

Prozessentwicklung zur Gewinnung von Oxymethylenethern (OME) aus Methanol und Formaldehyd

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

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
M. Sc. Dorian Oestreich
aus Karlsruhe

Referent:	Prof. Dr. Jörg Sauer
Korreferent:	Prof. Dr. Roland Dittmeyer
Tag der mündlichen Prüfung:	07.04.2017

Für meine Frau

„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.“

SIR ISAAC NEWTON (1643 - 1727)

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand im Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Die praktischen Tätigkeiten im Rahmen der Arbeit wurden im Zeitraum vom 15.12.2012 bis 31.07.2016 am Institut für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT) unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer durchgeführt.

Das Projekt wurde vom Fachbereich Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW/VT) des KIT genehmigt und ist Teil der Promotionsordnung zum Erlangen des akademischen Grades Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.).

Danksagung

Großer Dank gebührt Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer für das interessante Themengebiet und die Ermöglichung dieser Arbeit sowie der fachkundigen Unterstützung während meiner gesamten Tätigkeit. Auch bei persönlichen Angelegenheiten fand ich bei Herrn Sauer großzügige Unterstützung und stets Verständnis in allen Situationen. Vielen Dank hierfür.

Herrn Dr. Ulrich Arnold danke ich für die freundliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis sowie der Unterstützung bei theoretischen Fragestellungen.

Für die tatkräftige Unterstützung und Mitarbeit am Projekt möchte ich dem Auszubildenden Herrn Hannes Puppe und dem ehemaligen Azubi Herrn Christoph Schulten besonderen Dank aussprechen.

Mein Dank gebührt ebenfalls Herrn Zinsou Moses Attikpo der während seiner Diplomarbeit interessante Aspekte zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Frau Marion Lenzner und Frau Sigrid Silbernagel-Donath danke ich für die stets netten und hilfreichen Gespräche sowie bei der Unterstützung analytischer Fragestellungen.

Für die Lösung praktischer Probleme stand mir Herr Gilbert Zwick jederzeit hilfsbereit zur Verfügung. Herrn Thomas Zevaco danke ich für sein großes Engagement bei der Fotografie der Versuchsanlage.

Einen besonderen Dank möchte ich auch Herrn Egbert Kehrwecker aus der mechanischen Werkstatt sowie Herrn Volker Meinzer aus der Elektrowerkstatt aussprechen. Sie haben einen großen Teil zur Verwirklichung der Laboranlage beigetragen.

Vielfach bedanken möchte ich mich auch bei allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Biobasierte Kraftstoffe und Materialien“. Vielen Dank für die freundliche Aufnahme, die Unterstützung und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Vielen Dank auch an meine Kollegen aus Kanada. Durch die Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Amit Kumar, Professor der Universität Alberta im Bereich „Mechanical Engineering“ hatte ich die Möglichkeit nicht nur die kanadischen Labore und Universitäten zu erleben, sondern auch eine sehr kooperative Zusammenarbeit zu genießen. Danke Xiaolei Zhang, Nafisa Mahbub und Adetoyese Oyedun.

Ebenfalls danke ich der Helmholtz Research School „Energy-Related Catalysis“ für die zusätzliche Unterstützung im Rahmen des erhaltenen Stipendiums sowie der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (Verbundforschungsprojekt: Oxymethylenether (OME): Umweltfreundliche Dieselmotorkraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen) für die finanziellen Fördermittel.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meiner Familie und besonders meinen Großeltern bedanken, die mir durch ihren immerwährenden Rückhalt mein Studium letztendlich ermöglichten.

Abschließend darf ich mich noch bei einer ganz besonderen Person bedanken, meiner Frau Celine, die mich in allen Lebenslagen unterstützt hat und stets für mich da war. Ohne ihre Liebe und Fürsorge wäre vieles nicht zu bewerkstelligen gewesen.

Abstract

Oxymethylene ethers (OMEs, $\text{CH}_3[\text{OCH}_2]_n\text{OCH}_3$) are currently attracting great interest in the fuel sector due to the proven reduction of soot and nitrogen oxide emissions. The high complexity and costly exhaust aftertreatment, in the field of diesel engines, can be improved by the use of OMEs, since OMEs can prevent soot formation already during the combustion process.

The present work covers fundamental issues such as OME synthesis and properties up to process development and optimization for OME production from the starting materials methanol and formaldehyde. For this purpose, various acidic catalysts such as zeolites and ion exchange resins were examined, due to their high activity and selectivity. The most active catalyst (Dowex50Wx2) achieved a turnover number (TOF) of 8.8 s^{-1} at a FA / MeOH ratio of 1.5 g/g and a reaction temperature of $60 \text{ }^\circ\text{C}$, with low formation of by-products.

The knowledge of the reaction kinetics is essential for a reactor design. Therefore, the most active catalyst was used to develop a kinetic model that comprises all reaction steps of OME formation as well as the formation of by- and coproducts. Additionally, fundamental studies for the description of film and pore diffusion phenomena were carried out in order to determine the intrinsic kinetics. The reaction rates of the catalyzed reactions can be described by a hyperbolic approach. In this case, the reaction medium is crucial regarding catalyst activity as well. The polarity of the reaction mixture varies in the course of the reaction and is dependent on the stoichiometric ratio of the starting materials. This dynamic process directly affects the swelling behavior of the catalyst and the resulting accessibility of the active sites. The implementation of an inhibition factor for the reaction rates leads to a fully describable system. The reaction model was validated by batch experiments in autoclaves and by a continuously operating pilot plant, which was designed and built up specifically for this purpose.

The yield of OME is limited by chemical equilibrium. OMEs and undesirable by-products as well as the starting materials are present in chemical equilibrium. Based on this work, a patent has been filed, which describes a simplified and cost effective product separation in contrast to conventional distillation processes. The OMEs are selectively transferred into an organic medium, such as diesel, through an extraction step. All by-products and starting materials remain in the polar phase and can be recycled to the reactor. There, they can be converted again to OMEs due to the equilibrium correlations. Such OME diesel blends contain up to

14% (g/g) OME, which results in a soot reduction of more than 40%, with a simultaneous reduction of about 18% of nitrogen oxides. Due to the advantageous physical properties of OMEs, or their blends, they can be used directly as fuel without or with only marginal changes of the engine and the fuel supply infrastructure. If the starting materials are obtained from renewable raw materials, the nitrogen oxide and particle reduction comes along with a reduction of CO₂ emissions in terms of a holistic solution.

Kurzzusammenfassung

Oxymethylenether (OME, $\text{CH}_3[\text{OCH}_2]_n\text{OCH}_3$) erfahren gegenwärtig ein großes Interesse im Kraftstoffsektor aufgrund der nachgewiesenen Reduzierung von Ruß- und Stickoxidemissionen. Die hohe Komplexität und kostenintensive Abgasnachbehandlung, im Bereich der Dieselmotoren, kann durch OME auf ein Minimum abgesenkt werden, da OME bereits innermotorisch die Bildung von Ruß unterbinden.

Die vorliegende Arbeit behandelt grundlegende Fragestellungen wie die Synthese und Stoffeigenschaften bis hin zur Prozessentwicklung bzw. -optimierung von OME aus den Ausgangsstoffen Methanol und Formaldehyd. Hierfür wurden verschiedene Feststoffsäuren, wie Zeolithe und Ionenaustauscher, als Katalysatoren eingesetzt und bezüglich ihrer Aktivität und Selektivität untersucht. Der aktivste Katalysator (Dowex50Wx2) erreicht eine Wechselzahl (TOF) von 8.8 s^{-1} bei einem FA/MeOH-Verhältnis von 1.5 g/g und einer Reaktionstemperatur von 60°C bei geringer Bildung von Nebenprodukten.

Für eine Reaktorauslegung ist die Kenntnis der Reaktionskinetik essentiell. Für den aktivsten Katalysator wurde deshalb ein Modell entwickelt, das sowohl die Reaktionsschritte der OME-Bildung als auch Neben- und Koppelprodukte berücksichtigt. Es wurden grundlegende Untersuchungen zur Beschreibung von Film- und Porendiffusionsvorgängen durchgeführt, um im Folgenden die intrinsische Kinetik bestimmen zu können. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der katalysierten Reaktionen können über einen hyperbolischen Geschwindigkeitsansatz beschrieben werden. Dabei spielt das Reaktionsmilieu eine entscheidende Rolle, auch im Hinblick auf die Katalysatoraktivität. Die Polarität der Reaktionsmischung ändert sich im Laufe der Reaktion und ist abhängig von der Stöchiometrie der Ausgangsstoffe. Dieser dynamische Prozess beeinflusst unmittelbar das Quellverhalten des Katalysators und die damit einhergehende Zugänglichkeit der aktiven Zentren. Durch Implementierung eines Inhibierungsfaktors in die Geschwindigkeitsgleichungen lässt sich das System letztendlich vollständig abbilden. Das Reaktionsmodell wurde sowohl durch Batch-Experimente in Autoklaven als auch mit Hilfe einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage, die eigens zu diesem Zweck entwickelt und aufgebaut wurde, validiert.

Die Ausbeute an OME ist gleichgewichtslimitiert. Im chemischen Gleichgewicht liegen neben den OME auch unerwünschte Neben- und Koppelprodukte sowie die Ausgangsstoffe vor. Es wird ein zum Patent angemeldetes Verfahren vorgestellt, das im Gegensatz zu konventionellen destillativen Prozessen eine vereinfachte und kosteneffizientere

Produktseparierung ermöglicht. Die OME werden in einem Extraktionsschritt selektiv in ein organisches Medium, wie z. B. Diesel, überführt. Alle Nebenprodukte und Ausgangsstoffe verbleiben in der polaren Phase und können in den Reaktor zurückgeführt werden. Dort können sie, bedingt durch die Gleichgewichtsreaktionen, erneut zu OME umgesetzt werden. Ein so erhaltener OME-Diesel-Blend enthält bis zu 14% (g/g) OME, was eine Rußreduzierung von über 40% ermöglicht, bei gleichzeitiger Absenkung von etwa 18% an Stickoxiden. Durch die vorteilhaften physikalischen Eigenschaften der OME bzw. deren Blends können diese ohne bzw. durch marginale Änderungen am Motor und der Infrastruktur direkt als Kraftstoff eingesetzt werden. Werden die Einsatzstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen, kann hierdurch eine Brücke von der Stickoxid- bzw. Partikelemissionsminderung zur Senkung der CO₂-Emissionen im Sinne einer ganzheitlichen Lösung geschlagen werden.

Liste der Abkürzungen und Symbole

Liste 1: Abkürzungen, Symbole und Variablen.

Symbol	Beschreibung	Einheit
AFIDA	Advanced Fuel Ignition Delay Analyzer	-
BET	Methode zur Oberflächenbestimmung	-
BSE	Rückstreuelektronen (engl. backscattered electrons)	-
CFPP	Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit (engl. cold filter plugging point)	°C
CO	Kohlenstoffmonoxid	-
CSTR	Kontinuierlicher Rührkessel (engl. continuous stirred tank reactor)	-
CZ	Cetanzahl	-
DFT	Dichtefunktionaltheorie	-
DME	Dimethylether	-
DMM	Dimethoxymethan, Methylal	-
DVB	Divinylbenzol	-
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	-
ESC	European Stationary Cycle	-
ETC	European Transient Cycle	-
Ext.	Experimente zur Extraktion	-
F.-diff.	Experimente zur Filmdiffusion	-
F_{Titrant}	Faktor Titrant	mg/ml
FA	Formaldehyd	-
Fa.	Firma	-
FAME	Fettsäuremethylester	-
FFKM	Perfluorkautschuk	-
FID	Flammenionisationsdetektor	-
FT	Fischer-Tropsch	-
GC	Gaschromatograph	-
GGW	Gleichgewicht	-

Symbol	Beschreibung	Einheit
Gly	Glykol	-
H_R	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
H ₂ O	Wasser	-
He	Helium	-
HF	Halbacetal, Hemiformal	-
HFRR	Schmierfähigkeit (engl. high frequency reciprocating rig)	μm
HT	Hochtemperatur	-
HVO	Hydrierte Pflanzenöle	-
IKFT	Institut für Katalysatorforschung und -technologie	-
J	Kopplungskonstante	Hz
K	Gleichgewichtskonstante	-
K_d	Nernst'sche Verteilungskoeffizient	(mol/l)/(mol/l)
Kat.	Katalysator	-
KFT	Karl-Fischer-Titration	-
Kin.	Experimente zur Kinetik	-
KW	Kohlenwasserstoffe	-
LPG	Flüssiggas (engl. liquified petroleum gas)	-
Lsg.	Lösung	-
LT	Niedertemperatur	-
M	Molmasse	kg/mol
MeOH	Methanol	-
MF	Methylformiat, Ameisensäuremethylester	-
MFC	Massenflussregler (engl. mass-flow-controller)	-
MG	Methylenglykol	-
MS	Massenspektroskopie	-
MSTFA	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)trifluoroacetamide	-
MTA	Methanol-to-Aromatics	-
MTBE	Methyl-tert-butylether	-
MTG	Methanol-to-Gasoline	-
MTO	Methanol-to-Olefins	-

Symbol	Beschreibung	Einheit
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance)	-
NO _x	Stickoxide	-
<i>O</i>	Oberfläche	m ²
OME	Oxymethylenether	-
P.-diff.	Experimente zur Porendiffusion	-
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	-
<i>p</i> -FA	Paraformaldehyd	-
PM	Feinstaub (engl. particulate matter)	-
POM	Polyoxymethylen	-
PTFE	Polytetrafluorethylen	-
<i>R</i>	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit	mol/(l s)
R	Allgemeine Gaskonstante	J/(mol K)
REM	Rasterelektronenmikroskopie	-
RF	Responsefaktor	-
<i>S</i>	Selektivität	mol%
SATP	Standardbedingung (engl. standard ambient temperature and pressure (25 °C, 1.013 bar))	-
SCR	Selektive katalytische Reduktion	-
Sdp.	Siedepunkt	°C
SE	Sekundärelektronen	-
SiC	Siliziumcarbid	-
St.	Experimente der Stöchiometrieversuche	-
<i>T</i>	Temperatur	K
TGA	Thermogravimetrische Analyse	-
THF	Tetrahydrofuran	-
TMCS	Trimethylchlorsilan	-
TMS	Tetramethylsilan	-
TOF	Wechselzahl (engl. turnover frequency)	s ⁻¹
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption	-

Symbol	Beschreibung	Einheit
Tri	Trioxan	-
U	Umdrehungen	min^{-1}
UNIFAC	Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients	-
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
Vol.-%	Volumenprozent	%
VWZ	Verweilzeit	s
Wa.	Experimente mit initialem Wasser	-
WHO	Weltgesundheitsorganisation (engl. world health organization)	-
WHSV	Massenbezogene Raumgeschwindigkeit (engl. weight hourly space velocity)	h^{-1}
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	-
WÜT	Wärmeübertrager	-
X	Umsatzgrad	$\text{mol}\%$
Y	Ausbeute	$\text{mol}\%$
ZSM	Zeolite Socony Mobil	-
c	Konzentration	mol/l
d	Durchmesser	m
h	Hemmterm	l/mol
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$(\text{l}/\text{mol})^{n-1}/\text{s}$
k_0	Frequenzfaktor, Stoßfaktor	$(\text{l}/\text{mol})^{n-1}/\text{s}$
l	Länge	m
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
n	Anzahl der FA-Einheiten in OME_ n , HF_ n und Gly_ n	-
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	Pa
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$

Symbol	Beschreibung	Einheit
s	Wandstärke	m
w	Massenanteil	g/g
$w\%$	Massenprozent	% (g/g)
x	Stoffmengenanteil	mol/mol

Liste 2: Aufzählung der verwendeten Indizes.

Index	Beschreibung	Einheit
0	Anfangs- / Randbedingungen	-
E	Extraktion	-
R	Reaktion	-
a	Außen	-
aus	Ausgang	-
eff	Effektiv	-
ein	Eingang	-
g	Gas	-
i	Innen	-
i	Komponente, Variable	-
j	Reaktion	-
p	Partikel	-
l	Flüssigkeit	-
s	Feststoff	-

Liste 3: Griechische Zeichen.

Zeichen	Beschreibung	Einheit
β	Inhibierungskoeffizient	-
Δ	Differenz	-
δ	Chemische Verschiebung	ppm
η	Dynamische Viskosität	Pa s
η	Katalysatorwirkungsgrad	-
κ	Methodenparameter der Sigma-Punkt-Methode	-
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	-
ρ	Dichte	kg / m ³
ν	Kinematische Viskosität	m ² / s

Inhalt

Vorwort	VII
Danksagung.....	IX
Abstract	XI
Kurzzusammenfassung.....	XIII
Liste der Abkürzungen und Symbole.....	XV
Inhalt.....	XXI
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung	4
2 Stand der Technik	5
2.1 Dieselkraftstoff, -motor und Abgasregularien.....	5
2.1.1 Dieselkraftstoff	5
2.1.2 Abgasnachbehandlung.....	6
2.1.3 Alternative Kraftstoffe.....	8
2.2 Relevante Produkte und Ausgangsstoffe.....	9
2.2.1 Methanol.....	9
2.2.2 Formaldehyd.....	10
2.2.3 Dimethylether	13
2.2.4 Dimethoxymethan	14
2.2.5 Oxymethylenether	16
3 Material und Methoden	27
3.1 Katalysatorsysteme und verwendete Chemikalien	27
3.1.1 Katalysatoren.....	27
3.1.2 Eingesetzte Chemikalien	28

3.1.3	Katalysatormodifikation.....	29
3.1.4	Herstellung einer <i>p</i> -Formaldehyd / Methanol-Lösung.....	30
3.2	Autoklaven.....	31
3.2.1	Metallische Reaktoren.....	31
3.2.2	Autoklaven aus Quarzglas	32
3.3	Kontinuierlich betriebene Laboranlage.....	33
3.3.1	Reaktor	37
3.3.2	Sicherheitskonzept	39
3.4	Berechnungsgrundlagen und Aufarbeitung von Messdaten	40
3.4.1	Reaktionszeit und Katalysatorkonzentration	40
3.4.2	Gleichgewichtskonstante	40
3.4.3	Definitionen zur Reaktionskinetik	41
3.4.4	Lösungsalgorithmus	43
3.5	Analytik.....	45
3.5.1	Chromatographische Methoden	45
3.5.2	Wasserbestimmung nach Karl-Fischer	47
3.5.3	Formaldehydanalyse über die Natriumsulfit-Methode	47
3.5.4	Rasterelektronenmikroskopie.....	48
3.5.5	Physisorptionsmessungen	48
3.5.6	Temperaturprogrammierte Desorption	49
3.5.7	Thermogravimetrische Analyse	49
3.5.8	Methoden zur Bestimmung physikalischer Stoffeigenschaften.....	50
4	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Stoffeigenschaften der OME.....	53
4.1.1	Thermodynamische Eigenschaften	53
4.1.2	Chemische und physikalische Kenndaten sowie Kraftstoffkenndaten	54
4.2	Katalysatorscreening	58

4.2.1	Oberflächenbehandlung.....	62
4.3	Chemisches Gleichgewicht.....	66
4.3.1	Auswirkung der Methanol / Formaldehyd-Stöchiometrie.....	66
4.3.2	Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten	69
4.4	Makrokinetische Aspekte	75
4.4.1	Filmdiffusion	75
4.4.2	Porendiffusionsvorgänge.....	80
4.4.3	Einfluss der Katalysatormasse.....	83
4.5	Einfluss von Wasser auf die OME-Bildung	84
4.5.1	Verhalten im Gleichgewicht.....	84
4.5.2	Einfluss von Wasser auf die Reaktionskinetik	86
4.5.3	Produktnachbehandlung	90
4.6	Untersuchung zur Reaktionskinetik.....	91
4.6.1	Modellierung	91
4.6.2	Sensitivitätsanalyse.....	102
4.6.3	Katalysatorunabhängiges Modell	110
4.7	Katalysatorstandzeit	111
4.8	Extraktionsverfahren.....	113
4.9	Verfahrensoptimierung.....	120
5	Zusammenfassung.....	129
6	Ausblick.....	133
7	Verzeichnisse.....	134
7.1	Abbildungsverzeichnis	134
7.2	Tabellenverzeichnis	148
7.3	Literaturverzeichnis.....	151
8	Anhang.....	167

8.1	Analytik.....	167
8.2	GC-FID Makro zur Signalzuordnung und Auswertung der Rohdaten	170
8.3	GC-MS Makro zur Signalzuordnung und Auswertung der Rohdaten	173
8.4	Katalysatoreigenschaften	176
8.4.1	REM-Aufnahmen.....	176
8.4.2	Porenradienverteilung der verwendeten Katalysatoren	180
8.4.3	Temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen	181
8.4.4	Temperaturbeständigkeit der Dowex-Katalysatoren	182
8.5	Kontinuierlich betriebene Anlage	185
8.6	Einfluss von Wasser.....	189
8.7	Kinetische Experimente	192
8.8	Sensitivitätsanalysen.....	204
8.9	Publikationen	210
8.9.1	Wissenschaftliche Veröffentlichungen	210
8.9.2	Patente.....	211
8.9.3	Vorträge	211
8.9.4	Poster.....	213
8.9.5	Sonstige.....	215
8.10	Lebenslauf.....	217

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Globalisierung und sich immer stärker vernetzende Infrastrukturen haben einen Anstieg in logistischen Bereichen und im Energiekonsum zur Folge. Dabei erhöhen sich Emissionen und Rohstoffverbrauch, was z. B. im Fall von Kohlendioxid zum Treibhauseffekt beiträgt. Der Einsatz von Biokraftstoffen erfährt gegenwärtig großes Interesse, nicht nur aufgrund der Verknappung fossiler Brennstoffe sondern auch bezüglich Ressourcenschonung und Klimaproblematik. Gehörte Dieselkraftstoff früher zu einem Nebenprodukt der Benzinherstellung, ist spätestens seit der Entwicklung moderner Dieselmotoren mit neuen Abgassystemen, guter Lärmdämmung und Common-Rail-Einspritzsystemen klar, dass sie keinen Vergleich mit Ottomotoren mehr scheuen müssen und dementsprechend ein steigender Absatzmarkt mit einhergeht [1]. Die derzeitige Preisdifferenz zwischen Benzin und Diesel lässt sich hauptsächlich auf die anfallende Steuer zurückführen. Die Vorteile einer längeren Reichweite, robusteren sowie wartungsfreundlicheren Motoren gegenüber benzinbetriebenen Motoren, erhöhen die Nachfrage nach Dieselkraftstoffen, sodass Benzin, als parallel anfallendes Produkt der Erdölraffinerie, derzeit eine Überproduktion erfährt.

Politische Maßnahmen zur Reduzierung von Emissionen im Transportsektor werden durch die ständig verschärften Abgasnormen durchgesetzt. Die seit dem Jahr 2014 anstehende Euro VI Regelung, für Lkw und Busse, kann nur noch durch aufwendige und kostspielige Abgasnachbehandlungen, wie selektive katalytische Reduktion (SCR) und Abgasrückführung (AGR), erreicht werden [2]. Die Abbildung 1-1 zeigt den Wandel der Abgasnormen in den letzten Jahren für den europäischen Transitverkehr.

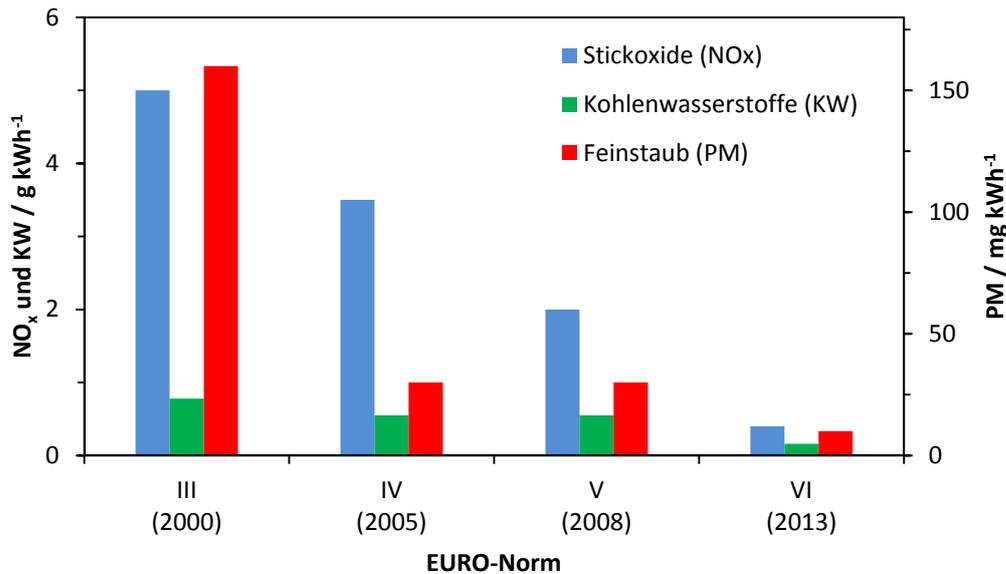


Abbildung 1-1: Emissionsstandards für den europäischen Transitverkehr [3].

Eine weitere Reduzierung von Rußpartikeln (PM) und Stickoxiden (NO_x) verursachen einen unverhältnismäßig hohen Aufwand und Kostensteigerungen im Sektor der Abgasnachbehandlung. Aus diesem Grund liegt es nahe, die Problematik von einer anderen Seite her anzugehen. Eine Alternative ist die Verwendung neuer Kraftstoffe oder Kraftstoffadditive, die bereits innermotorisch die Bildung von Ruß und NO_x unterbinden. Durch die Beimischung von Biodiesel (FAME) kann eine Treibhausgasminde rung erzielt werden [4]. Hydrierte Pflanzenöle (HVO) bieten ein höherwertiges Additiv, stehen allerdings in Konkurrenz zur landwirtschaftlichen Nutzung und der Herstellung von Nahrungsmitteln. Dimethylether (DME) eignet sich beispielsweise hervorragend als Dieseldieselskraftstoffersatz und ähnelt in seinen Eigenschaften dem Flüssiggas (LPG), allerdings ist hierbei eine Anpassung des Versorgungsnetzes und der Motoren nötig [5]. Wünschenswert ist ein Kraftstoff, der sich in den physikalischen und chemischen Eigenschaften wie Siedepunkt, Dampfdruck, Dichte, Heizwert sowie Zündtemperatur und Oktan- bzw. Cetanzahl nicht von konventionellen Kraftstoffen unterscheidet.

Der Einsatz von Oxymethylenethern (OME, CH₃[OCH₂]_nOCH₃) ist ein zukunftsweisendes Konzept für Dieseldieselskraftstoff [6]. Die Eigenschaften der OME mit $n = 3 - 5$ entsprechen weitgehend denen des Dieseldieselskraftstoffs (Tabelle 1-1) und bieten darüber hinaus zusätzlich die Vorteile einer Reduzierung der Abgaswerte in Bezug auf Partikelemissionen und dem damit korrelierenden Stickoxidausstoß.

Tabelle 1-1: Physikalische Eigenschaften von Methanol (MeOH), Dimethylether (DME), ausgewählten Oxymethylenethern (OME_n) und konventionellem Diesel [7-10].

Eigenschaften	MeOH	DME	OME_1	OME_3-5	Diesel (EN 590)
Molekulargewicht (g/mol)	32	46	76	136 - 196	~ 233
Dichte (ρ in kg/l, 15 °C)	0.80	0.67	0.87	1.03 - 1.11	0.82 - 0.85
Sauerstoffgehalt (w%)	50	35	42.1	47 - 49	0.8
Heizwert (MJ/kg)	20	27	23	19 - 20	43
Heizwert (MJ/l)	16	18	20	20 - 21	35 - 36
Dieseläquivalent (l)	2.2	1.9	1.8	1.7	1
Flammpunkt (°C)	11	-41	-32	54 - 115	> 55
Siedepunkt (°C)	65	-25	42	156 - 242	180 - 390
Cetanzahl (CZ)	5	55	28	72 - 93	> 51

Das Rußminderungspotential verschiedener Oxygenate wurde bereits im Rahmen des von der Bayerischen Forschungstiftung finanzierten EREKA-Projektes¹ untersucht. OME können beispielsweise aus Methanol (MeOH) gewonnen werden, welches aus erneuerbaren Energien über Synthesegas erzeugt wird. Werden die Oxygenate aus biomassestämmigen Materialien hergestellt, wird zusätzlich die politische Vorschrift über einen Mindestanteil an Biokraftstoffen erfüllt (Biokraftstoffquotengesetz [11]), was zu einer ganzheitlichen Lösung und Senkung der CO₂-Emissionen beiträgt. Weitere Vorteile liegen in der toxikologischen Unbedenklichkeit, den nicht korrosiven Eigenschaften und der guten Mischbarkeit mit konventionellem Dieselmotorkraftstoff [7].

¹ EREKA: Emissions-Reduktion durch Erneuerbare Kraftstoffanteile

1.2 Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung einer neuen Syntheseroute zur Darstellung von OME. Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Verwendung der Ausgangsprodukte MeOH und einer Formaldehydquelle wie Paraformaldehyd (*p*-FA) bzw. Formalin. Diese bringen im Vergleich zur bereits gut untersuchten Syntheseroute aus Dimethoxymethan (DMM) und Trioxan (Tri) einen Kostenvorteil mit sich. Weiterhin sollen durch den Einsatz der wasserhaltigen Formaldehydquellen neue Erkenntnisse bezüglich des Einflusses von Wasser auf die OME-Bildung gewonnen werden. Die Untersuchung der Kinetik im Hinblick auf die Veretherungs- sowie Transacetalisierungsreaktionen zur Synthese von OME aus MeOH und FA soll die Lücke in der Literatur schließen.

Das IKFT befasst sich schwerpunktmäßig mit der Herstellung und Analyse von Katalysatorsystemen. Daher wird eine ausführliche Untersuchung verschiedener Feststoffsäuren vorangestellt, bevor eine Verfahrensoptimierung folgt. Die Verwendung von Autoklaven ermöglicht aufgrund ihrer einfachen Bauart ein schnelles Katalysatorscreening. Eine Versuchsanlage zur kontinuierlichen Betriebsweise soll entwickelt und aufgebaut werden. Die Produktanalyse erfordert spezielle Anforderungen bezüglich des komplexen Produktgemisches. Eine Kombination aus konventioneller GC-Analytik, mit verschiedenen Detektoren, sowie die Verwendung titrimetrischer Methoden soll erarbeitet werden, um die Analytik umfassend zu komplettieren. Aussichtsreiche Katalysatoren werden auf ihre Aktivität, Selektivität und ihren Umsatz hin untersucht. Sowohl die kontinuierliche Anlage als auch die satzweise betreibbaren Autoklaven sollen zur Untersuchung makrokinetischer Effekte und letztendlich zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik verwendet werden. Druck- und Temperatureffekte sowie Einflussfaktoren des Katalysators sollen aufgeklärt und näher erläutert werden. Eine mechanistische Betrachtung des Reaktionssystems soll erarbeitet werden, um durch anschließende Simulationsrechnungen ein Modell zu entwickeln, welches über experimentelle Daten validiert wird. Mithilfe dieses Modells soll abschließend eine Optimierung des Verfahrens im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit durchgeführt werden.

Zusammenfassend handelt es sich um die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von ungiftigen, nicht korrosiven, umweltfreundlichen, emissionsenkenden und innovativen Kraftstoffen, die aus erneuerbaren Rohstoffen synthetisierbar sind.

2 Stand der Technik

2.1 Dieselkraftstoff, -motor und Abgasregularien

2.1.1 Dieselkraftstoff

Der Kraftstoff Diesel bezeichnet ein Gemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Mitteldestillatfraktion, Kerosin, Biodiesel sowie verschiedenen Additiven. Um die Spezifikationen des Dieselkraftstoffes trotz der naturbedingten Schwankungen des Rohöls zu gewährleisten, werden beispielsweise Amylnitrat oder Ethylhexylnitrat zur Erhöhung der Cetanzahl (CZ), eine Kombination aus Fließverbesserern (z.B. Ethyl-Vinyl-Acetate) vor allem für Winterdiesel, Detergentien (Amine, Amide, Succinimide, Polyetheramine) gegen Düsenverkokung, Korrosionsinhibitoren (z.B. Ölsäure-Amide, Petroleumsulfonate) und Schaumverhinderer (Silicone) für problemloses Betanken, als Additive eingesetzt [12]. Rudolf Diesel patentierte 1892 erstmals den selbstzündenden Dieselmotor [13]. War früher der Dieselmotor vor allem im Transportsektor angesiedelt, erfährt er heutzutage u. a. in Deutschland eine stetig anwachsende Bedeutung auch im privaten Bereich. Triebkraft hierfür sind die seit den 1990er Jahre entwickelten technischen Innovationen wie moderne Abgassysteme, gute Lärmdämmung und Common-Rail-Einspritzsysteme [1]. Diese modernen Dieselmotoren verlangen einen hochspezifizierten Kraftstoff, wie er in der EN 590 (Tabelle 2-1) definiert ist [14, 15].

Tabelle 2-1: Auswahl allgemein gültiger Anforderungen und Prüfverfahren für Dieselkraftstoffe nach EN 590 [15].

Eigenschaft	Einheit	Untere Grenze	Obere Grenze	Prüfverfahren
Cetanzahl	-	51	-	EN ISO 5165
Dichte (15 °C)	kg/m ³	820	845	EN ISO 3675
PAK ^{a)}	w%	-	11	EN 12916
Schwefelgehalt ^{b)}	mg/kg	-	10	EN ISO 20846
Flammpunkt	°C	55	-	EN ISO 2719
Wassergehalt	mg/kg	-	200	EN ISO 12937
FAME ^{c)}	Vol.-%	-	7	EN 14078
Schmierfähigkeit	µm	-	460	EN ISO 12156-1
Kin. Viskosität (ν , 40 °C)	mm ² /s	2.0	4.5	EN ISO 3104

^{a)} PAK: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe,

^{b)} gültig ab 01.01.2009, bis 31.12.2008 waren es noch maximal 50 mg/kg,

^{c)} FAME: Fettsäuremethylester.

2.1.2 Abgasnachbehandlung

Nicht nur der Kraftstoff per se unterliegt einer Vielzahl von Anforderungen, auch die zu emittierenden Abgase unterliegen strengen Regularien. Es gelten unterschiedliche Grenzen für Kleinkrafträder, Motorräder, Diesel-Pkw, Benzin-Pkw, Lkw und stationäre Maschinen. In Europa regelt die Abgasnorm (Euro-Norm) den Ausstoß von Kohlenstoffmonoxid (CO), Stickstoffoxiden (NO_x), Kohlenwasserstoffen (KW) und Partikeln bzw. Feinstaub (PM) [16]. Dieselabgas wird von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) aufgrund des alveolengängigen Feinstaubes als karzinogen eingestuft. Die ab 2015 gültige Euro 6 Norm, für Pkw mit Dieselmotor, hat seit ihrer Einführung 1993 (Euro 1) eine Reduzierung der PM um den Faktor 40 gefordert, im Transitverkehr wurden sie sogar um das 60fache gesenkt [17-19]. Die strikte und anhaltende Senkung der Emissionsgrenzen ist in Abbildung 1-1 gezeigt.

In den USA regelt das California Air Resources Board (CARB) die Emissionstandards, die derzeit als TIER 4 ihre aktuelle Gültigkeit besitzt. Bestand bis Mitte der 1980er Jahre die Abgasnachbehandlung aus einfachen Rohrsystemen mit einem integrierten Schalldämpfer, so gleicht die moderne Nachbehandlung einer kleinen komplexen Prozessanlage mit einem Oxidationskatalysator, Harnstoffinjektion, Partikelfilter und einer selektiven katalytischen

Reduktion (SCR) (Abbildung 2-1). Die Reduktion von NO_x wird durch eine Abgasrückführung (AGR) erreicht, wobei bei einer zu großen Rückführung die Temperatur im Verbrennungsraum sinkt und somit die Bildung von PM begünstigt. Dieser gegenläufige Prozess wird als NO_x -PM-Zielkonflikt bezeichnet (siehe Abbildung 2-3).

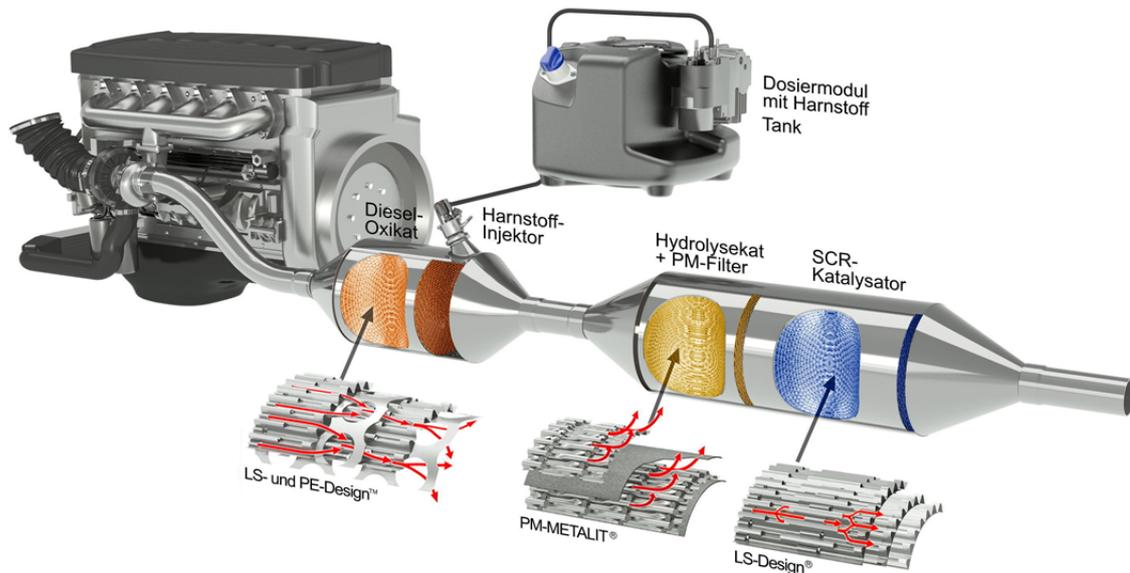


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Abgasnachbehandlung eines Dieselmotors [20].

Je nach Fahrstil wird nach mehreren hundert Kilometern der PM-Filter über beispielsweise eine Nacheinspritzung regeneriert, was zu einem Anstieg des Kraftstoffverbrauchs führt [21]. Die Injektion einer wässrigen Harnstofflösung (32.5% Harnstoff, 67.5% Wasser) und die dadurch an einem Katalysator stattfindende selektive katalytische Reduktion von NO_x zu N_2 und Wasser werden in modernen Systemen ebenfalls zur Emissionssenkung eingesetzt. Durch die Bestrebungen zur Kraftstoffeinsparung und Reduzierung von Abgasen werden immer mehr Sensoren und Stellglieder an die Motorsteuerungen angeschlossen was aufgrund der höheren Komplexität zu steigenden Kosten führt [1, 22]. Die Produktionskosten der Abgasnachbehandlung belaufen sich hierbei auf etwa ein Drittel des gesamten Motorensystems.

2.1.3 Alternative Kraftstoffe

Die steigenden Kosten der Abgasnachbehandlung führen zu einem zunehmenden Interesse bei der Entwicklung alternativer Methoden zur Emissionsreduktion. Wird beispielsweise ein Kraftstoff verwendet, der bereits innermotorisch die Bildung von Ruß unterdrückt, kann auf eine aufwändige postmotorische Behandlung verzichtet werden. Wird kein Ruß gebildet, kann durch Modifikation der AGR parallel die Bildung von NO_x gesenkt werden (Abbildung 2-3). Die Verwendung von Wasser (H_2O) in Kraftstoffen, welches bereits in Wasser-Diesel-Emulsionen untersucht wurde, zeigt positive Aspekte auf die Emissionen [23-25]. Diese Emulsion könnte zur Kühlung im Verbrennungsraum und der damit einhergehenden NO_x -Senkung eingesetzt werden, ohne Gefahr zu laufen die Partikelemissionen anzuheben. Weiterhin ist die Ladungswechsellast, bedingt durch den Sauerstoffgehalt im Falle von Oxygenatkraftstoffen, geringer und ermöglicht einen effektiveren Wirkungsgrad des Motors [26]. Vielversprechende Kraftstoffe oder Kraftstoffadditive, die diesen Anforderungen gerecht werden sind beispielsweise Oxygenate. Hierbei handelt es sich um Substanzen mit variablen Anteilen an Sauerstoff in ihrer chemischen Struktur. DME ist ein bekannter Vertreter dieser Oxygenate und wurde bereits 1994 als Dieseldieselkraftstoff untersucht [27-30]. Weitere Eigenschaften und Verwendungspotentiale sind in Kapitel 2.2.3 beschrieben. MeOH und DMM gehören ebenfalls zu den Oxygenaten (siehe Kapitel 2.2.4 und 2.2.5) und führen zu einer Absenkung der Partikelemissionen. Bei der Verwendung von MeOH bzw. DMM als Dieseldieselkraftstoffe ist es jedoch erforderlich, die Cetanzahl durch Additive wie Amylnitrate oder Ethylhexylnitrate anzuheben. MeOH und DMM besitzen eine Zündwilligkeit die eher dem Ottokraftstoff zuzuordnen ist [12, 31]. Wie bei DME ist eine Motoren- und Komponentenanpassung, beispielsweise der Austausch von Dichtungen und Optimierungen am Einspritzsystem, nötig.

2.2 Relevante Produkte und Ausgangsstoffe

2.2.1 Methanol

Die Grundchemikalie Methanol (MeOH, Summenformel CH_3OH) gehört zur Stoffgruppe der Alkohole. Bei SATP-Bedingungen handelt es sich um eine farblose, entzündliche, giftige und flüchtige Flüssigkeit (Sdp. = 65°C) mit alkoholischem Geruch. MeOH dient als Ausgangsmaterial für viele chemische Prozesse wie für die Synthese von Formaldehyd (FA), Methyl-tert-butylether (MTBE), Essigsäure und DME sowie als Energielieferant in der Industrie und im Transportsektor [32-34]. Weitere wichtige Verfahren sind der Methanol-to-Olefins (MTO)-, Methanol-to-Gasoline (MTG)- und Methanol-to-Aromatics (MTA)-Prozess [34]. Die weltweite Produktion von MeOH betrug im Jahre 2010 46 Mt und zeigt eine stark steigende Tendenz, vor allem im Kraftstoffsektor [33, 34]. Um dieser Nachfrage gerecht zu werden, existieren bereits sogenannte Mega-MeOH-Anlagen mit Kapazitäten von 5000 t/d, wobei in Zukunft Kapazitäten von 10000 t/d erreicht werden sollen [35, 36].

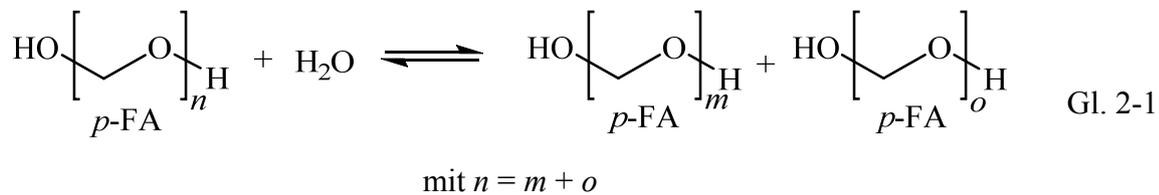
Die Produktion von MeOH erfolgt hauptsächlich über Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) welches wiederum aus Erdgas, Kohle, Kohlenwasserstoffen, Biomasse oder CO_2 und H_2 zugänglich ist [37-42]. Während früher MeOH großtechnisch über das Hochdruckverfahren hergestellt wurde (BASF, 1923), findet seit dem Jahre 1966 hauptsächlich das Mittel- und Niederdruckverfahren, aufgrund ökonomischer Aspekte, Anwendung (Tabelle 2-2). Bedingt durch die Gleichgewichtsreaktion von Synthesegas zu MeOH und dem Prinzip von Le Chatelier, lässt sich im Hochdruckverfahren, bei sonst gleichen Temperaturen, zwar eine höhere Produktausbeute erzielen, moderne Katalysatorsysteme und höhere Qualitäten des Synthesegases führen jedoch derzeit zu den kosteneffizienteren Niederdruckverfahren [34]. Der derzeitige Preis für MeOH liegt bei 240 €/t [43].

Tabelle 2-2: Typische Verfahren zur Darstellung von MeOH aus Synthesegas [44].

Prozess	Druck (bar)	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Katalysator
Hochdruck	300 - 350	320 - 380	$\text{ZnO} / \text{Cr}_2\text{O}_3$
Mitteldruck	100 - 150	230 - 260	$\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$
Niederdruck	50 - 100	240 - 260	$\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$

2.2.2 Formaldehyd

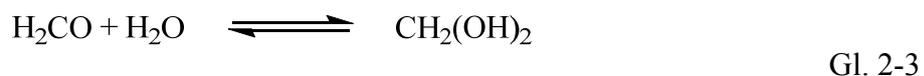
Formaldehyd (FA) ist der einfachste Aldehyd und besitzt die Summenformel CH_2O . Es handelt sich um ein farbloses, entzündbares Gas (SATP-Bedingungen) mit stechendem Geruch [45]. Kommerziell erhältlich ist FA als labortypische wässrige Formalin-Lösung (etwa 37 w% FA, 10 w% MeOH, 53 w% Wasser), als konzentrierte Lösung für die Industrie, als Feststoff in Form von Paraformaldehyd (*p*-FA, $\text{HO}[\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$) oder als wasserfreie Variante in Form von Trioxan (Tri, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). Aufgrund der hohen Reaktivität des FA, polymerisiert es bei Normalbedingungen mit sich selbst und fällt als *p*-FA an. Erst ab einer Temperatur von über 150°C und Umgebungsdruck, findet eine thermische Zersetzung zu monomerem, gasförmigen FA statt. Die Anwesenheit von Wasser führt zu kürzeren Ketten (Gl. 2-1) [46].



Dadurch lässt sich die durchschnittliche Kettenlänge von *p*-FA (n_{FA}) über den Wassergehalt berechnen (Gl. 2-2).

$$n_{\text{FA}} = \frac{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{w_{\text{H}_2\text{O}}} - M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{FA}}} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Hieraus resultiert bei einer üblichen *p*-FA Zusammensetzung von 95 w% FA und 5 w% H_2O eine mittlere Kettenlänge von 11 bis 12 FA-Einheiten. Im wässrigen Milieu wandelt sich FA nahezu vollständig in Methylenglykol (MG, Gly₁) um (Gl. 2-3). Das Löslichkeitsprodukt von FA in Wasser ist ebenfalls temperaturabhängig und kann über Gl. 2-4, für den Bereich $\text{FA} > 0.45 \text{ g/g}$ beschrieben werden.



$$\ln K = A + B/(T/K), \text{ mit } A = -2.325, B = 2.579 \cdot 10^3 \quad [47]$$

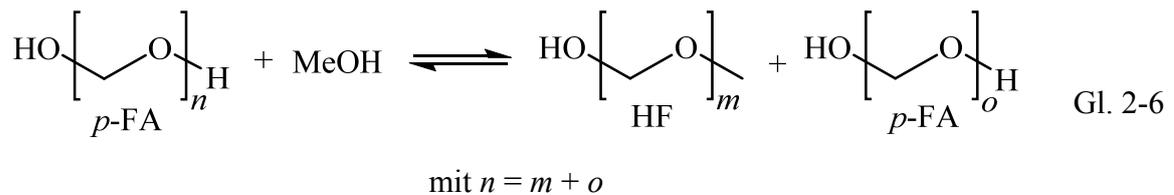
$$T / ^\circ\text{C} = 204.30 \cdot (w_{\text{FA}} / \text{g} \cdot \text{g}^{-1}) - 64.07, \text{ f\"ur } w_{\text{FA}} > 0.45 \text{ [48]} \quad \text{Gl. 2-4}$$

In Gegenwart von MeOH reagiert FA zum Halbacetal (HF) nach Gl. 2-5 [49].



$$\ln K = A + B / (T / \text{K}), \text{ mit } A = -1.902, B = 3.512 \cdot 10^3 \text{ [49]}$$

Der Feststoff *p*-FA reagiert mit MeOH ebenfalls unter Bindungsbruch und f\"uhrt zu *p*-FA und Halbacetalen mit unterschiedlichen Kettenl\"angen (Gl. 2-6). Ab einem MeOH/FA-Verh\"altnis von >0.5 wird beispielsweise eine, unter SATP-Bedingungen, feststofffreie L\"osung erhalten (vgl. Kapitel 3.1.4).



Aus den vorangegangenen Gleichungen ist ersichtlich, dass sich eine Formalin-L\"osung neben FA, MeOH und Wasser aus einer Vielzahl von Halbacetalen und Glykolen (Gly) mit unterschiedlichen Kettenl\"angen zusammensetzt.

M. Albert simulierte den Einfluss von Wasser bzw. verschiedener Formaldehydkonzentrationen auf die Produktverteilung (Abbildung 2-2) [50]. Bei geringen Formaldehydkonzentrationen ist ebenfalls eine Abh\"angigkeit von der Temperatur erkennbar. Ein h\"oherer Wasseranteil f\"uhrt zu Produkten mit geringerer Kettenl\"ange.

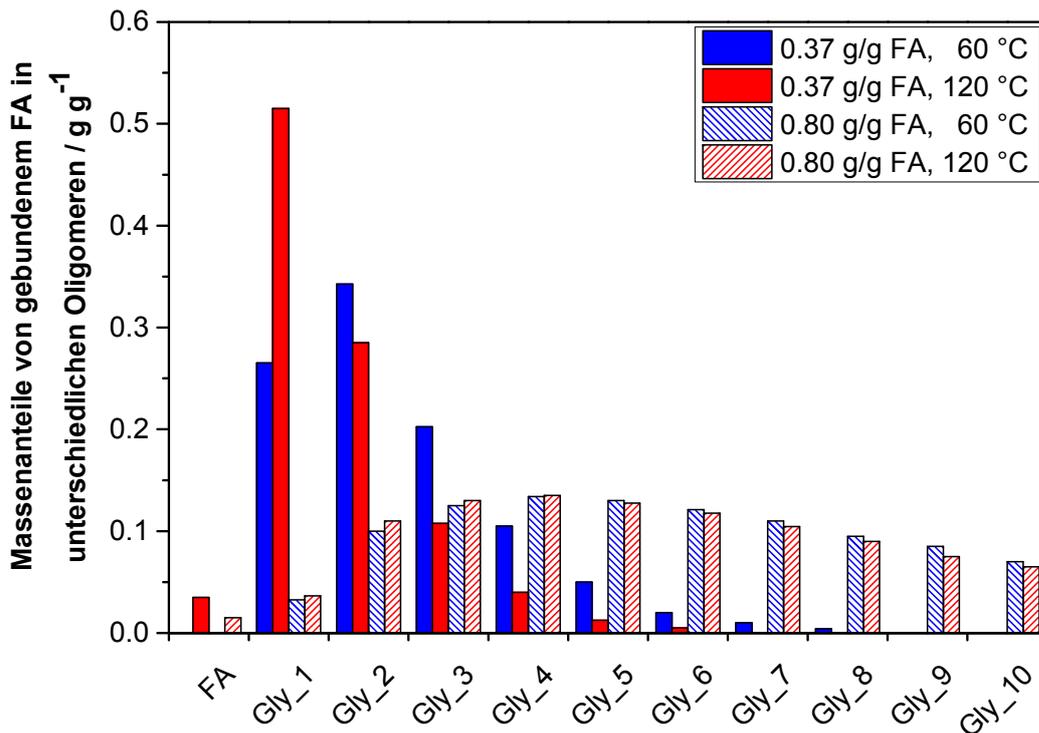


Abbildung 2-2: Formaldehydverteilung in verschiedenen Glykolen in wässriger Lösung [50].

FA wird in der chemischen Industrie als Ausgangsstoff für eine Vielzahl von Folgeprodukten wie beispielsweise Phenoplaste, Polyoxymethylen (POM), Harnstoff- bzw. Melamin-Formaldehyd-Harze, Farbstoffe, Arzneistoffe, Klebstoffe, Bindemittel, Düngemittel, u.v.m. eingesetzt. Weitere Anwendungsgebiete sind die Verwendung als Konservierungsmittel, Totimpfstoffe, Textilveredelung, Desinfektion und in Kosmetika.

Es gibt derzeit zwei großtechnische Verfahren zu Gewinnung von FA, der Silber- und der Formoxprozess. Bei beiden wird MeOH als Ausgangsstoff verwendet. Da MeOH mit Luft ein explosives Gemisch bilden kann, wird die Prozessführung entweder im Luftunterschussverfahren (MeOH > 37%, Silberprozess) oder im Luftüberschuss (MeOH < 6.7%, Formoxprozess) gefahren [51, 52]. Bei dem Silberverfahren wird MeOH mit einer Temperatur von 600-720 °C über elementares Silber geleitet. Hierbei laufen die exotherme partielle Oxidation (Gl. 2-7) und endotherme Dehydrierung (Gl. 2-8) parallel ab. Ein unvollständiger MeOH-Umsatz ($X_{\text{MeOH}} = 80\%$) oder die Zugabe von Wasser verhindert eine Temperaturerhöhung im adiabatisch betriebenen Reaktor [51, 53]. Unumgesetztes MeOH wird nach destillativer Abtrennung zurückgeführt, sodass wie beim Wasserballastverfahren ein Gesamtumsatz von über 97% erreicht wird. FA wird mit einer Ausbeute von etwa 92% erhalten. Als Nebenprodukt fällt unter anderem Ameisensäure an [54].



Beim Formoxverfahren kommt ein Metalloxidkatalysator bestehend aus Eisen-, Molybdän- und Vanadiumoxid zum Einsatz [55-58]. Der MeOH-Umsatz liegt bei 98 - 99 mol%. Die FA-Ausbeute beträgt 88 - 91 mol%, wobei das Endprodukt aus 55 w% FA, 0.5 - 1.5 w% MeOH und Prozesswasser besteht [54]. Über einen Anionenaustauscher wird die Konzentration von Ameisensäure im Produkt reduziert [57]. Durch die milderen Prozessbedingungen ($T = 270 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$) werden längere Katalysatorstandzeiten realisiert, jedoch ist aufgrund der höheren Investitionskosten das Formoxverfahren erst bei hohen Produktionsmengen wirtschaftlich [54].

In der Literatur wird ebenfalls die Möglichkeit der FA-Synthese über eine reine Dehydrierung beschrieben [51, 59]. Hierbei wird MeOH ohne Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ zu FA umgesetzt. Aufgrund der thermischen Instabilität des FA zerfällt er teilweise zu CO und H_2 , was die Ausbeute reduziert [60]. Kupfer, Zink, Tellur, Indium, Selen, Silber oder Silberoxid werden als Katalysatorsysteme für die Dehydrierung beschrieben [51].

Etwa ein Drittel der weltweiten MeOH-Produktion (in Europa sogar 50%) wird für die FA-Synthese verwendet [32, 34]. Im Jahr 2012 lag die weltweite Produktion an FA bei 46 Mt (Formalin, 37% Basis) [61]. Der Formaldehydpreis ist unmittelbar an den MeOH-Preis gekoppelt. Durchschnittlich wird das 1.6fache des MeOH-Preises veranschlagt [54].

2.2.3 Dimethylether

Dimethylether (DME) besitzt die Summenformel CH_3OCH_3 und ist ein, bei Standardbedingungen, farbloses, ungiftiges und entzündliches Gas (Sdp. = $-25 \text{ }^\circ\text{C}$) mit etherischem Geruch. Es wird als Treibgas in Spraydosen, als Kältemittel, zur Produktion von Dimethylsulfat und als Energieträger eingesetzt [62, 63]. Heutzutage ist die Hauptanwendung von DME, die Verwendung als Flüssiggas (LPG) bzw. Additiv zu den herkömmlichen LPGs (Propan, Butan) sowie der Einsatz als Dieselkraftstoff, aufgrund der günstigen Cetanzahl von 55-60 [64]. Als Dieselkraftstoffersatz sind Modifikationen am Einspritzsystem, der Austausch von Dichtungen sowie die Installation eines Drucktankbehälters nötig, um der geringeren

Schmierfähigkeit und Viskosität sowie der Aggressivität von DME gegenüber einigen Elastomeren entgegenzuwirken [65-67]. Zudem muss das Versorgungsnetz entsprechend angepasst werden. Die Darstellung von DME kann aus MeOH oder über die Direktsynthese aus Synthesegas über einen bifunktionalen Katalysator erfolgen [62, 68-70].

2.2.4 Dimethoxymethan

Dimethoxymethan (Methylal, DMM) mit der Summenformel $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$, gehört zur Gruppe der Oxygenate. Die leicht flüchtige (Sdp. = 42 °C), ungiftige und farblose Flüssigkeit (unter SATP-Bedingungen) ist in jedem Verhältnis mit konventionellem Diesel mischbar. Durch den hohen Sauerstoffanteil von 42 w% und der Abwesenheit von direkten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen eignet es sich als rußminderndes Additiv in Dieselmotoren [71-74]. Die suboptimalen physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu konventionellem Dieseldieselkraftstoff (siehe Tabelle 1-1) erfordern jedoch eine Optimierung des Dieselmotors, sofern DMM als Reinstoff eingesetzt wird [75]. Untersuchungen zu den Verbrennungseigenschaften von DMM und DMM/Diesel-Mischungen zeigen eine Reduktion von Ruß im Abgas [76]. Durch den NO_x -Partikel-Zielkonflikt (Abbildung 2-3) ist über eine motorische Anpassung auch der Ausstoß von Stickoxiden absenkbar [71]. Wird DMM als Reinstoff im Motor verbrannt, resultiert eine zur Abszisse parallel verlaufende Linie, was die völlige Rußpartikelfreiheit widerspiegelt. Der Ausstoß an NO_x kann somit in einem weiten Spektrum frei eingestellt werden [76].

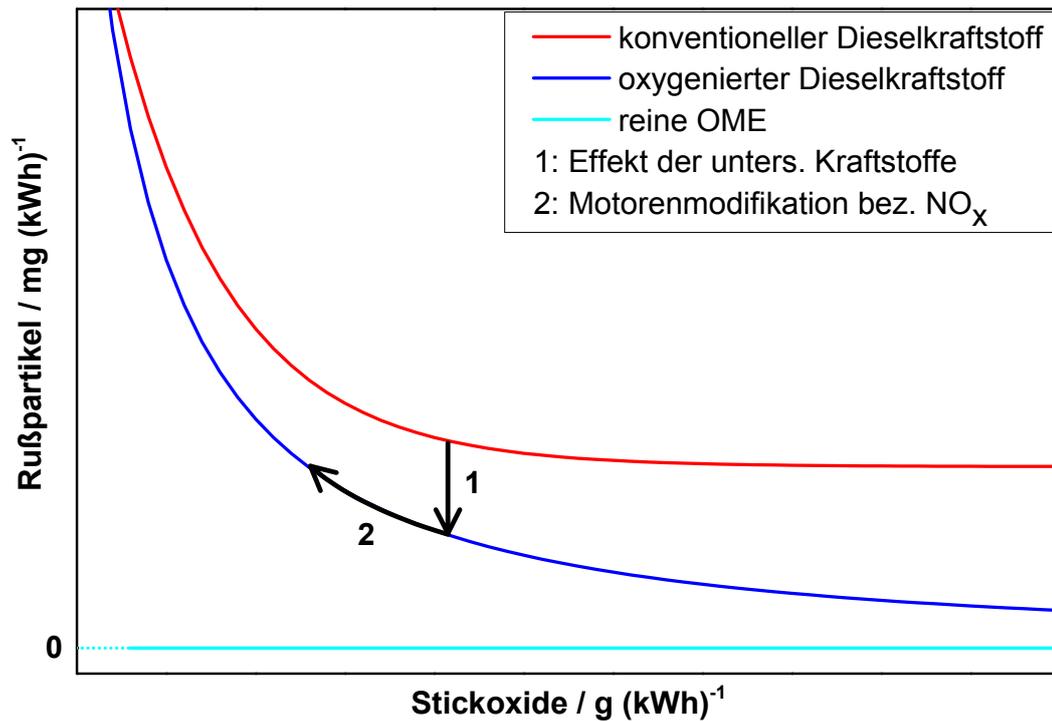


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des NO_x-Partikel-Zielkonflikts für verschiedene Kraftstoffe [71, 76].

Die Synthese von DMM erfolgt aus MeOH und über das Zwischenprodukt FA und wird derzeit großtechnisch unter anderem seit 2012 bei Ineos Paraform hergestellt. Der Eduktstrom MeOH und FA wird über eine partielle Oxidation von MeOH erhalten. Dieser gelangt in einen Vorreaktor (Rohrreaktor, $T = 70\text{ °C}$, Katalysator: Amberlyst), in dem bis zu 90% des eingesetzten FA umgesetzt wird. Durch eine anschließende Reaktivkolonne (Katalysator: Amberlyst, $p = 0.1\text{ MPa}$, $T_{\text{Sumpf}} = 100\text{ °C}$, $T_{\text{Kopf}} = 40\text{ °C}$) wird am Sumpf reines Wasser, in der Mitte unumgesetztes MeOH und am Kopf ein azeotropes Gemisch aus 90% DMM und 10% MeOH erhalten. Das Azeotrop wird einer weiteren Trennung unterzogen. Die zweite Rektifikationskolonne wird bei einem Druck von 0.3 MPa und einer Sumpftemperatur von 88 °C gefahren, wobei DMM mit einer Reinheit von 99.9% am Sumpf erhalten wird. Das Kopfprodukt, bestehend aus 89% DMM und 11% MeOH wird in die erste Trennstufe zurückgeführt [77]. Weitere Verfahrensweisen sind in Tabelle 2-3 zusammengefasst.

Tabelle 2-3: Literaturübersicht zur Synthese von DMM.

Edukt	S_{DMM} (mol%)	Y_{DMM} (mol%)	Katalysator	T (°C)	p (bar)	VWZ (min)	Ref.
MeOH FA	99	-	Ionenaustauscher	70	1	12	[77]
MeOH Tri	62	62	Amberlyst 15	70	-	180	[78]
MeOH <i>p</i> -FA	-	87	H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , H ₂ PO ₄	30 - 110	-	30 - 300	[79]
MeOH <i>p</i> -FA	98	84	H ₂ SO ₄	60	-	60	[80]
MeOH FA	98	-	Ionenaustauscher	46 - 100	-	-	[81]
MeOH FA	-	47	H-ZSM-5	55	-	90	[82]
MeOH Formalin <i>p</i> -FA Tri	99	-	Zeolith LZ40	200 - 300	10 - 100	180	[83]

2.2.5 Oxymethylenether

Oxymethylenether (OME) ist eine Sammelbezeichnung für spezielle Acetale mit der allgemeinen chemischen Struktur $\text{CH}_3[\text{OCH}_2]_n\text{OCH}_3$. Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen OME_{*n*} hängen von deren Kettenlänge bzw. der FA-Wiederholungseinheit (*n*) ab. DME kann beispielsweise als OME₀ betrachtet werden und ist unter Normalbedingungen ein Gas (siehe Kapitel 2.2.3). DMM (Kapitel 2.2.4) ist gleichzusetzen mit OME₁. Die OME₁₋₅ liegen in flüssiger Form vor, wobei ab OME₆ und höher der feste Aggregatzustand eingenommen wird (SATP-Bedingungen). Staudinger et al. untersuchten in den 1920er Jahren erstmals die Polyoxymethylene (POM), welche äquivalent zu den OME aber mit hohem Polymerisationsgrad sind [84]. POM werden heutzutage aufgrund ihrer hohen Festigkeit und Härte sowie guter thermischer und chemischer Beständigkeit, als Hochleistungskunststoffe eingesetzt [85]. Celanese, Poly Plastics Chemicals und DuPont stellen zusammen über die Hälfte des weltweiten Marktanteils an POM her.

Die heutzutage immer weiter in den Fokus tretenden OME zeigen ein starkes Rußminderungspotential, welches auf der Abwesenheit von direkten Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen beruht und unabhängig von der chemischen Struktur der Oxygenate ist [73]. Im

Gegensatz zu OME₁ werden bei der Verwendung von OME₃₋₅-Mischungen die physikalischen Eigenschaften des konventionellen Diesels weitestgehend erfüllt (siehe Tabelle 1-1), sodass keine oder nur geringe Veränderungen am Motor und an der Infrastruktur erforderlich sein sollten. OME₃₋₅ könnten somit direkt als Additiv dem Diesel zugegeben werden. Ein OME-Anteil von 20% im Diesel bewirkt bereits eine Absenkung des Rußanteils von über 60% (ETC-Test) bei gleichzeitiger NO_x-Emissionsreduzierung von 25% [7]. Bei der Verwendung von OME als Reinkraftstoff wird innermotorisch die Bildung von Ruß vollständig unterbunden [76]. Die Flexibilität der Sauerstoffzufuhr im Verbrennungsraum sowie bei der Abgasrückführung (AGR), ohne dabei Abstriche bei der Bildung von Partikel in Kauf nehmen zu müssen, lässt eine bislang nie erreichte Motorenspezifikation zu (vgl. Abbildung 2-3, türkise Linie). Weiterhin ließe sich die Abgasnachbehandlung effektiv vereinfachen. Auf einen Partikelfilter könnte, bei OME als Reinkraftstoff, vollständig verzichtet werden, was den Spritverbrauch, aufgrund der nicht mehr erforderlichen Regeneration des Partikelfilters, absenkt [21]. Bei der Verwendung eines Diesel-OME-Blends würde voraussichtlich der Partikelfilter erhalten bleiben, jedoch, bedingt durch die reduzierten Abgaspartikel, geringere Regenerationszyklen durchlaufen müssen, was ebenfalls eine Kraftstoffeinsparung zur Folge hätte.

Die Produktion von OME steht noch am Anfang ihrer Entwicklung. Die derzeit bedeutendsten Synthesen sind in Abbildung 2-4 gezeigt.

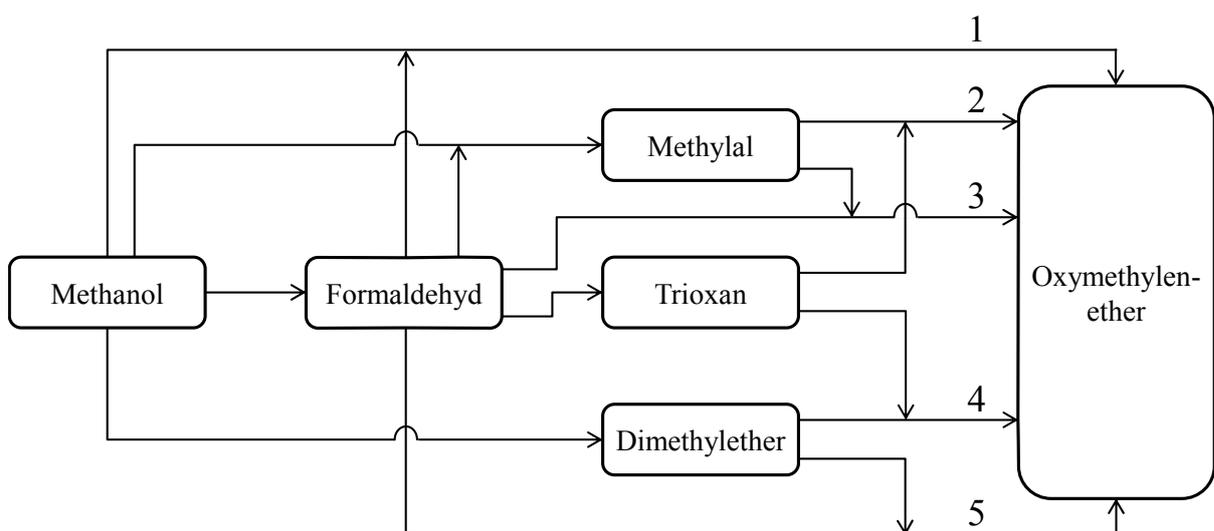


Abbildung 2-4: Syntheserouten von OME ausgehend von MeOH.

Die Syntheseroute 1 in Abbildung 2-4 beschreibt die „wässrige“ Route der OME-Synthese. Hierbei wird Wasser während der OME-Produktion gebildet. Dieses Verfahren wird auch als

Schwerpunkt in dieser Dissertation behandelt. Route 2 beschreibt ein wasserfreies Verfahren, wobei auch kein Wasser gebildet wird. Der aufwendige Trocknungsschritt von FA zu Trioxan wird in Route 3 nicht durchgeführt. Hierfür wird für die OME-Synthese aufkonzentrierter FA eingesetzt und mit DMM umgesetzt. Die Synthese von OME aus DME und Trioxan bzw. FA (Route 4 und 5) ist aufgrund des stabilen DME eine große Herausforderung. Praxisnahe Verfahren sind derzeit noch nicht bekannt.

Eine stetig wachsende Anzahl an Patenten, vor allem in Asien, zeigt das weltweite Interesse an diesen Komponenten. Die theoretischen Patente umfassen sämtliche Permutationen der Edukte (DME, DMM, Trioxan, MeOH, FA, *p*-FA, Formalin) und diverse saure Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken [86-95]. Typische Reaktionsbedingungen liegen in den Bereichen von $T = 80 - 130\text{ °C}$, $p = 1 - 10\text{ bar}$ und $VWZ = 0.5 - 2\text{ h}$ [96-99]. Aufgrund der geringen Ausbeute von wenigen Prozent an OME₃₋₅ werden verschiedenste Verfahren wie destillative Auftrennung mit Eduktrückführung oder Reaktivdestillationen vorgeschlagen [86, 100, 101].

Hongyan et al. stellen ein Verfahren vor, bei dem FA und MeOH durch einen mit H_3PO_4 modifizierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator bei 60 °C und 5 bar in einem Festbettreaktor zu den intermediären Halbacetalen reagieren ($\text{WHSV} = 0.5 - 1\text{ h}^{-1}$). In einem weiteren Schritt werden durch die Zugabe von MeOH bei $80 - 90\text{ °C}$ innerhalb von 4 Stunden die OME erhalten (siehe Abbildung 2-5) [102].

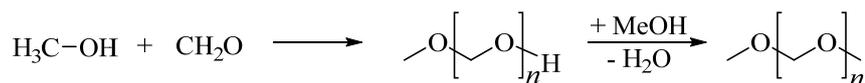


Abbildung 2-5: Synthese von OME über intermediäre Halbacetale. Kat.: H_3PO_4 modifiziertes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T = 60\text{ °C}$, $p = 5\text{ bar}$, $\text{WHSV} = 0.5 - 1\text{ h}^{-1}$ [102].

Arvidson et al. veröffentlichten bereits 1987 ein Verfahren, das aus DMM und Trioxan oder *p*-FA OME mit einer Kettenlänge von $n = 2 - 10$ erzeugt. Das Katalysatorsystem bestand aus einem mit LiX ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) behandelten Amberlyst IR 120. Die Ausbeute an OME ($n = 2 - 4$) steigt bei einem Eduktverhältnis $\text{DMM} / p\text{-FA} = 2$ von 15.9% auf bis zu 33% an, wenn der Katalysator mit LiX vorbehandelt wird [103].

Die homogene Reaktion zu OME mit Schwefelsäure ausgehend von DMM und *p*-FA ist bereits 1948 beschrieben worden. Nach Abschluss der Reaktion wird das Produktgemisch mit Natriumhydroxid (NaOH) neutralisiert und destillativ aufgereinigt. Die Reaktionstemperatur

liegt hierbei in einem Bereich von 80 - 100 °C. Die verschiedenen Ausgangskomponenten und Reaktionsbedingungen sind in den folgenden Abbildungen dargestellt [104].

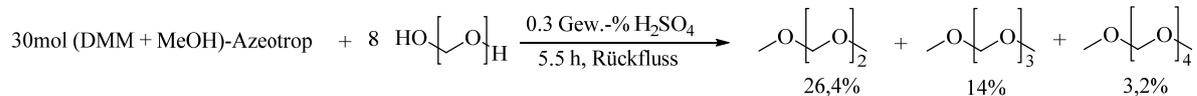


Abbildung 2-6: Synthese von OME. Produkt mit 1.5 mol einer 20%igen wässrigen NaOH-Lösung eine weitere Stunde unter Rückfluss neutralisiert. Kat. = 0.3 w% H₂SO₄, VWZ = 5.5 h. Abtrennung und Trocknung der oberen Phase mit K₂CO₃ [104].

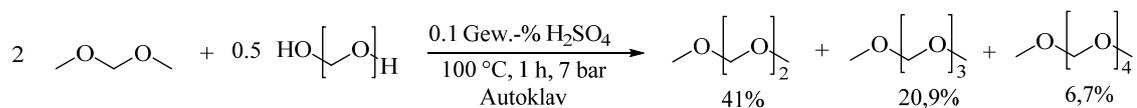


Abbildung 2-7: Synthese von OME aus DMM und *p*-FA. Kat. = 0.1 w% H₂SO₄, T = 100 °C, p = 7 bar, VWZ = 1 h [104].

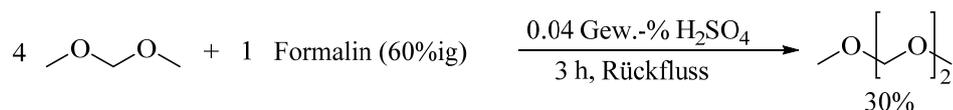


Abbildung 2-8: Synthese von OME aus wässriger Formaldehydlösung. Kat. = 0.04 w% H₂SO₄, VWZ = 3 h. Produkt neutralisiert und aufgereinigt [104].

H. Staudinger untersuchte im Jahre 1961 ebenfalls die Polymerisationseigenschaften von wässrigen Formaldehydlösungen und stellte ein Verfahren zur Endgruppenverknappung vor, welches aus den thermisch instabilen Polyoxymethylendihydraten stabile Polyoxymethylendialkylether bildet [105]. Er zeigte, dass alleine durch das Eindampfen einer Formalin-Lösung längerkettige Polyoxymethylendihydrate gebildet werden. Bei Temperaturen von 160 - 170 °C und dem Zusatz einer Säure wird ein Polymerisationsgrad von etwa $n = 50$ erhalten. Zur Stabilisierung der Polyoxymethylendihydrate stellte Staudinger verschiedene Verfahren vor. Beispielsweise kann durch die Zugabe von Essigsäureanhydrid (Überschuss) und katalytischen Mengen an Natriumacetat bei 139 °C (Siedepunkt von Essigsäureanhydrid) eine nahezu vollständige Umsetzung zu den Acetaten erfolgen. Diese Produkte weisen eine nur geringe Beständigkeit gegen Basen auf. Die Veresterung mit Säurechloriden führt zu einer geringeren Ausbeute. Eine Veretherung mit MeOH bei 175 - 180 °C mit geringen Mengen an konzentrierter Schwefelsäure ist ebenfalls durchführbar, ermöglicht aber nur eine partielle Umsetzung.

Eine wasserfreie Synthese von OME aus Trioxan und DMM (Route 2 in Abbildung 2-4) wurde von Burger bereits ausführlich untersucht [106]. Hierin werden bereits grundlegende Informationen über das Stoffsystem wie die Gleichgewichtsbeziehungen aufgezeigt [100]. Die Bildung der OME wird über einen adsorptionsgehemmten Mechanismus auf der Katalysatoroberfläche beschrieben. Als heterogener Katalysator wird ein Amberlyst 46 eingesetzt, der über seine geringe Anzahl an Säurezentren innerhalb der Mikroporen, die Bildung von Methylformiat (MF) weitestgehend unterdrückt [106].

Lautenschütz et al. untersuchten ebenfalls die Syntheseroute aus Trioxan und DMM und optimierten das Verfahren durch eine geeignete Katalysatorwahl und Vorbehandlung der Edukte. Durch eine Trocknung der Einsatzstoffe und die Verwendung des Zeolithen H-BEA 25 sind Reaktionsführungen bei milden Bedingungen ($T = 25\text{ °C}$, $p = 1\text{ bar}$) durchführbar [107]. Das Gleichgewicht war bei einer Katalysatorkonzentration von 1 w% (bezogen auf Trioxan) bereits nach 12 min erreicht.

Die Vorteile der weit weniger untersuchten Synthese von OME aus MeOH und FA (Route 1 in Abbildung 2-4) liegen bei den preisgünstigeren Ausgangsprodukten im Vergleich zur Synthese aus DMM bzw. DME und Trioxan. Zudem ist keine hohe Reinheit des FA erforderlich. Das unumgesetzte MeOH der FA-Synthese (Siehe Kapitel 2.2.2) muss nicht abgetrennt werden, da MeOH für die OME-Produktion ohnehin erforderlich ist. Zhang et al. [108] beschreiben die Synthese aus MeOH und Formalin in einem Festbettreaktor an einem sauren Ionenaustauscher. Es werden hierbei nur OME bis $n = 6$ berücksichtigt. Weiterhin wird das Kettenwachstum ausschließlich über die Insertion von FA in OME (Gl. 2-16) abgebildet. Eine Veretherung der Halbacetale mit MeOH (Gl. 2-12) wird hierbei nicht berücksichtigt. Es wurde zu Grunde gelegt, dass alle OME ausgehend von OME₁ entstehen, welches wiederum aus MeOH und FA gebildet wird. Es ist jedoch bekannt, dass eine Mischung aus MeOH, FA und Wasser aus einer Vielzahl an Halbacetalen und Glykolen besteht (vgl. Kapitel 2.2.2). Zheng et al. [109, 110] verwendeten einen Batchreaktor sowie den sauren Ionenaustauscher NKC-9. Als Ausgangsstoffe werden *p*-FA und DMM verwendet. Es wird hier ebenfalls nur das Kettenwachstum ausgehend von OME₁ betrachtet. Der Einfluss von Wasser und MeOH wurde nicht untersucht. Die Reaktion von MeOH und FA wurde ebenfalls von Drunsel et al. untersucht [111]. Schwerpunkt lag hierbei auf dem Produkt OME₁. Erreicht wird dies durch einen hohen Anteil an MeOH im Edukt. Die Beschreibung von länger-kettigen OME wurde nicht untersucht. Hierbei wurde jedoch die Bildung der Halbacetale und Glykole, auch für Kettenlängen $n > 1$ mitabgebildet. Die Berücksichtigung aller Reaktionen welche für die Bildung von OME in Frage kommen (Gl. 2-12 und Gl. 2-16)

sowie die parallel ablaufenden Reaktionen der Halbacetal- und Glykolbildung (Gl. 2-9, Gl. 2-10, Gl. 2-13 und Gl. 2-15) wurden von Schmitz et al. bearbeitet [112, 113]. Die Bildung von Trioxan und dem Nebenprodukt Methylformiat wurden nicht berücksichtigt. In diesem kinetische Modell wird davon ausgegangen, dass alle Veretherungsreaktionen von $\text{HF}_n + \text{MeOH}$ zu $\text{OME}_n + \text{Wasser}$ die identische Geschwindigkeitskonstante besitzen. Gleiches wird für das Kettenwachstum von $\text{OME}_n + \text{FA}$ zu OME_{n+1} angenommen.

Die UNIFAC Gruppenbeitragsparameter für die Komponenten einer MeOH, FA und Wasser Mischung wurden von Kuhnert et al. bestimmt und können zur Berechnung der zugehörigen Aktivitätskoeffizienten herangezogen werden [114, 115].

Nicht nur die Synthese sondern auch die Wirtschaftlichkeit spielt eine große Rolle bei der Verwirklichung eines Verfahrens. Zhang et al. führten eine Kostenanalyse zur Herstellung von OME aus biomassestämmigen Materialien durch [116]. Die Prozesskette umfasst die Unitoperationen Biomassevergasung, Gasreinigung, MeOH- und FA-Produktion sowie OME-Synthese. Das Verfahren, ausgehend von Biomasse bis zur Synthesegasreinigung, ist vergleichbar mit dem bioliq[®]-Verfahren [41]. Aus 277.3 t/d Holzschnitzel können 30.2 t/d OME₁₋₈ dargestellt werden [116]. Die Simulation wurde mit experimentellen Daten aus dieser Dissertation validiert. Die Produktion von Oxygenaten aus biomassestämmigem Synthesegas ist ebenfalls in den vom IKFT kürzlich veröffentlichten Publikationen [117, 118] zu finden.

Die Abbildung 2-9 zeigt verschiedene Prozesse, ausgehend von Synthesegas. Konventioneller Ottokraftstoff sowie Diesel können über die bereits bekannten Verfahren Hoch- und Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HT-FT bzw. LT-FT) mit einer C-Atomeffizienz von 40 für Ottokraftstoff bzw. 54 - 68 für Diesel hergestellt werden [119, 120]. Über das Zwischenprodukt MeOH sind C-Effizienzen von bis zu 86 möglich [120]. Die größte Atomeffizienz von 89 liegt bei OME, wenn die Ausbeute von MeOH und FA bei 99% bzw. 90% wie in [54] beschrieben angesetzt wird. Die Validierung der OME-Ausbeute von 99%, bezogen auf MeOH und FA, ist ebenfalls in der vorliegenden Dissertation beschrieben.

