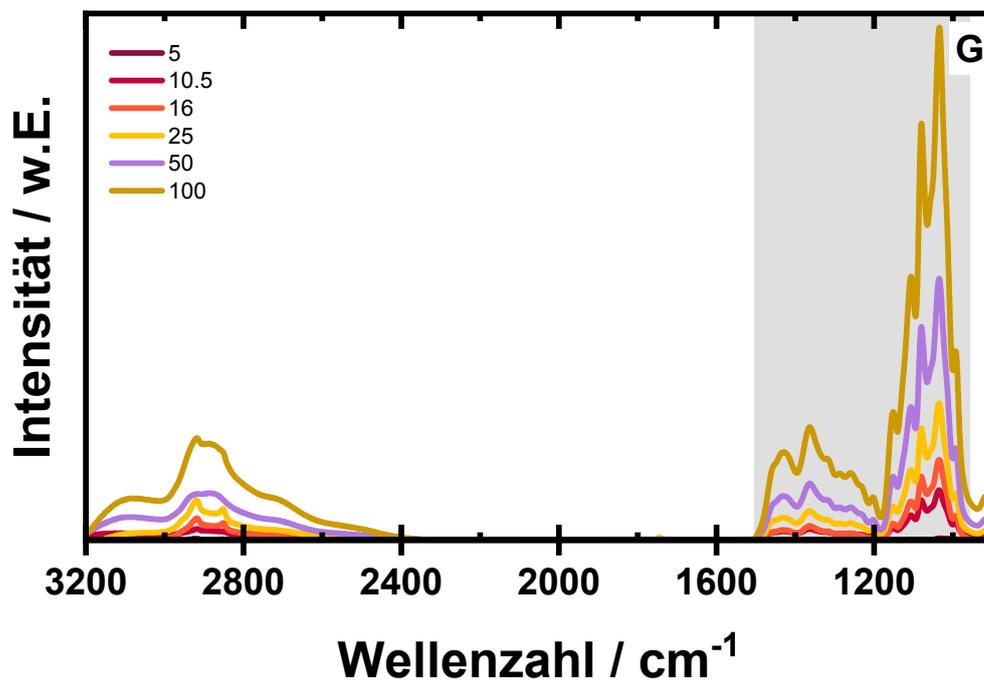


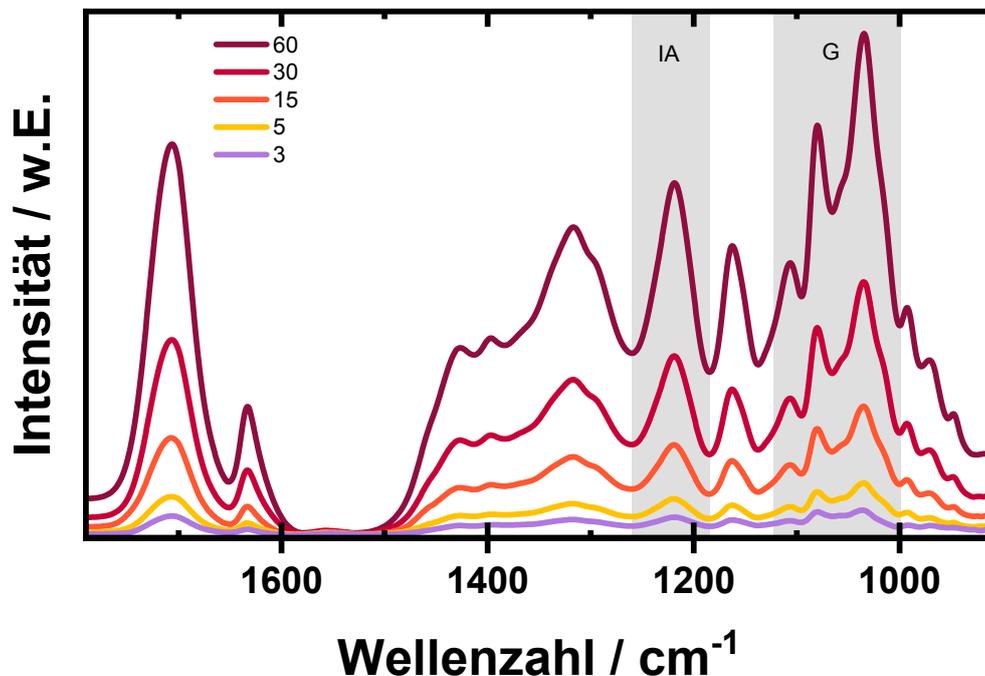
Abbildung 4.76.: ATR-IR: 5-100 g L<sup>-1</sup> Glukose (G) gelöst in H<sub>2</sub>O.

## Vergleich und Auswahl der Integrationsmethoden

Die Auswahl der Integrationsmethode für die multivariate Kalibration erfolgt mit der *OPUS* Software *QUANT* für die korrekte Quantifizierung der Reinstoffkonzentrationen in der Itakonsäure-Glukose Mischung. Das Prinzip der Kalibrationsmethode basiert auf der PLS-Regression (Partial-Least-Square). Hierbei wird eine Korrelation zwischen Absorption der Infrarotstrahlung und der Konzentration der betrachteten Komponente hergestellt. Mithilfe einer Referenzanalytik, hier HPLC, wird eine Kalibriergerade erstellt.

Die Auswahl der Integrationsmethode in *OPUS* richtet sich nach dem betrachteten System (mono- oder multikomponenten System, chemische Ähnlichkeit der Komponenten, Konzentrationsverhältnisse). Die Validierung der ausgewählten Methode erfolgt über Stichproben.

Für das binäre Stoffsystem Itakonsäure-Glukose mit einem überlappenden Bandenbereich 1470 bis 1100  $\text{cm}^{-1}$  hat sich der Integrationsmodus „C“ bewährt. Hier wird die Grundlinie im Integrationsbereich zwischen dem ersten und dem zweiten Grundlinienpunkt bestimmt. Die Fläche innerhalb der Bande wird bestimmt (s. Abb. 4.77).



**Abbildung 4.77.:** ATR-IR: Itakonsäure (IA)-Glukose (G) Gemisch im Verhältnis 1:1 im Konzentrationsbereich 60-3  $\text{g L}^{-1}$ . Finale Integrationsmethode.

In den Spektren wurde zunächst eine Basislinienkorrektur in den relevanten Konzentrationsbereichen von 1790-910  $\text{cm}^{-1}$  für die Quantifizierung vorgenommen. Es wurden für die Kalibrierung folgende Integrationsbereiche ausgewählt: Für Itakonsäure der Bereich 1260-1185  $\text{cm}^{-1}$  und für Glukose 1120-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Die Offsetkorrektur ist notwendig, um eine Vergleichbarkeit mit den eingesetzten Konzentrationen und der Referenzanalytik im betrachteten Konzentrationsbereich zu erhalten.

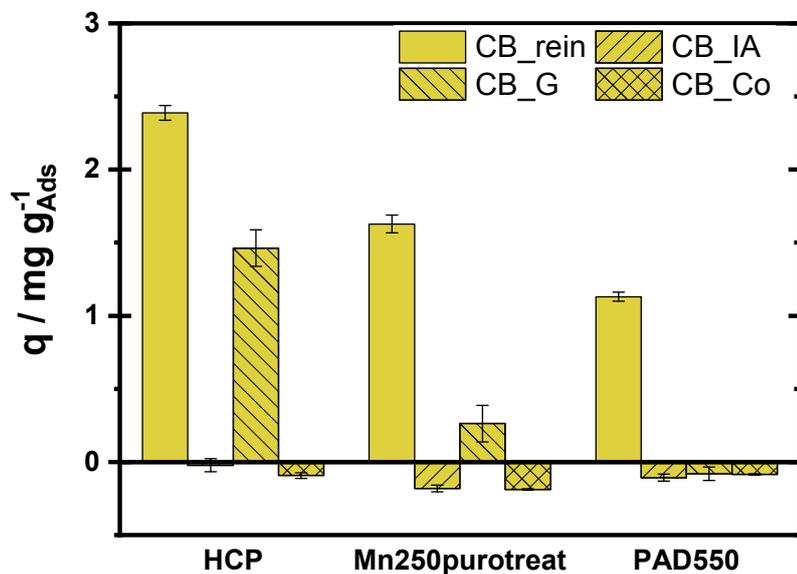
#### 4.4.2. Methodenentwicklung

Bevor das eigens synthetisiertes HCP im Festbettadsorber vermessen wird, wird zunächst eine industriell verwendete polymerbasierte sphärische Aktivkohle (PBSAC) *BLU562* der Firma Blücher charakterisiert und auf ihre Leistungsfähigkeit getestet.

##### Festbettcharakterisierung

Zur Charakterisierung der Schüttung im Festbett sind spezielle Sondenmoleküle notwendig. Hierzu wird zwischen porengängigen (interne Porosität) und nicht-porengängigen (externe Porosität) Molekülen zur experimentellen Bestimmung der totalen Porosität unterschieden.

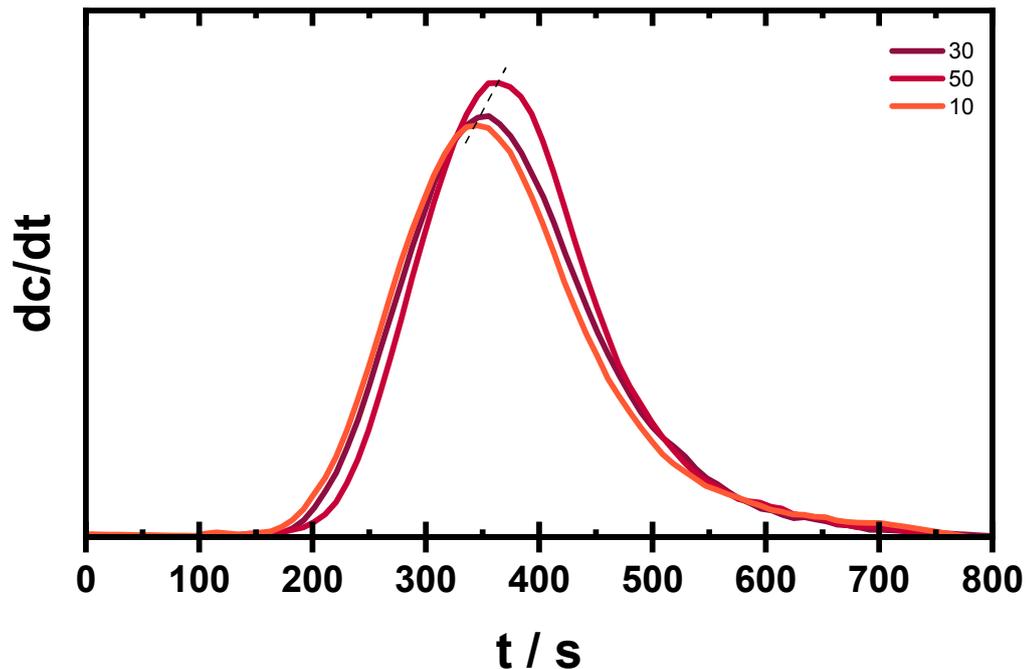
Generell ist es wichtig, dass die Sondenmoleküle nicht adsorbieren und IR-aktiv sind. Für das betrachtete System konnte kein geeigneter Tracer zur Ermittlung der internen Porosität gefunden werden: Zur Auswahl stand ein Salz  $\text{NaCl}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Beide Moleküle penetrieren die Poren zu wenig für das stark hydrophobe Adsorbens. Die Retentionszeit ist identisch mit einem nicht-porengängigen Tracer. Als Alternative wäre Uracil als typischer Tracer in der Chromatografie für reverse Phasen zu erwägen.[92] Jedoch wechselwirkt es zu stark mit dem Adsorbens, was sich anhand der Retentionszeit vermuten lässt. Es wurden Batch-Adsorptionsversuche mit einem kleinem porengängigen Zuckermolekül Cellobiose (CB) als Vergleich mit dem typischen nicht-porengängigen Tracer Dextran (gleiche chemische Stoffklasse) durchgeführt (s. Abb. 4.78).



**Abbildung 4.78.:** CB als Sondenmolekül. CB Reinstoffadsorption und jeweils mit Glukose (G) und Itakonsäure (IA) sowie in der Co-Adsorption.  $\beta_{CB} = 0.3 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 24 \text{ h}$ .

Es ist zu erkennen, dass Cellobiose als Reinstoff von allen dargestellten Adsorbentien adsorbiert wird, besonders vom hoch mikroporösen HCP-BCMBP. In der Co-Adsorption mit Itakonsäure wird Cellobiose jedoch gar nicht adsorbiert, hingegen bei Glukose schon (außer bei *PAD550*). In der Co-Adsorption mit

Itakonsäure und Glukose wird Cellobiose nicht aufgenommen. Dies bedeutet, dass auch Cellobiose sich als Sondenmolekül nicht eignet, da es als Reinstoff von unpolaren Adsorbentien adsorbiert wird. Es bleibt festzuhalten, dass kein geeigneter Tracer zur Abschätzung der internen Porosität gefunden werden konnte, weshalb hier empirische Literaturwerte herangezogen werden müssen. Die Abschätzung der externen Porosität im kontinuierlich betriebenen Festbett wird mit dem gängigen Tracer Dextran vermessen.[92]



**Abbildung 4.79.:** Dextran bei den Temperaturen 30 °C, 50 °C und 10 °C im kontinuierlichen Festbett mit *BLU562* gemessen. Hier dargestellt, die abgeleitete Durchbruchskurve zur Bestimmung des Maximums.

In Abbildung 4.79 sind die abgeleiteten Durchbruchskurven von Dextran bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt zur Ermittlung des Maximums (Retentionszeit). Die Zeiten liegen wie folgt:  $t(\text{DB})_{10} = 352$ ,  $t(\text{DB})_{30} = 360$ ,  $t(\text{DB})_{50} = 368\text{s}$ .

Die Messung bei unterschiedlichen Temperaturen soll untersuchen, ob Dextran ein inerte Tracer ist, der nicht mit dem Adsorbens wechselwirkt. Hierzu sollte die Temperatur keinen Einfluss auf die Durchbruchzeit haben. Mit steigender Temperatur nimmt jedoch die Durchbruchzeit zu. Adsorption ist ein exothermer Prozess, weshalb im Falle einer stärkeren Wechselwirkung der Durchbruch bei niedrigeren Temperaturen später kommen sollte als bei höheren. Es ist zu beachten, dass aufgrund der zeitaufgelösten Messung ein Fehler von  $\pm 10$  Sekunden einbezogen werden sollte. Die unterschiedlichen Werte können auf den Messfehler zurückgeführt werden, weshalb sich hier Dextran als geeigneter nicht-porengängiger Tracer behaupten kann. Dennoch wird für die Auswertung der Mittelwert aus empirischen Daten verwendet, da sich mit dem empirischen Literaturwert (intrinsische Porosität) und dem experimentell ermittelten Wert (extrinsische Porosität) keine plausible totale Porosität (s. Gl. 2.4) bestimmen lässt (s. Tab. 4.2).

**Tabelle 4.2.:** Überblick Durchbruchzeiten von Dextran im Festbett mit *MN200* und HCP-BCMBP. Bei HCP-BCMBP wurde nach der 2. Messung das Bett regeneriert und die Messung nochmals wiederholt ( $t_{rec}(DB)$ ).

Adsorbens	t1(DB)	t2(DB)	t3(DB)	$\epsilon$
	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	
MN200	286	293	280	0.49
			$t_{rec}(DB)$	
HCP	265	270	344	0.59

Nach der Dreifachmessung mit periodischer Spülung von Wasser, ist in Tabelle 4.2 die Dreifachmessung mit dem kommerziellen Adsorbens *MN200* von Purolite<sup>®</sup> und dem eigenen HCP-BCMBP zur Abschätzung der externen Porosität dargestellt.

Die Durchbruchzeiten von *MN200* liegen im Bereich 280-293 s. HCP-BCMBP wurde zweimal hintereinander (Wasserspülung dazwischen) gemessen. Vor der dritten Wiederholungsmessung wurde das Bett mit Ethanol ( $t_{rec}(DB)$ ) regeneriert und im Anschluss wieder mit Wasser gespült. Bei der erneuten Tracermessung verlängert sich die Durchbruchzeit um 27%. Die Durchbruchzeiten bei dem kommerziellen Harz liegen im Bereich des Messfehlers, was annehmen lässt, dass Dextran ein geeigneter Tracer ist. Bei HCP-BCMBP liegen die ersten beiden Messzeiten ebenfalls eng beisammen im Bereich des Messfehlers. Die Regeneration des Festbetts mit Ethanol führt jedoch dazu, dass trotz intensiven Spülens, sich im Anschluss die Durchbruchzeit signifikant verlängert hat. Es ist anzunehmen, dass durch das Quellen beim Ethanolspülvorgang und dem anschließenden Spülen mit Wasser (schrumpfen) sich die fein pulvrige Schüttung „neu“ packt und sich neue Diffusionswege oder Adsorptionsmöglichkeiten ergeben.

### Isotherme: Flächenintegrationsmodell vs. Retentionszeitmodell

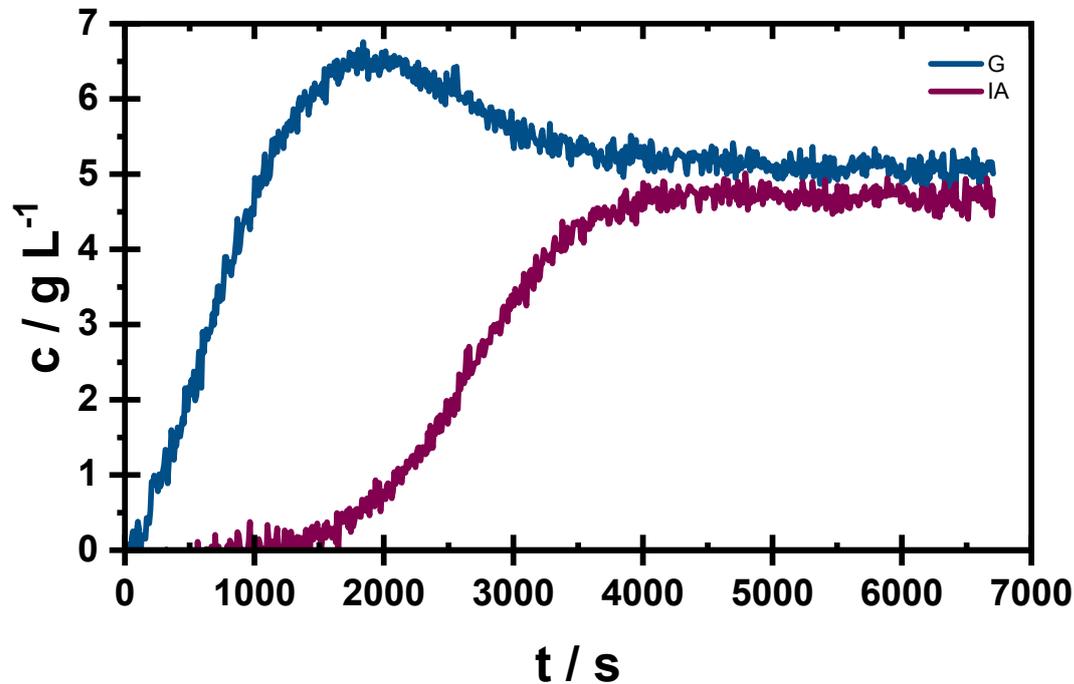
Für die Auswertung der Durchbruchskurven und Transformation in Isothermen werden zwei Auswertungsmodelle herangezogen und vergleichend diskutiert. Das Flächenintegrationsmodell ist ein einfaches solides Integrationsmodell, welches mithilfe des Trapezverfahrens die Fläche unterhalb der Durchbruchskurve integriert. Die Form der Durchbruchskurve ist zweitrangig.

Dem gegenüber steht ein von Seidel-Morgenstern[123] entwickeltes Verfahren, welches anhand der Retentionszeiterfassung eine „schnelle“ Abschätzung der Kapazität ermöglicht. Die Retentionszeit sollte eine eindeutige Gaußkurve zeichnen. In Tabelle 4.3 sind die notwendigen Angaben für die Berechnung sowohl mit dem Flächenintegrationsmodell als auch mit dem Retentionszeitmodell der Kapazität zur Darstellung der Adsorptionsisotherme aufgelistet.

**Tabelle 4.3.:** Überblick Kenndaten Conti-Adsorption an *BLU562*.

	Einheit	
Volumenstrom	<i>mL/min</i>	1.5
Bethöhe	<i>cm</i>	1.4
Adsorberdurchmesser	<i>cm</i>	1.6
Adsorbervolumen	<i>mL</i>	2.81
$\epsilon_{\text{mittel}}$		0.725
Adsorbensvolumen	<i>mL</i>	2.04
t(tot)	<i>s</i>	124.5
t <sub>e</sub>	<i>s</i>	81.8
c(G)	<i>g/L</i>	5.35
c(IA)	<i>g/L</i>	5.4
t(DB,G)	<i>s</i>	61.7
t(DB,IA)	<i>s</i>	1503.7

Die Rohdaten, auf deren Grundlage die Auswertung durchgeführt wird, sind in Abbildung 4.80 aufgetragen. Anhand derer lässt sich das Flächenintegrationsmodell direkt anwenden, indem die beiden Flächen unter der „Kurve“ integriert werden.

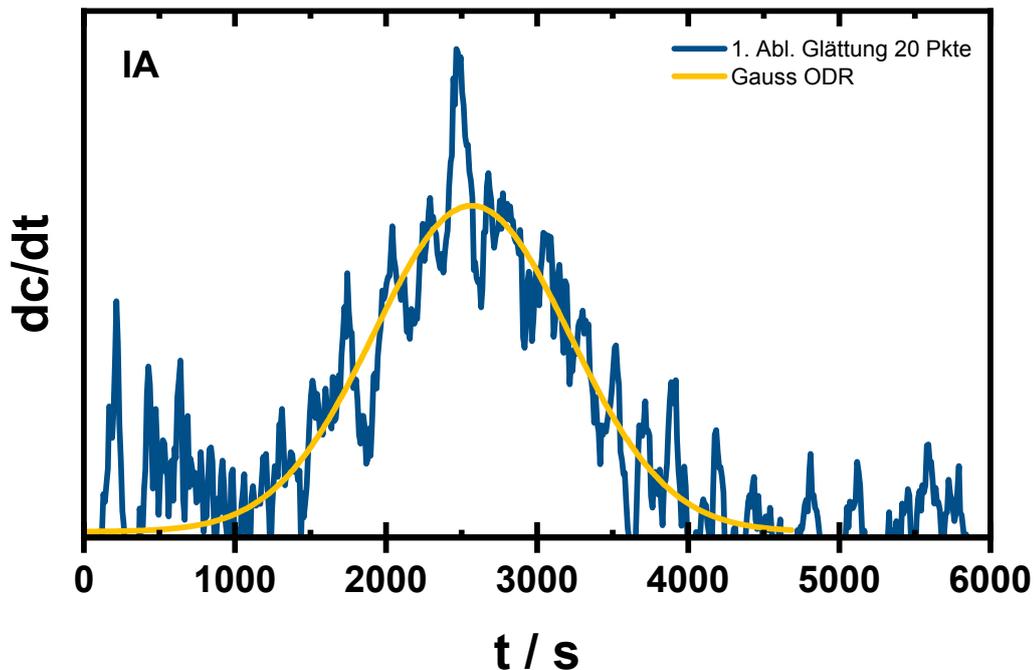


**Abbildung 4.80.:** ATR-IR: Basislinienkorrigierte Durchbruchskurven vom Itakonsäure-Glukose Gemisch jeweils  $5 \text{ g L}^{-1}$  an BLU562.

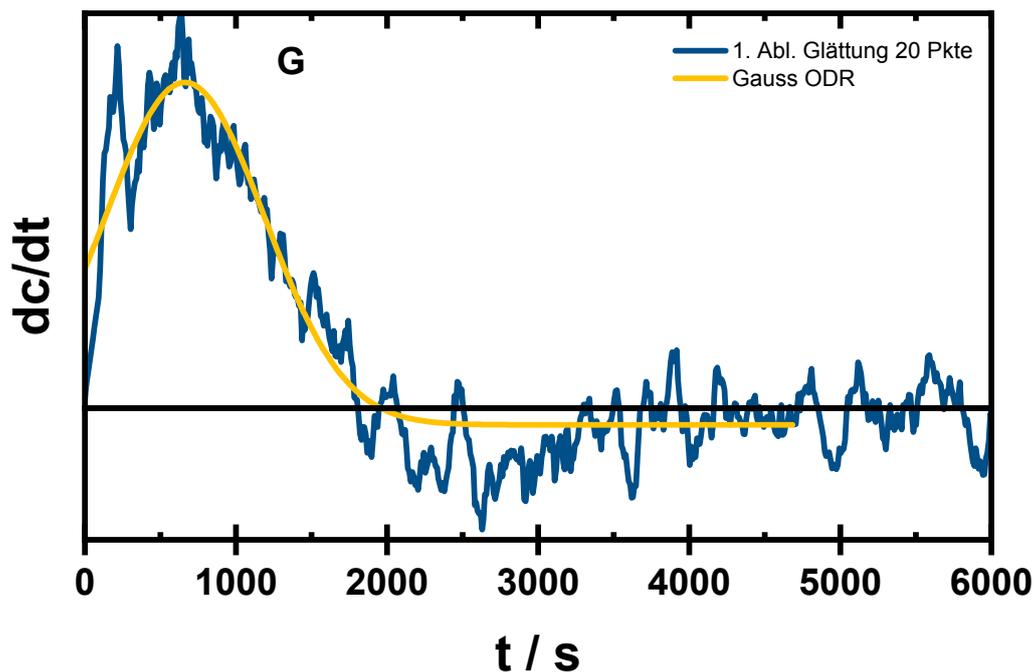
Die quasi nicht-adsorbierende Glukose bricht deutlich früher durch als Itakonsäure. Es wird bis zum Durchbruch der Itakonsäure vorübergehend eine höhere Glukosekonzentration als in der Stammlösung gemessen. Es ist ein typisches kompetitives Langmuiradsorptionsverhalten zu beobachten, welches temporär eine höhere lokale Glukosekonzentration, als in der Stammlösung vorhanden, mit sich bringt.[95] Beide Konzentrationen pendeln sich nach Durchbruch der Itakonsäure auf ihre Ausgangskonzentration ein. Hier lässt sich das Flächenintegrationsmodell direkt anwenden, indem die beiden Flächen unter der Kurve integriert werden. Bei Glukose ist der Überschwinger (kurzzeitig höhere Konzentration) in der Integration als negativer Term zu beachten. Diese Fläche oberhalb der Eingangskonzentration muss subtrahiert werden.

Das Retentionszeitmodell nach Seidel-Morgenstern erfordert eine scharfe Front, im Idealfall eine Sprungfunktion. Dann ist eine schnelle Abschätzung ohne Integration möglich. Bei dieser Auswertungsmethode ist keine Basislinienkorrektur notwendig, da nur der Wendepunkt der Durchbruchskurve ermittelt werden muss.

Hierbei wird mithilfe der Software *ORIGIN Pro*[246] wie folgt vorgegangen: Aus den Rohdaten wird die erste Ableitung gebildet. Dann erfolgt das Glätten nach zweiter Ordnung mit 20 Punkten. Das daraus ermittelte Maximum wird als Retentionszeit  $t_{Ret}$  gewertet. Dann wird eine Gaussionpassung mithilfe einer orthogonalen Distanzregression vorgenommen (GaussODR in *ORIGIN Pro*). Die Abbildung 4.81 zeigt die Transformation der Durchbruchskurve zum Chromatogramm von Itakonsäure und Abbildung 4.82 von Glukose. Für beide Komponenten lässt sich die Durchbruchskurve mit einer Gaussgleichung beschreiben. Aus der ersten Ableitung kann ein Maximum für beide Durchbruchskurven abgelesen werden, sodass die Gaussionpassung und die erste Ableitung eine hohe Übereinstimmung zeigen:  $t(R,Schock2)=2565.7\text{ s}$  für IA (s. Abb. 4.81) und  $t(R,Schock1)=661,8\text{ s}$  für G (s. Abb. 4.82). Daraus ergibt sich nach folgender Berechnung anhand der Gleichungen 2.37 bis 2.39 eine Kapazität für Glukose (G) von  $7.05\text{ g L}^{-1}$  und für Itakonsäure (IA)  $392.82\text{ g L}^{-1}$ .



**Abbildung 4.81.:** ATR-IR: Durchbruchskurve Itakonsäure (IA) an *BLU562* abgeleitet und geglättet sowie Anpassung durch Gauss ODR, um Retentionszeit abschätzen zu können für die weitere Berechnung.

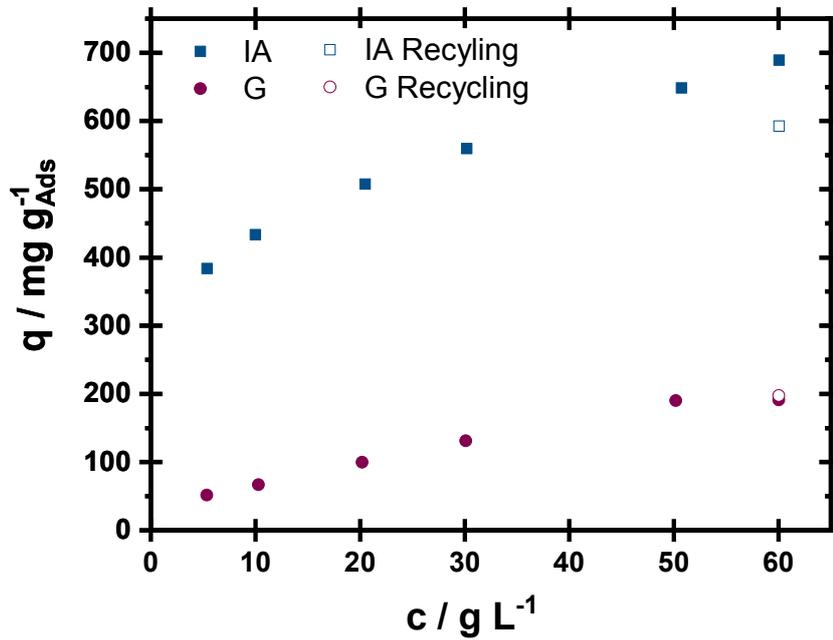


**Abbildung 4.82.:** ATR-IR: Durchbruchskurve Glukose (G) an *BLU562* abgeleitet und geglättet sowie Anpassung durch Gauss ODR, um Retentionszeit abschätzen zu können für die weitere Berechnung.

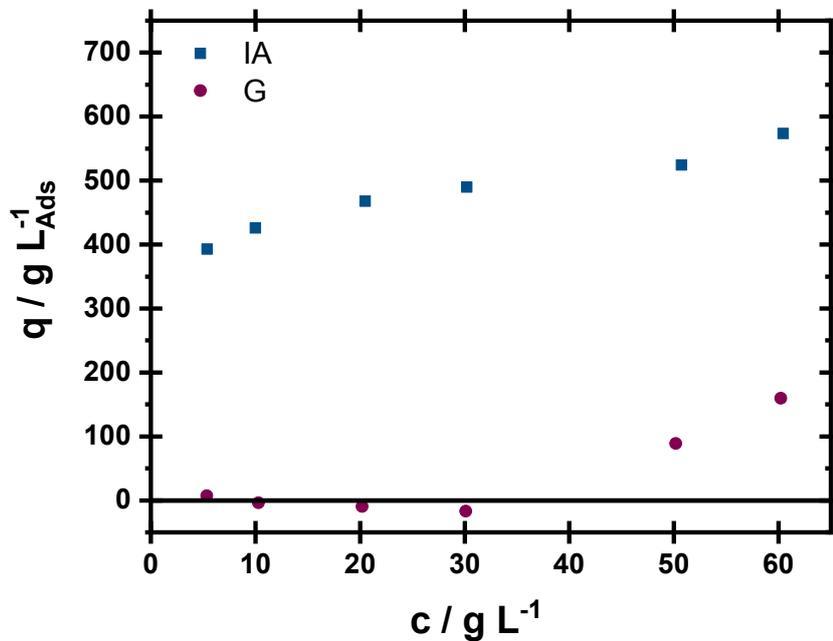
### Testung der PBSAC *BLU562*

Nachdem die beiden Auswertungsmodelle erläutert worden sind, werden nach diesem Vorgehen die Vollisothermen der Co-Adsorption nach dem Flächenintegrationsmodell in Abbildung 4.83 dargestellt. Vergleichend hierzu sind die Vollisothermen der Co-Adsorption ausgewertet nach dem Retentionszeitmodell in Abbildung 4.84 gegenübergestellt. Beim Vergleich der beiden Abbildungen 4.83 und 4.84 hat das Flächenintegrationsmodell andere Einheiten als das Retentionszeitmodell. Der Verlauf der Itakonsäure-Isothermen und die daraus ermittelte Kapazität sind ähnlich. Bei Glukose bringt die Auswertung nach dem Retentionszeitmodell einen anderen Isothermenverlauf als beim Flächenintegrationsmodell (hier wird deutlich mehr Glukose aufgenommen).

Das Retentionszeitmodell benötigt scharfe Fronten und ist daher leichter fehleranfällig, weil es sich nur auf die Retentionszeit beruft. Das Flächenintegrationsmodell funktioniert hingegen auch beim Überschwingen der Glukose, bei der die Glukosekonzentration kurzzeitig oberhalb der Stammlösung liegt. Hier hat alles über der Konzentration der Stammlösung einen negativen Flächenbeitrag, alles darunter einen positiven. Es kommt zu keinen „negativen“ Werten im niedrigen Konzentrationsbereich im Gegensatz zur Glukose-Isotherme beim Retentionszeitmodell.