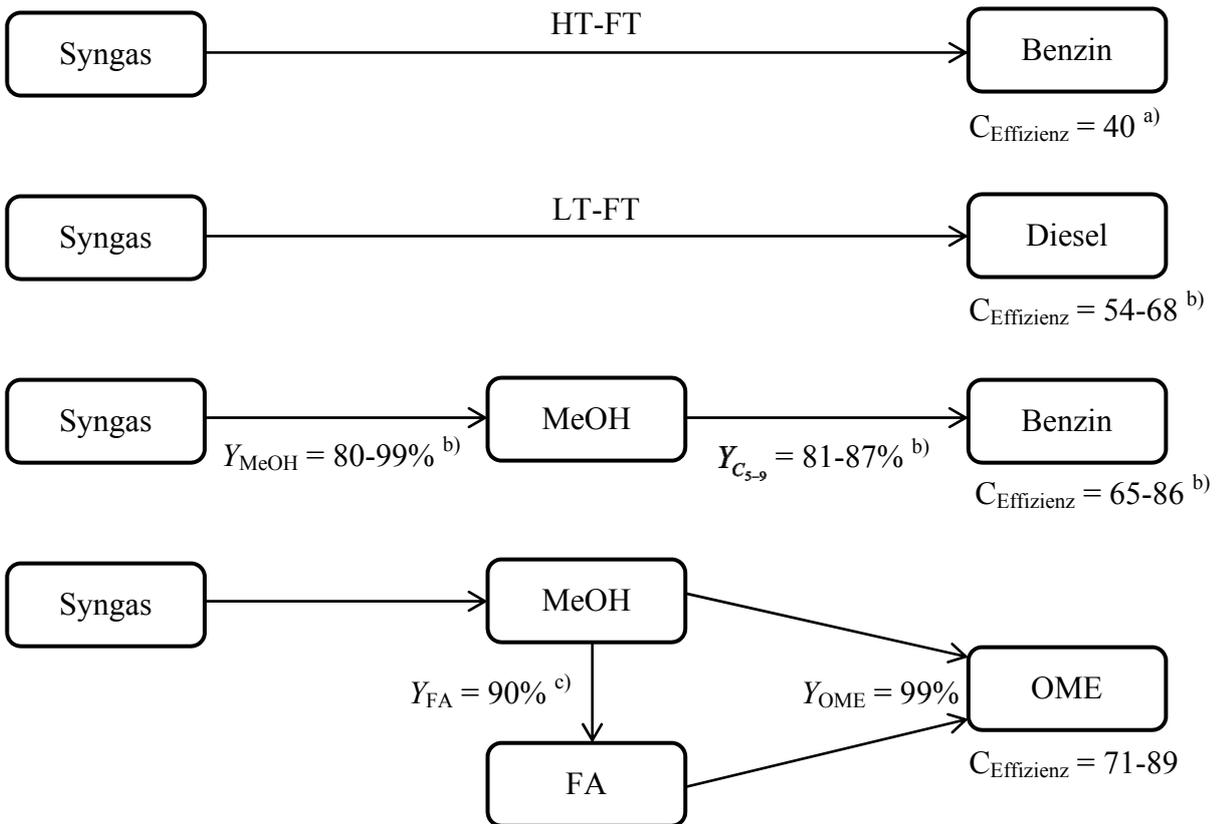
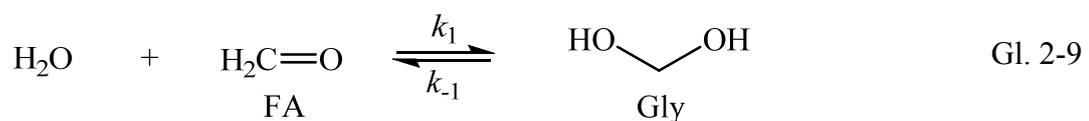


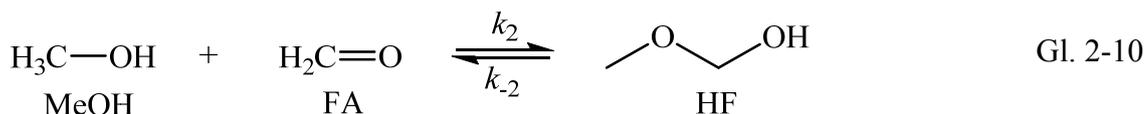
Abbildung 2-9: Kohlenstoffeffizienzen ($C_{\text{Effizienz}}$, in mol C/100 mol CO in Syngas) von Hoch- und Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Reaktionen (LT-FT, HT-FT) und von MeOH basierten Reaktionen. Referenzen: a) = [119], b) = [120], c) = [54].

2.2.5.1 Reaktionsnetzwerk

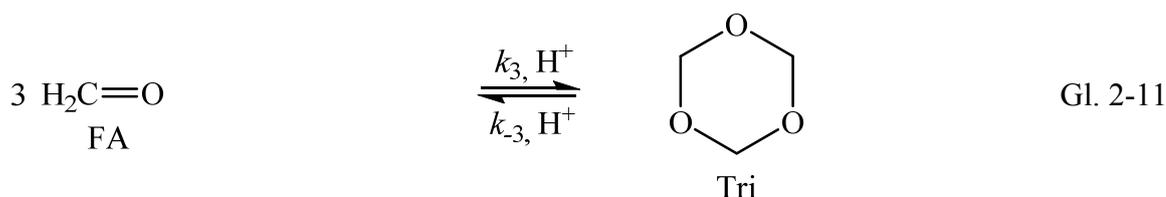
Bei der wässrigen Synthese von OME aus MeOH und FA laufen verschiedene Reaktionen parallel ab (Gl. 2-9 bis Gl. 2-19). Bei diesen Reaktionen handelt es sich um Folgereaktionen, reversible und irreversible Reaktionen sowie die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten. Wird zu Beginn als Feed MeOH und *p*-FA eingesetzt und auf die Verwendung eines sauren Katalysators verzichtet, laufen nur die Reaktionen 2-9, 2-10, 2-13, 2-14, 2-15, 2-17 und 2-18 ab. Das vollständige Reaktionsnetzwerk ist im Folgenden beschrieben:



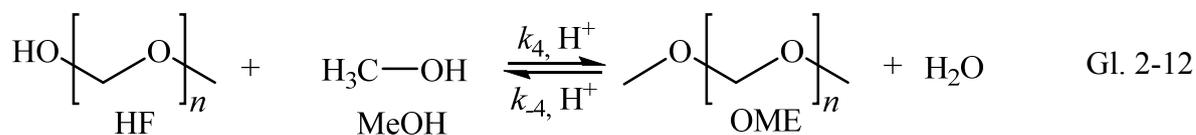
Die Reaktion entsprechend Gl. 2-9 verläuft auch ohne Anwesenheit eines sauren Katalysators bei starker Gleichgewichtslage (vgl. Tabelle 4-9) auf Seiten des Glykols mit der Kettenlänge $n = 1$ ab. Diese Reaktion findet auch ohne initiales Wasser statt, wenn *p*-FA und MeOH in der Reaktionslösung vorhanden sind. Ursache hierfür sind die Kondensationsreaktionen von MeOH mit Halbacetalen bzw. Glykolen (Gl. 2-12 und 2-14) sowie die Reaktionen 2-17 und 2-18 bei denen Wasser als Koppelprodukt gebildet wird.



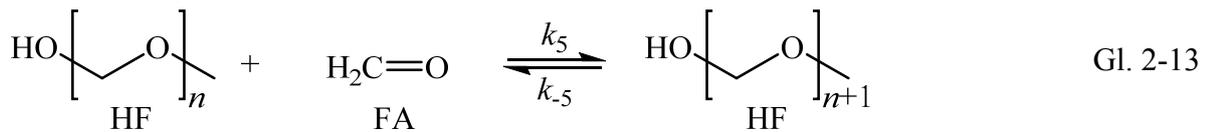
Die Reaktion 2-10 liegt ebenfalls stark auf der Seite des Halbacetals, sodass monomerer FA nur in geringer Konzentration in methanolischer bzw. wässriger Lösung vorliegt.



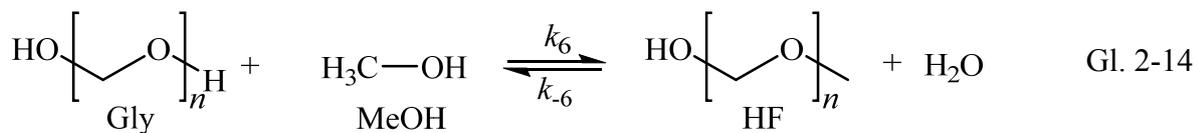
Die reversible Bildung von Trioxan erfolgt katalytisch durch den Zusammenschluss von 3 FA Molekülen (Gl. 2-11) [50, 52, 121]. Trioxan ist im untersuchten wässrigen System ein Nebenprodukt, welches ebenfalls ein Kettenwachstum der OME bewirkt. Hierbei spielt die offenkettige Form eine entscheidende Rolle, die gleich 3 FA Einheiten in die OME inserieren kann [107].



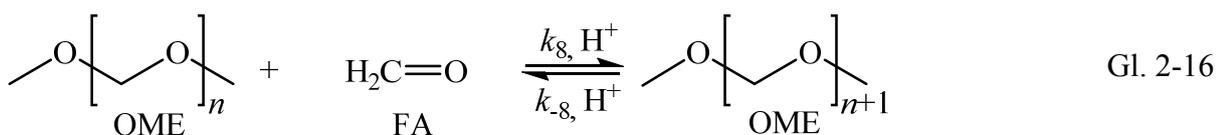
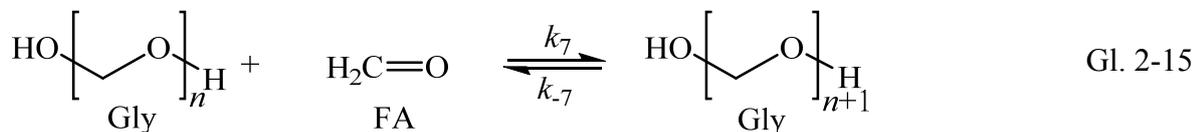
Die Kondensationsreaktionen der Halbacetale mit MeOH (Gl. 2-12) erfolgt an sauren Feststoffsäuren unter der Bildung von OME und Wasser. Die Kettenlänge, bezogen auf die Wiederholungseinheit FA, bleibt hiervon unberührt. Die Gleichgewichtslage hängt dabei stark von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe ab.



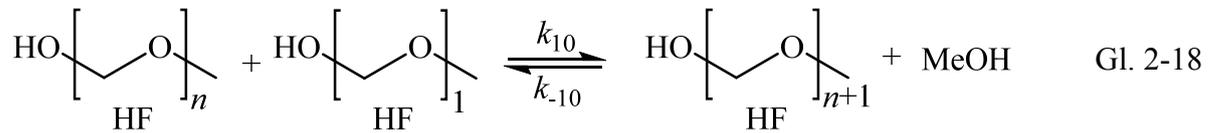
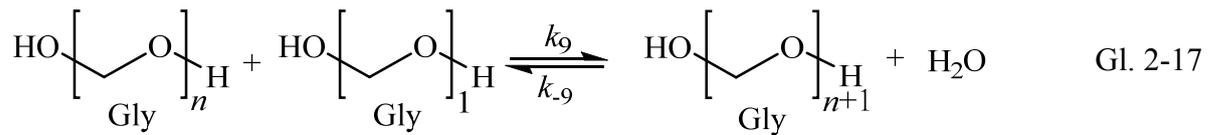
Monomeres FA trägt zum Kettenwachstum der Halbacetale (Gl. 2-13), Glykole (Gl. 2-15) und OME (Gl. 2-16) bei. FA kann an die leicht zugängliche Hydroxygruppe der Halbacetale gebunden werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Gl. 2-13 und 2-15 ist pH-abhängig, benötigt aber keinen Katalysator [49].



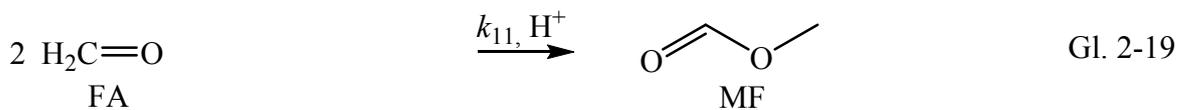
Reaktion 2-14 verläuft analog zur Reaktion 2-12 durch Abspaltung von Wasser ab. Jedoch wird bei den Reaktionen der Glykole mit MeOH im Vergleich zu den Reaktionen mit Halbacetalen und MeOH kein Katalysator benötigt. Die intermediären Halbacetale können durch erneute Wasserabspaltung zu den gewünschten OME weiter reagieren (Gl. 2-12).



Gl. 2-16 beschreibt das Kettenwachstum der OME ähnlich zu Gl. 2-13 und 2-15. Die Insertion von monomeres FA in die OME-Einheit erfordert jedoch die Anwesenheit eines sauren Katalysators. FA wird hierbei in die aktive Carbenium-Form überführt und kann durch seinen stark elektrophilen Charakter das Kettenwachstum einleiten. Eine vergleichbare Reaktion wird bei der Ringöffnung von Trioxan mit FA in seiner reaktiven Form beobachtet [122].



Hahnenstein et al. beschreiben das Kettenwachstum der Halbacetale und Glykole nicht mithilfe des freien FA (Gl. 2-13 bzw. Gl. 2-15), sondern über eine Reaktion mit Gly₁ (Gl. 2-17) bzw. HF₁ (Gl. 2-18) [121]. Hierbei wird monomeres FA nur über die schnellen Reaktionen 2-9 und 2-10 zu Gly₁ und HF₁ umgewandelt, welche wiederum als Bausteine zu längeren Ketten dienen. Beide Theorien können zur Beschreibung des kinetischen Modells angewandt werden. Die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten sind voneinander abhängig und können untereinander umgerechnet werden.



Einziges, irreversibel gebildetes, Nebenprodukt ist Methylformiat (Gl. 2-19). Die Bildung erfordert einen sauren Katalysator. Über die Katalysatorspezifikationen kann die Selektivität beeinflusst werden. Generell wird bei Zeolithen eine höhere Ausbeute an Methylformiat im Gegensatz zu Ionenaustauschern, bei sonst gleichbleibenden Bedingungen, beobachtet. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts von Methylformiat (32 °C) und der nachteiligen Eigenschaften bei der Zumischung als Dieseladditiv wird prozesstechnisch versucht, die Bildung von Methylformiat weitestgehend zu reduzieren.

3 Material und Methoden

3.1 Katalysatorsysteme und verwendete Chemikalien

3.1.1 Katalysatoren

Die in den Tabellen 3-1 und 3-2 gelisteten, kommerziell erhältlichen Katalysatoren sind für die OME-Synthese eingesetzt worden. Unmittelbar vor der Verwendung sind die Katalysatoren in einem Vakuumtrockenschrank (Typ: VO200, Fa. Memmert) bei 3 mbar und einer Temperatur von 150 °C für 48 h getrocknet worden. Die anschließende Lagerung bis zum Einsatz erfolgte unter Argon. Alle Zeolithe wurden in einem Mörser zu feinem Pulver ($d_p < 100 \mu\text{m}$) gemahlen, bevor sie eingesetzt wurden. Die verwendeten Ionenaustauscher (IR-120, Amberlyst und Dowex) sind bereits in diversen Partikelgrößen erhältlich und wurden nicht gesondert, bezüglich ihrer Partikelgröße, in Tabelle 3-1 klassifiziert. Bei den Dowex-Katalysatoren beschreibt die endständige Ziffer den Anteil an Divinylbenzol (DVB) in %, was den Vernetzungsgrad unmittelbar beeinflusst. Der Rest des Copolymers ist aus Styrol aufgebaut. Die Ionenaustauscher wurden in ihrer katalytisch aktiven H^+ -Form verwendet.

Tabelle 3-1: Verwendete Ionenaustauscher-Katalysatoren und deren physikalischen Eigenschaften [123-125].

Katalysator	Kapazität (nass) (meq/ml)	Kapazität (nass) (mmol H^+ /g)	Kapazität (trocken) (mmol H^+ /g)	Feuchtigkeit (%)	Dichte (nass) (kg/m ³)	Oberfläche (m ² /g)	Unternehmen
Amberlyst 36	1.95 ^{a)}	2.4 ^{b)}	5.3 ^{b)}	51-57 ^{a)}	800 ^{a)}	33 ^{a)} 0.2 ^{c)}	Rohm & Haas
Dowex50Wx2	0.6 ^{a)}	0.81 ^{b)}	3.70 ^{b)}	74-82 ^{a)}	737 ^{a)}	0.3 ^{c)}	Dow Chemical
Dowex50Wx4	1.1 ^{a)}	1.43 ^{b)}	4.47 ^{b)}	64-72 ^{a)}	769 ^{a)}	0.3 ^{c)}	Dow Chemical
Dowex50Wx8	1.7 ^{a)}	2.12 ^{b)}	4.61 ^{b)}	50-58 ^{a)}	800 ^{a)}	0.3 ^{c)}	Dow Chemical
IR-120	1.8 ^{a)}	2.3 ^{b)}	4.9 ^{b)}	53-58 ^{a)}	800 ^{a)}	0.3 ^{c)}	Sigma Aldrich

^{a)} Herstellerangaben,

^{b)} abgeleitete Größe,

^{c)} Parameter eigenständig vermessen (siehe Kapitel 3.5.5).

Tabelle 3-2: Verwendete Alumosilikat-Katalysatoren und deren Parameter (Herstellerangaben) [126-128].

Katalysator	Strukturtyp	Porenstruktur	Porengröße (Å)	Modul (SiO ₂ / Al ₂ O ₃)	Oberfläche (m ² /g)	Unternehmen
CBV 720	Faujasit	3-D	24	30	780	Zeolyst
H-BEA 25	Beta	3-D	7	25	500	Zeolyst
H-MFI 90	Pentasil	3-D	6	80 - 100	300	Clariant
H-MFI 400	Pentasil	3-D	6	400	300	Clariant
H-MOR 30	Mordenit	1-D	7	30	400	Clariant
MCM 41	Hexagonal, mesoporös	1-D	45 - 48	–	1000	Sigma Aldrich
γ-Al ₂ O ₃	Metalloxid	-	30	0	35	Alfa Aesar

3.1.2 Eingesetzte Chemikalien

Für die Synthese von OME werden die in Tabelle 3-3 zusammengefassten Chemikalien verwendet. Alle Chemikalien wurden, wenn nicht explizit erwähnt, ohne weitere Aufbereitung eingesetzt.

Tabelle 3-3: Verwendete Chemikalien zur Synthese, Aufreinigung und Analyse von OME.

Chemikalie	Verwendung	Abkürzung	Reinheit	Unternehmen
1-Butanol	Lösungsmittel	–	99.5%	Merck
Argon	Analytik	Ar	6.0	Air Liquide
Chlortrimethylsilan	Silylierung	TMCS	99%	Sigma-Aldrich
Diesel (EN 590)	Extraktionsmittel	Diesel	–	Tankstelle KIT-CN
Modelldiesel	Extraktionsmittel	syn-Diesel	–	Haltermann
Dimethoxymethan	Edukt	DMM	99%	Sigma-Aldrich
Dimethylether	Edukt	DME	99.9%	Air Liquide
<i>n</i> -Dodecan	int. Standard	–	99%	Merck
Paraformaldehyd	Edukt	<i>p</i> -FA	95%	Merck

Chemikalie	Verwendung	Abkürzung	Reinheit	Unternehmen
Formalin ^{b)}	Edukt	–	36%	VWR
Helium	Analytik	He	6.0	Air Liquide
Methanol	Edukt	MeOH	99.9%	Merck
Methylformiat	Edukt	MF	99%	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid	Stabilisator	NaOH	99%	Merck
Natriumsulfit	FA-Bestimmung	Na ₂ SO ₃	96%	VWR
Nitrobenzol	Int. Standard	–	99%	Sigma-Aldrich
Oxymethylenether (<i>n</i> = 2)	Edukt	OME_2	95%	IKFT
Oxymethylenether (<i>n</i> = 3-5)	Edukt	OME_3-5	je 99%	IKFT
Salzsäure	FA-Bestimmung	HCl	1 mol/l	VWR
Tetrahydrofuran	Lösungsmittel	THF	99.8	Merck
Toluol	Int. Standard	–	99.9%	Merck
Trioxan	Edukt	Tri	99.9%	Sigma-Aldrich
Wasser ^{c)}	Edukt	H ₂ O	99%	IKFT

^{a)} Paraformaldehyd: Besteht aus 95 w% FA und 5 w% Wasser,

^{b)} Formalin: Mischung aus 36 w% FA, 10 w% MeOH und 54 w% Wasser,

^{c)} Wasser: Hergestellt über Milli-Q Reinstwassersystem (Kartusche = Q-Gard 3, Endfilter = Millipak-Express 20, UV-Lampe = Milli-Q Century, Fa. Merck).

3.1.3 Katalysatormodifikation

Es gibt verschiedene Methoden Katalysatoren zu modifizieren, um ein optimales Produktspektrum zu erzielen. Die Anwesenheit von Wasser im Reaktionsgemisch und die damit einhergehende Bildung von Nebenprodukten können beispielsweise durch gezielt eingestellte, hydrophobe Eigenschaften des Katalysators unterbunden werden [129-133]. Hierbei wird die Konzentration an Wasser an den aktiven Zentren des Katalysators herabgesetzt oder komplett unterbunden. Meist wird hierbei ein Silylierungsreagenz eingesetzt, um die endständigen Hydroxygruppen zu verkappen und eine lipophile Oberfläche (O) zu erhalten [134-140]. In dieser Arbeit wurde als Silylierungsmethode eine abgewandelte Form des von Hara et al. beschriebenen Verfahrens angewandt [141]. 1 g getrockneter

Katalysator (Trocknungsvorschrift siehe Kapitel 3.1.1) wurde mit 7 ml wasserfreiem Toluol in einem evakuierten und mit Argon gefüllten 100 ml Schlenkkolben vorgelegt. Unter kontinuierlichem Rühren wurden 1.7 - 16 mmol des Silylierungsmittels TMCS hinzugegeben und für 16 h bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Je nach gewünschtem Silylierungsgrad wurden unterschiedliche Mengen an Silylierungsreagenz hinzugegeben. Abschließend wurde der Katalysator filtriert, mit Toluol gewaschen und bei 150 °C im Vakuumtrockenschrank ($p = 3$ mbar) für 24 h getrocknet. Der behandelte Katalysator wurde bis zu seiner Verwendung unter Argon gelagert.

3.1.4 Herstellung einer *p*-Formaldehyd/Methanol-Lösung

Zur Versuchsdurchführung mit kontinuierlicher Probeentnahme ist ein homogenes und feststofffreies, abgesehen vom verwendeten Katalysator, Reaktionsgemisch essentiell. Dadurch können Verstopfungen oder nicht reproduzierbare Diffusionsvorgänge der Edukte vermieden werden. Hierfür wurden Löslichkeitseigenschaften von *p*-FA in MeOH untersucht (Tabelle 3-4). Die höchstmögliche Konzentration an *p*-FA, die unter SATP-Bedingungen noch eine klare homogene Mischung ermöglicht, wurde für die anstehenden Versuche herangezogen. Höhere Konzentrationen bewirken eine Ausflockung von *p*-FA bei Raumtemperatur. Zur Synthese einer bei Raumtemperatur homogenen Mischung mit maximal möglicher FA-Konzentration wurden 875 g *p*-FA mit 625g MeOH unter Rückfluss bei 80 °C für 24 h erhitzt. Die klare Lösung wurde anschließend filtriert (Faltenfilter 303, Partikelrückhalt = 5 - 13 µm, Fa. VWR) und bei Raumtemperatur gelagert. Da es sich um keinen reinen Lösungsvorgang im konventionellen Sinne handelt, sondern *p*-FA durch MeOH gespalten wird, ergibt sich in der *p*-FA/MeOH-Lösung eine mittlere *p*-FA-Wiederholungseinheit von 1.8 (vgl. Gl. 2-6). Das MeOH wird dabei teilweise verbraucht und liegt in einer geringeren Konzentration als bei der Zumischung vor. Der Zersetzungsmechanismus ist in Kapitel 2.2.2 beschrieben.

Tabelle 3-4: Lösungsversuche zur Herstellung einer homogenen *p*-FA / MeOH-Lösung.

MeOH (g)	<i>p</i> -FA (g)	FA/MeOH (g/g)	Temperatur (°C)	nach Reaktion	nach Lagerung bei 25 °C
25.73	24.26	0.94	80	klare Lsg.	klare Lsg.
31.09	43.84	1.41	80	klare Lsg.	klare Lsg.
26.16	49.04	1.87	80	klare Lsg.	weiße Suspension
22.25	52.42	2.36	80	weiße Suspension	weiße Suspension

3.2 Autoklaven

3.2.1 Metallische Reaktoren

Für die Synthese von OME wurden unter anderem Autoklaven aus nichtrostendem austenitischen Stahl (1.4571) mit einem Fassungsvermögen von 180 ml verwendet (Abbildung 3-1). Druck und Temperatur wurden über einen analogen Manometer (Genauigkeit ± 0.5 bar) bzw. über ein NiCr-Ni Thermoelement (Genauigkeit ± 1 °C) gemessen. Die Temperaturregelung erfolgte über einen PID-Regler (Typ: KS 40-1, Fa. Seebode) mit Hilfe einer Heizmanschette (Fa. Niggeloh). Über das Kugelventil V-1 wurden die Edukte in den Autoklaven überführt bzw. der Reaktor nach Ende der Reaktion entspannt. Das Ventil V-2 diente zur Injektion des Katalysators über ein druckstabiles Vorlagegefäß. Die Katalysatorvorlage wurde vor und nach der Katalysatorinjektion ausgewogen, um an Rohren bzw. Wand anhaftende Katalysatorpartikel quantitativ zu erfassen. Ein Überströmventil (V-3) öffnet bei einem Überdruck von 60 bar und verhindert ein Bersten des Reaktors bei zu hohem Druckaufbau. Zur Produktentnahme der flüssigen Phase befindet sich ein Ventil V-4 am Boden des Reaktors. Das Ventil wurde vor jeder Probenentnahme mit 1 ml Produktlösung des Reaktors gespült und anschließend etwa 2 ml über eine Spritze entnommen. Die Probe wurde über einen Polytetrafluorethylen (PTFE) Filter (0.2 μ m Porenweite) von Katalysatorresten befreit und in THF gequenchet. Zu den Reaktanten wurde etwa 1 w% Nitrobenzol, Toluol oder Dodecan als interner Standard hinzugegeben. Die Wahl des internen Standards ergibt sich aus der Ausgangsmischung bzw. deren Polarität. So kann beispielsweise bei einem stark wässrigen Lösungsansatz Dodecan aufgrund der auftretenden Phasenseparation nicht eingesetzt werden. Die Reaktionsmischung wurde zunächst unter stetigem Rühren auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht, bevor der Katalysator über die Vorlage

hinzugegeben wurde. Eine Probenentnahme vor Katalysatorzugabe liefert die exakte Zusammensetzung der Ausgangsmischung zum Zeitpunkt $t=0$. Die geschlossene Katalysatorvorlage hat ein Volumen von 20 ml, das austretende Gasvolumen aus dem Reaktor bei erhöhter Temperatur und einer Flüssigkeitseinwaage von 100 g liegt somit unter 0.1%. Die zugegebene Katalysatormenge betrug bei allen Experimenten zwischen 0.1 und 1 w% und hatte somit keine Auswirkungen auf die Starttemperatur des Systems.

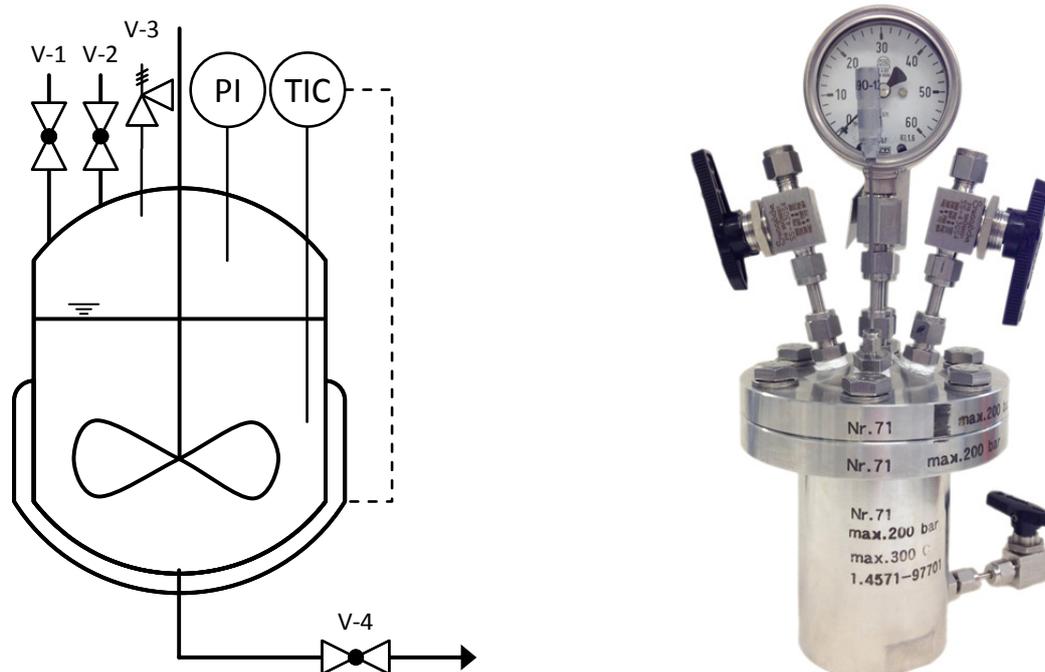


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung (links) und Foto (rechts) des verwendeten Autoklaven zur Synthese von OME. V-1: Ventil zum Befüllen des Autoklaven mit der Reaktionslösung, V-2: Zuführventil für den Katalysator, V-3: Überströmventil, V-4: Produktentnahme.

3.2.2 Autoklaven aus Quarzglas

Bei niedrigen Temperaturen ($T < 80\text{ °C}$) und bei der Notwendigkeit einer visuellen Reaktionsbeobachtung wurden Autoklaven aus Borosilicatglas 3.3 (Typ: 2001-1039, Fa. Büchi) mit einem Fassungsvermögen von 200 ml verwendet. Diese Glasautoklaven können bei bis zu 10 bar und einer Temperatur von bis zu 200 °C betrieben werden. Aufgrund des hohen Dampfdrucks von DMM (3.3 bar, 80 °C) und Methylformiat (4.7 bar, 80 °C) wurde bei Temperaturen über 80 °C auf die Edelstahl-Autoklaven zurückgegriffen. Die Glasautoklaven ermöglichen jedoch die kontinuierliche Beobachtung der Reaktionslösung und wurden speziell im Falle der Reaktivextraktionsversuche (Kapitel 4.8) verwendet. Ein zusätzliches

Metallgitter um den Glaskörper soll größere Schäden bei einem eventuellen Bersten des Reaktors verhindern. Die Temperierung erfolgte über eine Heizplatte (Typ: MR 3002, Fa. Heidolph) gekoppelt mit einem Ölbad. Ein handelsüblicher Magnetrührfisch bewirkt, über die Magnetkupplung der Heizplatte, gleichzeitig eine Durchmischung der Reaktionslösung im Glasautoklaven. Ein speziell angefertigtes Sieb ermöglicht darüber hinaus die Lokalisierung des Katalysators in einer Phase. Bei den Experimenten zur Reaktivextraktion kann somit der Katalysator in der wässrigen Phase gehalten werden und die OME ohne weitere Reaktion in die organische Phase gelangen (siehe Kapitel 4.8). Eine schematische Zeichnung sowie ein Foto sind in Abbildung 3-2 gezeigt.

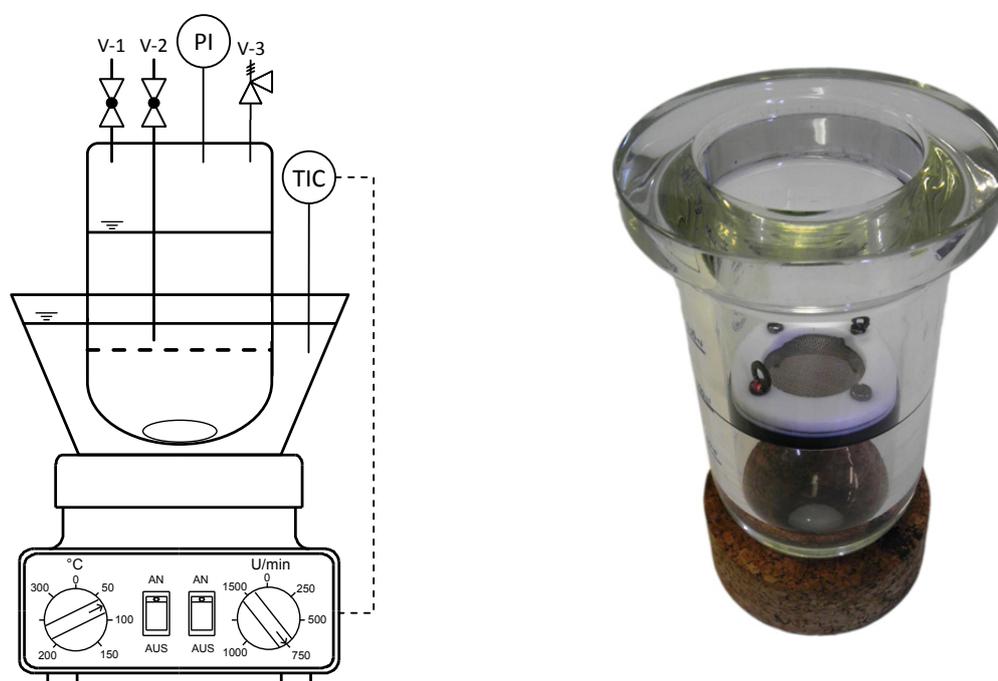


Abbildung 3-2: Glasautoklav mit vertikal variablem Sieb zur Abgrenzung des Katalysators von der oberen Phase. Links: schematische Zeichnung, rechts: Foto inkl. Sieb, ohne Aufbauten.

3.3 Kontinuierlich betriebene Laboranlage

Das Fließbild der verwendeten kontinuierlich betriebenen Anlage ist in Abbildung 3-4 gezeigt. Argon (Ar) wurde als inertes Gas für Spülvorgänge, Dichtigkeitsprüfungen sowie als interner Standard verwendet. Ar eignet sich aufgrund seiner hohen Massenzahl, im Vergleich zu beispielsweise N_2 , hervorragend als interner Standard für die verwendete massenspektrometrische Analytik (siehe Kapitel 3.5.1). Zwei Massenflussregler (MFC), V-4 und V-6, wurden für die Dosierung von Ar verwendet. V-4 dient zur Verdünnung des

Produktgemischs am nachgeschalteten Verdampfer, um einen reproduzierbaren Phasenübergang vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand zu gewährleisten, bevor die Probe am online geschalteten GC-MS analysiert wird. Das Regelventil V-6 wurde hauptsächlich zum Spülen der Anlage verwendet bzw. im Falle einer Notabschaltung als inertes Gas durch die Anlage gefördert. Die Möglichkeit der direkten Verdünnung der Edukte mit Ar war ebenfalls gegeben. Der Reaktant DME wurde als Kopfprodukt aus einer Gasflasche entnommen und über ein MFC (V-12) dosiert. DME ist nur bis zu einem Maximalanlagendruck von knapp 5 bar förderbar. Dies liegt an dem geringen Dampfdruck von 5.1 bar bei Umgebungstemperatur [142]. Die Dosiereinrichtungen der beiden Gase (Ar und DME) besitzen unmittelbar nach den MFC Rückschlagklappen (Typ: SS-CHS2-10, FFKM-Dichtung, Fa. Swagelok), um Produktrückströmungen zu unterbinden.

Die flüssigen Komponenten MeOH (B-1) sowie die Formaldehydlösung (B-1, vgl. Kapitel 3.1.4) wurden über HPLC-Pumpen (Typ: Azura P 4.1S, Fa. Knauer) gefördert. Vorgeschaltete Filter (Material: PTFE, Porengröße: 10 μm , Fa. Macherey-Nagel) verhindern den Eintrag von Feststoffen in die Anlage. Rückschlagventile nach den Pumpen unterbinden einerseits eine Rückströmung der Produkte und sorgen, aufgrund der verbauten erhöhten Federkraft von 20 bar, für eine gleichmäßige und pulsationsarme Förderung der Reaktanten. HPLC-Pumpen benötigen systembedingt einen gewissen Gegendruck, um einen reibungslosen Verlauf der mechanischen Ventile zu erreichen. Alle Edukte wurden in einem Wärmeübertrager (WÜT) homogenisiert und erhitzt bzw. verdampft. Bei dem WÜT handelt es sich um einen statischen Mischer der Fa. Lewa mit 27 Elementen welcher mit einem Heizband (Fa. Horst) temperiert wurde. Das Eduktgemisch gelangte im Folgenden in den Rohrreaktor (Kapitel 3.3.1). Die einzelnen Positionen des Reaktors wurden über ein Ventil (8-Port dead-end, Fa. VICI-Valco) einzeln selektiert, bevor sie über den Verdampfer zum online GC-MS weitergeführt wurden. Bei dem Verdampfer handelt es sich um ein mit Siliziumcarbid (SiC) gefülltes und heizbares Rohr ($l = 100 \text{ mm}$, $d_i = 8 \text{ mm}$). Die Probenentnahme für das GC-MS erfolgte über eine beheizte Probenschleife ($V = 20 \mu\text{l}$) und ist ausführlich in Kapitel 3.5.1 beschrieben. Der Reaktorausgang gelangte zusammen mit dem GC-Ausgang über ein Druckhalteventil (V-18) und einen mikrostrukturierten Wärmeübertrager (MWÜ, Fa. IMVT) in das Produktaufnahmegefäß. Der MWÜ wurde mithilfe eines Kryostaten (Typ: RM 6, Fa. Lauda) im Kreuzstromverfahren durchströmt und erreicht durch seinen mikrostrukturierten Aufbau ausreichend große Wärmedurchgangskoeffizienten zur Kondensation der Produkte [143].

Alle Leitungen ab dem WÜT bis zum Kryostaten sind mit unabhängig schaltbaren Heizbändern und Thermoelementen ausgestattet, um eine konstante Temperatur in allen

Bereichen zu gewährleisten. Die Regelung aller Temperaturen, des Druckes und der Flüsse erfolgte über einen Labmanager (Typ: LAB-Manager 1, Fa. HiTec Zang). Ein Ausschnitt der Steuerungssoftware LAB-Vision ist in Abbildung 3-3 gezeigt. Zudem ermöglichte die Software HiText (Version 2.11.1.8, Fa. HiTec Zang) die Programmierung von Systemabläufen und Automatisationsprozessen wie kontinuierliche Probeentnahme, Temperaturrampen, Flusskontrolle usw.

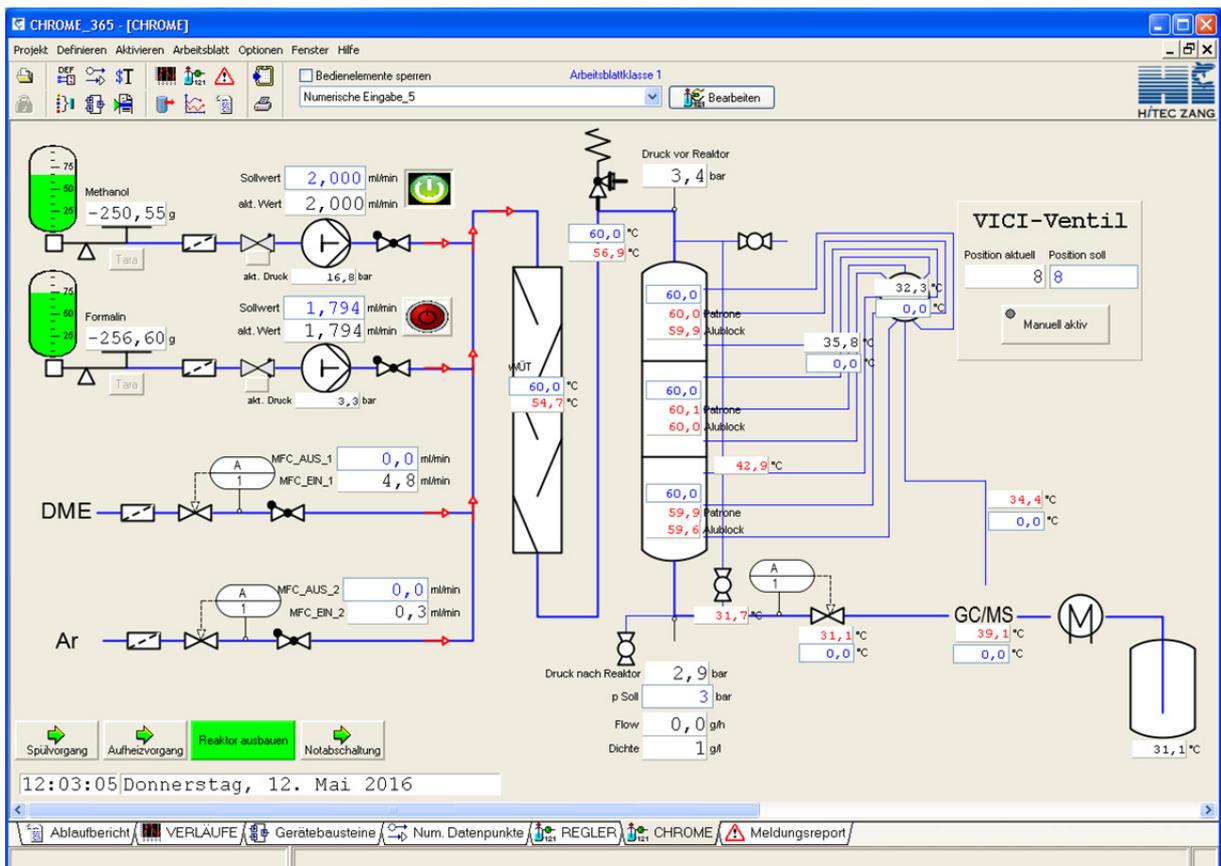


Abbildung 3-3: Teilansicht des dynamischen Prozessleitsystems zur Steuerung der kontinuierlichen OME-Syntheseanlage.

Im Anhang (Kapitel 8.5) sind weitere Abbildungen über das Temperatur- bzw. Druckprofil entlang des Reaktors sowie Fotos der Anlage hinterlegt.

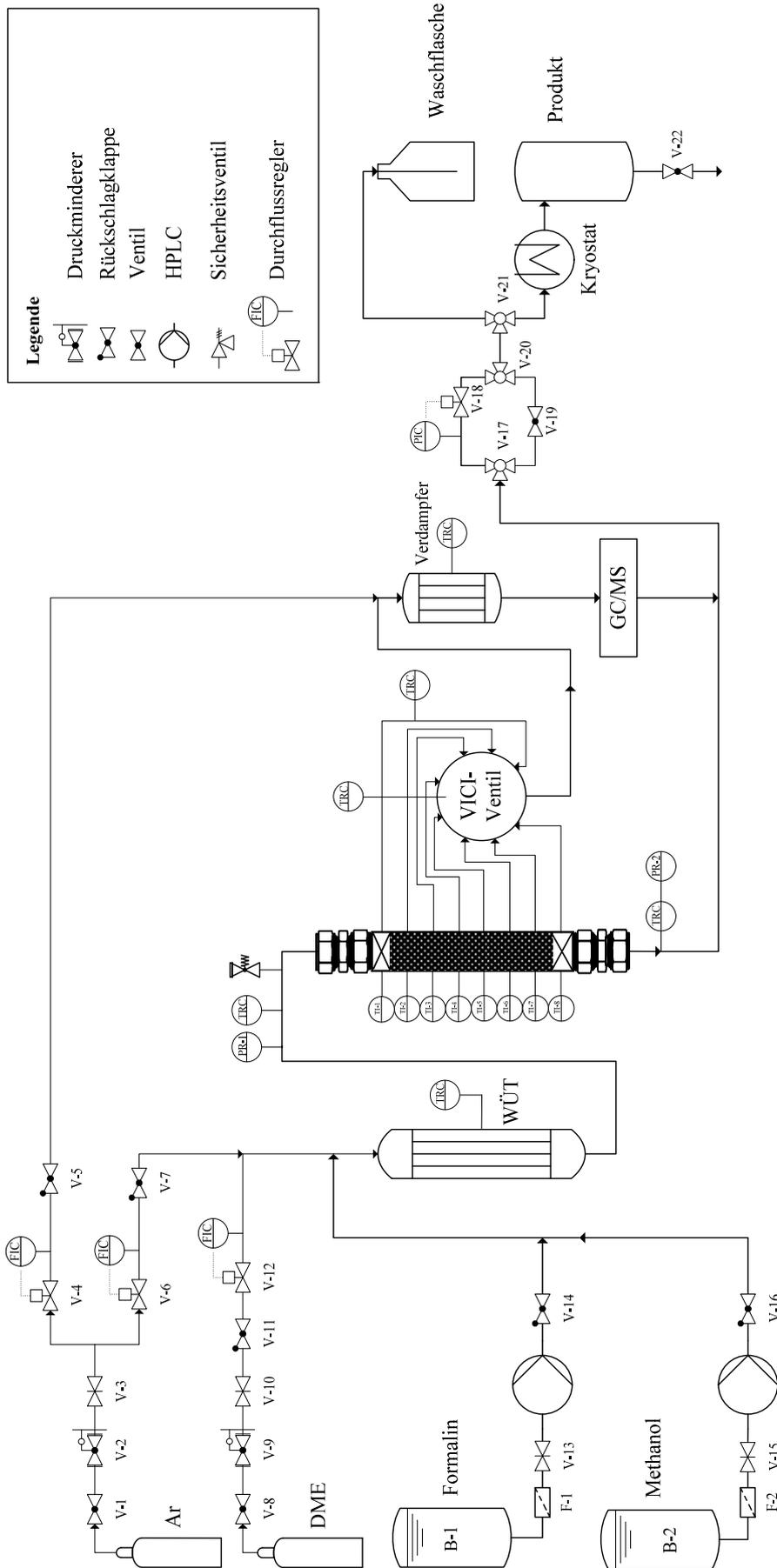


Abbildung 3-4: Fließbild der kontinuierlich operierenden Anlage zur Synthese von OME aus FA und MeOH.

3.3.1 Reaktor

Als Reaktor wurde ein speziell entworfener Rohrreaktor mit integrierten Zapfstellen angefertigt (Abbildung 3-5). Das aus Edelstahl (1.4571) gefertigte Rohr ($d_i = 6$ mm, $d_a = 30$ mm, $l = 240$ mm) wurde mit drei zweiteiligen Aluminiumblöcken beheizt, welche wiederum mit je drei Heizpatronen (Fa. Horst) bestückt waren (Abbildung 3-6). Die Aluminiumheizblöcke wurden durch 2 mm dicke Teflonscheiben in drei Zonen unterteilt, welche somit unabhängig beheizbar waren, um eine isotherme Fahrweise zu ermöglichen. Alle Heizpatronen waren zusätzlich mit Thermoelementen (Typ-K) bestückt, um einer Temperaturüberlastung schnell entgegenwirken zu können. Zusätzlich war in jedem der drei Abschnitte ein Thermoelement direkt an der Reaktorwand angebracht, um den Temperaturdurchgangskoeffizienten der Reaktorwand zu bestimmen. Am Reaktoreingang und -ausgang sind Metallfilter (Porengröße: $10\ \mu\text{m}$, Fa. Macherey-Nagel) gefolgt von Glaswolle angebracht, um einen Austrag des Katalysators zu verhindern. Die seitlich angebrachten Zapfstellen erlauben eine kontinuierliche Probenentnahme entlang des Reaktors und zeitgleicher Messung der Temperatur in der Katalysatorschüttung. Erreicht wurde die Temperaturmessung über Ni-CrNi-Thermoelemente die seitlich, im gleichen Rohr der Produktentnahme, bis in den Reaktorkern eingeführt wurden. Alle Zapfstellen waren mit Metallfiltern bestückt (Porengröße: $10\ \mu\text{m}$), um einen Katalysatoraustrag zu verhindern. Die aktivsten Katalysatoren wurden mit SiC gestreckt, um den Umsatz zu begrenzen und eine ausreichende Auflösung der Konzentrationsgradienten zwischen den Zapfstellen entlang des Reaktors zu erreichen. Hierbei wurde auf eine gleiche Partikelgröße des SiC und des Katalysators geachtet, um eine homogene Schüttung ohne lokale Katalysatoragglomerationen zu erhalten.

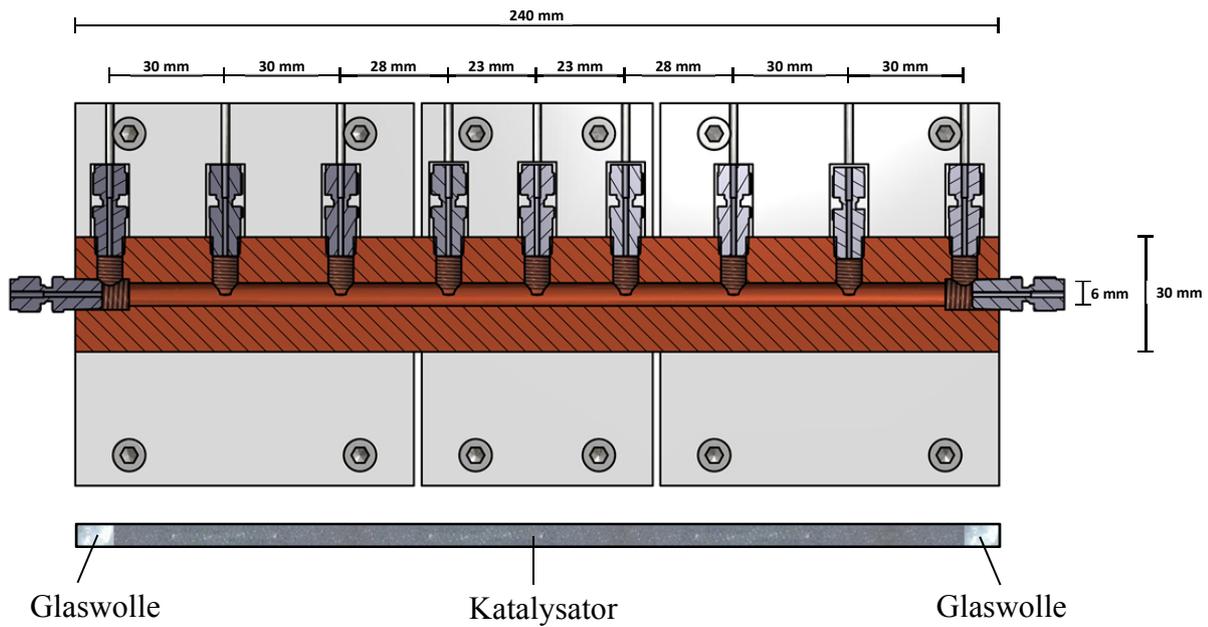


Abbildung 3-5: Schnittdarstellung des verwendeten Zapfstellenreaktors (oben) sowie Seitenansicht des befüllten Reaktorkerns (unten).

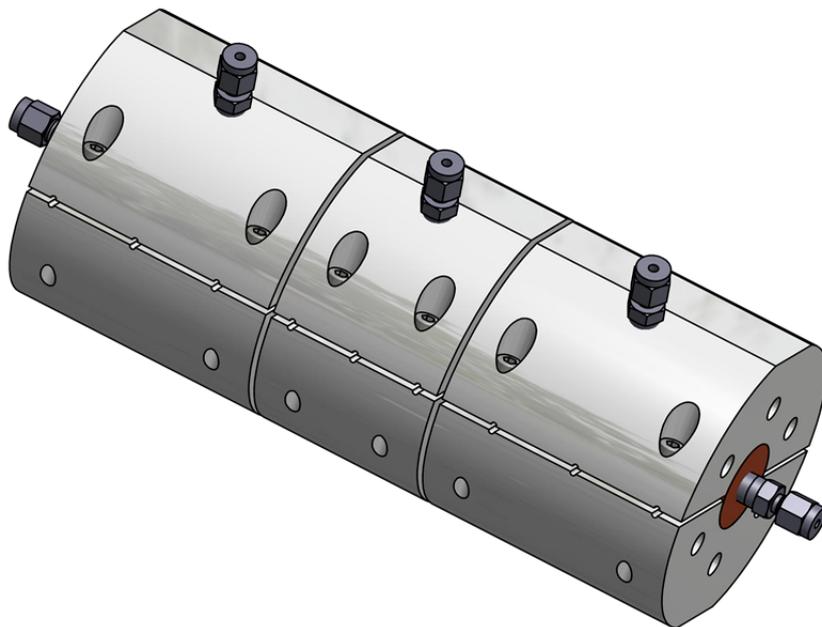


Abbildung 3-6: CAD-Modell des Zapfstellenreaktors mit Heizblöcken.

3.3.2 Sicherheitskonzept

Die komplette Versuchsanlage steht aus sicherheitstechnischen Gründen in einem transparenten Acrylglastasten mit angeschlossener Abluft, um zu verhindern, dass Gase und andere Stoffe austreten können. Alle Einsatzstoffe sind von außen über entsprechende Ventile zugänglich und absperrbar. Zusätzlich werden alle Edukte, mit Ausnahme von Ar, über Magnetventile im Falle eines Stromausfalls mechanisch abgesperrt. Ar, als unbedenkliches Gas, besitzt ein „normally open“ Magnetventil, das im Falle von Störungen automatisch, auch ohne elektrische Energie, öffnet. Die verwendeten Heizungen sind mit einer Übertemperatursicherung versehen, um das unkontrollierte Aufheizen der Anlagenbestandteile zu verhindern. Der entsprechende Regelkreis wird beim Erreichen der Übertemperatur abgeschaltet, sodass eine Brandgefahr nahezu ausgeschlossen werden kann. Es ist jederzeit möglich die Anlage über einen Sicherheitsschalter komplett abzuschalten. Hierbei wird ein vordefinierter Programmablauf gestartet, der die Eduktzufuhr unterbindet und die Ventile zum Produktablaufgefäß moderat öffnet, um den Anlagendruck kontinuierlich abzubauen. Um die Freisetzung von Produktströmen zu vermeiden, wird ein entsprechender Kühler zur Kondensation des erhitzten Produktstroms eingesetzt. Eine Erdung der kompletten Anlage verhindert statische Aufladung z.B. durch das Fließen von Flüssigkeit in Rohrleitungen. Ein Sicherheitsventil am Kopf des Reaktors verhindert einen Druckaufbau von über 60 bar in der Anlage, um Beschädigungen an der Anlage zu vermeiden. Bei einem Druck von über 60 bar öffnet das Überströmventil und leitet die Gase direkt in den Abzugsschacht. Alle Dichtungen bestehen aus FFKM, um das Quellverhalten zu minimieren und somit Leckagen entgegenzuwirken.

Neben einer entsprechenden Sicherheitsunterweisung ist die persönliche Schutzausrüstung bestehend aus Schutzbrille, Arbeitskleidung und Neoprenhandschuhen Teil des Sicherheitskonzepts. R- und S- bzw. H- und P-Sätze der verwendeten Komponenten sowie Sicherheitsdatenblätter zu den involvierten Substanzen, sind am Abzug angebracht und jederzeit zugänglich.

3.4 Berechnungsgrundlagen und Aufarbeitung von Messdaten

3.4.1 Reaktionszeit und Katalysatorkonzentration

Da die Katalysatorkonzentrationen bei den Autoklavenversuchen, aufgrund von unterschiedlichen Adhäsionskräften am Vorlagegefäß, nicht für alle Versuche identisch waren, wurde die Gl. 3-1 zur Normierung der Reaktionszeit auf 0.1 w% Katalysator für das kinetische Modell verwendet. Wird in den Abbildungen eine Katalysatorkonzentration von 1 w% angegeben, ändert sich der endständige Faktor von 10^3 zu 10^2 und die Dimension entsprechend zu $(\text{min g}_{\text{Kat.}} / 100\text{g}_{\text{Mischung}})$. Diese Gleichung berücksichtigt auch den dynamischen Konzentrationsanstieg des Katalysators bei einer Produktentnahme, bei der der Katalysator nicht mit ausgetragen wird.

$$t_N = \frac{t_R \cdot m_{\text{Kat.}}}{m_{\text{Mischung}} - \sum_{i=1}^n m_{\text{Probe},i}} \cdot 10^3 \frac{\text{g}}{\text{kg}}, \text{ in } (\text{min g}_{\text{Kat.}} / \text{kg}_{\text{Mischung}}) \quad \text{Gl. 3-1}$$

In Gl. 3-1 bezeichnet t_N die normierte Reaktionszeit, t_R die gemessene Reaktionszeit, $m_{\text{Kat.}}$ die Masse des eingesetzten Katalysators, m_{Mischung} die Gesamtmasse der Ausgangsmischung und $m_{\text{Probe},i}$ die Masse der jeweiligen Probenentnahme i . Wurde bei der Probenentnahme der Katalysator mit ausgetragen und somit eine Akkumulation des Katalysators verhindert, wurde der Term $m_{\text{Probe},i}$ in Gl. 3-1 nicht berücksichtigt, da in diesem Fall das Verhältnis von Katalysator zu Reaktionslösung stets konstant war.

3.4.2 Gleichgewichtskonstante

Die Bestimmung der temperaturabhängigen, molfraktion-basierten Gleichgewichtskonstanten $K_j(T)$ der Reaktion j erfolgte über Gl. 3-2. Hierbei ist x_i der Stoffmengenanteil und ν_i der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i . Die Temperaturabhängigkeit von $K_j(T)$ wird über Gl. 3-3 definiert.

$$K_j(T) = \prod_{i=1}^n x_i^{v_i} \quad \text{Gl. 3-2}$$

$$\ln K_j(T) = A + \frac{B}{T/(K)} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Die Reaktionsenthalpie (ΔH_R) ist über Gl. 3-4 zugänglich [144]. Hierbei ist R die allgemeine Gaskonstante und B der van't Hoff Parameter von Reaktion 2-16. Die vereinfachte integrierte van-'t-Hoff'sche Reaktionsisobare (Gl. 3-4) ist nur gültig bei einer Reaktionsführung unter konstantem Druck und der Annahme einer im untersuchten Temperaturbereich konstanten Reaktionsenthalpie (Ulich'sche Näherung) [144].

$$\Delta H_R = -R \cdot B \quad \text{Gl. 3-4}$$

3.4.3 Definitionen zur Reaktionskinetik

Aufgrund der Anwesenheit von katalysierten und unkatalysierten Reaktionen im untersuchten System (vgl. Kapitel 2.2.5.1), wird die Geschwindigkeit aller Reaktionen auf das Reaktionsvolumen ($V_R = \text{konstant}$) und nicht wie bei heterogen katalysierten Reaktionen üblich auf die Katalysatormasse bezogen (Gl. 3-5). Der Vorteil ist die parallele Abbildung aller beteiligten Reaktionsgeschwindigkeiten in einem Modell auf eine Bezugsgröße. Durch die Multiplikation der Katalysatorkonzentration zu den Geschwindigkeitsgleichungen der katalysierten Reaktionen wird die Abhängigkeit der Katalysatormasse ebenfalls berücksichtigt (Gl. 3-6).

$$r_j = k_j(T) \cdot \prod_i c_i^n \quad \text{Gl. 3-5}$$

$$r_j = c_{\text{Kat.}} \cdot k_j(T) \cdot \prod_i c_i^n \quad \text{Gl. 3-6}$$

In den Gleichungen 3-5 und 3-6 bezeichnet r_j die Reaktionsgeschwindigkeit in mol/(l s) und k_j die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j . c_i ist die Konzentration der Komponente i in mol/l und n die zugehörige Reaktionsordnung. Die Gleichungen 3-5 und 3-6 beschreiben einen Potenzansatz. In Kapitel 4.6 wird der für das kinetische Modell nötige hyperbolische Ansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten angewendet. Der Bezug auf das Reaktionsvolumen und Nutzung von Konzentrationen zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit bleibt hierbei unberührt.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $k_j(T)$ der Reaktion j wird über einen Arrhenius-Ansatz (Gl. 3-7) beschrieben. k_0 beschreibt hierbei den Stoßfaktor, E_A die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur.

$$k_j(T) = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 3-7}$$

Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten R_i aller beteiligten Komponenten i sind über die Gl. 3-8 zugänglich. Hierbei beschreibt c_i die Konzentration der Komponente i in mol/l, t ist die Zeit in Sekunden, m gibt die Anzahl aller Reaktionen an, $v_{i,j}$ ist der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der j -ten Reaktion und r_j der Ausdruck für den Reaktionsterm.

$$R_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^m v_{i,j} \cdot r_j \quad \text{Gl. 3-8}$$

3.4.4 Lösungsalgorithmus

Für die Auswertung und numerische Integration der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen wurde die Software Presto-Kinetics v4.8 [145] verwendet. Hierfür wurden alle gemessenen Massenanteile in die für Presto-Kinetics erforderliche Konzentrationsangabe mol/l konvertiert. Die kinetischen Koeffizienten des selbstständig entwickelten Modells (siehe Kapitel 4.6) wurden anschließend mithilfe des internen Solvers an die experimentellen Werte angepasst. Die Abbildung 3-7 zeigt den Lösungsablauf und deren Subroutinen. Im ersten Schritt wurden die hinterlegten Differentialgleichungen mit den vordefinierten Startbedingungen gelöst. Gute Startbedingungen erleichtern das spätere Optimieren der Parameter bzw. reduzieren den erforderlichen Rechenaufwand. Deshalb wurde die Simulated-Annealing-Methode zur Auffindung der optimalen Startbedingungen eingesetzt. Diese Methode erlaubt es, ein lokales Minimum wieder zu verlassen und das globale Optimum zu finden. Die Anzahl der FA-Einheiten in Halbacetalen, Glykolen und OME wurde hierbei auf ein Maximum von $n = 10$ definiert um den Rechenaufwand ebenfalls zu reduzieren. Eine Erhöhung auf $n = 20$ bewirkt keine merkliche Qualitätssteigerung der Ergebnisse. Im zweiten Schritt wurde das kinetische Modell mit den experimentellen Daten verglichen. Der Stoßfaktor (k_0), die Aktivierungsenergie (E_A) und die Hemmterme (h_i) wurden über den internen Solver angepasst. Eine iterative Vorgehensweise über die Anpassung der Parameter und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen lieferte letztendlich ein Optimum für eine bestimmte Eduktzusammensetzung und Temperatur. Dieser Vorgang wurde für alle untersuchten Temperaturen und Eduktzusammensetzungen ohne OME im Feed wiederholt. Die Erweiterung des kinetischen Modells bezüglich der Transacetalisierungsreaktionen (Gl. 2-16) vervollständigen letztendlich das Modell. Hierbei wurden die Ausgangsmischungen mit OME zur Optimierung verwendet. Alle Reaktionsgemische und ihre Zusammensetzungen sind in Tabelle 4-15 hinterlegt.

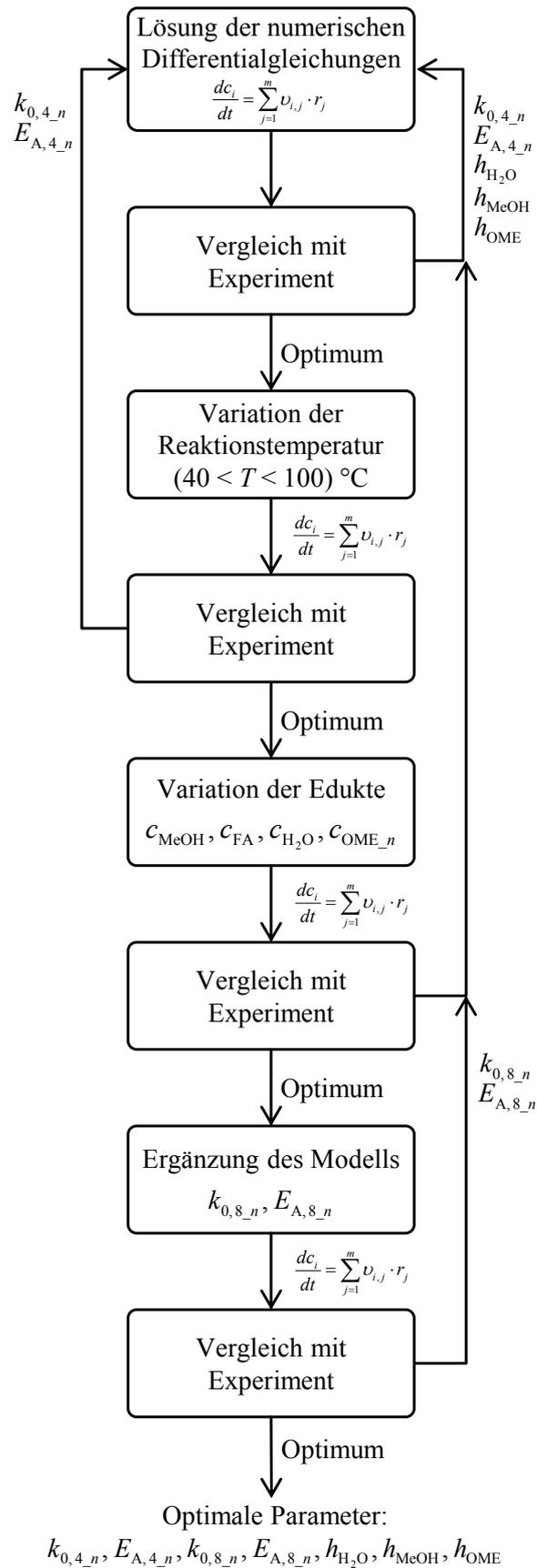


Abbildung 3-7: Lösungsalgorithmus zur Parameteroptimierung des kinetischen Modells.

3.5 Analytik

3.5.1 Chromatographische Methoden

Sowohl die Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) als auch die Gaschromatographie mit massensensitivem Detektor (GC-MS) wurden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Produktzusammensetzungen eingesetzt. Bei dem GC-FID handelte es sich um das Modell 6890N der Firma Agilent. Ein Autosampler (Modell HP 7683) fand für die autonome Probenaufgabe Verwendung. Als Trennsäule diente eine geringpolare Kapillarsäule der Fa. Agilent ($l = 30$ m, $d = 0.25$ mm, Filmdicke = 0.25 μ m) die für eine maximale Temperatur von 325 °C zugelassen ist. Der Analyt wurde mit einem Volumen von 0.5 μ m bei 250 °C Injektortemperatur in einem Liner (Fa. Restek, Sky Liner) verdampft und mit einem Splitverhältnis von 50:1 bei 0.8 bar bei einem Gesamtfluss von 24.4 ml/min, des Trägergases Helium, auf die Säule aufgegeben. Die Flussrate der Septumsreinigung betrug 1.5 ml/min. Das Temperaturprofil startete bei 35 °C und wurde zunächst für 7 min gehalten, bis mit einer Aufheizrate von 30 °C/min eine Endtemperatur von 280 °C erreicht und für weitere 4 min beibehalten wurde. Ein Messzyklus inkl. Abkühlphase betrug somit etwa 30 min. Die Gasströme des auf 305 °C beheizten FID lagen für Wasserstoff (H_2), Luft und dem Makeup-Gas Stickstoff (N_2) bei 35 , 350 bzw. 30 ml/min. Im Anhang 8.1 zeigt die Abbildung 8-1 ein typisches Chromatogramm des GC-FID.

Die Datenerfassung erfolgte über die Software GC ChemStation in der Version Rev.B.04.03 der Firma Agilent Technologies. Die erhaltenen integrierten Flächen wurden über ein eigens erstelltes Makro (Anhang 8.2) den zugehörigen Produkten zugeordnet und ausgewertet. Die Umrechnung von Flächen- auf Massenprozent (Gl. 3-9) erfolgt über Korrekturfaktoren (Responsefaktoren, RF), die sich aus den unterschiedlichen Verbrennungseigenschaften der Komponenten ergeben. Zur Bestimmung der RF wurden die Reinstoffe synthetisiert, im GC-FID analysiert und bezüglich der internen Standards (*n*-Dodecan, Toluol, Nitrobenzol) angepasst. Für $OME_n > 6$ wurden die RF aus den zugänglichen Faktoren für OME_{1-5} extrapoliert. Weiterhin ist eine Abschätzung der nicht stabilen bzw. nicht isolierbaren Komponenten (Halbacetale und Glykole) über die Methode von ACKMAN [146] und STERNBERG [147] durchgeführt worden. Das im FID nicht detektierbare Wasser wurde aus den gewonnenen Werten der Karl-Fischer-Titration (Kapitel 3.5.2) in die Auswertung übertragen. Zusammen mit einer, nach jeder Analytik sich anschließenden, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffbilanz wurden die RF dem Optimum entsprechend angepasst.

$$w\%_i = \frac{m_{\text{Int.St.}} \cdot A\%_i}{A\%_{\text{Int.St.}} \cdot m_{\text{Gesamt}}} \cdot \text{RF}_i \cdot 100\% \quad \text{Gl. 3-9}$$

Der verwendete GC-MS der Firma Hewlett Packard besteht aus einem Gaschromatographen HP 5890 mit zugehörigem Massenspektrometer HP 5971A. Die Trennsäule ähnelt der des GC-FID, unterscheidet sich jedoch durch eine integrierte inerte Vorsäule (10 m) zur Schonung des Detektors (Agilent, DB-5MS, $l = 10+30$ m, $d = 0.25$ mm, Filmdicke = $0.25 \mu\text{m}$). Über einen „Mass Spec Triple Filter“ (Fa. SGT) wurde gereinigtes Helium (He) (Fa. Air Liquide, Reinheit = 99.9999 Vol%) als Trägergas erhalten. Die Spezifikationen der verwendeten Methode sind in Tabelle 3-5 aufgelistet.

Tabelle 3-5: Methodenspezifikation des GC-MS.

Spezifikation	Wert
Injektionsvolumen	1 μl
Injektionstemperatur	250 °C
Detektortemperatur	305 °C
Säulendruck	0.6 bar
Split	12 ml/min
Septumsreinigung	1 ml/min
Starttemperatur	35 °C für 5 min
Aufheizrate	30 °C/min
Endtemperatur	300 °C für 3 min

Die produktspezifischen Responsefaktoren unterliegen einer stärkeren Schwankung und wurden vor jeder Messung erneut, über die jeweiligen Reinproben, bestimmt. Eine Überlagerung der Signale von FA, MeOH und Wasser ist bei der verwendeten Säule nicht auszuschließen. Polare Säulen wie die DB-Wax trennen die Signale von FA, MeOH und Wasser zwar sauber, reduzieren jedoch die Peakqualität der OME. Eine Kryostatvorrichtung zur Temperaturabsenkung auf bis zu -10 °C erbrachte in diesem Zusammenhang keinen Vorteil. Deshalb wurde eine Ionenextraktion bei jeder Messung durchgeführt, bei der nur die am meisten signifikanten Ionen für FA (29 m/z), MeOH (31 m/z) und Wasser (18 m/z) zur quantitativen Auswertung herangezogen wurden. Ein typisches Chromatogramm mit

dargestellter Ionenextraktion ist im Anhang (Abbildung 8-2) gezeigt. Zusätzlich sind die Massenspektren von verschiedenen OME (OME_1, -2, -3 und -10) in Abbildung 8-3 sowie die Halbacetale (HF_1-3) in Abbildung 8-4 im Anhang zu finden.

Die direkte Kopplung des GC-MS an die kontinuierlich operierende Versuchsanlage gestattete Online-Messungen während der Versuchsdurchführung. Für die Online-Messungen wurde eine Probeschleife (Fa. Macherey-Nagel, Volumen = 20 µl) an ein auf 150 °C beheiztes 6-Wege Ventil (Fa. VICI-Valco) installiert. Über die computergestützte Ventilschaltung konnten Produktstromproben automatisch im GC-MS aufgegeben und analysiert werden. Alle Kapillarleitungen ($d_a = 1/16''$, $s = 0,016''$) von der Anlage bis zum Injektor wurden auf eine Temperatur von 150 °C beheizt.

Weiterhin wurde der GC so modifiziert, dass zusätzlich auch Offline-Proben gemessen werden konnten. Die Offline-Messungen dienten der Produktqualifizierung und -quantifizierung im Rahmen der Batchversuche.

3.5.2 Wasserbestimmung nach Karl-Fischer

Zur Bestimmung des Wassergehalts der Reaktionsmischungen wurde die Methode nach KARL-FISCHER eingesetzt [148]. Hierzu diente der V30 Compact Volumetric KF Titrator der Firma Mettler Toledo. Zur Vermeidung der Veretherungsreaktionen und somit der Freisetzung von zusätzlichem Wasser während der Analyse wurde das Lösungsmittel CombiSolven Keto (Fa. Merck) und als Titriermittel CombiTitrant 5 Keto (Fa. Merck) eingesetzt. Etwa 0.2 g des Analyten wurden in 40 ml des vorgelegten Lösungsmittels eingetragen und anschließend durch den Titranten bis zum Umschlagspunkt titriert. Die maximale relative Unsicherheit betrug bei einer Dreifachbestimmung weniger als 3.5%. Über den Verbrauch an Maßlösung kann die Wassermenge direkt bestimmt werden (Gl. 3-10).

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{Titrant}} \cdot F_{\text{Titrant}}}{m_{\text{Einwaage}}} \quad \text{Gl. 3-10}$$

3.5.3 Formaldehydanalyse über die Natriumsulfit-Methode

Die Bestimmung des freien und über Halbacetale und Glykole gebundenen FA wurde über die von LEMME [149] ursprünglich publizierte und von SEYEWETZ [150] und WALKER [151] optimierte Methode durchgeführt. Hierbei wird eine gesättigte und über Salzsäure

neutralisierte Na_2SO_3 -Lösung mit dem Indikator Phenolphthalein versetzt. In einem Becherglas werden 0.5 g Produkt mit 10 ml der angesetzten Na_2SO_3 -Lösung vorgelegt und mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt, bis der Messbereich der pH-Elektrode vollständig benetzt ist. Nach etwa 60 s Reaktionszeit wird mit 0.1 molarer Salzsäure bis zum neutralen Punkt mithilfe eines Metrohm 682 Titroprocessor inkl. 665 Dosimat titriert. Aus dem Verbrauch der HCl-Maßlösung ist der FA-Gehalt über Gl. 3-11 berechenbar. Der maximale relative Fehler einer Dreifachbestimmung betrug weniger als 3%.

$$w_{\text{FA}} = \frac{n_{\text{FA}} \cdot M_{\text{FA}}}{m_{\text{Einwaage}}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{FA}}}{m_{\text{Einwaage}}} \quad \text{Gl. 3-11}$$

3.5.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) diente zur topografischen Untersuchung der verwendeten Katalysatorsysteme. Hierbei kam ein Feldemissions-REM (Typ: DSM 982 Gemini, Fa. Carl Zeiss) mit Sekundärelektronen (SE) Detektor (Everhart-Thornley-Typ) sowie ein 4-Quadranten-Festkörper Rückstreuelektronen (BSE) Detektor (Fa. K. E. Developments) zum Einsatz. Eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) mit einem Si(Li) X-ray Detektor (Typ: INCA PentaFET, Fa. Oxford Instruments) ist ebenfalls installiert und ermöglicht die Bestimmung der Elementzusammensetzung der Probe.

3.5.5 Physisorptionsmessungen

Zur Bestimmung der massenbezogenen spezifischen Oberfläche (BET-Messungen) und des Volumens (DFT-Methode) wurde das Messinstrument Nova Station A mit der zugehörigen Software NovaWin Version 10 (Fa. Quantachrome) verwendet. Als Adsorptiv kam Stickstoff zum Einsatz. Vor Messbeginn wurden die Proben für 3 h bei 350 °C, im Falle von Zeolithe, bzw. 150 °C bei Ionenaustauschern, unter Vakuum getrocknet. Die anschließende Messung erfolgte bei -196 °C (flüssiger Stickstoff) mit der Mehrpunkt-BET-Methode ($p/p_0=0.01 - 0.1$). Die Messungenauigkeit wurde über eine Dreifachbestimmung derselben Probe bestimmt und liegt unter 2% im Falle der Oberflächenbestimmung und unter 6% in Bezug auf die Volumenmessungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-5 hinterlegt.

3.5.6 Temperaturprogrammierte Desorption

Temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen (TPD) werden zur Bestimmung der Säurezentren und –stärke von Festkörpersäuren angewandt. Die Messungen wurden an einem AutoChem 2950 HP (Fa. Micromeritics) mit 5% Ammoniak (NH₃, N6.0, Fa. Air Liquide) in Helium (He, N5.0, Fa. Air Liquide) als Adsorptiv durchgeführt. Etwa 100 mg des Analyten wurden bei 450 °C (Heizrate: 2 K/min, Endhaltezeit: 100 min), für temperaturbeständige Alumosilikate, bzw. 150 °C bei temperatursensiblen Ionenaustauschern, in einem Quarzrohr unter einem Heliumstrom getrocknet. Nach anschließender Abkühlung auf 50 °C wurde die Probe für 60 min mit gasförmigen NH₃ (15 Nml/min, 5% NH₃ in He) bei 100 °C gesättigt, bevor überschüssiges, physisorbiertes NH₃ für weitere 100 min unter erneutem He-Strom (30 Nml/min) bei 130 °C entfernt wurde. Während einer Aufheizrate von 3 °C/min bis zur Endtemperatur von 750 °C (Haltezeit: 40 min), unter kontinuierlichen He-Strom (30 Nml/min), zeichnete ein Massenspektrometer (Typ: Cirrus 2, Fa. MKS Instruments) den freiwerdenden, chemisorbierten NH₃ auf. Tendenziell sind im unteren Temperaturbereich (150 - 500 °C) schwache Lewis-Säurezentren angesiedelt, bei Temperaturen über 500 °C desorbiert an stark sauren Lewis- und Brønsted-Zentren gebundenes NH₃ [152].

3.5.7 Thermogravimetrische Analyse

Zur Bestimmung der Temperaturbeständigkeit, sowohl bei Reaktionsbedingung als auch beim Trocknen der verwendeten Katalysatoren, wurde die thermogravimetrische Analyse (TGA) verwendet. Die temperaturabhängige Massenänderung gibt Aufschluss über ad- oder absorbierte Komponenten, wie z. B. Wasser oder Zersetzungsprodukte, an den vermessenen Katalysatorsystemen. Zum Einsatz kam das Modell TGA/SDTA851 (Fa. Mettler Toledo) inkl. Sample Robot TS0801R0 (Fa. Mettler Toledo). Für eine Messung wurden etwa 10 mg Probe vorgelegt. Die Starttemperatur lag bei 25 °C und erreichte bei einer Heizrate von 5 °C/min nach 145 min die Endtemperatur von 750 °C. Als Spülgas kam N₂ (Fa. Air Liquide, Reinheit = 99.9999 Vol%) mit einer kontinuierlichen Flussrate von 50 ml/min zum Einsatz. Die Auswertung erfolgte über die STARe Software Version 9.20 (Fa. Mettler Toledo).

3.5.8 Methoden zur Bestimmung physikalischer Stoffeigenschaften

3.5.8.1 Dichte

Die Dichte der flüssigen OME wurde mithilfe eines DMA 4500M (Fa. Anton Parr GmbH) vermessen. Durch eine Dreifachbestimmung für alle Produkte und Temperaturen lag die maximale Fehlerabweichung bei weniger als 1%.

3.5.8.2 Kraftstoffspezifische Parameter

Zur Ermittlung von kraftstoffspezifischen Parametern wurde jeweils 1 Liter der zu untersuchenden Proben synthetisiert und zur Analytik-Service Gesellschaft mbH (ASG) versandt. Die vermessenen Eigenschaften sowie die zugehörigen Methoden sind in Tabelle 3-6 aufgelistet.

Tabelle 3-6: Kraftstoffspezifische Parameter und ihre Prüfmethode [153].

Prüfparameter	Prüfmethode
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245
Brennwert	DIN 51900-1
Cetanzahl	DIN EN 15195
Cetanindex	DIN EN ISO 4264
Cloudpoint	DIN EN 23015
Destillationsverlauf	DIN EN ISO 3405
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 12185
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679
Heizwert	DIN 51900-2
Kinematische Viskosität (ν , 40 °C)	DIN EN ISO 3104
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370
Schmierfähigkeit (HFRR, 60 °C)	DIN EN ISO 12156-1
Stockpunkt	DIN ISO 3016
Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit (CFPP)	DIN EN 116
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937
Zündtemperatur	DIN 51794

Zur Bestimmung der Cetanzahlen stand ebenfalls ein AFIDA-Messgerät (Typ: 2805, Fa. ASG) zur Verfügung. Hierbei wird die zu untersuchende Probe über eine Kapillare mit einem Kraftstoffdruck von 1000 bar in das Injektionssystem geleitet. Bei dem Injektionssystem handelt es sich um einen piezoelektrischen Injektor, vergleichbar der Kraftstoffeinspritzung bei Dieselmotoren. Die nachfolgende Brennkammer hat eine Temperatur von 580 °C und einen Druck von 17.5 bar. Über den Zündverzug und Vergleich mit einem Referenzkraftstoff kann auf die Cetanzahl rückgeschlossen werden [154]. Für die Bestimmung der Cetanzahl über das AFIDA-Gerät reichen bereits 40 ml Probensubstanz aus. Diese Methode eignet sich daher ideal für Komponenten, die nur in geringen Volumina zur Verfügung stehen bzw. nur aufwendig und kostenintensiv synthetisierbar sind.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Stoffeigenschaften der OME

4.1.1 Thermodynamische Eigenschaften

In der Literatur sind die stoffspezifischen Eigenschaften der OME nur begrenzt zugänglich. Für die destillative Produktaufreinigung ist jedoch die Kenntnis der Siedepunkte und Dampfdrücke der verschiedenen Produkte erforderlich. Die Dampfdrücke wurden über die in AspenPlus[®] hinterlegte Zustandsgleichung Peng-Robinson berechnet. OME_1 ist über die integrierte Datenbank von AspenPlus[®] vollständig validiert, für OME ab einer Anzahl an FA-Einheiten im Molekül von $n > 1$ stehen keine Daten zur Verfügung. Hier wurde die Gruppenbeitragsmethode UNIFAQ zur Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten herangezogen, wobei die Siedepunkte bei Normalbedingungen aus der Literatur [155, 156] als Berechnungsgrundlage dienten. Die Abbildung 4-1 zeigt den Partialdruckverlauf der reinen OME_1-6 im Temperaturbereich von 0 - 300 °C.