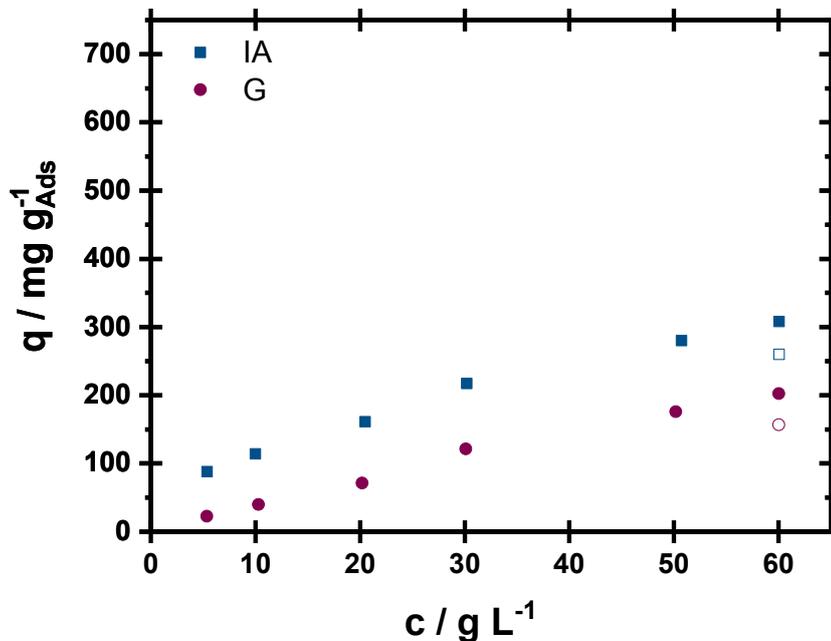
**Abbildung 4.83.:** ATR-IR: Kumulative Isotherme in der Co-Adsorption von Itakonsäure (IA) und Glukose (G) und nach einem Rezyklierungsschritt erhaltener Isothermenpunkt. Auswertung nach Flächenintegrationsmodell.  $\beta_{IA} = 5 - 60 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 5 - 60 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\tau=1.88 \text{ min}$ , Adsorbens: *BLU562*.



**Abbildung 4.84.:** ATR-IR: Kumulative Isotherme in der Co-Adsorption von Itakonsäure (IA) und Glukose (G) und nach einem Rezyklierungsschritt erhaltener Isothermenpunkt. Auswertung nach Retentionszeitmodell (ASM).  $\beta_{IA} = 5 - 60 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 5 - 60 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\tau=1.88 \text{ min}$ , Adsorbens: *BLU562*.

#### 4.4.3. Testung eines kommerziellen Adsorbens: MN200

Mit den Erkenntnissen der Modellvalidierung an PBSAC *BLU562* wird ein kommerzielles Harz *MN200* der Firma Purolite getestet. Die Auswertung erfolgt nach dem Flächenintegrationsmodell.



**Abbildung 4.85.:** ATR-IR: Kumulative Isotherme am Adsorbens *MN200* in der Co-Adsorption von Itakonsäure (IA) und Glukose (G) und nach einem Rezyklierungsschritt erhaltener Isothermenpunkt. Auswertung nach Flächenintegrationsmodell.  $\beta_{IA} = 5 - 60 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 5 - 60 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1.88 \text{ min}$ .

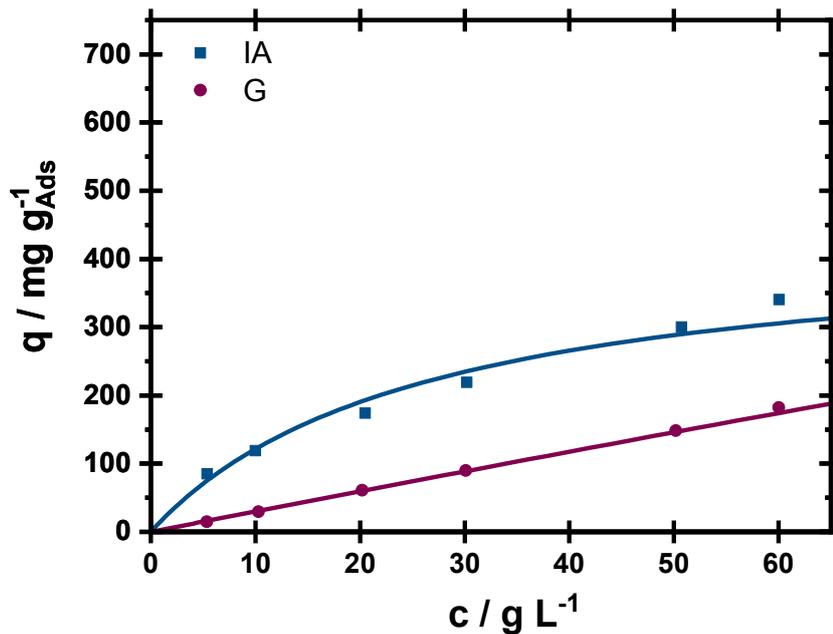
Aus Abbildung 4.85 ist zu entnehmen, dass die Isothermenform von Itakonsäure und Glukose ähnlich verläuft. Die Form gleicht keinem typischen Langmuirverhalten. Demnach gibt es nur geringe Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens.

Im Gegensatz zu PBSAC zeigt sich eine geringe Selektivität für Itakonsäure (IA) und Glukose (G). Die Kapazität von Itakonsäure bei  $60 \text{ g L}^{-1}$  im Vergleich zur sphärischen Aktivkohle (*BLU562*) ist circa halb so groß. Das Adsorbens lässt sich bereits mit einem Waschschrift rezyklieren (offene Symbole), was für die wirtschaftliche Betrachtung von entscheidendem Vorteil ist.

Es existiert keine Auswertung nach dem Retentionszeitmodell, da sich die Retentionszeit des ersten Datenpunkts über diese Auswertungsmethode nicht ermitteln lässt. Auch hier erweist sich die Flächenintegration als die robustere Methode.

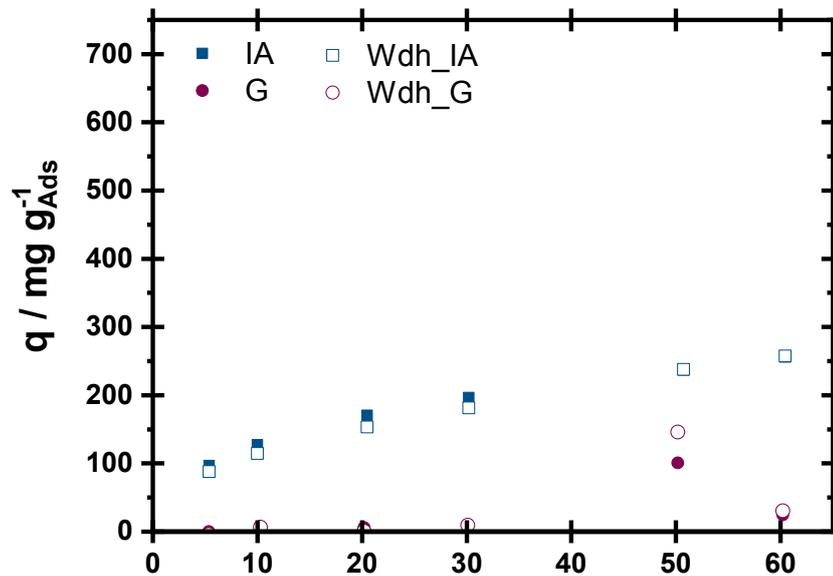
#### 4.4.4. Testung eines neuen Adsorbens: HCP

HCP (HCP-BCMBP) wurde mit zwei Schüttungen gemessen, um die Reproduzierbarkeit der Messung und der Auswertung zu untersuchen. Es wurde an demselben Bett nach einem Waschvorgang (Desorption mit Ethanol) erneut eine kumulative Durchbruchskurve aufgenommen. Die erhaltenen Messpunkte wurden mit einem Langmuir-Fit angenähert und diskutiert. Im Folgenden sind die Ergebnisse in den Abbildungen 4.86 bis 4.88 aufgezeigt.



**Abbildung 4.86.:** ATR-IR: Kumulative Isotherme am Adsorbens HCP in der Co-Adsorption von Itakonsäure (IA) und Glukose (G) und Lanmuir-Fit beider Isothermen. Auswertung nach Flächenintegrationsmodell,  $\beta_{IA} = 5 - 60 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 5 - 60 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1.88 \text{ min}$ .

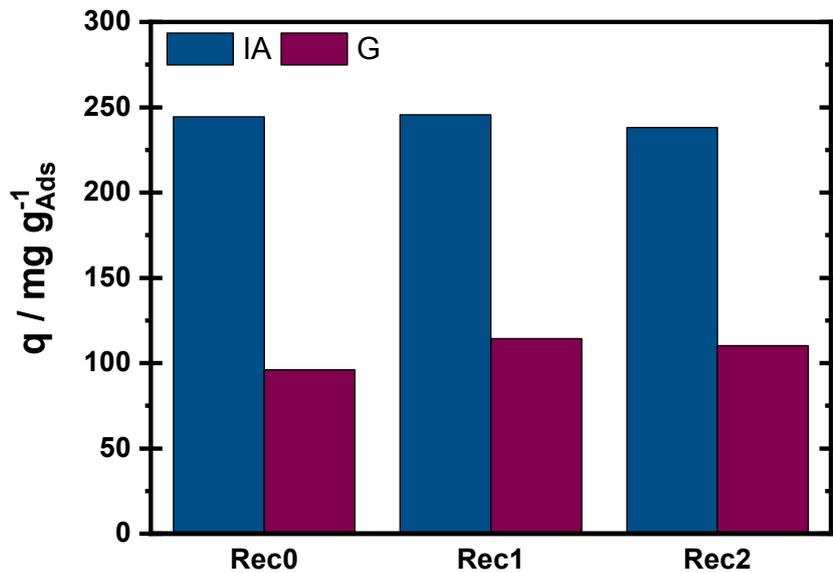
Die Isothermenpunkte von Itakonsäure und Glukose wurden mit dem nicht-linearen Langmuir-Regressionsmodell über den Excel-Solver angepasst. Der Fit von Itakonsäure hat ein lokales Minimum der Gesamtfehlerquadratsumme von 0.043 und von Glukose 0.002 und trifft die Daten damit eher: Die Gleichgewichtskonstante  $K_L$  von Itakonsäure ist  $0.04 \text{ L g}^{-1}$  und die maximale Beladung liegt bei  $q_{\max} = 439 \text{ mg g}^{-1}$ . Für Glukose sind die Werte anders:  $K_L = 0.0006 \text{ L g}^{-1}$  und  $q_{\max} = 4766 \text{ mg g}^{-1}$ . Es ist fraglich, ob das Langmuirmodell sich hier eignet und müsste durch das Heranziehen weiterer Gleichgewichtspunkte in höheren Konzentrationsbereichen validiert werden.



**Abbildung 4.87.:** ATR-IR: Kumulative Isotherme am Adsorbens HCP in der Co-Adsorption von Itakonsäure (IA) und Glukose (G) und Validierung mit neuer Schüttung. Auswertung nach Retentionszeitmodell,  $\beta_{IA} = 5 - 60 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 5 - 60 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\tau=1.88 \text{ min}$ .

Die zwei Schüttungen mit HCP wurden vermessen (s. Abb. 4.87) und beide nach dem Retentionszeitmodell ausgewertet. Die hohe Übereinstimmung der Datenpunkte ist bemerkenswert. Dies spricht für eine hohe Reproduzierbarkeit der Messungen.

In der nächsten Graphik (s. Abb. 4.88) wurde die Regenerierbarkeit des HCPs bei einer Itakonsäure- und Glukosekonzentration von jeweils  $30 \text{ g L}^{-1}$  in der Co-Adsorption untersucht.



**Abbildung 4.88.:** ATR-IR: Rezyklierbarkeitsversuche an HCP von Itakonsäure (IA) und Glukose (G) in der Co-Adsorption. Auswertung nach Flächenintegrationsmodell.  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\tau=1.88 \text{ min}$ .

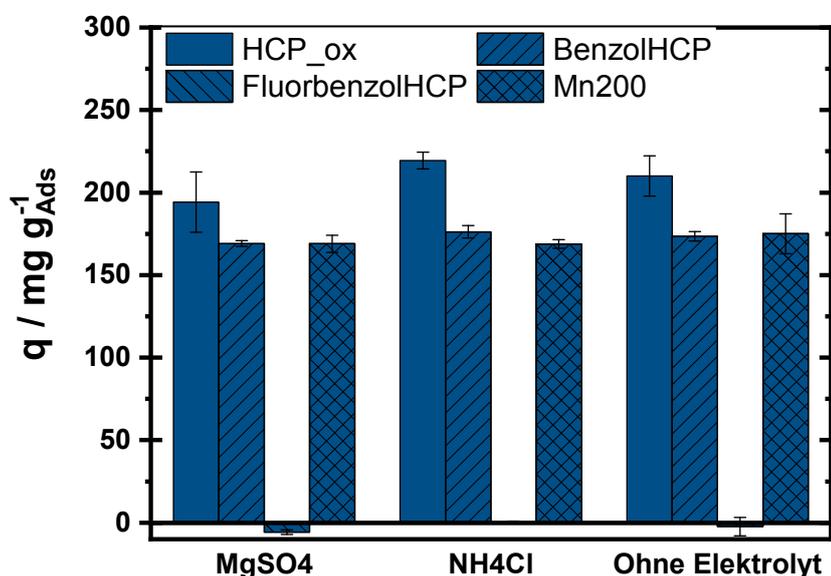
Es handelt sich um dasselbe Bett, welches nach einer Messung zwei weitere Male getestet wurde im mittleren Konzentrationsbereich (jeweils  $30 \text{ g L}^{-1}$ ) der Isotherme. Der Isothermenpunkt wird für beide Komponenten erneut getroffen. Die Rezyklierbarkeit des HCP-Adsorbens kann in der Co-Adsorption im mittleren Konzentrationsbereich bestätigt werden.

## 4.5. Potentialbewertung

### 4.5.1. Reale Fermentationsgemische

Basierend auf den Erkenntnissen des Adsorptionsverhaltens der Reinstoffe und binären Gemische werden in diesem Abschnitt reale Fermentationsmedien untersucht. Die Mikroorganismen benötigen neben dem Substrat wichtige Nährstoffe für Wachstum und Stoffwechsel.[247,248]

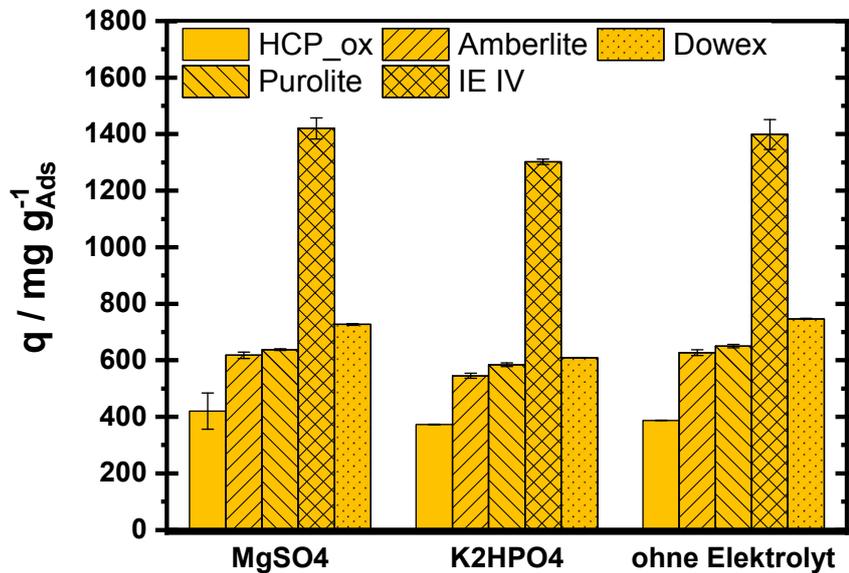
In Abbildung 4.89 ist der Einfluss einzelner wichtiger und höher konzentrierter Elektrolyte dargestellt. Hierbei wurden die jeweiligen Salze  $MgSO_4$  bzw.  $NH_4Cl$  in Wasser gelöst und dem Adsorbens mit den Adsorptiven Itakonsäure-Glukose via Batch-Versuch zugesetzt. Die Änderung des Adsorptionsverhaltens der Itakonsäure wurde betrachtet.



**Abbildung 4.89.:** Vergleich Performance verschiedener Polymere mit und ohne Zusatz von einem Elektrolyten. Coadsorption von Itakonsäure (IA) und Glukose (G). Hier nur IA dargestellt.  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_{MgSO_4} = 0.4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_{NH_4Cl} = 4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 1 \text{ h}$ .

Bei den getesteten Adsorbentien MN200, Benzol-HCP und Fluorbenzol-HCP handelt es sich um unpolare Polymeradsorbentien. Das sauerstoffbehandelte HCP ist deutlich polarer. Für keines der Materialien wurde eine deutliche Änderung des Adsorptionsverhaltens nach der Zugabe der Elektrolyte beobachtet. Obwohl bei dem sauerstoffbehandelten HCP die Oberfläche deutlich polarer geworden ist (s. Kapitel 4.2.5), hat sich die Leistungsfähigkeit für die Itakonsäureadsorption verschlechtert. Die Konzentrationen der Elektrolyte sind so niedrig, dass sie keinen merklichen Einfluss auf die Adsorptionsleistung zeigen.