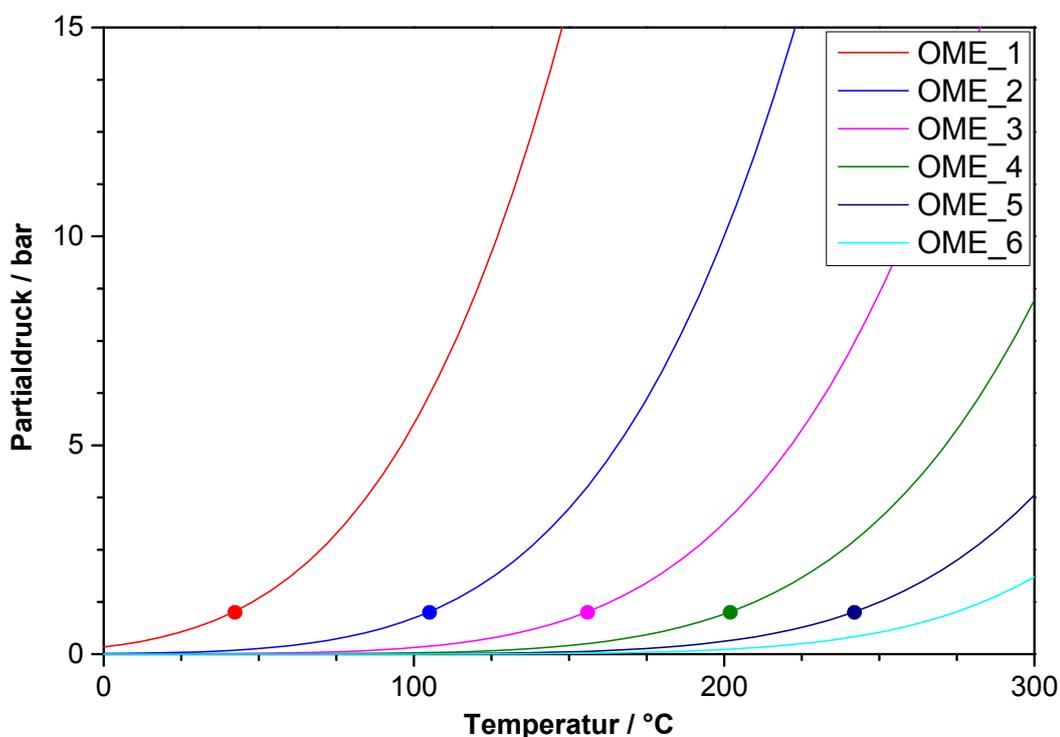


Abbildung 4-1: Mittels der Zustandsgleichung Peng-Robinson berechnete Partialdrücke von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Temperatur (Linien), sowie aus der Literatur [155, 156] zugängliche Siedepunkte von OME_1-5 bei Umgebungsdruck (Punkte).

Über den direkten Vergleich der Partialdrücke von OME_1 mit den längerkettigen OME in Abbildung 4-1, ist ein systematischer Trend erkennbar. Alle Verläufe gehen bei Umgebungsdruck durch die in der Literatur [155, 156] beschriebenen Siedepunkte. Die Methode kann somit zur Abschätzung der Partialdrücke angewendet werden.

4.1.2 Chemische und physikalische Kenndaten sowie Kraftstoffkenndaten

Zur Messung der temperaturspezifischen Dichte wurde die in Kapitel 3.5.8.1 beschriebene Methode angewandt. Unter SATP-Bedingungen nehmen die OME_1-5 den flüssigen Aggregatzustand ein. Ab OME_ n > 5 handelt es sich bei Standardbedingungen um Feststoffe, weshalb auf eine Dichtemessung verzichtet wurde. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte (ρ) von reinen OME kann über Gl. 4-1 ausgedrückt werden. Hierbei sind A und B komponentenspezifische Parameter und T die Temperatur in K.

$$\rho = A - B \cdot T \quad \text{Gl. 4-1}$$

Die Parameter A und B zur Bestimmung der Dichte nach Gl. 4-1 sind in Tabelle 4-1 aufgelistet.

Tabelle 4-1: Komponentenspezifische Parameter zur Berechnung der Dichte (in g/cm³) bei einer definierten Temperatur (in K) nach Gl. 4-1.

Komponente	A	B
OME_1	1.315	0.001548
OME_2	1.339	0.001282
OME_3	1.367	0.001144
OME_4	1.399	0.001101
OME_5	1.421	0.001070

Die Dichte steigt mit zunehmender Kettenlänge an, wohingegen eine Temperaturerhöhung eine Abnahme der Dichte für alle OME zu Folge hat. Eine Mischung aus OME_1-6 hat bei 20 °C eine Dichte von etwa 1 g/cm³.

Typische Kraftstoffkenndaten wurden, wenn nicht anders deklariert, über die entsprechenden DIN Methoden (Tabelle 3-6) bestimmt. Die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 4-2 für verschiedene OME aufgelistet. In Tabelle 4-3 sind die Kenndaten von diversen OME-Blends mit HVO und Diesel hinterlegt. Die potentielle Anwendung der OME als Dieseladditiv verlangt die genaue Spezifikation des Kraftstoffs. Bleiben die Kenndaten innerhalb der erforderlichen Spezifikationen (Tabelle 1-1), besteht kein oder nur geringer Handlungsbedarf bei der Motorenanpassung.

Tabelle 4-2: Chemische und physikalische Eigenschaften von OME.

Prüfparameter	Einheit	OME_1	OME_2	OME_3	OME_4	OME_5
Brennwert	kJ/g	25.6 ^{a), d)}	22.5 ^{d)}	22.0 ^{a), d)}	21.5 ^{a), d)}	20.9 ^{a), d)}
		23.5 ^{e)}	21.3 ^{e)}			
Cetanzahl ^{j)}	-	28	67	72	84	93
Dichte (15 °C)	kg/m ³	0.870	0.972	1.039	1.083	1.114
Flammpunkt	°C	< -20	16	54 ^{a)}	88 ^{a)}	115 ^{a)}
Heizwert	kJ/g	23.3 ^{a), d)}	20.3 ^{d)}	19.6 ^{a), d)}	19.0 ^{a), d)}	18.5 ^{a), d)}
		21.2 ^{f)}	19.2 ^{f)}			
Schmierfähigkeit	µm	612 ^{h)}	688 ^{h)}	534 ^{a), i)}	465 ^{a), i)}	437 ^{a), i)}
Kin. Viskosität (40°C)	mm ² /s	- ^{g)}	0.559	0.866	1.33	1.96
Sdp.	°C	42 ^{b)}	105 ^{c)}	156 ^{c)}	202 ^{c)}	242 ^{c)}
Zündtemperatur	°C	220	200	235 ^{a)}	235 ^{a)}	240 ^{a)}

Referenzen: a) = [8], b) = [155], c) = [156],

^{d)} Wert bestimmt am Institut für Katalysatorforschung und –technologie des Karlsruher Institut für Technologie,

^{e)} Wert bestimmt nach DIN 51900-1 (Fa. ASG),

^{f)} Wert bestimmt nach DIN 51900-2 (Fa. ASG),

^{g)} Probe verdampfte bereits vor der Messung,

^{h)} Messung bei 25 °C,

ⁱ⁾ Messung bei 60 °C,

^{j)} Messmethode: Advanced Fuel Ignition Delay Analyzer (AFIDA, Fa. ASG),

$T_{\text{Kammer}} = 580 \text{ °C}$, $p_{\text{Kammer}} = 17.5 \text{ bar}$, $p_{\text{Kraftstoff}} = 1000 \text{ bar}$.

Die Cetanzahlen der OME_2-5 in Tabelle 4-2 weisen alle einen höheren Wert auf als die Mindestanforderung an Diesel verlangt. Lediglich OME_1 liegt unter dieser Anforderung. Die Kennzeichnungspflicht für brennbare Flüssigkeiten nach Verordnung (EG) Nr. 1272/2008

(CLP) besteht für Stoffe oder Gemische mit einem Flammpunkt bis 55 °C, somit kann erst ab $OME_n > 3$ auf das Gefahrensymbol verzichtet werden. OME_1 und OME_2 sind leichter entflammbar und erfordern somit höhere Sicherheitsauflagen bei Transport und Handhabung als die längerkettigen Vertreter. Die kinematische Viskosität aller vermessenen OME liegt nicht innerhalb der Diesel EN 590 Norm. Eine nötige Anpassung der Einspritzsysteme muss hierbei geprüft werden. Eine ausreichende Schmierfähigkeit (HFRR) wird erst ab $OME_n > 3$ erreicht. Die reduzierte Energiedichte aller OME im Vergleich zu konventionellem Diesel wird teilweise durch die erhöhte Dichte von OME kompensiert, da Kraftstoff als volumetrische Einheit in den Handel gelangt.

Die Zusammensetzungen der Blends in Tabelle 4-3 resultieren aus den Ergebnissen der Extraktionsversuche (Kapitel 4.8). Durch das Verhältnis Produkt zu Extraktionsmittel von 1 g/g wird erreicht, dass etwa 10 w% OME mit unterschiedlichen Kettenlängen in die organische Phase (HVO bzw. synthetischer Diesel) übergehen. Als synthetischer Diesel wurde ein genau spezifizierter Dieselkraftstoff der Firma Haltermann (Batch: CJ0903T053, Produkt: 30007684) verwendet. Konventioneller Diesel unterliegt einer stetigen Schwankung und ist daher für eine reproduzierbare Versuchsdurchführung ungeeignet. Gleiches gilt für das ebenfalls spezifizierte HVO der Firma Neste Oil (Produkt: NExBTL 395/14). Die beiden organischen Extraktionsmittel (HVO, Diesel) sind ebenfalls als Referenzen in Tabelle 4-3 berücksichtigt. Als Dieselkraftstoff eignen sich OME_{3-5} besonders gut aufgrund ihrer dieselähnlichen physikalischen Eigenschaften. Es wurde daher zusätzlich aus den ursprünglichen HVO- und Diesel-Blends, welche unmittelbar und ohne weitere Aufarbeitung aus den Extraktionsversuchen aus Kapitel 4.8 entstehen, das Produkt OME_1 destillativ abgetrennt. OME_{2-10} verbleiben in der Lösung. Die genauen Zusammensetzungen der Mischungen werden in Kapitel 4.8 beschrieben.

Tabelle 4-3: Kraftstoffspezifische Parameter von HVO, syn. Diesel, OME-HVO-Blends und OME-Diesel-Blends.

Prüfparameter	Einheit	Grenzwerte DIN EN 590:2014-04	HVO ^{a)}	OME- HVO ^{b)}	OME- HVO ^{c)}	Diesel ^{d)}	OME- Diesel ^{e)}	OME- Diesel ^{f)}
Aschegehalt	w%	< 0.01	< 0.001	0.010	0.013	< 0.001	< 0.005	< 0.005
Brennwert	kJ/g	-	-	46.05	46.31	45.56	42.72	43.68
Cetanzahl	-	> 51.0	72.9	75.1	75.9	52.4	55.2	56.2
Cetanindex	-	> 46.0	-	85.5	81.3	-	46.6	50.2

Prüfparameter	Einheit	Grenzwerte DIN EN 590:2014-04	HVO ^{a)}	OME- HVO ^{b)}	OME- HVO ^{c)}	Diesel ^{d)}	OME- Diesel ^{e)}	OME- Diesel ^{f)}
Cloudpoint	°C	-	-36.9	-14	-10	-22	-18	-17
Destillationsverlauf								
10 %-Punkt	°C	-	261.1	264.0	266.5	236.6	183.9	214.6
50 %-Punkt	°C	-	277.4	280.0	281.5	282.3	268.6	271.1
90 %-Punkt	°C	-	289.0	291.5	291.5	326.6	317.1	320.2
Dichte (15 °C)	kg/m ³	820-845	779.8	791.5	789.9	834.1	844.3	842.3
Flammpunkt	°C	> 55	79.5	18.5	47.5	91	3.0	33.0
Heizwert	kJ/g	-	43.82	42.96	43.12	42.81	40.44	41.05
Kin. Viskosität (40 °C)	mm ² /s	2.0-4.5	2.919	2.410	2.591	3.252	2.215	2.520
Koksrückstand	w%	< 0.3	< 0.01	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
HFRR (60 °C)	µm	< 460	260	342	250	299	225	256
Stockpunkt	°C	-	-32.4	< -51	< -51	-24	-24	-24
CFPP	°C	variabel ^{g)}	-40	-20	-24	-22	-19	-19
Wassergehalt	mg/kg	< 200	17	2226	184	40	4799	1294
Zündtemperatur	°C	-	-	-	-	220	225	230

^{a)} Hydrierte Pflanzenöle (Produkt: NExBTL 395/14, Fa. Neste Oil),

^{b)} 10 w% OME_1-10 in HVO,

^{c)} 7 w% OME_2-10 in HVO,

^{d)} synthetischer Diesel (Batch: CJ0903T053, Produkt: 30007684, Fa. Haltermann),

^{e)} 10 w% OME_1-10 in synthetischem Diesel,

^{f)} 7 w% OME_2-10 in synthetischem Diesel,

^{g)} nationale Anforderung: 15.04. – 30.09. < 0 °C, 01.10. – 15.11. < -10 °C, 16.11. – 28.02. < -20 °C,
01.03. – 14.04. < -10 °C.

Die OME-HVO-Blends aus Tabelle 4-3 zeigen eine erhöhte Cetanzahl im Vergleich zu reinem HVO auf. Wird OME_1 zusätzlich destillativ abgetrennt steigt die Cetanzahl weiter auf einen Wert von 75.9 an. Alleine auf Basis der Cetanzahl ist ein destillativer Aufreinigungsschritt nicht wirtschaftlich zu rechtfertigen. Bereits mit der Anwesenheit von OME_1 im Blend wird eine Steigerung der Cetanzahl von 72.9 auf 75.1 erreicht und liegt damit weit über der Mindestanforderung von > 51, ohne dass dabei eine Aufreinigung stattfinden muss. Ein Vorteil der OME_1-Abtrennung ist der reduzierte Wassergehalt, der auf einen Wert von 184 mg/kg sinkt und somit innerhalb der Diesel-Norm liegt. Der Flammpunkt erreicht beim Blend ohne OME_1 (47.5 °C) zwar nicht die Spezifikationen des Diesels

(> 55 °C), liegt im Vergleich zur Mischung mit OME_1 (18.5 °C) jedoch deutlich höher. Alle anderen Werte, mit Ausnahme der Dichte, erfüllen die Spezifikationen der Diesel-Norm EN 590.

Ein ähnlicher Trend wird für die OME-Diesel-Blends beobachtet. Die Cetanzahl steigt ebenfalls an und wird über die Abtrennung von OME_1 darüber hinaus erhöht. Die Spezifikation für den Wassergehalt wird bei beiden Blends nicht erfüllt. Ein erhöhter Wassergehalt ist aus motorentechnischer Sicht kein Ausschlusskriterium, da durch Wasser die Temperatur im Verbrennungsraum abgesenkt werden kann, wodurch die Bildung von NO_x reduziert wird. Hierbei findet eine Entlastung der Abgasrückführung statt. Der erhöhte Wasseranteil im Vergleich zu den Blends mit HVO liegt am Aromatengehalt im Diesel. Diese besitzen im Vergleich zu Aliphaten eine leicht erhöhte Polarität, was eine Wasseraufnahme begünstigt. Die Spezifikation des Flammpunkts wird aufgrund der kurzkettigen OME bei beiden Blends nicht erreicht. Die Abtrennung von OME_1 ergibt zwar einen Flammpunkt von 33 °C, die erforderliche Spezifikation von > 55 °C kann aber erst nach einer weiteren Abtrennung von OME_2 erreicht werden. Wird die geforderte Spezifikation des Flammpunktes von mindestens 55 °C bei Dieselkraftstoffen nicht erreicht, bedarf es einer Anpassung der Tankanlagen. Alle anderen Parameter liegen innerhalb der Dieselanforderungen.

4.2 Katalysatorscreening

Verschiedene saure Katalysatoren (siehe Tabelle 4-4) wurden für die Synthese von OME im Hinblick auf ihre Aktivität untersucht. Hierfür wurden jeweils 40 g MeOH und 60 g *p*-FA (bestehend aus 57 g FA und 3 g Wasser) mit 0.3 - 1.0 g Katalysator bei 80 °C zur Reaktion gebracht und das Konzentrationsprofil über die Zeit gemessen. Um die Katalysatoren untereinander trotz schwankender Katalysatoreinwage vergleichen zu können, wurde die Reaktionszeit über die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Gl. 3-1 auf 1 w% normiert.

Tabelle 4-4 zeigt die erforderliche Reaktionszeit für alle getesteten Katalysatoren bis zum Erreichen einer OME_2 Konzentration von 9 w% sowie die prozentualen Massenanteile der OME_1-5 zu dieser Zeit. Die Konzentration von 9 w% an OME_2 wurde gewählt, um einen präzisen Aktivitätsvergleich durchführen zu können, ohne dass das Gleichgewicht (GGW) erreicht wurde. Die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts eignet sich nicht für einen aussagekräftigen Aktivitätsvergleich, aufgrund der gegen Null tendierenden

Reaktionsgeschwindigkeit. Die Gleichgewichtskonzentration an OME₂ bei der verwendeten Ausgangsmischung liegt bei etwa 10 w% (siehe Kapitel 4.3). Aus den unterschiedlichen Konzentrationen der OME (entlang einer Spalte der Tabelle 4-4) lässt sich ableiten, dass die Katalysatoren unterschiedliche, kettenlängensensitive Bildungsgeschwindigkeiten hervorrufen. Besonders auffällig ist dies beim Katalysator CBV 720, bei dem OME₁ nur eine geringfügig höhere Konzentration als OME₂ aufweist. Im Gleichgewicht sind die OME-Konzentrationen für alle getesteten Katalysatoren identisch (vgl. Kapitel 4.3).

Tabelle 4-4: Vergleich der katalytischen Aktivität und OME-Zusammensetzung bei OME₂ = 9 w%.^{a)}

Katalysator	Zeit ^{b)} (min)	99% GGW ^{c)} (min)	OME ₁ (w%)	OME ₂ (w%)	OME ₃ (w%)	OME ₄ (w%)	OME ₅ (w%)
Dowex50Wx2	1.4	6.8	11.5	9	5.0	2.4	1.1
Dowex50Wx4	1.8	7.0	13.4	9	4.4	2.0	0.9
Dowex50Wx8	2.8	8.5	13.3	9	4.4	1.8	0.8
Amberlyst 36	12.5	29.5	13.1	9	4.4	2.0	0.8
IR 120	35.0	55.4	14.0	9	4.5	1.9	0.8
H-BEA 25	6.5	20.0	11.5	9	4.5	2.7	1.6
H-MFI 90	8.0	23.4	10.6	9	5.0	3.2	1.8
CBV 720	86.0	> 100	10.2	9	5.4	3.0	1.4
H-MFI 400	> 100	> 100	–	–	–	–	–
H-MOR 30	> 100	> 100	–	–	–	–	–

^{a)} Reaktionsbedingungen: $T = 80\text{ °C}$, Katalysatormasse = 1 w%,

^{b)} Reaktionszeit bis zum Erreichen von 9 w% OME₂,

^{c)} Reaktionszeit bis zum Erreichen von 99% des Gleichgewichtsumsatzes bzw. einer MeOH-Umsatzrate von unter $1 \cdot 10^{-2}\text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat.}} \cdot \text{min})$.

Allgemein zeigen die Ionenaustauscherharze Dowex50Wx2, Dowex50Wx4 und Dowex50Wx8 die größte Aktivität, gefolgt von den sauren Zeolithen H-BEA 25 und H-MFI 90. Die Zeolithe CBV 720, H-MFI 400 und H-MOR 30 zeigen nur geringe Aktivität in der Umsetzung von MeOH mit *p*-FA zu OME. Der Ionenaustauscher Amberlyst 36 liegt leicht unter dem Aktivitätsniveau des aktiven Zeolithen H-MFI 90, wohingegen der Ionenaustauscher IR 120 eher im Bereich der inaktiven Katalysatoren angesiedelt ist. Die

Aktivität kann im Fall der H-MFI Zeolithe durch die Anzahl an Säurezentren, welche unmittelbar auf das Si/Al-Modul zurückzuführen ist, erklärt werden. Die größere Anzahl an Säurezentren im H-MFI 90 führt demnach zu einer Aktivitätssteigerung, wobei die Selektivität unverändert bleibt. Der Strukturtyp und die Dimension der Porenstruktur (siehe Tabelle 3-2) lassen keinen deutlichen Einfluss auf die Aktivität erkennen. Gleiches gilt für die Oberflächen der Katalysatoren. Der ebenfalls eingesetzte mesoporöse MCM 41 sowie ein γ -Al₂O₃ bewirken keinerlei Umsätze. Das γ -Al₂O₃ besitzt ausschließlich Lewisäurezentren, welche demnach die Umsetzung von MeOH mit *p*-FA nicht katalysieren. Die eingesetzten Zeolithe besitzen im Vergleich zum γ -Al₂O₃ sowohl Lewis- als auch Brønsted-Zentren [157-159]. Unter den aktiven Ionenaustauschern zeigt der Dowex50Wx2 die größte Aktivität. Die endständige Nummer der Dowex-Katalysatorreihe beschreibt den Divinylbenzol-Anteil, welcher ein Maß für den Vernetzungsgrad des Polystyrolgerüsts darstellt (siehe Kapitel 3.1.1). Die Katalysatoren mit einer stärker vernetzten Matrix zeigen eine reduzierte Aktivität der OME-Produktion, was auf die erschwerte Zugänglichkeit der aktiven Zentren zurückgeführt werden kann. Die REM-Aufnahmen der Katalysatoren sind im Anhang 8.4.1 hinterlegt und zeigen die homogene Oberflächenbeschaffenheit aller Katalysatoren. Weiterhin sind die TPD-Messungen zur Bestimmung der Säureanzahl und -stärke in Kapitel 8.4.3 grafisch dargestellt. Die Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Zeit sind in den nachfolgenden Abbildungen 4-2 bis 4-6 gezeigt. Hierbei repräsentieren die Punkte die experimentell ermittelten Daten, der Trend wird durch Ausgleichskurven dargestellt.

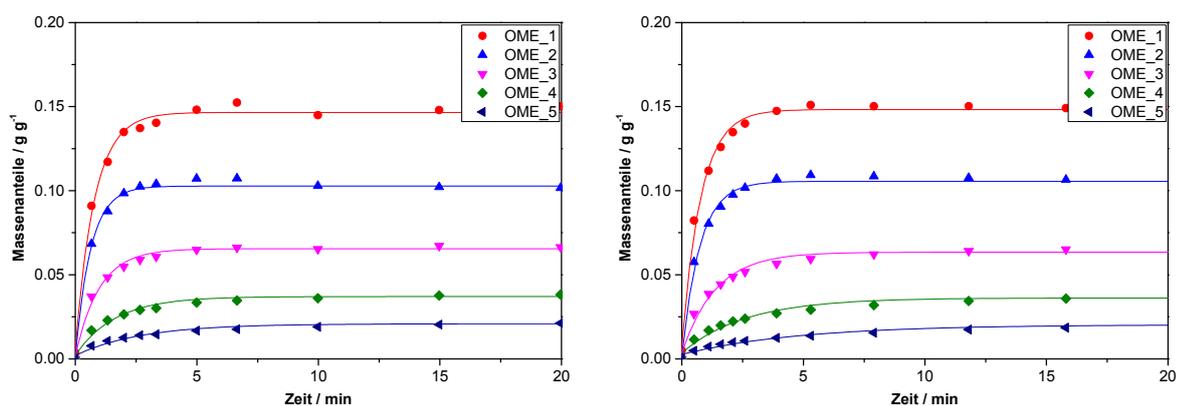


Abbildung 4-2: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator Dowex50Wx2 (links) und Dowex50Wx4 (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Kat. = 1 w%, $T = 80$ °C.

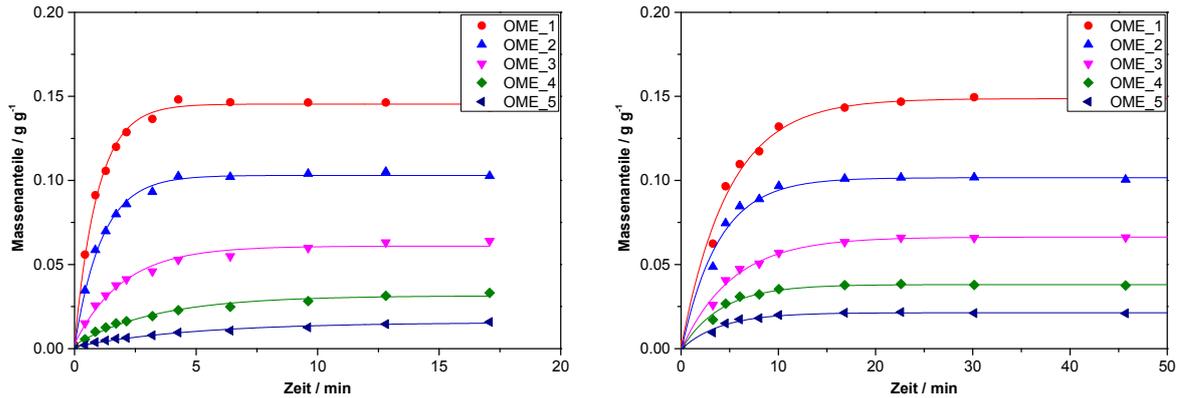


Abbildung 4-3: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator Dowex50Wx8 (links) und H-MFI 90 (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Kat. = 1 w%, $T = 80^\circ\text{C}$.

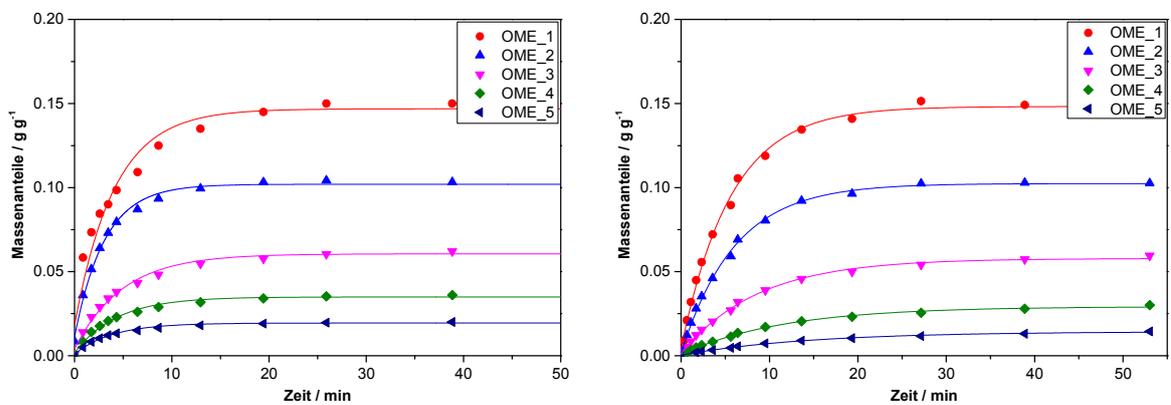


Abbildung 4-4: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator H-BEA 25 (links) und Amberlyst 36 (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Kat. = 1 w%, $T = 80^\circ\text{C}$.

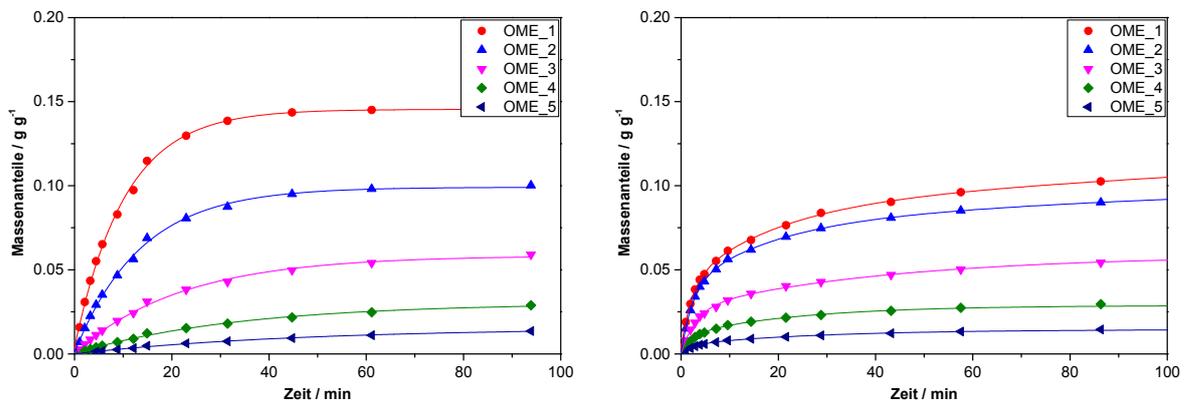


Abbildung 4-5: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator IR 120 (links) und CBV 720 (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Kat. = 1 w%, $T = 80^\circ\text{C}$.

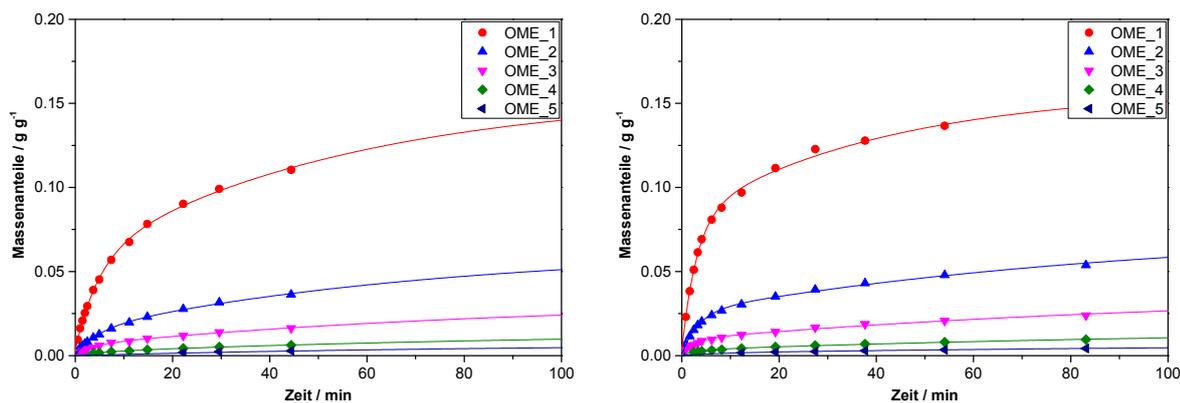


Abbildung 4-6: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator H-MFI 400 (links) und H-MOR 30 (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Kat. = 1 w%, $T = 80\text{ °C}$.

Hauptnebenprodukte waren bei allen Katalysatoren Glykole und Halbacetale sowie in geringen Anteilen Trioxan und Methylformiat. Die Bildung des Letzteren (Methylformiat) ist bei den Zeolithkatalysatoren ausgeprägter, überstieg den Massenanteil von 0,01 jedoch erst nach einer Reaktionszeit von über 20 h, bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C und einem Katalysatoranteil von 1 w%. Im Falle der Ionenaustauscher war der Methylformiatanteil weit unter 0,01 g/g selbst nach mehreren Stunden Reaktionszeit ($T = 80\text{ °C}$, Kat. = 1 w%).

4.2.1 Oberflächenbehandlung

Die Ausbeute an OME wird aufgrund der parallelen Bildung der Halbacetale und Glykole reduziert (siehe Kapitel 2.2.5.1). Grund hierfür ist die Anwesenheit von Wasser im Reaktionsmilieu. Selbst bei vollkommener Abwesenheit von freiem Wasser im Eduktgemisch, entsteht durch die Veretherungsreaktionen der Halbacetale mit MeOH das Koppelprodukt Wasser. Um die säurekatalysierte Rückreaktion von OME mit Wasser zu Halbacetalen und Glykolen nach Möglichkeit zu unterbinden, wurden die beiden aktivsten Zeolithe, H-BEA 25 und H-MFI 90, einem Silylierungsverfahren unterzogen (Silylierungsmethode siehe Kapitel 3.1.3). Hierbei wurde die ursprünglich hydrophile Oberfläche mit TMCS behandelt, um eine hydrophobe Oberfläche zu generieren. Wenn kein Wasser an die aktiven Zentren gelangt, sollte die Hydrolyse von OME unterdrückt werden. Die Abbildung 4-7 zeigt den direkten Vergleich der beiden Zeolithe im behandelten und unbehandelten Zustand, benetzt mit einem Tropfen Wasser.



Abbildung 4-7: Foto verschiedener Zeolithe benetzt mit einem Tropfen Wasser. Links-oben: H-BEA 25, links-unten: H-BEA 25 silyliert, rechts-oben: H-MFI 90, rechts-unten: H-MFI 90 silyliert.

Aus Abbildung 4-7 ist ersichtlich, dass makroskopisch kein Wasser von den silylierten Katalysatoren absorbiert wird. Der Wassertropfen perlt an der Oberfläche ab und die Katalysatoren bleiben vollkommen trocken. Die unbehandelten Katalysatoren hingegen absorbieren das Wasser bzw. sind vollständig benetzbar. Bei allen Katalysatoren wurde zuvor eine Katalysatortrocknung (siehe Kapitel 3.1.1) durchgeführt. Das katalytische Verhalten bei 80 °C und einem MeOH/*p*-FA-Verhältnis von 2:3 (g/g) ist in den Abbildungen 4-8 und 4-9 gezeigt.

Die Reaktionsverläufe für die silylierten und die unbehandelten Katalysatoren (Abbildungen 4-8 und 4-9) zeigen ein ähnliches Verhalten. Die geringfügigen Abweichungen in der Geschwindigkeit sind auf die Katalysatoreinwaage zurückzuführen. Die Unsicherheitsbetrachtung der Katalysatoreinwaage ist in Kapitel 4.4.3 beschrieben. Die erhoffte Selektivitätssteigerung der OME, im Fall der silylierten Katalysatoren, bleibt aus. Grund dafür ist, dass in der Reaktionslösung kaum freies Wasser vorliegt. Wasser bildet mit FA die in Gl. 2-9 beschriebenen Glykole. Die hydrophobe Oberfläche des Katalysators kann somit nicht die, im Vergleich zu Wasser, unpolare Glykole von den katalytisch aktiven Zentren fernhalten. Da Glykole und Wasser ebenfalls einer Gleichgewichtsreaktion unterliegen, kann freies Wasser an den Zentren wirken und die OME rückspalten.

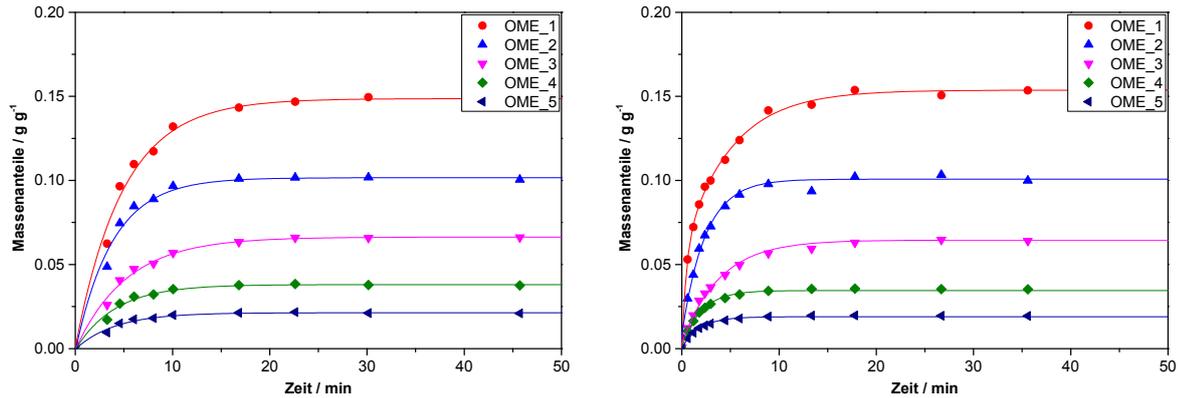


Abbildung 4-8: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator H-MFI 90 (links) und H-MFI 90 silyliert (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Kat. = 1 w%, *T* = 80 °C. Punkte: experimentelle Daten, Linien: Ausgleichskurven.

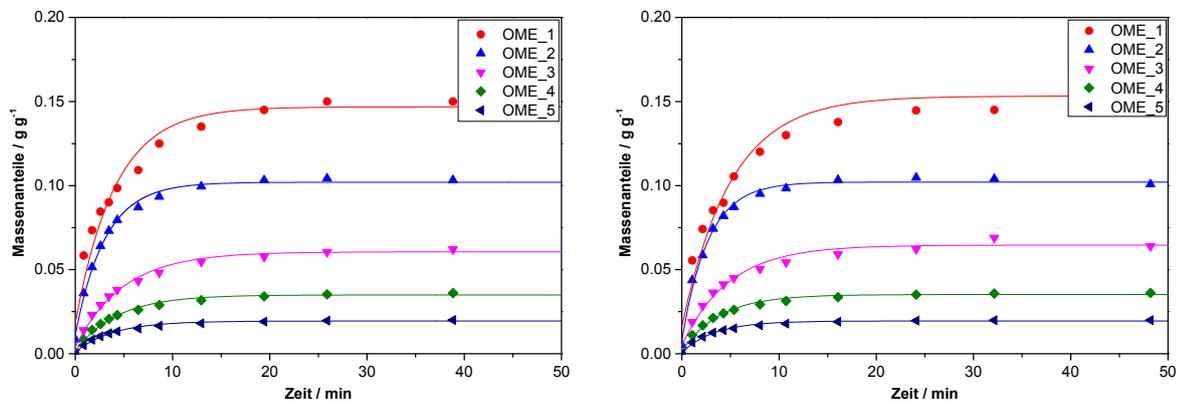


Abbildung 4-9: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator H-BEA 25 (links) und H-BEA 25 silyliert (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Kat. = 1 w%, *T* = 80 °C. Punkte: experimentelle Daten, Linien: Ausgleichskurven.

Die Tabelle 4-5 zeigt die am IKFT bestimmten Oberflächen und Volumina der eingesetzten Zeolithe. Die Daten in der zuvor gezeigten Tabelle 3-2 beinhalten nur die Herstellerangaben. Die Abweichungen werden durch unterschiedliche Methoden und Messgeräte hervorgerufen. Um einen direkten Vergleich der silylierten und unsilylierten Katalysatoren zu ermöglichen, wurden deshalb die wichtigsten Eigenschaften erneut vermessen (Tabelle 4-5).

Tabelle 4-5: Oberfläche und Volumen ausgewählter Alumosilikat-Katalysatoren. Oberfläche (O): BET-Methode, Volumen (V): DFT-Methode.

Katalysator	Gesamt-O (m ² /g)	Mikroporen-O (m ² /g)	Gesamt-V (cm ³ /g)	Mikroporen-V (cm ³ /g)
H-BEA 25	593	409	0.7306	0.174
H-BEA 25, silyliert	497	307	0.6451	0.133
H-MFI 90	430	345	0.468	0.121
H-MFI 90, silyliert	373	288	0.419	0.100
H-MFI 400	340	280	0.214	0.100
H-MOR 30	495	457	0.262	0.182

Durch die Silylierung werden die Oberfläche und das Volumen um etwa 20 bzw. 10% reduziert. Die Selektivitäten und Aktivitäten werden davon nicht beeinflusst. Der Anteil an Silylierungsmittel wurde in der Größenordnung gewählt, dass nur die äußere Katalysatoroberfläche hydrophobiert wird. Eine vollständige Verkappung der Hydroxygruppen durch das Silylierungsmittel TMCS beeinträchtigt die katalytische Aktivität und die damit einhergehende OME-Synthese. Die Porenradienverteilungen (DFT-Methode) zu den Katalysatoren in Tabelle 4-5 sind im Anhang in Kapitel 8.4.2 hinterlegt.

In Tabelle 4-6 sind die über TPD-Messung erhaltenen Gesamtmengen an NH₃ der untersuchten Katalysatoren gezeigt. Im Allgemeinen wird die Anzahl an Säurezentren der silylierten Katalysatoren um mindestens 30% reduziert. Aus der Gesamtmenge an desorbiertem NH₃ kann nicht auf die lokale Position der Säurezentren geschlossen und somit keine Aussage auf die in der Reaktion tatsächlich aktiven Zentren gemacht werden. Bekräftigt wird diese Aussage z. B. anhand des Katalysators H-MOR 30, welcher die größte Anzahl an Säurezentren aufweist, jedoch die geringste Aktivität zeigt. Der Katalysator H-MFI 400 zeigt die gleiche geringe Aktivität wie H-MOR 30 bei einer 10-fach geringeren Anzahl an Säurezentren (Tabelle 4-6). Da die Aktivität der behandelten Katalysatoren (H-BEA 25 und H-MFI 90) nur geringfügig abnimmt, haben demnach die mit TMCS silylierten Zentren nur einen geringen Einfluss auf die Gesamtaktivität des Katalysators. Auffällig ist das Verhältnis von schwach und stark sauren Zentren der silylierten und unbehandelten Katalysatoren. Die Desorption von NH₃ bei erhöhter Temperatur ist ein Indiz für stärkere Säurezentren. Bei den

silylierten Katalysatoren fällt das Verhältnis von Hoch- zu Tieftemperaturpeak geringer aus. Dies lässt darauf schließen, dass TMCS bevorzugt die stark sauren Zentren substituiert. Die zugehörigen NH₃-Desorptionsverläufe in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Kapitel 8.4.3 hinterlegt.

Tabelle 4-6: Gesamte chemisorbierte Menge an NH₃ für verschiedene Katalysatorsysteme.^{a)}

Katalysator	NH₃ (mol/g _{Kat.})
H-BEA 25	$8.04 \cdot 10^{-4}$
H-BEA 25, silyliert	$5.31 \cdot 10^{-4}$
H-MFI 90	$7.23 \cdot 10^{-4}$
H-MFI 90, silyliert	$3.98 \cdot 10^{-4}$
H-MOR 30	$1.37 \cdot 10^{-3}$
H-MFI 400	$9.11 \cdot 10^{-5}$

^{a)} Methode: siehe Kapitel 3.5.6.

4.3 Chemisches Gleichgewicht

4.3.1 Auswirkung der Methanol / Formaldehyd-Stöchiometrie

In diesem Abschnitt wird das stöchiometrische Verhältnis von MeOH/FA in Bezug auf die OME-Kettenlängenverteilung beschrieben. In Tabelle 4-7 sind die durchgeführten Experimente aufgelistet. Der Anteil von knapp 10 w% Wasser in den Ausgangsmischungen (St.-1 bis -4) wurde gewählt, um auch bei hohen FA-Konzentrationen eine Ausfällung von *p*-FA zu unterbinden.

Tabelle 4-7: Initiale Zusammensetzungen und Reaktionstemperaturen der Experimente zur Ermittlung des Einflusses des stöchiometrischen Verhältnisses von MeOH zu FA auf die OME-Kettenlängenverteilung.

Experiment	<i>T</i> (°C)	MeOH (w%)	<i>p</i>-FA^{a)} (w%)	H₂O^{b)} (w%)	FA/MeOH (mol/mol)
St.-1	80	61.5	29.2	9.3	0.5
St.-2	80	46.5	43.6	9.9	1.0
St.-3	80	32.1	58.7	9.2	1.9
St.-4	80	26.7	63.5	9.8	2.4
St.-5	60	66.5	33.5	0.0	0.5
St.-6	60	49.9	50.1	0.0	1.0
St.-7	60	40.7	59.3	0.0	1.5

^{a)} *p*-FA beinhaltet 5 w% Wasser,

^{b)} zugefügtes Wasser beinhaltet nicht das in *p*-FA gebundene Wasser.

Die Gleichgewichtszusammensetzungen der Versuche (St.-1 bis St.-4) aus Tabelle 4-7 sind in Abbildung 4-10 grafisch dargestellt. Ein hoher Anteil an MeOH führt zu einer Gleichgewichtsverschiebung in Richtung kürzerer OME. Im Experiment St.-1 mit einem FA/MeOH-Verhältnis von 0.5 (mol/mol) wurden etwa 35 w% OME₁ gebildet; OME₂ lag nur noch mit einem Gehalt von 3 w% vor. OME_{*n* > 2} konnten nur noch in Spuren nachgewiesen werden. Eine sukzessive Erhöhung des FA-Anteils reduziert die Ausbeute an OME₁ und erhöht gleichermaßen die Bildung von langkettigen OME. Für alle OME_{*n* > 1} existiert ein Maximum bei einem bestimmten FA/MeOH-Verhältnis. Für OME₃ wird beispielsweise bei einem FA/MeOH-Verhältnis von 1.9 (mol/mol) eine maximale Ausbeute beobachtet.

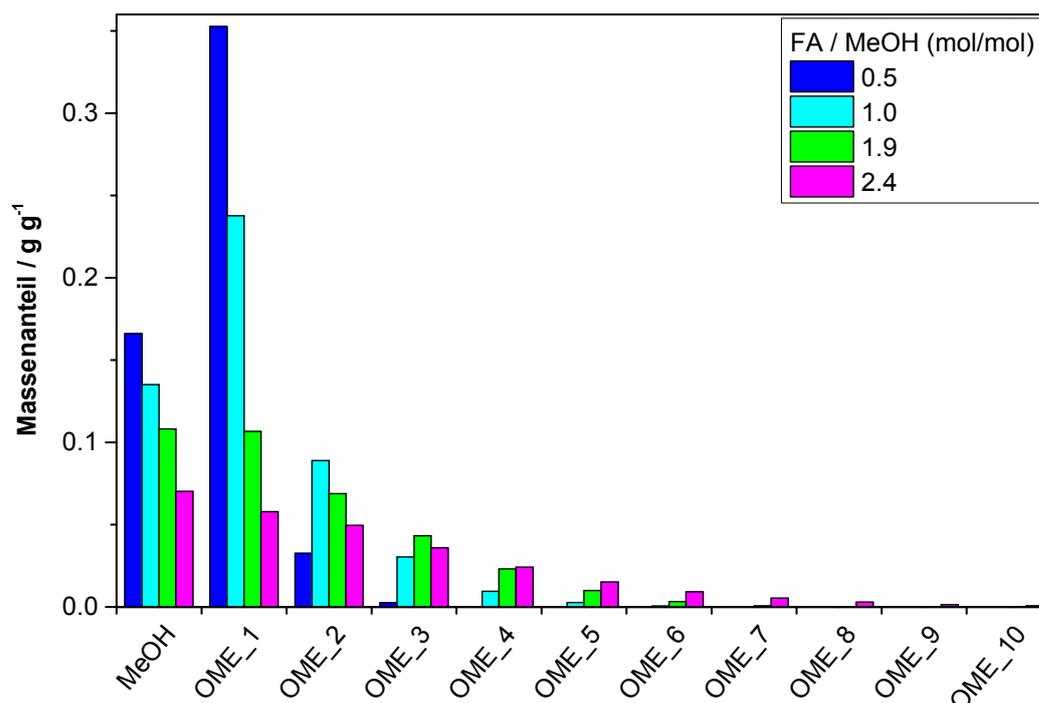


Abbildung 4-10: OME-Kettenlängenverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht für unterschiedliche FA/MeOH-Verhältnisse (Experimente: St.-1 bis -4). Reaktionsbedingungen: $T = 80\text{ °C}$, Wasser = 0.1 g/g , VWZ = 24 h , Kat.: Dowex50Wx2.

Wird der Ausgangsmischung kein Wasser hinzugefügt, steigt die gesamte OME-Ausbeute zwar an (Abbildung 4-11), jedoch ist das maximale FA/MeOH-Verhältnis auf etwa 1.5 (mol/mol) limitiert, um bei Raumtemperatur noch eine klare Lösung zu erhalten (vgl. Tabelle 3-4). Der Effekt der Kettenlängenverteilung bei hohen FA-Konzentrationen kann demnach nicht wie in den in Abbildung 4-10 gezeigten Experimenten dargestellt werden. Der Trend bleibt jedoch unverändert. Abbildung 4-11 zeigt die Kettenlängenverteilung der OME für den Fall wasserfreier Ausgangsmischungen.

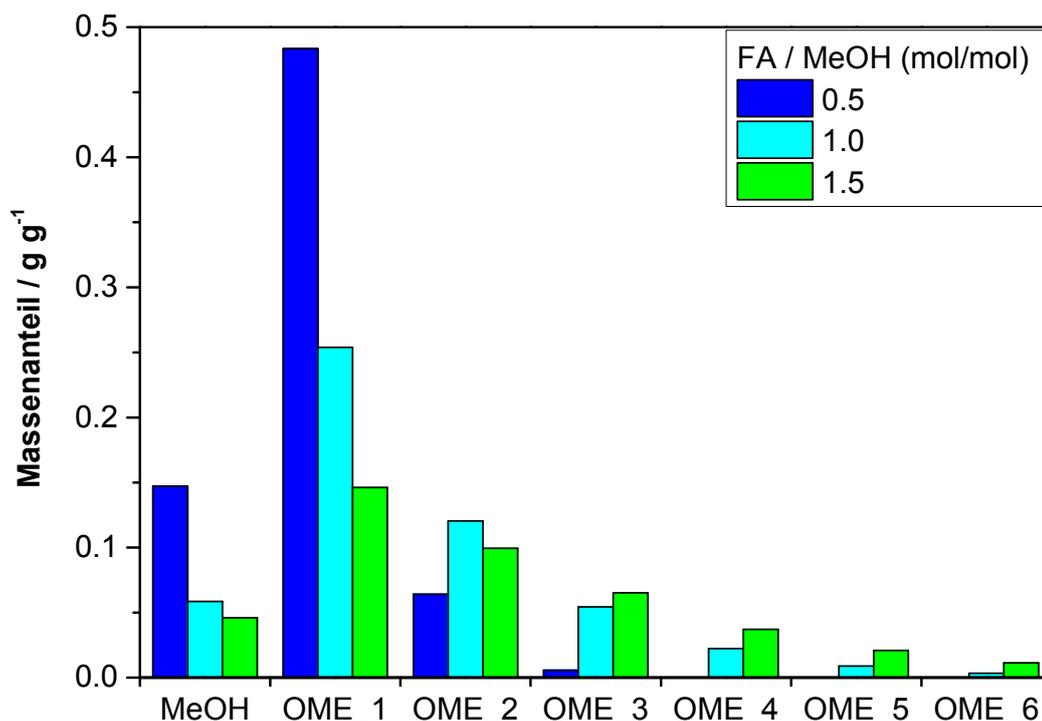


Abbildung 4-11: OME-Kettenlängenverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht für unterschiedliche FA / MeOH-Verhältnisse und ohne Zusatz von Wasser (Experimente: St.-5 bis -7). Reaktionsbedingungen: $T = 60\text{ °C}$, VWZ = 24 h, Kat.: Dowex50Wx2.

4.3.2 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Zur Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts sind zusätzlich zu den Versuchen aus Kapitel 4.2 und 4.3.1, die Ausgangskonzentrationen der Tabelle 4-8 und die resultierenden Produktgemische nach 24 h für den aktivsten Katalysator (Dowex50Wx2) untersucht worden. Darüber hinaus wurde die Reaktionstemperatur variiert um die Reaktionsenthalpie (ΔH_R) zu bestimmen.

Tabelle 4-8: Initiale Zusammensetzungen und Temperaturen der Experimente zum chemischen Gleichgewicht.

Experiment	T (°C)	MeOH (w%)	FA (w%)	H ₂ O (w%)	Tri (w%)	OME_1 (w%)	OME_2 (w%)	OME_3 (w%)
GGW-1	40	40.7	55.6	3.7	0.0	0.0	0.0	0.0
GGW-2	60	40.7	55.6	3.7	0.0	0.0	0.0	0.0
GGW-3	80	40.7	55.6	3.7	0.0	0.0	0.0	0.0
GGW-4	100	40.7	55.6	3.7	0.0	0.0	0.0	0.0

Experiment	T (°C)	MeOH (w%)	FA (w%)	H ₂ O (w%)	Tri (w%)	OME_1 (w%)	OME_2 (w%)	OME_3 (w%)
GGW-5	120	40.7	55.6	3.7	0.0	0.0	0.0	0.0
GGW-6	30	36.4	23.7	1.6	1.5	7.6	28.5	0.6
GGW-7	30	25.3	23.3	1.6	0.0	49.9	0.0	0.0
GGW-8	30	25.3	23.3	1.6	0.0	49.9	0.0	0.0
GGW-9	40	25.3	23.3	1.6	0.0	49.9	0.0	0.0
GGW-10	50	36.4	23.7	1.6	1.5	7.6	28.5	0.6
GGW-11	40	25.3	23.3	1.6	0.0	49.9	0.0	0.0
GGW-12	40	36.4	23.7	1.6	1.5	7.6	28.5	0.6
GGW-13	50	36.4	23.7	1.6	1.5	7.6	28.5	0.6
GGW-14	50	25.3	23.3	1.6	0.0	49.9	0.0	0.0
GGW-15	60	25.3	23.3	1.6	0.0	49.9	0.0	0.0
GGW-16	60	36.4	23.7	1.6	1.5	7.6	28.5	0.6
GGW-17	60	38.6	52.7	8.7	0.0	0.0	0.0	0.0
GGW-18	60	36.7	50.1	13.2	0.0	0.0	0.0	0.0
GGW-19	60	32.5	44.3	23.2	0.0	0.0	0.0	0.0
GGW-20	60	49.9	47.0	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0
GGW-21	60	66.5	31.4	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0

Die Bestimmung der temperaturabhängigen, molfraktion-basierten Gleichgewichtskonstanten $K_j(T)$ der Reaktion j erfolgte über Gl. 3-2 (siehe Kapitel 3.4.2). Die Konzentrationen von FA, Halbacetalen und Glykolen sind nicht direkt über die verwendete GC-Analytik zugänglich. Über die titrimetrisch bestimmbaren gesamten FA- und Wasserkonzentrationen sowie die über GC-FID zugänglichen Massenanteile an MeOH können mit den von Hahnenstein et al. [49, 121] publizierten Gleichgewichtsbeziehungen die wahren Konzentrationen an FA, Halbacetalen und Glykolen berechnet werden. Diese in-situ vorliegenden wahren Konzentrationen sowie die direkt zugänglichen Konzentrationen der OME können jetzt zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen 2-12 und 2-16 verwendet werden.

Die Anzahl an FA-Einheiten in den Halbacetalen, Glykolen und OME wurde für die Berechnungen auf $n = 10$ begrenzt. Eine Erhöhung der Wiederholungseinheiten auf $n = 20$

bewirkt keine signifikante Verbesserung der Ergebnisse. Die erhaltenen Gleichgewichtskonstanten, für die in Tabelle 4-8 hinterlegten Ausgangsmischungen, wurden für jede Temperatur gemittelt. Die Auftragung der logarithmischen Gleichgewichtswerte gegen die inverse Temperatur (Abbildungen 4-12, 4-13 und 4-14) liefert die beiden unabhängigen Parameter A und B (Tabelle 4-9).

Tabelle 4-9: Gleichgewichtsparameter (molfraktion-basiert) für die Synthese von OME aus MeOH, FA und Wasser.

Parameter	Reaktion	Kettenlänge	A	B	Referenz
K_1	2-9	-	-2.325	2579	Siling et al. [47]
K_2	2-10	-	-1.902	3512	Hahnenstein et al. [49]
K_3	2-11	-	-6.8289	8252.0	diese Arbeit
K_{4_1}	2-12	$n = 1$	-0.7576	875.6	diese Arbeit
K_{4_2}	2-12	$n = 2$	-0.9705	908.3	diese Arbeit
K_{4_3}	2-12	$n = 3$	-1.1832	941.0	diese Arbeit
K_{4_4}	2-12	$n = 4$	-1.3961	973.8	diese Arbeit
K_{4_5}	2-12	$n = 5$	-1.6088	1006.4	diese Arbeit
K_{4_6}	2-12	$n = 6$	-1.8217	1039.1	diese Arbeit
K_{4_7}	2-12	$n = 7$	-2.0345	1071.8	diese Arbeit
K_{4_8}	2-12	$n = 8$	-2.2472	1104.5	diese Arbeit
K_{4_9}	2-12	$n = 9$	-2.4600	1137.2	diese Arbeit
K_{4_10}	2-12	$n = 10$	-2.6728	1169.9	diese Arbeit
K_{8_n}	2-16	$n > 0$	-2.4624	3041.5	diese Arbeit
K_{9_1}	2-17	$n = 1$	0.01449	560.9	Hahnenstein et al. [121]
K_{9_n}	2-17	$n > 1$	-0.1084	460.4	Hahnenstein et al. [121]
K_{10_n}	2-18	$n > 0$	-0.3476	-503.2	Hahnenstein et al. [121]

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion 2-16 ist unabhängig von der Kettenlänge. Das molare Verhältnis von OME_n / OME_{n+1} ist somit konstant, was durch die Schulz-Flory-Verteilung beschreibbar ist [160]. Zhai et al. [161] hatten für die Synthese von OME aus DMM und *p*-FA ebenfalls diese Verteilung beobachten können. Für die Reaktion 2-12 ist die Gleichgewichtskonstante für $n = 1$ bereits ausreichend zur vollständigen Beschreibung der

Gleichgewichtslagen aller OME. Die Konstanten für $n > 1$ stehen in einer linearen Abhängigkeit von den übrigen Reaktionen.

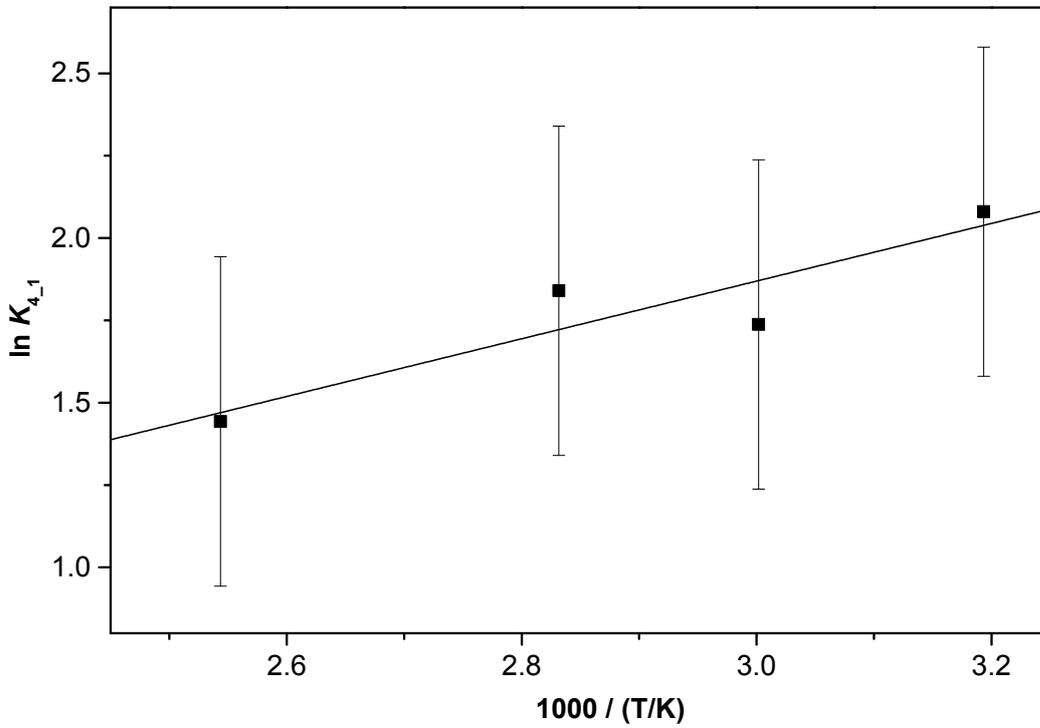


Abbildung 4-12: Gleichgewichtskonstante $K_{4,1}$ (Reaktion 2-12) für unterschiedliche Temperaturen. Punkte repräsentieren GGW-1 bis -5 (Tabelle 4-8), Fehlerbalken zeigen die Abweichung der restlichen Experimente aus Tabelle 4-8. Das Modell wird durch die Trendlinie dargestellt.

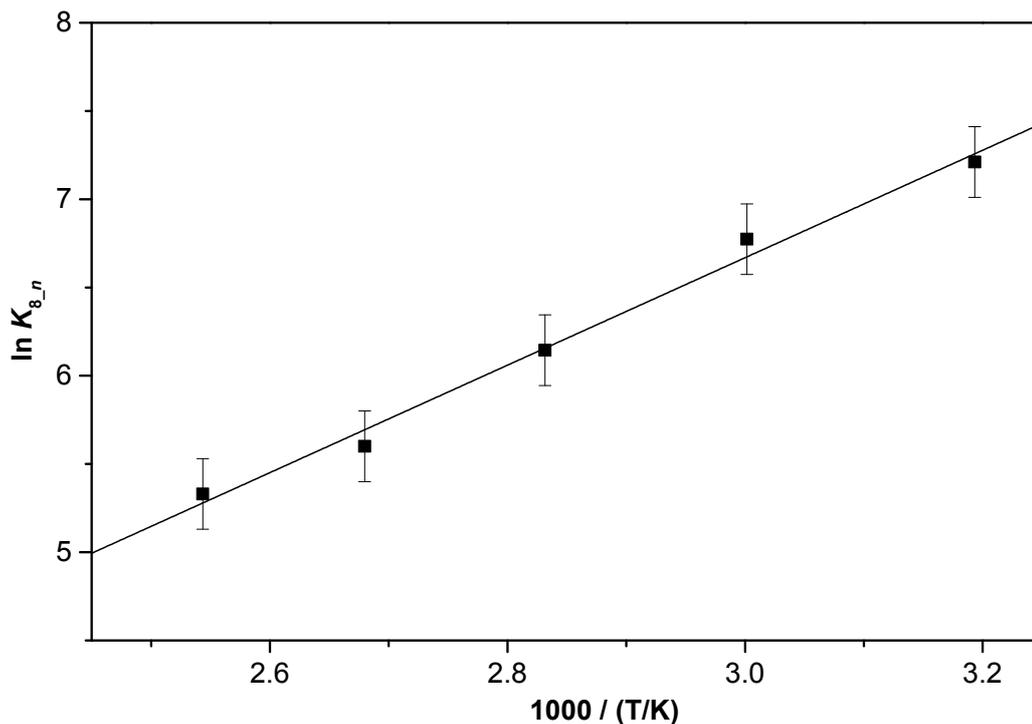


Abbildung 4-13: Gleichgewichtskonstante $K_{g,n}$ (Reaktion 2-16) für unterschiedliche Temperaturen. Punkte repräsentieren GGW-1 bis -5 (Tabelle 4-8), Fehlerbalken zeigen die Abweichung der restlichen Experimente aus Tabelle 4-8. Das Modell wird durch die Trendlinie dargestellt.

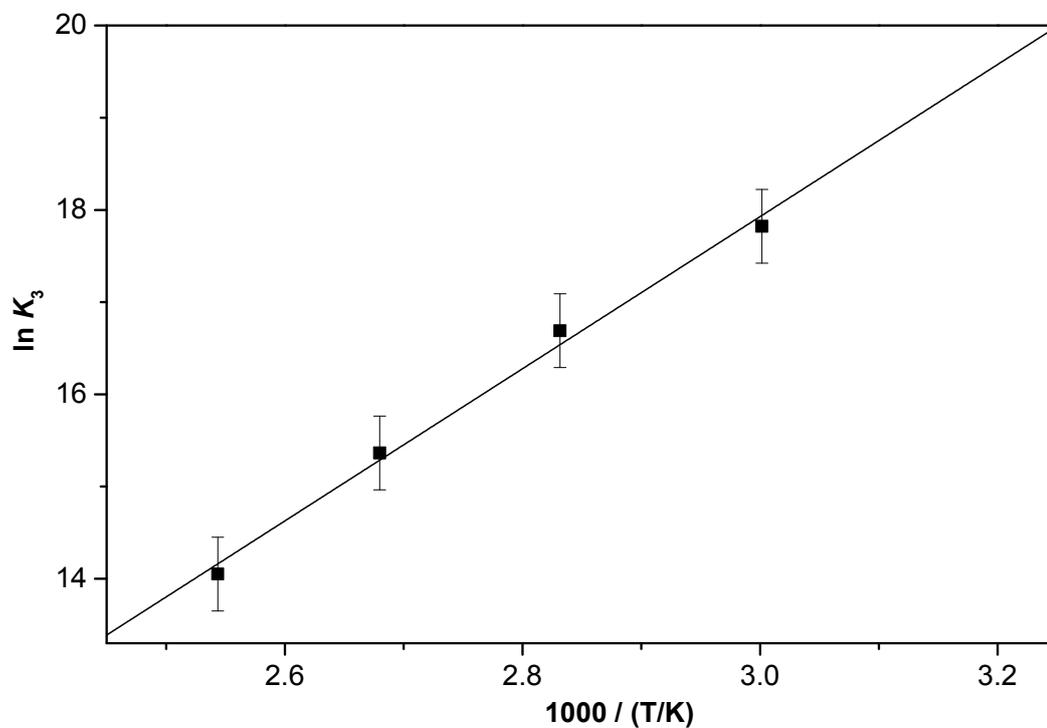


Abbildung 4-14: Gleichgewichtskonstante K_3 (Reaktion 2-11) für unterschiedliche Temperaturen. Punkte repräsentieren GGW-2 bis -5 (Tabelle 4-8), Fehlerbalken zeigen die Abweichung der restlichen Experimente aus Tabelle 4-8. Das Modell wird durch die Trendlinie dargestellt.

Die in Abbildung 4-14 gezeigten Gleichgewichtskonstanten von Trioxan sagen aus, dass Trioxan nur in geringen Mengen im Gleichgewicht vorliegt. Die maximale Konzentration bei allen Experimenten war unter 2 w%.

Abbildung 4-15 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die OME-Produktselektivität für die experimentellen Daten und für das Modell. Als Ausgangsmischungen mit den jeweiligen Temperaturen dienten die Zusammensetzungen aus den Experimenten GGW-1, -3 und -5 (Tabelle 4-8). Die erhaltenen experimentellen Daten werden als ausgefüllte und die simulierten Daten als schraffierte Säulen in Abbildung 4-15 dargestellt. Die Temperatur übt nur einen geringen Einfluss auf die OME-Ausbeute aus. Eine niedrige Temperatur begünstigt die OME-Bildung aufgrund der negativen Reaktionsenthalpie (ΔH_R) von -25.3 kJ/mol , welche über Gl. 3-4 zugänglich ist.

Die ebenfalls untersuchten Temperaturen von 30, 50, 60 und 100 °C folgen dem Trend in Abbildung 4-15, wurden zu Gunsten einer übersichtlichen Darstellung jedoch nicht in die Grafik aufgenommen.

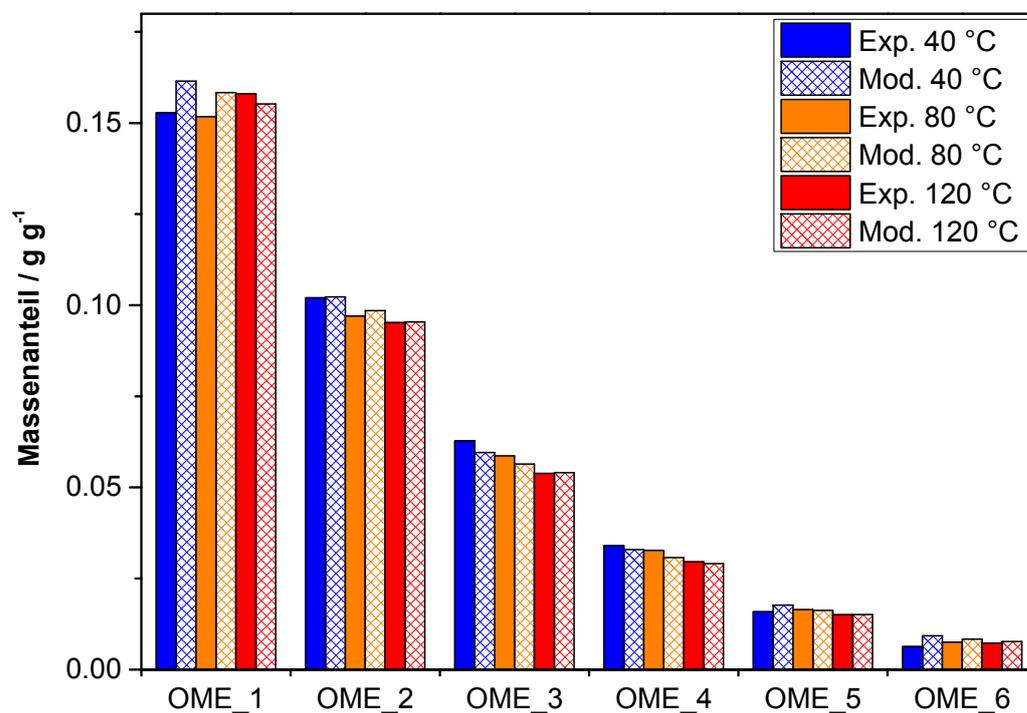


Abbildung 4-15: Vergleich der OME-Gleichgewichtslage aus Experiment (Exp.) und Modell (Mod.) ermittelten Daten für verschiedene Temperaturen.

4.4 Makrokinetische Aspekte

Um sicherzustellen, dass Transportphänomene wie Film- und Porendiffusion nicht die limitierenden Schritte der Gesamtreaktion darstellen, wurden sowohl für den satzweisen Betrieb (Autoklav) als auch für die kontinuierlich betriebene Versuchsanlage die in Kapitel 4.4.1 und 4.4.2 beschriebenen Untersuchungen durchgeführt. Erst nach einer Betriebsweise außerhalb der Transportlimitierungen ist die intrinsische Kinetik direkt zugänglich. Der Ionenaustauscher Dowex50Wx2, als aktivster Katalysator (vgl. Tabelle 4-4), wurde für die folgenden Untersuchungen herangezogen.

4.4.1 Filmdiffusion

4.4.1.1 Autoklaven

Unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeiten des Rührgerätes (250, 500, 750, 1000 und 1250 U/min) wurden zur Identifizierung möglicher Filmdiffusionsvorgänge untersucht. Die Temperatur von 60 °C, die Ausgangsmischung (*p*-FA/MeOH = 1.5 g/g) sowie der Katalysatormassenanteil von 1 w% des eingesetzten Dowex50Wx2 waren bei allen Filmdiffusionsexperimenten identisch. Die Abbildung 4-16 zeigt exemplarisch den Konzentrationsverlauf von OME₂ bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen.

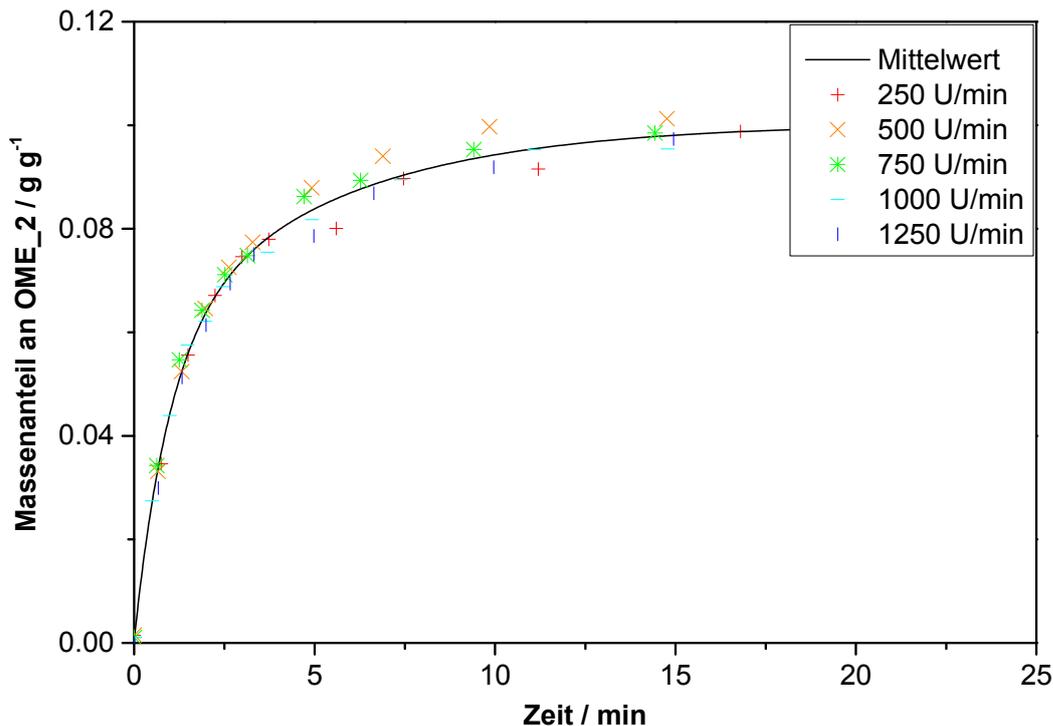


Abbildung 4-16: Konzentrationsverlauf von OME₂ in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Drehzahlen des Rührgerätes (U/min). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Dowex50Wx2 = 1 w%, *T* = 60 °C.

Die Rotationsgeschwindigkeit des Rührers zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit im untersuchten Bereich von 250 bis 1250 U/min (Abbildung 4-16). Die Abweichungen sind statistischer Natur und folgen keinem Trend. In Abbildung 4-16 ist zusätzlich der Mittelwert aller sechs Versuche als durchgezogene Linie dargestellt. Für alle weiteren Experimente wurde eine mittlere Drehzahl von 750 U/min gewählt.

4.4.1.2 Kontinuierlich betriebene Anlage

Bei der kontinuierlich betriebenen Anlage wird der Stofftransport am Katalysatorgrenzfilm über die Flussgeschwindigkeit beeinflusst. Durch unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten der Reaktanten entlang der stationären Katalysatorschüttung im Rohr wird die Grenzfilmdicke beeinflusst. Zudem sorgt eine kontinuierliche Strömung für einen konstanten Konzentrationsgradienten an der Filmschicht. Um beurteilen zu können, ob Filmdiffusionsvorgänge im Rohrreaktor einen geschwindigkeitslimitierenden Schritt der Gesamtreaktion darstellen, sind die in Tabelle 4-10 gelisteten Experimente durchgeführt worden.

Tabelle 4-10: Experimente zur Bestimmung der Filmdiffusionsvorgänge in der kontinuierlich betriebenen Anlage.

Experiment	<i>T</i> (°C)	Zapfstelle	Katalysatormasse^{a)} (g)	Feedstrom (g/min)	WHSV (1/h)
F.-diff.-1	40	2	0.05292	0.166	188
F.-diff.-2	40	3	0.1058	0.332	188
F.-diff.-3	40	4	0.1552	0.487	188
F.-diff.-4	40	5	0.1958	0.614	188
F.-diff.-5	40	6	0.2364	0.742	188
F.-diff.-6	40	7	0.2858	0.897	188
F.-diff.-7	40	9	0.3916	1.229	188
F.-diff.-8	60	2	0.05292	0.166	188
F.-diff.-9	60	3	0.1058	0.332	188
F.-diff.-10	60	4	0.1552	0.487	188
F.-diff.-11	60	5	0.1958	0.614	188
F.-diff.-12	60	6	0.2364	0.742	188
F.-diff.-13	60	7	0.2858	0.897	188
F.-diff.-14	60	9	0.3916	1.229	188

^{a)} Katalysator: Dowex50Wx2 (37 - 74 µm).

Bei den Experimenten in Tabelle 4-10 wurde der Eduktstrom für jede Zapfstelle am Reaktor konsequent erhöht, um das Verhältnis von Massenstrom zu Katalysatormasse, der sogenannten gewichtsbasierenden Raumgeschwindigkeit (WHSV), bei allen Positionen konstant zu halten. Handelt es sich bei der Reaktion nicht um eine filmdiffusionsgehemmte Reaktion, wird für alle Zapfstellen dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Beim Vorhandensein von geschwindigkeitslimitierenden Filmdiffusionsvorgängen findet bei erhöhter Flussgeschwindigkeit eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit statt, vorausgesetzt die WHSV wird konstant gehalten. Das Gleichgewicht der Reaktion darf während der Experimente nicht erreicht werden, da sonst keine Aussage über die Filmdiffusion getroffen werden kann. Die WHSV wurde dementsprechend hoch angesetzt (Tabelle 4-10), sodass das Gleichgewicht nicht erreicht wurde. Die grafische Darstellung der

Konzentrationen an OME_1-3 in Abhängigkeit von den Zapfstellenpositionen ist für 40 und 60 °C in den Abbildungen 4-17 bzw. 4-18 gezeigt.

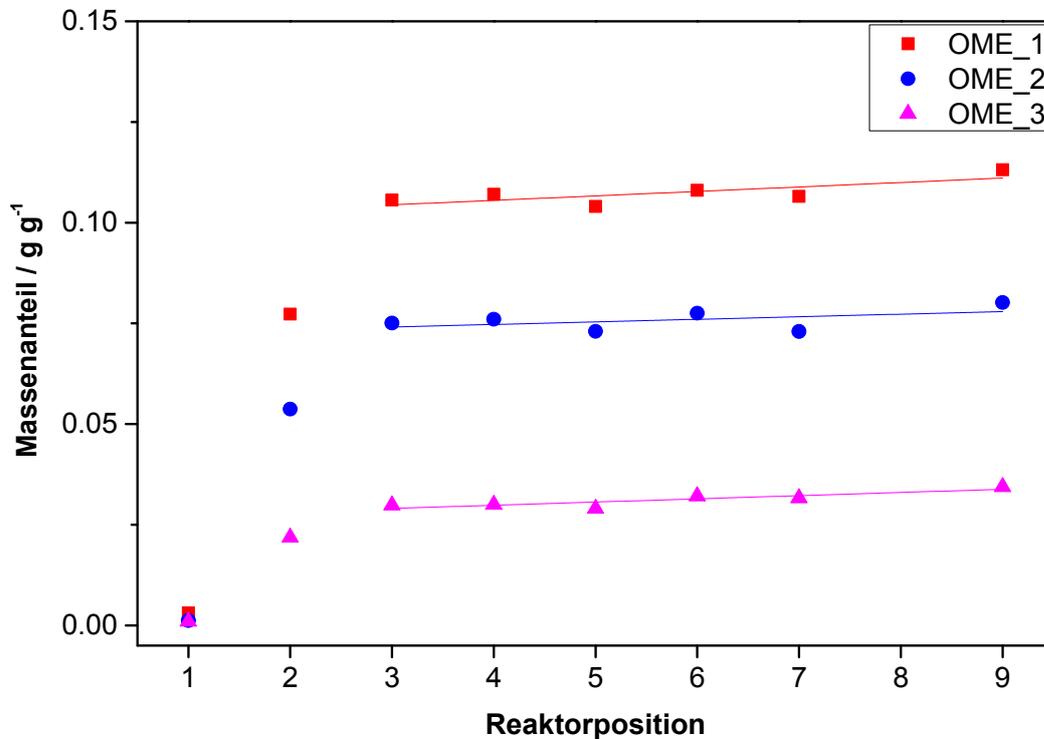


Abbildung 4-17: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei 40 °C auf die Massenanteile von OME_1-3 bei konstanter WHSV. Punkte repräsentieren die Experimente F.-diff.-1 bis 7, Linien die Trendfunktionen der Reaktorpositionen 3 bis 9.

In Abbildung 4-17 ist ab der dritten Zapfstelle nahezu keine Ausbeutezunahme an OME erkennbar. Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt demnach ab einem Feedstrom ≥ 0.332 g/min, unter der Bedingung konstanter WHSV und bei einer Reaktortemperatur von 40 °C, unverändert. An Position 1 ist kein Katalysator vorhanden (vgl. Abbildung 3-5). Die dortigen Konzentrationen entsprechen denen der Ausgangsmischung. Das Multiportventil zur Selektion der Zapfstellen besitzt lediglich 8 Positionen (siehe Kapitel 3.3.1). Aufgrund der benötigten höheren Auflösung am Reaktoreingang, wird auf die Position 8 am Rohrreaktor verzichtet und stattdessen die Position 9 als Endzapfstelle definiert. Bei einem Massenstrom von 0.166 g/min (Position 2) zeigt sich eine reduzierte effektive Reaktionsgeschwindigkeit, was auf den Einfluss einer Filmdiffusion zurückzuführen ist.

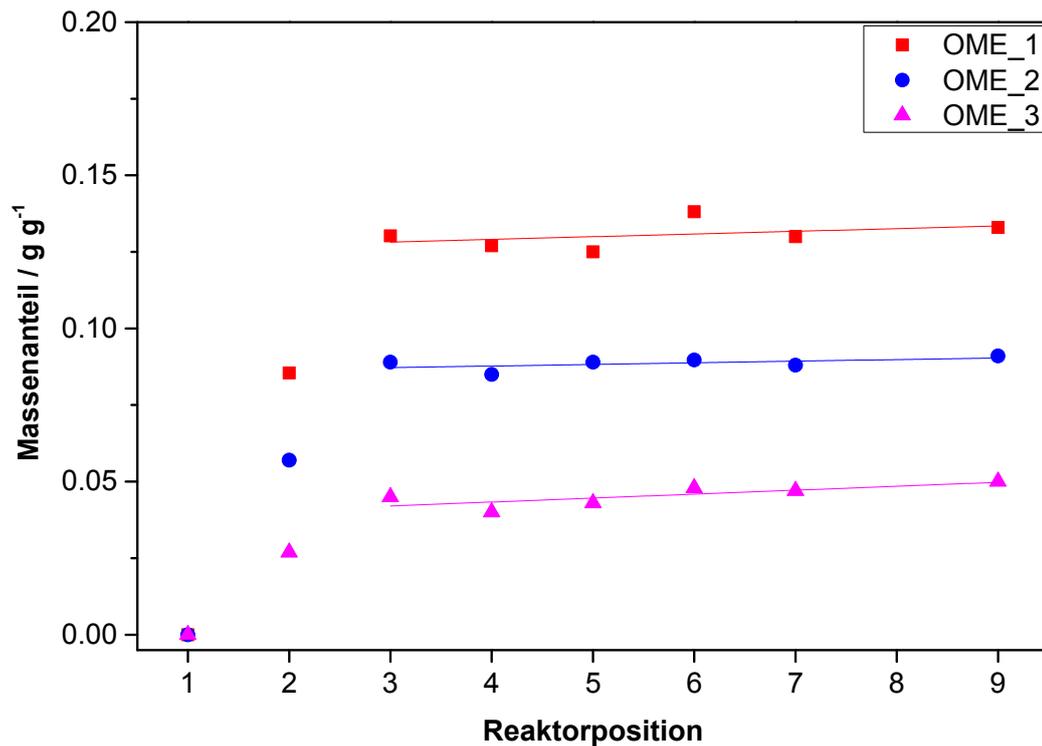


Abbildung 4-18: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei 60 °C auf die Massenanteile von OME_1-3 bei konstanter WHSV. Punkte repräsentieren die Experimente F.-diff.-8 bis 14, Linien die Trendfunktionen der Reaktorpositionen 3 bis 9.