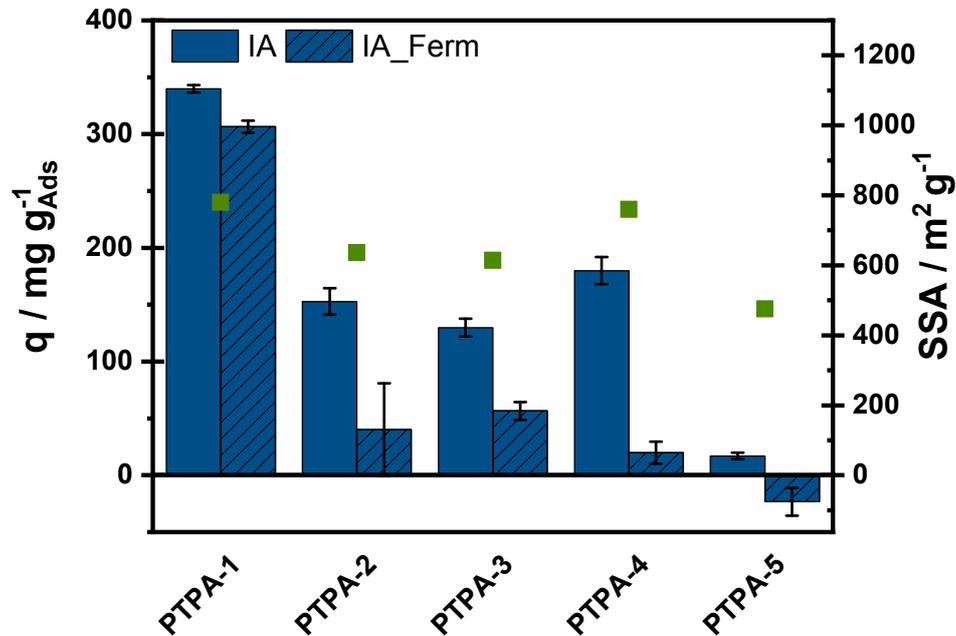
Dieselben Untersuchungen wurden mit Lysin und dem Zusatz eines Elektrolyts durchgeführt und sind in Abbildung 4.90 dargestellt.



**Abbildung 4.90.:** Vergleich Performance verschiedener Polymere mit und ohne Zusatz von einem Elektrolyten. Adsorption von Lysin (Lys).  $\beta_{Lys} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_{MgSO_4} = 0.25 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_{K_2HPO_4} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 1 \text{ h}$ .

Bei den Co-Adsorptionsversuchen mit Magnesiumsulfat ( $c(\text{MgSO}_4) = 0.4 \text{ g L}^{-1}$ ) ist keine Änderung im Adsorptionsverhalten sichtbar, für die Co-Adsorption mit Dikaliumhydrogenphosphat ( $c(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 2 \text{ g L}^{-1}$ ) nimmt die Kapazität geringfügig ab im Vergleich zur reinen Adsorptiv-Lösung. Wahrscheinlich kommt es hier zu einer Co-Adsorption zwischen dem Elektrolyten und Lysin an den funktionellen Gruppen am Adsorbens. Je höher die Konzentration des Elektrolyten ist, desto mehr funktionelle Gruppen am Adsorbens interagieren mit diesem. Da Lysin eher mit den polaren funktionellen Gruppen wechselwirkt, konkurriert es zusätzlich mit dem Elektrolyten, wodurch im Gleichgewicht weniger Lysin adsorbiert. Somit könnten entweder der Typ des Elektrolyts oder die Konzentration einen Einfluss auf die Adsorption haben. Um dies zu untersuchen, könnten Adsorptionsversuche mit einer höheren Konzentration Magnesiumsulfat und einer niedrigeren Konzentration an Dikaliumhydrogenphosphat durchgeführt werden.

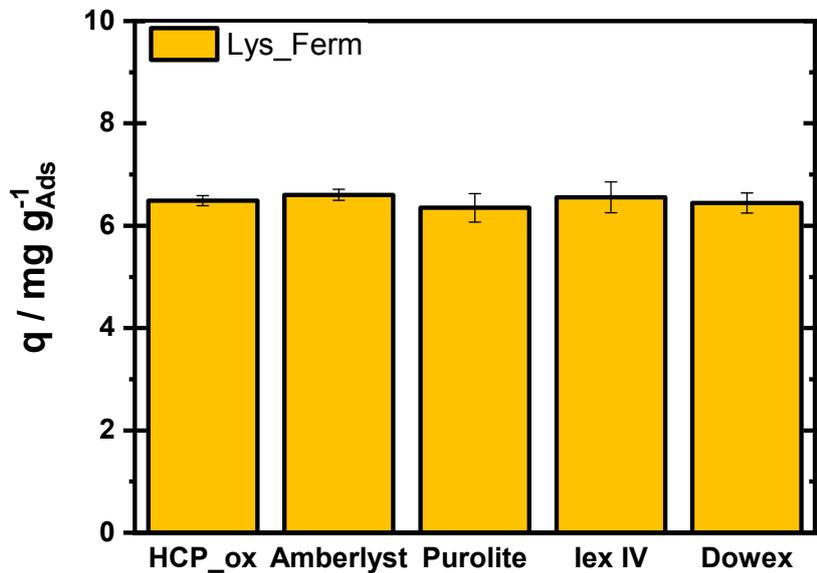
HCP wurde bereits in den vorherigen Arbeiten von Schute *et al.* [schute2016] mit einem realen Fermentationsmedium getestet. Hierbei wurde ein Rückgang in der Kapazität und Selektivität von Itakonsäure im Vergleich zur Ideallösung gemessen. Als neue unbekannte Adsorbentien wurden die Polytriphenylamine (Kapitel 4.2.2) mit realem Fermentationsgemisch (Vollumsatz Itakonsäure) getestet (s. Abb. 4.91):



**Abbildung 4.91.:** Vergleich Performance verschiedener PTPAs mit Modelllösung und Fermentationsgemisch (Vollumsatz).  
 $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 1 \text{ h}$ .

Je nach PTPA sind deutliche Einbrüche in der Adsorptionsleistung zu erkennen. In der Fermentationslösung sorgen andere Komponenten für eine Konkurrenzsituation mit Itakonsäure, sodass die Adsorptionsleistung leicht einbricht. Am wenigsten sensibel zeigt sich PTPA-1. Es ist eine Korrelation zur spezifischen Oberfläche zu beobachten: Je höher die spezifische Oberfläche, desto geringer sind die Unterschiede der Itakonsäurekapazität zwischen Modelllösung und Fermentationsgemisch. Vermutlich ist der Einbruch der Adsorptionskapazität auf unterschiedliche Vernetzungsgrade zurückzuführen. Nicht vernetzte sauerstoffhaltige Endgruppen wechselwirken stärker mit dem Elektrolyten sowie anderen organischen Medienkomponenten und stehen Itakonsäure nicht mehr zur Verfügung.

Vergleichend dazu wurde das reale Fermentationsmedium mit Lysin ( $c(\text{Lys})=2 \text{ g L}^{-1}$ ) an den leistungstärksten Adsorbentien vermessen (s. Abb. 4.92).



**Abbildung 4.92.:** Vergleich Performance verschiedener Polymere mit Fermentationsgemisch (Vollumsatz).  $\beta_{\text{Lys}} = 2.6 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{Eq}} = 24 \text{ h}$ .

Beobachtet wird, dass alle getesteten Adsorbentien die gleiche Adsorptionskapazität aufweisen, obwohl sie strukturell Unterschiede aufweisen (s. Tab. A.2). Die Wahl des Adsorbens scheint auf den ersten Blick keinen Einfluss auf die Adsorption von Lysin zu haben. Das sauerstoffbehandelte HCP-BCMBP zeigt dieselbe Kapazität wie die Ionentauscher. Eine Wiederholung des Versuchs bei geringerer Adsorbensmenge wäre sinnvoll, um Mengeneffekte auszuschließen. Dass die Aufnahme im positiven Bereich liegt, ist erstaunlich, da der pH-Wert in der Fermentationsbrühe unter dem isoelektrischen Punkt bei  $\text{pH}=7$  liegt. Hier wurde in anderen Versuchen eine erhebliche Co-Adsorption von Wasser durch veränderte Ladungsverhältnisse in der Lösung beobachtet.

#### 4.5.2. Autoklavierungsversuche für die Fermentation

Die Dampfsterilisation ist ein standardmäßiges Verfahren in der Vorbereitung für die Fermentation. Die Sterilisation wurde bei 20 Minuten bei 121 °C und 1 bar Überdruck durchgeführt. Für die Bewertung des technischen Potentials der Adsorbentien ist von großer Bedeutung, dass sie sich durch die notwendige Autoklavierung zu Sterilisierungszwecken nicht texturrell verändern. In den Abbildungen 4.93 und 4.94 ist das Adsorbens vor und nach der Autoklavierung mit Stickstoff und mit Wasserdampf vermessen worden.

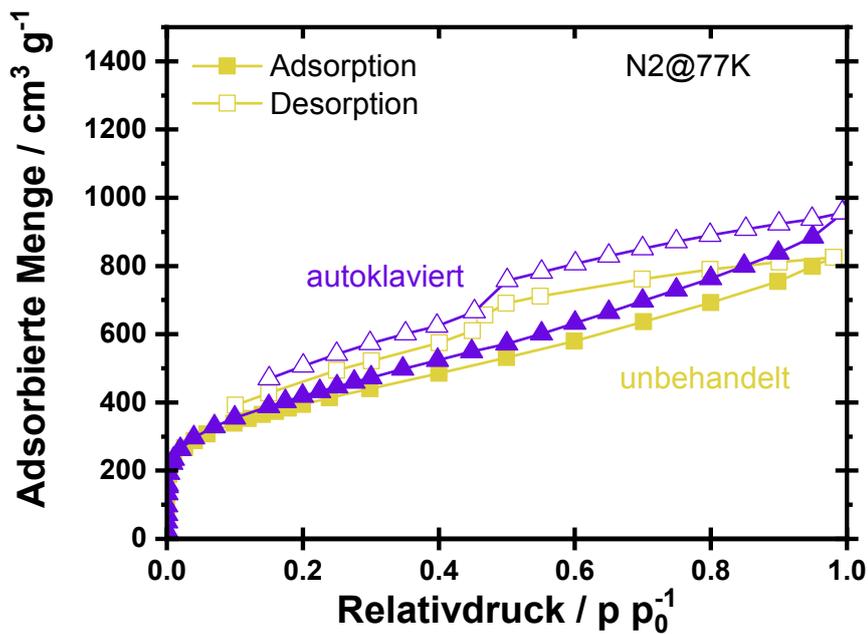


Abbildung 4.93.: N<sub>2</sub>-Sorption: Vergleich HCP-BCMBP vor und nach der Autoklavierung (t=20 min, T=121 °C,  $\Delta p=1$  bar).

Die Stickstoffisotherme (s. Abb. 4.93) zeigt im Mikroporenbereich keinen Unterschied, lediglich im höheren Relativdruckbereich gibt es einen leichten Versatz. Bei der H<sub>2</sub>O-Isotherme (s. Abb. 4.94) sind die Unterschiede deutlich. Die Benetzung im höheren Relativdruckbereich ist stärker ausgeprägt.

Es kann gefolgert werden, dass sich die Benetzbarkeit durch die Behandlung des Adsorbens zur Sterilisierung vor Kontakt mit den Mikroorganismen ändert, was aber auf die Textur keinen Einfluss hat. Somit ist zu erwarten, dass sich die Performance im Adsorptionsgleichgewicht nicht verschlechtert. Die verbesserte Benetzbarkeit durch die Autoklavierung sollte zu Folge haben, dass sich das Adsorptionsgleichgewicht schneller einstellen kann.

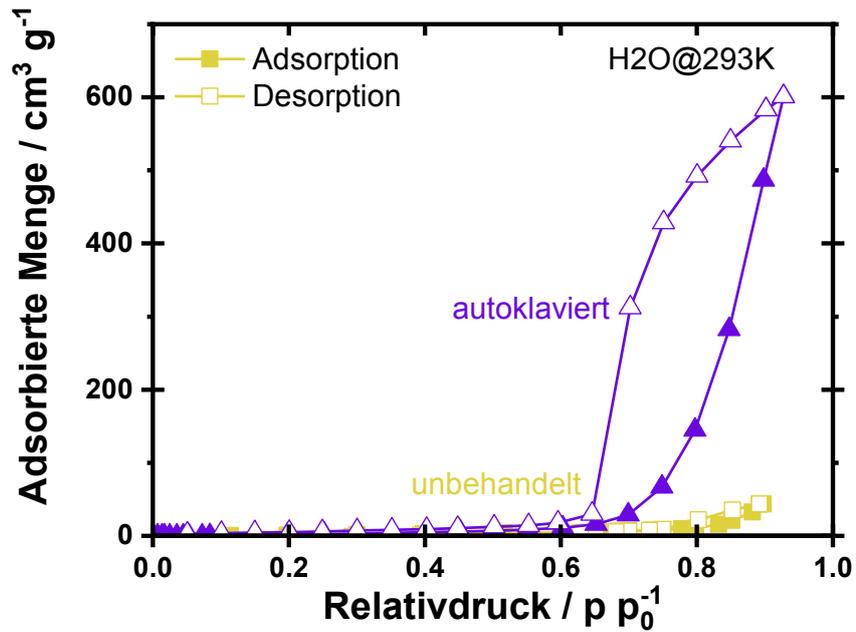
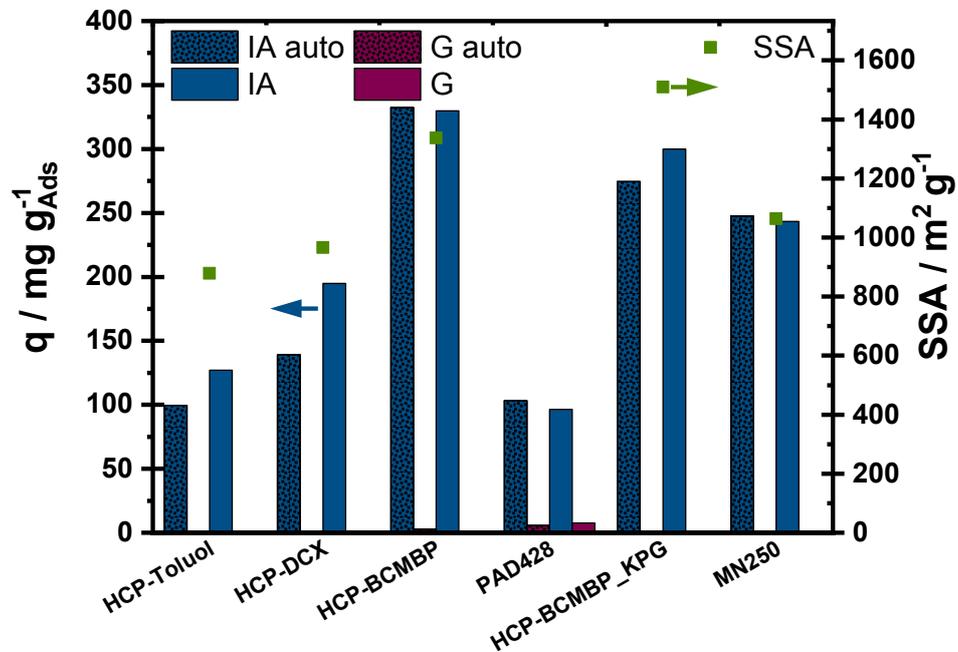


Abbildung 4.94.:  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorption: Vergleich HCP-BCMBP vor und nach der Autoklavierung ( $t=20 \text{ min}$ ,  $T=121 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta p=1 \text{ bar}$ ).

Welchen Einfluss die Autoklavierung auf die Batch-Performance von Itakonsäure-Glukose hat, ist in Abbildung 4.95 dargestellt.



**Abbildung 4.95.:** Vergleich Performance verschiedener Polymere vor und nach dem Autoklavieren ( $t=20 \text{ min}$ ,  $T=121^\circ\text{C}$ ,  $\Delta p=1 \text{ bar}$ ). Coadsorption von Itakonsäure (IA) und Glukose (G).  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq} = 1 \text{ h}$ .

Unabhängig vom Polymer ist die Performance vor und nach der Autoklavierung nahezu unverändert. Die Batch-Adsorptionsversuche finden alle im Adsorptionsgleichgewicht statt. Daher hat die Autoklavierung, wie zu erwarten, keinen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Adsorbens.

---

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

---

Die Verwendung von nachwachsender Biomasse als Ausgangsmaterial für wichtige Plattformchemikalien stellt eine vielversprechende Alternative zum Erdöl dar. Um diese Transformation zu vollziehen, ist die selektive Produktbildung durch Mikroorganismen in biotechnologischen Prozessen zentraler Bestandteil. Obwohl teilweise großindustrielle Produktion schon besteht, muss diese kontinuierlich optimiert werden, da ein großer Kostendruck im globalen Wettbewerb besteht. Ein Nadelöhr bei der Produktion von Plattformchemikalien durch Mikroben, die Zucker als Substrat verwandeln, ist die kosten- und energieintensive Produktaufreinigung aus dem wässrigen Fermentationsmedium.