Auch für eine Reaktionstemperatur von 60 °C zeigt sich eine kontante Reaktionsgeschwindigkeit, ab einer Flussrate von mindestens 0.332 g/min unter der Annahme konstanter WHSV. Die Notwendigkeit einer Betrachtung der Filmdiffusion muss auch hierbei, ab 0.332 g/min, nicht mehr berücksichtigt werden. Die Filmdiffusion besitzt nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur [162]. Somit würde bei einer Limitierung der Diffusionsvorgänge kaum eine Änderung in der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen. Ein Vergleich der beiden untersuchten Temperaturen (40 und 60 °C) zeigt jedoch die typische Reaktivitätssteigerung, bei Strömungsgeschwindigkeiten ≥ 0.332 g/min, und liefert insofern ein weiteres Indiz dafür, dass es sich um einen mikrokinetisch kontrollierten Bereich handelt. Für die Bestimmung der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit wurde daher in der kontinuierlichen Versuchsanlage ein Massenfluss von mindestens 0.332 g/min verwendet. Die Filmdiffusionsvorgänge waren somit für den Temperaturbereich von 40 - 60 °C vernachlässigbar.

4.4.2 Porendiffusionsvorgänge

Im Autoklaven wurden bei verschiedenen Temperaturen 40, 60 und 80 °C verschiedene Partikelgrößen ($d_p = 56, 112$ und $223 \mu\text{m}$) des Dowex50Wx2 Katalysators untersucht (Tabelle 4-11), um den Einfluss der Porendiffusion zu ermitteln. Für diese Experimente wurde eine Ausgangsmischung bestehend aus 40 g MeOH, 60 g *p*-FA sowie 1 g Katalysator eingesetzt. Die kommerziell erwerblichen Dowex-Katalysatoren werden unter anderem in den Partikelgrößen 50 - 100 mesh, 100 - 200 mesh und 200 - 400 mesh klassiert. In Tabelle 4-11 sind zusätzlich das arithmetische Mittel sowie die umgerechneten Werte in μm gelistet.

Tabelle 4-11: Autoklavenversuche zur Ermittlung von Porendiffusionsphänomenen des Katalysators Dowex50Wx2.

Experiment	T (°C)	Partikelgröße (μm)	Partikelgröße (mesh)	Mittelwert (μm)
P.-diff.-1	40	150 – 300	50 – 100	223
P.-diff.-2	40	74 – 149	100 – 200	112
P.-diff.-3	40	37 – 74	200 – 400	56
P.-diff.-4	60	150 – 300	50 – 100	223
P.-diff.-5	60	74 – 149	100 – 200	112
P.-diff.-6	60	37 – 74	200 – 400	56
P.-diff.-7	80	150 – 300	50 – 100	223
P.-diff.-8	80	74 – 149	100 – 200	112
P.-diff.-9	80	37 – 74	200 – 400	56

Die Abbildung 4-19 zeigt den Konzentrationsverlauf von OME₂ in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Partikelgrößen bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C. Die entsprechenden Verläufe bei 60 und 40 °C werden durch die Abbildungen 4-20 und 4-21 repräsentiert. Für diese Untersuchungen wurde stellvertretend die Bildung von OME₂ herangezogen.

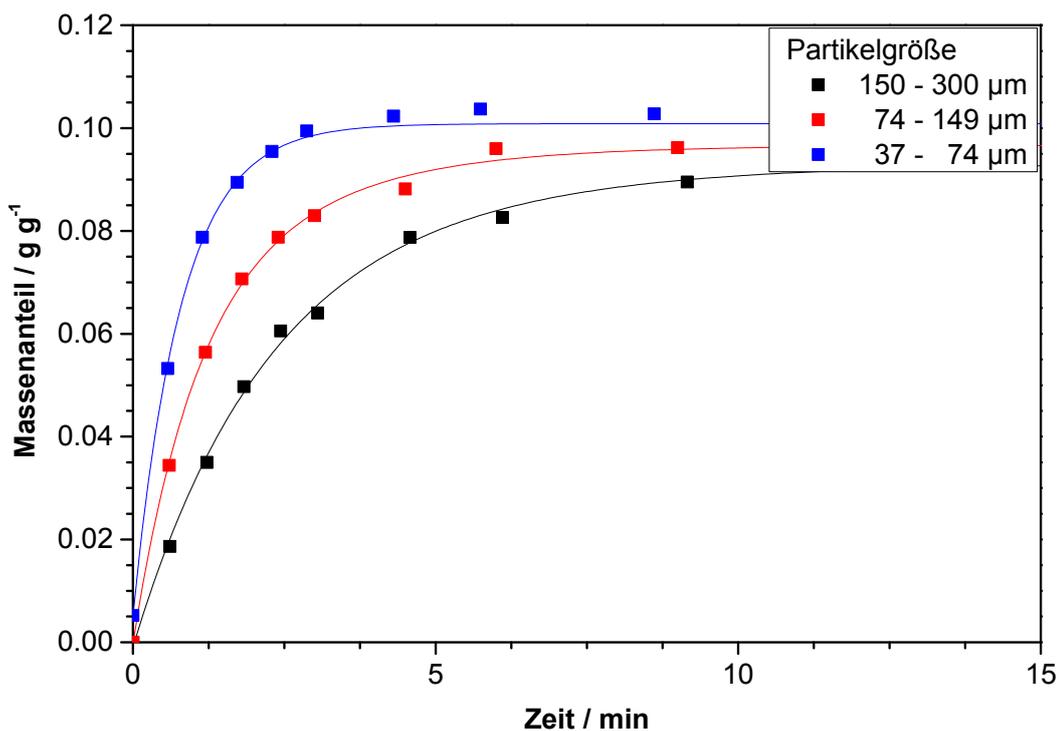


Abbildung 4-19: Einfluss der Katalysatorpartikelgröße auf die OME₂ Bildungsgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 60 g *p*-FA, 40 g MeOH, Kat. = 1 g Dowex50Wx2, *T* = 80 °C.

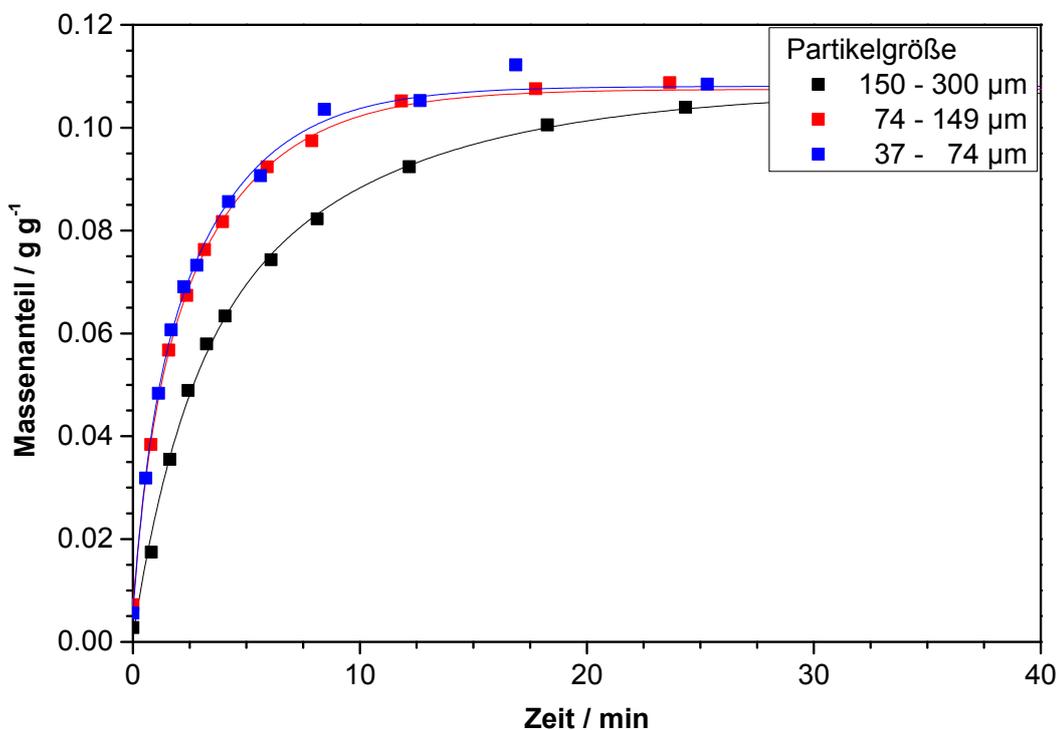


Abbildung 4-20: Einfluss der Katalysatorpartikelgröße auf die OME₂ Bildungsgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 60 g *p*-FA, 40 g MeOH, Kat. = 1 g Dowex50Wx2, *T* = 60 °C.

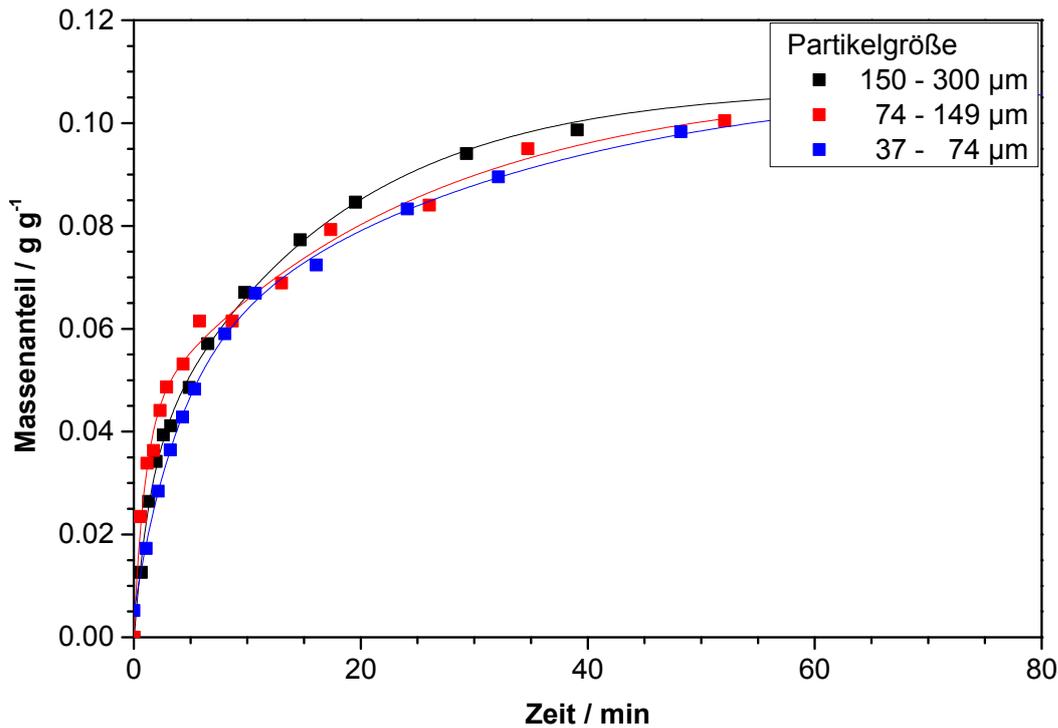


Abbildung 4-21: Einfluss der Katalysatorpartikelgröße auf die OME₂ Bildungsgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 60 g *p*-FA, 40 g MeOH, Kat. = 1 g Dowex50Wx2, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Abbildung 4-19 zeigt, dass bei einer Reaktionstemperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Porendiffusion gegenüber der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit für Katalysatorpartikelgrößen $> 37\text{ }\mu\text{m}$ überwiegt. In Kapitel 4.6 wird die Arrhenius-Gleichung für die Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Temperatur im Bereich von $40 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ für $d_p = 37 - 74\text{ }\mu\text{m}$ dargestellt. Unter der Annahme einer konstanten Aktivierungsenergie im Bereich des kinetisch kontrollierten Gebiets der chemischen Reaktion, kann aufgrund der Übereinstimmung der linearen Extrapolation der Aktivierungsenergie mit den experimentellen Daten (Abbildung 4-28 bis 4-30 sowie Abbildung 4-33 und 4-34) bis zu einer Temperatur von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ davon ausgegangen werden, dass die Porendiffusion für Partikel $d_p < 74\text{ }\mu\text{m}$ vernachlässigbar ist. Da sich die Aktivierungsenergie der Porendiffusion von der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit unterscheidet, müsste im Falle von Porendiffusionsvorgängen ein nichtlinearer Verlauf existieren [162].

Der Katalysatorwirkungsgrad (η), der das Verhältnis von effektiver zur intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt [163], liegt für den Katalysator Dowex50Wx2 mit der Partikelgröße $d_p = 74 - 149\text{ }\mu\text{m}$ und einer Reaktionstemperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 67% und bei $d_p = 150 - 300\text{ }\mu\text{m}$ bei 41%. Bei einer Temperatur von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abbildung 4-20) ist ein Einfluss ab $d_p < 149\text{ }\mu\text{m}$ nicht mehr erkennbar. Für den Katalysator mit einem $d_p = 150 - 300\text{ }\mu\text{m}$ ergibt

sich ein Katalysatorwirkungsgrad von 76%. Bei Temperaturen unter 40 °C kann der Einfluss der Porendiffusion, für Partikel bis 300 µm, ausgeschlossen werden (Abbildung 4-21).

Die Aktivität des Dowex-Katalysators kann demnach durch eine Reduzierung der Partikelgröße bei Temperaturen von über 80 °C bis $d_p = 37 \mu\text{m}$ erhöht werden.

4.4.3 Einfluss der Katalysatormasse

Um sicherzustellen, dass bei der Normierung der Reaktionszeit auf die Katalysatormasse (Gl. 3-1) die absolute Katalysatormasse keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, wurden Versuche bei unterschiedlichen Katalysatoreinwaagen durchgeführt. Die Abbildung 4-22 zeigt den Konzentrationsverlauf von OME_2 bei unterschiedlichen Katalysatoreinwaagen. Als Katalysator fand der vielversprechende Dowex50Wx2 Verwendung, der in dieser Arbeit die höchste Aktivität aller getesteten Katalysatoren aufweist (vgl. Tabelle 4-4). Die Zeitachse wird dabei jeweils auf die Edukt- und Katalysatoreinwaage normiert, sodass jeweils eine Katalysatorkonzentration von 0.1 w% vorliegt (Gl. 3-1). Wird bei der Probenentnahme kein Katalysator ausgetragen, wird die entnommene Menge (m_{Probe}) ebenfalls berücksichtigt, da in diesem Fall die Katalysatorkonzentration ansteigt.

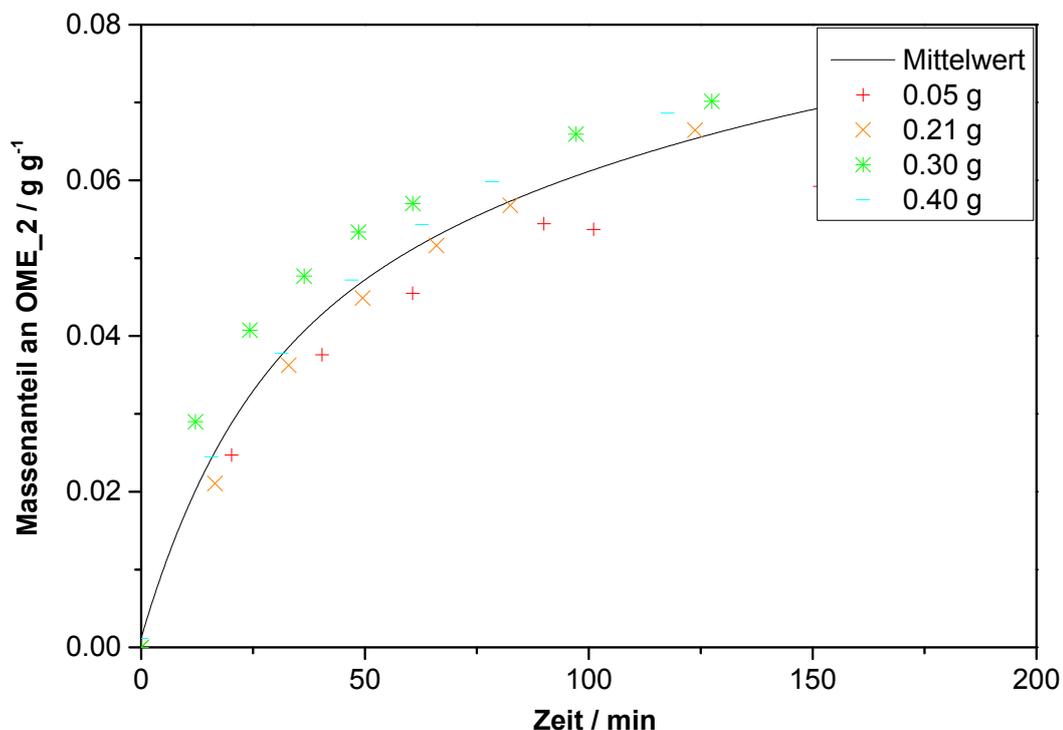


Abbildung 4-22: Konzentrationsverlauf von OME_2 für verschiedene Katalysatormassen. Zeitachse ist über Gl. 3-1 auf eine Katalysatormasse 0.1 w% normiert. Reaktionsbedingungen: $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, Kat.: Dowex50Wx2 (mesh: 200-400), Edukt: 60 g *p*-FA, 40 g MeOH.

Die in Abbildung 4-22 gezeigten Verläufe geben keinen Beweis für eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatormasse. Der Verlauf mit einer Katalysatormasse von 0.40 g liegt zwischen dem mit 0.21 und 0.30 g, was nicht auf einen Trend, sondern auf eine statistische Verteilung hindeutet. Die Unterschiede ergeben sich aus den Messungenauigkeiten der Einwaage, Probenentnahmezeit und GC-Analytik. Somit kann die Normierung der Zeitachse für die Versuche mit Katalysatormassen zwischen 0.05 - 0.4 g bei einer Eduktmenge von 100 g ohne weitere Korrektur mit einem relativen Fehler von maximal 15% angewendet werden.

Weitere Versuchsreihen mit den Zeolithkatalysatoren H-BEA 25 und H-MFI 90 sowie dem Amberlyst 36 zeigen ähnliche Abweichungen. Die Messunsicherheit lässt sich somit auf die Einwaage, Zeit für die Probenentnahme und Analytik zurückführen und ist unabhängig vom verwendeten Katalysatorsystem.

4.5 Einfluss von Wasser auf die OME-Bildung

4.5.1 Verhalten im Gleichgewicht

Hauptnebenprodukte bei der Synthese von OME aus *p*-FA und MeOH sind Halbacetale und Glykole. Ein höherer Anteil von Wasser in der Reaktionslösung bewirkt eine Steigerung der Ausbeute dieser Nebenprodukte (vgl. Kapitel 4.3). Die Ergebnisse der Versuchsreihe aus Tabelle 4-12 sind in Abbildung 4-23 dargestellt. Der Verdünnungseffekt von Wasser bzw. eines inerten Lösungsmittels ist ebenfalls in Abbildung 4-23 gezeigt.

Tabelle 4-12: Initiale Zusammensetzungen und Reaktionstemperaturen der Experimente zur Ermittlung des Wassereinflusses auf die OME-Ausbeute.

Experiment	T (°C)	MeOH (w%)	p -FA ^{a)} (w%)	H ₂ O ^{b)} (w%)	FA/MeOH (mol/mol)
Wa.-1	60	40.7	59.3	0.0	1.5
Wa.-2	60	38.6	56.2	5.2	1.5
Wa.-3	60	36.7	53.4	9.9	1.5
Wa.-4	60	32.5	47.3	20.2	1.5

a) p -FA beinhaltet 5 w% Wasser,

b) zugefügtes Wasser beinhaltet nicht das in p -FA gebundene Wasser.

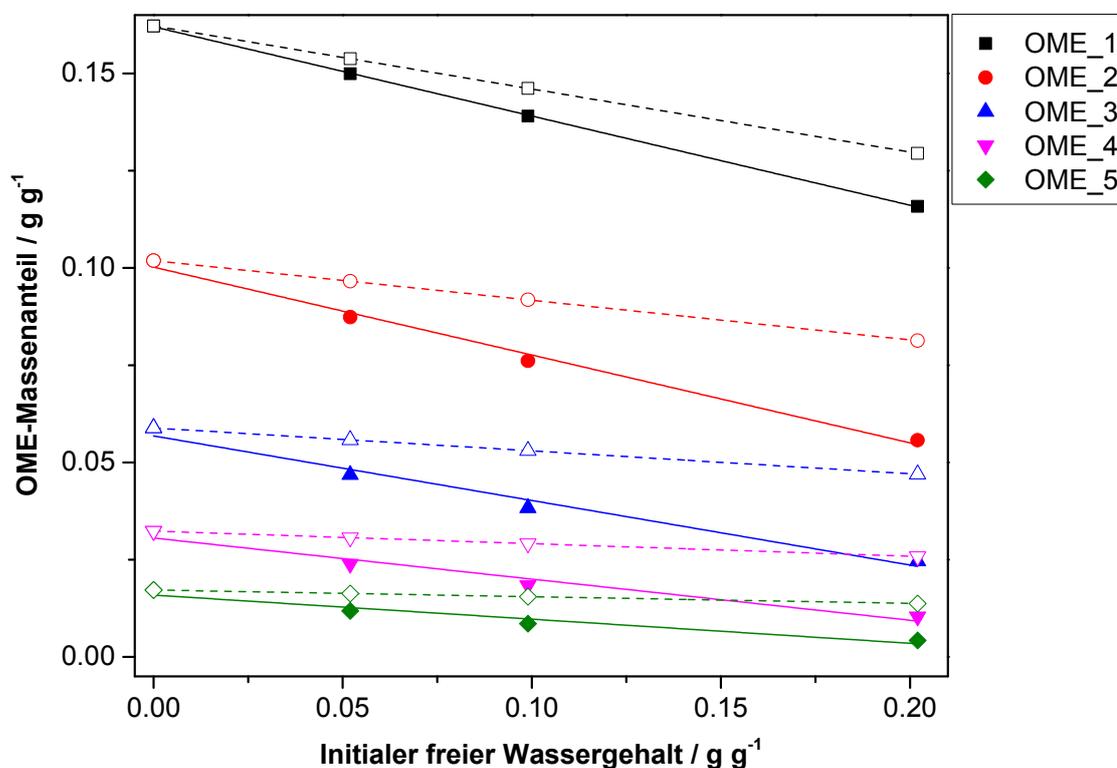


Abbildung 4-23: Einfluss von Wasser auf die Produktzusammensetzung im Gleichgewicht. Parallele Auftragung der tatsächlichen OME-Ausbeute (ausgefüllte Punkte und durchgezogene Linien) sowie der berechneten Zusammensetzung unter inertem Verhalten von Wasser (hohle Punkte und gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-12.

Über die parallele Auftragung des Verdünnungseffektes und der tatsächlichen beobachtbaren Ausbeutenreduktion an OME in Abbildung 4-23, ist erkennbar, dass Wasser als Reaktant fungiert und nicht die Massenanteile der OME aufgrund einer Verdünnung reduziert. Es besteht somit ein linearer Zusammenhang zwischen der Wasserkonzentration und der OME-

Ausbeute. Ein erhöhter Wasseranteil in der Reaktionslösung hat eine Absenkung der OME-Ausbeute im Gleichgewicht zur Folge (vgl. Kapitel 4.3). Ursache hierfür sind die parallel ablaufenden Reaktionen 2-9, 2-12, 2-14 und 2-17, die zur Bildung von Halbacetalen und Glykolen bei gleichzeitigem Abbau an OME führen. Reaktion 2-12 ist unmittelbar am Abbau von OME beteiligt, wohingegen die anderen Reaktionen indirekt die Ausbeute an OME reduzieren.

4.5.2 Einfluss von Wasser auf die Reaktionskinetik

Die Hauptreaktion 2-16 der wasserfreien Route sowie die in wässrigem Milieu ablaufende Reaktion 2-12 finden bei der Reaktion von *p*-FA mit MeOH zeitgleich statt. Zur Isolierung der Kinetik der Reaktion von OME mit FA (Reaktion 2-16) wurden daher Versuchsabläufe mit reinem OME durchgeführt. Die Tabelle 4-13 zeigt die Versuchsübersicht mit den untersuchten Prozessparametern. In Tabelle 4-13 sind weiterhin die Versuche mit Wasser und OME aufgelistet. Hierbei wurde das Hauptaugenmerk auf die OME-Spaltung durch Wasser gelegt und nicht auf den typischen OME-Aufbau aus MeOH und FA.

Tabelle 4-13: Initiale Zusammensetzungen und Prozessparameter der wasserfreien Experimente zur Synthese von OME.

Experiment	Reaktor	Katalysator	<i>T</i> (°C)	OME_2 (w%)	OME_3 (w%)	Tri (w%)	H ₂ O (w%)
Wa.-5	Autoklav	Dowex50Wx2 ^{a)}	30	92	3	5	0
Wa.-6	Autoklav	H-MFI 90	40	92	3	5	0
Wa.-7	Konti. Anlage	Dowex50Wx2 ^{a)}	30	92	3	5	0
Wa.-8	Autoklav	Dowex50Wx2 ^{a)}	40	91	3	5	1
Wa.-9	Autoklav	Dowex50Wx2 ^{a)}	40	89	3	5	3
Wa.-10	Autoklav	Dowex50Wx2 ^{a)}	40	87	3	5	5
Wa.-11	Autoklav	H-MFI 90 (silyliert)	40	92	3	5	0
Wa.-12	Autoklav	H-MFI 90	40	83	3	4	10
Wa.-13	Autoklav	H-MFI 90 (silyliert)	40	83	3	4	10

^{a)} Partikelgröße = 37 - 74 µm.

Die Abbildung 4-24 zeigt den Verlauf der OME-Konzentration aus Experiment Wa.-5 im wasserfreien System. Hierbei wurde OME_2 vorgelegt und die Transacetalisierung untersucht. OME_2 beinhaltet noch geringe Spuren an OME_3 und Trioxan, da eine destillative Auftrennung für die benötigten größeren Mengen, aufgrund ähnlicher Siedepunkte, aufwändig war.

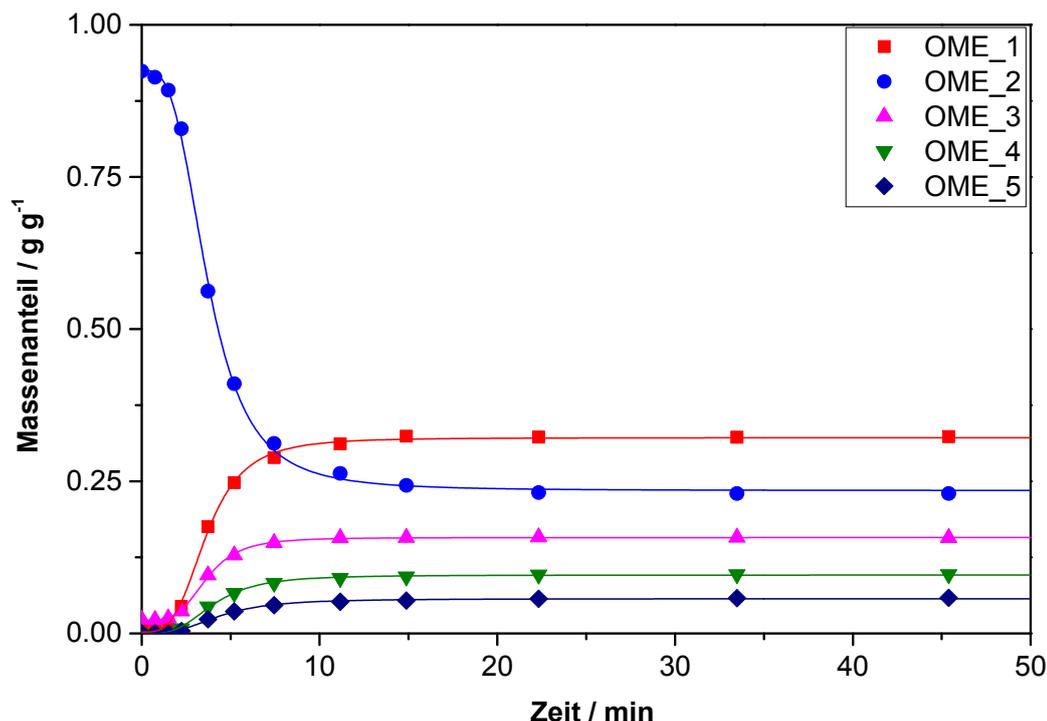


Abbildung 4-24: Massenanteile der OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-5 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w% Dowex50Wx2.

Der Reaktionsverlauf in Abbildung 4-24 zeigt einen Geschwindigkeitszuwachs im Vergleich zur wässrigen Route. Es resultierte eine schnellere Einstellung des Gleichgewichts sowie eine erhöhte OME-Ausbeute, die sich durch die ausbleibende Halbacetal- und Glykolbildung erklären lässt. Auffällig ist der Startbereich, bei dem eine Initiierungsphase erkennbar ist, die zu einer reduzierten Anfangsreaktionsgeschwindigkeit führt. Die Initiierung kann durch das Quellverhalten des Dowex-Ionenaustauschers zustande kommen. Durch die Verwendung eines Zeolithen als Katalysator (Experiment Wa.-6) sowie über den Einsatz der kontinuierlich operierenden Anlage (Experiment Wa.-7) kann die Reaktionsgeschwindigkeit isoliert vom Quellverhalten betrachtet werden. Die Abbildung 4-25 zeigt das Experiment Wa.-6 mit der gleichen Eduktzusammensetzung wie in Versuch Wa.-5 aber mit dem nicht quellenden H-MFI 90 als Katalysator.

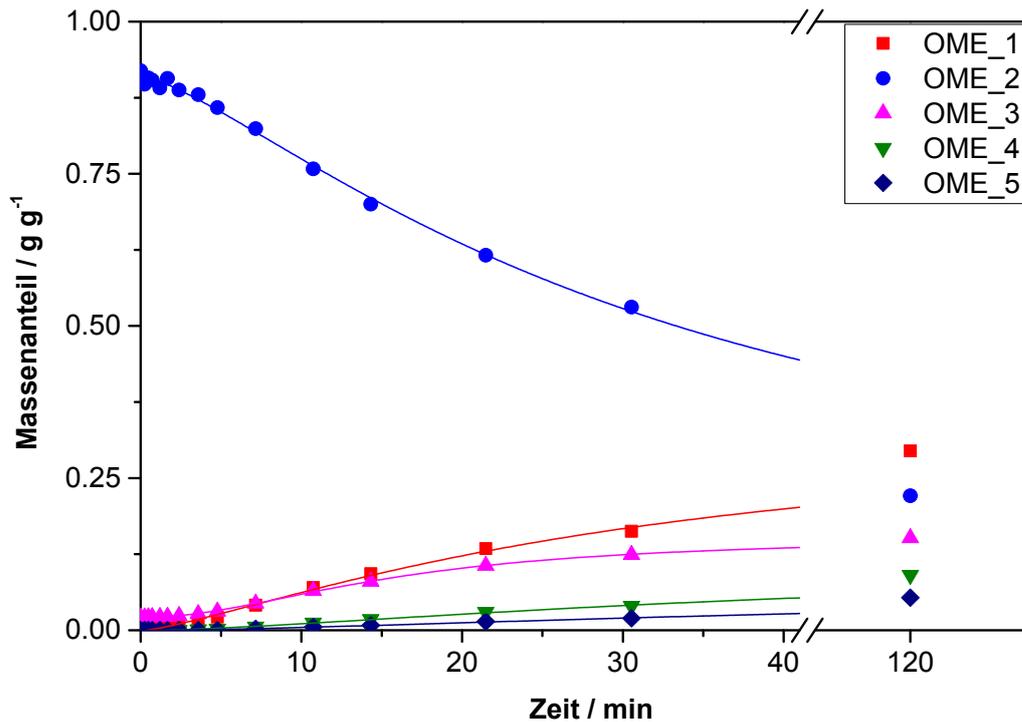


Abbildung 4-25: Massenanteile der OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-6 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w% H-MFI 90.

Die Darstellung des Konzentrationsprofils in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für den Zeolithen H-MFI 90 (Abbildung 4-25) zeigt, dass die Initiierungsphase zwar nicht im gleichen Ausmaß wie beim Ionenaustauscher Dowex50Wx2 auftritt (vgl. Abbildung 4-24), aber dennoch präsent ist. Der typische exponentielle Verlauf der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit ist nicht zu erkennen, sondern eher ein linearer Verlauf bis etwa 300 min. Der Katalysator H-MFI 90 zeigt eine geringere Aktivität als der verwendete Dowex50Wx2 (vgl. Tabelle 4-4, Abbildung 4-24), was zu unterschiedlichen Kurvenverläufen führt. Die wasserfreie Synthese von OME unterliegt somit weiteren Einflüssen und ist nicht nur durch das Quellverhalten des Katalysators von einem typischen, durch einen exponentiellen bzw. hyperbolischen Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit beschreibbaren, Reaktionsverlauf abhängig.

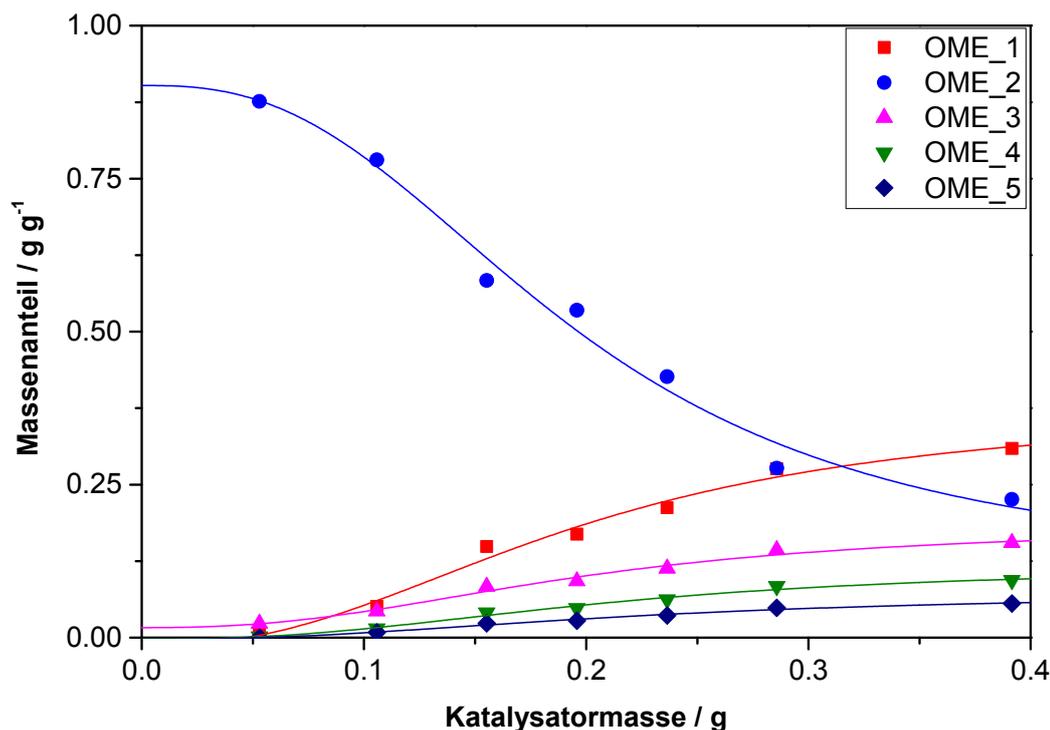


Abbildung 4-26: Massenanteile der OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: kontinuierlich operierende Anlage, siehe Experiment Wa.-7 (Tabelle 4-13), $\dot{V} = 3 \text{ ml/min}$.

Die in Abbildung 4-26 grafisch dargestellten Massenanteile des Versuchs Wa.-7 (Tabelle 4-13) bestätigten die Initiierungsphase im wasserfreien System. Hierbei wurde der Ionenaustauscher Dowex50Wx2 in der kontinuierlich betriebenen Anlage im stationären Zustand durchströmt, um das dynamische Quellverhalten auszuschließen. Der direkte Vergleich mit Experiment Wa.-5 zeigt, dass ein Initiierungsverhalten ebenfalls auftritt und aufgrund der schnell ablaufenden Reaktion die effektive Reaktionsgeschwindigkeit reduziert. Die Initiierungsphase ist im Falle des H-MFI 90 und des stationär betriebenen Dowex50Wx2 gering und nur im absolut wasserfreien System erkennbar. Alle Produkte und Katalysatoren wurden vor Verwendung über CaH_2 bzw. im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Bereits geringe Spuren an Wasser reduzieren die Reaktionsgeschwindigkeit soweit, dass die Initiierungsphase nicht mehr erkennbar ist. Die meisten der in der Literatur beschriebenen wasserfreien Synthesen wurden ohne explizite Produkttrocknung durchgeführt und zeigen demnach nicht dieses Verhalten [100, 164, 165]. In [107] wird der Einfluss von geringen Mengen an Wasser detailliert beschrieben. Die Einsatzstoffe wurden sorgfältig getrocknet und demnach ebenfalls eine Initiierungsphase beobachtet.

Die weiteren Experimente aus Tabelle 4-13 sind im Anhang (Kapitel 8.6) hinterlegt. Eine sukzessive Erhöhung des Wassergehalts reduzierte die Reaktionsgeschwindigkeit und senkte parallel die Ausbeute an OME aufgrund der Bildung von Halbacetalen und Glykolen. Der Übergang vom wasserfreien zum wässrigen System unterliegt keiner einfachen Beziehung. Das katalytische System ändert sich sprunghaft von einem nicht dissoziierten, adsorptionsbasierten Ansatz im Falle vom wasserfreien System [106] bis zu einem dissoziierten Katalysatorsystem im Falle des wässrigen Systems. Die reduzierte Anfangsgeschwindigkeit tritt bei allen vermessenen Temperaturen (30, 40, 50 und 60 °C) auf. Die Behandlung des Zeolithen H-MFI 90 mit TMCS (vgl. Kapitel 3.1.3) bewirkt keine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Experiment mit 10 w% Wasser (Wa.-13). Die Oberflächenbehandlung der Katalysatoren konnte die Inhibierung durch Wasser nicht unterbinden. Die zugehörigen Konzentrationsprofile sind ebenfalls in Kapitel 8.6 hinterlegt.

Der Einsatz wasserfreier Edukte wie Trioxan und OME_n, beeinflussen das kinetische Reaktionssystem erheblich. Die Nebenreaktionen zur Bildung der Halbacetale und Glykole bleiben hierbei komplett aus, was zu einer Selektivitätssteigerung der OME führt. Die kinetischen Parameter für das wässrige System, bestehend aus MeOH und *p*-FA, sind in Kapitel 4.6 beschrieben.

4.5.3 Produktnachbehandlung

Der Ansatz einer Produktnachbehandlung durch Veretherungs- oder Methylierungsreagenzien, wie beispielsweise MeOH bzw. Dimethylcarbonat, kann zur Vermeidung der Halbacetale und Glykole in wässrigen Systemen führen. Es wurden daher Versuche durchgeführt, bei denen MeOH nach dem Erreichen des Gleichgewichts zugeführt wurde. Auch bei kurzen Reaktionszeiten des MeOH ließen sich keine selektiven Veretherungen der Halbacetale oder Glykole bewerkstelligen. Die Produktzusammensetzung folgte der bekannten Gleichgewichtseinstellung wie in Kapitel 4.3 beschrieben. Ein weiterer Ansatz war die Halbacetal- bzw. Glykolendverkapung mit dem Silylierungsmittel *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (MSTFA). Die Hydroxygruppen lassen sich selektiv mit MSTFA substituieren, jedoch resultieren dabei OME mit heterogenen Endgruppen. Für die analytische Auswertung bzw. Quantifizierung der Halbacetale und Glykole ist diese Art von Schutzgruppen vorteilhaft. Die instabilen Halbacetale und Glykole lassen sich nach einer Behandlung mit MSTFA quantitativ über die verwendete GC-Analytik bestimmen. Die physikalischen Eigenschaften der endverkappten Halbacetale bzw. Glykole entsprechen

jedoch nicht denen der OME, sodass diese Methode lediglich für analytische Zwecke Verwendung fand. Die dauerhafte Anwendung von MSTFA als Nachbehandlungsreagenz wurde, aufgrund des erhöhten Wassergehalts in der Produktmischung, nicht für alle Experimente vorgesehen.

4.6 Untersuchung zur Reaktionskinetik

4.6.1 Modellierung

Die kinetischen Daten zur Synthese der Halbacetale und Glykole, ohne Anwesenheit eines sauren Katalysators, sind bereits ermittelt worden [49, 111, 166, 167]. Es wird unter anderem eine pH-abhängige Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben. Zur Beschreibung der OME-Kinetik ausgehend von MeOH und *p*-FA werden die kinetischen Daten zur Bildung der Halbacetale und Glykole aus der Literatur bezogen [49, 166, 167]. In der Literatur wird beschrieben, dass die parallele Reaktion von OME keinen Einfluss auf die Halbacetal- und Glykolkinetik ausübt. Zudem sind die unkatalysierten Halbacetal- und Glykolreaktionen im Vergleich zur OME-Bildung um mehrere Größenordnungen schneller und können stets als im Gleichgewicht vorliegend betrachtet werden [111, 113]. In dieser Arbeit wurden die in Tabelle 4-14 zusammengefassten kinetischen Parameter zu den Reaktionen 2-9, 2-10, 2-17 und 2-18 in die Simulation zur Beschreibung der OME-Kinetik implementiert und nicht wie in [113] als instantanes Gleichgewicht angenommen. Der pH-Wert der Reaktionslösung wird mit 1.8 als konstant angenommen und wurde durch Messung mit einer pH-Elektrode (Typ: 6.0259.100, Fa. Metrohm) bestimmt. Die Dichte der Reaktionsmischung bleibt während der Umsetzung näherungsweise konstant bei 1 g/cm³. Als Katalysator wurde der in Vorversuchen (siehe Kapitel 4.2) ermittelte aktivste Ionenaustauscher Dowex50Wx2 (mesh 200 - 400) verwendet.

Tabelle 4-14: Geschwindigkeitskonstanten der Halbacetal- und Glykolsynthese ausgehend von FA und MeOH.

Parameter ^{a)}	Kettenlänge	A	B	C ₁	C ₂	C ₃	Referenz
k_1	-	8.962	1913	870	6.3×10^{-8}	0	[166]
k_{-2}	-	10.90	4939	0	0	0	[167]
k_9	$n > 0$	23.12	8551	247.3	-0.838	3102	[49]
k_{10}	$n > 0$	21.79	10190	1413	-5.574	2228	[49]

$$^a) k_1/s^{-1}, k_2/s^{-1} = (1 + C_1 10^{-pH} + C_2 10^{+pH}) \exp(A - B/(T/K)),$$

$$k_9/s^{-1}, k_{10}/s^{-1} = (1 + C_1 10^{-pH} + \exp(C_2 - C_3/(T/K)) 10^{+pH}) \exp(A - B/(T/K)).$$

Alle unkatalysierten Reaktionen (Reaktionen 2-9, 2-10, 2-17 und 2-18) werden über die zugehörigen Geschwindigkeitsgleichungen 4-2 bis 4-5 beschrieben. Hierbei sind $k_j(T)$ die Geschwindigkeitskonstante und $K_j(T)$ die Gleichgewichtskonstante der Reaktion j . Da alle Reaktionen bis auf die Bildung von Methylformiat Gleichgewichtsreaktionen sind, können die Rückreaktionen über die Gleichgewichtskonstante beschrieben werden.

$$r_1 = k_1(T) \cdot c_{H_2O} \cdot c_{FA} - \frac{k_1(T)}{K_1(T)} \cdot c_{Gly_{-1}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

$$r_2 = k_2(T) \cdot c_{MeOH} \cdot c_{FA} - \frac{k_2(T)}{K_2(T)} \cdot c_{HF_{-1}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

$$r_{9_n} = k_{9_n}(T) \cdot c_{Gly_n} \cdot c_{Gly_{-1}} - \frac{k_{9_n}(T)}{K_{9_n}(T)} \cdot c_{Gly_{n+1}} \cdot c_{H_2O} \quad \text{Gl. 4-4}$$

$$r_{10_n} = k_{10_n}(T) \cdot c_{HF_n} \cdot c_{HF_{-1}} - \frac{k_{10_n}(T)}{K_{10_n}(T)} \cdot c_{HF_{n+1}} \cdot c_{MeOH} \quad \text{Gl. 4-5}$$

Bei den katalysierten Reaktionen 2-11, 2-12, 2-16 und 2-19 erweitern sich die Reaktionsterme um zwei weitere Koeffizienten zur Berücksichtigung der Katalysatorkonzentration (c_{Kat} , in g_{Kat}/l) und der Katalysatorinhibierung (β_{Inh} , Gl. 4-10). Beide Variablen werden mit dem zugehörigen Reaktionsterm multipliziert und stellen den Ausdruck der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit dar (Gleichungen 4-6, 4-7, 4-8 und 4-9).

$$r_3 = c_{\text{Kat.}} \cdot \beta_{\text{Inh.}} \cdot \left[k_3(T) \cdot c_{\text{FA}}^3 - \frac{k_3(T)}{K_3(T)} \cdot c_{\text{Tri}} \right] \quad \text{Gl. 4-6}$$

$$r_{4_n} = c_{\text{Kat.}} \cdot \beta_{\text{Inh.}} \cdot \left[k_{4_n}(T) \cdot c_{\text{HF}_n} \cdot c_{\text{MeOH}} - \frac{k_{4_n}(T)}{K_{4_n}(T)} \cdot c_{\text{OME}_n} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \right] \quad \text{Gl. 4-7}$$

$$r_{8_n} = c_{\text{Kat.}} \cdot \beta_{\text{Inh.}} \cdot \left[k_{8_n}(T) \cdot c_{\text{OME}_n} \cdot c_{\text{FA}} - \frac{k_{8_n}(T)}{K_{8_n}(T)} \cdot c_{\text{OME}_{n+1}} \right] \quad \text{Gl. 4-8}$$

$$r_{11} = c_{\text{Kat.}} \cdot \beta_{\text{Inh.}} \cdot \left[k_{11}(T) \cdot c_{\text{FA}}^2 \right] \quad \text{Gl. 4-9}$$

Der verwendete Katalysator (Dowex50Wx2) zeigt eine Aktivitätsabhängigkeit in Bezug auf das Reaktionsmilieu. Wasser, MeOH und in geringem Maße auch OME bewirken eine reversible Deaktivierung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration. Dieser Effekt kann auf ein dynamisches Quellverhalten, durch die verschiedenen polaren Komponenten, zurückgeführt werden [168, 169]. Somit stehen vermutlich nicht zu jeder Zeit alle aktiven Zentren des sauren Ionenaustauschers zur Verfügung. Zudem kann sich die mikrosphärische Diffusion aufgrund der Solvationsumgebung auf die Geschwindigkeit auswirken [170]. Die Geschwindigkeit ist in diesem Falle nicht nur von makrokinetischen Einflüssen wie Film- und Porendiffusion abhängig, sondern auch vom Massentransfer innerhalb des gequollenen Ionenaustauschers (Abbildung 4-27). Je nach Reaktionsmilieu ergeben sich unterschiedliche Diffusionseinflüsse. Zur Beschreibung dieser Inhibierung wird die Gl. 4-10 eingeführt. Diese setzt sich aus den angepassten temperaturunabhängigen Hemmfaktoren (h_i) sowie den Konzentrationen (c_i) von Wasser, MeOH und OME zusammen. Wasser, als polarste Komponente im untersuchten System, stellt mit einem Hemmfaktor von $h_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ den größten Einfluss dar, gefolgt von MeOH ($h_{\text{MeOH}} = 0.9$) und OME ($h_{\text{OME}} = 0.2$). Halbacetale und Glykole stehen im direkten Verhältnis zu MeOH bzw. Wasser und benötigen deshalb keinen gesonderten Einflusskoeffizienten.

$$\beta_{\text{Inh.}} = \frac{1}{(1 + h_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + h_{\text{MeOH}} \cdot c_{\text{MeOH}} + h_{\text{OME}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} c_{\text{OME}_n})^2} \quad \text{Gl. 4-10}$$

Die Temperaturunabhängigkeit von h_i wurde über die Experimente Kin.-6, -8, -19 und -20 (Tabelle 4-15) nachgewiesen, bei denen ein erhöhter MeOH- bzw. Wassergehalt in den Ausgangsmischungen eingestellt und die bei Temperaturen von 60 bzw. 80 °C durchgeführt wurden. Die h_i waren bei beiden Temperaturen identisch. Aus dem Inhibierungsterm (Gl. 4-10) und dem jeweiligen Reaktionsterm resultiert ein hyperbolischer Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit, der dem eines Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes gleicht.

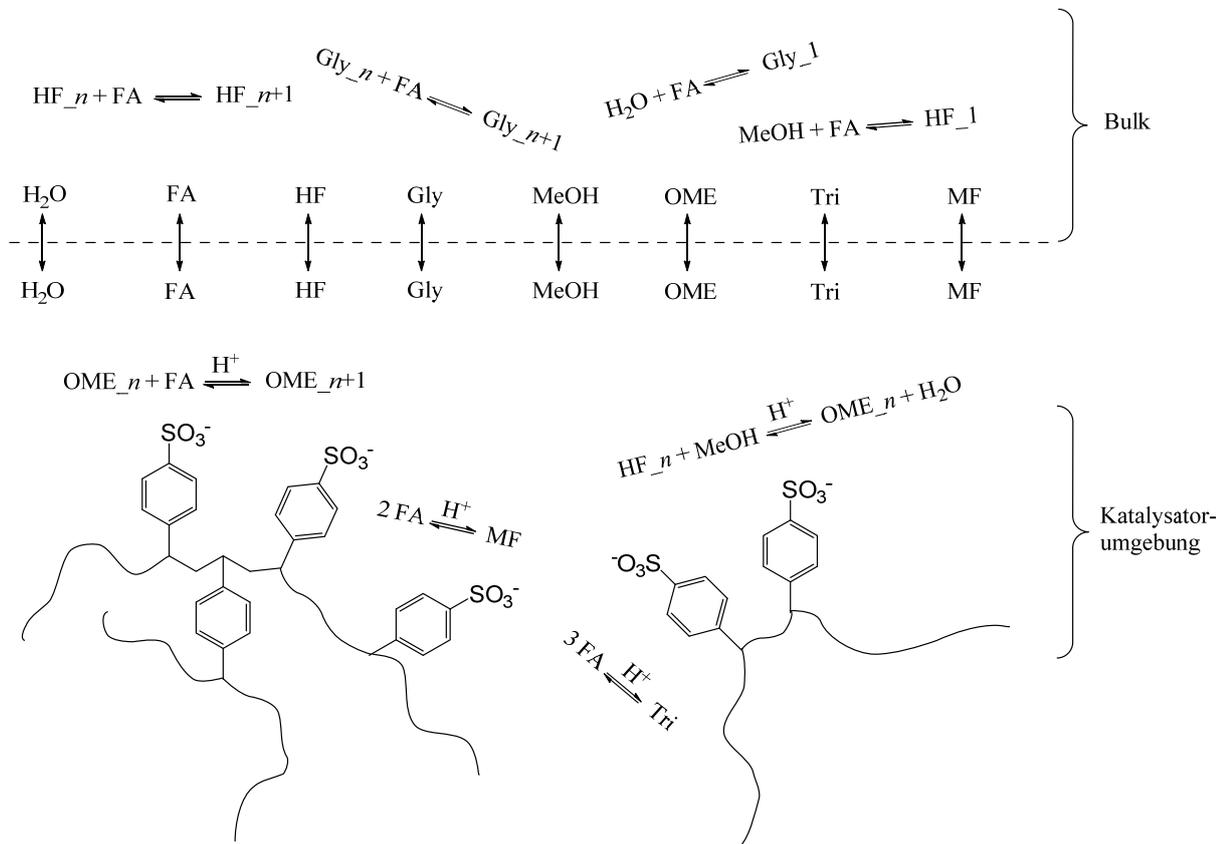


Abbildung 4-27: Schematische Darstellung der katalytischen Umgebung sowie der Bulkphase und deren Reaktionen.

Die in Tabelle 4-15 hinterlegten Eduktzusammensetzungen wurden zur Bestimmung der kinetischen Parameter herangezogen.

Tabelle 4-15: Initiale Zusammensetzungen und Temperaturen der Experimente zur Bestimmung der kinetischen Parameter.

Experiment	T (°C)	MeOH (w%)	FA (w%)	H₂O (w%)	Tri (w%)	OME_1 (w%)	OME_2 (w%)	OME_3 (w%)
Kin.-1	40	40.7	55.6	3.7	0	0	0	0
Kin.-2	60	40.7	55.6	3.7	0	0	0	0
Kin.-3	80	40.7	55.6	3.7	0	0	0	0
Kin.-4	100	40.7	55.6	3.7	0	0	0	0
Kin.-5	60	38.6	52.7	8.7	0	0	0	0
Kin.-6	60	36.7	50.1	13.2	0	0	0	0
Kin.-7	60	32.5	44.3	23.2	0	0	0	0
Kin.-8	60	49.9	47.0	3.1	0	0	0	0
Kin.-9	60	66.5	31.4	2.1	0	0	0	0
Kin.-10	60	23.1	30.0	1.9	0	45.0	0	0
Kin.-11	70	21.5	31.0	1.5	0	46.0	0	0
Kin.-12	80	21.5	31.0	1.5	0	46.0	0	0
Kin.-13	60	26.5	42.9	2.1	1.5	0.4	23.5	3.1
Kin.-14	70	28.0	42.8	2.1	1.4	0	25.1	0.6
Kin.-15	80	28.0	42.8	2.1	1.4	0	25.1	0.6
Kin.-16	60	31.1	46.0	3.0	0	0	0	19.9
Kin.-17	70	26.0	44.2	2.2	0	0	0	27.6
Kin.-18	80	26.0	44.2	2.2	0	0	0	27.6
Kin.-19	80	45.5	51.5	3	0	0	0	0
Kin.-20	80	36.3	50.1	13.6	0	0	0	0
Kin.-21	80	21.5	27.0	13.0	0	38.5	0	0
Kin.-22	80	27.5	36.9	12.5	1.3	0	21.3	0.5

Für die Auswertung und numerische Integration der Geschwindigkeitsgleichungen diente die Software Presto-Kinetics v4.8 [145]. Hierfür wurden alle gemessenen Massenanteile und die Gleichgewichtskonstanten in die für Presto-Kinetics erforderliche Konzentrationsangabe mol/l umgerechnet und anschließend angepasst. Die Anzahl der FA-Einheiten für Halbacetale, Glykole und OME wurden hierbei bis zu einem Maximum von $n = 10$

berücksichtigt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden für alle Experimente individuell bestimmt. Aus den Unterschieden von k_4 bei gleicher Temperatur aber unterschiedlicher Zusammensetzung, ohne OME im Eduktgemisch, sind die h_i -Parameter zugänglich. Durch Anpassung der h_i mussten die vorherigen k_4 Parameter erneut bestimmt werden. Dieser iterative Prozess wurde für alle Ausgangsmischungen und Temperaturen so oft wiederholt, bis keine signifikanten Änderungen von h_i und k_4 mehr feststellbar waren. Die Erweiterung des Reaktionsnetzwerks um Reaktion 2-16, welche die Hauptreaktion in wasserfreien Systemen darstellt [8, 100, 107], erfolgte über die Anpassung des Geschwindigkeitsterms k_8 aus den Experimenten mit OME_1-3 als Edukte. Erst durch die Zugabe der OME-Produkte konnte die Gesamtkinetik erfolgreich beschrieben werden. Dieser Teil ist für einen wirtschaftlichen Prozess unabdingbar, bei dem die als Dieselkraftstoff unerwünschten OME mit $n = 1 - 2$ und $n > 6$ zurückgeführt und dem Feedstrom erneut zugeführt werden müssen. Durch die Berücksichtigung von Reaktion 2-16 wurden die Koeffizienten für k_4 und h_i erneut einem iterativen Anpassungsalgorithmus unterzogen (siehe Kapitel 3.4.4).

In den Abbildungen 4-28 bis 4-30 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_4 gegen die inverse Temperatur für OME_1-6 dargestellt. Die Fehlerbalken sind das Resultat der Fehlerfortpflanzung aus der Messungenauigkeit welche über die experimentellen Werte ermittelt wurden.

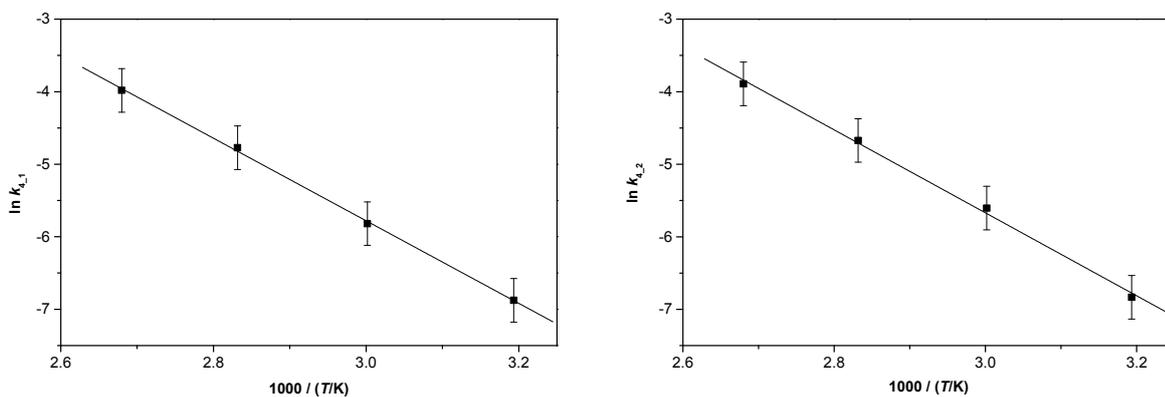


Abbildung 4-28: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_4 für die Bildung von OME_1 (links) und OME_2 (rechts) in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, Linien entsprechen dem kinetischen Modell.

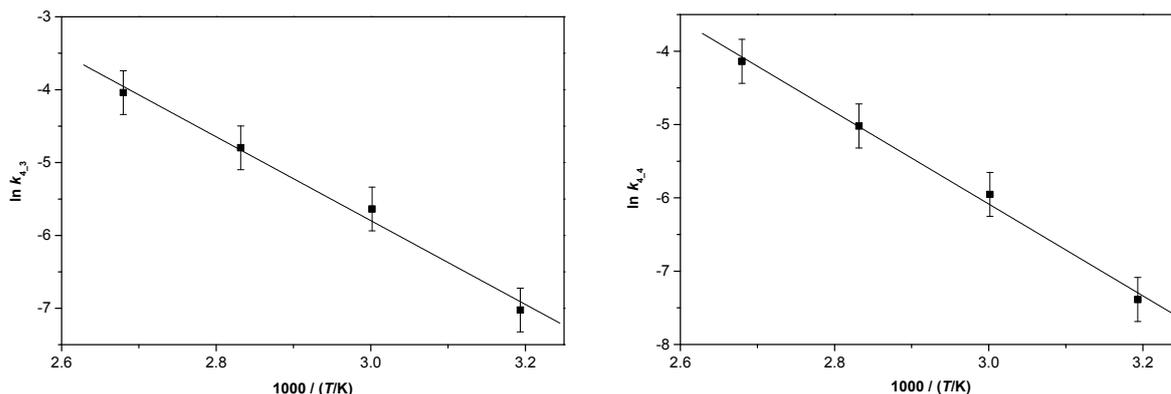


Abbildung 4-29: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_4 für die Bildung von OME_3 (links) und OME_4 (rechts) in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, Linien entsprechen dem kinetischen Modell.

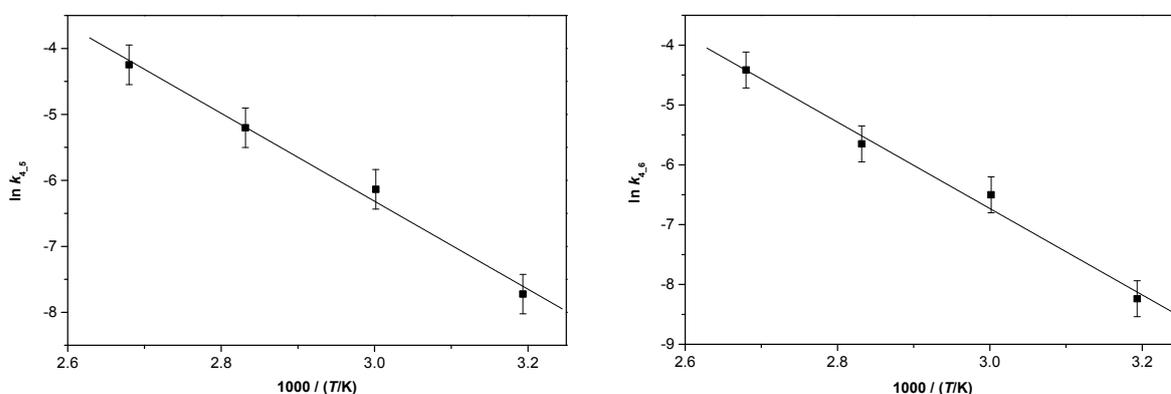


Abbildung 4-30: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_4 für die Bildung von OME_5 (links) und OME_6 (rechts) in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, Linien entsprechen dem kinetischen Modell.

Bei allen OME ist der gleiche Trend einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur festzustellen. Die Geschwindigkeitskonstanten bzw. die Aktivierungsenergien und die Stoßfaktoren der $\text{OME}_n > 6$ wurden aufgrund der niedrigen Ausbeute und der dadurch erhöhten Unsicherheit in den analytischen Methoden nicht über die Software an die experimentellen Daten angepasst, sondern aus den Daten der kurzkettingen OME durch Extrapolation ermittelt. Der Verlauf der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Anzahl an FA-Einheiten in OME_n ist in Abbildung 4-31 dargestellt. Der exponentielle Verlauf des Stoßfaktors ist in Abbildung 4-32 veranschaulicht.

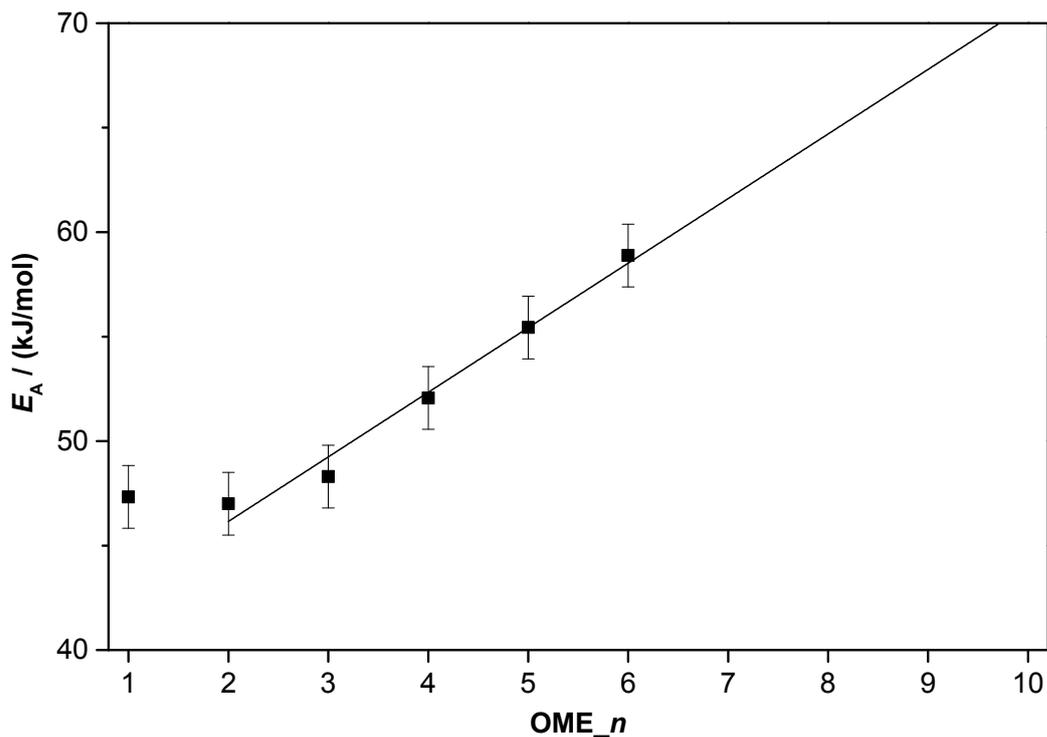


Abbildung 4-31: Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Anzahl an FA-Einheiten in OME_n bezogen auf Reaktion 2-12. Punkte repräsentieren die Experimente, die Gerade das Modell unter Ausschluss von OME_1 .

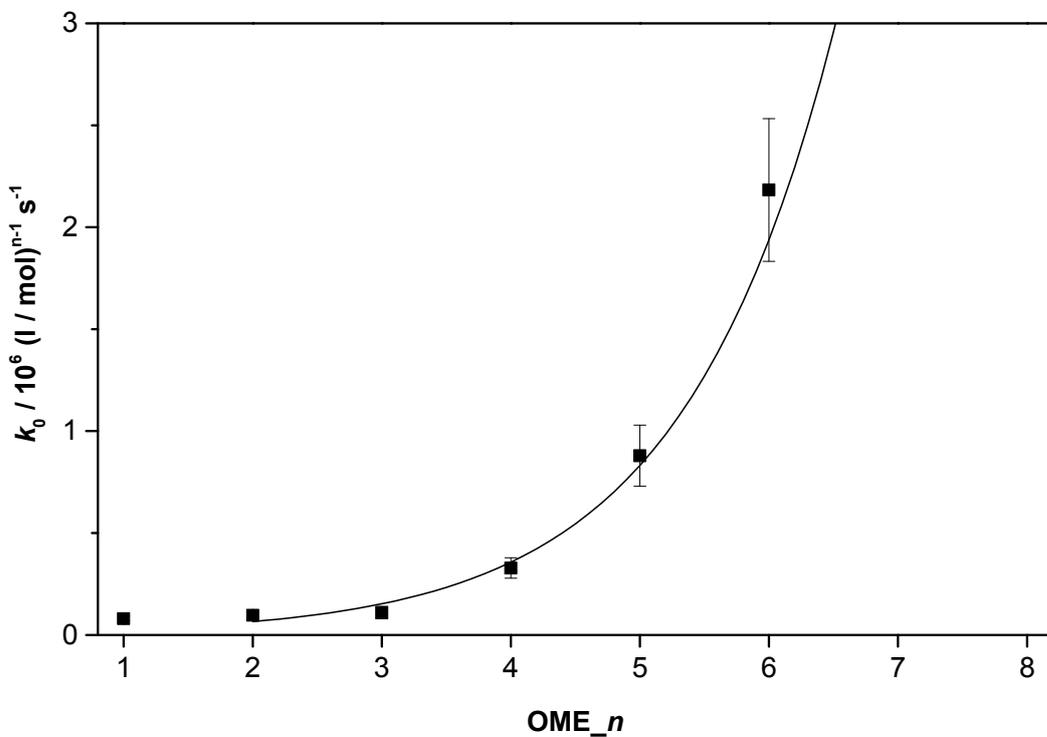


Abbildung 4-32: Präexponentieller Faktor für Reaktion 2-12. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, die Kurve das Modell unter Ausschluss von OME_1 .

OME_2-6 zeigen eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Kettenlänge. Die Aktivierungsenergien von OME_ $n > 6$ können somit über eine Extrapolation dieser Daten abgeschätzt werden. OME_1 zeigt hierbei eine Sonderstellung und wird nicht zur Extrapolation herangezogen. Das Verhalten von OME_1 bzw. seinem Analogon HF_1 wird auch in der Literatur beschrieben [121]. Gleiches gilt für den präexponentiellen Faktor. Der Fit erfolgt hierbei über eine Exponentialfunktion, die Extrapolation von OME_ $n > 6$ wird über die k_0 Werte von OME_2-6 berechnet, OME_1 wird wiederum nicht hinzugezogen.

Zur Identifizierung der E_A und k_0 für Reaktion 2-16 wurden Ausgangsmischungen mit bereits vorgelegten OME verwendet (vgl. Tabelle 4-15). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_8 wurde analog zur Vorherigen angepasst, um eine kleinstmögliche Fehlerabweichung zu erhalten. Der Arrhenius-Plot für die Bildung von OME_2, -3 und -4 ausgehend von OME_1, -2 bzw. -3 sowie die E_A und k_0 in Abhängigkeit von der Kettenlänge sind in den folgenden Abbildungen 4-33 bis 4-36 dargestellt.

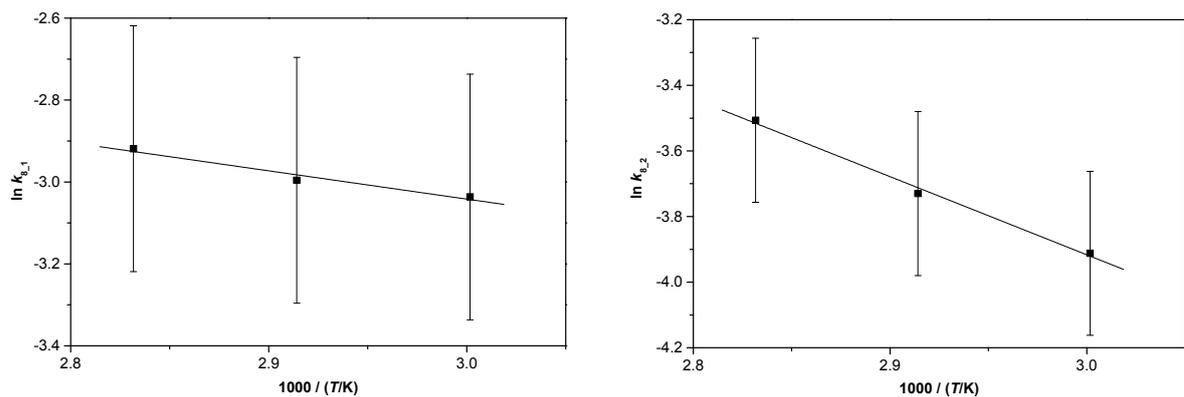


Abbildung 4-33: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_8 für die Bildung von OME_2 (links) und OME_3 (rechts) in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, Linien entsprechen dem kinetischen Modell.

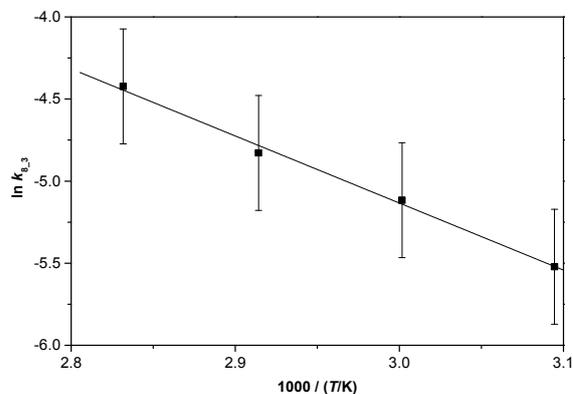


Abbildung 4-34: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_8 für die Bildung von OME_4 in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, Linie entspricht dem kinetischen Modell.

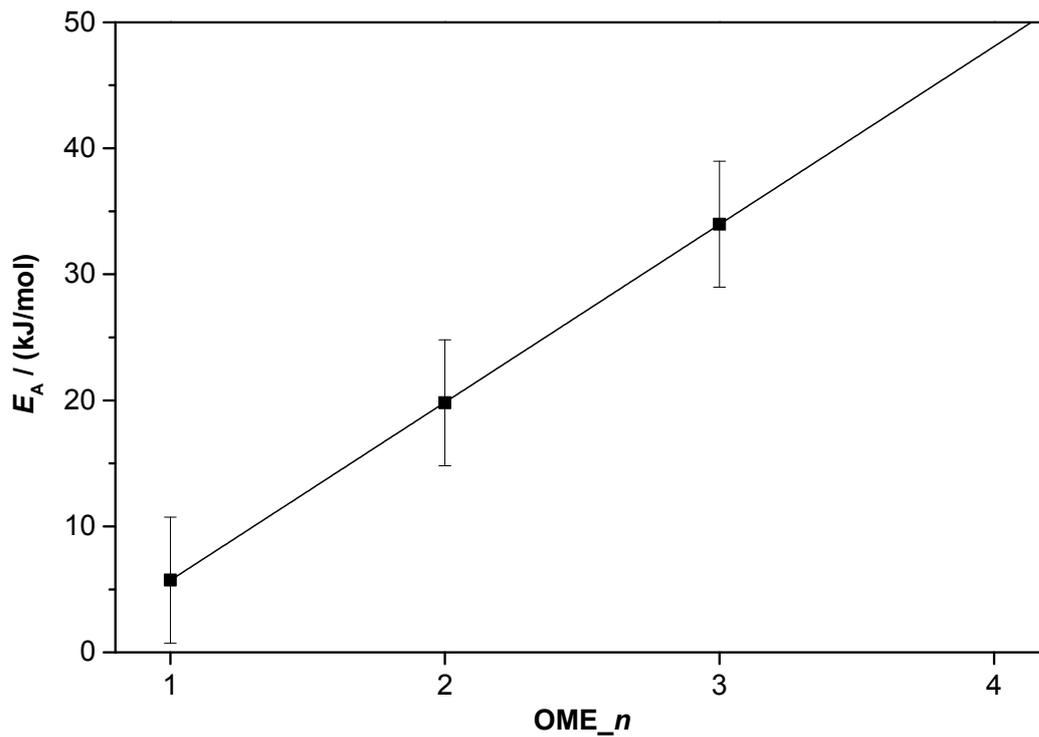


Abbildung 4-35: Aktivierungsenergie bezogen auf Reaktion 2-16 in Abhängigkeit von der Anzahl an FA-Einheiten in OME_n . Punkte repräsentieren die Experimente, die Linie das Modell.

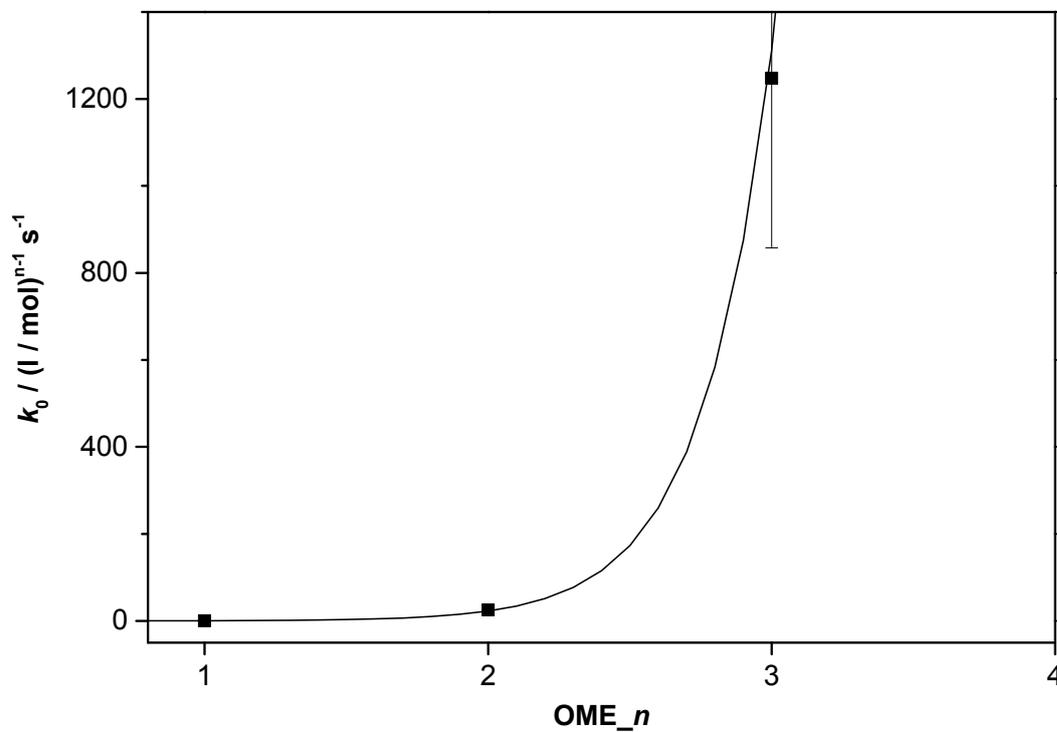


Abbildung 4-36: Präexponentieller Faktor für Reaktion 2-16. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, die Kurve das Modell.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 2-16, welche die Transacetalisierung der OME untereinander beschreibt, haben für $n > 3$ nur noch einen geringen Einfluss auf das Reaktionssystem. Selbst wenn k_8 für $n > 3$ in der Simulation nicht berücksichtigt wird, liegen die Abweichungen zwischen Experiment und Simulation unter der Standardfehlerabweichung und sind somit nicht quantifizierbar. Dies bedeutet, dass die Implementierung von k_8 für $n = 1 - 3$ bereits ausreicht, um das System innerhalb der Messunsicherheit abzubilden. In Tabelle 4-16 ist der präexponentielle Faktor und die Aktivierungsenergie für die Reaktionen 2-12 und 2-16 dargestellt. Werden die Hemmfaktoren bei Reaktion 2-16 nicht berücksichtigt, resultiert eine größere Diskrepanz zwischen Experiment und Modell. Der hyperbolische Ansatz gilt somit für alle Reaktionen der wässrigen OME-Synthese aus MeOH und *p*-FA, bei denen der Katalysator Dowex50Wx2 eingesetzt wird.

Tabelle 4-16: Geschwindigkeitskoeffizienten der säurekatalysierten Synthese von OME aus MeOH, FA und Wasser (Kat.: Dowex50Wx2).

Parameter	Kettenlänge	k_0 ((l/mol) ⁿ⁻¹ s ⁻¹)	E_A (J/mol)
k_{4_1}	$n = 1$	$8.06 \cdot 10^4$	$4.73 \cdot 10^4$
k_{4_2}	$n = 2$	$6.58 \cdot 10^4$	$4.63 \cdot 10^4$
k_{4_3}	$n = 3$	$1.53 \cdot 10^5$	$4.93 \cdot 10^4$
k_{4_4}	$n = 4$	$3.57 \cdot 10^5$	$5.23 \cdot 10^4$
k_{4_5}	$n = 5$	$8.32 \cdot 10^5$	$5.54 \cdot 10^4$
k_{4_6}	$n = 6$	$1.94 \cdot 10^6$	$5.84 \cdot 10^4$
k_{4_7}	$n = 7$	$4.51 \cdot 10^6$	$6.14 \cdot 10^4$
k_{4_8}	$n = 8$	$1.05 \cdot 10^7$	$6.45 \cdot 10^4$
k_{4_9}	$n = 9$	$2.45 \cdot 10^7$	$6.75 \cdot 10^4$
k_{4_10}	$n = 10$	$5.71 \cdot 10^7$	$7.05 \cdot 10^4$
k_{8_1}	$n = 1$	$3.99 \cdot 10^{-1}$	$5.72 \cdot 10^3$
k_{8_2}	$n = 2$	$2.29 \cdot 10^1$	$1.98 \cdot 10^4$
k_{8_3}	$n = 3$	$1.31 \cdot 10^3$	$3.40 \cdot 10^4$
k_{8_4}	$n = 4$	$7.53 \cdot 10^4$	$4.81 \cdot 10^4$
k_{8_5}	$n = 5$	$4.32 \cdot 10^6$	$6.22 \cdot 10^4$
k_{8_6}	$n = 6$	$2.48 \cdot 10^8$	$7.63 \cdot 10^4$

Parameter	Kettenlänge	k_0 ((l/mol) ⁿ⁻¹ s ⁻¹)	E_A (J/mol)
k_{8_7}	$n = 7$	$1.42 \cdot 10^{10}$	$9.04 \cdot 10^4$
k_{8_8}	$n = 8$	$8.15 \cdot 10^{11}$	$1.05 \cdot 10^5$
k_{8_9}	$n = 9$	$4.68 \cdot 10^{13}$	$1.19 \cdot 10^5$
k_{8_10}	$n = 10$	$2.68 \cdot 10^{15}$	$1.33 \cdot 10^5$
k_{11}	-	$7.72 \cdot 10^8$	$9.24 \cdot 10^4$

Die parallele Auftragung des kinetischen Modells mit allen in Tabelle 4-15 gelisteten experimentellen Daten ist im Anhang (Kapitel 8.7) hinterlegt.

Die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante für das irreversibel gebildete Methylformiat (k_{11}) ist ebenfalls in Tabelle 4-16 gezeigt. Der lineare Zusammenhang zwischen k_{11} und der inversen Temperatur ist im Anhang (Abbildung 8-59) hinterlegt. Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit von Methylformiat ist bei diesen Experimenten ein erhöhter Katalysatorgehalt und eine verlängerte Reaktionszeit angesetzt worden, um in den quantifizierbaren Bereich der Methylformiatkonzentration zu gelangen. Der maximale Gehalt an Methylformiat liegt selbst nach 10 Tagen bei unter 0.1 w% ($T = 80\text{ °C}$, Kat. = 1 w%).