Die vorliegende Arbeit möchte neue Impulse zur Optimierung des Downstreamprozesses von wässrigen Fermentationsmedien geben. Hierzu wurde der Fokus auf die Produktgewinnung durch Adsorption des Produktes aus dem wässrigen Produktstrom des Mediums gelegt. Ein großes Potential wird in der Adsorbat-Adsorbens Wechselwirkung gesehen. Adsorption ist ein exothermer Vorgang und wird in der Flüssigphase für Physisorption mit  $\Delta h_{Ads} < 50 \text{ kJ mol}^{-1}$  klassifiziert.[249] Ziel ist die Entwicklung poröser Polymeradsorbentien zur selektiven Stofftrennung aus dem Fermentationsüberstand.

Es wurden in dieser Arbeit zwei industriell bedeutende Produkte aus unterschiedlichen Stoffklassen exemplarisch untersucht: Itakonsäure ist eine Dicarbonsäure und wird jährlich im rund 80.000 t Maßstab hergestellt.[9] Lysin ist eine Aminosäure und unter anderem ein bedeutendes Futtermittel. Bei Aminosäuren lag das Marktvolumen 2022 bei 10.8 Millionen Tonnen mit steigender Tendenz.[250,251] Beide Verbindungen werden aus Glukose gewonnen.

Für das Stoffsystem Itakonsäure-Glukose existiert bereits aus Vorarbeiten von Schute *et al.* die Erkenntnis, dass hydrophobe Adsorbentien Itakonsäure am effektivsten selektiv adsorbieren.[63] Basierend auf diesem Wissen werden beide Stoffsysteme zunächst mit kommerziellen Adsorbentien gescreent. Hierbei wurde sich innerhalb des Projektes BioSorp auf die äquivalente Produkt-Substratkonzentration von jeweils  $30 \text{ g L}^{-1}$  verständigt. Dabei stellte sich heraus, dass Itakonsäure weiterhin selektiv mit hydrophoben Adsorbentien (HCP) wechselwirkt, Lysin hingegen polare funktionelle Gruppen (bspw. Ionentauscher) bevorzugt. Da der Fokus dieser Arbeit nicht auf der Synthese von Ionentauschern lag, wurden Adsorbentien mit Stickstoff und Sauerstoff im Polymergerüst synthetisiert. Die Ansätze zur Integration dieser Heteroatome in die Polymere waren vielfältig.

Zunächst wurde die Synthese nicht-funktionalisierter Homopolymere durch Parametervariationen untersucht wie die Wahl und Konzentration des Katalysators, die Wahl der Monomere oder die Ansatzmenge. Hierbei entwickelte sich die Erkenntnis, dass sich Textureigenschaften und Hydrophobizität durch partielle Oberflächenfunktionalisierung bedingt variieren lassen. Unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit ist eine hohe gemessene spezifische Oberfläche wichtig für die Adsorptionskapazität. Die unpolaren Wechselwirkungen bei Itakonsäure mit dem Adsorbens sind weniger stark als die polaren Wechselwirkungen von Lysin mit den lokalisierten funktionellen Gruppen des Adsorbens. Daher hat hier die reine spezifische Oberfläche eine geringere Bedeutung. Die gemessenen Adsorptionskapazitäten von nicht-funktionalisiertem HCP (metallfreie Synthese mit TFMSA) liegen bei rund  $200 \text{ mg g}^{-1}$  für Itakonsäure und bei knapp  $15 \text{ mg g}^{-1}$  für Lysin (s. Abb. 4.8). Wird die Synthese jedoch mit der Lewissäure  $\text{FeCl}_3$  durchgeführt, liegt die Kapazität für Itakonsäure bei rund  $140 \text{ mg g}^{-1}$  und von Lysin bei über  $250 \text{ mg g}^{-1}$  (s. Abb. 4.15). Diese Differenz ist auf polare Rückstände der Lewissäure auf der Polymeroberfläche zurückzuführen.[schute2015]

---

Der Einbau von Stickstoffatomen wurde sowohl über den Ansatz von Anilin als Comonomer als auch in höheren Konzentrationen von Triphenylamin oder Melamin realisiert. Die Copolymerisation mit statistischem Einbau von Anilin (1:1 Anilin-Benzol) zeigt, dass kein poröses Polymer entsteht (s. Abb. 4.34). Wie die Elementaranalyse aus Abbildung 4.32 zeigt, ist der Anteil an Stickstoff nahe an dem erwarteten Anteil (normiert). Bei den Polymeren mit Polytriphenylamin (4.2.2) und Melamin (4.2.2) als Monomerbaustein ist der Stickstoffanteil deutlich höher als bei dem statistischen Copolymer. In Abbildung 4.28 ist verdeutlicht, wie mit dem höheren Stickstoffgehalt die Hydrophilie der zugänglichen Oberfläche zunimmt.

Beim Vergleich der Kapazitäten für Lysin an stickstoffhaltigen Polymeren gibt es kein Adsorbens, welches hervorsticht. Es werden stattdessen höhere Kapazitäten für Lysin als für Glukose beobachtet. Die Kapazitäten für Lysin liegen in den Bereichen 35-80 mg g<sup>-1</sup>. Stickstoffhaltige Adsorbentien wurden auch auf ihre Leistungsfähigkeit bei dem System Itakonsäure-Glukose getestet. Hier zeigen die Polytriphenylamine, besonders PTPA-1 mit dem Linker Dimethoxymethan (DMM), hervorragende Adsorptionseigenschaften (s. Abb. 4.20). Hier liegt die Adsorptionskapazität bei 350 mg g<sup>-1</sup>. Wie gut regenerierbar dieses Adsorbens ist, sollte in weiterführenden Arbeiten eingehend untersucht werden.

Da bei den stickstoffhaltigen Polymeradsorbentien für das System Lysin-Glukose kein Adsorbens mit nennenswerten Lysinkapazitäten herausgestochen ist, wurde das Portfolio auf sauerstoffhaltige Adsorbentien ausgeweitet. Hier wurde ebenfalls der Ansatz phenolhaltiger Sauerstoff-Copolymere verfolgt sowie Benzaldehyd als Monomer mit DMM umgesetzt. Allerdings sind auch hier die Adsorptionskapazitäten für Lysin in der Größenordnung der stickstoffhaltigen Adsorbentien bei unter 100 mg g<sup>-1</sup> Adsorbens. Ein weiterer Ansatz war die Variation der Reaktionszeit bei der Cyclotrimerisierungsreaktion dreier Diacetylbenzole. Bei dieser Kondensationsreaktion entstehen drei Mol Wasser. Sauerstoffhaltige Funktionalitäten verschwinden mit fortschreitendem Vernetzungsgrad aus dem Polymer. Dieser Effekt konnte bei der Lysinadsorption verdeutlicht werden, dass mit fortschreitendem Umsatz, die Adsorptionsplätze abnehmen (s. Abb. 4.39). Den einflussreichsten Effekt auf die Adsorptionskapazität von Lysin hat jedoch die postsynthetische Oxidation von nicht-funktionalisierten Polymeren. Hierbei erhöht sich die Lysinkapazität um das bis zu 10-fache im Vergleich zu dem unbehandelten Adsorbens (s. Abb. 4.58) mit knapp 300 mg g<sup>-1</sup> und übertrifft damit die bekannten Literaturangaben.[87] Auch in der Co-Adsorption wird eine deutliche Selektivität hin zu Lysin beobachtet (s. Abb. 4.60). In der Fortführung der vorliegenden Arbeit sollte die thermische Oxidation von hoch vernetzten mikroporösen Polymeren detaillierter untersucht werden und auch Studien zur chemischen Oxidation (z.B. mit Salpetersäure) an nicht-funktionalisierten Homopolymeren durchgeführt werden. Hier ist allerdings die Wahrscheinlichkeit, Ionentauscher zu synthetisieren sehr hoch. Anhand weiterer Analytik wie Böhm-Titration (s. Abb. 4.61), TPD-MS (s. Abb. 4.62) und XPS (s. Abb. 4.63), konnten Säurefunktionalitäten weitgehend ausgeschlossen werden. Somit konnte das Ziel ein sauerstoffhaltiges Adsorbens, welches via Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Adsorptiv wechselwirkt und damit keine ionischen Wechselwirkungen ausbildet, erfüllt werden. Im weiteren Schritt sind Untersuchungen zur Regenerierbarkeit im kontinuierlich betriebenen Festbett unbedingt durchzuführen.

Neben der Adsorbentienentwicklung wurde auch das technische Potential zur Applikation der fein-pulvrigen Adsorbentien evaluiert. Ein wichtiger Punkt ist die Formgebung für einen störungsfreien technischen Prozess, um einen Druckabfall und Kurzschlussströmungen zu vermeiden. Hierbei wurde die Formgebung ohne Binder, rein durch die physikalischen Wechselwirkungen des Agglomerierens der Partikel untereinander untersucht. Vergleichend hierzu wurden auch Partikel mit Binder einmal durch Schmelzextrusion, aber auch durch Nassgranulation hergestellt. Bei der Schmelzextrusion ist der Anteil an notwendigem thermoplastischen Binder so hoch, dass ein binäres Bindergemisch verwendet wurde, um eine Komponente nach der Formgebung extraktiv zu entfernen. Nur bei der Granulation kann der Binderanteil mit 8 % Polystyrol so gering gehalten werden, dass ein poröser formstabiler Partikel entsteht. Zukünftig ist die Formgebung der feinen Pulver ein Thema, bei dem noch viel Verbesserungspotenzial besteht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Versuchsanlage zur kontinuierlichen Festbettadsorption

---

installiert. In diesem System können die Massenbilanzen geschlossen werden, was bei den Batch Screening Untersuchungen nicht möglich ist. Der wässrige Produktstrom, welcher das Festbett verlässt, wird zeit- aufgelöst in seinen einzelnen Komponenten quantitativ mittels ATR-IR Durchflusszelle analysiert. Hierfür wurde eine Messmethode zur Adsorbentiencharakterisierung im Festbett entwickelt und ist in Kapitel 4.4 vorgestellt.

Nach der Kalibrierung mit Auswahl der charakteristischen Bandenbereiche für die jeweilige Komponente und Messungen im relevanten Konzentrationsbereich wird eine sphärische Aktivkohle (*BLU562*) vermessen. Nach der Ermittlung prozessrelevanter Parameter wurden Isothermen des binären Gemisches Itakonsäure-Glukose aufgenommen. Neben der Blücherkohle wurde ein Polymerharz von Purolite *MN200* und das leistungsfähigste Adsorbens HCP-BCMBP vermessen. Die Auswertung erfolgt über die Flächenintegrations- methode und die Short-Cut Retentionszeitmethode nach Seidel-Morgenstern[123].

Im letzten Abschnitt wurden die Adsorbentien mit Elektrolytlösungen und realen Fermentationsgemischen vermessen, auch nachdem sie autoklaviert worden waren. Es ist ein Einbruch der Leistungsfähigkeit im Multikomponentensystem, wie zu erwarten, zu beobachten. Dennoch sind Selektivitäten zum Produkt Itakonsäure bzw. Lysin weiterhin zu erkennen.

Zusammenfassend liefert die Arbeit neue Ansätze und Erkenntnisse zur Wechselwirkung zwischen Adsor- bens und Adsorptiv durch das Screening chemisch verschiedener, neu entwickelter, funktionalisierter und vergleichend hierzu kommerziell erhältlicher Referenzmaterialien als Adsorbentien. Es wurden Aspekte zur technischen Umsetzung aufgegriffen wie die Formgebung, die Rezyklierbarkeit und Lebensdauer sowie das Verhalten im realen Medium. Im Rahmen des BMBF geförderten Projekts BioSorp haben Pastoors *et al.* [252] die Biokompatibilität der Adsorbentien untersucht und ein positives Resultat gezogen.

Aus energetischer Sicht hat die Adsorption im Downstreamprozess in Bioraffinerien ein großes Potential gegenüber herkömmlichen Trenntechniken. Aus ökonomischer Sicht wäre eine *in situ*-Produktabtrennung durch Adsorption wünschenswert, was bei Itakonsäure machbar ist, da der natürliche pH-Wert der gelösten Komponente auch dem des Fermentationsmediums entspricht. Dies ist bei dem Lysin-System nicht der Fall, da der pH-Wert zwischen 6-8 liegt und Lysin als basische Aminosäure einen natürlichen pH-Wert von 10 in der Lösung hat und dort auch die getesteten Adsorbentien ihre höchste Leistungsfähigkeit entfalten. Hier besteht hinsichtlich dem Fermentationssystem und dem daran gekoppelten Adsorptionssystem weiterhin Forschungsbedarf.



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] J. Rockström, O. Gaffney, J. Rogelj, M. Meinshausen, N. Nakicenovic, H. J. Schellnhuber, *Science* **2017**, *355*, 1269–1271.
- [2] IEA, IEA License CC BY 4.0, **2023**, <https://www.iea.org/reports/chemicals>.
- [3] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, *12*, 539–554.
- [4] D. S. Sholl, R. P. Lively, *Nature* **2016**, *532*, 435–437.
- [5] T. Werpy, G. Petersen, Techn. Ber., National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), **2004**.
- [6] F. M. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2010**, *49*, 5510–5514.
- [7] M. Rychtera, D. J. Wase, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1981**, *31*, 509–521.
- [8] S. Baup, *Annalen der Pharmacie* **1836**, *19*, 29–38.
- [9] M. Okabe, D. Lies, S. Kanamasa, E. Y. Park, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 597–606.
- [10] T. Robert, S. Friebel, *Green Chem.* **2016**, *18*, 2922–2934.
- [11] M. G. Steiger, N. Wierckx, L. M. Blank, D. Mattanovich, M. Sauer, *Industrial biotechnology products and processes. Weinheim Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA* **2017**.
- [12] R. Bera, A. Dey, D. Chakrabarty, *Polym. Eng. Sci.* **2015**, *55*, 113–122.
- [13] T. Betancourt, J. Pardo, K. Soo, N. A. Peppas, *J. Biomed. Mater. Res.* **2010**, *93*, 175–188.
- [14] S. Khalid, M. Qadir, A. Massud, M. Ali, M. Rasool, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2009**, *19*, 413.
- [15] T. Klement, J. Büchs, *Bioresour. Technol.* **2013**, *135*, 422–431.
- [16] A. Kuenz, S. Krull, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2018**, *102*, 3901–3914.
- [17] A. I. Magalhães, J. C. de Carvalho, J. D. C. Medina, C. R. Soccol, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2017**, *101*, 1–12.
- [18] N. M. Ranjha, J. Mudassir, N. Akhtar, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, *47*, 23–30.
- [19] S. Weastra, WP 8.1. Determination of market potential for selected platform chemicals: itaconic acid, succinic acid, 2, 5-furandicarboxylic acid, **2013**.
- [20] T. Cordes, A. Michelucci, K. Hiller, *Annu. Rev. Nutr.* **2015**.
- [21] A. Michelucci, T. Cordes, J. Ghelfi, A. Pailot, N. Reiling, O. Goldmann, T. Binz, A. Wegner, A. Tallam, A. Rausell et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110*, 7820–7825.
- [22] M. Sugimoto, H. Sakagami, Y. Yokote, H. Onuma, M. Kaneko, M. Mori, Y. Sakaguchi, T. Soga, M. Tomita, *Metabolomics* **2012**, *8*, 624–633.
- [23] M. Bambouskova, L. Gorvel, V. Lampropoulou, A. Sergushichev, E. Loginicheva, K. Johnson, D. Korenfeld, M. E. Mathyer, H. Kim, L.-H. Huang et al., *Nature* **2018**, *556*, 501–504.
- [24] T. Willke, K.-D. Vorlop, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2004**, *66*, 131–142.

- 
- [25] B. Erickson, P. Winters, *Biotechnol. J.* **2012**, *7*, 176–185.
- [26] T. Willke, K.-D. Vorlop, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2001**, *56*, 289–295.
- [27] R. Bafana, R. Pandey, *Crit. Rev. Biotechnol.* **2018**, *38*, 68–82.
- [28] L. Karaffa, C. P. Kubicek, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2019**, *103*, 2889–2902.
- [29] Research and Markets, Amino Acids Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2023-2028, **2023**.
- [30] S. F. Liao, T. Wang, N. Regmi, *Springerplus* **2015**, *4*, 1–12.
- [31] W. Leuchtenberger, K. Huthmacher, K. Drauz, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2005**, *69*, 1–8.
- [32] B. Tate, *Grayson M Eckroth E (eds) Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* **1981**, *3*, 865–873.
- [33] J. Kane, A. Finlay, P. Amann (P. Inc), US2385283A, **1945**.
- [34] S. Krull, A. Hevekerl, A. Kuenz, U. Prüße, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2017**, *101*, 4063–4072.
- [35] H. Hosseinpour Tehrani, K. Saur, A. Tharmasothirajan, L. M. Blank, N. Wierckx, *Microb. Cell Factories* **2019**, *18*, 1–12.
- [36] B.-J. Harder, K. Bettenbrock, S. Klamt, *Metab. Eng.* **2016**, *38*, 29–37.
- [37] A. H. Hossain, A. Ter Beek, P. J. Punt, *Fungal Biol. Biotechnol.* **2019**, *6*, 1–16.
- [38] A. Otten, M. Brocker, M. Bott, *Metab. Eng.* **2015**, *30*, 156–165.
- [39] E. Geiser, V. Wiebach, N. Wierckx, L. M. Blank, *Fungal Biol. Biotechnol.* **2014**, *1*, 1–10.
- [40] E. D. Guevarra, T. Tabuchi, *Appl. Biol. Chem.* **1990**, *54*, 2353–2358.
- [41] H. H. Tehrani, A. Tharmasothirajan, E. Track, L. M. Blank, N. Wierckx, *Metab. Eng.* **2019**, *54*, 293–300.
- [42] T. Zambanini, H. Hosseinpour Tehrani, E. Geiser, D. Merker, S. Schleese, J. Krabbe, J. M. Buescher, G. Meurer, N. Wierckx, L. M. Blank, *Biotechnol. Biofuels* **2017**, *10*, 1–15.
- [43] A. für Biologische Arbeitsstoffe (ABAS), *Bundesministerium für Arbeit und Soziales* **2016**.
- [44] R. Haskins, J. Thorn, B. Boothroyd, *Can. J. Microbiol.* **1955**, *1*, 749–756.
- [45] T. Klement, S. Milker, G. Jäger, P. M. Grande, P. Domínguez de María, J. Büchs, *Microb. Cell Factories* **2012**, *11*, 1–13.
- [46] H. Hosseinpour Tehrani, J. Becker, I. Bator, K. Saur, S. Meyer, A. C. Rodrigues Lóia, L. M. Blank, N. Wierckx, *Biotechnol. Biofuels* **2019**, *12*, 1–11.
- [47] M. Ikeda, *Microbial production of l-amino acids* **2003**, 1–35.
- [48] J. Kalinowski, B. Bathe, D. Bartels, N. Bischoff, M. Bott, A. Burkovski, N. Dusch, L. Eggeling, B. J. Eikmanns, L. Gaigalat et al., *J. Biotechnol.* **2003**, *104*, 5–25.
- [49] W. Binder, H. Friedrich, H. Lotter, H. Tanner, H. Holldorf, W. Leuchtenberger, *Patent EP* **1995**, 533039, 31.
- [50] J. Becker, O. Zelder, S. Häfner, H. Schröder, C. Wittmann, *Metab. Eng.* **2011**, *13*, 159–168.
- [51] I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky, A. Springer, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 647–654.
- [52] Y. K. Hong, W. H. Hong, *Sep. Purif. Technol.* **2005**, *42*, 151–157.
- [53] J. Zeikus, M. Jain, P. Elankovan, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *51*, 545–552.
- [54] T. Kurzrock, D. Weuster-Botz, *Biotechnol. Lett.* **2010**, *32*, 331–339.

- 
- [55] M. G. Steiger, M. L. Blumhoff, D. Mattanovich, M. Sauer, *Front. Microbiol.* **2013**, *4*, 23.
- [56] T. Kobayashi, I. Nakamura, US Patent 3,621,053, **1971**.
- [57] G. Kaur, K. Elst, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 45029–45039.
- [58] F. Carstensen, C. Marx, J. André, T. Melin, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* **2012**, *421*, 39–50.
- [59] B. Lohrengel, *Einführung in die thermischen Trennverfahren 2. A. Trennung von Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsgemischen*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, **2012**.
- [60] T. Kobayashi, I. Nakamura, M. Nakagawa, Process for producing itaconic acid, US Patent 3,873,425, **1975**.
- [61] J. J. Gulicovski, L. S. Cerovic, S. K. Milonjić, I. G. Popović, *J. Serb. Chem. Soc.* **2008**, *73*, 825–834.
- [62] A. I. Magalhães Jr, J. C. de Carvalho, E. N. M. Ramírez, J. D. C. Medina, C. R. Soccol, *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 430–437.
- [63] K. Schute, C. Detoni, A. Kann, O. Jung, R. Palkovits, M. Rose, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 5921–5928.
- [64] T. Hermann, *J. Biotechnol.* **2003**, *104*, 155–172.
- [65] T. Oka, *Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation biocatalysis and bioseparation* **1999**.
- [66] A. Hofler, H.-C. Alt, C.-J. Klasen, H. Friedrich, U. Hertz, L. Morl, R. Schutte, Process for the preparation of an animal feed supplement based on fermentation broth, US Patent 5,840,358, **1998**.
- [67] M. Binder, K.-E. Uffmann, Aqueous L-lysine-containing animal feed supplements and process for the production thereof, US Patent 6,340,486, **2002**.
- [68] M. Gerigk, R. Bujnicki, E. Ganpo-Nkwenkwa, J. Bongaerts, G. Sprenger, R. Takors, *Biotechnol. Bioeng.* **2002**, *80*, 746–754.
- [69] M. Gerigk, D. Maass, A. Kreutzer, G. Sprenger, J. Bongaerts, M. Wubbolts, R. Takors, *Bioprocess Biosyst. Eng.* **2002**, *25*, 43–52.
- [70] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [71] E. A. Guggenheim, N. K. Adam, *Proc. R. Soc. London A.* **1933**, *139*, 218–236.
- [72] M. León, T. D. Swift, V. Nikolakis, D. G. Vlachos, *Langmuir* **2013**, *29*, 6597–6605.
- [73] N. Schöwe, K. Bretz, T. Hennig, S. Schlüter, G. Deerberg, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 1123–1130.
- [74] F. Li, X. Duan, *Layered double hydroxides* **2006**, 193–223.
- [75] D. G. Evans, R. C. Slade, *Layered double hydroxides* **2006**, 1–87.
- [76] A. I. Khan, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191–3198.
- [77] J. C. Roelofs, J. A. van Bokhoven, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, K. P. de Jong, *Chem.–Eur. J.* **2002**, *8*, 5571–5579.
- [78] M. J. dos Reis, F. Silvério, J. Tronto, J. B. Valim, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 487–492.
- [79] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, *Water Res.* **2008**, *42*, 1343–1368.
- [80] J. Das, B. Patra, N. Baliarsingh, K. Parida, *Appl. Clay Sci.* **2006**, *32*, 252–260.
- [81] W. Luo, Y. Lu, G. Wang, Y. Shi, T. Wang, J. P. Giesy, *Chemosphere* **2008**, *72*, 797–802.
- [82] Ç. Efe, L. A. van der Wielen, A. J. Straathof, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 1837–1843.

- 
- [83] P. Dornath, W. Fan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *191*, 10–17.
- [84] I. A. Mudunkotuwa, V. H. Grassian, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14986–14994.
- [85] C. Detoni, C. H. Gierlich, M. Rose, R. Palkovits, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2407–2415.
- [86] A. Iemhoff, J. Deischer, S. Jung, G. Tuci, G. Giambastiani, R. Palkovits, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 5390–5403.
- [87] J. Deischer, N. Wolter, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 3614–3621.
- [88] K. Sattler, *Thermal separation processes. Fundamentals, design, apparatuses; 2. rev. and enl. ed.; Thermische Trennverfahren. Grundlagen, Auslegung, Apparate*, **1995**.
- [89] G. Guiochon, A. Felinger, D. G. Shirazi, *Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography*, Elsevier, **2006**.
- [90] R.-M. Nicoud, *Chromatographic processes*, Cambridge University Press, **2015**.
- [91] H. Brauer, *Grundlagen der Einphasen-und Mehrphasenströmungen, Bd. 2*, Sauerländer, **1971**.
- [92] H. Schmidt-Traub, M. Schulte, A. Seidel-Morgenstern, H. Schmidt-Traub, *Preparative chromatography*, Wiley Online Library, **2012**.
- [93] H. Schmidt-Traub, A. Jupke, A. Epping, *Universität Dortmund* **1999**.
- [94] U. Altenhöner, M. Meurer, J. Strube, H. Schmidt-Traub, *J. Chromatogr. A* **1997**, *769*, 59–69.
- [95] R.-M. Nicoud, A. Seidel-Morgenstern, **1993**.
- [96] A. Seidel-Morgenstern, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1037*, 255–272.
- [97] H. Sontheimer, F. D. V. des Gas-und, *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*, DVGW-Forschungsstelle, Univ. Karlsruhe, **1985**.
- [98] M. H. Stenzel, *J. Biotechnol.* **1993**, *89*.
- [99] Z. Xu, J.-g. Cai, B.-c. Pan, *J. Zhejiang Univ. Sci.* **2013**, *14*, 155–176.
- [100] A. Malek, S. Farooq, *AIChE J.* **1996**, *42*, 3191–3201.
- [101] C. H. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, D. Smith et al., *J. Chem. Soc.* **1960**, *111*, 3973–3993.
- [102] S. Azizian, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276*, 47–52.
- [103] R. Sips, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 490–495.
- [104] J. Toth, *Acta chim. hung.* **1971**, *69*, 311–328.
- [105] S. Brauneur, P. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem.* **1938**, *60*, 309.
- [106] M. Dubinin in *Dokl. Akad. Nauk. SSSR. Bd. 55*, **1947**, S. 327–329.
- [107] M. Temkin, *Acta physiochim. URSS* **1940**, *12*, 327–356.
- [108] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1965**, *11*, 121–127.
- [109] C. Radke, J. Prausnitz, *AIChE J.* **1972**, *18*, 761–768.
- [110] D. W. Hand, S. Loper, M. Ari, J. C. Crittenden, *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 1037–1043.
- [111] I. M. Lo, P. A. Alok, *Environ. Int.* **1996**, *22*, 239–252.
- [112] E. Silva, L. Vaz, M. Veit, M. Fagundes-Klen, E. Cossich, C. Tavares, L. Cardozo-Filho, R. Guirardello, *Adsorp. Sci. Technol.* **2010**, *28*, 449–464.
- [113] X. Du, Q. Yuan, Y. Li, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 1310–1318.

- 
- [114] B. Liu, L. Zeng, J. Mao, Q. Ren, *Chem. Eng. Technol.* **2010**, *33*, 1146–1152.
- [115] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *152*, 2–13.
- [116] E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 1540–1551.
- [117] C. Heese, E. Worch, *Vom Wasser* **1997**, *89*, 373–391.
- [118] E. Worch, *J. WATER SUPPLY RES. T.* **2008**, *57*, 171–183.
- [119] F. G. Helfferich, G. Klein et al., **1970**.
- [120] J.-M. Chern, Y.-W. Chien, *Water Res.* **2002**, *36*, 647–655.
- [121] B. Pan, F. Meng, X. Chen, B. Pan, X. Li, W. Zhang, X. Zhang, J. Chen, Q. Zhang, Y. Sun, *J. Hazard. Mater.* **2005**, *124*, 74–80.
- [122] R. M. Clark, *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 573–580.
- [123] A. Seidel-Morgenstern, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, *92*, 323–330.
- [124] H.-K. Rhee, N. Amundson, *Philos. Trans. Royal Soc. A* **1970**, *267*, 419–455.
- [125] H.-K. Rhee, R. Aris, N. R. Amundson, *First-order partial differential equations, Bd. 1*, Courier Corporation, **2014**.
- [126] M. D. LeVan, G. Carta, C. M. Yon, *Energy* **1997**, *16*, 17.
- [127] J. Germain, J. M. Fréchet, F. Svec, *small* **2009**, *5*, 1098–1111.
- [128] P. Kaur, J. Hupp, S. Nguyen, Porous organic polymers in catalysis: opportunities and challenges. *ACS Catal* *1*: 819–835, **2011**.
- [129] A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328–8344.
- [130] C. Bleschke, J. Schmidt, D. S. Kundu, S. Blechert, A. Thomas, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3101–3106.
- [131] A. Thomas, P. Kuhn, J. Weber, M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 221–236.
- [132] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1299–1304.
- [133] Y. Huang, H. Cai, D. Feng, D. Gu, Y. Deng, B. Tu, H. Wang, P. A. Webley, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2008**, 2641–2643.
- [134] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13508–13509.
- [135] H. Kosonen, S. Valkama, *Adv. Mater* **2006**, *18*, 201.
- [136] I. Muylaert, M. Borgers, E. Bruneel, J. Schaubroeck, F. Verpoort, P. Van Der Voort, *Chem. Commun.* **2008**, 4475–4477.
- [137] X. Li, Y. Shen, R. Xing, Y. Liu, H. Wu, M. He, P. Wu, *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 325–329.
- [138] Z. Yang, J. Wang, K. Huang, J. Ma, Z. Yang, Y. Lu, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 442–446.
- [139] R. Xing, N. Liu, Y. Liu, H. Wu, Y. Jiang, L. Chen, M. He, P. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2455–2461.
- [140] R. Xing, H. Wu, X. Li, Z. Zhao, Y. Liu, L. Chen, P. Wu, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4004–4011.
- [141] K. Kailasam, Y.-S. Jun, P. Katekomol, J. D. Epping, W. H. Hong, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 428–434.
- [142] J.-X. Jiang, A. I. Cooper, *Functional metal-organic frameworks: Gas storage separation and catalysis* **2009**, 1–33.

- 
- [143] W. Grubb, L. Niedrach, *J. Electrochem. Soc.* **1960**, *107*, 131.
- [144] W. Grot, *Chem. Ing. Tech.* **1978**, *50*, 299–301.
- [145] K. Kreuer, *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 29–39.
- [146] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 75–83.
- [147] Z.-G. Shao, P. Joghee, I.-M. Hsing, *J. Membr. Sci.* **2004**, *229*, 43–51.
- [148] B. Baradie, J. Dodelet, D. Guay, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *489*, 101–105.
- [149] Q. Deng, R. Moore, K. A. Mauritz, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68*, 747–763.
- [150] M. Watanabe, H. Uchida, M. Emori, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3129–3137.
- [151] X. Zhou, J. Weston, E. Chalkova, M. A. Hofmann, C. M. Ambler, H. R. Allcock, S. N. Lvov, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2173–2180.
- [152] J. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R. Savinell, M. Litt, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L121.
- [153] S. Inoue, Y. Imai, K. Uno, Y. Iwakura, *Macromol. Chem. Phys.* **1966**, *95*, 236–247.
- [154] V. Davankov, M. Tsyurupa, *React. Polym.* **1990**, *13*, 27–42.
- [155] L. Tan, B. Tan, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3322–3356.
- [156] J. Germain, J. M. Fréchet, F. Svec, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4989–4997.
- [157] M. Saleh, H. M. Lee, K. C. Kemp, K. S. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7325–7333.
- [158] K. Schute, M. Rose, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3419–3423.
- [159] M. Tsyurupa, V. Davankov, *React. Funct. Polym.* **2002**, *53*, 193–203.
- [160] S. Grätz, S. Zink, H. Krafczyk, M. Rose, L. Borchardt, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1154–1161.
- [161] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230–231.
- [162] N. B. McKeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. Makhseed, K. J. Reynolds, D. Fritsch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2610–2620.
- [163] C. Urban, E. McCord, O. Webster, L. Abrams, H. Long, H. Gaede, P. Tang, A. Pines, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1325–1332.
- [164] J. Weber, A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6334–6335.
- [165] J.-X. Jiang, F. Su, H. Niu, C. D. Wood, N. L. Campbell, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2008**, 486–488.
- [166] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak et al., *Angew. Chem. Int.* **2007**, *46*, 8574–8578.
- [167] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710–7720.
- [168] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2880–2885.
- [169] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966–4981.
- [170] H. J. Mackintosh, P. M. Budd, N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 573–578.
- [171] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675–683.
- [172] J. Schmidt, J. Weber, J. D. Epping, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 702–705.
- [173] A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291–1295.

- 
- [174] J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426–4429.
- [175] M. Thelakkat, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442–461.
- [176] J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2045–2060.
- [177] T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457–9460.
- [178] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Journal of the American chemical society* **2009**, *131*, 4184–4185.
- [179] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272.
- [180] R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809–8816.
- [181] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453.
- [182] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333–13337.
- [183] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319–326.
- [184] W. Zhang, C. Li, Y.-P. Yuan, L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen, J.-F. Zhu, *J Mater Chem* **2010**, *20*, 6413–6415.
- [185] S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357–2361.
- [186] P. Kuhn, K. Krüger, A. Thomas, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2008**, 5815–5817.
- [187] R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H.-C. zur Loye, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5296–5301.
- [188] A. P. Cote, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914–12915.
- [189] S. S. Han, H. Furukawa, O. M. Yaghi, W. A. Goddard Iii, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11580–11581.
- [190] H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875–8883.
- [191] Y. J. Choi, J. W. Lee, J. H. Choi, J. K. Kang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 173102.
- [192] E. Klontzas, E. Tylianakis, G. E. Froudakis, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21253–21257.
- [193] M. J. Calik, Diss., LMU, **2016**.
- [194] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 3499–3502.
- [195] M.-M. Titirici, M. Antonietti, N. Baccile, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1204–1212.
- [196] M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 103–116.
- [197] M. Antonietti, K. Tauer, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 207–219.
- [198] J. Jeromenok, J. Weber, *Langmuir* **2013**, *29*, 12982–12989.
- [199] F. Meehan, *Proc. R. Soc. London A.* **1927**, *115*, 199–207.
- [200] D. Bangham, N. Fakhoury, *Nature* **1928**, *122*, 681–682.
- [201] D. Bangham, N. Fakhoury, *Proc. R. Soc. London A.* **1930**, *130*, 81–89.
- [202] R. S. Sprick, A. Thomas, U. Scherf, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 283–285.
- [203] M. Rose, N. Klein, I. Senkovska, C. Schrage, P. Wollmann, W. Böhlmann, B. Böhringer, S. Fichtner, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 711–716.