4.6.2 Sensitivitätsanalyse

Zur Ermittlung der Sensitivität der kinetischen Parameter wurde die in der Simulationssoftware Presto (Version: 11.14.5) hinterlegte Sigma-Punkt-Methode angewandt. Die Sigma-Analyse beruht auf einer Erweiterung des Kalman-Filter Modells, welches sich zur Beschreibung nichtlinearer Systeme eignet [171]. Hintergrund dieser Methode ist die Variation der Parameter über die Gl. 4-11 und 4-12 und Integration der Geschwindigkeitsgleichungen zum Erhalt eines neuen Konzentrations-Zeit-Verlaufs.

$$p_i^+ = p_i^0 + \sqrt{(N + \kappa) \cdot \sigma_i^2} \quad \text{Gl. 4-11}$$

$$p_i^- = p_i^0 - \sqrt{(N + \kappa) \cdot \sigma_i^2} \quad \text{Gl. 4-12}$$

Hierbei beschreiben p_i^+ bzw. p_i^- die jeweiligen neu berechneten Parameter, p_i^0 den initialen Wert des untersuchten Parameters i , N die Gesamtanzahl der Parameter, κ entspricht dem Methodenparameter ($\kappa = 2$) und σ_i ist der relative Sigmawert des Parameters i . Eine parallele Auftragung des Mittelwertes der rekonstruierten Zustandskurven sowie die Standardabweichung visualisiert die Sensitivität auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

In den folgenden Abbildungen 4-37 bis 4-45 wurden die Parameter k_{4_n} , k_{8_n} sowie die Hemmkonstanten $h_{\text{H}_2\text{O}}$, h_{MeOH} und h_{OME} mit einem relativen Sigma von 0.2 variiert. In allen Abbildungen werden die Mittelwerte von OME_1-3 und die relativen Standardabweichungen dargestellt. Eine große Differenz der Abweichung vom Mittelwert beschreibt eine entsprechend hohe Sensitivität des untersuchten Parameters.

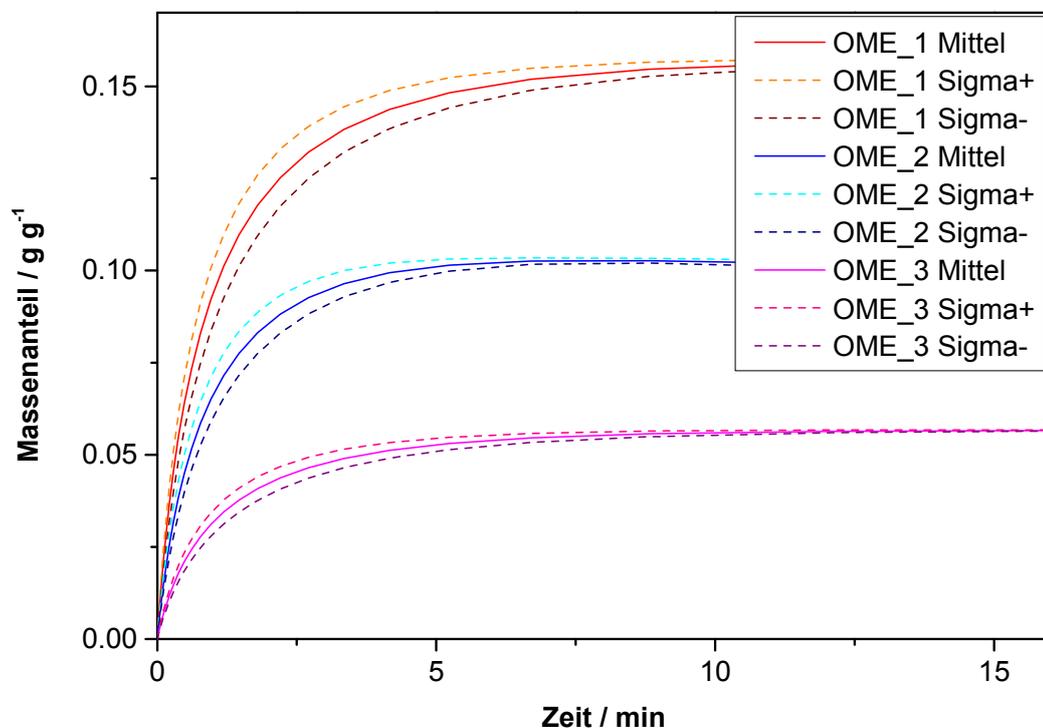


Abbildung 4-37: Sensitivitätsanalyse für $h_{\text{H}_2\text{O}}$ zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

In Abbildung 4-37 ist der starke Einfluss der Hemmparameters $h_{\text{H}_2\text{O}}$ erkennbar. Wasser ist zum Startpunkt der Reaktion bei etwa 3 w% und steigt im Verlauf der Reaktion stetig an. Beim Reaktionsbeginn hat der Parameter $h_{\text{H}_2\text{O}}$ aufgrund der geringen Wasserkonzentration eine reduzierte Sensitivität, die im Bereich zwischen 80 - 170 min ihren Höhepunkt erreicht, bevor diese zum Ende hin, aufgrund der Gleichgewichtseinstellung, wieder an Gewichtung verliert. Dieses Verhalten ist für alle OME_ n identisch. Wird Wasser dem Edukt hinzugefügt, steigt die Sensitivität von $h_{\text{H}_2\text{O}}$ proportional an. Die zugehörige Abbildung ist im Anhang hinterlegt (Kapitel 8.8). Die hohe Sensitivität, auch ohne die Zugabe von Wasser im Ausgangsprodukt, lässt sich auf die Veretherungsreaktion (Gl. 2-12) zurückführen, bei der das Koppelprodukt Wasser entsteht.

Das Sensitivitätsverhalten des Parameters h_{MeOH} ist in Abbildung 4-38 gezeigt. Der Einfluss ist im direkten Vergleich zu $h_{\text{H}_2\text{O}}$ geringer. Dies ist über den kleineren Absolutwert des Parameters erklärbar ($h_{\text{MeOH}} = 0.9$, $h_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0$). MeOH wird im Gegensatz zu Wasser während der Reaktion abgebaut, was zu einem geringeren Sensitivitätsverhalten von h_{MeOH} in der voranschreitenden Reaktion führt.

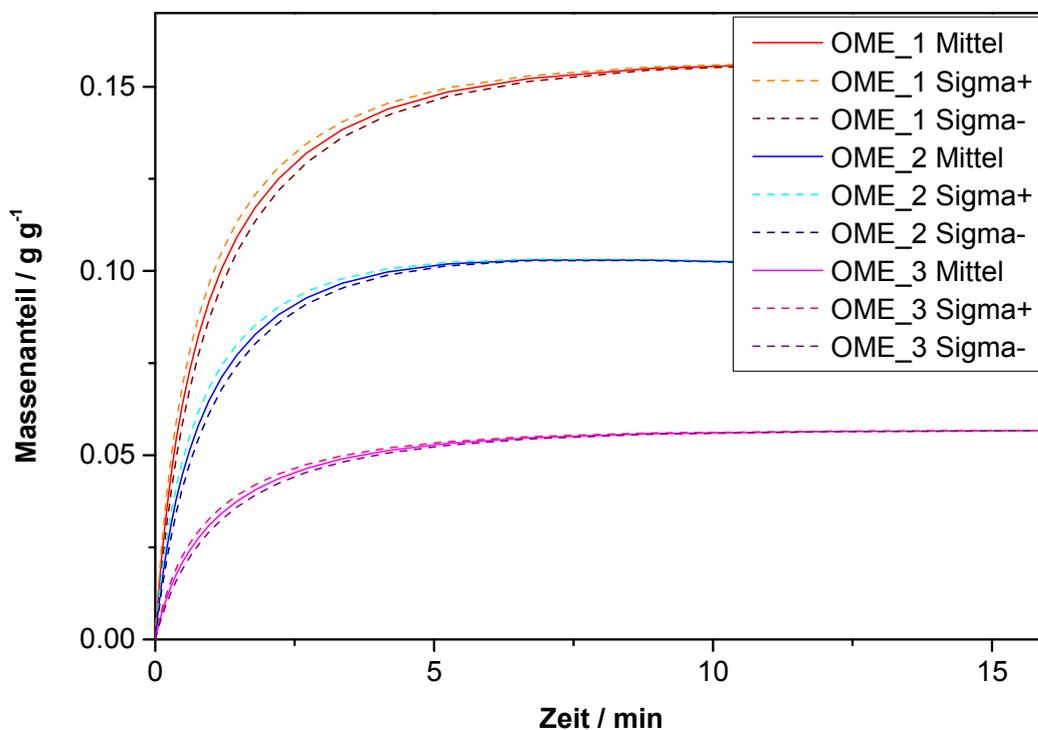


Abbildung 4-38: Sensitivitätsanalyse für h_{MeOH} zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

Der Parameter h_{OME} mit dem Wert 0.2 besitzt erwartungsgemäß die geringste Sensitivität der drei Hemmparameter. Die OME werden zwar in wesentlich höherer Quantität gebildet als Wasser, greifen jedoch aufgrund des geringen Parameterwertes nicht besonders stark in das Konzentrations-Zeit-Profil ein (Abbildung 4-39).

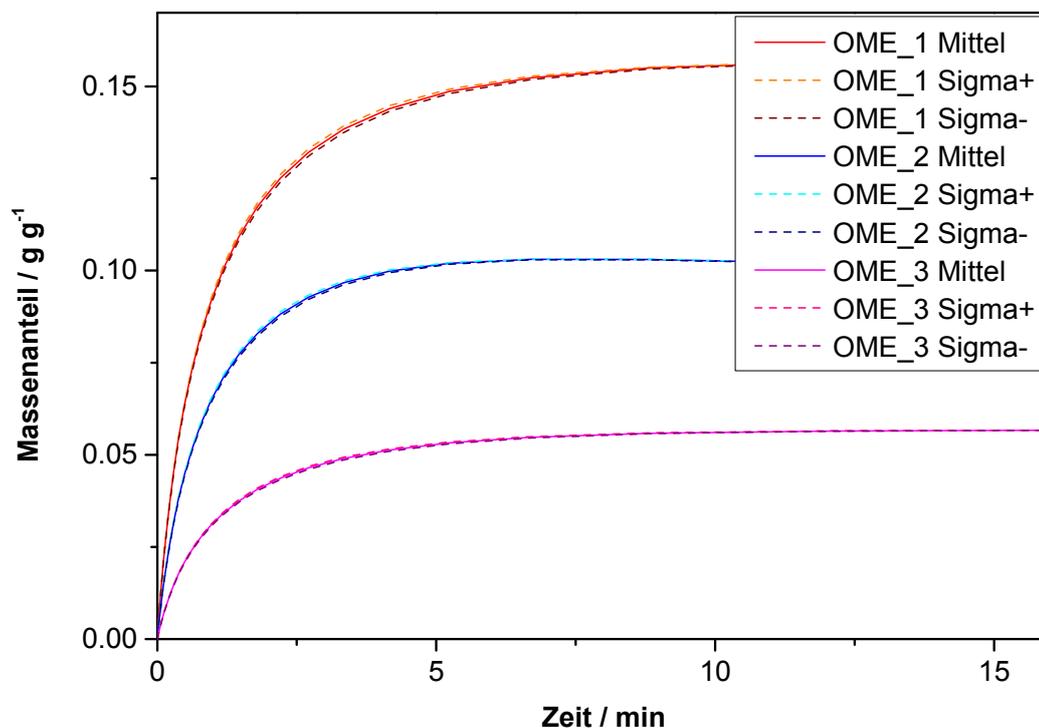


Abbildung 4-39: Sensitivitätsanalyse für h_{OME} zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{4_{1-3}}$ sind in den folgenden Abbildungen 4-40 bis 4-42, in Bezug auf ihr Sensitivitätsverhalten, dargestellt. Der Parameter k_{4_1} zeigt den größten Einfluss auf das Geschwindigkeitsprofil von OME_1. Da die Reaktion von OME_2 unmittelbar an die Konzentration von OME_1 gekoppelt ist (Reaktion 2-16), wird die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls beeinflusst. Durch die Gleichgewichtsbeziehung der Halbacetale und OME sowie die schnell ablaufende Gleichgewichtseinstellung der Halbacetale untereinander, entsteht ebenfalls eine Abhängigkeit von OME_2 über die Reaktion 2-12. Gleiches gilt für die weiteren OME_ $n > 2$.

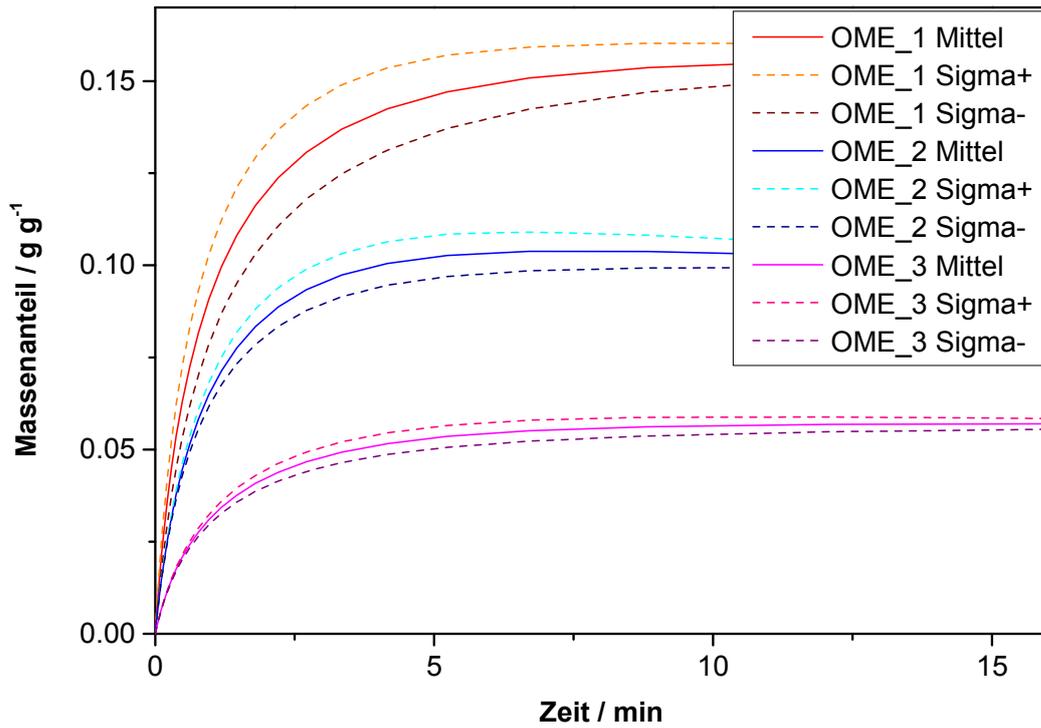


Abbildung 4-40: Sensitivitätsanalyse für k_{4_1} zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

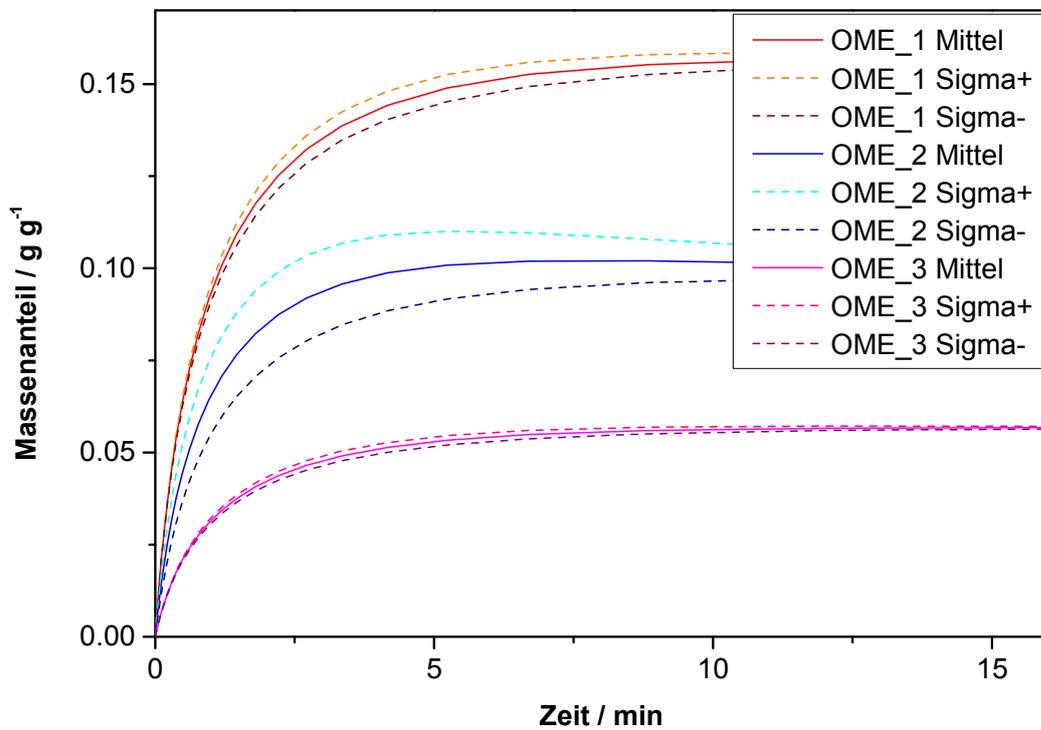


Abbildung 4-41: Sensitivitätsanalyse für k_{4_2} zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

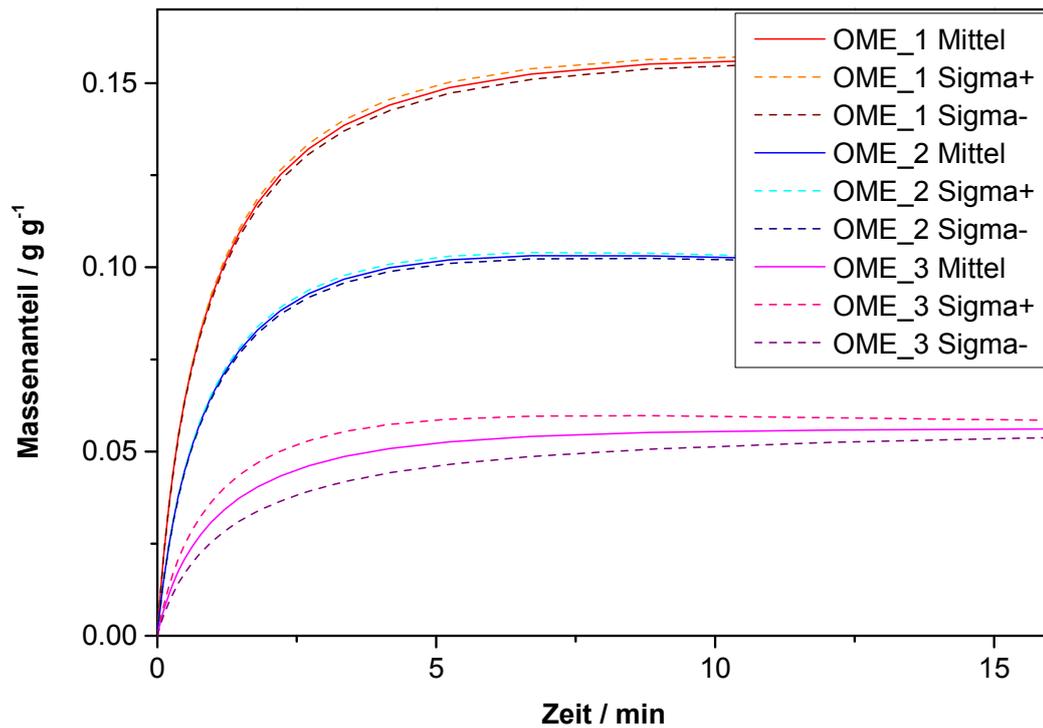


Abbildung 4-42: Sensitivitätsanalyse für k_{4_3} zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

Wird als Ausgangsmischung nur *p*-FA und MeOH verwendet, ist der Einfluss von k_{8_n} vernachlässigbar (Abbildung 4-43). Trotz der summierten Darstellung der Standardabweichung für die Parameter $k_{8_{1-4}}$ in Abbildung 4-43 ist kaum eine Sensitivität dieser Geschwindigkeitskonstanten erkennbar. Grund dafür ist die geringe Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Reaktion 2-16. Erst wenn OME bereits im Feed vorliegt, nimmt der Einfluss von k_{8_n} zu (Abbildung 4-44 und 4-45).

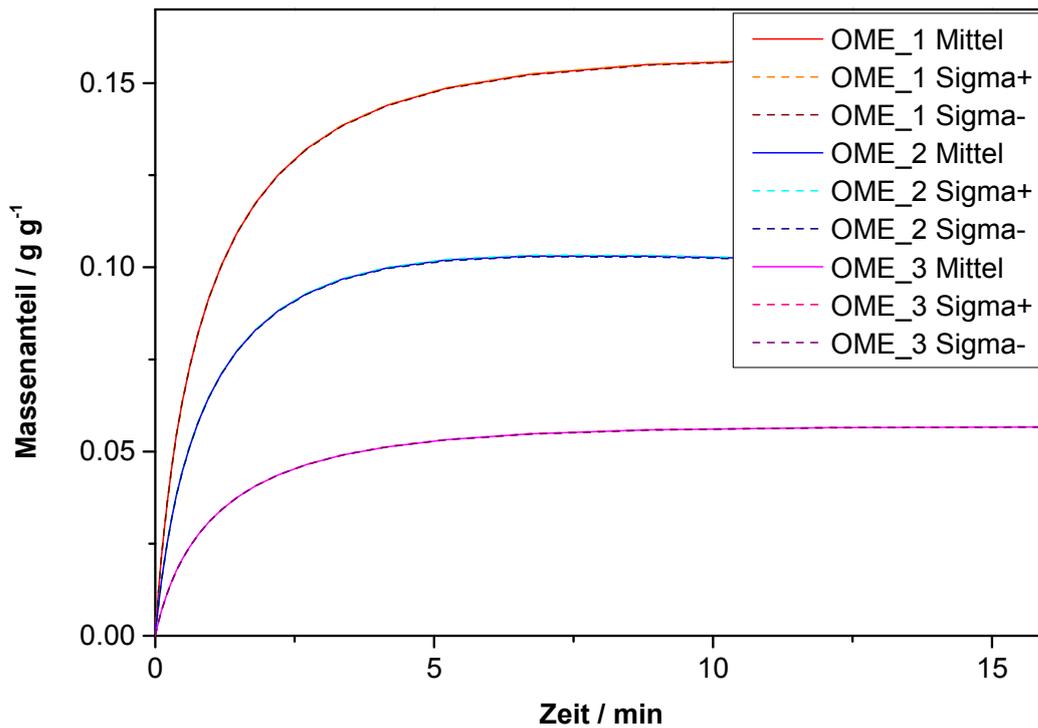
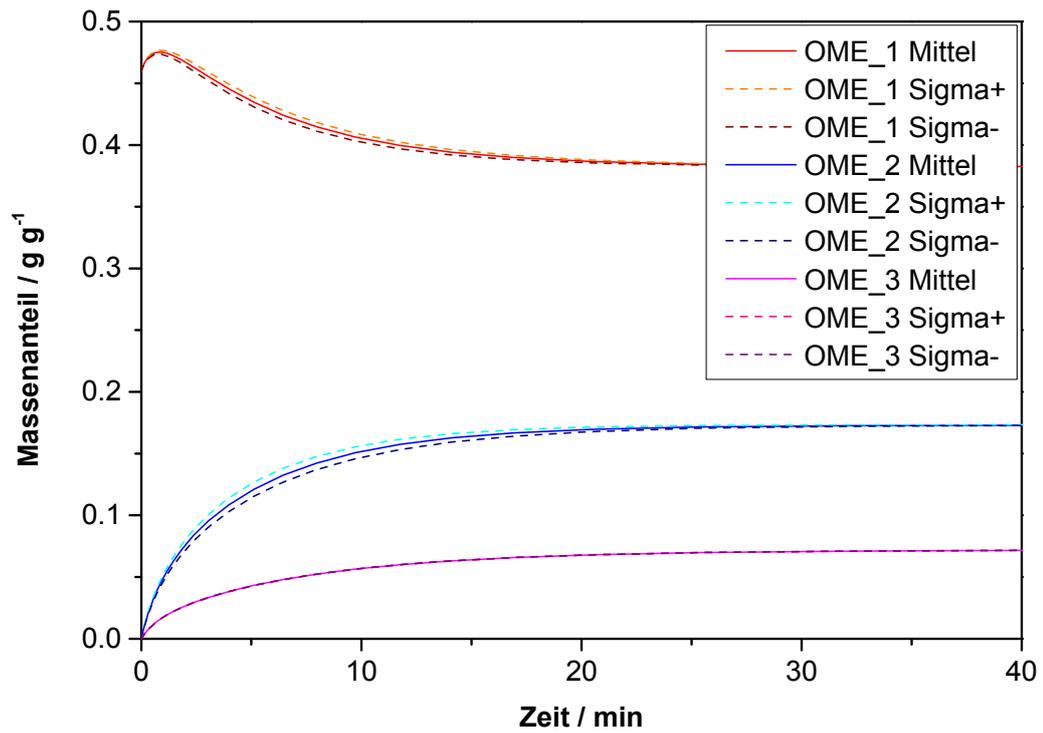
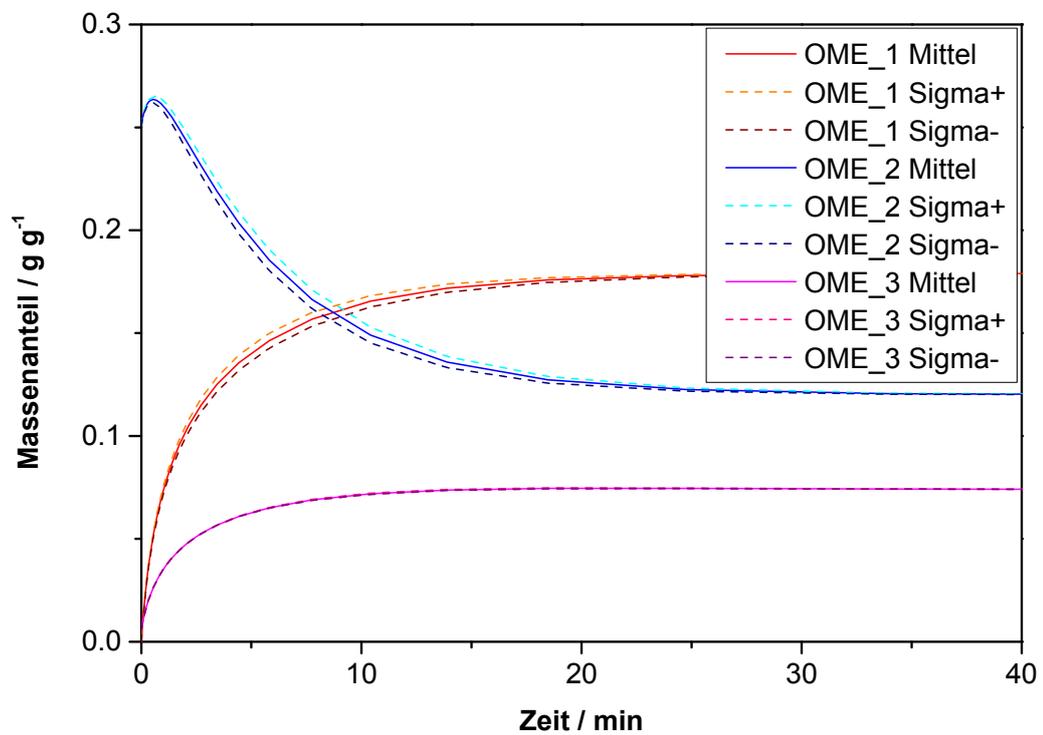


Abbildung 4-43: Sensitivitätsanalyse für $k_{8_{1-4}}$ zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

In Abbildung 4-44 ist die Sensitivität für die Geschwindigkeitskonstante k_{8_1} gezeigt, bei der OME_1 bereits in der Ausgangsmischung vorliegt. Über k_{8_n} wird der Transacetalisierungsgeschwindigkeit der OME beeinflusst (Reaktion 2-16). Dabei hat die Konstante k_{8_1} den größten Einfluss auf das System. Mit zunehmender OME-Kettenlänge bzw. den korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten $k_{8_{n>1}}$ reduziert sich die Sensitivität. Die zugehörigen Verläufe sind im Anhang (Kapitel 8.8) hinterlegt. Ab $k_{8_{n>3}}$ ist praktisch kein Einfluss der Parameter auf das Reaktionssystem zu erkennen, sodass diese nicht notwendigerweise im Modell abgebildet werden müssen.

Gleiches gilt, wenn OME mit anderen Kettenlängen im Eduktgemisch vorliegen. In Abbildung 4-45 ist das Sensitivitätsverhalten von k_{8_1} für den Fall gezeigt, dass OME_2 in der Ausgangsmischung vorliegt. Das Verhalten ist vergleichbar mit den in Abbildung 4-44 gezeigten Resultaten.

Abbildung 4-44: Sensitivitätsanalyse für $k_{8,1}$ zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.Abbildung 4-45: Sensitivitätsanalyse für $k_{8,1}$ zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

Weitere ausgewählte Sensitivitätsanalysen für k_{4_1-3} der Experimente Kin.-12 und Kin.-15, bei denen OME bereits in der Ausgangsmischung vorliegt, sind im Anhang (Kapitel 8.8) hinterlegt. Die Sensitivitäten sind vergleichbar mit denen in Abbildungen 4-40 bis 4-42.

4.6.3 Katalysatorunabhängiges Modell

Der hochaktive Dowex-Katalysator wird in verschiedenen Modifikationen angeboten, welche in Tabelle 3-1 aufgelistet sind. Die Gesamtmenge der H^+ -Protonen im Dowex-Katalysator ist nicht direkt proportional zu dessen Aktivität. Der Anteil an Divinylbenzol (DVB) spielt eine entscheidende Rolle in Bezug auf den Vernetzungsgrad im Katalysator und der damit einhergehenden Aktivität. Durch einen erhöhten Vernetzungsgrad ist die Zugänglichkeit der aktiven Zentren gehemmt, was zu einer reduzierten Reaktionsgeschwindigkeit führt. Ein höherer Anteil an H^+ -Ionen ist somit nicht mit einer erhöhten Aktivität gleichzusetzen. Der Vernetzungsgrad muss stets mitbetrachtet werden. Die tatsächlich zugänglichen H^+ -Ionen unterscheiden sich deshalb von den theoretischen Werten in Tabelle 3-1. Die endständige Zahl in der Dowex-Bezeichnung steht für den prozentualen Anteil an DVB. Beispielsweise ist im Dowex50Wx2 ein DVB-Anteil von 2% einpolymerisiert.

Abbildung 4-46 zeigt den Einfluss des DVB-Anteils auf die Reaktionsratenkonstante k_4 bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C. Die Ratenkonstanten wurden auf die jeweiligen H^+ -Ionenkonzentration des Katalysators normalisiert, um nur den Einfluss des DVB deutlich machen zu können. Ein erhöhter DVB-Anteil reduziert die katalytische Aktivität. Dieser lineare Zusammenhang kann zur Modifikation der vom Katalysator abhängigen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen verwendet werden, wobei der erweiterte Ausdruck aus Gl. 4-13 resultiert.

$$r_j^* = r_j \cdot \frac{c_{\text{Kat.}}^{H^+}}{c_{\text{Dowex50Wx2}}^{H^+}} \cdot [a \cdot (c_{\text{DVB}} - c_{\text{DVB, Dowex50Wx2}}) + 1], \quad j = 4, 8 \quad \text{Gl. 4-13}$$

$$a = -6.5 \cdot 10^{-2} \pm 1.0 \cdot 10^{-2}, \quad c_{\text{Dowex50Wx2}}^{H^+} = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}, \quad c_{\text{DVB, Dowex50Wx2}} = 2\%$$

r_j^* repräsentiert die modifizierte Reaktionsrate, $c_{\text{Kat.}}^{H^+}$ ist die molare Konzentration der H^+ -Ionen pro g Katalysator und c_{DVB} ist der prozentuale Anteil an DVB. r_j ist die ursprüngliche Reaktionsrate des Katalysators Dowex50Wx2 mit der bekannten molaren

Konzentration an H^+ -Ionen ($c_{Dowex50Wx2}^{H^+}$). Aus dem arithmetischen Mittel der Steigung aller k -Werte lässt sich der Koeffizient a ableiten. Sämtliche ursprünglichen Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf den Katalysator Dowex50Wx2, sodass sich die Gl. 4-13 entsprechend daran ausrichtet. Über diesen Zusammenhang resultiert ein katalysatorunabhängiges Reaktionsmodell zur Beschreibung der OME-Synthese aus MeOH und FA.

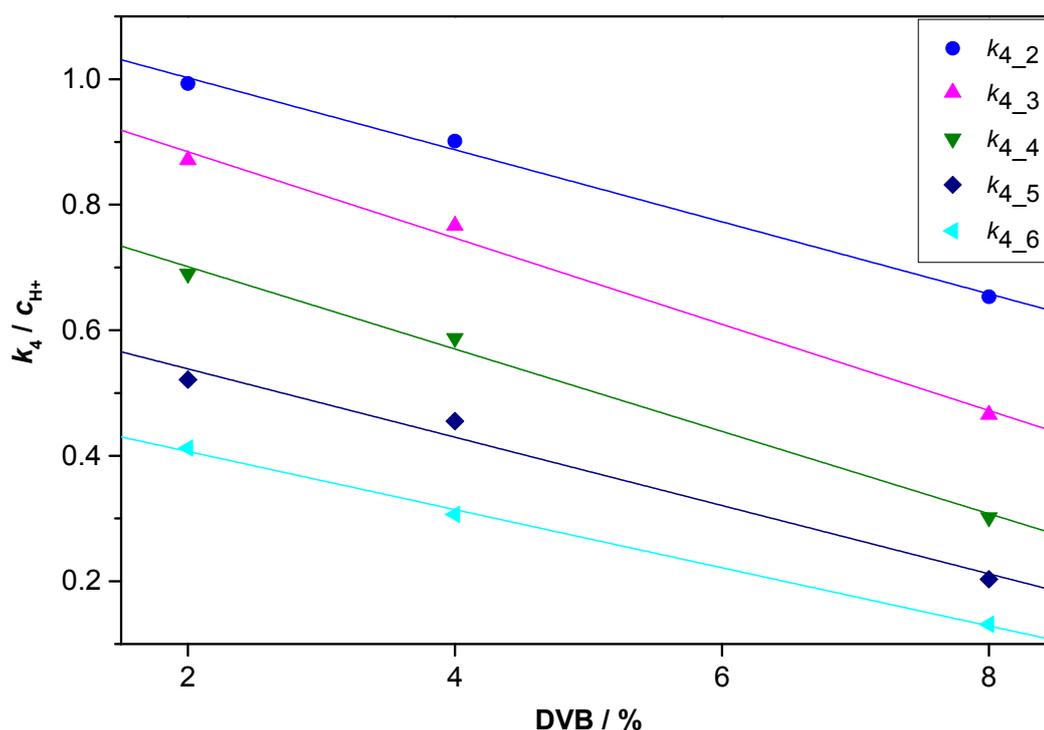


Abbildung 4-46: Einfluss des DVB-Anteils auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{4_2-6} . Reaktionsbedingungen: $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $p\text{-FA} / \text{MeOH} = 1.5$, $\text{Kat.} = 0.1\text{ w\%}$.

4.7 Katalysatorstandzeit

In den weiter oben beschriebenen Arbeiten hat sich der Katalysator Dowex50Wx2 als ein besonders aktiver und geeigneter Katalysator zur OME-Herstellung aus MeOH und p -FA etabliert. Die Katalysatorstandzeit ist essentiell für kinetische Untersuchungen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erlangen. Ebenso kann die Wirtschaftlichkeit eines Gesamtprozesses mithilfe von Katalysatoren mit stabilem Langzeitverhalten entscheidend positiv beeinflusst werden. Abbildung 4-47 zeigt den Verlauf der OME-Konzentrationen über mehrere Tage. Der Langzeitversuch wurde in der kontinuierlich betriebenen Anlage bei $40\text{ }^\circ\text{C}$

und einem *p*-FA/MeOH Massenverhältnis von 1.5 g/g durchgeführt. Der Eduktstrom wurde entsprechend gewählt, dass ein MeOH-Umsatz von etwa 90% des Gleichgewichtsumsatzes resultiert.

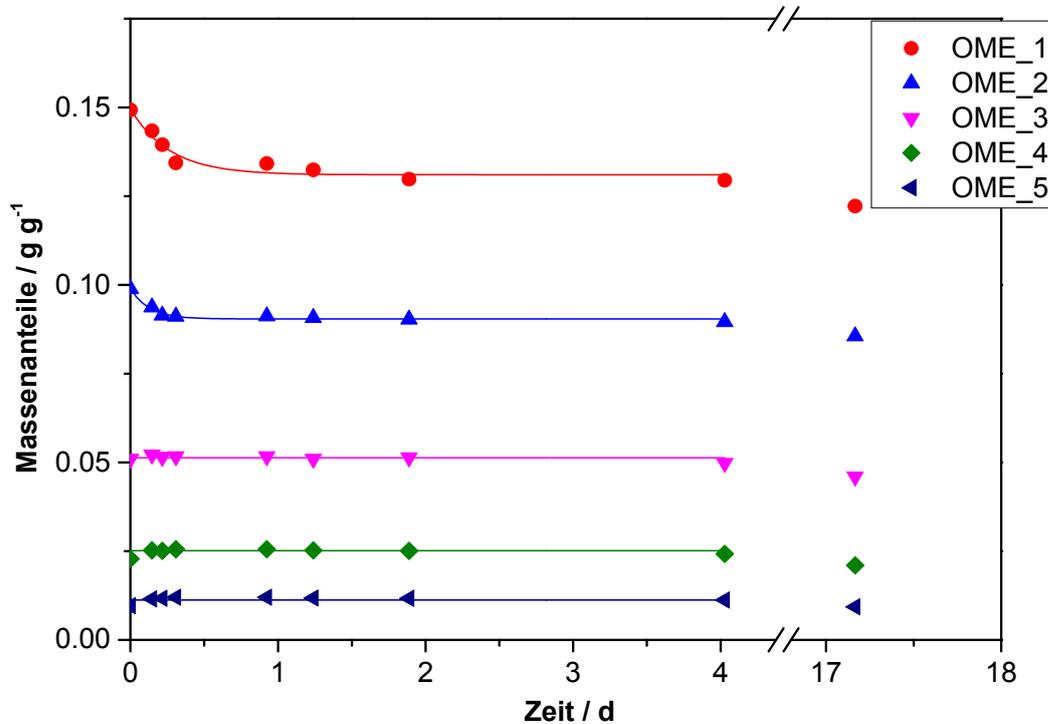


Abbildung 4-47: Langzeitversuch bei 90% des Maximalumsatzes an MeOH. Reaktionsbedingungen: *p*-FA / MeOH = 3:2 g/g, $T = 40\text{ °C}$, $p = 0.1\text{ MPa}$, Kat.: Dowex50Wx2 (mesh = 200-400).

Nach einer kurzen Initiierungsphase, bei dem der Ionenaustauscher die Produktmischung leicht orange färbte, wurde eine relativ konstante katalytische Aktivität über mehrere Tage beobachtet. Über eine Katalysatorstandzeit von 17 Tagen verringerte sich die Aktivität um etwa 10%. Durch eine Reduzierung des Feedstroms oder Erhöhung der Temperatur war jedoch das ursprüngliche Gleichgewicht wieder einstellbar. Die Selektivität blieb dabei unberührt.

4.8 Extraktionsverfahren

OME können, wie bereits in Kapitel 2.2.5 beschrieben, als Kraftstoffadditiv dem Diesel zugesetzt werden, um die Rußbildung im Verbrennungsstadium zu reduzieren. Bei der Synthese von OME aus MeOH und FA werden, aufgrund der reversiblen Gleichgewichtsreaktionen, nicht ausschließlich OME produziert. Das Produktgemisch besteht aus unumgesetzten Edukten (MeOH, FA) sowie aus den Neben- und Koppelprodukten Halbacetale, Glykole und Wasser. Um die reinen OME zu erhalten, ist ein Aufreinigungsschritt unerlässlich. In der Patentliteratur werden einige konventionelle Verfahren wie die Rektifikation beschrieben [92, 101, 172]. Die destillative Auftrennung der OME ist auch im Rahmen dieser Arbeit bereits erfolgreich durchgeführt worden, um geeignete Kalibrierstandards zu erhalten (Kapitel 3.5.1 und 4.1.1) sowie zur Bestimmung der kinetischen Daten zur OME-Spaltung (Kapitel 4.6). Ein im Unterschied zum Stand der Technik einfaches und technisch wenig aufwändiges Verfahren ist die Extraktion von OME aus dem Produktgemisch mit einem organischen Lösungsmittel. Die Verwendung von Alkanen mit einer Kettenlänge von mindestens 8 C-Atomen erwies sich als besonders geeignet, da mit zunehmender Kettenlänge die polaren Halbacetale und Glykole nicht bzw. nur geringfügig extrahiert wurden, wohl aber die OME. Zur Untersuchung des Potentials eines solchen Extraktionsverfahrens wurden *n*-Dodecan und Diesel als Extraktionsmittel ausgewählt. Bei *n*-Dodecan handelt es sich im Gegensatz zu Diesel um einen Reinstoff, welcher die analytische Auswertung erheblich vereinfacht und durch seine vergleichbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Diesel ähnelt. Die Tabelle 4-17 zeigt die durchgeführten Experimente.

Tabelle 4-17: Temperaturen ^{a)}, Eduktzusammensetzungen sowie eingesetzte Massen an Extraktionsmittel (*n*-Dodecan, Diesel) der Extraktionsexperimente.

Experiment	MeOH (g)	<i>p</i> -FA (g)	H ₂ O ^{b)} (g)	<i>n</i> -Dodecan (g)	Diesel (g)
Ext.-1	40	60	0	100 ^{b)}	0
Ext.-2	40	60	0	68.2 ^{b)}	0
Ext.-3	40	60	0	34.3 ^{b)}	0
Ext.-4	40	60	0	11.0 ^{b)}	0
Ext.-5	40	60	2	100 ^{b)}	0
Ext.-6	40	60	10	100 ^{b)}	0

Experiment	MeOH (g)	<i>p</i>-FA (g)	H₂O ^{b)} (g)	<i>n</i>-Dodecan (g)	Diesel (g)
Ext.-7	40	60	20	100 ^{b)}	0
Ext.-8	23	30	0	50 ^{c)}	0
Ext.-9	40	60	0	0	100 ^{b)}

a) Reaktionstemperatur vor Extraktion $T_R = 80\text{ °C}$, Extraktionstemperatur $T_E = 25\text{ °C}$,

b) Zugabe erfolgte nach der OME-Synthese,

c) Reaktivextraktion: Extraktionsmittel bereits während der OME-Synthese vorgelegt.

Vor der Extraktion wurde die Gleichgewichtseinstellung der Reaktion abgewartet, um eine größtmögliche OME-Ausbeute zu erzielen. Das Produktgemisch wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt, vom Katalysator abgetrennt und anschließend mit dem entsprechenden Extraktionsmittel (*n*-Dodecan bzw. Diesel) versetzt. Eine intensive Vermischung mit anschließender Phasentrennung lieferte eine organische und eine wässrige Phase, deren Zusammensetzung im Anschluss mittels GC-Analytik quantifiziert wurden.

Die Massenanteile der Produkte und Edukte in den beiden Phasen des Experiments Ext.-1 sind in Abbildung 4-48 gezeigt. Die Massenanteile beziehen sich hierbei auf die Gesamtmasse aller Produkte in beiden Phasen ohne das Extraktionsmittel.² Die Verteilung der Produkte in den Phasen lässt sich somit direkt vergleichen, ohne die jeweilige Mengenangabe des Extraktionsmittels berücksichtigen zu müssen. Die wahren Konzentrationen der Halbacetale, Glykole, MeOH und FA sind nicht über die verwendete GC-Methode zugänglich (siehe Kapitel 3.5). Die in den Abbildungen 4-48 und 4-49 dargestellten Daten erlauben dennoch, auf qualitativer Basis, einen zuverlässigen Vergleich der beiden Phasen. Die im Gleichgewicht vorhandenen Konzentrationen können Kapitel 4.3 entnommen werden. Halbacetale mit $n > 3$ sowie Glykole werden in den beiden Abbildungen 4-48 und 4-49 summiert als FA-Anteil angegeben. Dabei entsprechen die FA-Einheiten in Halbacetalen und Glykolen der entsprechenden Menge an FA und die Endgruppen der Halbacetale und Glykole jeweils einem Molekül MeOH bzw. Wasser.

² Berechnungsgrundlage für die Abbildungen 4-48 und 4-49: $w_i = m_i / (m_{\text{org.Phase}} + m_{\text{wässrigePhase}} - m_{\text{Extraktionsmittel}})$

Um zu überprüfen, ob eine Reaktivextraktion, bei der das Extraktionsmittel *n*-Dodecan bereits während der OME-Synthese vorliegt, eine Verschiebung des OME- Gleichgewichts zur Folge hat, ist Versuch Ext.-8 zusätzlich durchgeführt worden. Hierbei wurde ein Glasautoklav (Abbildung 3-2) eingesetzt, mit dem der Katalysator in der wässrigen Phase lokalisiert werden kann (Beschreibung siehe Kapitel 3.2.2). Die OME-Synthese fand somit ausschließlich in der wässrigen Phase statt, in der die Edukte MeOH und FA sowie der Katalysator Dowex50Wx2 vorlagen. Über die zusätzlich durch ein Sieb zur Abtrennung des Katalysators begrenzte Phasengrenze fand ein paralleler Stoffübergang in die organische Phase statt, der die OME-Abtrennung aus dem Gleichgewicht der wässrigen Reaktion ermöglichte. Die resultierenden Massenanteile dieser in-situ Extraktion bzw. Reaktivextraktion sind ebenfalls in Abbildung 4-48 dargestellt, um einen direkten Vergleich mit der Extraktion nach Beendigung der Reaktion zu ermöglichen.

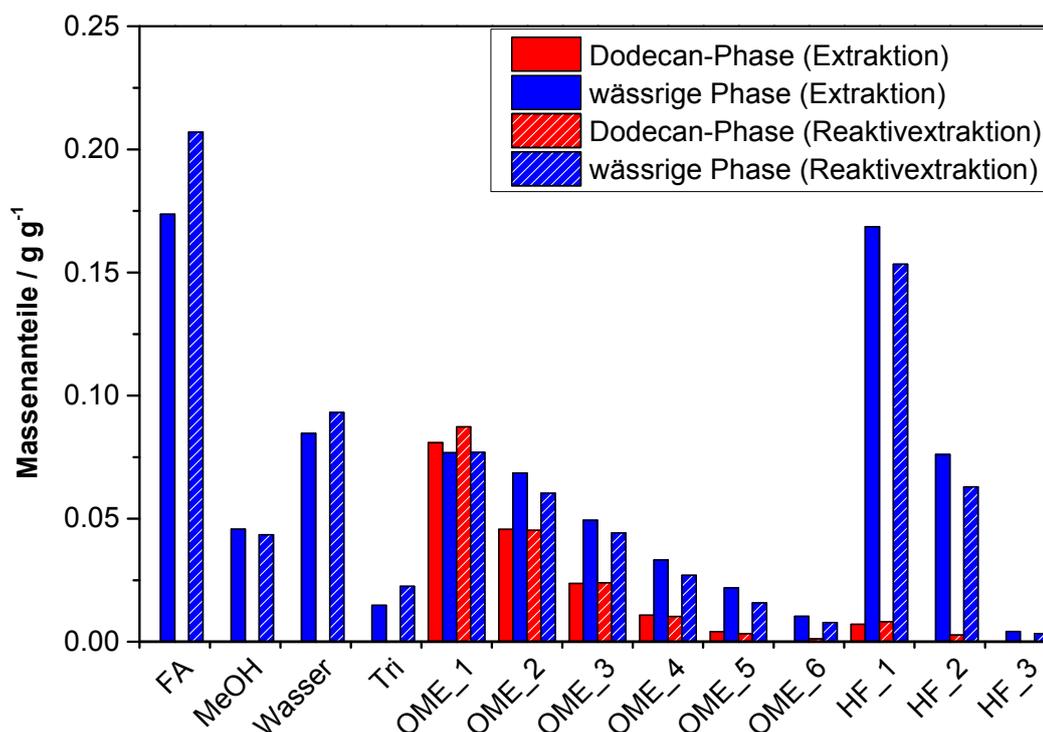


Abbildung 4-48: Produktzusammensetzung in der organischen und wässrigen Phase des Extraktionsexperiments Ext.-1 sowie der Reaktivextraktion Ext.-8. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-17.

Die Produktverteilung und –ausbeute in Abbildung 4-48 ist in beiden Verfahren (Extraktion und Reaktivextraktion) ähnlich. Unerwünschte Koppel- und Nebenprodukte wie Wasser, Trioxan, Halbacetale und Glykole sowie die Edukte MeOH und FA verbleiben nahezu

vollständig in der wässrigen Phase, wohingegen die OME selektiv in die organische Dodecan-Phase übergehen. Nur geringe Anteile an Halbacetalen ($w < 0.01$) werden in der organischen Phase nachgewiesen. OME liegt nach der Extraktion in beiden Phasen vor. OME₁ präferiert im direkten Vergleich die unpolare Phase, wobei mit steigender Kettenlänge der Löslichkeitstrend in Richtung polare Phase geht. OME_{*n*} > 6 konnte praktisch nur noch in der wässrigen Phase nachgewiesen werden. Die Gesamtmenge an OME in der organischen Phase beläuft sich, sowohl im Fall des Extraktionsprozesses nach der Synthese als auch im Fall der Reaktivextraktion, auf etwa 0.13 g/g.³ Es konnte demnach keine signifikante Steigerung der OME-Ausbeute mittels in-situ Extraktion erreicht werden.

Das Experiment Ext.-9 wurde mit Diesel (DIN EN 590) anstelle von *n*-Dodecan als Extraktionsmittel durchgeführt, um die OME-Verteilung direkt im Kraftstoff zu untersuchen. Die Auswertung erfolgte auf Grundlage der Ionenextraktion mittels GC-MS, um die OME-Signale trotz der komplexen Diesel-Chromatogramme zuordnen zu können (siehe Kapitel 3.5.1). Das Resultat ist in Abbildung 4-49 gezeigt und ähnelt den vorherigen Experimenten mit *n*-Dodecan. Generell weist Diesel eine höhere Polarität als *n*-Dodecan auf. Den Grund hierfür liefern die im Diesel vorhandenen Aromaten, die im Vergleich zu Alkanen eine weniger ausgeprägte Hydrophobie aufweisen. Die organische Diesel-Phase enthält nach der Extraktion insgesamt 0.14 g/g OME und somit geringfügig mehr als in den Experimenten mit *n*-Dodecan. Nachteilig wirkt sich das Extraktionspotential von Diesel im Hinblick auf die Nebenprodukte Trioxan und HF₁ aus. Diese konnten im Diesel mit Massenanteilen von 0.004 bzw. 0.015 g/g nachgewiesen werden.

³ Berechnungsgrundlage: $w_{\text{OME,org.Phase}} = \left(\sum_{n=1}^{10} m_{\text{OME}_n, \text{org.Phase}} \right) / m_{\text{org.Phase}}$

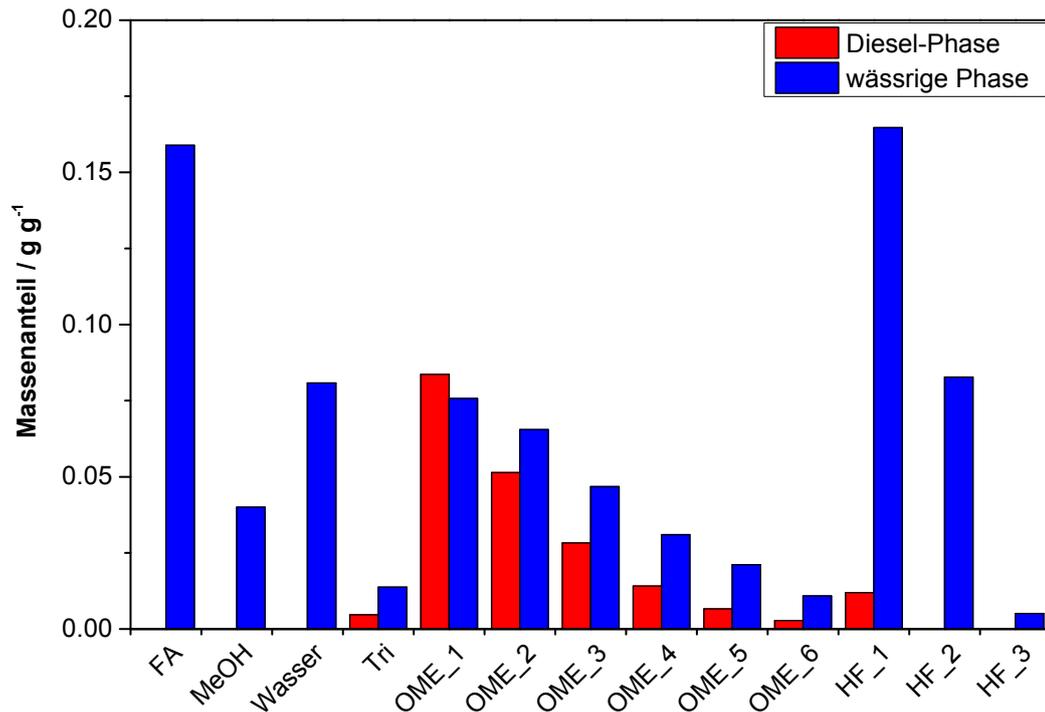


Abbildung 4-49: Produktzusammensetzung in der organischen und wässrigen Phase des Extraktionsexperiments Ext.-9. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-17.

Zur Bestimmung der Nernst'schen Verteilungskoeffizienten (K_d , Gl. 4-14) und deren Unsicherheit wurden vier unterschiedliche Massenverhältnisse von *n*-Dodecan zu Produktmischung (1:1, 2:3, 1:3, 1:9) untersucht (Ext.-1 bis -4, Tabelle 4-17). Darüber hinaus wurde das Mischungsverhältnis 1:1 mit je 1, 5 und 10 w% Wasser (bezogen auf die Gesamtmasse) versetzt (Ext.-5 bis -7, Tabelle 4-17), um die Polarität der wässrigen Phase zu erhöhen. Die erhaltenen Ergebnisse der Verteilungskoeffizienten sind in Abbildung 4-50 gezeigt.

$$K_{d,i} = \frac{c_i^{\text{organischePhase}}}{c_i^{\text{wässrigePhase}}}$$

Gl. 4-14

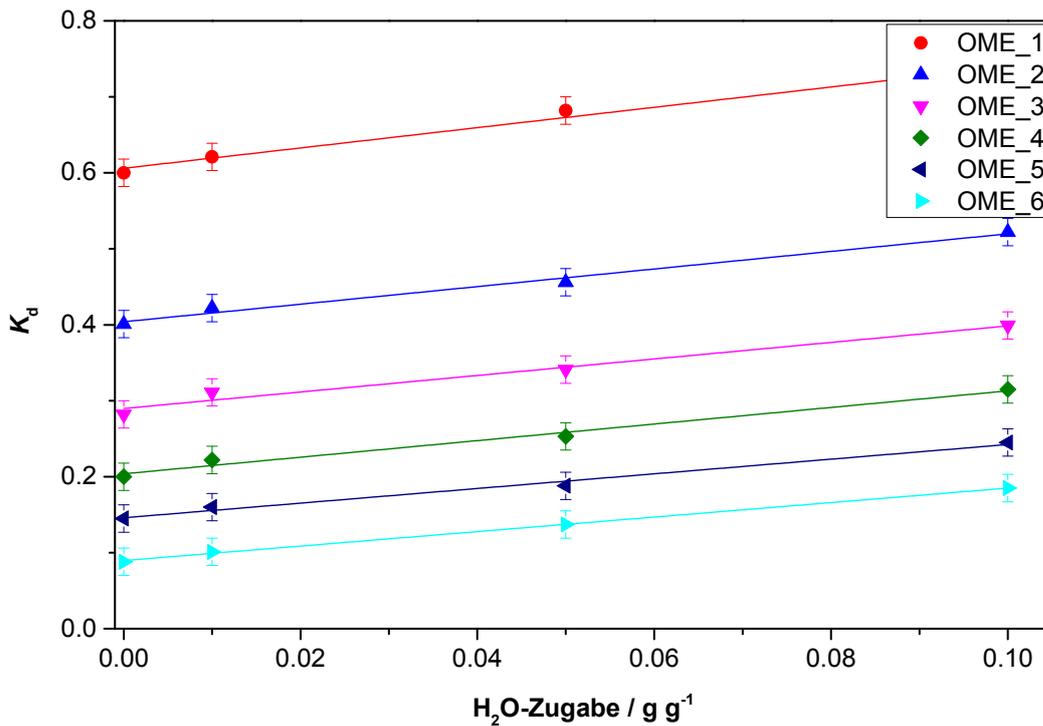


Abbildung 4-50: Nernst'sche Verteilungskoeffizienten (K_d) von OME_1-6 in Abhängigkeit vom Massenanteil an zugesetztem Wasser. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-17, Ext.-4 bis -7.

Die Fehlerbalken in Abbildung 4-50 entsprechen den Abweichung der Verteilungskoeffizienten in den Versuchen Ext.-1 bis -4 aus Tabelle 4-17. Es stellt sich unabhängig vom Verhältnis Extraktionsmittel zu Produktgemisch immer die gleiche Gleichgewichtskonzentration in den Phasen ein. Wird durch die Zugabe von Wasser die Polarität der wässrigen Phase erhöht, steigt die Konzentration an OME in der organischen Phase an. Über die Zugabe an polaren Substanzen kann somit die Konzentration an OME in der organischen Phase eingestellt werden. Ebenso wichtig ist die initiale OME-Ausbeute vor der Extraktion, die sich unmittelbar auf die Gesamtkonzentration in der wässrigen und organischen Phase auswirkt. Eine hohe OME-Ausbeute, bei der Reaktion von MeOH mit FA, liefert demnach entsprechend hohe Konzentrationen in den beiden Phasen.

Die Verteilungskoeffizienten von FA, MeOH, Wasser, Glykolen und HF_n > 2 sind beim Experiment Ext.-1 nahezu 0, wohingegen HF₁ und -2 einen geringen Verteilungskoeffizienten von 0.023 bzw. 0.011 aufweisen (Abbildung 4-51). Durch die Zugabe von Wasser bis zu einem Anteil von 0.1 g/g zur Extraktionslösung wird der Massenanteil an HF₂ in der Dodecan-Phase auf unter die analytische Nachweisgrenze reduziert. Der quantitative Anteil an HF₁ hängt ebenfalls von der Polarität der wässrigen Phase ab. Wird diese durch die Zugabe von Wasser erhöht, findet ein vergleichbarer Verlauf

des Verteilungskoeffizienten wie beim HF_2 statt (siehe Abbildung 4-51). Je unterschiedlicher die Polarität der organischen und wässrigen Phase ist, desto selektiver ist die Trennung der OME von unerwünschten Neben- und Ausgangsprodukten.

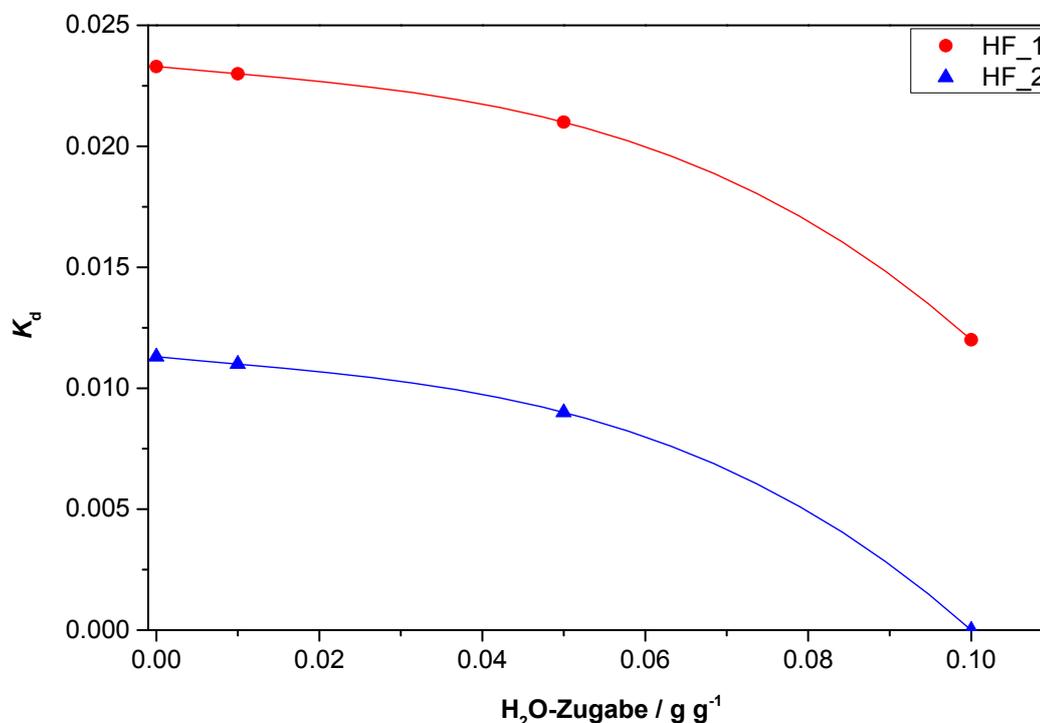


Abbildung 4-51: Nernst'sche Verteilungskoeffizienten (K_d) von HF_1 und -2 in Abhängigkeit vom Massenanteil an zugesetztem Wasser. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-17, Ext.-4 bis -7.

Die Eigenschaften der OME-Kraftstoffblends sind bereits in Kapitel 4.1.2 (Tabelle 4-3) beschrieben. Zusätzlich zu den Extraktionsversuchen mit Diesel und Dodecan wurde auch ein HVO-Kraftstoff als Extraktionsmittel verwendet. Dieser enthält im Vergleich zu Diesel keine Aromaten und zeigt demnach eine bessere OME-Selektivität und geringere Affinität zu den Nebenprodukten, vergleichbar mit den Eigenschaften des Dodecans. Durch die Extraktion werden nicht nur die als Dieseladditive bevorzugten OME_3-5 extrahiert, sondern auch OME mit kürzeren und längeren Ketten. Die geringen Cetanzahlen der OME_1-2 werden teilweise durch die sehr hohen Cetanzahlen der langkettigen OME kompensiert. Gleiches gilt für die Eigenschaften Flammpunkt, Schmierfähigkeit und kinematische Viskosität. Weiterhin wurden die Parameter der OME-Dieselmischungen mit destillativ abgetrenntem OME_1 untersucht, welche die Eigenschaften der unbehandelten Blends übertreffen (siehe Tabelle 4-3). Bei Verwendung von MTBE als Extraktionsmittel wurde keine Phasentrennung erreicht, sodass MTBE nicht als Extraktionsmittel verwendet werden kann.

4.9 Verfahrensoptimierung

Die experimentell erhaltenen Parameter aus den Gleichgewichtsversuchen (Kapitel 4.3) und die Nernst'schen Verteilungskoeffizienten aus dem Extraktionsprozess (Kapitel 4.8) wurden in die Simulationssoftware AspenPlus[®] implementiert, um einen Gesamtprozess abzubilden. Ziel war es, einen Prozess mit Fokus auf die Rückführung nicht umgesetzter Edukte und Nebenprodukte sowie optimalen Produktausbeuten vorschlagen zu können. Das Fließbild der Simulation ist in Abbildung 4-52 gezeigt.

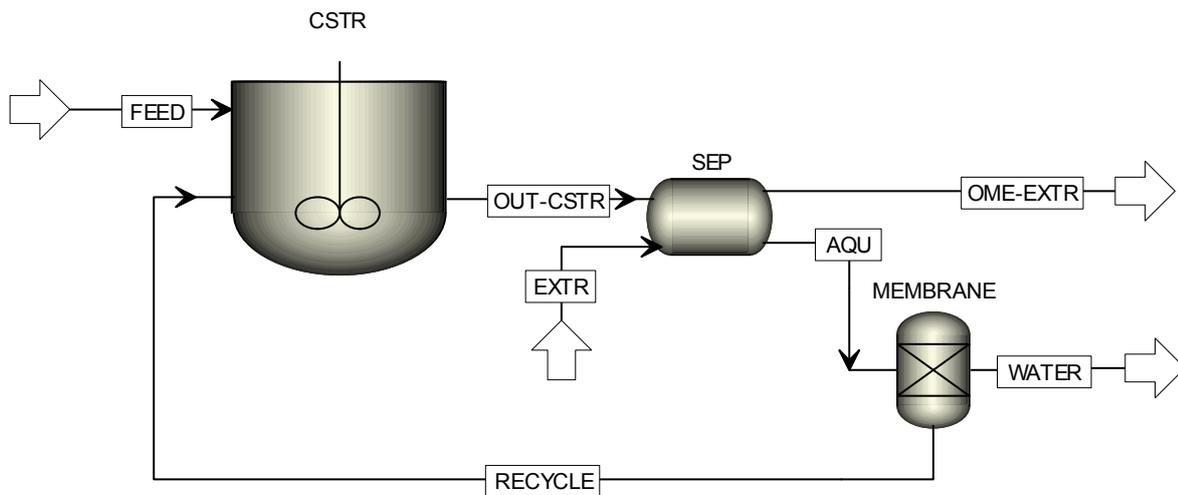


Abbildung 4-52: Fließbild der Prozesssimulation zur Berechnung von Stoffströmen der OME-Synthese inklusive extraktiver Aufreinigung und Wasserabtrennung über eine Membran.

Der FEED-Strom beinhaltete MeOH, FA und Wasser, wobei das Massenverhältnis von FA/Wasser (95/5) g/g betrug, was dem verwendeten *p*-FA entspricht. Das Verhältnis MeOH/*p*-FA wurde im Rahmen der Prozessoptimierung zusammen mit der Flussmenge des Extraktionsstroms (EXTR) angepasst. Für den kontinuierlichen Rührreaktor (CSTR) kamen die Gleichgewichtsparameter aus Kapitel 4.3 zur Anwendung. Der Extraktionsprozess fand im Separator (SEP) statt (Nernst'sche Verteilungskoeffizienten siehe Kapitel 4.8). Hierbei wurde *n*-Dodecan hinzugefügt und nach der Phasentrennung in eine OME-Dodecan reiche Phase (OME-EXTR) und eine wässrige Phase (AQU) aufgeteilt. Die Verwendung von *n*-Dodecan anstelle von Diesel liefert vergleichbare Werte (vgl. Kapitel 4.8), sodass vereinfacht *n*-Dodecan anstelle des komplexen Dieselmischs in der Simulation verwendet wurde. Die wässrige Phase wurde nach der Wasserabtrennung durch eine Membran (MEMBRANE) recycelt. Die Parameter der Membran wurden nicht über eigene Experimente definiert. Auf Basis von der Literatur [173] wurden folgende Definitionen

angenommen: Das Permeat (WATER) beinhaltet 90% des Wassers aus dem Feedstrom (AQU). Alle anderen Produkte, finden sich mit einer Selektivität von 99% im Retentat (RECYCLE) wieder. Somit ergibt sich im Strom AQU ein Verlust an allen Produkten von 1%, der über den Stoffstrom WATER ausgetragen wird.

Die Simulation wurde als stationärer Zustand betrachtet und im Reaktor stets das Gleichgewicht der OME-Synthese angenommen. Optimierungsmöglichkeiten bestanden bei der Feedzusammensetzung (MeOH/*p*-FA) und dem zugeführten EXTR-Strom. Die Temperatur hat im Bereich von 40 - 120 °C keinen nennenswerten Einfluss auf Selektivität und Ausbeute im CSTR (vgl. Kapitel 4.3) und wurde für die Simulation auf 60 °C festgelegt. Würde eine Reaktionstemperatur von <40 °C angestrebt werden, müsste je nach Region und Jahreszeit unter Umständen der Reaktor gekühlt werden, was unnötige Kosten und zusätzlichen apparativen Aufbau mit sich bringt. Bei einer Temperatur von etwa 120 °C könnte ein Heißwasser von ca. 95 °C gewonnen werden, für dessen Nutzung ein geeigneter Prozess zur Verfügung stehen sollte. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur reduziert sich stetig die OME-Ausbeute. Die Extraktion wurde bei SATP-Bedingungen durchgeführt. Experimentelle Daten liegen nur für eine Feedzusammensetzung MeOH/*p*-FA von 0.5 - 2 g/g vor. Bei Simulationen außerhalb dieses Bereichs kann die Simulation erhöhte Diskrepanzen bezüglich des realen Verhaltens aufzeigen. Bei einem FEED-Strom von 1 kg/h ergeben sich die in den folgenden Abbildungen 4-53 bis 4-57 zusammengefassten Beziehungen.

Abbildung 4-53 zeigt den Einfluss der MeOH- und FA-Konzentration im FEED sowie den Effekt der Dodecanzugabe auf die Extraktzusammensetzung. Ein hoher Eintrag an Extraktionsmittel bewirkt eine niedrigere Konzentration der gewünschten OME im Extraktionsstrom (OME-EXTR), wobei die absolute Menge an extrahierten OME steigt (vgl. Abbildung 4-56). Je geringer die Konzentration an Dodecan im Strom OME-EXTR, desto höher ist der OME-Anteil im selbigen Strom. Das Minimum der Dodecankonzentration im Extraktionsstrom kann darauf zurückgeführt werden, dass bei hohen MeOH-Anteilen im FEED nahezu nur OME₁ produziert wird bzw. bei weiterer Zugabe keine OME mehr gebildet werden. Hohe Anteile an FA steigern die Ausbeute an langkettigen OME. OME_{*n*} > 6 verbleiben bevorzugt in der wässrigen Phase, was demzufolge ebenfalls zu einer Reduzierung der gesamten OME-Ausbeute führt.

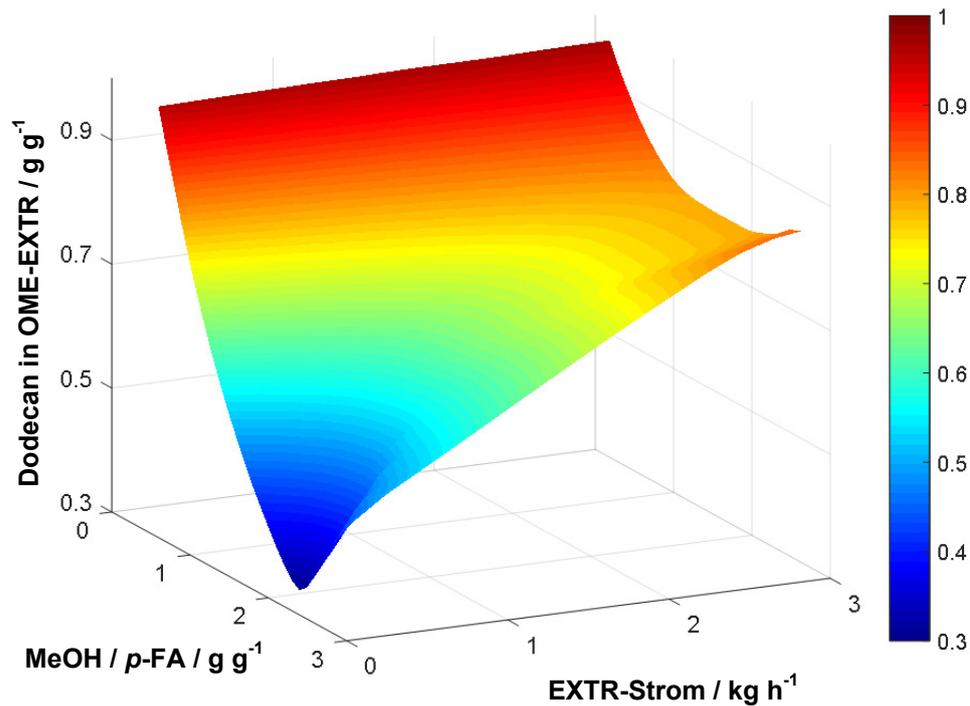


Abbildung 4-53: Massenanteile an Dodecan in der organischen Phase (OME-EXTR) in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung und des EXTR-Stroms. FEED-Strom = 1 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60\text{ °C}$.

Das Optimum der Abbildung 4-53 wird über eine geringe Zugabe an Extraktionsmittel erreicht, jedoch steigt parallel hierzu das Rücklaufverhältnis an (Abbildung 4-54). Aus diesem Grund lässt sich die Zugabe von Dodecan nicht beliebig reduzieren, da der Prozess sonst aufgrund zu großer Rückströme ineffizient wird. Bedingt durch Konvergenzprobleme der Simulation im Falle von sehr kleinen EXTR-Strömen und der damit verbundenen hohen Rücklaufströme wird die Darstellung der Ordinatenachse in Abbildung 4-53 nur für Werte größer 0.3 aufgetragen. Dieser Wert stellt demnach nicht das absolute Minimum dar.

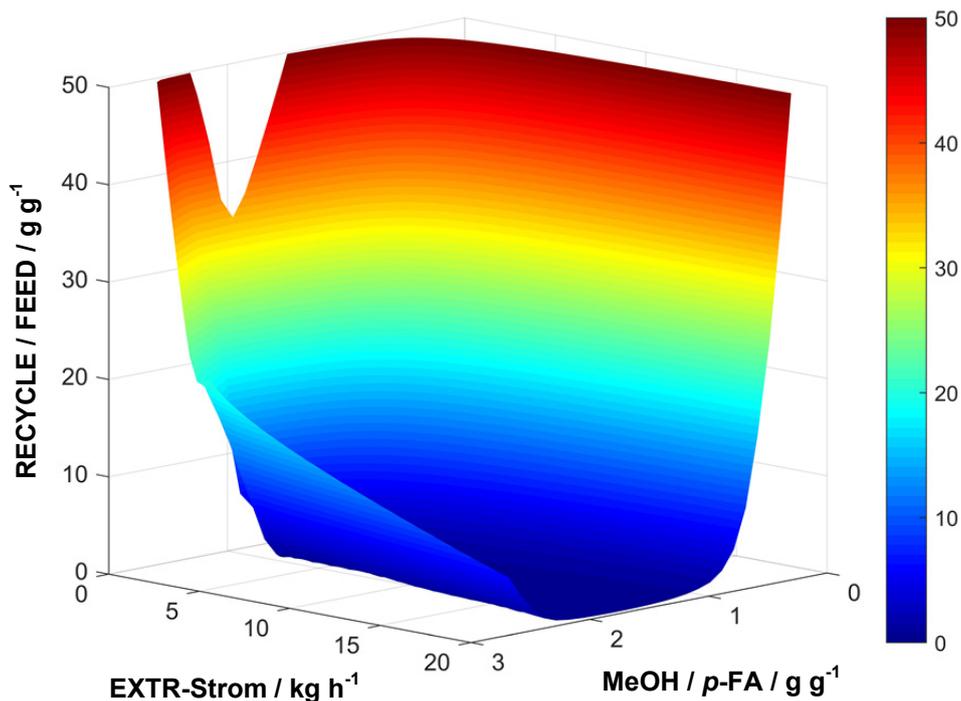


Abbildung 4-54: Verhältnis des RECYCLE- zu FEED-Stroms in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung und EXTR-Zugabe. FEED-Strom = 1 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60\text{ °C}$.

Die Abbildung 4-55 zeigt das Rücklauf- zu Feedverhältnis noch einmal aus einer anderen Perspektive, um den steilen Anstieg bei geringer Dodecanzugabe ($< 1\text{ kg/h}$) zu veranschaulichen. Wird eine Dodecanzugabe und ein FEED-Strom ($\text{MeOH} / p\text{-FA} = 1.5\text{ g/g}$) von je 1 kg/h angenommen, ergibt sich ein etwa 7fach höherer Recyclingstrom im Vergleich zum Feedstrom. Demnach muss das Reaktorvolumen entsprechend erhöht werden, um das Gleichgewicht der Reaktion zu erreichen.

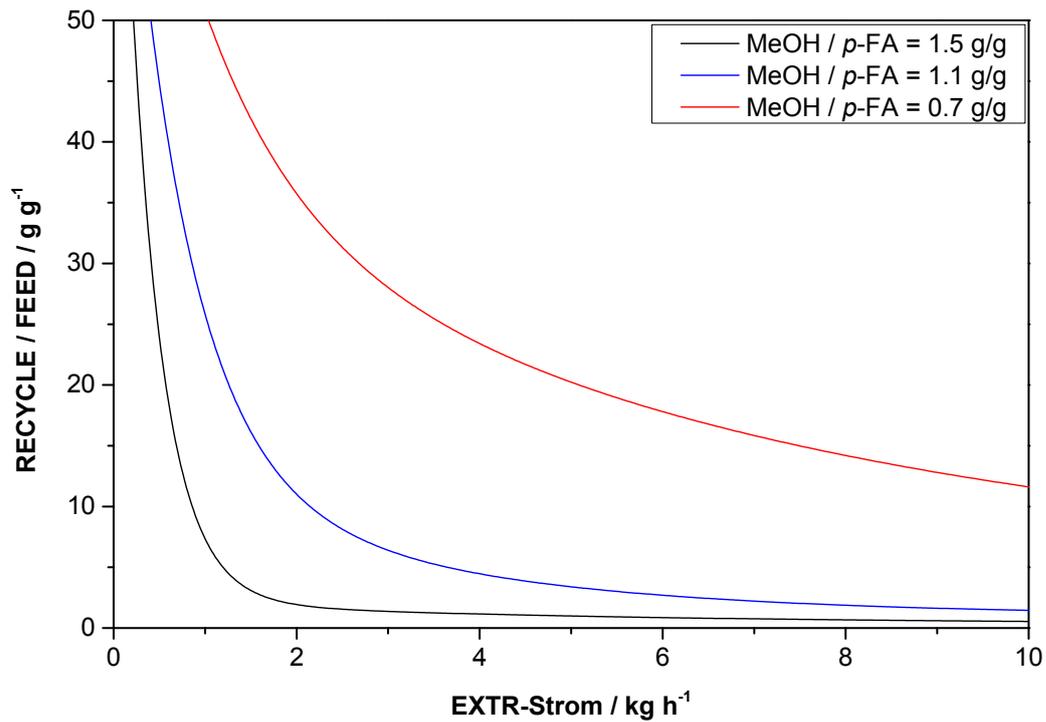


Abbildung 4-55: Verhältnis des RECYCLE- zu FEED-Stroms in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung und EXTR-Zugabe. FEED-Strom = 1 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60\text{ °C}$.

In Abbildung 4-56 ist ein maximaler Bereich der OME-Ausbeute im OME-EXTR-Strom bei einer FEED-Zusammensetzung MeOH/*p*-FA von 1 - 2 g/g erkennbar. Das globale Maximum von 0.77 kg/h OME liegt bei einem Feedverhältnis MeOH/*p*-FA von 1.7 g/g und einem EXTR-Strom von 1.5 kg/h. Der FEED-Strom liegt wie bei allen Betrachtungen bei 1 kg/h. Die Massenströme ausgewählter Produkte im Bereich des globalen OME-Optimums der Abbildung 4-56 sind in Tabelle 4-18 gezeigt.

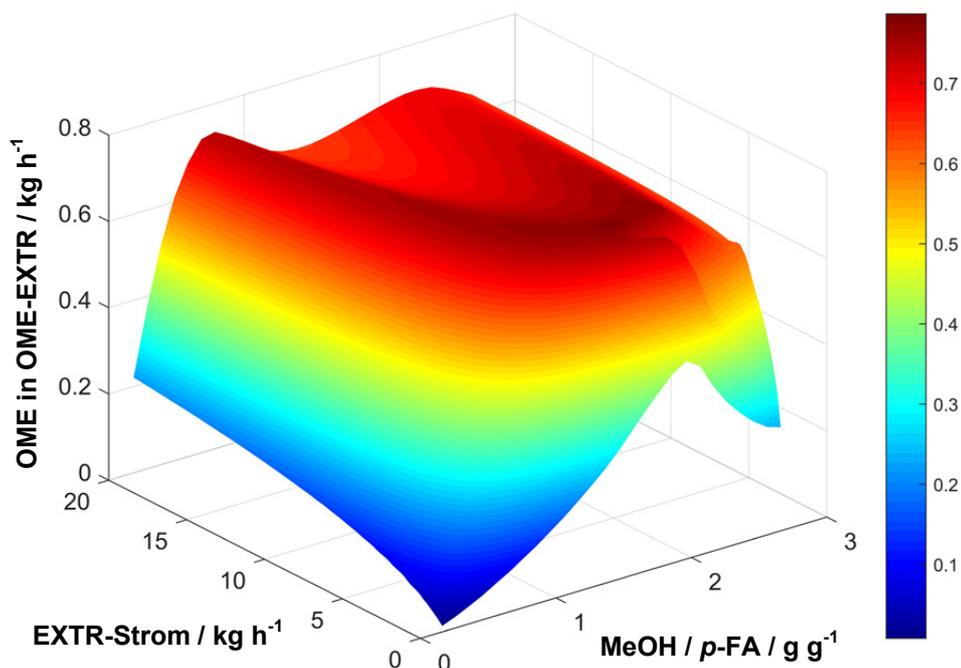


Abbildung 4-56: Gesamtausbeute an OME in der organischen Phase (OME-EXTR) in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung und EXTR-Zugabe. FEED-Strom = 1 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60\text{ °C}$.

Tabelle 4-18: Massenströme ausgewählter Produkte bei einem FEED-Strom von 1 kg/h (MeOH / p-FA = 1.7 g/g) und einer EXTR-Zugabe von 1.5 kg/h.

Produkt	\dot{m} nach CSTR (kg/h)	\dot{m} in OME-EXTR (kg/h)
OME_1	1.291	0.615
OME_2	0.341	0.129
OME_3	0.083	0.025
OME_4	0.019	0.004
OME_5	0.004	0.001
Σ OME	1.740	0.774
MeOH	0.153	0.001
FA	< 0.001	0
H ₂ O	0.213	0.002

Produkt	\dot{m} nach CSTR (kg/h)	\dot{m} in OME-EXTR (kg/h)
Σ HF	0.578	0.016
Σ Gly	0.051	0
Dodecan	0.011	1.500

Aus Tabelle 4-18 ist zu erkennen, dass das Optimum aus Abbildung 4-56 nicht zwingend die ideale Zusammensetzung für einen OME-Diesel-Blend ist. Zwar wird bei diesen Bedingungen eine maximale Ausbeute an OME erreicht, jedoch liegt das OME-Verhältnis stark auf der Seite der kurzkettigen OME. Als Dieselkraftstoff eignen sich jedoch bevorzugt OME_3-5. Um eine höhere Ausbeute dieser OME zu erhalten, muss das *p*-FA / MeOH-Verhältnis erhöht werden. Abbildung 4-57 zeigt wie sich die Ausbeuten verschiedener OME in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung ändern. Ein höherer FA-Anteil liefert eine größere Ausbeute an langkettigen OME. Dieses Verhalten bleibt ab einem Extraktionsmittel / Feed-Verhältnis größer 1 nahezu unverändert.

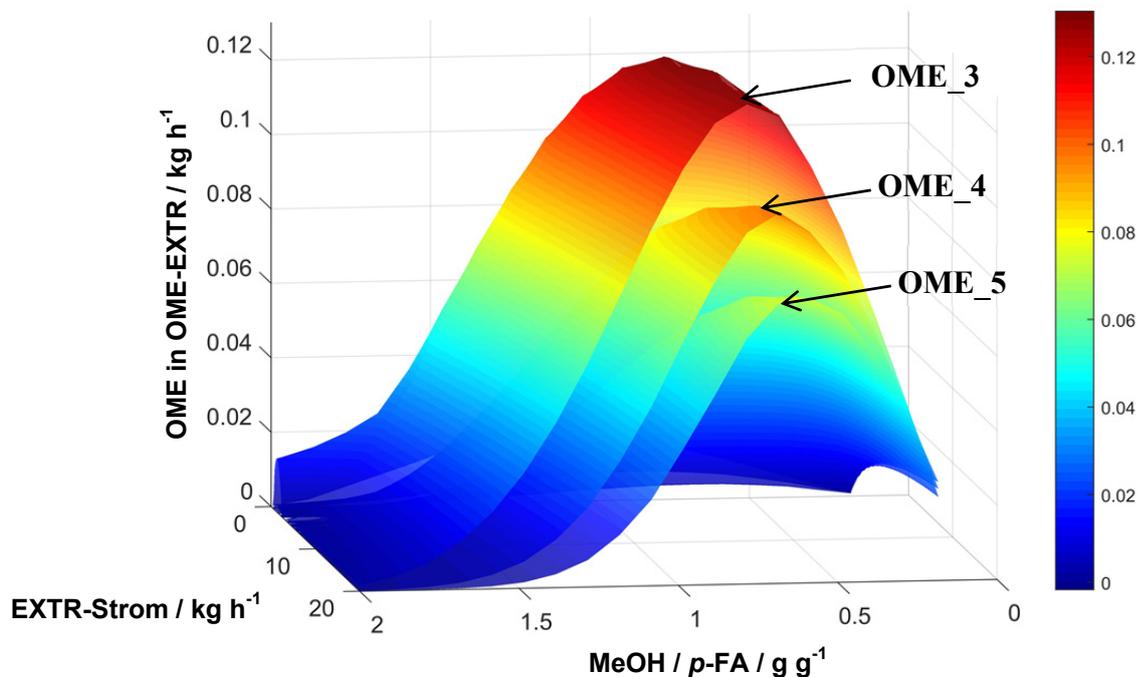


Abbildung 4-57: Menge an OME_3, OME_4 und OME_5 in der organischen Phase (OME-EXTR) in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung und EXTR-Zugabe. FEED-Strom = 1 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60$ °C.

Über das Extraktionsmittel / Feed-Verhältnis kann der OME-Anteil im Extraktionsmittel (z.B. Diesel) eingestellt werden. In Abbildung 4-58 wird ein EXTR-Strom von 5 kg/h und ein FEED-Strom von 1 kg/h angenommen, da in diesem Bereich eine relativ konstante OME-Gesamtausbeute existiert (vgl. Abbildung 4-56 und 4-57). Zur Ermittlung eines optimalen Betriebspunktes, im Hinblick auf eine hohe Ausbeute an OME₃₋₅ im Kraftstoffblend, sind die wichtigsten Stoffströme (OME₁₋₅), Anteile (Wasser und Dodecan im WATER- bzw. OME-EXTR-Strom) und das RECYCLE / FEED-Verhältnis in Abbildung 4-58 aufgetragen. Aus dieser Übersicht lassen sich drei wichtige Betriebspunkte erkennen. Im Betriebspunkt (1) werden hauptsächlich die bevorzugten langkettigen OME im Strom OME-EXTR erhalten, jedoch liegt der RECYCLE-Strom bei dem gut 20fachen des FEED-Stroms, was zu großen Rückströmen führt und eine entsprechend große Prozessauslegung mit sich bringt. Weiterhin müssen große Verluste der Produkte nach der Wasserabtrennung in der Membran in Kauf genommen werden. Der Betriebspunkt (2) stellt einen guten Kompromiss zwischen Prozessdimension, OME-Kettenlänge und –Ausbeute dar. Die Rückströme liegen beim etwa 5fachen des FEED-Stroms. Die Gesamtausbeute an OME liegt nahe am Maximum und der Anteil an den gewünschten OME₃₋₅ liegt in einem moderaten Bereich. Betriebspunkt (3) erzeugt in Summe die gleiche Menge an OME, wobei der Anteil an OME₁ und OME₂ bei 99% der gesamten OME-Menge liegt. Diese Zusammensetzung des Blends ist demnach womöglich nicht ideal für die Nutzung als Dieselkraftstoff. Der RECYCLE-Strom und der Verlust an Produkten nach der Wasserabtrennung in der Membran liegt im Punkt (3) jedoch nahe am Optimum.

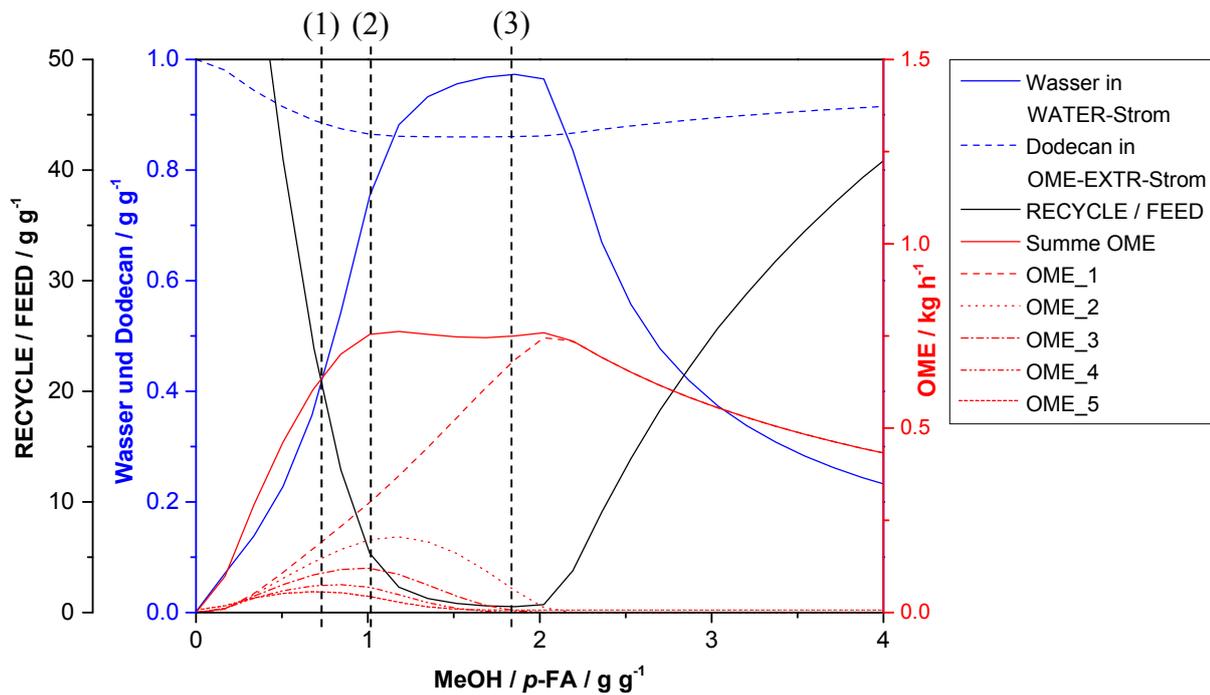


Abbildung 4-58: Stoffströme von OME im OME-EXTR-Strom, Verhältnis des RECYCLE / FEED-Stroms sowie der Wasser- und Dodecan-Anteil im WATER- bzw. OME-EXTR-Strom in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung. FEED-Strom = 1 kg/h, EXTR-Strom = 5 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. (1): hohe Ausbeute an langkettigen OME bei hohem RECYCLE-Strom und geringem Wasseraustrag, (2): hohe OME-Ausbeute bei moderatem RECYCLE-Strom, (3): geringer RECYCLE-Strom und hoher Wasseraustrag, aber nur kurzkettige OME.

5 Zusammenfassung

Die strikten und sich stetig verschärfenden Regularien zur Reduzierung von Emissionen im Transportsektor führen zu einem wachsenden Interesse zur Lösung dieser Fragestellung. Eine Alternative zur kontinuierlichen Weiterentwicklung der Abgasnachbehandlung stellt die Verwendung eines innovativen Kraftstoffes dar, welcher bereits innermotorisch die Bildung von Ruß unterbindet und parallel Stickoxide reduzieren kann. Ein vielversprechender Dieselmotorkraftstoff stellen Gemische aus oligomeren Oxymethylenethern (OME, $\text{CH}_3[\text{OCH}_2]_n\text{OCH}_3$) dar.

Die in dieser Arbeit entwickelte Synthese von OME aus Methanol und Formaldehyd hat im Vergleich zur Produktion aus Dimethoxymethan und Trioxan ökonomische Vorteile aufgrund der kostengünstigeren Edukte. Ein ausführliches Katalysatorscreening zeigt, dass alle sauren Feststoffsäuren mit Brønsted-Zentren die Reaktion katalysieren können. Bei den getesteten aktiven Katalysatorsystemen (Zeolithe, Ionenaustauscherharze sowie modifizierte Alumosilikate) wird bei allen das gleiche Gleichgewicht, bestehend aus den Ausgangsstoffen Methanol und Formaldehyd sowie den Produkten OME, Halbacetale und Glykole, erreicht. Unterschiede sind lediglich bei der Aktivität zu erkennen. Der saure Ionenaustauscher (Dowex50Wx2) erreicht die derzeit höchste Wechselzahl (TOF) von 8.8 s^{-1} bei einer Reaktionstemperatur von 60°C und einem Paraformaldehyd / Methanol-Verhältnis von 1.5 g/g . Das führt dazu, dass 90% des Gleichgewichtsumsatzes nach etwa 10 min erreicht werden bei einem Katalysatorgehalt von 1 w%. Eine Prozessführung bei 30°C ist ebenfalls möglich, wobei hierbei nach 1 h 90% des Gleichgewichtsumsatzes erzielt werden können (Paraformaldehyd / Methanol = 1.5 g/g , Katalysator = 1 w%).

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik wurden Autoklaven (Batchbetrieb) und eine kontinuierlich betreibbare Laboranlage verwendet. Die Autoklaven eignen sich für ein schnelles Screening von Katalysatoren und Prozessparametern. Bei der Laboranlage handelt es sich um einen stationär betriebenen Rohrreaktor mit seitlich angebrachten Zapfstellen zur kontinuierlichen Online-Probenentnahme. Die Anlage diente sowohl zur Ermittlung makroskopischer Einflüsse auf die Reaktionskinetik, wie Film- und Porendiffusionsvorgänge, als auch zur Untersuchung des Langzeitstabilitätsverhaltens der Katalysatoren. Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurde ein Simulationsmodell erstellt und an die experimentell erhaltenen Daten angepasst bzw. validiert. Die Ergebnisse aus den satzweise betriebenen Autoklaven und der kontinuierlichen Anlage sind analog.

Film- und Porendiffusion sind für Strömungsgeschwindigkeiten von > 0.33 ml/min im Rohrreaktor und bei der Verwendung einer Katalysatorpartikelgröße ≤ 149 μm , bei einer Reaktionstemperatur von 60 $^{\circ}\text{C}$, vernachlässigbar.

Das stöchiometrische Verhältnis von Methanol zu Formaldehyd hat direkten Einfluss auf die OME-Kettenlängenverteilung. Hohe Anteile an Formaldehyd führen zu entsprechend längeren OME-Ketten. Der Formaldehydanteil kann nicht beliebig erhöht werden, da ab 6 Formaldehydeinheiten im OME-Molekül die OME einen festen Aggregatzustand bei Standardbedingungen einnehmen. Die Prozessführung muss in diesem Falle, z. B. durch eine erhöhte Temperatur des Reaktors und der Rohrleitungssysteme, angepasst werden, um keine Feststoffe durch Produktagglomeration zu erhalten. Ein erhöhter Wassergehalt wirkt sich im Allgemeinen negativ auf die OME-Ausbeute aus. Die Nebenprodukte Halbacetale und Glykole entstehen bei Anwesenheit von Wasser und konkurrieren um den, für die OME-Bildung ebenfalls erforderlichen, Formaldehyd für das Kettenwachstum. Zudem findet eine Hydrolyse der OME durch Wasser statt, was ebenfalls zu einer Verringerung der Selektivität führt.

Die Geschwindigkeiten der sauer katalysierten Reaktionen können über einen hyperbolischen Ansatz beschrieben werden, wobei ein zusätzlicher Inhibierungsterm beim Katalysator Dowex50Wx2 eingeführt werden muss. Dieser beschreibt die Zugänglichkeit der aktiven Zentren, welche sich im Lauf der Reaktion ändert. Die stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte und Produkte haben unmittelbaren Einfluss auf die Polarität der Reaktionslösung und das damit einhergehende Quellverhalten des Ionenaustauscherharzes. Die Bildung der OME erfolgt über zwei parallel verlaufende Reaktionen. Zum einen werden die sich aus Methanol und Formaldehyd schnell bildenden Halbacetale mit Methanol verethert, wobei die OME hierbei durch Wasserabspaltung erhalten werden. Zum anderen erfolgt die Bildung über Transacetalisierungsreaktionen der OME untereinander. Die letztere Reaktion ist erst erkennbar, wenn OME bereits zu Beginn der Synthese vorliegen. Hierbei sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der Transacetalisierung von denen der Veretherungsreaktionen entkoppelt und damit direkt bestimmbar. Die Beschreibung der Transacetalisierungskinetik der OME in wässriger Lösung und Validierung durch Experimente mit langkettigen OME ist in dieser Arbeit erstmals entwickelt worden. Erst durch die Erkenntnis aller am System beteiligten Reaktionsabläufe ist ein wirtschaftlicher Prozess, bei dem die als Dieselmotorerwünschten OME mit $n = 1 - 2$ und $n > 6$ zurückgeführt und dem Feedstrom erneut zugeführt werden müssen, auslegbar.

Der Ionenaustauscher ist kommerziell in unterschiedlichen Modifikationen erhältlich. Die Unterschiede liegen in der H^+ -Ionenkonzentration und beim Vernetzungsgrad. Über eine Erweiterung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch eine linearisierte Beziehung in Abhängigkeit vom Divinylbenzolanteil, welcher unmittelbar den Vernetzungsgrad bestimmt, ergibt sich ein katalysatorunabhängiges Reaktionsmodell.

Eine hohe Katalysatorstandzeit kann die Wirtschaftlichkeit einer Produktionsanlage steigern. Der Katalysator (Dowex50Wx2), welcher für die Entwicklung des kinetischen Modells herangezogen wurde, zeigt selbst nach 17 Tagen noch 90% seiner ursprünglichen Aktivität. Durch die geringe Abhängigkeit der OME-Selektivität von der Temperatur kann die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung wieder erreicht werden, ohne Abstriche bei der OME-Ausbeute in Kauf nehmen zu müssen.

Verfahren zur Abtrennung der gewünschten OME von den Ausgangsstoffen und Nebenprodukten laufen derzeit über mehrstufige Rektifikationskolonnen. In dieser Arbeit wird ein zum Patent angemeldeter Prozess vorgestellt, in dem selektiv OME aus dem Produktgemisch in ein organisches Medium extrahiert werden. Als Extraktionsmittel kann beispielsweise Diesel eingesetzt werden, um unmittelbar einen Kraftstoff zu erhalten, der nahezu keine Veränderungen am Motor, Kraftstoffsystem oder an der Infrastruktur verlangt. Die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe sowie die Nebenprodukte können zum Reaktor zurückgeführt werden. Dort können sie, bedingt durch die Gleichgewichtsbeziehungen, erneut zu OME umgesetzt werden. Die organische Diesel-Phase enthält nach der Extraktion bis zu 14 w% OME mit unterschiedlichen Kettenlängen. OME₃₋₅ besitzen im Vergleich zu den OME mit anderen Kettenlängen bessere physikalische Eigenschaften, um als Dieseldieselkraftstoff zu fungieren. Die sich teilweise negativ auswirkenden Stoffeigenschaften von OME₁₋₂ (Flammpunkt, Schmierfähigkeit und Cetanzahl im Falle von OME₁), können durch die ebenfalls extrahierten OME_{n>5} teilweise kompensiert werden. Wird OME₁ zudem destillativ abgetrennt, werden die Spezifikationen des Dieseldieselkraftstoffs weitgehend erfüllt. Die Extraktion mit hydrierten Pflanzenölen (HVO) anstelle des Diesels liefert weitere Vorteile. Sowohl die Cetanzahl als auch der Flammpunkt werden erhöht, bei gleichzeitiger Absenkung des Wasseranteils, der im Falle eines OME-HVO-Blends mit abdestilliertem OME₁ innerhalb der Dieselspezifikationen liegt.

Der Anteil an OME in der organischen Phase kann über die Ausbeute an OME während der Reaktion von Methanol mit Formaldehyd beeinflusst werden. Zudem ist durch eine Polaritätserhöhung der wässrigen Phase während des Extraktionsschritts eine Änderung der

Nernst'schen Verteilungskoeffizienten zu erkennen. Ein großer Polaritätsunterschied der beiden Phasen führt zu einer selektiveren Abtrennung der unerwünschten Halbacetale und Glykole sowie des Methanols und Formaldehyds. Bereits bei einer Zugabe von 0.1 g/g Wasser zur zu extrahierenden Phase konnten Glykole und Halbacetale mit einer Formaldehydwiederholungseinheit von $n > 1$ nicht mehr in der organischen Phase (Extraktionsmittel: *n*-Dodecan) nachgewiesen werden. Formaldehyd und Methanol waren bereits vor der Zugabe von Wasser nicht mehr im organischen Medium nachweisbar.

Durch die Implementierung der Reaktionskinetiken und der Nernst'schen Verteilungskoeffizienten aus den Extraktionsexperimenten in die Simulationssoftware AspenPlus[®] gelang es, einen Prozess für die OME-Produktion, Abtrennung der OME aus der Reaktionslösung mittels Diesel bzw. Dodecan und Rückführung der nicht umgesetzten Produkte abzubilden. Die Methode zur Abtrennung des für die Reaktion von OME nicht benötigten Wassers wurde der Literatur entnommen. Über diesen Gesamtprozess ist es möglich, einen optimalen Prozesszustand zu identifizieren. Die durchgeführten Sensitivitätsuntersuchungen zeigen eine starke Abhängigkeit des Recyclingstroms von der Menge des zugeführten Extraktionsmittels. Wird ein Verhältnis von Extraktionsmittel zu Feed von < 1 g/g eingestellt, resultiert ein Recycling/Feed-Verhältnis von > 30 g/g, bei einer Feedzusammensetzung Methanol / Paraformaldehyd von 1 g/g. Der Reaktor muss in diesem Fall entsprechend groß ausgelegt werden, um die im Vergleich zum Produktstrom großen Stoffströme verarbeiten zu können. Ein optimales Prozessfenster ergibt sich für ein Methanol / Paraformaldehyd-Verhältnis im Bereich von 0.6 - 2 g/g und ein Extraktionsmittel / Feed-Verhältnis von > 1 g/g. Werden hohe Konzentrationen an OME im Diesel gefordert, sollte das Verhältnis von Extraktionsmittel zu Feed (Methanol / Paraformaldehyd = 1 g/g) nicht größer als 5 g/g betragen, um einen Kompromiss zwischen Recyclingstrom (etwa 5fache des Feedstroms) und OME-Konzentration (> 10 w%) zu erhalten. Werden bevorzugt OME₃₋₅ im Blend verlangt, verengt sich der optimale Bereich von Methanol / Paraformaldehyd auf den Bereich von 0.5 - 1 g/g.

6 Ausblick

Die Synthese von OME bedarf keines besonderen Katalysators. Alle getesteten Feststoffsäuren mit Brønsted-Zentren sind in der Lage MeOH mit FA zu OME umzusetzen, ohne dabei die Selektivität zu beeinflussen. Optimierungspotentiale ergeben sich nur auf Basis der katalytischen Aktivität. Eine Ausbeutesteigerung ist für ein Verfahren denkbar, bei dem die OME selektiv aus der Reaktionsphase entfernt und somit dem Gleichgewicht entzogen werden. Hierfür können optimierte Extraktionsmittel in Betracht gezogen werden, oder auch eine Reaktivdestillation Anwendung finden. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz einer geeigneten Membran, wodurch sich selektiv das Koppelprodukt Wassers aus dem System abtrennen lässt. Für einen wirtschaftlichen Prozess müssen die unumgesetzten Edukte dem Reaktionsschritt zurückgeführt werden, wobei sich Wasser ohne die Verwendung einer geeigneten Membran anreichern und die Ausbeute der OME senken würde. Die im Gleichgewicht vorliegenden Halbacetale und Glykole können durch Einsatz von wasserfreien Ausgangsstoffen, wie Trioxan und DMM, vermieden werden, für die jedoch höhere Preise zu veranschlagen sind. Ob eine nachträgliche Trocknung der OME, synthetisiert aus MeOH und FA, oder ein Verfahren aus bereits wasserfreien Komponenten den ökonomischeren Weg darstellt, muss über eine Analyse der Wertschöpfungskette geprüft werden. Eine Prozessintegration der FA-Herstellung mit der OME-Synthese ohne über das Zwischenprodukt *p*-FA oder Trioxan gehen zu müssen, stellt ebenfalls ein interessantes Verfahren dar. Hierbei könnte die aufwändige Trocknung des FA sowie die Prozessschritte die zur Feststoffförderung nötig sind eingespart werden.

Das vorgestellte Verfahren ist bei milden Reaktionsbedingungen durchführbar, ohne dabei große Mengen des einzigen irreversibel gebildeten Nebenprodukts Methylformiat zu bilden. Alle weiteren Produkte, mit der Ausnahme von Wasser, können rezykliert und erneut zu OME umgesetzt werden. Dieser „grüne“ Prozess stellt, zusammen mit der Möglichkeit die Ausgangsprodukte aus nachwachsenden Rohstoffen zu erzeugen, bei gleichzeitiger Reduzierung der Emissionen, ein innovatives und umweltfreundliches Verfahren dar, um auch in Zukunft auf flüssige Kraftstoffe mit hoher Energiedichte zurückgreifen zu können.

7 Verzeichnisse

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Emissionsstandards für den europäischen Transitverkehr [3].	2
Abbildung 2-1:	Schematische Darstellung der Abgasnachbehandlung eines Dieselmotors [20].	7
Abbildung 2-2:	Formaldehydverteilung in verschiedenen Glykolen in wässriger Lösung [50].	12
Abbildung 2-3:	Schematische Darstellung des NO _x -Partikel-Zielkonflikts für verschiedene Kraftstoffe [71, 76].	15
Abbildung 2-4:	Syntheserouten von OME ausgehend von MeOH.	17
Abbildung 2-5:	Synthese von OME über intermediäre Halbacetale. Kat.: H ₃ PO ₄ modifiziertes γ -Al ₂ O ₃ , $T = 60$ °C, $p = 5$ bar, WHSV = 0.5 – 1 h ⁻¹ [102].	18
Abbildung 2-6:	Synthese von OME. Produkt mit 1.5 mol einer 20%igen wässrigen NaOH-Lösung eine weitere Stunde unter Rückfluss neutralisiert. Kat. = 0.3 w% H ₂ SO ₄ , VWZ = 5.5 h. Abtrennung und Trocknung der oberen Phase mit K ₂ CO ₃ [104].	19
Abbildung 2-7:	Synthese von OME aus DMM und <i>p</i> -FA. Kat. = 0.1 w% H ₂ SO ₄ , $T = 100$ °C, $p = 7$ bar, VWZ = 1 h [104].	19
Abbildung 2-8:	Synthese von OME aus wässriger Formaldehydlösung. Kat. = 0.04 w% H ₂ SO ₄ , VWZ = 3 h. Produkt neutralisiert und aufgereinigt [104].	19
Abbildung 2-9:	Kohlenstoffeffizienzen ($C_{\text{Effizienz}}$, in mol C/100 mol CO in Syngas) von Hoch- und Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Reaktionen (LT-FT, HT-FT) und von MeOH basierten Reaktionen. Referenzen: a) = [119], b) = [120], c) = [54].	22
Abbildung 3-1:	Schematische Darstellung (links) und Foto (rechts) des verwendeten Autoklaven zur Synthese von OME. V-1: Ventil zum Befüllen des	

	Autoklaven mit der Reaktionslösung, V-2: Zuführungsventil für den Katalysator, V-3: Überströmventil, V-4: Produktentnahme.	32
Abbildung 3-2:	Glasautoklav mit vertikal variablem Sieb zur Abgrenzung des Katalysators von der oberen Phase. Links: schematische Zeichnung, rechts: Foto inkl. Sieb, ohne Aufbauten.	33
Abbildung 3-3:	Teilansicht des dynamischen Prozessleitsystems zur Steuerung der kontinuierlichen OME-Syntheseanlage.	35
Abbildung 3-4:	Fließbild der kontinuierlich operierenden Anlage zur Synthese von OME aus FA und MeOH.	36
Abbildung 3-5:	Schnittdarstellung des verwendeten Zapfstellenreaktors (oben) sowie Seitenansicht des befüllten Reaktorkerns (unten).	38
Abbildung 3-6:	CAD-Modell des Zapfstellenreaktors mit Heizblöcken.	38
Abbildung 3-7:	Lösungsalgorithmus zur Parameteroptimierung des kinetischen Modells.	44
Abbildung 4-1:	Mittels der Zustandsgleichung Peng-Robinson berechnete Partialdrücke von OME ₁₋₆ in Abhängigkeit von der Temperatur (Linien), sowie aus der Literatur [155, 156] zugängliche Siedepunkte von OME ₁₋₅ bei Umgebungsdruck (Punkte).	53
Abbildung 4-2:	Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator Dowex50Wx2 (links) und Dowex50Wx4 (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, <i>p</i> -FA = 60 g, Kat. = 1 w%, <i>T</i> = 80 °C.	60
Abbildung 4-3:	Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator Dowex50Wx8 (links) und H-MFI 90 (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, <i>p</i> -FA = 60 g, Kat. = 1 w%, <i>T</i> = 80 °C.	61
Abbildung 4-4:	Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator H-BEA 25 (links) und Amberlyst 36 (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, <i>p</i> -FA = 60 g, Kat. = 1 w%, <i>T</i> = 80 °C.	61

- Abbildung 4-5: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator IR 120 (links) und CBV 720 (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Kat. = 1 w%, $T = 80\text{ °C}$ 61
- Abbildung 4-6: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator H-MFI 400 (links) und H-MOR 30 (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Kat. = 1 w%, $T = 80\text{ °C}$ 62
- Abbildung 4-7: Foto verschiedener Zeolithe benetzt mit einem Tropfen Wasser. Links-oben: H-BEA 25, links-unten: H-BEA 25 silyliert, rechts-oben: H-MFI 90, rechts-unten: H-MFI 90 silyliert..... 63
- Abbildung 4-8: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator H-MFI 90 (links) und H-MFI 90 silyliert (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Kat. = 1 w%, $T = 80\text{ °C}$. Punkte: experimentelle Daten, Linien: Ausgleichskurven..... 64
- Abbildung 4-9: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Zeit für den Katalysator H-BEA 25 (links) und H-BEA 25 silyliert (rechts). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Kat. = 1 w%, $T = 80\text{ °C}$. Punkte: experimentelle Daten, Linien: Ausgleichskurven..... 64
- Abbildung 4-10: OME-Kettenlängenverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht für unterschiedliche FA / MeOH-Verhältnisse (Experimente: St.-1 bis -4). Reaktionsbedingungen: $T = 80\text{ °C}$, Wasser = 0.1 g/g, VWZ = 24 h, Kat.: Dowex50Wx2. 68
- Abbildung 4-11: OME-Kettenlängenverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht für unterschiedliche FA / MeOH-Verhältnisse und ohne Zusatz von Wasser (Experimente: St.-5 bis -7). Reaktionsbedingungen: $T = 60\text{ °C}$, VWZ = 24 h, Kat.: Dowex50Wx2. 69
- Abbildung 4-12: Gleichgewichtskonstante K_{4_1} (Reaktion 2-12) für unterschiedliche Temperaturen. Punkte repräsentieren GGW-1 bis -5 (Tabelle 4-8), Fehlerbalken zeigen die Abweichung der restlichen Experimente aus Tabelle 4-8. Das Modell wird durch die Trendlinie dargestellt..... 72

- Abbildung 4-13: Gleichgewichtskonstante K_{g_n} (Reaktion 2-16) für unterschiedliche Temperaturen. Punkte repräsentieren GGW-1 bis -5 (Tabelle 4-8), Fehlerbalken zeigen die Abweichung der restlichen Experimente aus Tabelle 4-8. Das Modell wird durch die Trendlinie dargestellt. 73
- Abbildung 4-14: Gleichgewichtskonstante K_3 (Reaktion 2-11) für unterschiedliche Temperaturen. Punkte repräsentieren GGW-2 bis -5 (Tabelle 4-8), Fehlerbalken zeigen die Abweichung der restlichen Experimente aus Tabelle 4-8. Das Modell wird durch die Trendlinie dargestellt. 73
- Abbildung 4-15: Vergleich der OME-Gleichgewichtslage aus Experiment (Exp.) und Modell (Mod.) ermittelten Daten für verschiedene Temperaturen. 74
- Abbildung 4-16: Konzentrationsverlauf von OME_2 in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Drehzahlen des Rührgerätes (U/min). Reaktionsbedingungen: MeOH = 40 g, *p*-FA = 60 g, Dowex50Wx2 = 1 w%, $T = 60\text{ °C}$ 76
- Abbildung 4-17: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei 40 °C auf die Massenanteile von OME_1-3 bei konstanter WHSV. Punkte repräsentieren die Experimente F.-diff.-1 bis 7, Linien die Trendfunktionen der Reaktorpositionen 3 bis 9. 78
- Abbildung 4-18: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei 60 °C auf die Massenanteile von OME_1-3 bei konstanter WHSV. Punkte repräsentieren die Experimente F.-diff.-8 bis 14, Linien die Trendfunktionen der Reaktorpositionen 3 bis 9. 79
- Abbildung 4-19: Einfluss der Katalysatorpartikelgröße auf die OME_2 Bildungsgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 60 g *p*-FA, 40 g MeOH, Kat. = 1 g Dowex50Wx2, $T = 80\text{ °C}$ 81
- Abbildung 4-20: Einfluss der Katalysatorpartikelgröße auf die OME_2 Bildungsgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 60 g *p*-FA, 40 g MeOH, Kat. = 1 g Dowex50Wx2, $T = 60\text{ °C}$ 81
- Abbildung 4-21: Einfluss der Katalysatorpartikelgröße auf die OME_2 Bildungsgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 60 g *p*-FA, 40 g MeOH, Kat. = 1 g Dowex50Wx2, $T = 40\text{ °C}$ 82

- Abbildung 4-22: Konzentrationsverlauf von OME₂ für verschiedene Katalysatormassen. Zeitachse ist über Gl. 3-1 auf eine Katalysatormasse 0.1 w% normiert. Reaktionsbedingungen: $T = 40\text{ °C}$, Kat.: Dowex50Wx2 (mesh: 200-400), Edukt: 60 g *p*-FA, 40 g MeOH. 83
- Abbildung 4-23: Einfluss von Wasser auf die Produktzusammensetzung im Gleichgewicht. Parallele Auftragung der tatsächlichen OME-Ausbeute (ausgefüllte Punkte und durchgezogene Linien) sowie der berechneten Zusammensetzung unter inertem Verhalten von Wasser (hohle Punkte und gestrichelte Linien). Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-12. 85
- Abbildung 4-24: Massenanteile der OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-5 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w% Dowex50Wx2. 87
- Abbildung 4-25: Massenanteile der OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-6 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w% H-MFI 90. 88
- Abbildung 4-26: Massenanteile der OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: kontinuierlich operierende Anlage, siehe Experiment Wa.-7 (Tabelle 4-13), $\dot{V} = 3\text{ ml/min}$ 89
- Abbildung 4-27: Schematische Darstellung der katalytischen Umgebung sowie der Bulkphase und deren Reaktionen. 94
- Abbildung 4-28: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_4 für die Bildung von OME₁ (links) und OME₂ (rechts) in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, Linien entsprechen dem kinetischen Modell. 96
- Abbildung 4-29: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_4 für die Bildung von OME₃ (links) und OME₄ (rechts) in Abhängigkeit von der inversen

Temperatur. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, Linien entsprechen dem kinetischen Modell.	97
Abbildung 4-30: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_4 für die Bildung von OME_5 (links) und OME_6 (rechts) in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, Linien entsprechen dem kinetischen Modell.	97
Abbildung 4-31: Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Anzahl an FA-Einheiten in OME_n bezogen auf Reaktion 2-12. Punkte repräsentieren die Experimente, die Gerade das Modell unter Ausschluss von OME_1.	98
Abbildung 4-32: Präexponentieller Faktor für Reaktion 2-12. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, die Kurve das Modell unter Ausschluss von OME_1.	98
Abbildung 4-33: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_8 für die Bildung von OME_2 (links) und OME_3 (rechts) in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, Linien entsprechen dem kinetischen Modell.	99
Abbildung 4-34: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_8 für die Bildung von OME_4 in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, Linie entspricht dem kinetischen Modell.	99
Abbildung 4-35: Aktivierungsenergie bezogen auf Reaktion 2-16 in Abhängigkeit von der Anzahl an FA-Einheiten in OME_n. Punkte repräsentieren die Experimente, die Linie das Modell.	100
Abbildung 4-36: Präexponentieller Faktor für Reaktion 2-16. Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Daten, die Kurve das Modell.	100
Abbildung 4-37: Sensitivitätsanalyse für $h_{\text{H}_2\text{O}}$ zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.	103
Abbildung 4-38: Sensitivitätsanalyse für h_{MeOH} zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.	104

Abbildung 4-39: Sensitivitätsanalyse für h_{OME} zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	105
Abbildung 4-40: Sensitivitätsanalyse für k_{4_1} zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	106
Abbildung 4-41: Sensitivitätsanalyse für k_{4_2} zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	106
Abbildung 4-42: Sensitivitätsanalyse für k_{4_3} zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	107
Abbildung 4-43: Sensitivitätsanalyse für k_{8_1-4} zu Experiment Kin.-3. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	108
Abbildung 4-44: Sensitivitätsanalyse für k_{8_1} zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	109
Abbildung 4-45: Sensitivitätsanalyse für k_{8_1} zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	109
Abbildung 4-46: Einfluss des DVB-Anteils auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{4_2-6} . Reaktionsbedingungen: $T = 60\text{ °C}$, $p\text{-FA} / \text{MeOH} = 1.5$, Kat. = 0.1 w%.	111
Abbildung 4-47: Langzeitversuch bei 90% des Maximalumsatzes an MeOH. Reaktionsbedingungen: $p\text{-FA} / \text{MeOH} = 3:2\text{ g/g}$, $T = 40\text{ °C}$, $p =$ 0.1 MPa , Kat.: Dowex50Wx2 (mesh = 200-400).....	112
Abbildung 4-48: Produktzusammensetzung in der organischen und wässrigen Phase des Extraktionsexperiments Ext.-1 sowie der Reaktivextraktion Ext.-8. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-17.	115
Abbildung 4-49: Produktzusammensetzung in der organischen und wässrigen Phase des Extraktionsexperiments Ext.-9. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-17.....	117
Abbildung 4-50: Nernst'sche Verteilungskoeffizienten (K_d) von OME_1-6 in Abhängigkeit vom Massenanteil an zugesetztem Wasser. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-17, Ext.-4 bis -7.	118

- Abbildung 4-51: Nernst'sche Verteilungskoeffizienten (K_d) von HF_1 und -2 in Abhängigkeit vom Massenanteil an zugesetztem Wasser. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-17, Ext.-4 bis -7..... 119
- Abbildung 4-52: Fließbild der Prozesssimulation zur Berechnung von Stoffströmen der OME-Synthese inklusive extraktiver Aufreinigung und Wasserabtrennung über eine Membran..... 120
- Abbildung 4-53: Massenanteile an Dodecan in der organischen Phase (OME-EXTR) in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung und des EXTR-Stroms. FEED-Strom = 1 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 122
- Abbildung 4-54: Verhältnis des RECYCLE- zu FEED-Stroms in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung und EXTR-Zugabe. FEED-Strom = 1 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 123
- Abbildung 4-55: Verhältnis des RECYCLE- zu FEED-Stroms in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung und EXTR-Zugabe. FEED-Strom = 1 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 124
- Abbildung 4-56: Gesamtausbeute an OME in der organischen Phase (OME-EXTR) in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung und EXTR-Zugabe. FEED-Strom = 1 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 125
- Abbildung 4-57: Menge an OME_3, OME_4 und OME_5 in der organischen Phase (OME-EXTR) in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung und EXTR-Zugabe. FEED-Strom = 1 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 126
- Abbildung 4-58: Stoffströme von OME im OME-EXTR-Strom, Verhältnis des RECYCLE / FEED-Stroms sowie der Wasser- und Dodecan-Anteil im WATER- bzw. OME-EXTR-Strom in Abhängigkeit von der FEED-Zusammensetzung. FEED-Strom = 1 kg/h, EXTR-Strom = 5 kg/h, $T_{\text{Reaktor}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$. (1): hohe Ausbeute an langkettigen OME bei hohem RECYCLE-Strom und geringem Wasseraustrag, (2): hohe OME-Ausbeute bei moderatem RECYCLE-Strom, (3): geringer RECYCLE-Strom und hoher Wasseraustrag, aber nur kurzkettige OME..... 128

Abbildung 8-1: Typisches GC-FID Chromatogramm eines Produktgemischs ausgehend von MeOH und <i>p</i> -FA inkl. des Lösungsmittels THF und internen Standards Dodecan.	167
Abbildung 8-2: Typisches GC-MS Chromatogramm, mit zusätzlichem Ionenextraktionsausschnitt, eines Produktgemischs ausgehend von MeOH und <i>p</i> -FA inkl. des Lösungsmittels THF und internen Standards Dodecan.	167
Abbildung 8-3: Massenspektren von verschiedenen OME (Spektren von oben nach unten: OME_1, -2, -3 und -10).	168
Abbildung 8-4: Massenspektren von verschiedenen Halbacetalen (Spektren von oben nach unten: HF_1, -2 und -3).	169
Abbildung 8-5: REM-Aufnahmen des Katalysators Amberlyst 36 (links = 200 μ m, rechts = 500 nm).	176
Abbildung 8-6: REM-Aufnahmen des Katalysators Dowex50Wx2 (mesh = 50-100) (links = 200 μ m, rechts = 500 nm).	176
Abbildung 8-7: REM-Aufnahmen des Katalysators Dowex50Wx2 (mesh = 200-400) (links = 200 μ m, rechts = 500 nm).	177
Abbildung 8-8: REM-Aufnahmen des Katalysators Dowex50Wx8 (mesh = 200-400) (links = 200 μ m, rechts = 500 nm).	177
Abbildung 8-9: REM-Aufnahmen des Katalysators IR 120 (links = 200 μ m, rechts = 500 nm).	177
Abbildung 8-10: REM-Aufnahmen des Katalysators H-BEA 25 (links = 200 μ m, rechts = 500 nm).	178
Abbildung 8-11: REM-Aufnahmen des Katalysators H-MFI 90 (links = 200 μ m, rechts = 500 nm).	178
Abbildung 8-12: REM-Aufnahmen des Katalysators H-MFI 400 (links = 200 μ m, rechts = 500 nm).	178
Abbildung 8-13: REM-Aufnahmen des Katalysators H-MOR 30 (links = 200 μ m, rechts = 500 nm).	179
Abbildung 8-14: REM-Aufnahmen des Katalysators TZP-724 (links = 200 μ m, rechts = 500 nm).	179

Abbildung 8-15: Porenradienverteilung (DFT-Methode) von H-BEA 25 (links) und H-BEA 25 silyliert (rechts).	180
Abbildung 8-16: Porenradienverteilung (DFT-Methode) von H-MFI 90 (links) und H-MFI 90 silyliert (rechts).	180
Abbildung 8-17: Porenradienverteilung (DFT-Methode) von H-MFI 400 (links) und H-MOR 30 (rechts).	180
Abbildung 8-18: TPD-Messung der Katalysatoren H-BEA 25 (links) und H-BEA 25 silyliert (rechts).	181
Abbildung 8-19: TPD-Messung der Katalysatoren H-MFI 90 (links) und H-MFI 90 silyliert (rechts).	181
Abbildung 8-20: TPD-Messung der Katalysatoren H-MOR 30 (links) und H-MFI 400 (rechts).	181
Abbildung 8-21: TGA-Analyse der unbehandelten Katalysatoren Dowex50Wx2, Dowex50Wx4 und Dowex50Wx8, $d_p = 37 - 74 \mu\text{m}$. Methode: siehe Kapitel 3.5.7.	182
Abbildung 8-22: TGA-Analyse der Katalysatoren Dowex50Wx2, -4 und -8, $d_p = 74 - 149 \mu\text{m}$, (nicht vorgetrocknet). Methode: siehe Kapitel 3.5.7.	183
Abbildung 8-23: TGA-Analyse der Katalysatoren Dowex50Wx2, -4 und -8, $d_p = 150 - 300 \mu\text{m}$, (nicht vorgetrocknet). Methode: siehe Kapitel 3.5.7.	184
Abbildung 8-24: Temperaturprofil entlang des Reaktors inkl. Aufheiz- und Abkühlphase. Reaktionsbedingungen: $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{V} = 0.5 \text{ ml/min}$	185
Abbildung 8-25: Ausschnitt des Temperaturprofils aus Abbildung 8-24 zur besseren Visualisierung der Temperaturunterschiede der einzelnen Reaktorpositionen.	185
Abbildung 8-26: Typisches Druckprofil des Zapfstellenreaktors in Abhängigkeit der Zeit bzw. der Reaktorzapfstelle.	186
Abbildung 8-27: Vorderansicht der kontinuierlich operierenden Versuchsanlage zur Synthese von OME aus MeOH und FA.	186
Abbildung 8-28: Rückansicht der Versuchsanlage inkl. Schaltkasten (links-unten) und Labmanager zu automatisierten Prozessführung (rechts-unten).	187

- Abbildung 8-29: Reaktoreinheit bis Multiportventil zur Selektion der Zapfstellen (links) sowie vergrößerte Darstellung des Reaktors mit abgenommenem unteren Heizblock (rechts). 187
- Abbildung 8-30: Prozessleitsystem und Peripherie der kontinuierlich operierenden Anlage. Steuerungs- bzw. Auswertungssystem der GC-Analytik (links), Prozessleitsystem (Mitte) sowie Automatisierungssoftware (rechts). 188
- Abbildung 8-31: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-8 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%. 189
- Abbildung 8-32: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-9 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%. 189
- Abbildung 8-33: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-10 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%. 190
- Abbildung 8-34: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-11 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%. 190
- Abbildung 8-35: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-12 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%. 191
- Abbildung 8-36: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-13 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%. 191

- Abbildung 8-37: Experiment Kin.-1: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2..... 192
- Abbildung 8-38: Experiment Kin.-2: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2..... 192
- Abbildung 8-39: Experiment Kin.-3: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2..... 193
- Abbildung 8-40: Experiment Kin.-4: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2..... 193
- Abbildung 8-41: Experiment Kin.-5: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2..... 194
- Abbildung 8-42: Experiment Kin.-6: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2..... 194
- Abbildung 8-43: Experiment Kin.-7: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2..... 195
- Abbildung 8-44: Experiment Kin.-8: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2..... 195

- Abbildung 8-45: Experiment Kin.-9: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2. 196
- Abbildung 8-46: Experiment Kin.-10: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2. 196
- Abbildung 8-47: Experiment Kin.-11: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2. 197
- Abbildung 8-48: Experiment Kin.-12: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2. 197
- Abbildung 8-49: Experiment Kin.-13: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2. 198
- Abbildung 8-50: Experiment Kin.-14: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2. 198
- Abbildung 8-51: Experiment Kin.-15: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2. 199
- Abbildung 8-52: Experiment Kin.-16: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2. 199

- Abbildung 8-53: Experiment Kin.-17: Massenanteile von OME₁₋₆ in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.....200
- Abbildung 8-54: Experiment Kin.-18: Massenanteile von OME₁₋₆ in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.....200
- Abbildung 8-55: Experiment Kin.-19: Massenanteile von OME₁₋₆ in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.....201
- Abbildung 8-56: Experiment Kin.-20: Massenanteile von OME₁₋₆ in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.....201
- Abbildung 8-57: Experiment Kin.-21: Massenanteile von OME₁₋₆ in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.....202
- Abbildung 8-58: Experiment Kin.-22: Massenanteile von OME₁₋₆ in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.....202
- Abbildung 8-59: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{11} des Nebenprodukts Methylformiat in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Punkte widerspiegeln die experimentell ermittelten Daten inkl. Fehlerabweichung, Linie zeigt das kinetische Modell.....203
- Abbildung 8-60: Sensitivitätsanalyse für h_{H_2O} zu Experiment Kin.-7. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.204
- Abbildung 8-61: Sensitivitätsanalyse für k_{4_1} zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.204

Abbildung 8-62: Sensitivitätsanalyse für k_{4_2} zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	205
Abbildung 8-63: Sensitivitätsanalyse für k_{4_3} zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	205
Abbildung 8-64: Sensitivitätsanalyse für k_{8_2} zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	206
Abbildung 8-65: Sensitivitätsanalyse für k_{8_3} zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	206
Abbildung 8-66: Sensitivitätsanalyse für k_{4_1} zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	207
Abbildung 8-67: Sensitivitätsanalyse für k_{4_2} zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	207
Abbildung 8-68: Sensitivitätsanalyse für k_{4_3} zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	208
Abbildung 8-69: Sensitivitätsanalyse für k_{8_2} zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	208
Abbildung 8-70: Sensitivitätsanalyse für k_{8_3} zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.....	209

7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Physikalische Eigenschaften von Methanol (MeOH), Dimethylether (DME), ausgewählten Oxymethylenethern (OME _n) und konventionellem Diesel [7-10].	3
Tabelle 2-1: Auswahl allgemein gültiger Anforderungen und Prüfverfahren für Dieselkraftstoffe nach EN 590 [15].	6
Tabelle 2-2: Typische Verfahren zur Darstellung von MeOH aus Synthesegas [44].	9
Tabelle 2-3: Literaturübersicht zur Synthese von DMM.	16

Tabelle 3-1:	Verwendete Ionenaustauscher-Katalysatoren und deren physikalischen Eigenschaften [123-125].	27
Tabelle 3-2:	Verwendete Alumosilikat-Katalysatoren und deren Parameter (Herstellerangaben) [126-128].	28
Tabelle 3-3:	Verwendete Chemikalien zur Synthese, Aufreinigung und Analyse von OME.	28
Tabelle 3-4:	Lösungsversuche zur Herstellung einer homogenen <i>p</i> -FA / MeOH-Lösung.	31
Tabelle 3-5:	Methodenspezifikation des GC-MS.	46
Tabelle 3-6:	Kraftstoffspezifische Parameter und ihre Prüfmethode [153].	51
Tabelle 4-1:	Komponentenspezifische Parameter zur Berechnung der Dichte (in g/cm ³) bei einer definierten Temperatur (in K) nach Gl. 4-1.	54
Tabelle 4-2:	Chemische und physikalische Eigenschaften von OME.	55
Tabelle 4-3:	Kraftstoffspezifische Parameter von HVO, syn. Diesel, OME-HVO-Blends und OME-Diesel-Blends.	56
Tabelle 4-4:	Vergleich der katalytischen Aktivität und OME-Zusammensetzung bei OME ₂ = 9 w%. ^{a)}	59
Tabelle 4-5:	Oberfläche und Volumen ausgewählter Alumosilikat-Katalysatoren. Oberfläche (<i>O</i>): BET-Methode, Volumen (<i>V</i>): DFT-Methode.	65
Tabelle 4-6:	Gesamte chemisorbierte Menge an NH ₃ für verschiedene Katalysatorsysteme. ^{a)}	66
Tabelle 4-7:	Initiale Zusammensetzungen und Reaktionstemperaturen der Experimente zur Ermittlung des Einflusses des stöchiometrischen Verhältnisses von MeOH zu FA auf die OME-Kettenlängenverteilung.	67
Tabelle 4-8:	Initiale Zusammensetzungen und Temperaturen der Experimente zum chemischen Gleichgewicht.	69
Tabelle 4-9:	Gleichgewichtparameter (molfraktion-basiert) für die Synthese von OME aus MeOH, FA und Wasser.	71

Tabelle 4-10:	Experimente zur Bestimmung der Filmdiffusionsvorgänge in der kontinuierlich betriebenen Anlage.....	77
Tabelle 4-11:	Autoklavenversuche zur Ermittlung von Porendiffusionsphänomenen des Katalysators Dowex50Wx2.....	80
Tabelle 4-12:	Initiale Zusammensetzungen und Reaktionstemperaturen der Experimente zur Ermittlung des Wassereinflusses auf die OME-Ausbeute.....	85
Tabelle 4-13:	Initiale Zusammensetzungen und Prozessparameter der wasserfreien Experimente zur Synthese von OME.....	86
Tabelle 4-14:	Geschwindigkeitskonstanten der Halbacetal- und Glykolsynthese ausgehend von FA und MeOH.....	92
Tabelle 4-15:	Initiale Zusammensetzungen und Temperaturen der Experimente zur Bestimmung der kinetischen Parameter.....	95
Tabelle 4-16:	Geschwindigkeitskoeffizienten der säurekatalysierten Synthese von OME aus MeOH, FA und Wasser (Kat.: Dowex50Wx2).....	101
Tabelle 4-17:	Temperaturen ^{a)} , Eduktzusammensetzungen sowie eingesetzte Massen an Extraktionsmittel (<i>n</i> -Dodecan, Diesel) der Extraktionsexperimente.....	113
Tabelle 4-18:	Massenströme ausgewählter Produkte bei einem FEED-Strom von 1 kg/h (MeOH / <i>p</i> -FA = 1.7 g/g) und einer EXTR-Zugabe von 1.5 kg/h.....	125

7.3 Literaturverzeichnis

- [1] K. Mollenhauer, H. Tschöke, "Handbuch Dieselmotoren", *Springer-Verlag*, 2007.
- [2] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, "Exhaust gas aftertreatment in mobile systems: Status, challenges, and perspectives", *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 85, no. 5, pp. 595-617, 2013.
- [3] Umweltbundesamt, "Abgasgrenzwerte für LKW und Busse", 14.03.2013, 2012; www.umweltbundesamt.de/verkehr/index.htm.
- [4] F. Müller-Langer, S. Majer, K. Naumann, D. Thrän, "Stand und Perspektiven für Biokraftstoffe–Überblick und Forschungsschwerpunkte des DBFZ", *Kraftstoffe für die Mobilität von morgen: 1. Tagung der Fuels Joint Research Group am 24. und 25. September 2014 in Braunschweig*, vol. 10, pp. 32, 2014.
- [5] W. Ying, L. Genbao, Z. Wei, Z. Longbao, "Study on the application of DME/diesel blends in a diesel engine", *Fuel Processing Technology*, vol. 89, no. 12, pp. 1272-1280, 2008.
- [6] E. Jacob, "Dieselkraftstoffe im technologischen Übergang zum postfossilen Zeitalter", *33. Internationales Wiener Motorensymposium*, 2012.
- [7] B. Lumpp, D. Rothe, C. Pastoetter, R. Laemmermann, E. Jacob, "Oxymethylenether als Dieselkraftstoffzusätze der Zukunft", *Motortechnische Zeitschrift*, vol. 72, no. 3, pp. 198-202, 2011.
- [8] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Seidenspinner, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, "Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers", *Fuel*, vol. 173, pp. 129-137, 2016.
- [9] D. R. Lide, T. J. Bruno, W. M. Haynes, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", *CRC Press: Taylor and Francis*, 2012.
- [10] Methanex, "Methanol - Safety Data Sheet", 28.03.2016, 2016; https://www.methanex.com/sites/default/files/safety/SDS-2014/Europe-REACH/Methanol%2867-56-1%29_EN_v5.0.pdf.
- [11] Bundesgesetzblatt, "Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften", 2006.

-
- [12] W. Dörmer, N. Neumann, V. Clasen, U. Pfisterer, O. Busch, "Betriebsstoffe", *Handbuch Verbrennungsmotor, ATZ/MTZ-Fachbuch* pp. 892-958, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [13] R. Diesel, "Arbeitsverfahren und Ausführungsart für Verbrennungskraftmaschinen", 1892.
- [14] E. DIN, "590: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge–Dieselkraftstoff–Anforderungen und Prüfverfahren", *DIN Deutsches Institut für Normung eV*, 2004.
- [15] E. C. f. Standardization, "Automotive Fuels-Diesel Requirements and Test Methods, EN 590: 2009", CEN Brussels, 2009.
- [16] K. Reif, "Abgasgesetzgebung", *Dieselmotor-Management, Bosch Fachinformation Automobil* pp. 496-515, Vieweg+Teubner Verlag, 2012.
- [17] E. Pucher, S. Brandt, S. Siemund, S. Stiebels, U. Dahle, A. Bergmann, P. Scherm, T. Beutel, A. R. Mayer, M. Kasper, H. Burtscher, A. Punke, "Abgasemissionen", *Handbuch Verbrennungsmotor, ATZ/MTZ-Fachbuch* pp. 817-891, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [18] E. Parlament, E. Rat, "Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2007 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge", *Amtsblatt der Europäischen Union*, 2007.
- [19] E. Parlament, E. Rat, "VERORDNUNG (EU) Nr. 459/2012 DER KOMMISSION vom 29. Mai 2012 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates und der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 6)", *Amtsblatt der Europäischen Union*, 2012.
- [20] Emitec, "Emissionsreduktion", 05.08.2015, 2015; http://www.emitec.com/fileadmin/user_upload/Presse/Presseinformationen/20110510_5_Emissionsred_SCRi_b_2.JPG.
- [21] F. Indra, "Partikelfilter für PKW-Dieselmotoren", *VDI-Berichte*, vol. 714, pp. 327-351, 1988.

- [22] T. Riepl, K. Smirra, M. Wieczorek, G. Höreth, R. Riecke, A. Sedlmeier, M. Götzenberger, P. Bertelshofer, G. Wirrer, T. Vogt, A. Brandl, M. Jehle, "Elektronik und Mechanik für Motor- und Getriebesteuerung", *Handbuch Verbrennungsmotor, ATZ/MTZ-Fachbuch* pp. 710-764, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [23] J. Park, K. Huh, K. Park, "Experimental study on the combustion characteristics of emulsified diesel in a rapid compression and expansion machine", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, vol. 214, no. 5, pp. 579-586, 2000.
- [24] L. Bemert, R. Strey, "Diesel-Mikroemulsionen als alternativer Kraftstoff", *FAD Konferenz Herausforderung–Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren*, 2007.
- [25] F. Barnaud, P. Schmelzle, P. Schulz, "AQUAZOLE™: An original emulsified water-diesel fuel for heavy-duty applications", *SAE Technical Paper*, 2000.
- [26] U. Spicher, S. Bernhardt, U. Meinig, W. Hannibal, A. Knecht, W. Stephan, R. Flierl, W. Wallrafen, "Ladungswechsel", *Handbuch Verbrennungsmotor, ATZ/MTZ-Fachbuch* pp. 465-532, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [27] J.-A. Taupy, "DME Industry and Association Overview", *4th International DME Conference*. pp. 6-9, 2010.
- [28] Z. Longbao, W. Hewu, J. Deming, H. Zuohua, "Study of performance and combustion characteristics of a DME-fueled light-duty direct-injection diesel engine", *SAE Technical Paper*, 1999.
- [29] T. Fleisch, C. McCarthy, A. Basu, C. Udovich, P. Charbonneau, W. Slodowske, S.-E. Mikkelsen, J. McCandless, "A new clean diesel technology: demonstration of ULEV emissions on a Navistar diesel engine fueled with dimethyl ether", *SAE Technical Paper*, 1995.
- [30] T. Fleisch, A. Basu, M. Gradassi, J. Masin, "Dimethyl ether: a fuel for the 21st century", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 107, pp. 117-125, 1997.
- [31] B. Lumpp, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob, "Oxymethylene ethers as diesel fuel additives of the future", *MTZ worldwide eMagazine*, vol. 72, no. 3, pp. 34-38, 2011.
- [32] B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann, H. Bielawa, G. Erdmann, L. Schlecht, G. Isenberg, R. Edinger, "Methanol als Energieträger", *Energietechnik*, 2003.

- [33] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, "Methanol", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [34] M. Bertau, K. Räuchle, H. Offermanns, "Methanol–die Basischemikalie", *Chemie in unserer Zeit*, vol. 49, no. 5, pp. 312-329, 2015.
- [35] J. H. Caldwell, D. A. Dreyfus, F. J. Ellert, D. R. Johns, D. Lee Kulp, J. Mathews, E. H. Mergens, N. Rosenberg, "Replacing Gasoline: Alternative Fuels for Light-Duty Vehicles", *U.S. Congress, Office of Technology Assessment*, 1990.
- [36] T. H. Fleisch, R. A. Sills, "Large-scale gas conversion through oxygenates: beyond GTL-FT", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 147, pp. 31-36, 2004.
- [37] J. Toyir, R. Miloua, N. E. Elkadri, M. Nawdali, H. Toufik, F. Miloua, M. Saito, "Sustainable process for the production of methanol from CO₂ and H₂ using Cu/ZnO-based multicomponent catalyst", *Physics Procedia*, vol. 2, no. 3, pp. 1075-1079, 2009.
- [38] M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, J. Toyir, S. Luo, J. Wu, "Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over a CuZnO-based multicomponent catalyst", *Energy Conversion and Management*, vol. 38, Supplement, pp. 403-408, 1997.
- [39] Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zheng, "Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu based catalyst supported on zirconia modified γ -Al₂O₃", *Energy Conversion and Management*, vol. 47, no. 18–19, pp. 3360-3367, 2006.
- [40] H. Hiller, R. Reimert, H.-M. Stöner, "Gas Production, 1. Introduction", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [41] N. Dahmen, E. Dinjus, T. Kolb, U. Arnold, H. Leibold, R. Stahl, "State of the Art of the Bioliq Process for Synthetic Biofuels Production", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 31, no. 2, pp. 176-181, 2012.
- [42] G. K. S. Prakash, P. Donald, B. Katherine, "Beyond oil and gas: the methanol economy", *American Chemical Society, Division of Energy & Fuels*, vol. 60, no. 2, pp. 414, 2015.
- [43] Methanex, "Methanex Methanol Price Sheet", 30.08.2016, 2016; <https://www.methanex.com/our-business/pricing>.
- [44] RÖMPP, "Methanol", pp. 2475 - 3368, *Georg Thieme Verlag KG*, 1996-1999.
- [45] GESTIS-Stoffdatenbank, "Formaldehyd", 05.01.2016, 2016; gestis.itrust.de.

- [46] G. Maurer, "Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde-and water-containing multicomponent mixtures", *AIChE journal*, vol. 32, no. 6, pp. 932-948, 1986.
- [47] M. I. Siling, B. Y. Aksel'rod, "Determination of the equilibrium constants of hydration and protonation of formaldehyde by a spectrophotometric method", *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, vol. 42, no. 11, pp. 2780-6, 1968.
- [48] T. Grützner, H. Hasse, "Solubility of formaldehyde and trioxane in aqueous solutions", *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 49, no. 3, pp. 642-646, 2004.
- [49] I. Hahnenstein, M. Albert, H. Hasse, C. G. Kreiter, G. Maurer, "NMR spectroscopic and densimetric study of reaction kinetics of formaldehyde polymer formation in water, deuterium oxide, and methanol", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, no. 2, pp. 440-450, 1995.
- [50] M. Albert, "Thermodynamische Eigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen", *Shaker*, 1999.
- [51] J. Sauer, "Methanol-Dehydrierung zu Formaldehyd im Wandreaktor", Dissertation, Chemieingenieurwesen, Universität Fridericiana Karlsruhe, Karlsruhe, 1994.
- [52] J. F. Walker, "Formaldehyde", *Reinhold Publishing Corporation*, New York, 1944.
- [53] D. N. Cornthwaite, "Formaldehyde", DE1932522A, Imperial Chemical Industries Ltd., 1970.
- [54] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, A. Hilt, "Formaldehyde", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [55] G. D. Kolovertnov, G. K. Boreskov, V. A. Dzis'ko, B. I. Popov, D. V. Tarasova, G. G. Belugina, "Ferromolybdenum oxide catalyst for the oxidation of methanol to formaldehyde. I. Specific activity as a function of the catalyst composition", *Kinetika i Kataliz*, vol. 6, no. 6, pp. 1052-6, 1965.
- [56] G. C. Bailey, A. E. Craver, "Formaldehyde", US1383059, 1921.
- [57] G. Greco, U. Soldano, "Neue Anlagen zur Erzeugung von Formaldehyd aus Methanol", *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 31, no. 12, pp. 761-765, 1959.
- [58] T. Francesco, "Catalyst composition consisting of the oxides of molybdenum, iron and cobalt", US3198753, 1965.

- [59] H. P. Beck, G. Emig, G. Wiesgickl, K. Burg, K. F. Mueck, "Production of formaldehyde", EP405348A1, Hoechst A.-G., Germany . 1991.
- [60] J. Sauer, "Diplomarbeit", Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1990.
- [61] L. Merchant Research & Consulting, "World Formaldehyde Production to Exceed 52 Mln Tonnes in 2017", 05.01.2016, 2016; <http://mcgroup.co.uk/news/20140627/formaldehyde-production-exceed-52-mln-tonnes.html>.
- [62] M. Müller, U. Hübsch, "Dimethyl Ether", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [63] T. H. Fleisch, A. Basu, R. A. Sills, "Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 9, pp. 94-107, 2012.
- [64] A. Balazs, M. Podworny, M. Schmitt, A. Feiling, C. Beidl, C. von Pyschow, E. Jacob, W. Maus, "Kraftstoffe", *Internationaler Motorenkongress 2015, Proceedings* pp. 261-284, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [65] M. Marchionna, R. Patrini, D. Sanfilippo, G. Migliavacca, "Fundamental investigations on di-methyl ether (DME) as LPG substitute or make-up for domestic uses", *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 12, pp. 1255-1261, 2008.
- [66] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, "The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review", *Fuel*, vol. 87, no. 7, pp. 1014-1030, 2008.
- [67] T. A. Semelsberger, R. L. Borup, H. L. Greene, "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", *Journal of Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 497-511, 2006.
- [68] R. Ahmad, "Katalysatorsynthese und -optimierung für die DME-Direktsynthese aus CO-reichem Synthesegas", Dissertation, Heidelberg, Deutschland, 2014.
- [69] J.-H. Kim, M. J. Park, S. J. Kim, O.-S. Joo, K.-D. Jung, "DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5", *Applied Catalysis*, vol. 264, no. 1, pp. 37-41, 2004.
- [70] M. Gentzen, W. Habicht, D. E. Doronkin, J. D. Grunwaldt, J. Sauer, S. Behrens, "Bifunctional hybrid catalysts derived from Cu/Zn-based nanoparticles for single-step

- dimethyl ether synthesis”, *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, no. 4, pp. 1054-1063, 2016.
- [71] A. Cheng, R. W. Dibble, B. A. Buchholz, "The effect of oxygenates on diesel engine particulate matter", *SAE Technical Paper*, 2002.
- [72] M. M. Maricq, E. W. Kaiser, R. E. Chase, D. H. Podsiadlik, W. O. Siegl, "The effect of dimethoxy methane fuel additive on particle emissions from a light duty diesel vehicle", *Preprints / American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, vol. 43, no. 4, pp. 578, 1998.
- [73] Y. Ren, Z. Huang, H. Miao, Y. Di, D. Jiang, K. Zeng, B. Liu, X. Wang, "Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends", *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2691-2697, 2008.
- [74] M. Härtl, P. Seidenspinner, E. Jacob, G. Wachtmeister, "Oxygenate screening on a heavy-duty diesel engine and emission characteristics of highly oxygenated oxymethylene ether fuel OME1", *Fuel*, vol. 153, pp. 328-335, 2015.
- [75] K. D. Vertin, J. M. Ohi, D. W. Naegeli, K. H. Childress, G. P. Hagen, C. I. McCarthy, A. S. Cheng, R. W. Dibble, "Methylal and methylal-diesel blended fuels for use in compression-ignition engines", *Society of Automotive Engineers*, vol. SP-1458, pp. 29-41, 1999.
- [76] M. Härtl, P. Seidenspinner, G. Wachtmeister, E. Jacob, "Synthetischer Dieselkraftstoff OME1-Loesungsansatz fuer den Zielkonflikt NOx-/Partikel-Emission", *Motortechnische Zeitschrift*, pp. 68-73, 2014.
- [77] H. Hasse, J.-O. Drunsel, J. Burger, U. Schmidt, M. Renner, S. Blagov, "Continuous process for the production of pure methylal", WO2012062822A1, INEOS Paraform GmbH & Co. KG, 2012.
- [78] J. Zhang, Z. Chen, J. He, Z. R. Zhu, "Synthesis of Methylal from Methanol and Trioxane over Acidic Resin", *Advanced Materials Research*. pp. 929-934, 2012.
- [79] C. Xu, M. Zhang, L. Ke, J. Feng, "Improved method for preparing dimethoxymethane from methanol and paraformaldehyde using inorganic acid as catalyst", CN101628860A, China Petroleum & Chemical Corp., Peop. Rep. China; SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, 2010.

- [80] C. Xu, M. Zhang, "Preparation of methylal from methanol and paraformaldehyde", *Shiyou Huagong*, vol. 37, no. 9, pp. 896-899, 2008.
- [81] M. Goring, M. Hoffmockel, J. Lingnau, K.-F. Muck, "Processes for the manufacture of acetals from aldehydes and alcohols in a distillation-column reactor", US20060129000A1, Ticona GmbH, 2006.
- [82] S.-j. Wang, "Study on HZSM-5-catalyzed synthesis of methylal", *Liaoning Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, vol. 30, no. 2, pp. 157-158, 2003.
- [83] K. K. Moll, R. Jauch, H. Voigt, M. Weber, "Procedure for the preparation of formals", DD245868A1, VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", Ger. Dem. Rep., 1987.
- [84] H. Staudinger, R. Singer, H. Johner, M. Lüthy, W. K. D. Russidis, O. Schweitzer, "Über hochpolymere Verbindungen. Über die Konstitution der Polyoxymethylene", *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, vol. 474, no. 1, pp. 145-275, 1929.
- [85] M. Haubs, K. Kurz, G. Sextro, "Polyoxymethylenes", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [86] H. Schelling, E. Stroefler, R. Pinkos, A. Hauernert, G.-D. Tebben, H. Hasse, S. Blagov, "Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers from methylal and trioxane in the presence of an acidic catalyst", WO2006045506A1, BASF AG, 2006.
- [87] S. D. Blagov, H. P. D. Hasse, E. D. Stroefler, "Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylendimethylethern aus Methanol und Formaldehyd", DE200510027702, 2006.
- [88] G. P. Hagen, M. J. Spangler, "Preparation of polyoxymethylene dimethyl ethers by catalytic conversion of formaldehyde formed by oxidation of dimethyl ether", 2000.
- [89] E. Stroefler, H. Hasse, S. Blagov, "Procedure for the production of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde", 2006.
- [90] G. P. Hagen, M. J. Spangler, "Preparation of polyoxymethylene dimethyl ethers by reaction of dimethylether with formaldehyde over heterogeneous catalysts", 2000.
- [91] H. Schelling, E. Ströfer, A. Hauernert, H. Hasse, S. Blagov, "Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers from methylal and trioxane in the presence of an acidic catalyst", 2006.

- [92] E. Ströfer, H. Schelling, H. Hasse, S. Blagov, "Method for the production of oligomeric polyoxymethylene dialkyl ethers from trioxane and dialkyl ethers in the presence of acidic catalysts", 2006.
- [93] D. Liu, J. Zhang, D. Fang, "Method for preparing polyoxymethylene dimethyl ether from methanol and formaldehyde", CN104341279A, East China University of Science and Technology, Peop. Rep. China . 2015.
- [94] U. Arnold, L. Lautenschütz, D. Oestreich, J. Sauer, "Verfahren zur Herstellung von Oxymethylendialkylethern und deren Verwendung", EP2987781 A1, 2016.
- [95] L. Lin, L. Huang, T. Wu, L. Ma, "Method and device for dewatering in the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ether", CN104817437A, Jiangsu Kaimao Chemical Technology Co., Ltd., Peop. Rep. China . 2015.
- [96] J. L. Adcock, A. J. Colvin, "Perfluorinated poly(oxymethylene) compounds", WO2010060048A2, University of Tennessee Research Foundation, USA . 2010.
- [97] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, "Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts", *Fuel*, vol. 89, no. 11, pp. 3315-3319, 2010.
- [98] G. P. Hagen, M. J. Spangler, "Preparation of polyoxymethylene dimethyl ethers by reaction of dimethylether with formaldehyde over heterogeneous catalysts", WO2000029364A1, BP Amoco Corporation, 2000.
- [99] E. Strofer, H. Schelling, H. Hasse, S. Blagov, "Method for the production of oligomeric polyoxymethylene dialkyl ethers from trioxane and dialkyl ethers in the presence of acidic catalysts", WO2006134081A1, BASF AG, 2006.
- [100] J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, "Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Methylal and Trioxane", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 39, pp. 12751-12761, 2012.
- [101] E. Strofer, H. Hasse, S. Blagov, "Process for preparing polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde", US7700809 B2, 2010.
- [102] H. Zhengpeng, S. Hongyan, "Method for synthesizing polyoxymethylene dimethyl ethers", CN101898943 B, Dongfang Hongsheng New Energy Application Technology Research Institute Co., 2014.

- [103] M. Arvidson, M. Fakley, M. Spencer, "Lithium halide-assisted formation of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and formaldehyde", *Journal of molecular catalysis*, vol. 41, no. 3, pp. 391-393, 1987.
- [104] W. F. Gresham, L. Brooks, E. Terrace, "Preparation of polyformals", US 2449469, Du Pont, 1948.
- [105] W. Kern, H. Cherdron, V. Jaacks, "Polyoxymethylene", *Angewandte Chemie*, vol. 73, pp. 177-224, 1961.
- [106] J. Burger, "A novel process for the production of diesel fuel additives by hierarchical design", Dissertation, Scientific Report Series, Kaiserslautern, 2012.
- [107] L. P. Lautenschütz, "Neue Erkenntnisse in der Syntheseoptimierung oligomerer Oxymethyldimethylether aus Dimethoxymethan und Trioxan", Dissertation, Heidelberg, 2015.
- [108] J. Zhang, M. Shi, D. Fang, D. Liu, "Reaction kinetics of the production of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde with acid cation exchange resin catalyst", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 113, no. 2, pp. 459-470, 2014.
- [109] Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, J. Wang, "Kinetics of synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from paraformaldehyde and dimethoxymethane catalyzed by ion-exchange resin", *Chemical Engineering Science*, vol. 134, pp. 758-766, 2015.
- [110] Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, J. Wang, "Molecular size distribution in synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers and process optimization using response surface methodology", *Chemical Engineering Journal*, 2014.
- [111] J.-O. Drunsel, M. Renner, H. Hasse, "Experimental study and model of reaction kinetics of heterogeneously catalyzed methylal synthesis", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, no. 5, pp. 696-703, 2012.
- [112] N. Schmitz, F. Homberg, J. Berje, J. Burger, H. Hasse, "Chemical equilibrium of the synthesis of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from formaldehyde and methanol in aqueous solutions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, no. 25, pp. 6409-6417, 2015.
- [113] N. Schmitz, J. Burger, H. Hasse, "Reaction Kinetics of the Formation of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Formaldehyde and Methanol in Aqueous

- Solutions”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, no. 50, pp. 12553-12560, 2015.
- [114] C. Kuhnert, “Dampf-flüssigkeits-gleichgewichte in mehrkomponentigen formaldehydhaltigen systemen”, Dissertation, Kaiserslautern, 2004.
- [115] C. Kuhnert, M. Albert, S. Breyer, I. Hahnenstein, H. Hasse, G. Maurer, “Phase equilibrium in formaldehyde containing multicomponent mixtures: experimental results for fluid phase equilibria of (formaldehyde+(water or methanol)+ methylal) and (formaldehyde+ water+ methanol+ methylal) and comparison with predictions”, *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 45, no. 14, pp. 5155-5164, 2006.
- [116] X. Zhang, A. O. Oyedun, A. Kumar, D. Oestreich, U. Arnold, J. Sauer, “An optimized process design for oxymethylene ether production from woody-biomass-derived syngas”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 90, pp. 7-14, 2016.
- [117] U. Arnold, L. Lautenschütz, D. Oestreich, J. Sauer, “Production of Oxygenate Fuels from Biomass-derived Synthesis Gas”, *DGMK-Tagungsbericht 2015-2*, pp. 127-136, 2015.
- [118] J. Sauer, U. Arnold, N. Dahmen, "Synthetic fuels from biomass: Potentials and viability", *Internationaler Motorenkongress 2016*, pp. 489-504, Springer, 2016.
- [119] M. Crocker, "Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals", *Royal Society of Chemistry*, 2010.
- [120] M. I. Gonzalez, B. Kraushaar-Czarnetzki, G. Schaub, “Process comparison of biomass-to-liquid (BtL) routes Fischer–Tropsch synthesis and methanol to gasoline”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 1, no. 4, pp. 229-243, 2011.
- [121] I. Hahnenstein, H. Hasse, C. G. Kreiter, G. Maurer, “¹H- and ¹³C-NMR-spectroscopic study of chemical equilibria in solutions of formaldehyde in water, deuterium oxide, and methanol”, *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 33, no. 4, pp. 1022-1029, 1994.
- [122] K. Weissermel, E. Fischer, K. Gutweiler, H. Hermann, H. Cherdron, “Polymerization of trioxane”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 6, no. 6, pp. 526-533, 1967.
- [123] D. Chemical, "DOWEX Fine Mesh Spherical Ion Exchange Resins", 12.08.2013, 1998;

- http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_006f/0901b8038006f232.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01509.pdf&fromPage=GetDoc.
- [124] Rohm, Haas, "Amberlyst 36wet industrial grade strongly acidic catalyst", 17.12.2015, 2005;
http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08d3/0901b803808d308d.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-03093.pdf&fromPage=GetDoc.
- [125] Rohm, Haas, "Amberlite IR 120", 25.04.2016; <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Amberlite-IR-120-H-L.pdf>.
- [126] Clariant, "Advanced Zeolite Materials", 17.12.2015, 2015;
[http://www.zeolites.clariant.com/C12575E4001FB2B8/vwLookupDownloads/Zeolite%20Materials.pdf/\\$FILE/Zeolite%20Materials.pdf](http://www.zeolites.clariant.com/C12575E4001FB2B8/vwLookupDownloads/Zeolite%20Materials.pdf/$FILE/Zeolite%20Materials.pdf).
- [127] Clariant, "Advanced Zeolite Powders", 17.12.2015, 2015;
<http://www.catalysts.clariant.com/bu/Catalysis/internet.nsf/023cfbb98594ad5bc12564e400555162/0cf147fc07167950c1257b64004ca62e?OpenDocument>.
- [128] Sigma-Aldrich, "Aluminosilicate", 17.12.2015, 2015;
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/643653?lang=de®ion=DE>.
- [129] L. Liu, R. Singh, G. Li, G. Xiao, P. A. Webley, Y. Zhai, "Synthesis of hydrophobic zeolite X@SiO₂ core-shell composites", *Materials chemistry and physics*, vol. 133, no. 2, pp. 1144-1151, 2012.
- [130] P. A. Zapata, J. Faria, M. P. Ruiz, R. E. Jentoft, D. E. Resasco, "Hydrophobic zeolites for biofuel upgrading reactions at the liquid-liquid interface in water/oil emulsions", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 20, pp. 8570-8578, 2012.
- [131] P. A. Zapata, J. Faria, Y. Huang, R. Jentoft, D. E. Resasco, "Improved thermal stability of silylated HY zeolites under reaction conditions in water/oil emulsions", *School of Chemical, Biological and Materials Engineering, Center for Interfacial Reaction Engineering (CIRE), University of Oklahoma*.
- [132] C. Tiseanu, B. Gagea, V. I. Parvulescu, V. Lórenz-Fonfría, A. Gessner, M. U. Kumke, "Investigation of the hydrophobization efficiency of terbium-exchanged BEA zeolites by means of FT-IR, TGA, physical adsorption, and time-resolved photoluminescence", *Langmuir*, vol. 23, no. 12, pp. 6781-6787, 2007.

- [133] E. M. Flanigen, J. Bennett, R. Grose, J. Cohen, R. Patton, R. Kirchner, "Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve", *Nature*, vol. 271, pp. 512-516, 1978.
- [134] D. Serrano, J. Aguado, J. Escola, A. Peral, G. Morales, E. Abella, "Synthesis of hierarchical ZSM-5 by silanization and alkoxylation of protozeolitic units", *Catalysis Today*, vol. 168, no. 1, pp. 86-95, 2011.
- [135] G.-T. Vuong, T.-O. Do, "Synthesis of silylated nanozeolites in the presence of organic phase: Two-phase and single-phase methods", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 120, no. 3, pp. 310-316, 2009.
- [136] F. Bauer, W. Chen, E. Bilz, A. Freyer, V. Sauerland, S. Liu, "Surface modification of nano-sized HZSM-5 and HFER by pre-coking and silanization", *Journal of Catalysis*, vol. 251, no. 2, pp. 258-270, 2007.
- [137] W. Yingli, X. Lei, Y. Zhengxi, X. ZHANG, L. Zhongmin, "HY zeolite modified by liquid silane deposition and its catalytic activity in selective tert-butylation of naphthalene", *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 29, no. 12, pp. 1237-1241, 2008.
- [138] N. H. Ray, R. J. Plaisted, S. Johnson, "Trimethylsilylation of zeolites. Evidence for the presence of adjacent aluminium atoms", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 6, pp. 1260-1263, 1981.
- [139] H. N. Pham, A. E. Anderson, R. L. Johnson, K. Schmidt-Rohr, A. K. Datye, "Improved Hydrothermal Stability of Mesoporous Oxides for Reactions in the Aqueous Phase", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 52, pp. 13163-13167, 2012.
- [140] T. Deschner, Y. Liang, R. Anwender, "Silylation efficiency of chorosilanes, alkoxy silanes, and monosilazanes on periodic mesoporous silica", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 51, pp. 22603-22609, 2010.
- [141] K. Hara, S. Akahane, J. W. Wiench, B. R. Burgin, N. Ishito, V. S.-Y. Lin, A. Fukuoka, M. Pruski, "Selective and Efficient Silylation of Mesoporous Silica: A Quantitative Assessment of Synthetic Strategies by Solid-State NMR", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 12, pp. 7083-7090, 2012.
- [142] T. Fleisch, A. Basu, R. Sills, "Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 9, pp. 94-107, 2012.

- [143] K. Schubert, J. Brandner, M. Fichtner, G. Linder, U. Schygulla, A. Wenka, "Microstructure devices for applications in thermal and chemical process engineering", *Microscale Thermophysical Engineering*, vol. 5, no. 1, pp. 17-39, 2001.
- [144] P. W. Atkins, J. De Paula, "Physikalische chemie", *John Wiley & Sons*, 2013.
- [145] R. Telgmann, M. Wulkow, "Presto-Kinetics-Simulations of Kinetic Models", *Computing in Technology GmbH: Rastede, Germany*, 2005.
- [146] R. G. Ackman, "Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Oxygenated Aliphatic Hydrocarbons", *Technological Research Laboratory, Fisheries Research Board of Canada*, pp. 173-179, 1964.
- [147] J. C. Sternberg, W. S. Gallaway, D. T. L. Jones, "Mechanism of response of flame ionization detectors", *Gas Chromatography, International Symposium*, vol. 3, pp. 231-267, 1962.
- [148] K. Fischer, "Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern", *Angewandte Chemie*, vol. 48, no. 26, pp. 394-396, 1935.
- [149] G. Lemme, "About a determination of the formaldehyde in solutions", *Chemiker-Zeitung*, vol. 27, pp. 896, 1903.
- [150] A. Seyewetz, Gibello, "Estimation of formaldehyde and its polymerides", *Bulletin de la Société Chimique de France*, vol. 31, no. 3, pp. 691-4, 1904.
- [151] J. F. Walker, "Formaldehyde", *Reinhold Publishing Corporation*, pp. 467-510, 1944.
- [152] G. Marcelin, "Techniques for measuring zeolite acidity", *Catalysis*, vol. 10, pp. 83-101, 1993.
- [153] A.-S. Gesellschaft, "Dieselkraftstoff DIN EN 590:2014-04", 03.06.2016, 2016; <http://asg-analytik.de/de/leistungen/analytik/fossiler-dieselkraftstoff/dieselkraftstoff>.
- [154] P. Seidenspinner, M. Härtl, T. Wilharm, G. Wachtmeister, "Cetane Number Determination by Advanced Fuel Ignition Delay Analysis in a New Constant Volume Combustion Chamber", *SAE Technical Paper*, 2015.
- [155] G. Yanfeng, L. Shenghua, G. Hejun, H. Tiegang, Z. Longbao, "A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions", *Applied thermal engineering*, vol. 27, no. 1, pp. 202-207, 2007.