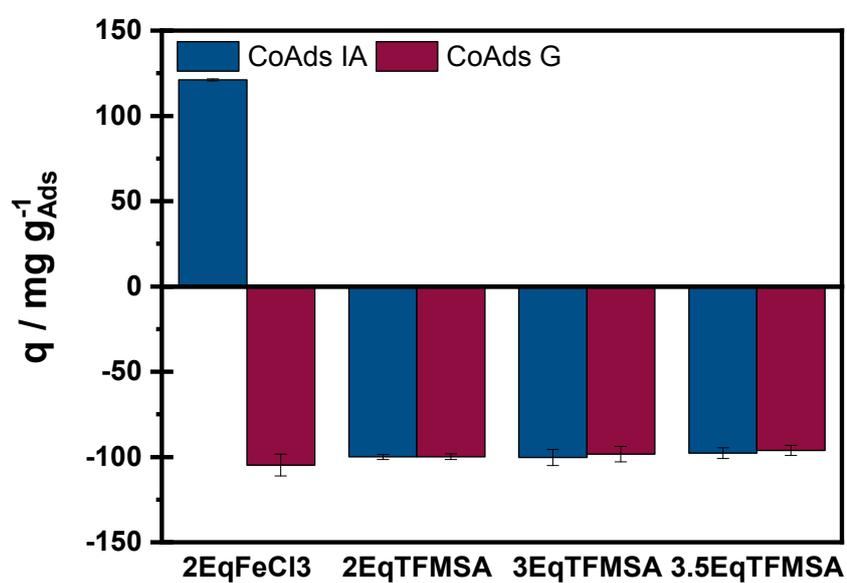
- 
- [204] H. Huang, Y. Ding, X. Chen, Z. Chen, X. Z. Kong, *Chem. Eng. J.* **2016**, *289*, 135–141.
- [205] J. Weber, J. Schmidt, A. Thomas, W. Böhlmann, *Langmuir* **2010**, *26*, 15650–15656.
- [206] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [207] J. Miyawaki, T. Kanda, K. Kaneko, *Langmuir* **2001**, *17*, 664–669.
- [208] E. A. Müller, L. F. Rull, L. F. Vega, K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem. C* **1996**, *100*, 1189–1196.
- [209] J.-H. Zhu, Q. Chen, Z.-Y. Sui, L. Pan, J. Yu, B.-H. Han, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16181–16189.
- [210] Q. Chen, M. Luo, P. Hammershøj, D. Zhou, Y. Han, B. W. Laursen, C.-G. Yan, B.-H. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6084–6087.
- [211] A. K. Sekizkardes, S. Altarawneh, Z. Kahveci, T. İslamoğlu, H. M. El-Kaderi, *Macromolecules* **2014**, *47*, 8328–8334.
- [212] R. Dawson, T. Ratvijitvech, M. Corker, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2034–2038.
- [213] D. Zhang, L. Tao, Q. Wang, T. Wang, *Polymer* **2016**, *82*, 114–120.
- [214] M. G. Schwab, B. Fassbender, H. W. Spiess, A. Thomas, X. Feng, K. Mullen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7216–7217.
- [215] O. S. Taskin, B. Kiskan, A. Aksu, N. Balkis, Y. Yagci, *Des. Monomers Polym.* **2015**, *18*, 567–573.
- [216] S.-J. Park, Y.-S. Jang, J.-W. Shim, S.-K. Ryu, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *260*, 259–264.
- [217] G. Meng, A. Li, W. Yang, F. Liu, X. Yang, Q. Zhang, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2732–2737.
- [218] F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, L. Bergström, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34*, 1643–1666.
- [219] A. Daneyko, A. Höltzel, S. Khirevich, U. Tallarek, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 3903–3910.
- [220] A. Daneyko, S. Khirevich, A. Höltzel, A. Seidel-Morgenstern, U. Tallarek, *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8231–8248.
- [221] M. Klumpp, A. Inayat, J. Schwerdtfeger, C. Körner, R. Singer, H. Freund, W. Schwieger, *Chem. Eng. J.* **2014**, *242*, 364–378.
- [222] C. Fee, S. Nawada, S. Dimartino, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1333*, 18–24.
- [223] S. Hock, M. Rose, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, *92*, 525–531.
- [224] S. M. Iveson, J. D. Litster, K. Hapgood, B. J. Ennis, *Powder Technol.* **2001**, *117*, 3–39.
- [225] I. Cameron, F. Wang, C. Immanuel, F. Stepanek, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 3723–3750.
- [226] B. Li, R. Gong, W. Wang, X. Huang, W. Zhang, H. Li, C. Hu, B. Tan, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2410–2414.
- [227] J. Schönherr, J. R. Buchheim, P. Scholz, P. Adelhelm, *C* **2018**, *4*, 21.
- [228] J. Schönherr, J. R. Buchheim, P. Scholz, P. Adelhelm, *C* **2018**, *4*, 22.
- [229] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Bd. 16, Springer Science & Business Media, **2006**.
- [230] Quantachrome Instruments, QUADRASORB EVO/ SI and QuadraWinUser Manual Version 6.0, **2009**.

- 
- [231] Quantachrome Instruments, autosorb iQ and ASiQwinGAS SORPTION SYSTEM OPERATING MANUAL, Model 7, ASiQWin Version 5.2, **2009**.
- [232] R. Jüschke, P. Sartori, *Z. NATURFORSCH. B* **1996**, *51*, 1691–1700.
- [233] M. Thommes, C. Morlay, R. Ahmad, J. Joly, *Adsorption* **2011**, *17*, 653–661.
- [234] A. M. Silvestre-Albero, J. M. Juárez-Galán, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16652–16655.
- [235] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [236] Römpp Online. Georg Thieme Verlag, **2014**.
- [237] W. E. Wallace, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, (Hrsg.: P. Linstrom, W. Mallard), National Institute of Standards und Technology, Gaithersburg MD, 20899, Kap. Infrared Spectra.
- [238] N. Foley, K. Thomas, P. Forshaw, D. Stanton, P. Norman, *Langmuir* **1997**, *13*, 2083–2089.
- [239] L. Liu, S. J. Tan, T. Horikawa, D. Do, D. Nicholson, J. Liu, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *250*, 64–78.
- [240] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Academic press, **2013**.
- [241] D. Do, D. Nicholson, H. Do, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *325*, 7–22.
- [242] F. Herold, O. Leubner, P. Pfeifer, D. Zakgeym, A. Drochner, W. Qi, B. J. Etzold, *Carbon* **2021**, *171*, 658–670.
- [243] F. Herold, O. Leubner, K. Jeschonek, C. Hess, A. Drochner, W. Qi, B. J. Etzold, *Carbon Trends* **2021**, *3*, 100020.
- [244] Thermo Fisher Scientific - Material Science Learning Center, **2023**, <https://www.thermofisher.com/de/de/home/materials-science/learning-center/periodic-table.html>.
- [245] A. Klein, T. Mayer, A. Thissen, W. Jaegermann, *Sci. Phys. Chem. Bunsen-Magazin* **2008**, *10*, 124–139.
- [246] *OriginPro, Version 2021. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA*.
- [247] C. Verduyn, E. Postma, W. A. Scheffers, J. P. Van Dijken, *Yeast* **1992**, *8*, 501–517.
- [248] E. Geiser, S. K. Przybilla, A. Friedrich, W. Buckel, N. Wierckx, L. M. Blank, M. Bölker, *Microb. Biotechnol.* **2016**, *9*, 116–126.
- [249] R. Kümmel, E. Worch, *Adsorption aus waessrigen Loesungen: mit... 23 Tabellen*, Dt. Verlag fuer Grundstoffind., **1990**.
- [250] A. L. Demain, *Ind. Biotechnol. (New Rochelle N Y)* **2007**, *3*, 269–283.
- [251] Amino Acids Market - Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2023-2028, <https://www.researchandmarkets.com/reports/5753399/amino-acids-market-global-industry-trends> (besucht am 06.05.2023).
- [252] J. Pastoors, C. Baltin, J. Bettmer, A. Deitert, T. Götzten, C. Michel, J. Deischter, I. Schroll, A. Biselli, R. Palkovits et al., *Biotechnol Biofuels* **2023**, *16*, 49.



# Anhang

## A. Adsorbentien



**Abbildung A.1.:** PTPA mit unterschiedlichen Katalysatorverhältnissen metallhaltig und metallfrei synthetisiert. Reinstoffadsorption von Itakonsäure schraffiert (IA) und CoAdsorption von Itakonsäure (IA) mit Glukose (G).  $\beta_{IA} = 30 \text{ g L}^{-1}$   
 $\beta_G = 30 \text{ g L}^{-1}$   $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $t_{Eq,IA} = 1 \text{ h}$ .

**Tabelle A.1.:** Kommerzielle styrolbasierte Adsorbentien der Firma Purolite. Werte aus Produktdatenblatt entnommen.

Adsorbens	BET-SSA $m^2 g^{-1}$	Porendurchmesser $\text{\AA}$	Porenvolumen $cm^3 g^{-1}$
MN200	900	700	0.4
MN250	1100	380	0.6
PAD350	550	50	0.7
PAD400	700	360	1.0
PAD428	600	100	1.0
PAD550	950	130	1.7
PAD900	850	220	1.9

**Tabelle A.2.:** Kommerzielle Ionenaustauscher. Werte aus Produktdatenblatt entnommen.

Ionenaustauscher	Chem. Eigenschaft	Totale Kapazität $mol L^{-1}$	Korngröße $mm$	BET-SSA $m^2 g^{-1}$
Amberlyst 15	stark sauer	1.7	0.355-1.18	
Dowex 50W-18	stark sauer	1.7	0.09-0.25	
IExIV <sup>1</sup>	schwach sauer	2.5		
Puro <sup>2</sup>	stark sauer		0.425-1.2	20-40

<sup>1</sup> Ionenaustauscher IV, Merck Millipore (Supelco 104835)

<sup>2</sup> Purolite CT175

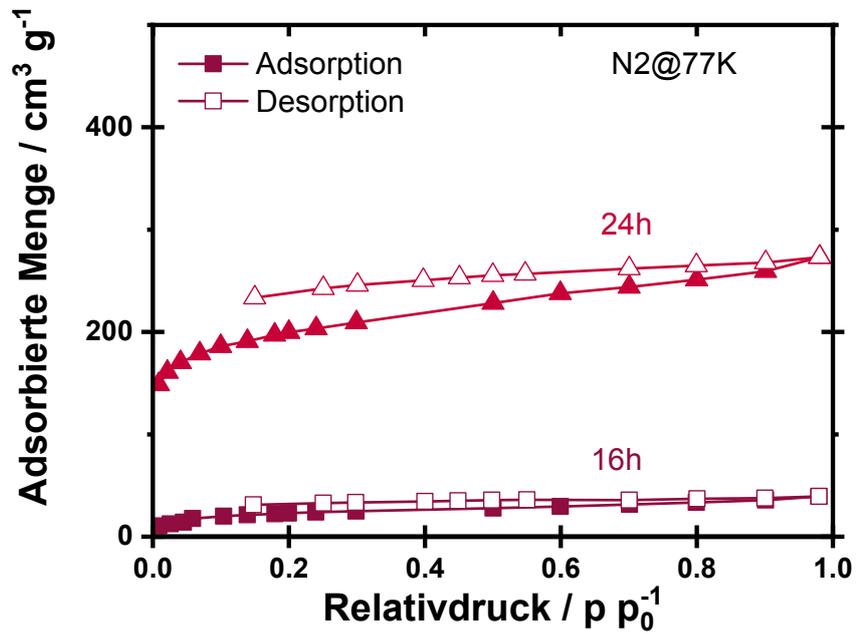


Abbildung A.2.: N<sub>2</sub>-Sorption: OFCs mit unterschiedlicher Reaktionszeit.

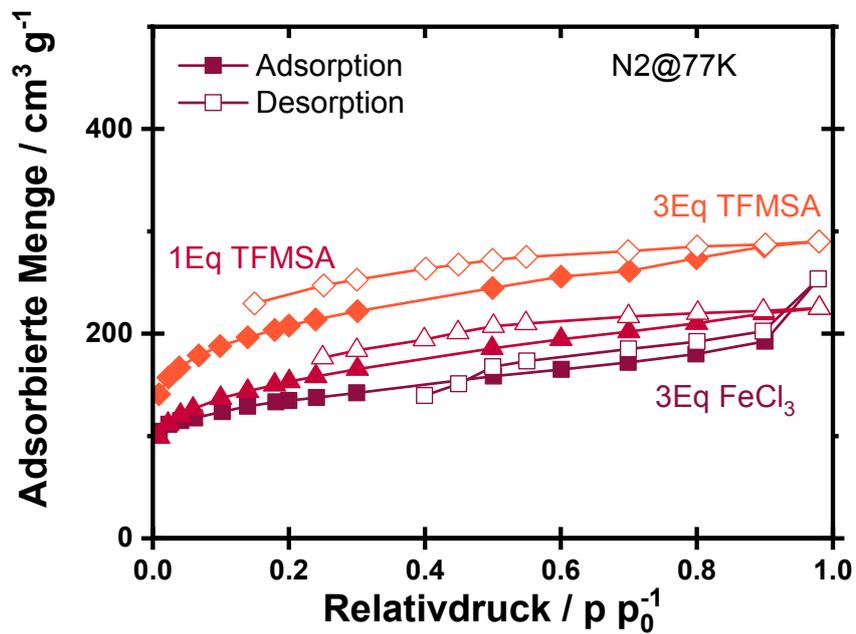


Abbildung A.3.: N<sub>2</sub>-Sorption: HCP-Benzaldehyd mit unterschiedlichen Katalysatorverhältnissen. BET-Oberflächen für HCP-Benzaldehyd-3EqFeCl<sub>3</sub> 486 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, HCP-Benzaldehyd-1EqTFMSA 552 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und HCP-Benzaldehyd-3EqTFMSA 750 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