- [156] R. Patrini, M. Marchionna, "Liquid mixture consisting of diesel gas oils and oxygenated compounds for combustion engine", EP1070755A1, Snamprogetti S.p.A., 2001.
- [157] J. Hagen, "Katalysereaktoren", *Technische Katalyse: Eine Einführung*, pp. 351-369, 1996.
- [158] J. B. Uytterhoeven, L. Christner, W. K. Hall, "Studies of the hydrogen held by solids. VIII. The decationated zeolites", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 69, no. 6, pp. 2117-2126, 1965.
- [159] G. Kühn, "The coordination of aluminum and silicon in zeolites as studied by x-ray spectrometry", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 38, no. 11, pp. 1259-1263, 1977.
- [160] B. Tiede, "Makromolekulare Chemie: Eine Einführung", *John Wiley & Sons*, 2014.
- [161] Y. Zhao, Z. Xu, H. Chen, Y. Fu, J. Shen, "Mechanism of chain propagation for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22, no. 6, pp. 833-836, 2013.
- [162] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, "Technische Chemie", *John Wiley & Sons*, 2013.
- [163] G. F. Froment, K. B. Bischoff, J. De Wilde, "Chemical reactor analysis and design", *Wiley New York*, 1990.
- [164] Q. Zhao, H. Wang, Z.-f. Qin, Z.-w. Wu, J.-b. Wu, W.-b. Fan, J.-g. Wang, "Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and trioxymethylene with molecular sieves as catalysts", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 39, no. 12, pp. 918-923, 2011.
- [165] X. Fang, J. Chen, L. Ye, H. Lin, Y. Yuan, "Efficient synthesis of poly (oxymethylene) dimethyl ethers over PVP-stabilized heteropolyacids through self-assembly", *Science China Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 131-138, 2015.
- [166] H.-G. Schecker, G. Schulz, "Untersuchungen zur Hydratationskinetik von Formaldehyd in wäßriger Lösung", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 65, no. 1_4, pp. 221-224, 1969.

- [167] A. Rudnev, "Formaldehyde 2: Kinetics of the Desolvation of Formaldehyde in Aqueous and Methanolic Solutions", *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 51, pp. 1519-21, 1977.
- [168] N. Oktar, K. Murtezaoglu, T. Dogu, G. Dogu, "Dynamic analysis of adsorption equilibrium and rate parameters of reactants and products in MTBE, ETBE and TAME production", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 77, no. 2, pp. 406-412, 1999.
- [169] Z. Ziyang, K. Hidajat, A. K. Ray, "Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl tert-butyl ether synthesis from tert-butyl alcohol and methanol", *Journal of Catalysis*, vol. 200, no. 2, pp. 209-221, 2001.
- [170] F. Helfferich, M. S. Plesset, "Ion exchange kinetics. A nonlinear diffusion problem", *The journal of chemical physics*, vol. 28, no. 3, pp. 418-424, 1958.
- [171] S. J. Julier, J. K. Uhlmann, "New extension of the Kalman filter to nonlinear systems", *AeroSense'97*. pp. 182-193, 1997.
- [172] G. P. Hagen, M. J. Spangler, "Preparation of polyoxymethylene dimethyl ethers by acid-activated catalytic conversion of methanol with formaldehyde", 2000.
- [173] H. Vandenmersch, "Verfahren zur Herstellung von alkoholischen Formaldehydlösungen mittels Membrantrennverfahren", DE10004562A1, 2001.

8 Anhang

8.1 Analytik

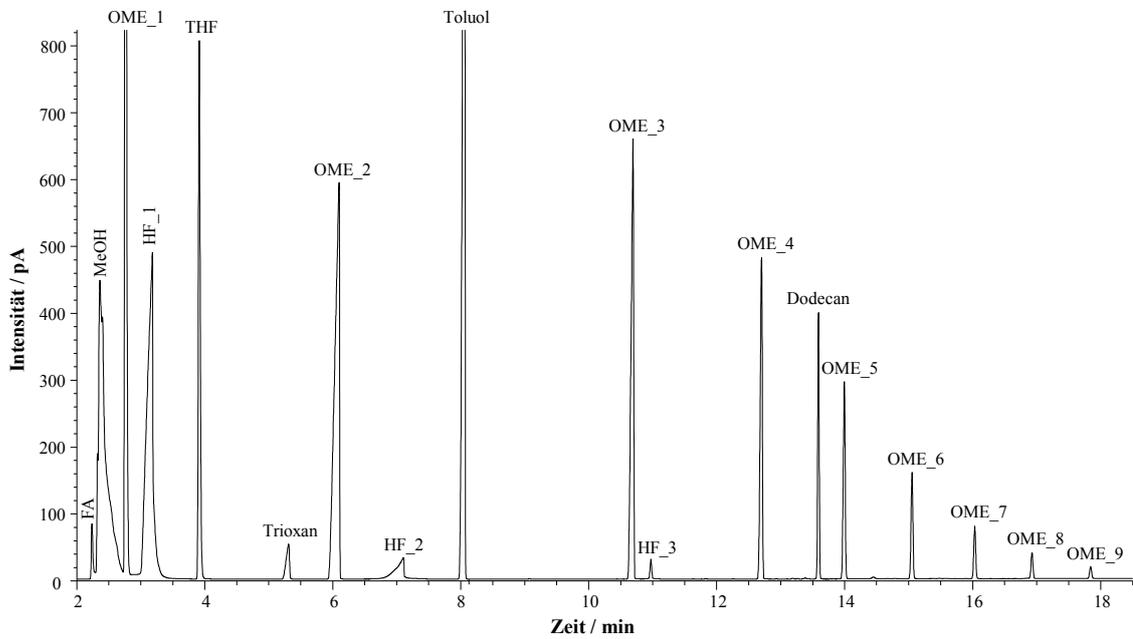


Abbildung 8-1: Typisches GC-FID Chromatogramm eines Produktgemischs ausgehend von MeOH und *p*-FA inkl. des Lösungsmittels THF und internen Standards Dodecan.

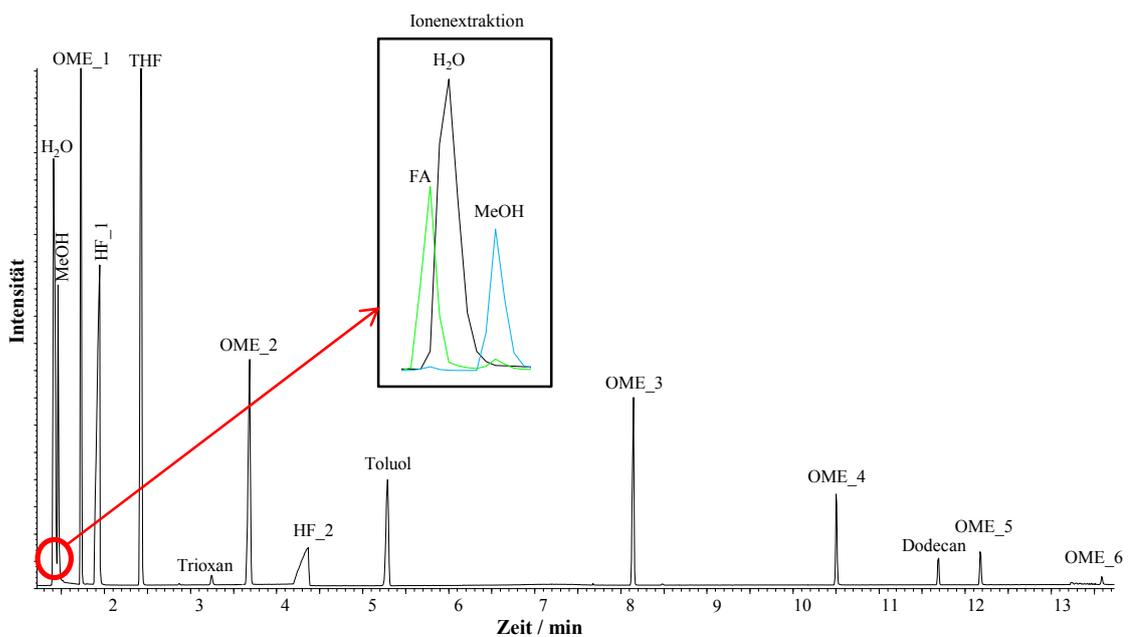


Abbildung 8-2: Typisches GC-MS Chromatogramm, mit zusätzlichem Ionenextraktionsausschnitt, eines Produktgemischs ausgehend von MeOH und *p*-FA inkl. des Lösungsmittels THF und internen Standards Dodecan.

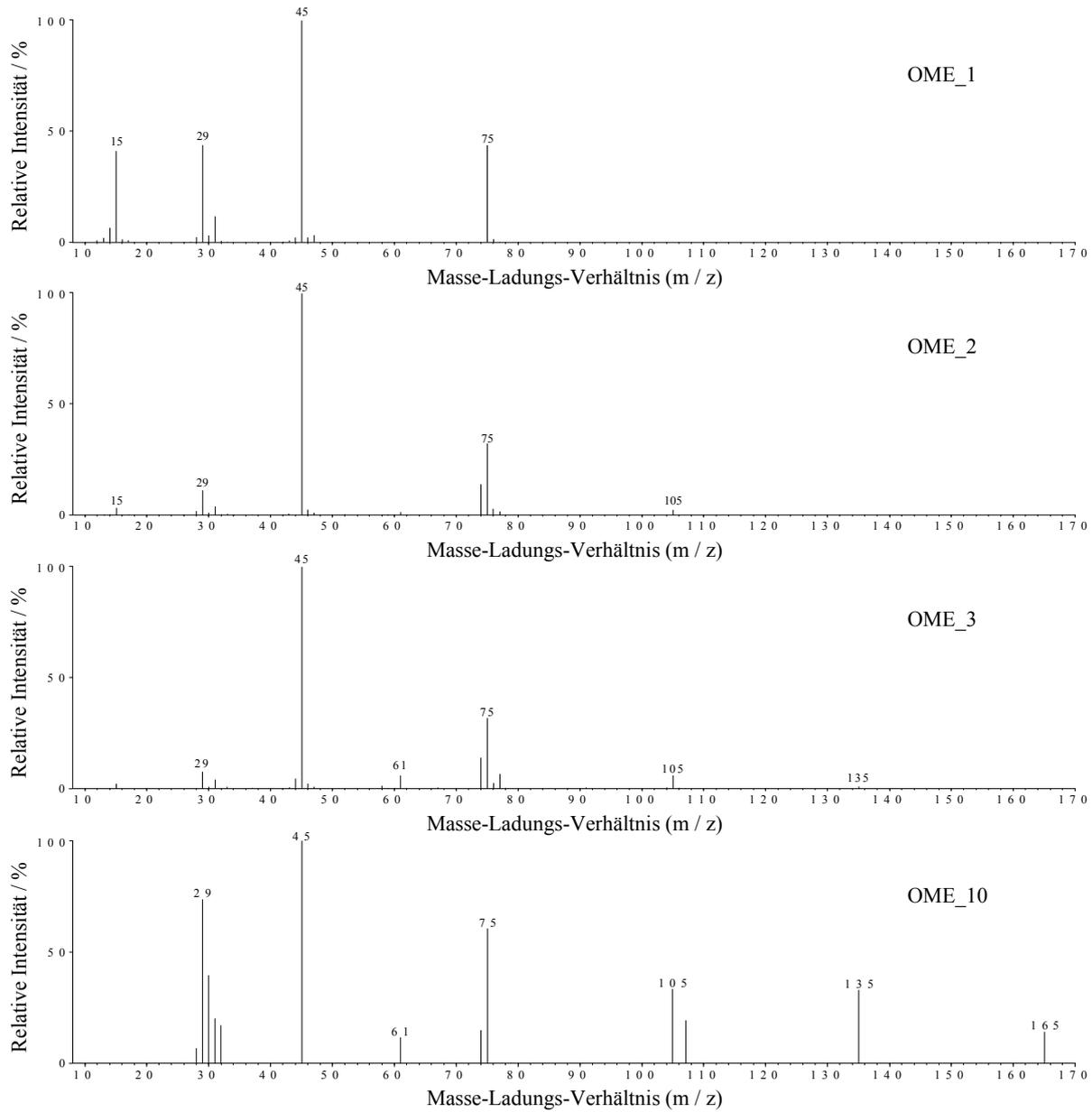


Abbildung 8-3: Massenspektren von verschiedenen OME (Spektren von oben nach unten: OME₁, -2, -3 und -10).

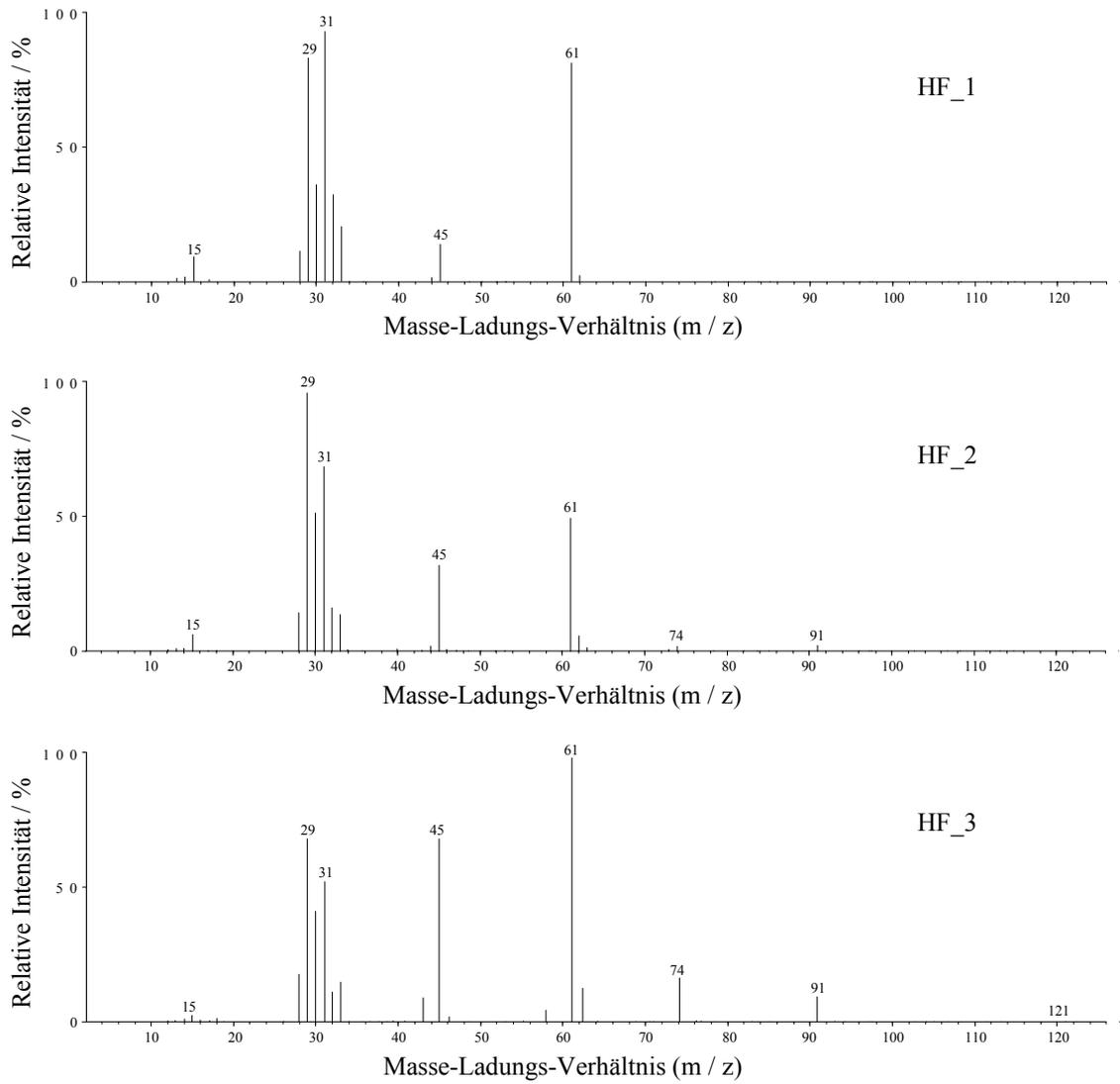


Abbildung 8-4: Massenspektren von verschiedenen Halbacetalen (Spektren von oben nach unten: HF_1, -2 und -3).

8.2 GC-FID Makro zur Signalzuordnung und Auswertung der Rohdaten

```

Sub FID()
' FID Makro
' Tastenkombination: Strg+m

''' Variablendefinition '''
Pfad = Worksheets("Eingabe").Range("B3")
Dateiname = Worksheets("Eingabe").Range("B4")
StartSpektrum = Worksheets("Eingabe").Range("B5")
EndSpektrum = Worksheets("Eingabe").Range("B6")
Endung = Worksheets("Eingabe").Range("B7")
Wiederholungsmessungen = Worksheets("Eingabe").Range("B8")
MsgBox ("Es werden " & Spektren & " Spektren vom Ordner " & Pfad & " übertragen.")
On Error GoTo Fehlermeldung

''' START Schleife
For Spektrum = StartSpektrum To EndSpektrum Step 1 ' Start bei (1) gehe bis "Spektren" in Schritten von 1
For Wiederholungsmessung = 1 To Wiederholungsmessungen Step 1

' Peaks kopieren
ChDir "" & Pfad & "" & Dateiname & "" & Spektrum & "_" & Wiederholungsmessung & "" & Endung & ""
Workbooks.Open Filename:= _
    "" & Pfad & "" & Dateiname & "" & Spektrum & "_" & Wiederholungsmessung & "" & Endung & "\REPCAL01.xls"
Sheets("Compound").Select
Range("M:M").Select
Range("M1").Activate
Selection.Copy
Windows("Auswertung.xlsm").Activate
Sheets.Add After:=Sheets(Sheets.Count)
ActiveSheet.Name = "" & Dateiname & "" & Spektrum & "_" & Wiederholungsmessung & ""
Sheets("" & Dateiname & "" & Spektrum & "_" & Wiederholungsmessung & "").Select
Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
:=False, Transpose:=False
Windows("REPCAL01.xls").Activate
Sheets("Peak").Select
Range("J:J,K:K,N:N").Select
Range("N1").Activate
Selection.Copy
Windows("Auswertung.xlsm").Activate
Sheets("" & Dateiname & "" & Spektrum & "_" & Wiederholungsmessung & "").Select
Cells(1, 2).Select 'B1
Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
:=False, Transpose:=False

```

```
' Area-% erzeugen
Range("E1").Select
Application.CutCopyMode = False
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Area-%"
Range("E2").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=RC[-1]/SUM(C[-1])*100"
anzahlPeaks = WorksheetFunction.CountA(Range("D:D"))
Range("E2").Select
Selection.AutoFill Destination:=Range("E2:E" & anzahlPeaks & "")
Range("E2:E" & anzahlPeaks & "").Select
Windows("REPCAL01.xls").Activate
Application.CutCopyMode = False ' Zwischenablage leeren
ActiveWindow.Close
Windows("Auswertung.xlsm").Activate
Sheets("Zusammenfassung").Select
LetzteSpalte = ActiveSheet.Cells(1, Columns.Count).End(xlToLeft).Column
spaltenbuchstabe = Split(Cells(1, LetzteSpalte + 1).Address, "$")(1)
Range("" & spaltenbuchstabe & "1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "" & Dateiname & "" & Spektrum & "_" & Wiederholungsmessung & ""

"" vermutete Komponente laut GC
Windows("Auswertung.xlsm").Activate
Sheets("Eingabe").Select

" Peaks zuordnen
" Wie viele Komponenten
Windows("Auswertung.xlsm").Activate
Sheets("Komponenten").Select
anzahlkomp = WorksheetFunction.CountA(Range("A:A"))
anzahlkomp = anzahlkomp - 1
Sheets("" & Dateiname & "" & Spektrum & "_" & Wiederholungsmessung & "").Select
anzahlPeaks = WorksheetFunction.CountA(Range("C:C"))
anzahlPeaks = anzahlPeaks - 1

' Peakmax finden
For Peak = 1 To anzahlPeaks Step 1
Sheets("" & Dateiname & "" & Spektrum & "_" & Wiederholungsmessung & "").Select
Peak_GC_RT = Range("C" & Peak + 1) ' RT vom Peak
Peak_GC_Area = Range("E" & Peak + 1) ' Area-%
  For Komp = 1 To anzahlkomp Step 1
    Sheets("Komponenten").Select
    'Bereich
    RT_Komp = Range("B" & Komp + 1).Value 'Retentionszeit (Absolutwert)
    RT_min = Range("C" & Komp + 1).Value 'Wertebereich, vorgegeben (Min)
    RT_max = Range("D" & Komp + 1).Value 'Wertebereich, vorgegeben (Max)
    ' Wenn Peak im def. Bereich
    If Peak_GC_RT < RT_max And Peak_GC_RT > RT_min Then
```

```
Sheets("Zusammenfassung").Select
Cells(Komp + 2, LetzteSpalte + 1).Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = Peak_GC_Area 'Area-% eingefügt
End If
Next Komp
Next Peak
" Ende Peaks zuordnen

Next Wiederholungsmessung
Next Spektrum
" ENDE Schleife
' Summe bilden wegen unbekanntem Peaks
Sheets("Zusammenfassung").Select
LetzteZeile = ActiveSheet.Cells(1048576, 1).End(xlUp).Row ' letzte Zeile von A --> Ausgabe eine Zahl z. B. 21
LetzteSpalte = ActiveSheet.Cells(1, Columns.Count).End(xlToLeft).Column
LetzteSpalte = Split(Cells(1, LetzteSpalte + 1).Address, "$")(1)
Cells(LetzteZeile + 1, 1).Select ' Cells(2, 1) = Cells(Zeile, Spalte) = A2
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Summe"
Range("C" & LetzteZeile + 1 & "").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SUM(R[-" & LetzteZeile - 2 & "]C:R[-1]C)" ' relativ verschoben
Selection.AutoFill Destination:=Range("C" & LetzteZeile + 1 & ":" & LetzteSpalte & "" & LetzteZeile + 1 & ""), Type:=xlFillDefault

MsgBox ("Alle Daten erfolgreich kopiert")
Exit Sub
" Fehlermeldung wenn Fehler auftritt "
Fehlermeldung:
MsgBox "Es ist ein Fehler aufgetreten"
End Sub
```

8.3 GC-MS Makro zur Signalzuordnung und Auswertung der Rohdaten

```

Sub MS()
' MS Makro
' Tastenkombination: Strg+m

''' Variablendefinition '''
Pfad = Worksheets("Eingabe").Range("B3")
Dateiname = Worksheets("Eingabe").Range("B4")
Spektren = Worksheets("Eingabe").Range("B5")      ' Anzahl der Spektren
Endung = Worksheets("Eingabe").Range("B6")

If Range("B7") = True Then
    MsgBox ("Es werden " & Spektren & " Spektren vom Ordner " & Pfad & " übertragen." & vbCrLf & "Komponentennamen werden mit übertragen")
ElseIf Range("B7") = False Then
    MsgBox ("Es werden " & Spektren & " Spektren vom Ordner " & Pfad & " übertragen." & vbCrLf & "Komponentennamen werden NICHT übertragen")
Else
    GoTo Fehlermeldung
End If

On Error GoTo Fehlermeldung

''' START Schleife
For Spektrum = 1 To Spektren Step 1      ' Start bei 1 gehe bis "Spektren" in Schritten von 1
    ChDir "" & Pfad & "" & Dateiname & "" & Spektrum & "" & Endung & ""
    Workbooks.OpenText Filename:= _
        "" & Pfad & "" & Dateiname & "" & Spektrum & "" & Endung & "\TMPQNTRP.TXT", Origin:= _
        xlMSDOS, StartRow:=1, DataType:=xlDelimited, TextQualifier:=xlDoubleQuote _
        , ConsecutiveDelimiter:=True, Tab:=False, Semicolon:=False, Comma:= _
        False, Space:=True, Other:=False, FieldInfo:=Array(Array(1, 1), Array(2, 1), _
        Array(3, 1), Array(4, 1), Array(5, 1), Array(6, 1), Array(7, 1), Array(8, 1)), _
        TrailingMinusNumbers:=True

        ' While-Schleife bis keine Peaks mehr erkannt werden
        i = 18      ' Start bei 18 weil dort der erste Wert steht
        While Cells(i, 2) <> ""      ' Reihe, Spalte
            ' Anweisung, hier aber nur Aufzählung benötigt
            i = i + 1
        Wend

    Range("B18:D" & i & "").Select
    Selection.Copy
    Windows("Auswertung.xlsx").Activate
    Sheets.Add After:=Sheets(Sheets.Count)
    ActiveSheet.Name = "" & Dateiname & "" & Spektrum & ""

```

```

Sheets(""" & Dateiname & "" & Spektrum & """).Select
Application.CutCopyMode = False
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Ret.-Zeit"
Range("B1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Area"
Range("C1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Area-%"
Range("D1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Vergleichs RT"
Range("E1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "vermutete Komponente laut MS"
Range("F1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Datenbank"
Range("G1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Wahrscheinlichkeit"
Range("A2").Select
Windows("TMPQNTRP.TXT").Activate
Selection.Copy
Windows("Auswertung.xlsx").Activate
Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
:=False, Transpose:=False
Windows("TMPQNTRP.TXT").Activate
ActiveWindow.Close

"" vermutete Komponente laut MS
Windows("Auswertung.xlsx").Activate
Sheets("Eingabe").Select

If Range("B7") = True Then
    Windows("Auswertung.xlsx").Activate
    Sheets(""" & Dateiname & "" & Spektrum & """).Select

    ' While-Schleife bis keine Retentionszeiten mehr vorhanden
    Komponenten = 1          ' Start bei 2, erste Retentionszeit
    While Cells(Komponenten + 1, 1) <> ""    ' Reihe, Spalte
        ' Anweisung, hier aber nur Aufzählung benötigt
        Komponenten = Komponenten + 1
    Wend

    ' For-Schleife für Retentionszeiten, Komponenten
    For Komponente = 1 To Komponenten - 1
        ChDir "" & Pfad & "" & Dateiname & "" & Spektrum & "" & Endung & ""
        Workbooks.OpenText Filename:= _
        "" & Pfad & "" & Dateiname & "" & Spektrum & "" & Endung & "TMPLIBRP.TXT", Origin:= _
        xlMSDOS, StartRow:=1, DataType:=xlDelimited, TextQualifier:=xlDoubleQuote _
        , ConsecutiveDelimiter:=True, Tab:=False, Semicolon:=False, Comma:= _
        False, Space:=True, Other:=False, FieldInfo:=Array(Array(1, 1), Array(2, 1), _

```

```
Array(3, 1), Array(4, 1), Array(5, 1), Array(6, 1), Array(7, 1), Array(8, 1), _
TrailingMinusNumbers:=True
Range("C" & Komponente * 5 + 13).Select ' Retentionszeit
Selection.Copy
Windows("Auswertung.xlsx").Activate
Range("D" & Komponente + 1).Select
ActiveSheet.Paste
Windows("TMPLIBRP.TXT").Activate
Range("B" & Komponente * 5 + 14).Select ' vermutete Komponente
Selection.Copy
Windows("Auswertung.xlsx").Activate
Range("E" & Komponente + 1).Select
ActiveSheet.Paste
Windows("TMPLIBRP.TXT").Activate
Range("E" & Komponente * 5 + 13).Select ' Datenbank
Selection.Copy
Windows("Auswertung.xlsx").Activate
Range("F" & Komponente + 1).Select
ActiveSheet.Paste
Windows("TMPLIBRP.TXT").Activate
Range("E" & Komponente * 5 + 14).Select ' Wahrscheinlichkeit
Selection.Copy
Windows("Auswertung.xlsx").Activate
Range("G" & Komponente + 1).Select
ActiveSheet.Paste
Windows("TMPLIBRP.TXT").Activate
ActiveWindow.Close
```

Next Komponente

' Ende For-Schleife für Retentionszeiten, Komponenten

End If

' Ende If-Schleife, bzw. Komponentennamen mit kopieren

Next Spektrum

"" ENDE Schleife

MsgBox ("Alle Daten erfolgreich kopiert")

Exit Sub

"" Fehlermeldung wenn Fehler auftritt ""

Fehlermeldung:

MsgBox "Es ist ein Fehler aufgetreten"

End Sub

8.4 Katalysatoreigenschaften

8.4.1 REM-Aufnahmen

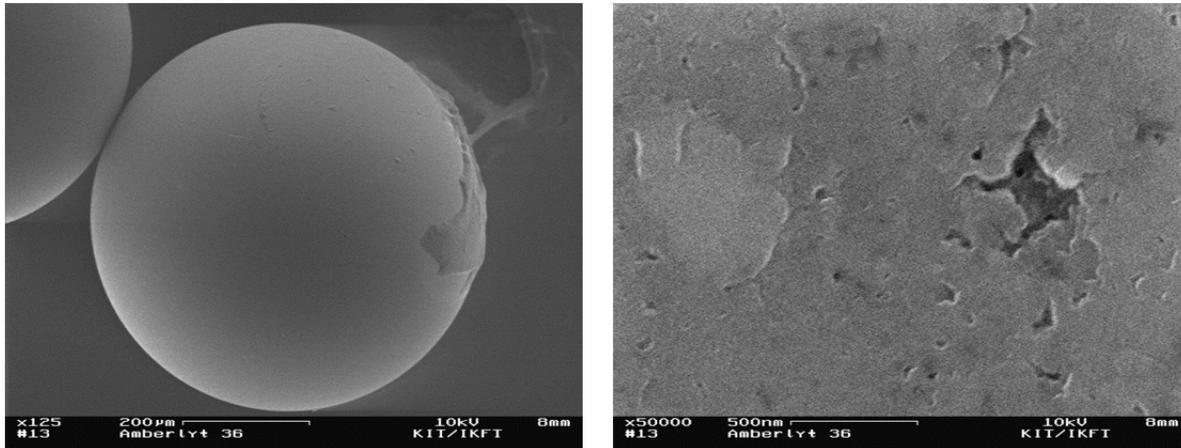


Abbildung 8-5: REM-Aufnahmen des Katalysators Amberlyst 36 (links = 200 µm, rechts = 500 nm).

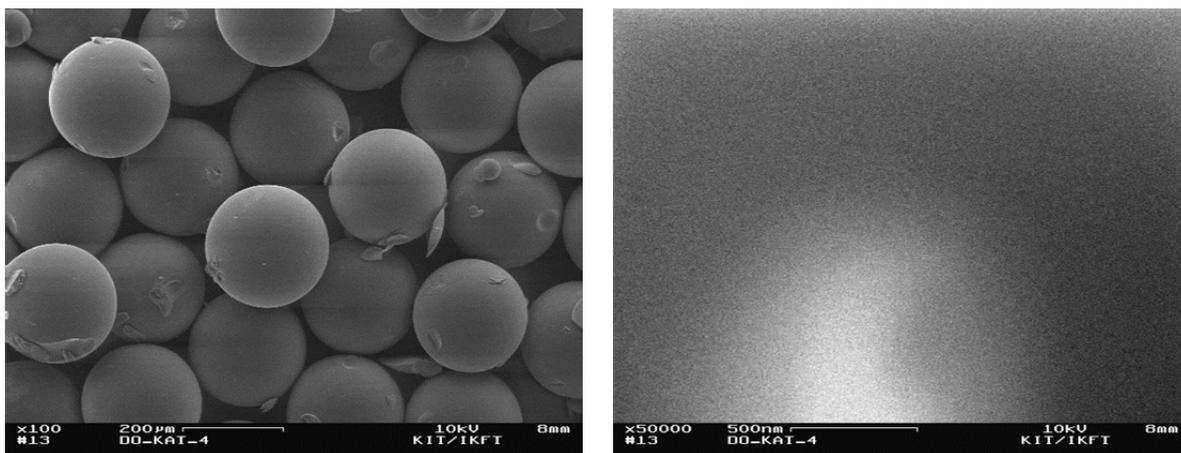


Abbildung 8-6: REM-Aufnahmen des Katalysators Dowex50Wx2 (mesh = 50-100) (links = 200 µm, rechts = 500 nm).

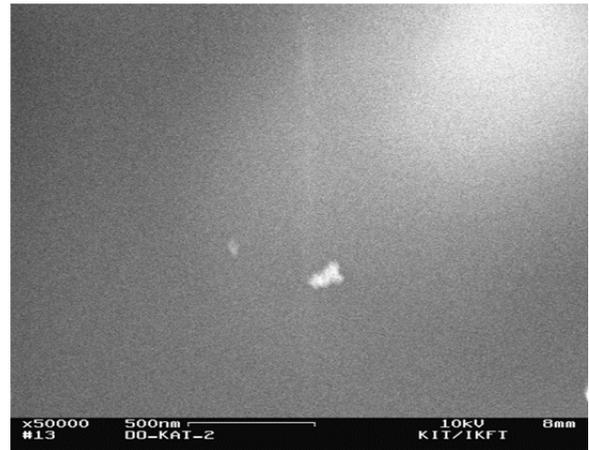
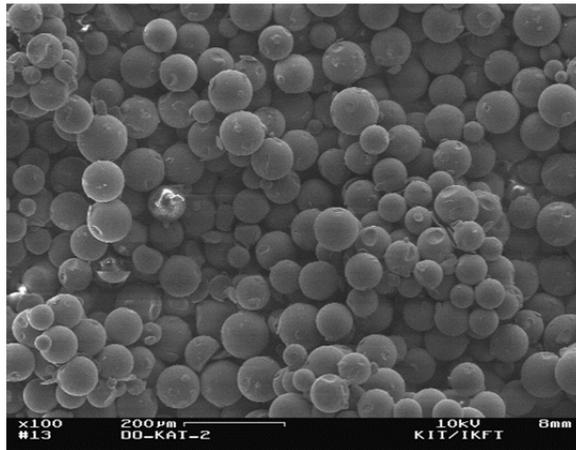


Abbildung 8-7: REM-Aufnahmen des Katalysators Dowex50Wx2 (mesh = 200-400) (links = 200 µm, rechts = 500 nm).

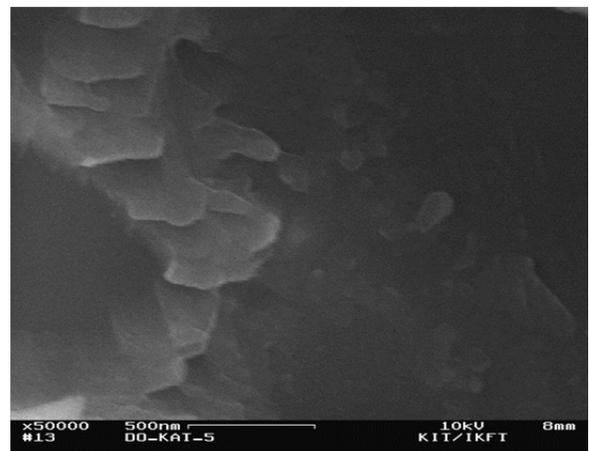
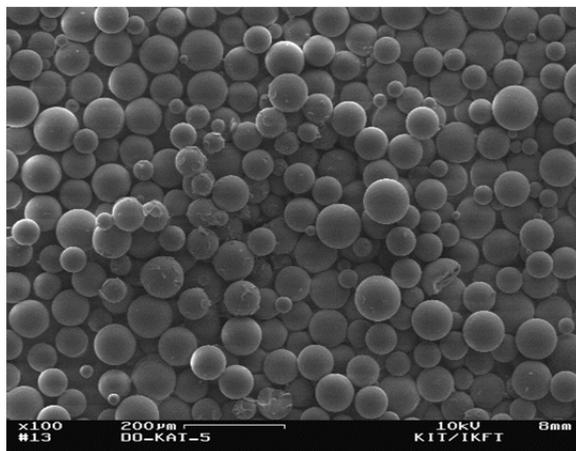


Abbildung 8-8: REM-Aufnahmen des Katalysators Dowex50Wx8 (mesh = 200-400) (links = 200 µm, rechts = 500 nm).

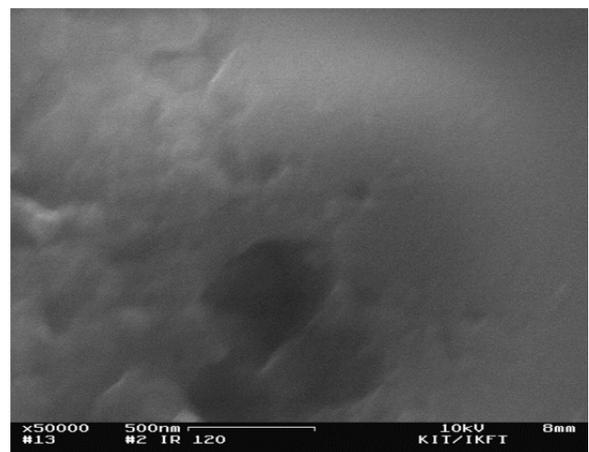
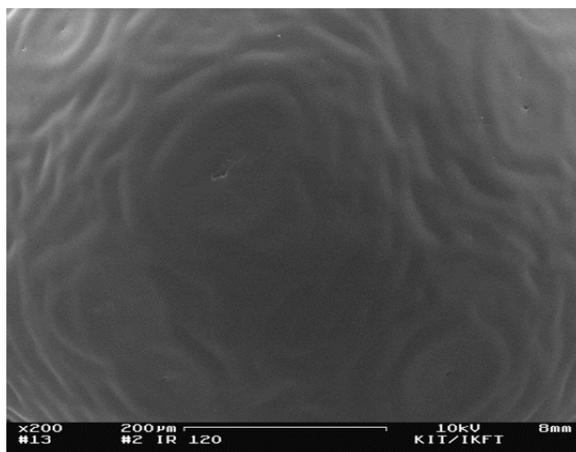


Abbildung 8-9: REM-Aufnahmen des Katalysators IR 120 (links = 200 µm, rechts = 500 nm).

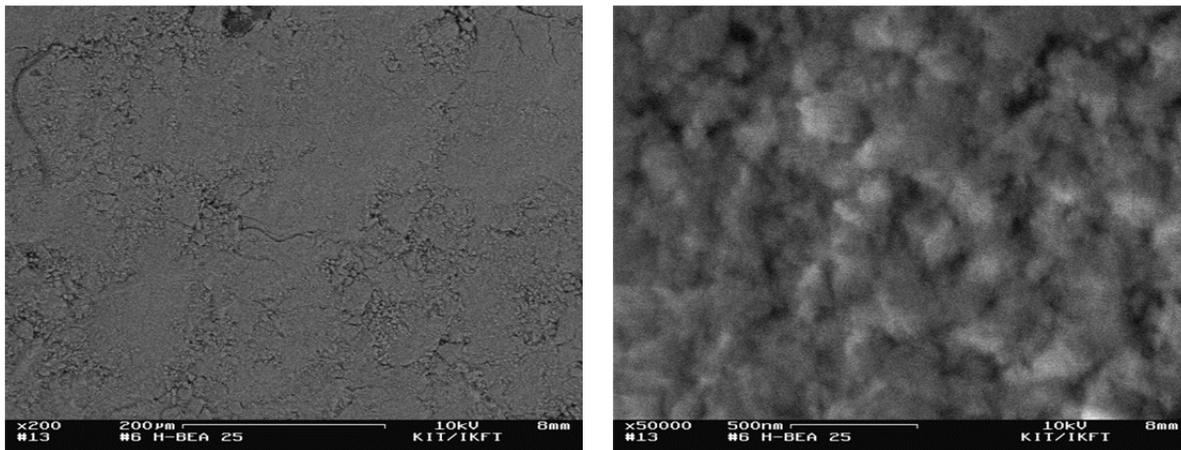


Abbildung 8-10: REM-Aufnahmen des Katalysators H-BEA 25 (links = 200 µm, rechts = 500 nm).

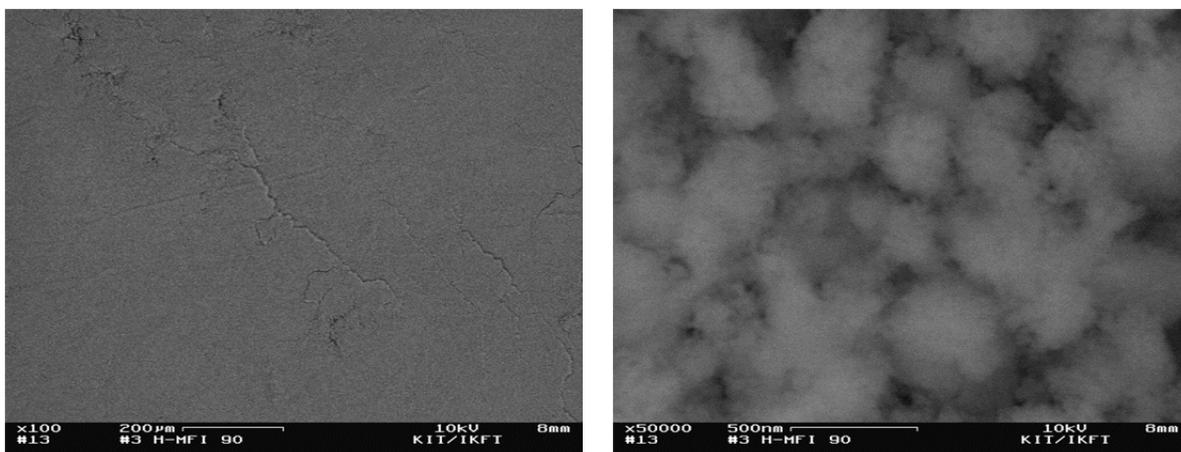


Abbildung 8-11: REM-Aufnahmen des Katalysators H-MFI 90 (links = 200 µm, rechts = 500 nm).

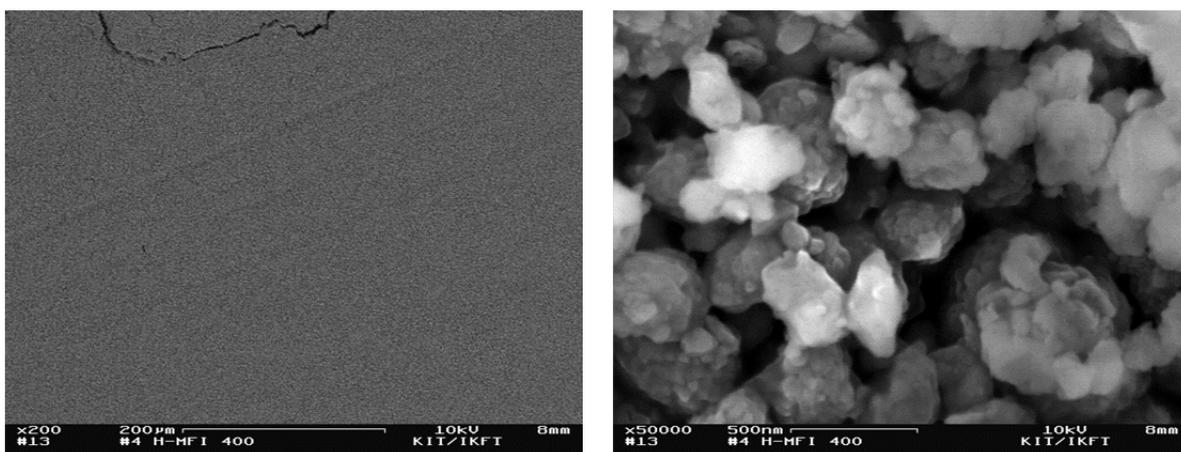


Abbildung 8-12: REM-Aufnahmen des Katalysators H-MFI 400 (links = 200 µm, rechts = 500 nm).

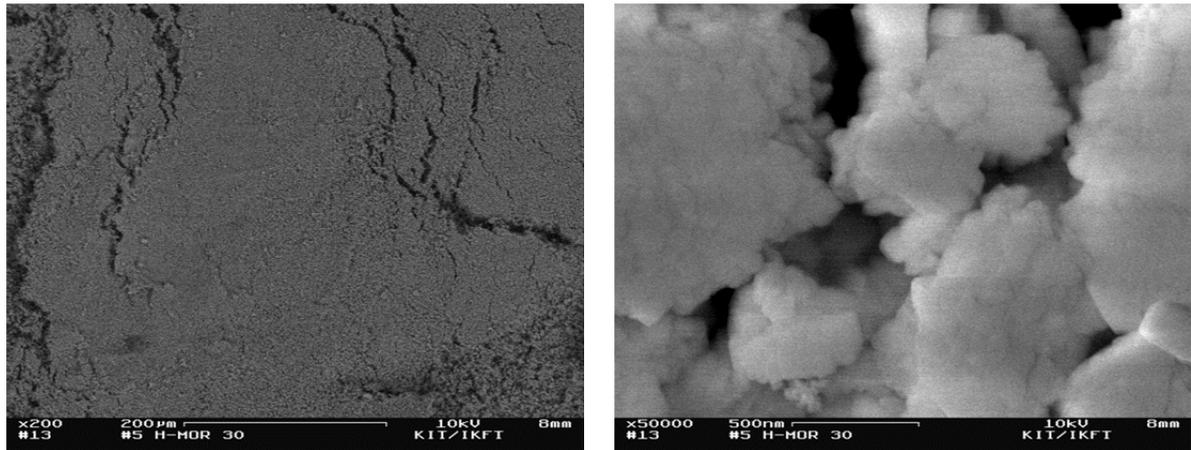


Abbildung 8-13: REM-Aufnahmen des Katalysators H-MOR 30 (links = 200 µm, rechts = 500 nm).

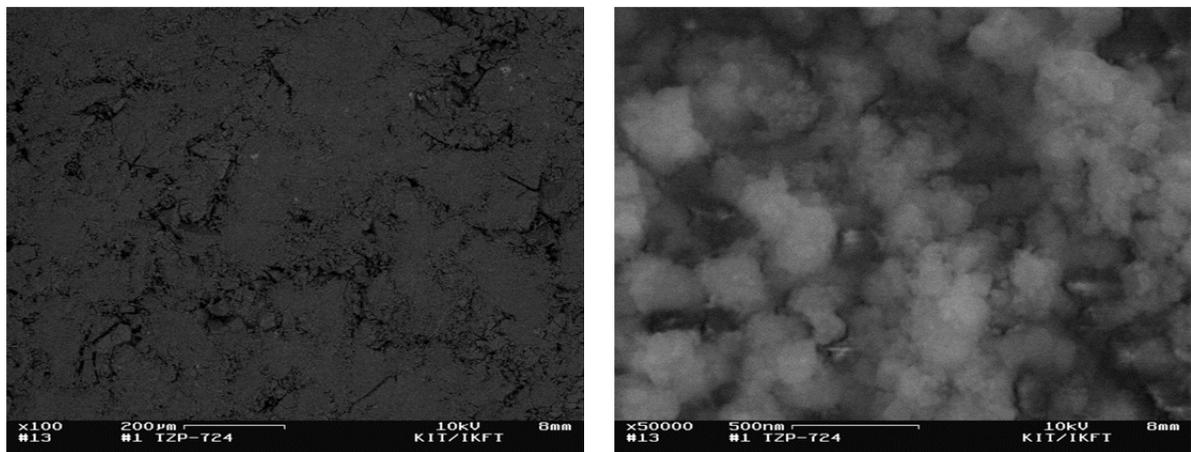


Abbildung 8-14: REM-Aufnahmen des Katalysators TZP-724 (links = 200 µm, rechts = 500 nm).

8.4.2 Porenradienverteilung der verwendeten Katalysatoren

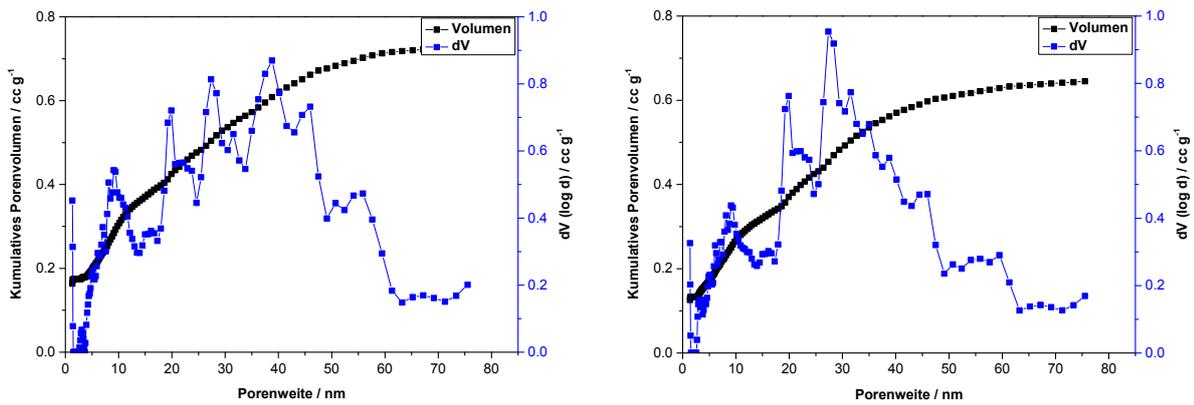


Abbildung 8-15: Porenradienverteilung (DFT-Methode) von H-BEA 25 (links) und H-BEA 25 silyliert (rechts).

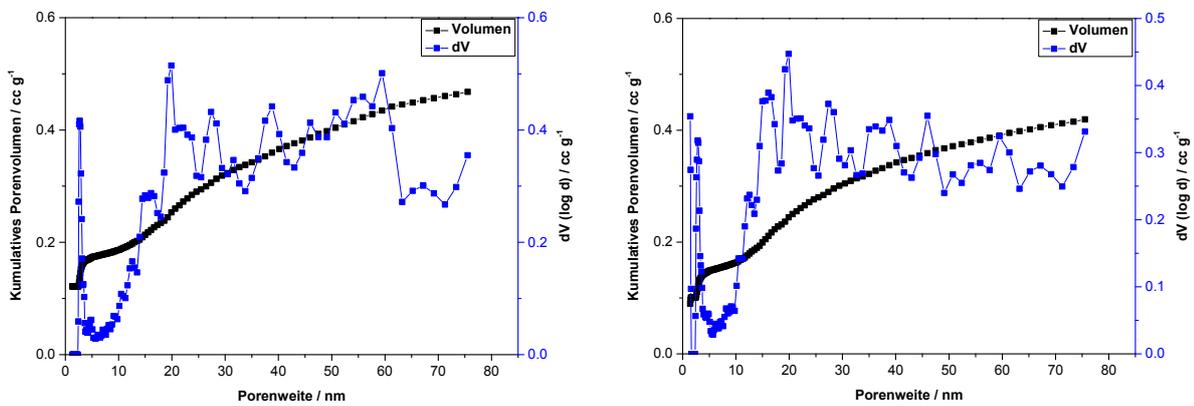


Abbildung 8-16: Porenradienverteilung (DFT-Methode) von H-MFI 90 (links) und H-MFI 90 silyliert (rechts).

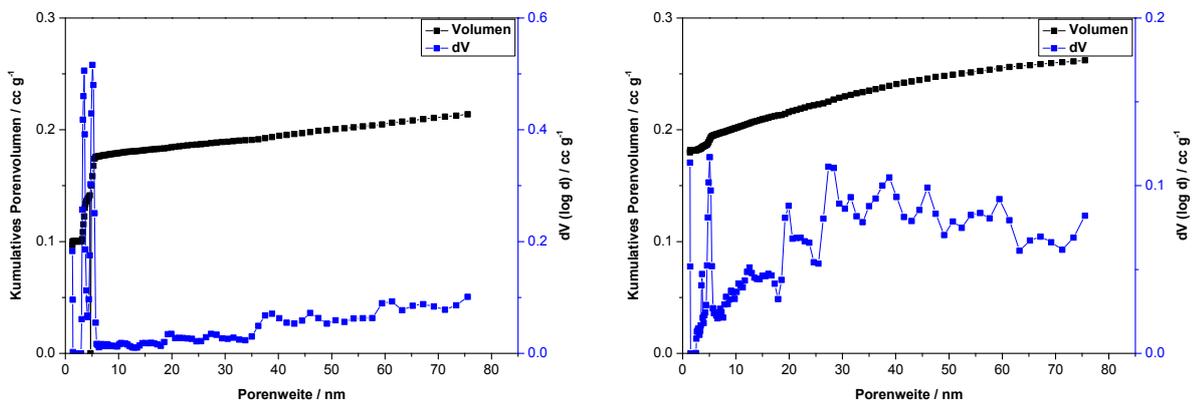


Abbildung 8-17: Porenradienverteilung (DFT-Methode) von H-MFI 400 (links) und H-MOR 30 (rechts).

8.4.3 Temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen

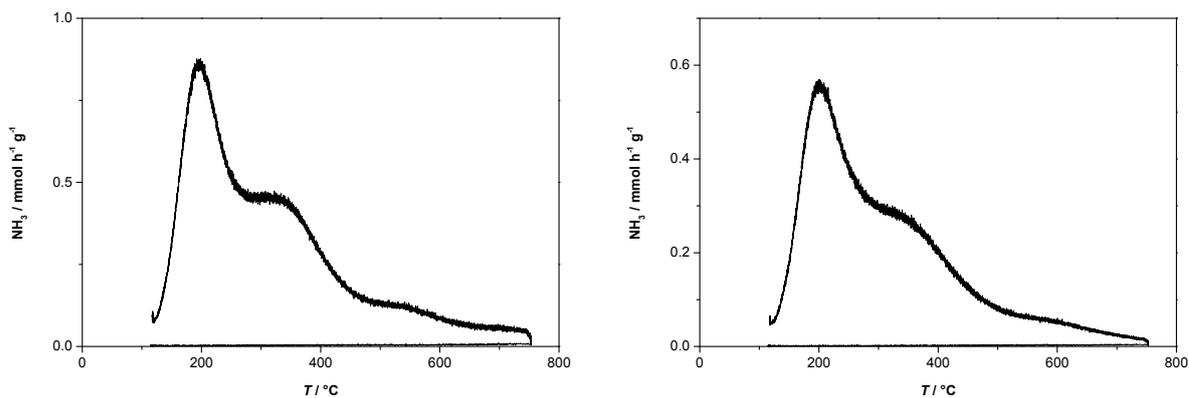


Abbildung 8-18: TPD-Messung der Katalysatoren H-BEA 25 (links) und H-BEA 25 silyliert (rechts).

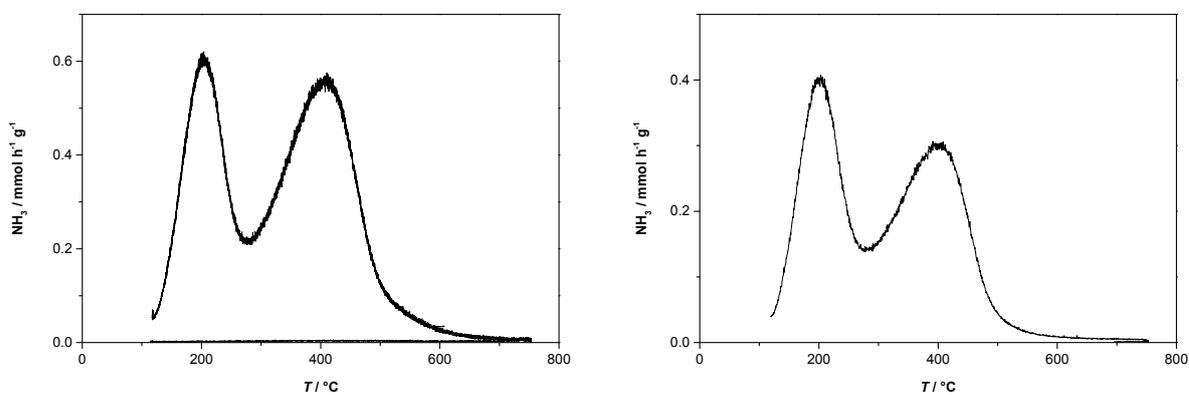


Abbildung 8-19: TPD-Messung der Katalysatoren H-MFI 90 (links) und H-MFI 90 silyliert (rechts).

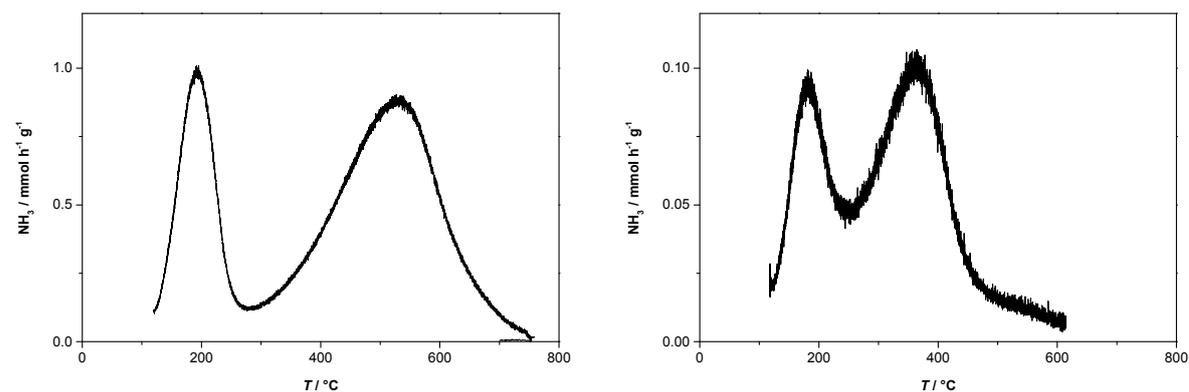


Abbildung 8-20: TPD-Messung der Katalysatoren H-MOR 30 (links) und H-MFI 400 (rechts).

8.4.4 Temperaturbeständigkeit der Dowex-Katalysatoren

Ionenaustauscher weisen eine geringere Temperaturbeständigkeit im Vergleich zu konventionellen Zeolithen auf. Um die maximal zulässige Reaktionstemperatur zu ermitteln, bei der der Katalysator unbeschädigt bleibt, wurden TGA-Messungen durchgeführt. Hierbei wurde die in Kapitel 3.5.7 beschriebene Methode angewandt. Die Abbildung 8-21 zeigt am Beispiel der Dowex50Wx2-8 Katalysatoren ($d_p = 37 - 74 \mu\text{m}$) den Massenverlust in Abhängigkeit von der Temperatur für den unbehandelten bzw. nicht vorgetrockneten Fall.

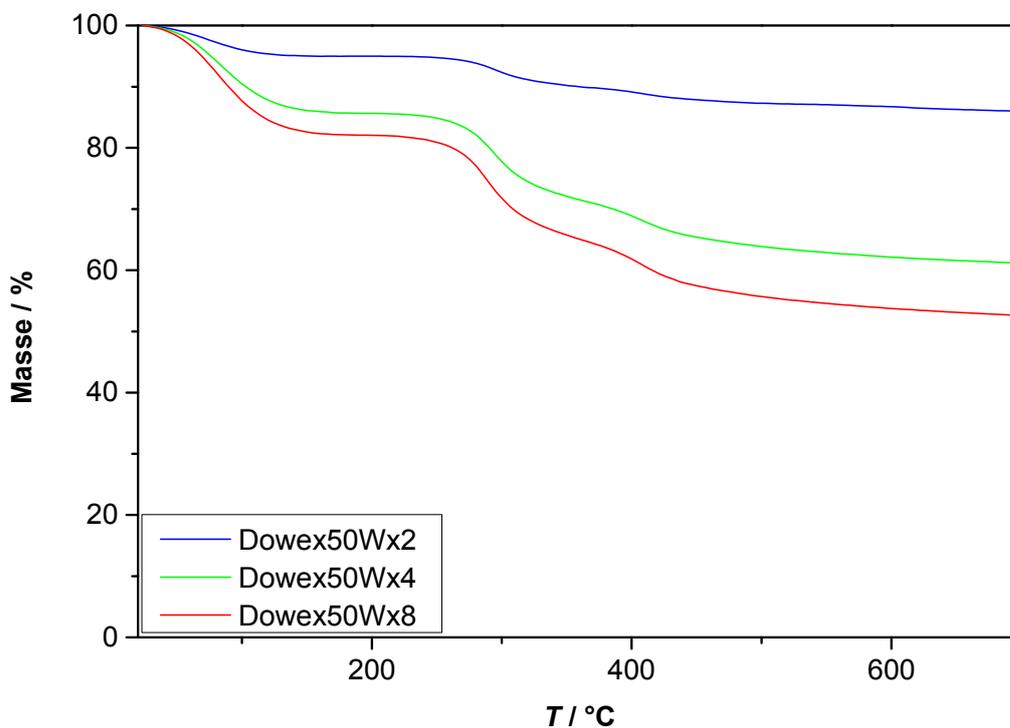


Abbildung 8-21: TGA-Analyse der unbehandelten Katalysatoren Dowex50Wx2, Dowex50Wx4 und Dowex50Wx8, $d_p = 37 - 74 \mu\text{m}$. Methode: siehe Kapitel 3.5.7.

In Abbildung 8-21 ist bis zu einer Temperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Gewichtsverlust von etwa 5%, 15% bzw. 18% für den Katalysator Dowex50Wx2, -4 bzw. -8 zu erkennen. Diese Gewichtsreduzierung ist auf die Freisetzung von Wasser zurückzuführen. Dieser Vorgang ist reversibel und findet bei vorgetrockneten Dowex-Katalysatoren nicht statt. Getrocknete Katalysatoren, die nicht in einem Exsikkator gelagert wurden, zeigten einen geringen Massenverlust von knapp 3% aufgrund der adsorbierten Luftfeuchtigkeit. Ab einer Temperatur von $>230 \text{ }^\circ\text{C}$ findet eine irreversible Zersetzung des Katalysators statt. Der Hersteller gibt eine Temperaturbeständigkeit bis zu $150 \text{ }^\circ\text{C}$ an, die demzufolge in zufriedenstellendem Maß eingehalten wird. Der ausgearbeitete Trocknungsprozess (Kapitel

3.1.1) hat demnach keine Auswirkung auf die katalytische Aktivität der, im Vergleich zu den Zeolithen, temperaturempfindlicheren Ionenaustauscher. Auch die eingesetzten Dowex-Katalysatoren mit unterschiedlichen Partikelgrößen ($d_p = 74 - 300 \mu\text{m}$) zeigen das gleiche Verhalten (Abbildungen 8-22 und 8-23). Lediglich der Wassergehalt der nassen, nicht vorgetrockneten Ionenaustauscher unterscheidet sich. Der sich anschließende Kurvenverlauf bleibt hiervon unberührt.

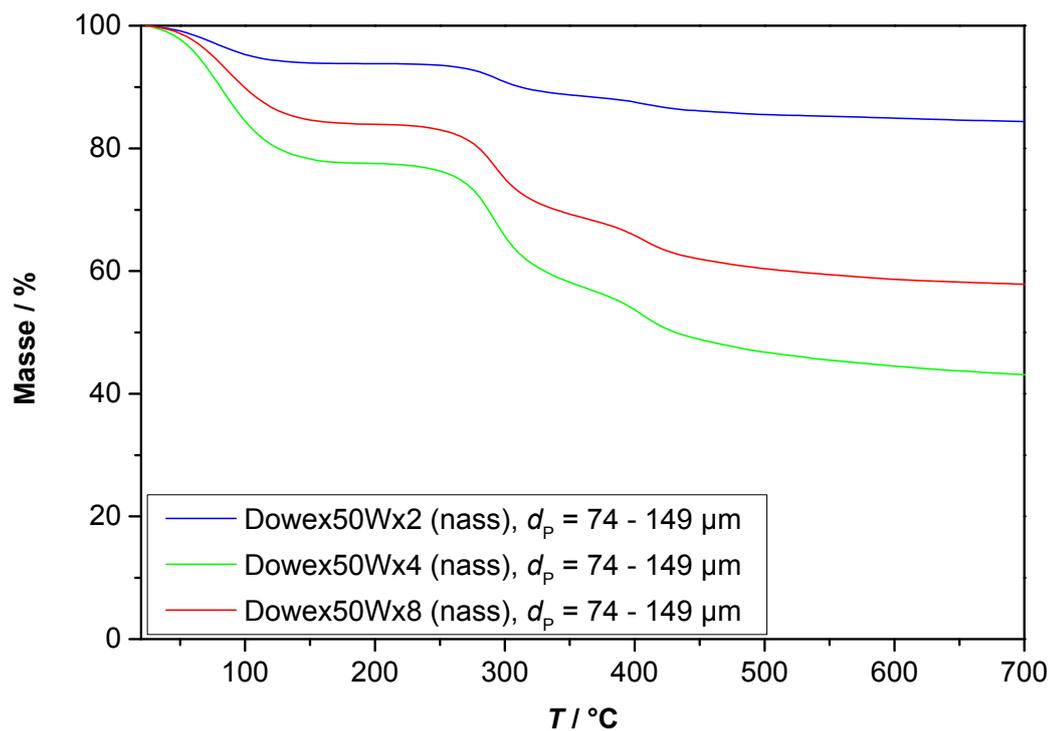


Abbildung 8-22: TGA-Analyse der Katalysatoren Dowex50Wx2, -4 und -8, $d_p = 74 - 149 \mu\text{m}$, (nicht vorgetrocknet). Methode: siehe Kapitel 3.5.7.

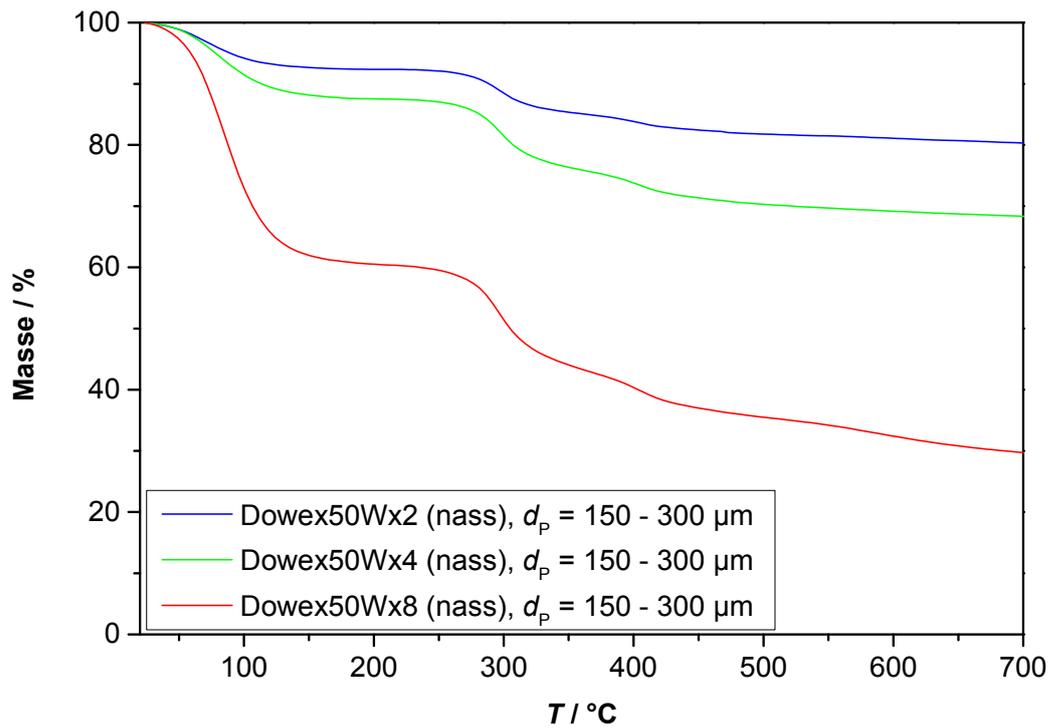


Abbildung 8-23: TGA-Analyse der Katalysatoren Dowex50Wx2, -4 und -8, $d_p = 150 - 300 \mu\text{m}$, (nicht vorgetrocknet). Methode: siehe Kapitel 3.5.7.

8.5 Kontinuierlich betriebene Anlage

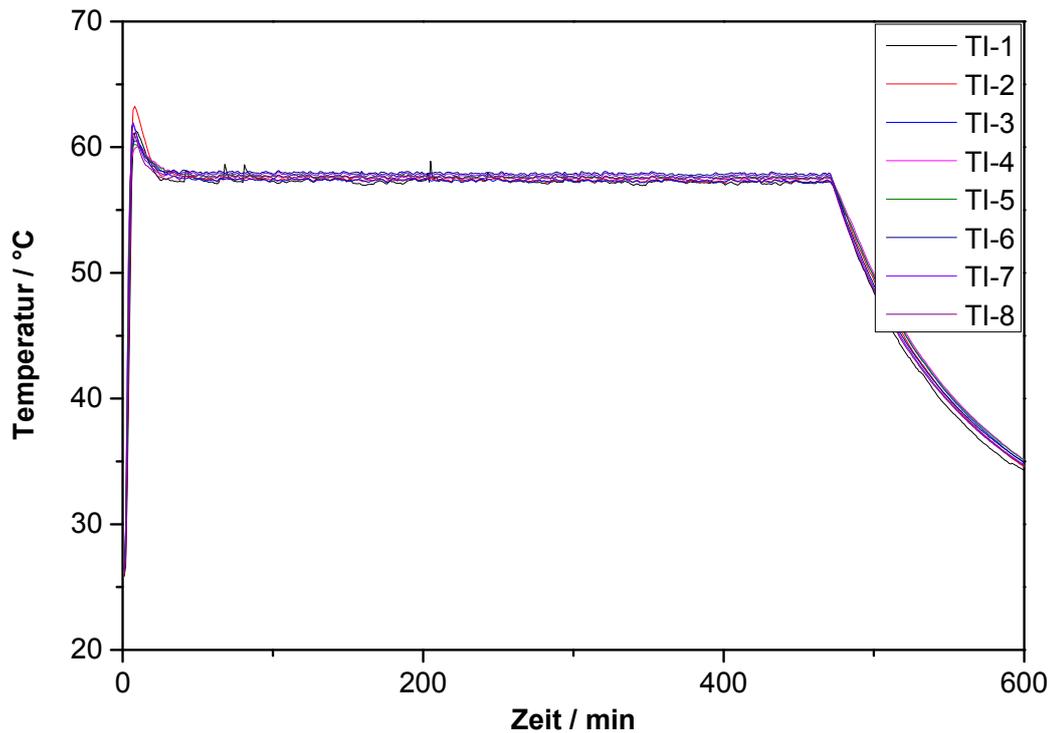


Abbildung 8-24: Temperaturprofil entlang des Reaktors inkl. Aufheiz- und Abkühlphase. Reaktionsbedingungen: $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{V} = 0.5\text{ ml/min}$.

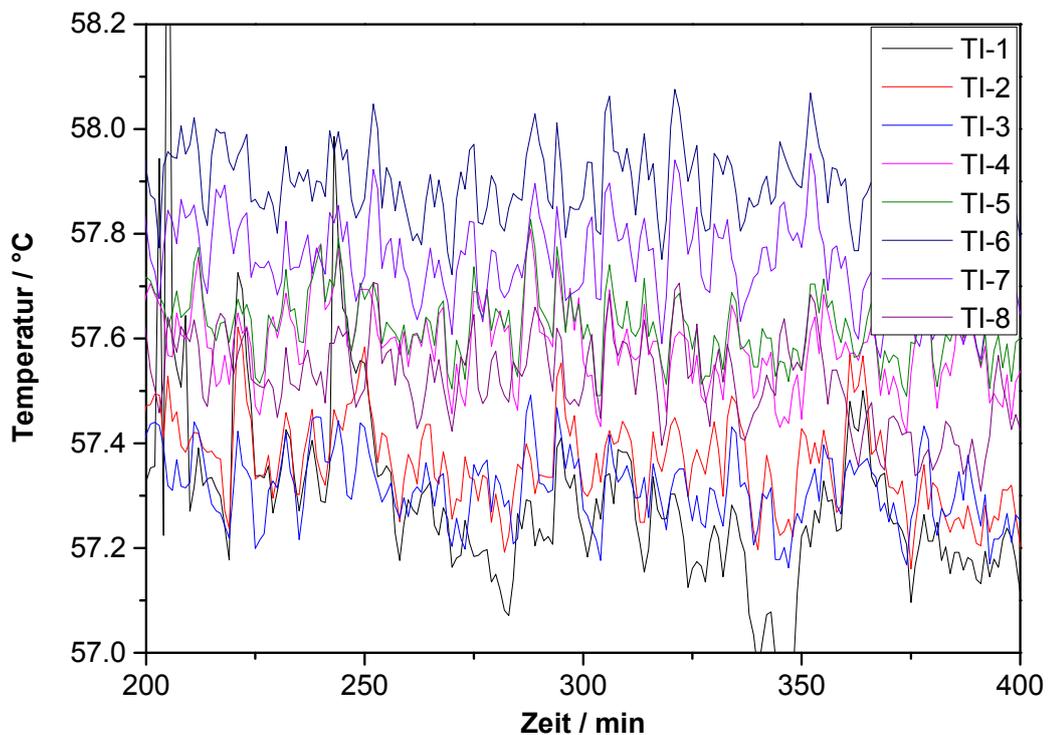


Abbildung 8-25: Ausschnitt des Temperaturprofils aus Abbildung 8-24 zur besseren Visualisierung der Temperaturunterschiede der einzelnen Reaktorpositionen.

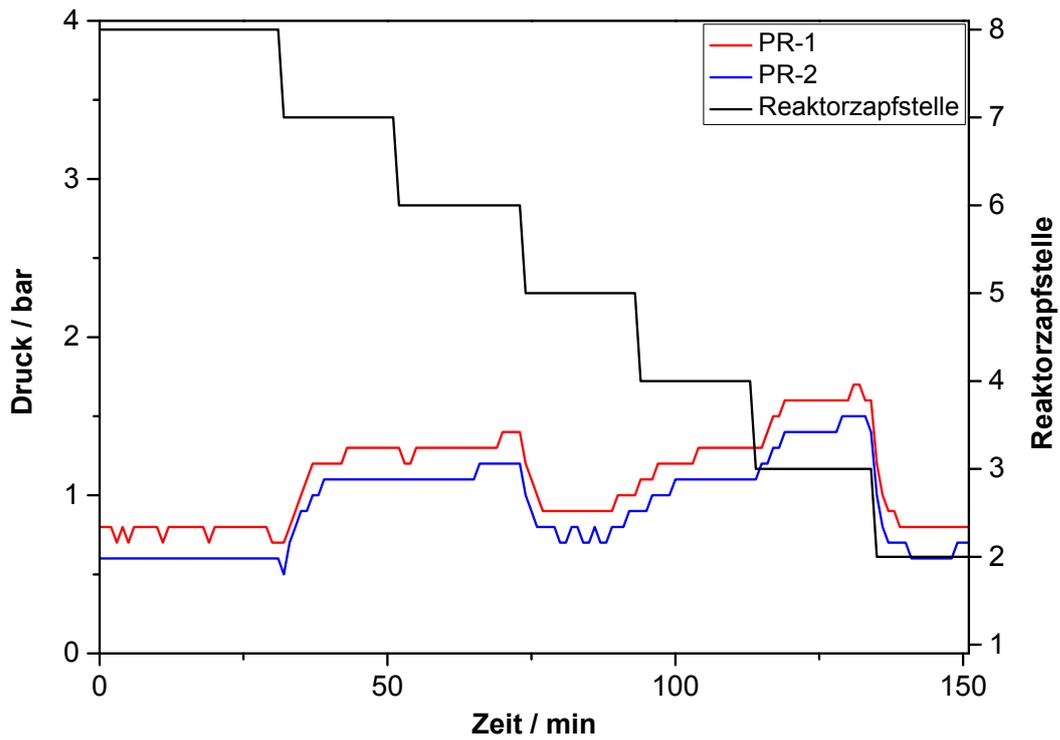


Abbildung 8-26: Typisches Druckprofil des Zapfstellenreaktors in Abhängigkeit der Zeit bzw. der Reaktorzapfstelle.

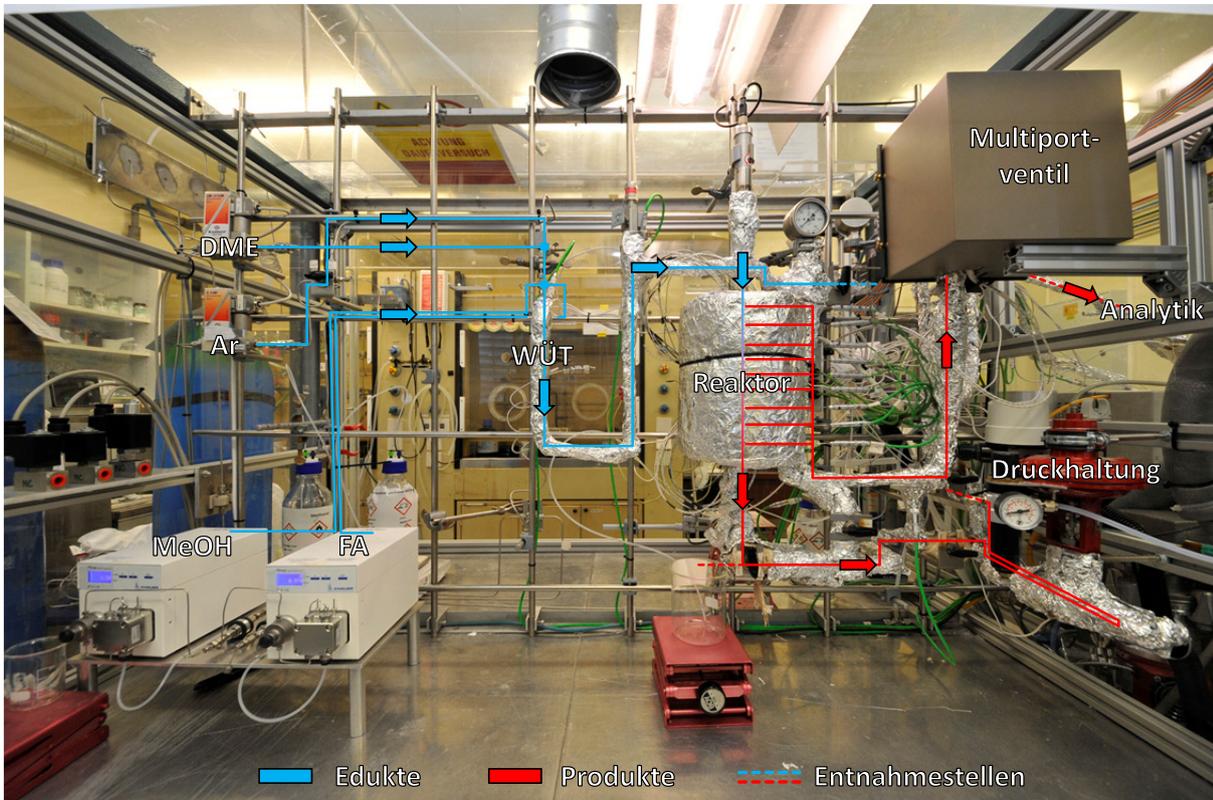


Abbildung 8-27: Vorderansicht der kontinuierlich operierenden Versuchsanlage zur Synthese von OME aus MeOH und FA.

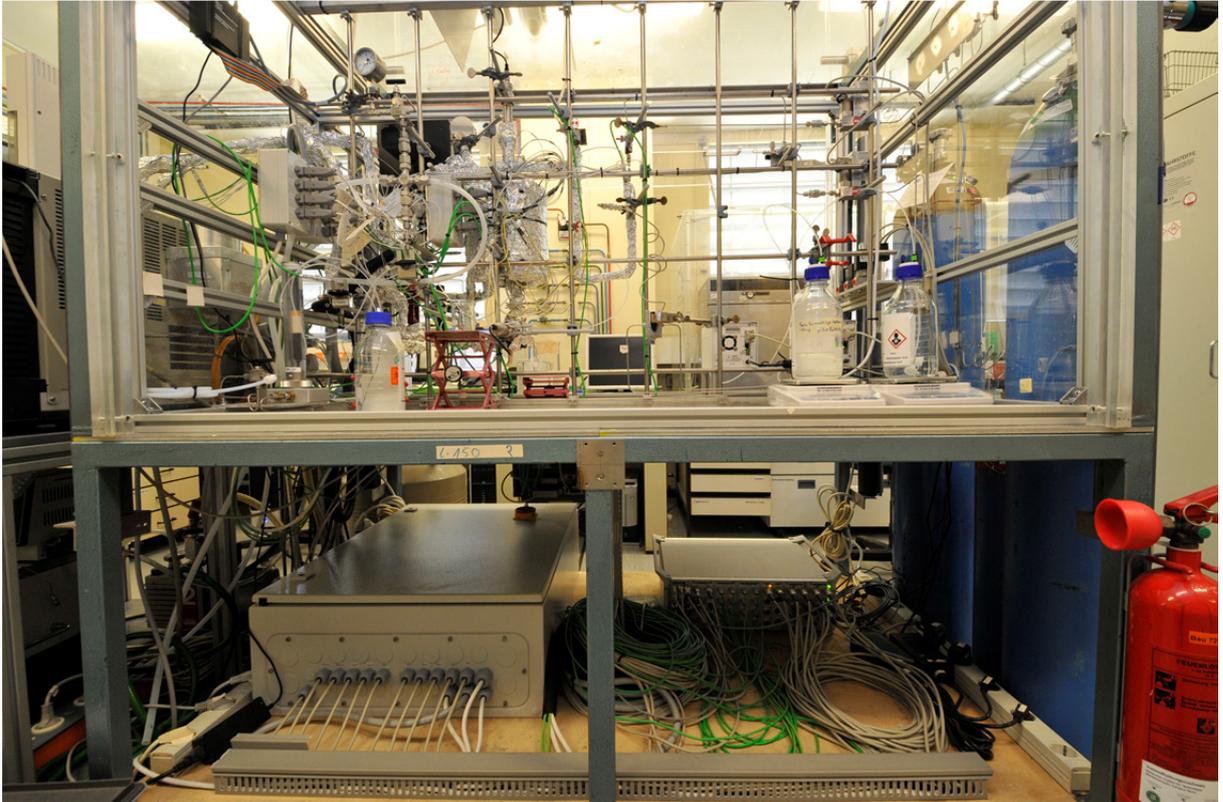


Abbildung 8-28: Rückansicht der Versuchsanlage inkl. Schaltkasten (links-unten) und Labmanager zu automatisierten Prozessführung (rechts-unten).