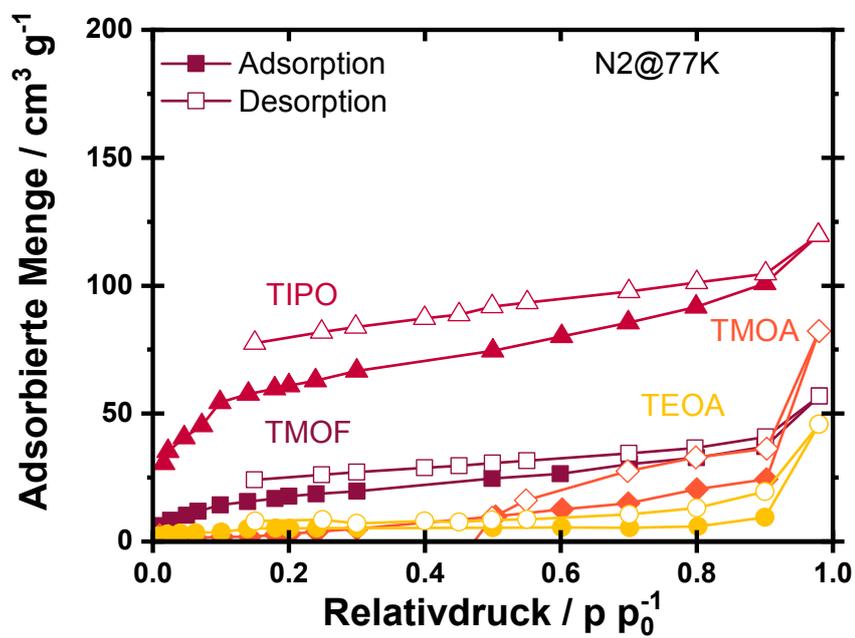
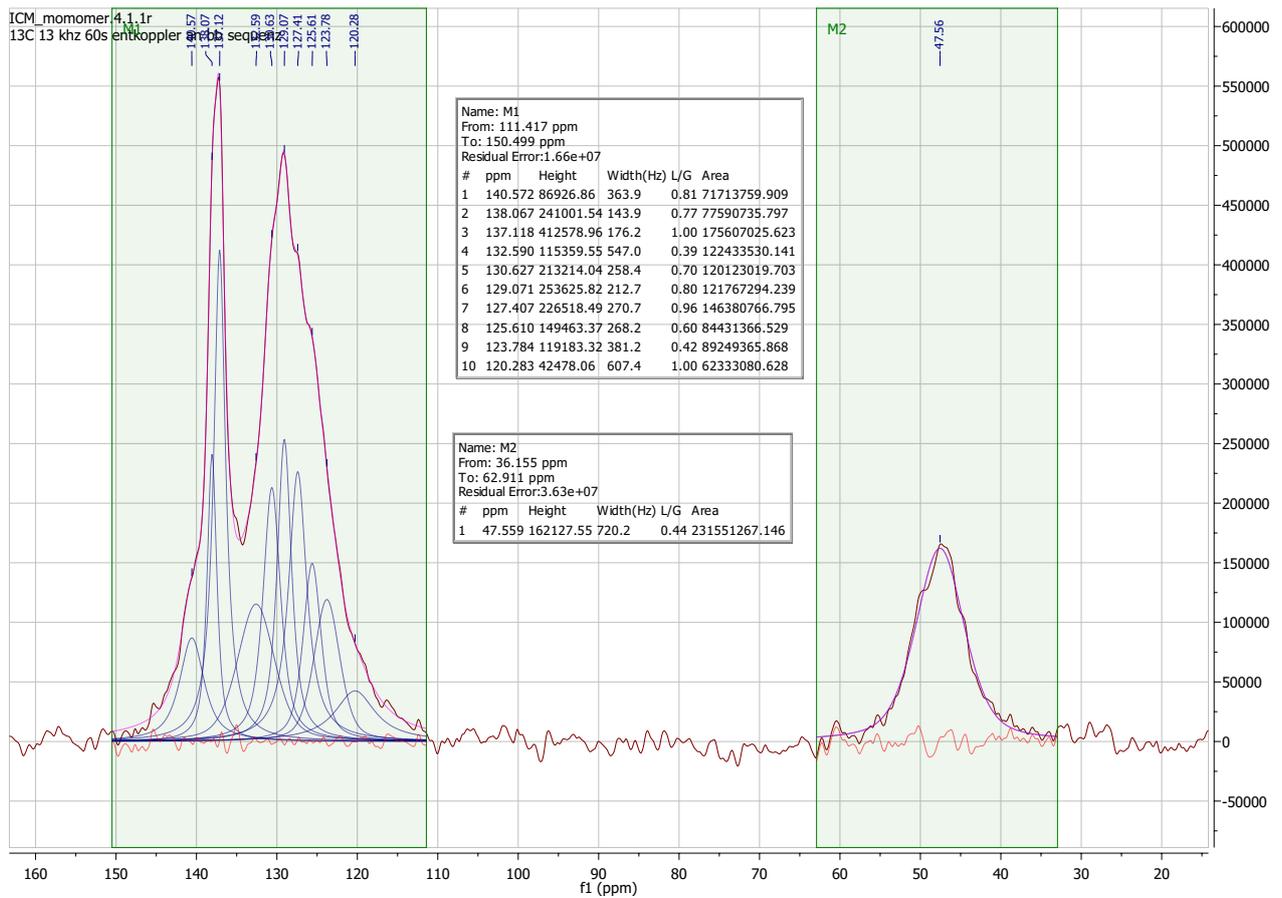


Abbildung A.4.: N<sub>2</sub>-Sorption: Phenol-HCPs mit unterschiedlichen Vernetzern.



**Abbildung A.5.:** FK-NMR: Abschätzung der Vernetzung und deren Komplexität aus den normierten Intensitätsverhältnissen der Peaks bei 47 ppm und 38 ppm, im Vergleich zu den normierten Intensitäten des Peaks bei 47 ppm des Monomers. Messungen und Auswertungen von Herrn Dr. Breitzke (RG Buntkowsky, TU Darmstadt).

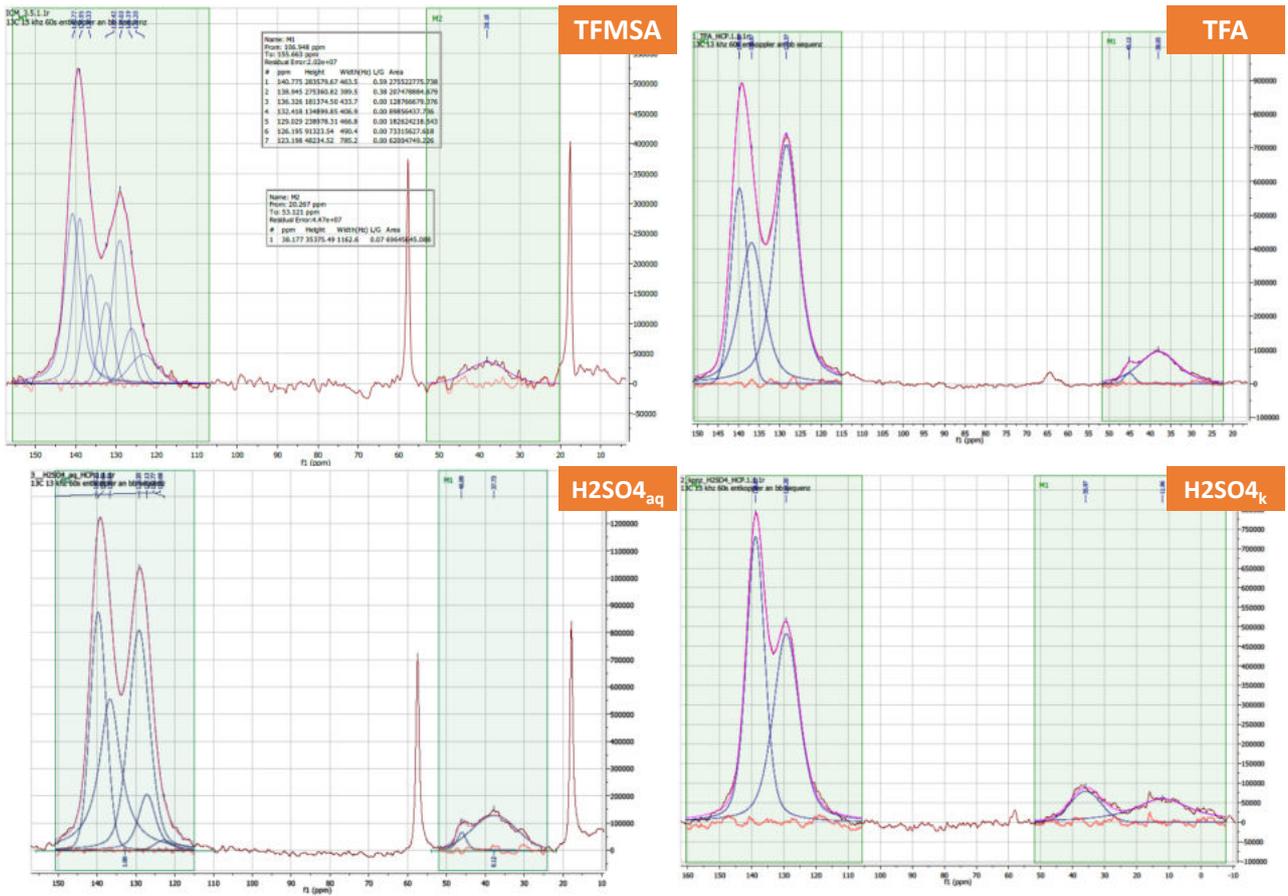


Abbildung A.6.: FK-NMR: Übersicht der Polymere aus unterschiedlichen Säuren synthetisiert. Messungen und Auswertungen von Herrn Dr. Breitzke (RG Buntkowsky, TU Darmstadt).

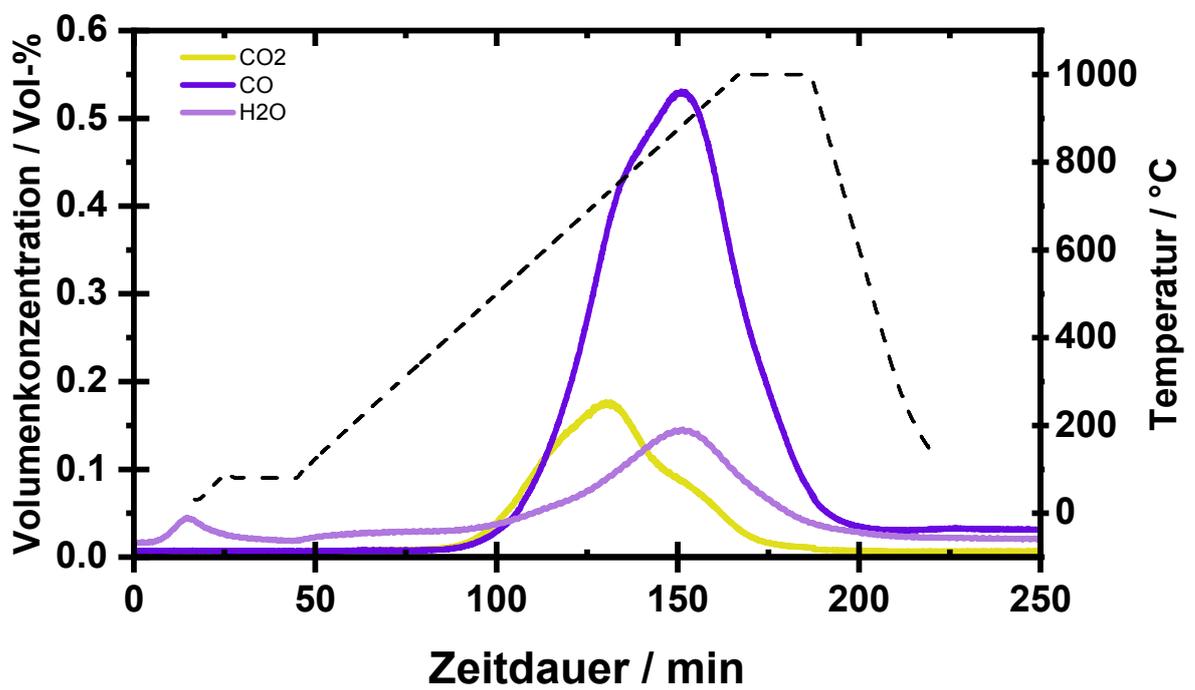


Abbildung A.7.: TPO: Postoxidiertes und im Inertgasstrom behandeltes P-BCMBP zur qualitativen Beschreibung der Oberflächenfunktionalisierung.

---

## B. Analytik

**Tabelle B.1.:** Standardausheizprogramm für die Polymeradsorbentien, für *Autorb* (Anton Parr) entsprechend angepasst.

Zeit	Rampe	Temperatur
<i>min</i>		<i>°C</i>
60	Nein	20
45	Ja	120
800	Nein	120
1	Nein	20

**Tabelle B.2.:** Standardanalyse mit *Quadrasorp* (Anton Parr). Zu variierende Parameter sind die Relativdrücke und die zugehörigen Gleichgewichtskriterien: Toleranzbereich (in Torr), Gleichgewichtszeit (in Sekunden) pro Punkt, Maximale Gleichgewichtszeit pro Punkt (Timeout).

Relativdruck	Toleranz	Gleichgewichtszeit	Timeout
$p/p_0^{-1}$	<i>Torr</i>	<i>s</i>	<i>s</i>
0.009	0.01	300	3000
0.022	0.01	300	3000
0.04	0.01	300	3000
0.06	0.02	300	3000
0.1	0.02	60	3000
0.14	0.05	60	3000
0.18	0.05	60	3000
0.2	0.05	60	3000
0.24	0.05	60	3000
0.3	0.05	60	3000
0.5	0.05	60	3000
0.6	0.05	60	3000
0.7	0.05	60	3000
0.8	0.05	60	3000
0.9	0.05	60	3000
0.98	0.05	60	3000
0.9	0.05	60	3000
0.8	0.05	60	3000
0.7	0.05	60	3000
0.55	0.05	60	3000
0.5	0.05	60	3000
0.45	0.05	60	3000
0.4	0.05	60	3000
0.3	0.05	60	3000
0.25	0.05	60	3000
0.15	0.002	60	3000

**Tabelle B.3.:** Standardanalyse mit *Autosorb* (Anton Parr). Zu variierende Parameter sind die Relativdrücke und die zugehörigen Gleichgewichtskriterien: Toleranzbereich (0-9), Gleichgewichtszeit (in Minuten) pro Punkt.

Relativdruck $p/p_0^{-1}$	Toleranz	Gleichgewichtszeit <i>min</i>
0.0000001	0	5
0.0000005	0	5
0.000004	0	5
0.00003	1	5
0.0002	1	4
0.0006	3	4
0.001	3	4
0.005	3	4
0.009	1	4
0.02	1	4
0.05	1	4
0.15	1	4
0.25	1	5
0.35	3	8
0.45	3	8
0.55	3	5
0.65	3	5
0.75	0	5
0.95	0	5
0.995	1	5
0.995	3	8
0.9	3	8
0.8	3	5
0.7	3	5
0.6	3	5
0.5	3	5
0.4	3	8
0.3	3	3
0.2	3	3
0.1	3	3
0.0445	1	3
0.0335	1	3

**Tabelle B.4.:** Standardanalyse Dampfsorption mit *Autosorb* (Anton Parr). Zu variierende Parameter sind die Relativdrücke und die zugehörigen Gleichgewichtskriterien: Toleranzbereich (0-9), Gleichgewichtszeit (in Minuten) pro Punkt.

Relativdruck $p/p_0^{-1}$	Toleranz	Gleichgewichtszeit <i>min</i>
0.003	9	20
0.005	9	20
0.009	9	20
0.0325	9	20
0.0775	9	20
0.15	9	20
0.3	9	30
0.4	9	30
0.5	9	30
0.6	9	30
0.7	9	30
0.75	9	30
0.8	9	30
0.85	9	20
0.9	9	30
0.93	9	50
0.93	9	20
0.9	9	20
0.8	9	20
0.75	9	20
0.7	9	20
0.65	9	20
0.6	9	20
0.5	9	20
0.45	9	20
0.4	9	20
0.3	9	20
0.2	9	20

## C. Verwendete Chemikalien

**Tabelle C.1.:** Verwendete Chemikalien. Alle genannten Substanzen wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Abkürzung	Name	Summenformel	Reinheit %	Hersteller
An	Anilin	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	99	Merck
	Anthrachinon	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	97	SIAL <sup>[1]</sup>
BCMBP	4,4'-Bis-(chlormethyl)-1,1'-biphenyl	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub>	95	SIAL <sup>[1]</sup>
B	Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	99.9	SIAL <sup>[1]</sup>
CB	D(+)-Cellobiose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	98	Roth
	Dextran 500	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>		Roth
G	D(+)-Glukose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	99.9	Roth
DAB	1,4-Diacetylbenzol	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	99	TCI
DCE	1,2-Dichlorethan	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	99.5	Merck
DMM	Dimethoxymethan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99	SIAL <sup>[1]</sup>
EtOH	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	99	Merck
Fb	Fluorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	99	SIAL <sup>[1]</sup>

- [1] Sigma Aldrich
- [2] 3-D PrintShop
- [3] GermanRepRap
- [4] Fluorochem
- [5] OrbiTech

**Tabelle C.2.:** Verwendete Chemikalien. Alle genannten Substanzen wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Abkürzung	Name	Summenformel	Reinheit %	Hersteller
	iso-Propanol	$C_3H_8O_2$	99.8	Roth
	Isotherephthalaldehyd	$C_6H_4-1,3-(CHO)_2$	97	SIAL <sup>[1]</sup>
IA	Itakonsäure	$C_5H_6O_4$	99	SIAL <sup>[1]</sup>
KOH	Kaliumhydroxid	KOH	84	Merck
Lys	L-Lysin	$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)CO_2H$	98	SIAL <sup>[1]</sup>
	Melamin	$C_3H_6N_6$	100	Merck
MeOH	Methanol	$CH_4O$	99.9	Roth
NaOH	Natriumhydroxid	NaOH	99	Roth
PBSAC	Polymerbasierte sphärische Aktivkohle			Blücher
PLA	Polymilchsäure Filament			3D-PS <sup>[2]</sup>
pTSA	p-Toluolsulfonsäure Monohydrat	$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$	98.5	SIAL <sup>[1]</sup>
PS	Polystyrolfilament			OT <sup>[5]</sup>
PVA	Polyvinylalkoholfilament			GRR <sup>[3]</sup>
H2SO4k	konzentrierte Schwefelsäure	$H_2SO_4$	98	Roth
H2SO4aq	wässrige Schwefelsäure	$H_2SO_4$	76	Roth
T	Toluol	$C_7H_8$	99	Merck
TEOA	Orthoessigsäure-triethylester	$CH_3C(OC_2H_5)_3$	97	SIAL <sup>[1]</sup>
	Therephthalaldehyd	$C_6H_4(CHO)_2$	99	SIAL <sup>[1]</sup>
TFMSA	Trifluormethansulfonsäure	$CF_3SO_3H$	99	Fluroch. <sup>[4]</sup>
TMOA	Orthoessigsäure-trimethylester	$CH_3C(OCH_3)_3$	99	SIAL <sup>[1]</sup>
TMOF	Orthoameisensäure-trimethylester	$CH(OCH_3)_3$	99	SIAL <sup>[1]</sup>
TIPO	Orthoameisensäure-triisopropylester	$CH[OCH(CH_3)_2]_3$	97	SIAL <sup>[1]</sup>
	Uracil	$C_4H_4N_2O_2$	98	Roth

[1] Sigma Aldrich

[2] 3-D PrintShop

[3] GermanRepRap

[4] Flurochem

[5] OrbiTech