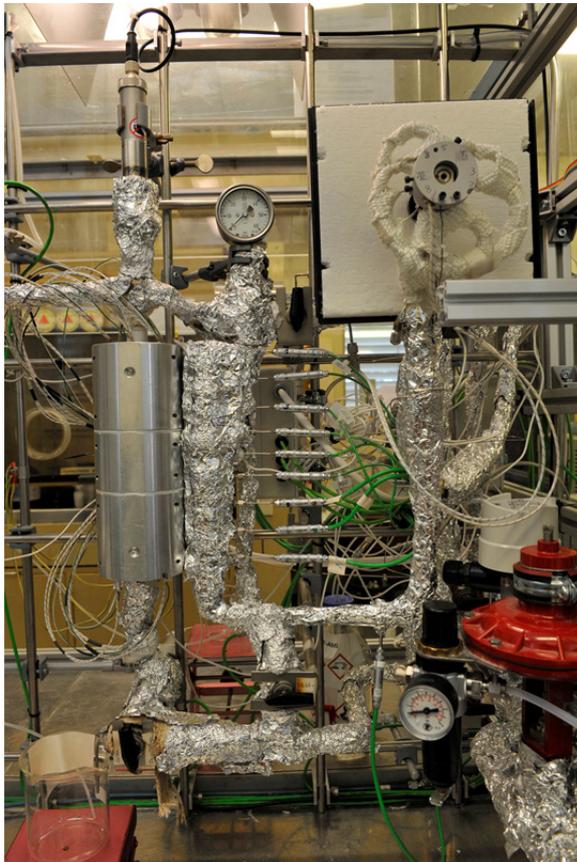


Abbildung 8-29: Reaktoreinheit bis Multiportventil zur Selektion der Zapfstellen (links) sowie vergrößerte Darstellung des Reaktors mit abgenommenem unteren Heizblock (rechts).



Abbildung 8-30: Prozessleitsystem und Peripherie der kontinuierlich operierenden Anlage. Steuerungs- bzw. Auswertungssystem der GC-Analytik (links), Prozessleitsystem (Mitte) sowie Automatisierungssoftware (rechts).

8.6 Einfluss von Wasser

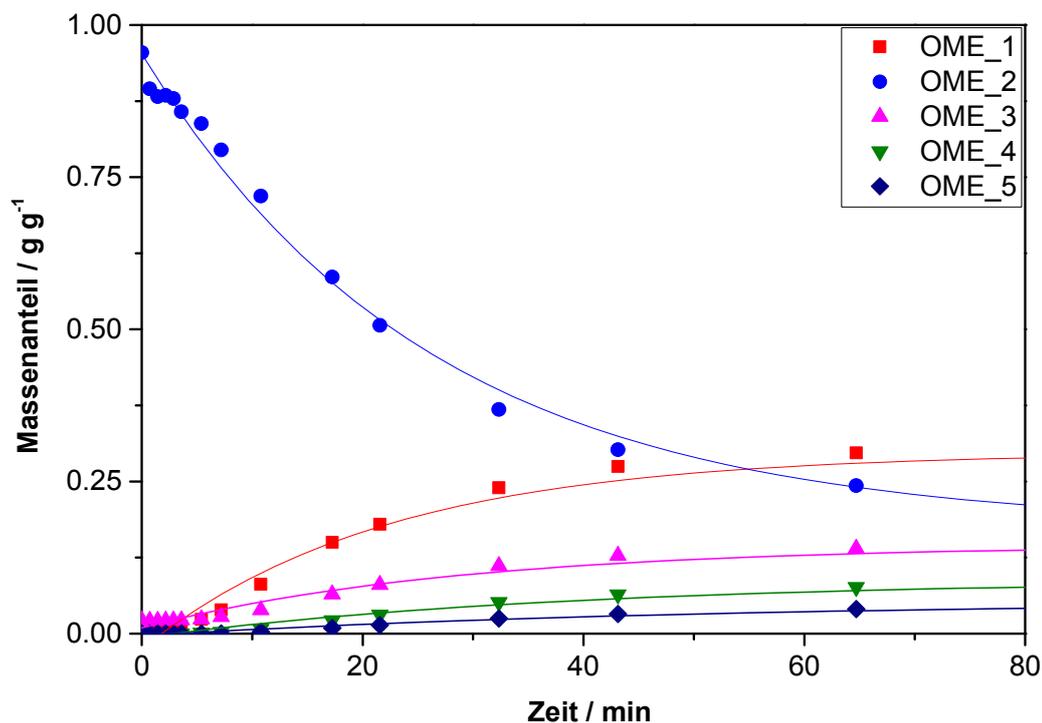


Abbildung 8-31: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-8 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%.

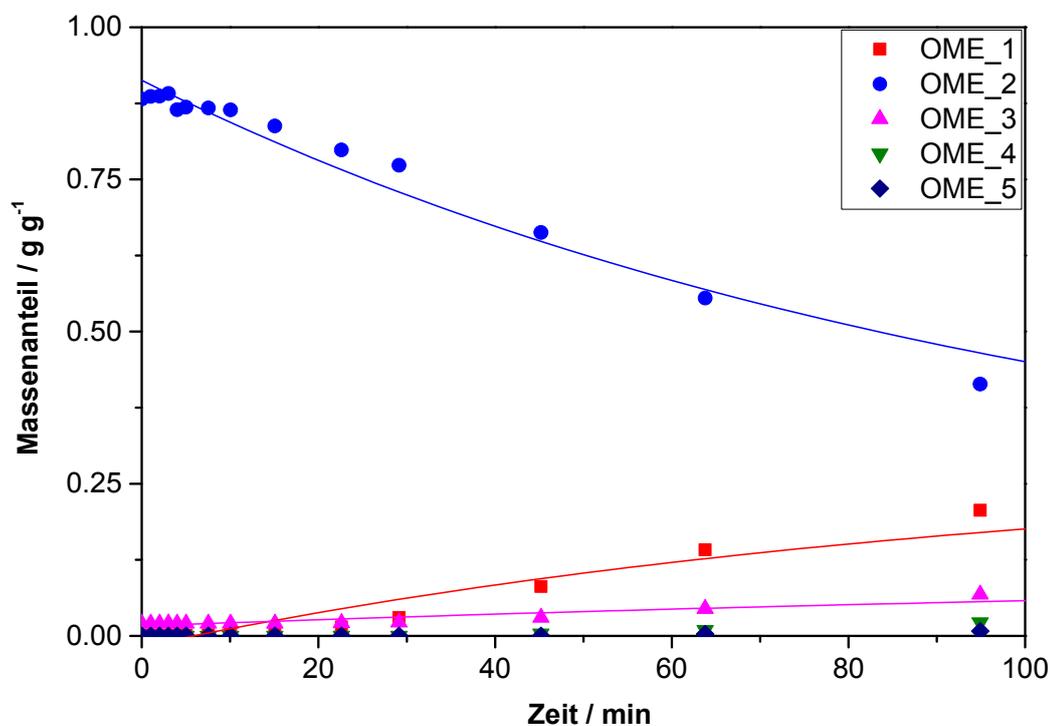


Abbildung 8-32: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-9 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%.

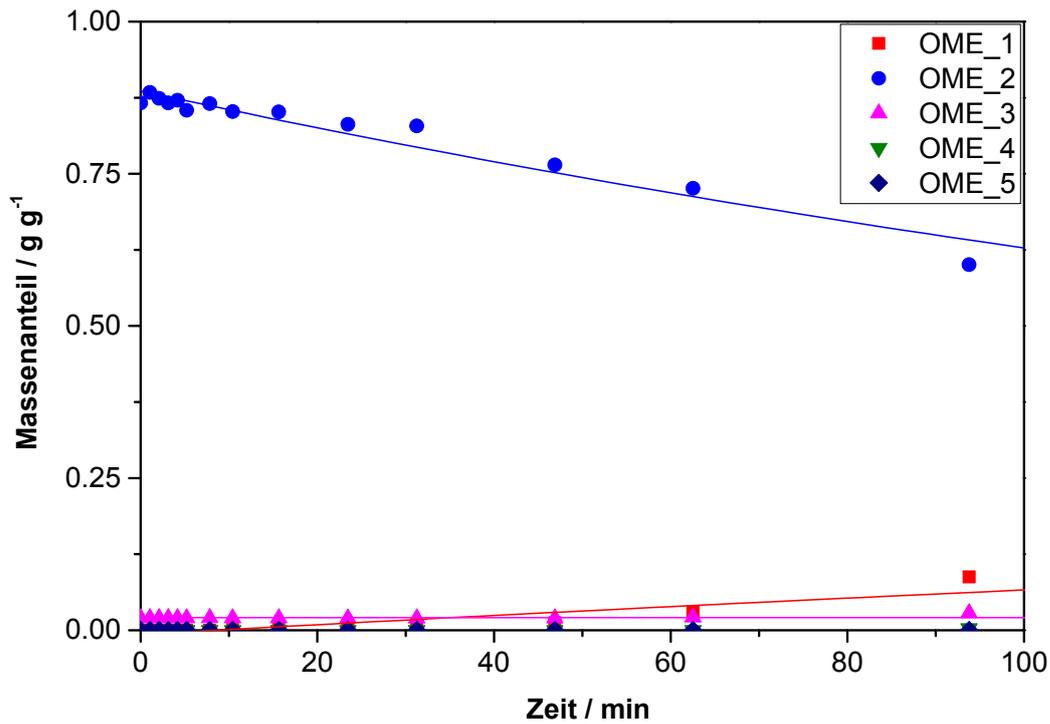


Abbildung 8-33: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-10 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%.

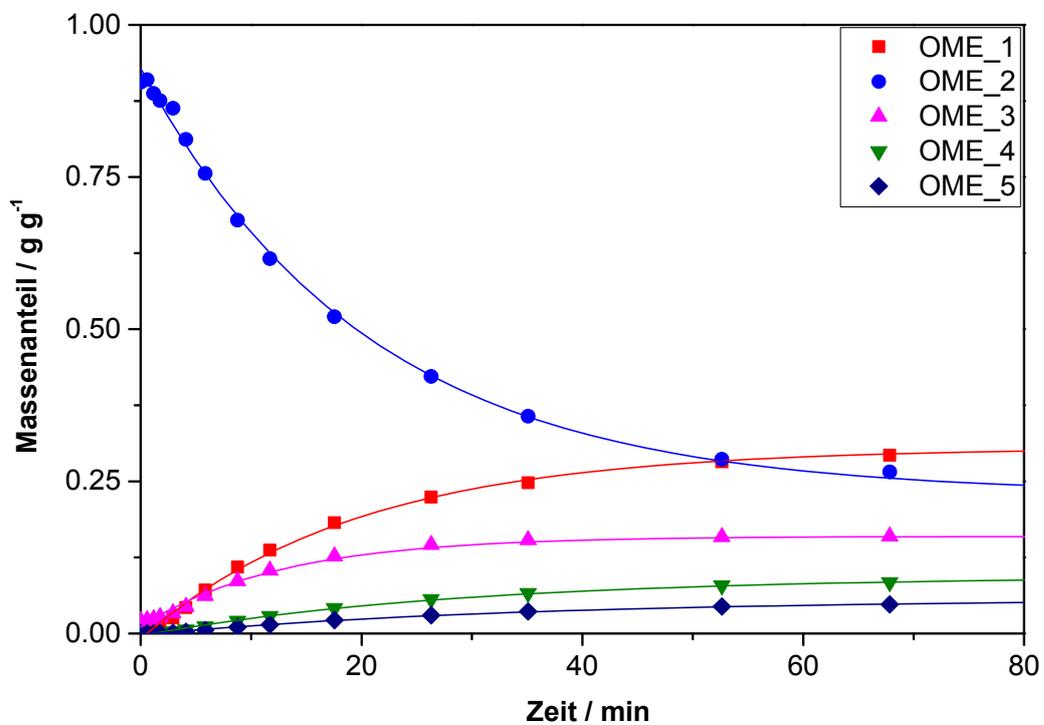


Abbildung 8-34: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-11 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%.

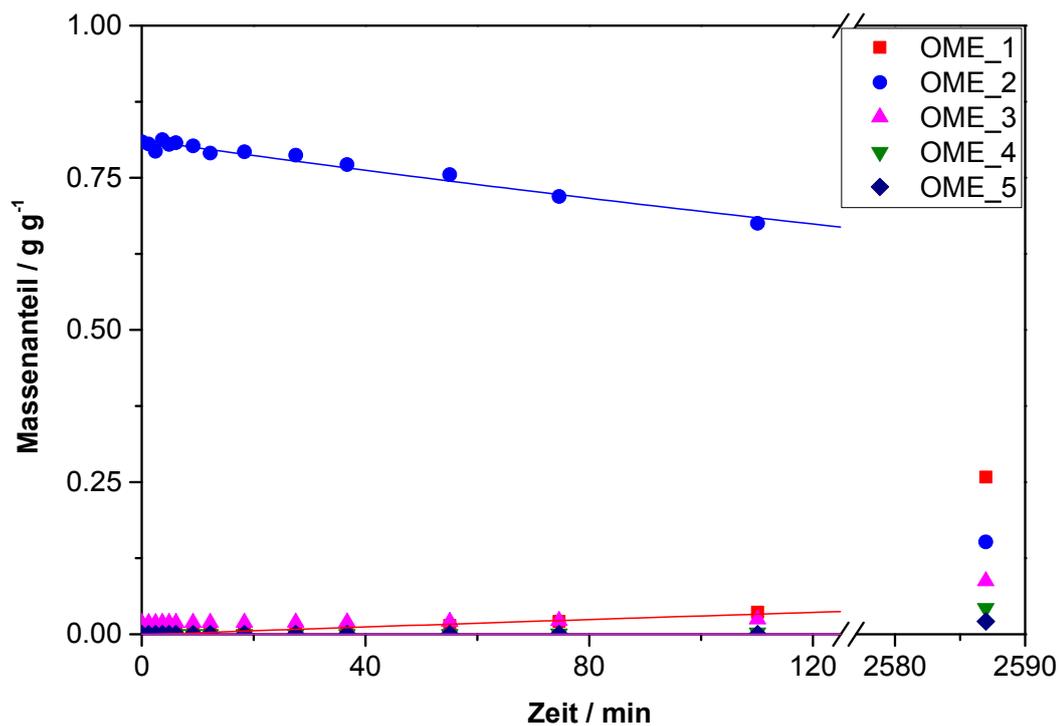


Abbildung 8-35: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-12 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%.

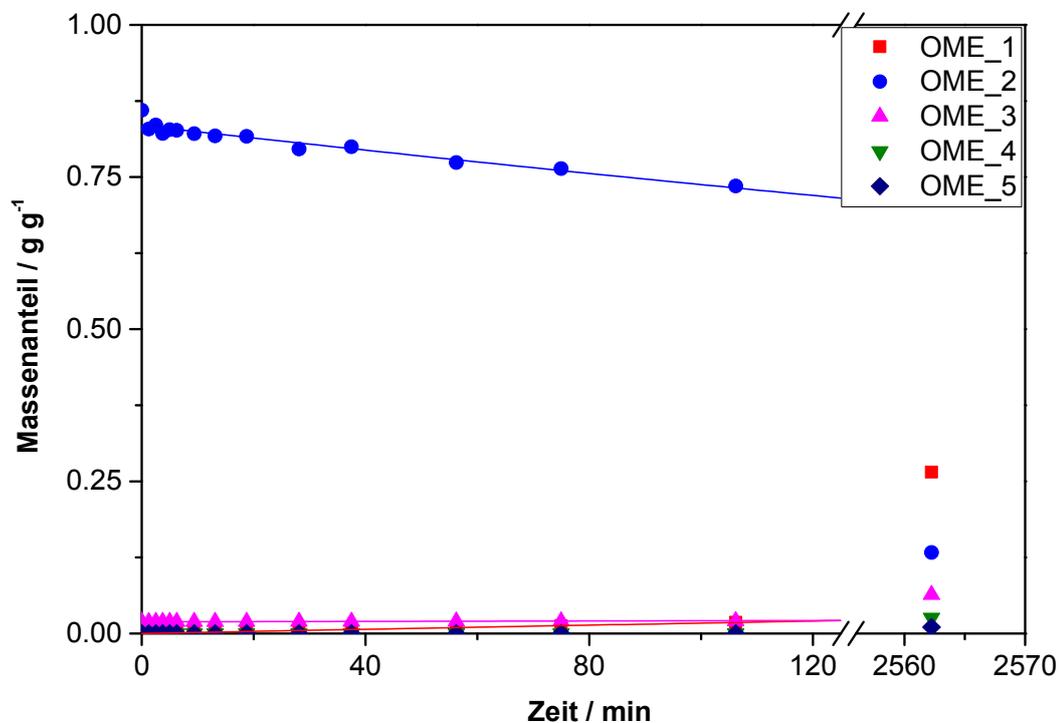


Abbildung 8-36: Massenanteile von OME in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die zugehörige Interpolation. Reaktionsbedingungen: siehe Experiment Wa.-13 (Tabelle 4-13), Kat. = 1 w%.

8.7 Kinetische Experimente

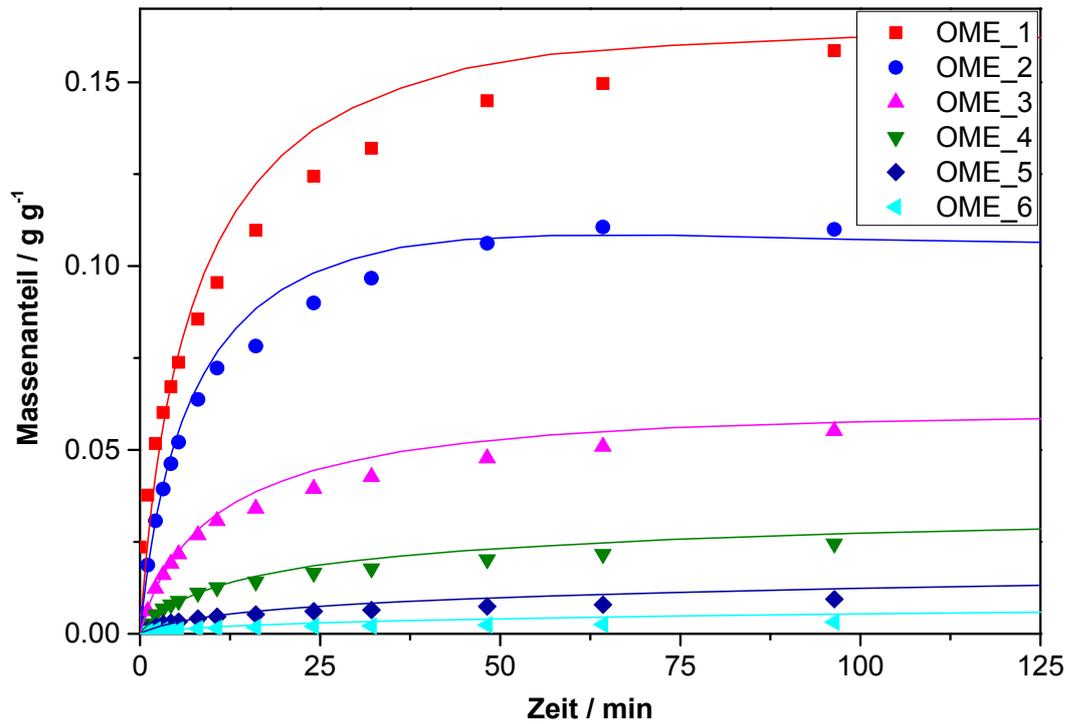


Abbildung 8-37: Experiment Kin.-1: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

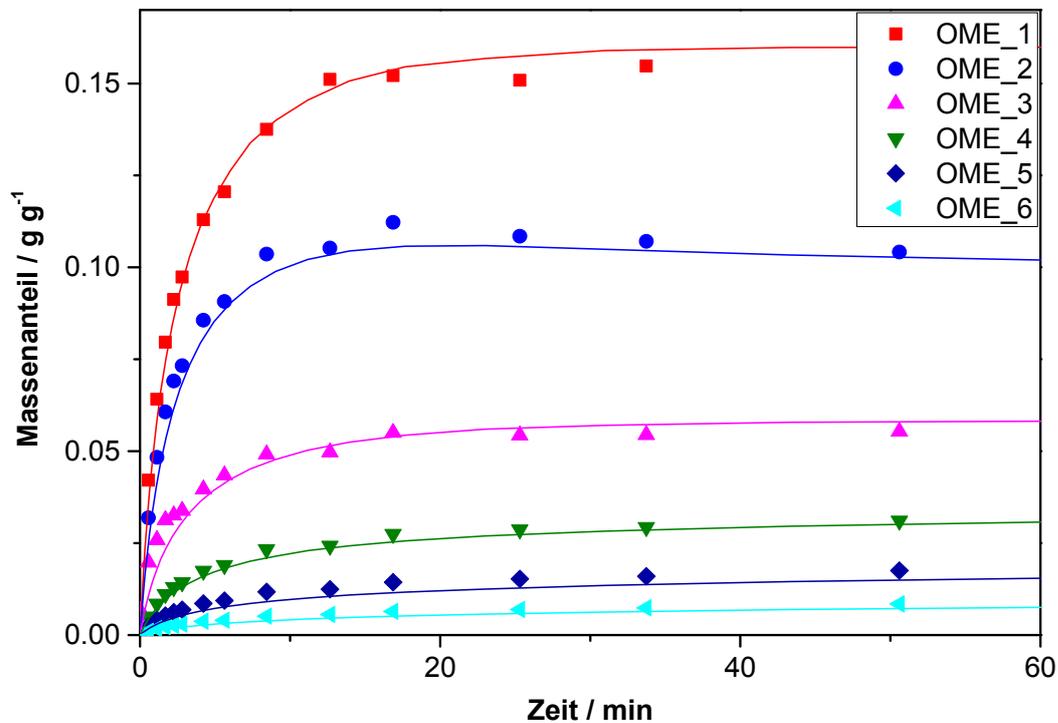


Abbildung 8-38: Experiment Kin.-2: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

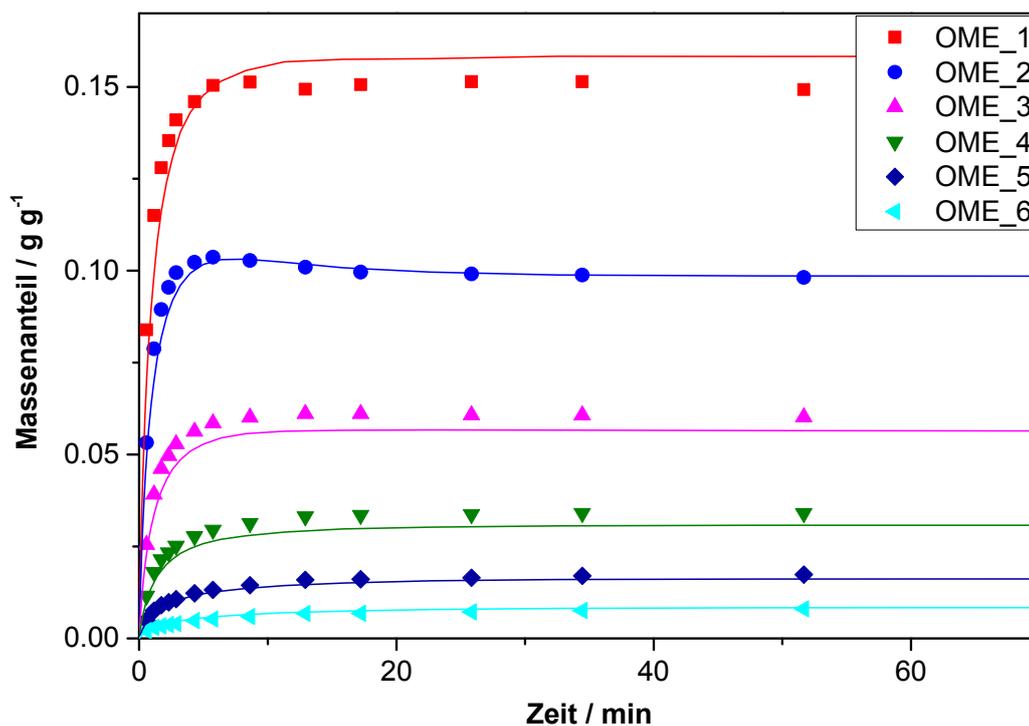


Abbildung 8-39: Experiment Kin.-3: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

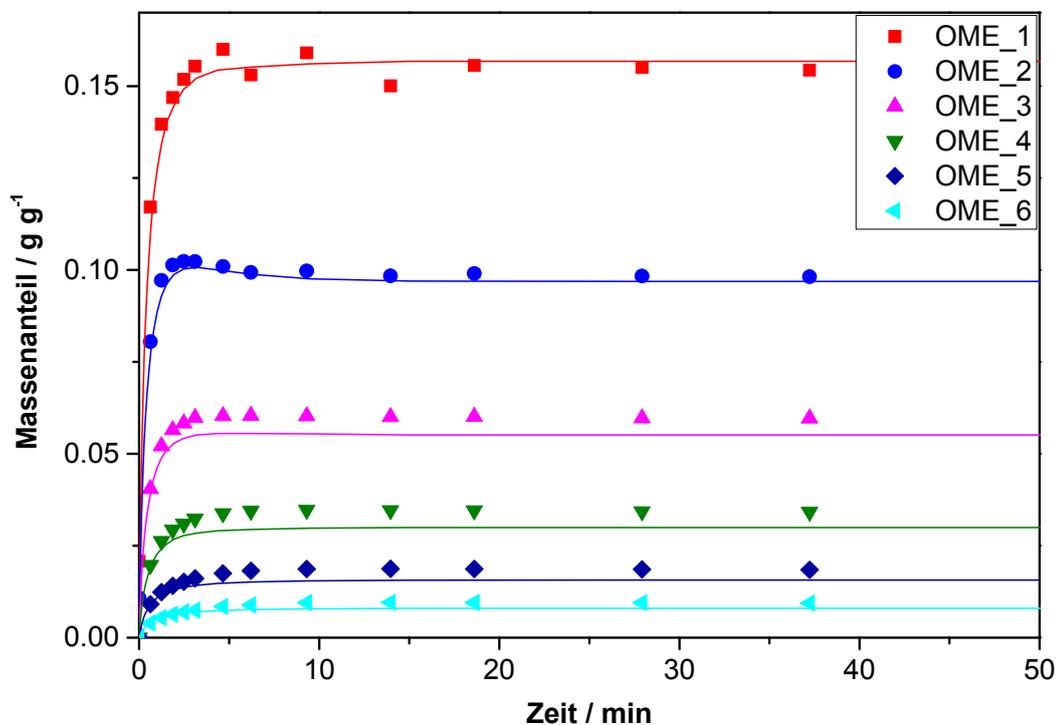


Abbildung 8-40: Experiment Kin.-4: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

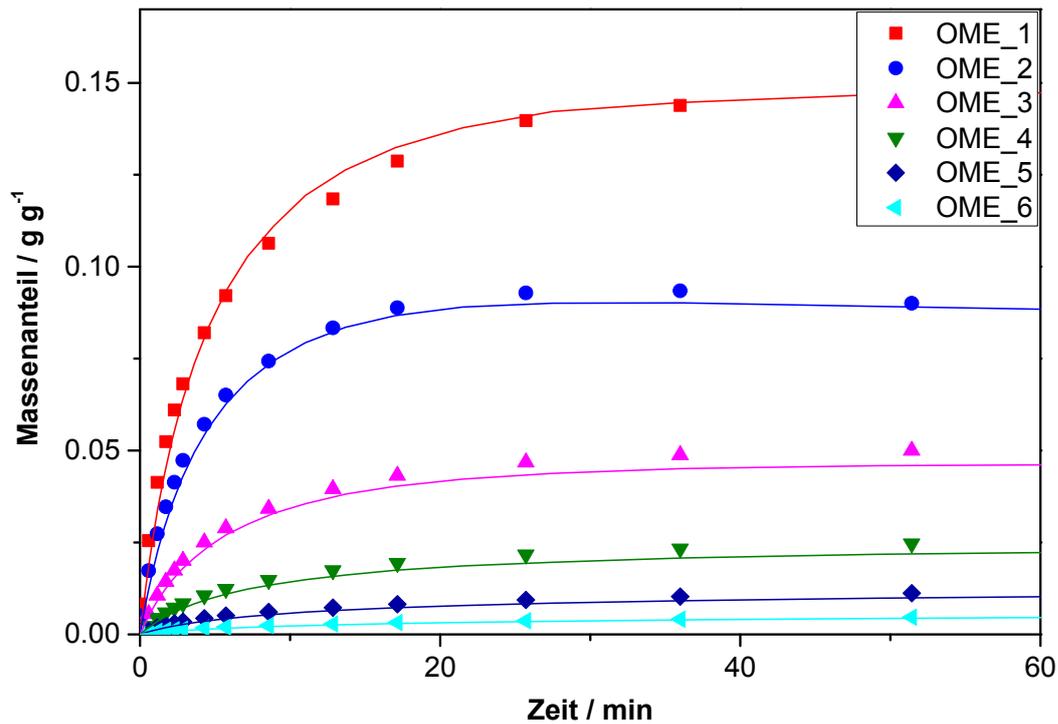


Abbildung 8-41: Experiment Kin.-5: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

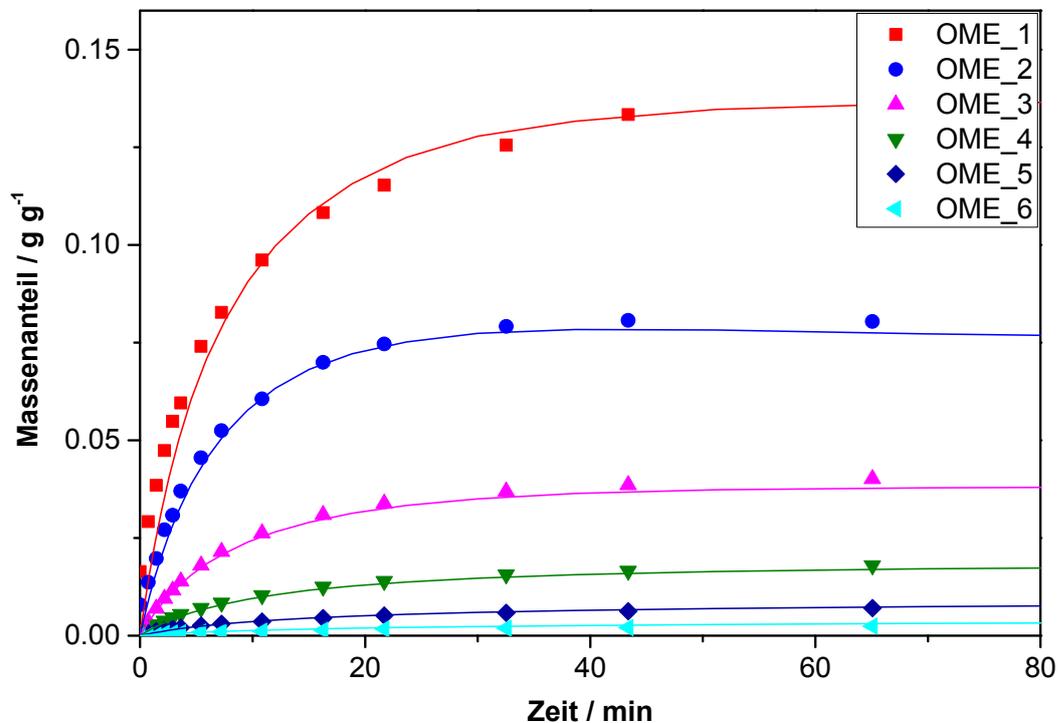


Abbildung 8-42: Experiment Kin.-6: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

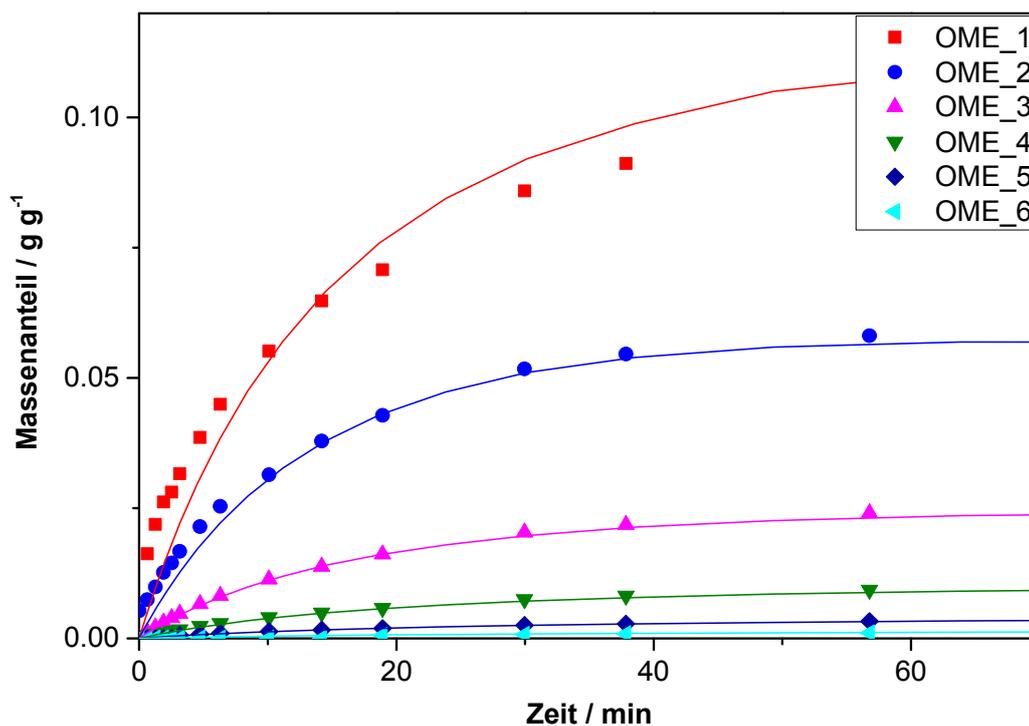


Abbildung 8-43: Experiment Kin.-7: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

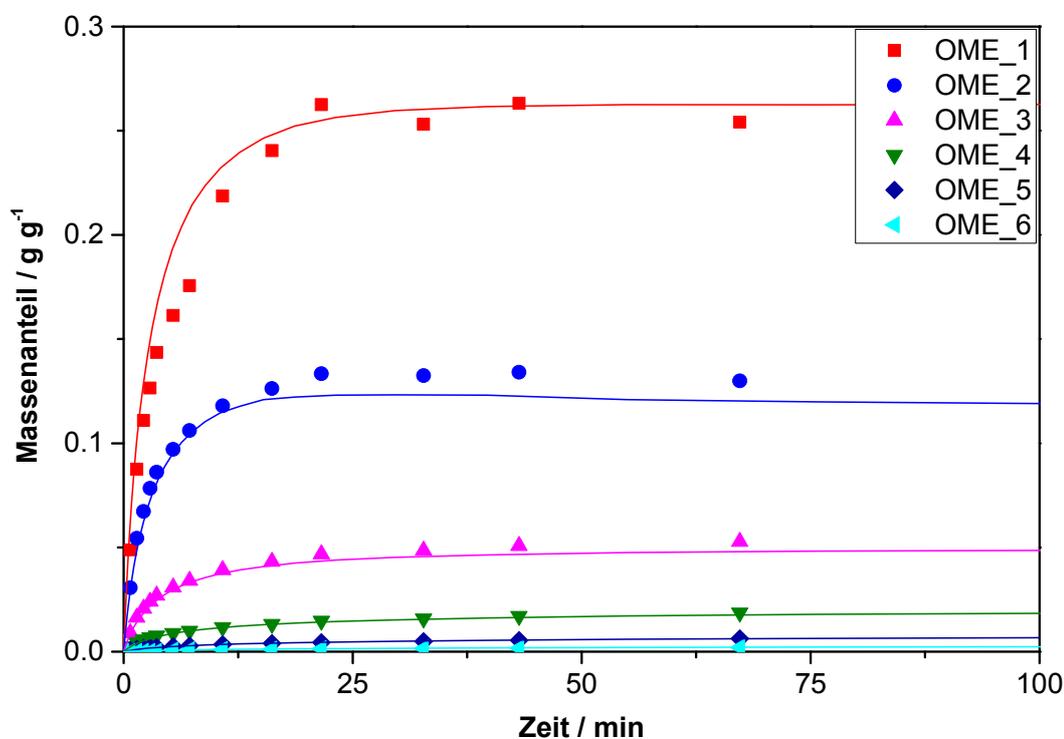


Abbildung 8-44: Experiment Kin.-8: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

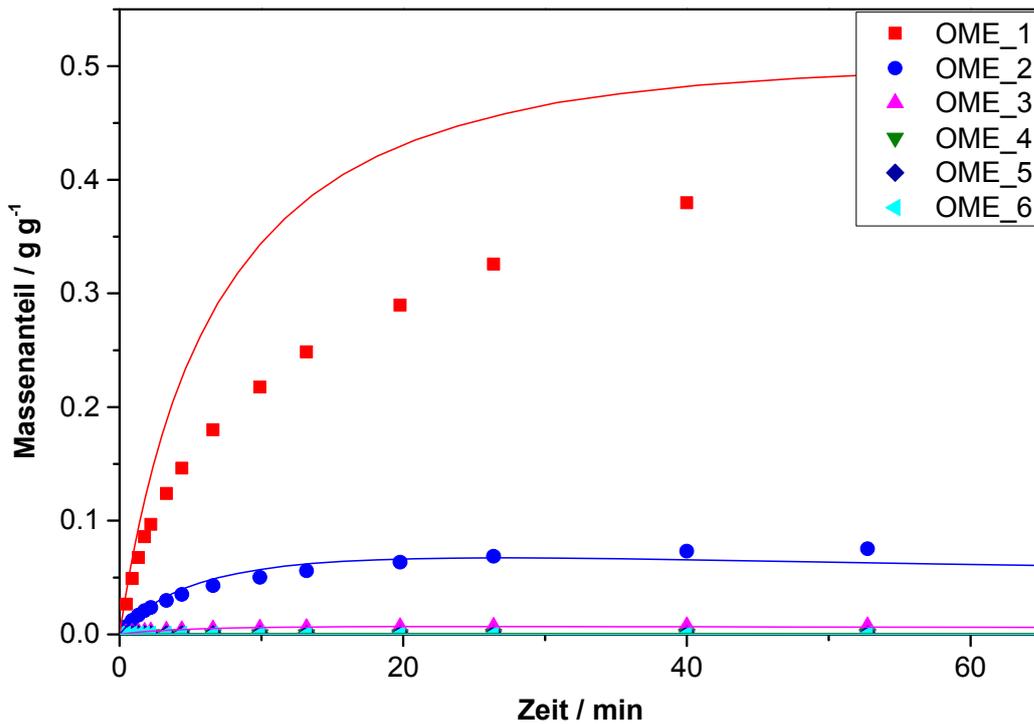


Abbildung 8-45: Experiment Kin.-9: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

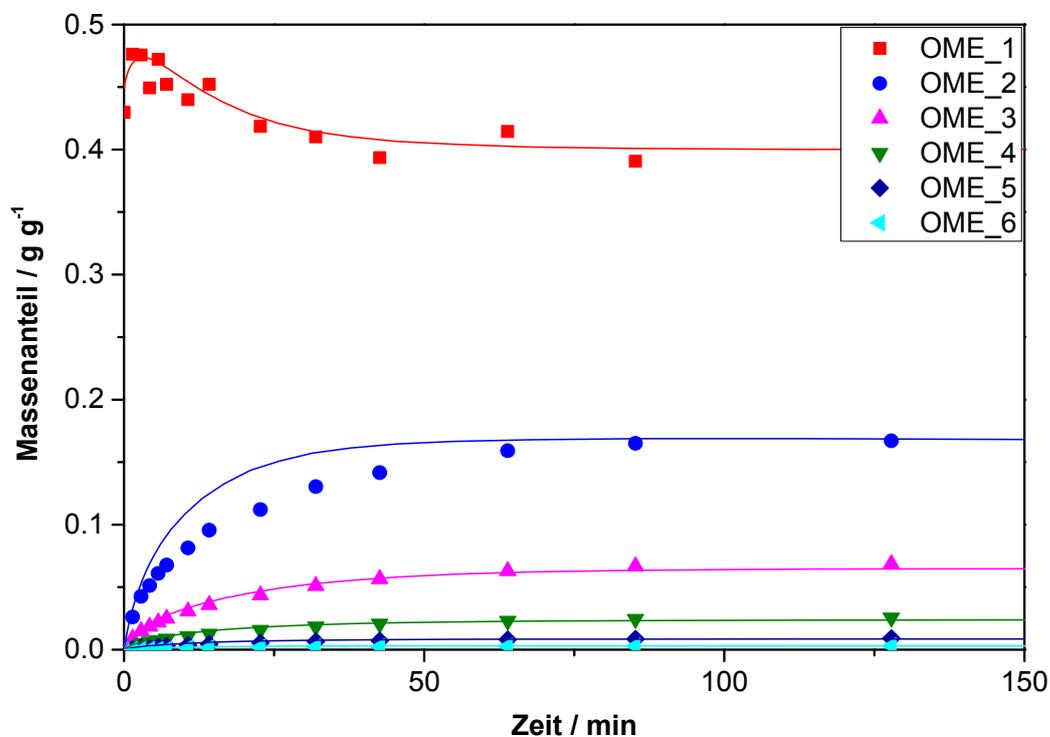


Abbildung 8-46: Experiment Kin.-10: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

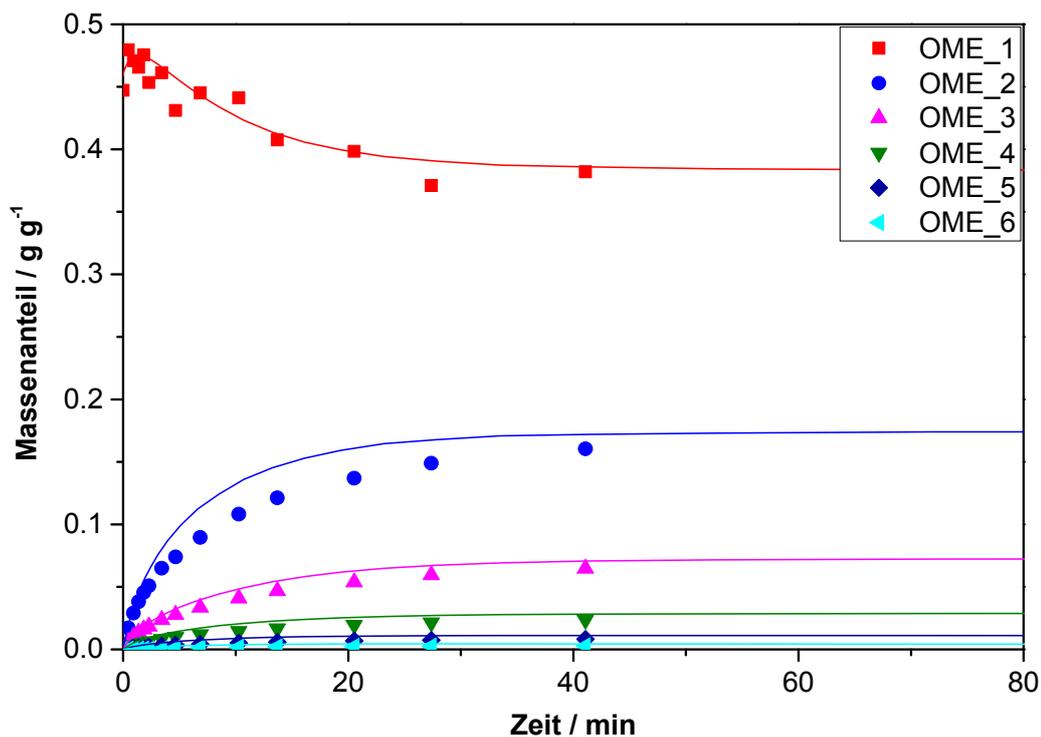


Abbildung 8-47: Experiment Kin.-11: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

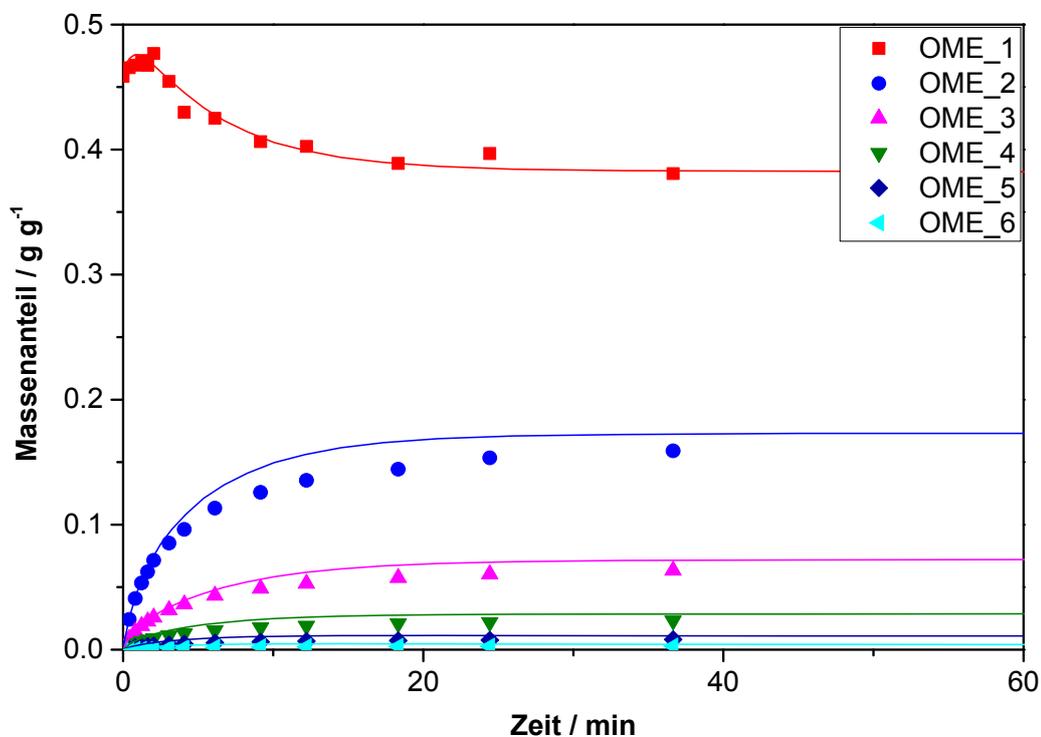


Abbildung 8-48: Experiment Kin.-12: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

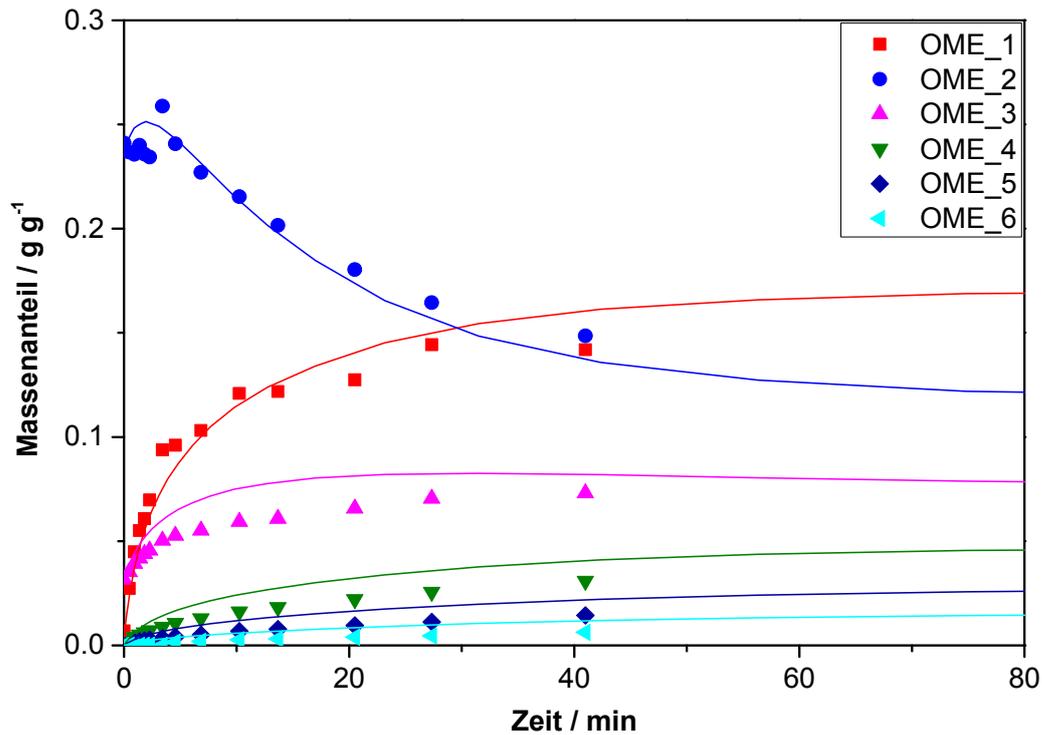


Abbildung 8-49: Experiment Kin.-13: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

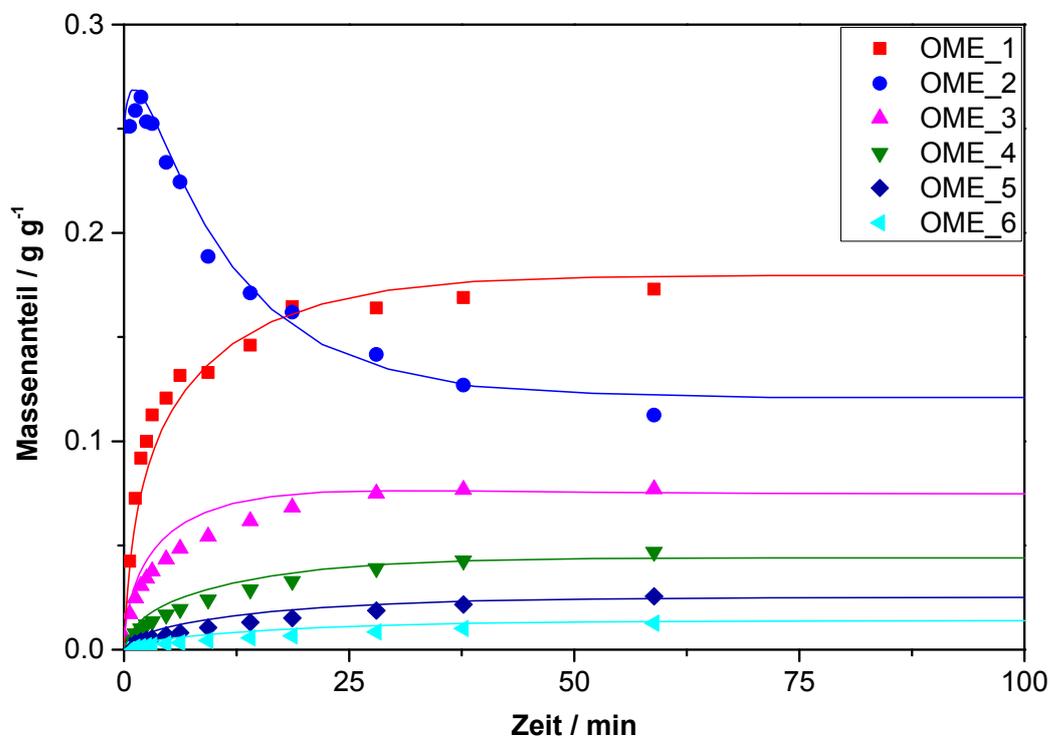


Abbildung 8-50: Experiment Kin.-14: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

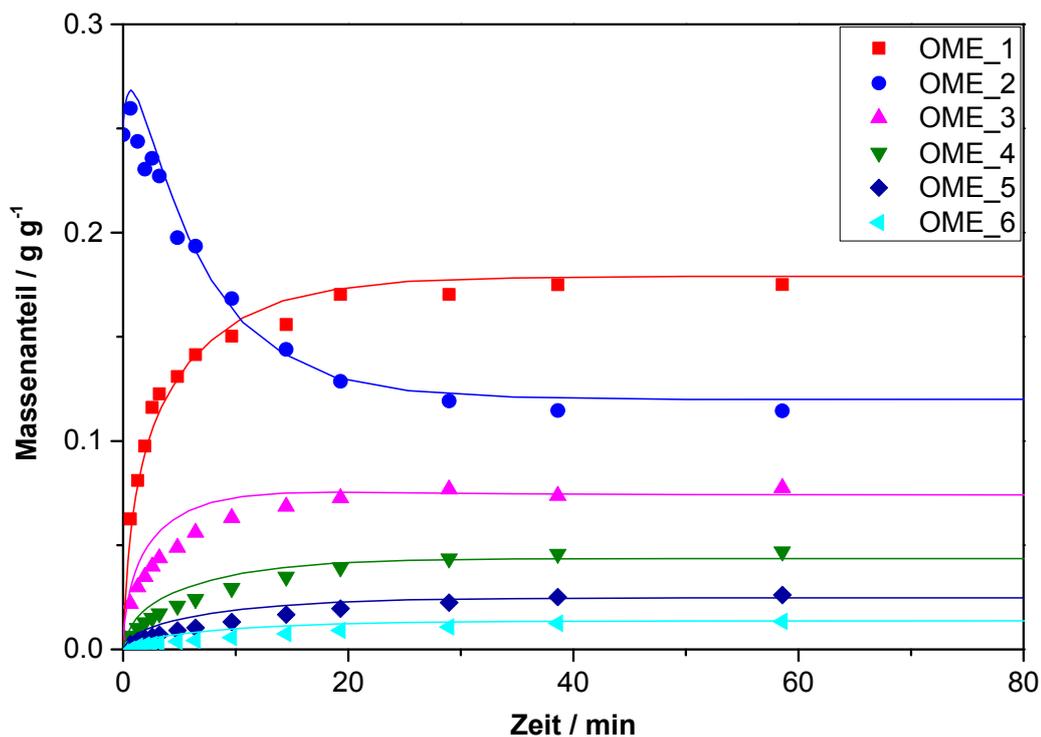


Abbildung 8-51: Experiment Kin.-15: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

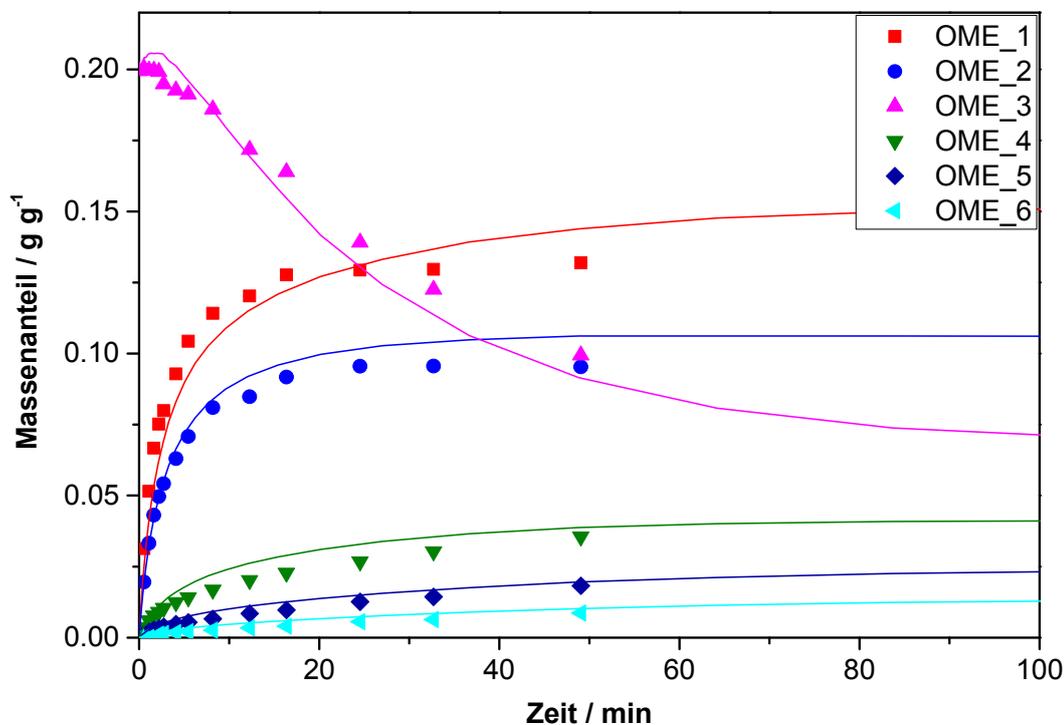


Abbildung 8-52: Experiment Kin.-16: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

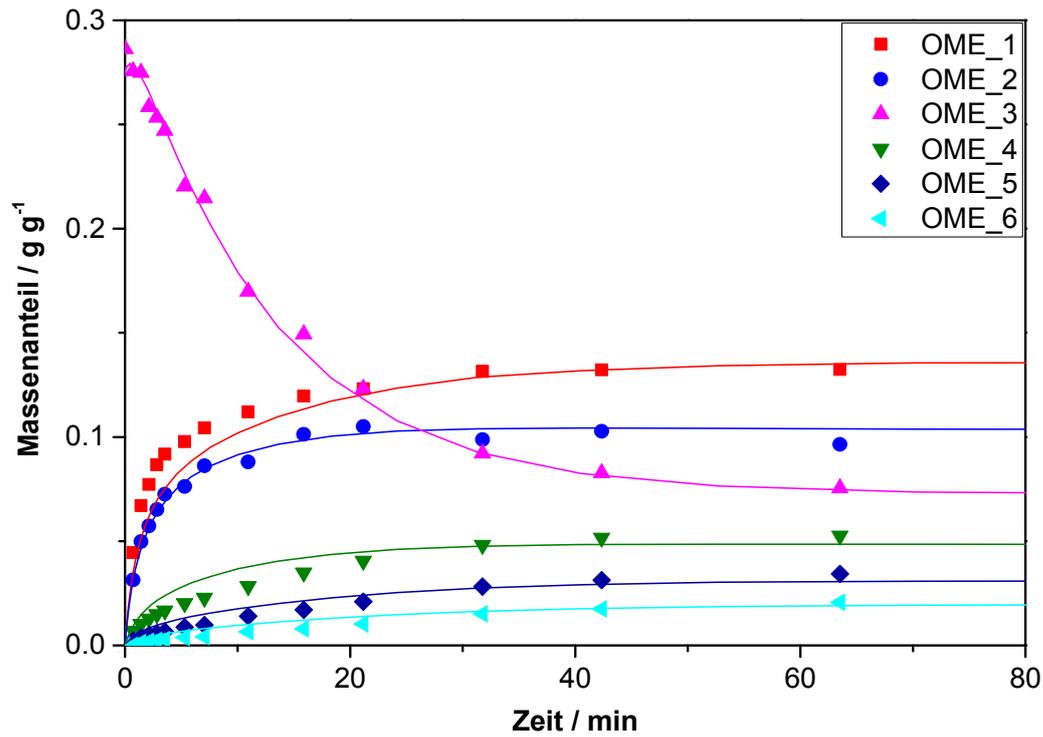


Abbildung 8-53: Experiment Kin.-17: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

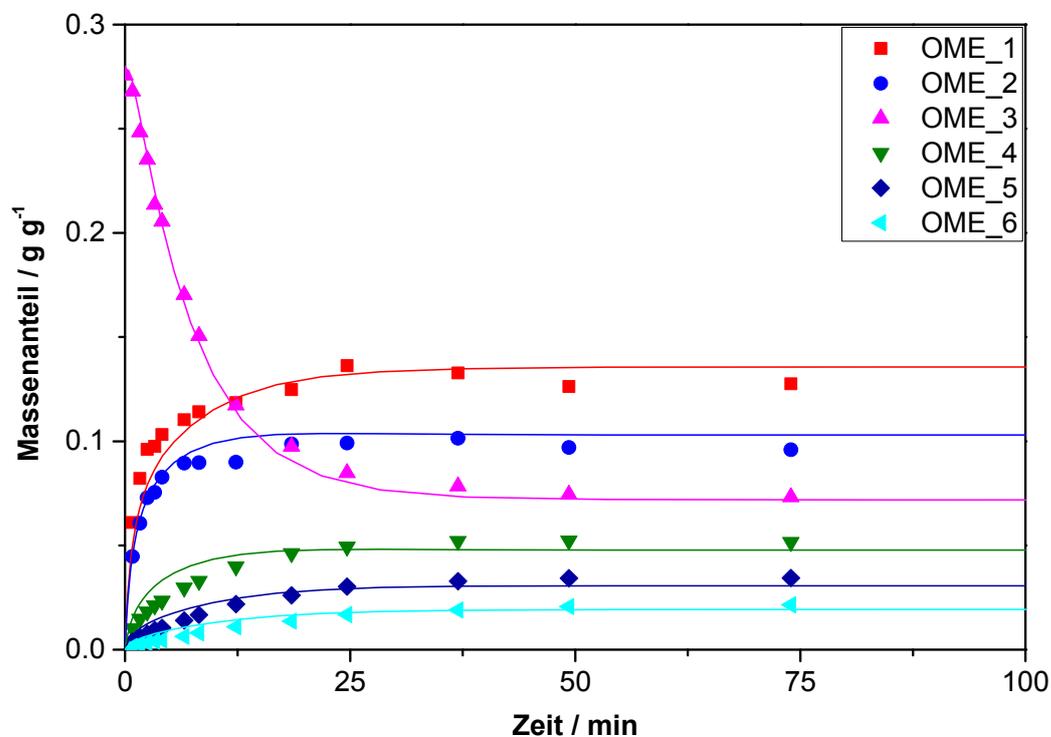


Abbildung 8-54: Experiment Kin.-18: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

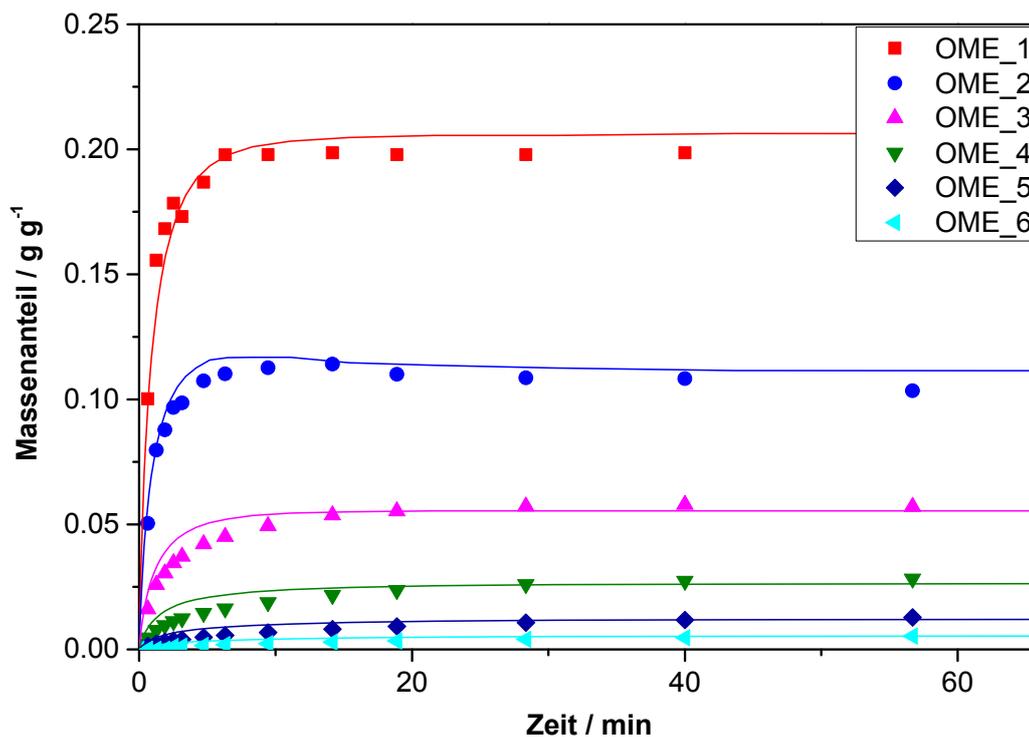


Abbildung 8-55: Experiment Kin.-19: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

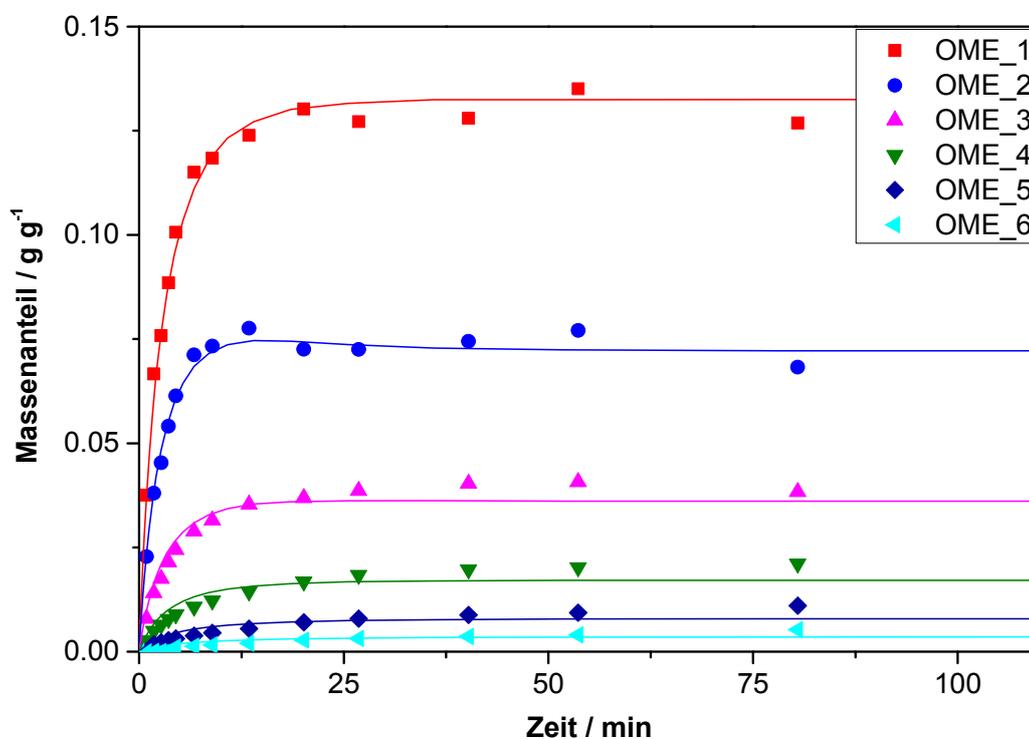


Abbildung 8-56: Experiment Kin.-20: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

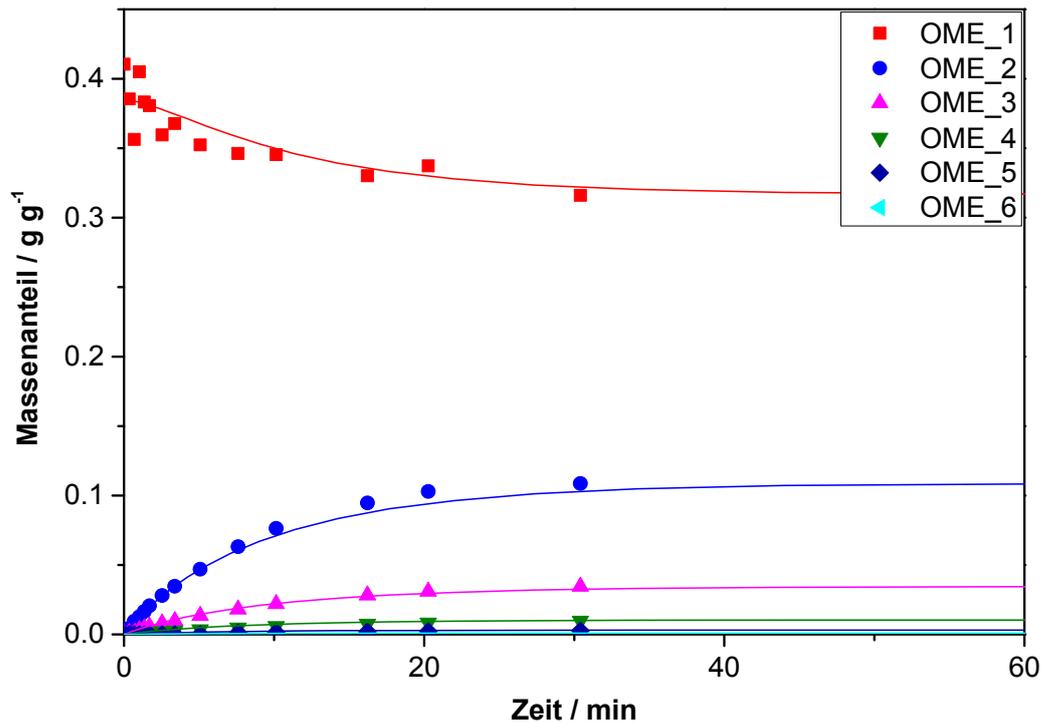


Abbildung 8-57: Experiment Kin.-21: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

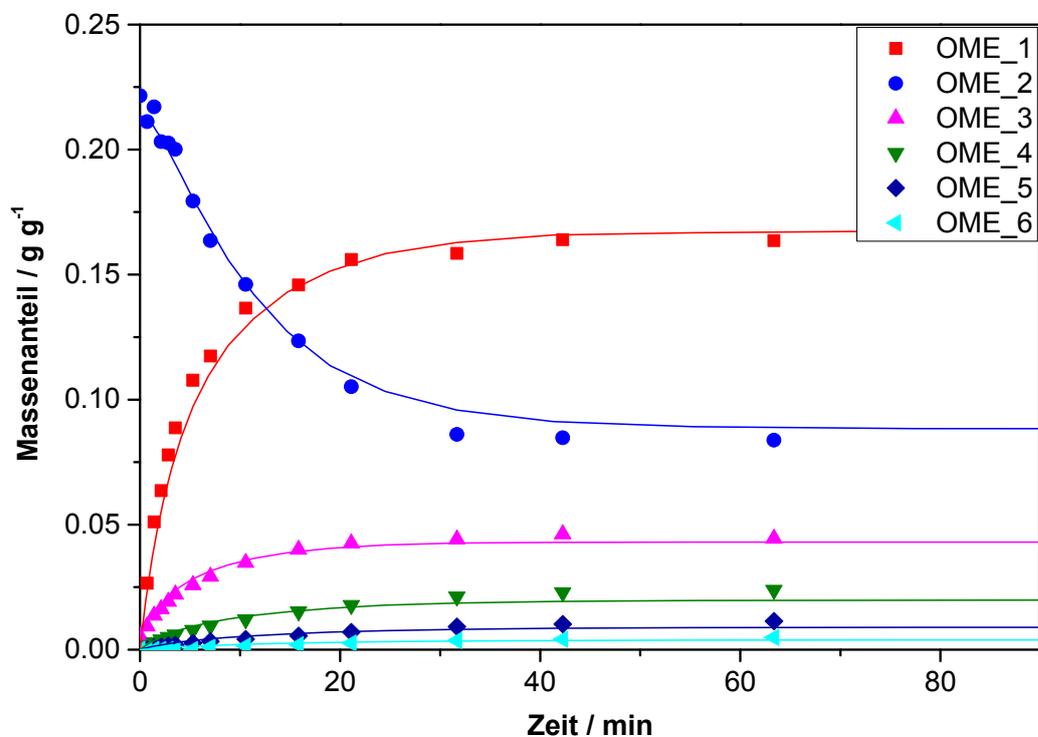


Abbildung 8-58: Experiment Kin.-22: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: siehe Tabelle 4-15, Katalysator = 1 w% Dowex50Wx2.

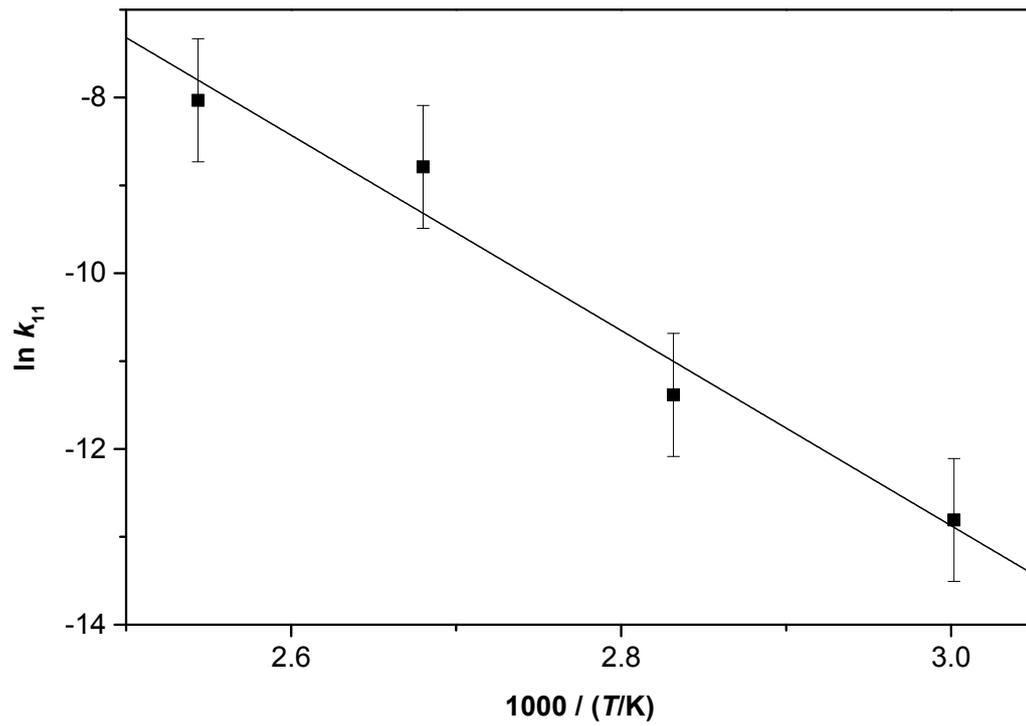


Abbildung 8-59: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{11} des Nebenprodukts Methylformiat in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Punkte widerspiegeln die experimentell ermittelten Daten inkl. Fehlerabweichung, Linie zeigt das kinetische Modell.

8.8 Sensitivitätsanalysen

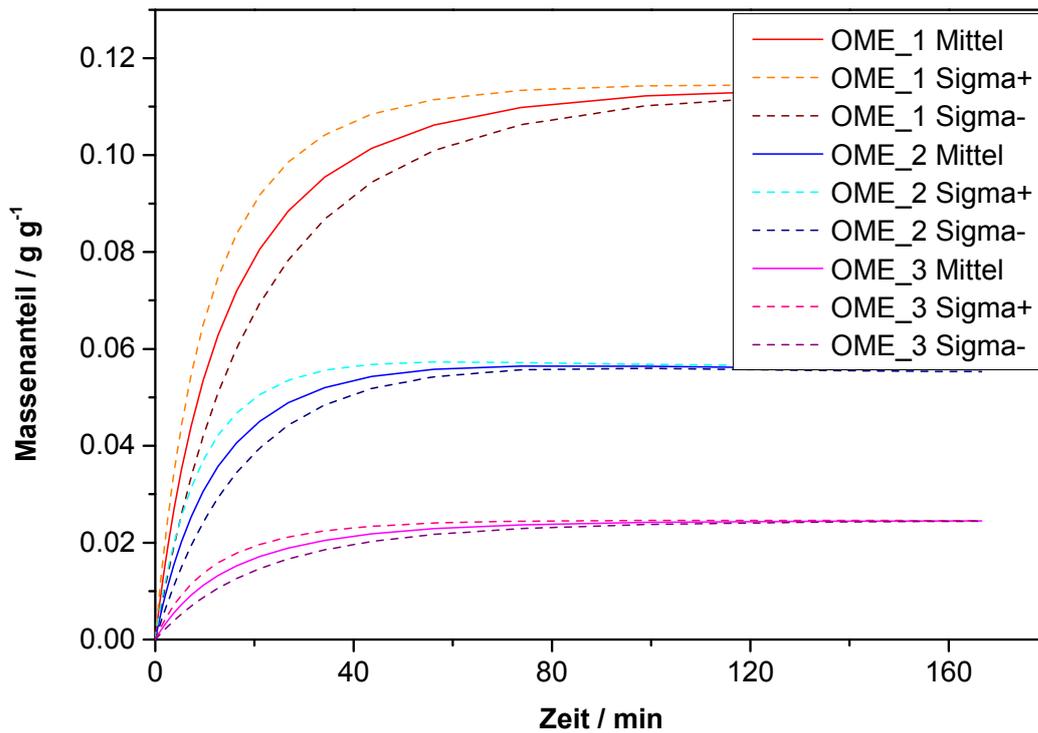


Abbildung 8-60: Sensitivitätsanalyse für h_{H_2O} zu Experiment Kin.-7. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

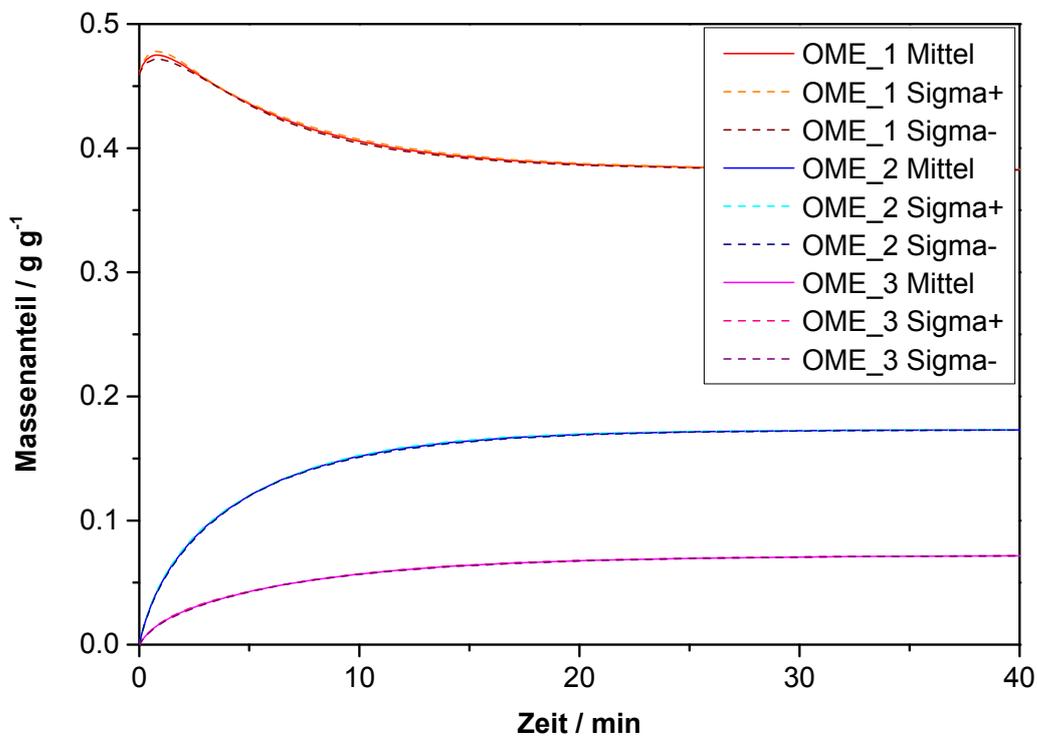


Abbildung 8-61: Sensitivitätsanalyse für k_{4_1} zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

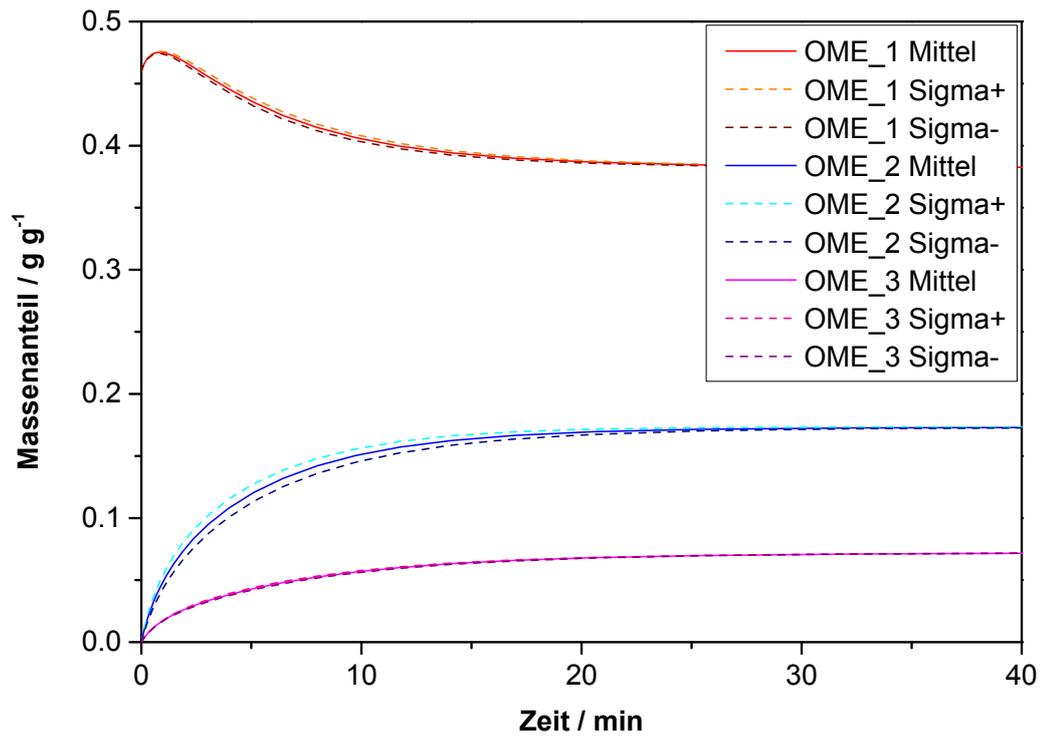


Abbildung 8-62: Sensitivitätsanalyse für k_{4_2} zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

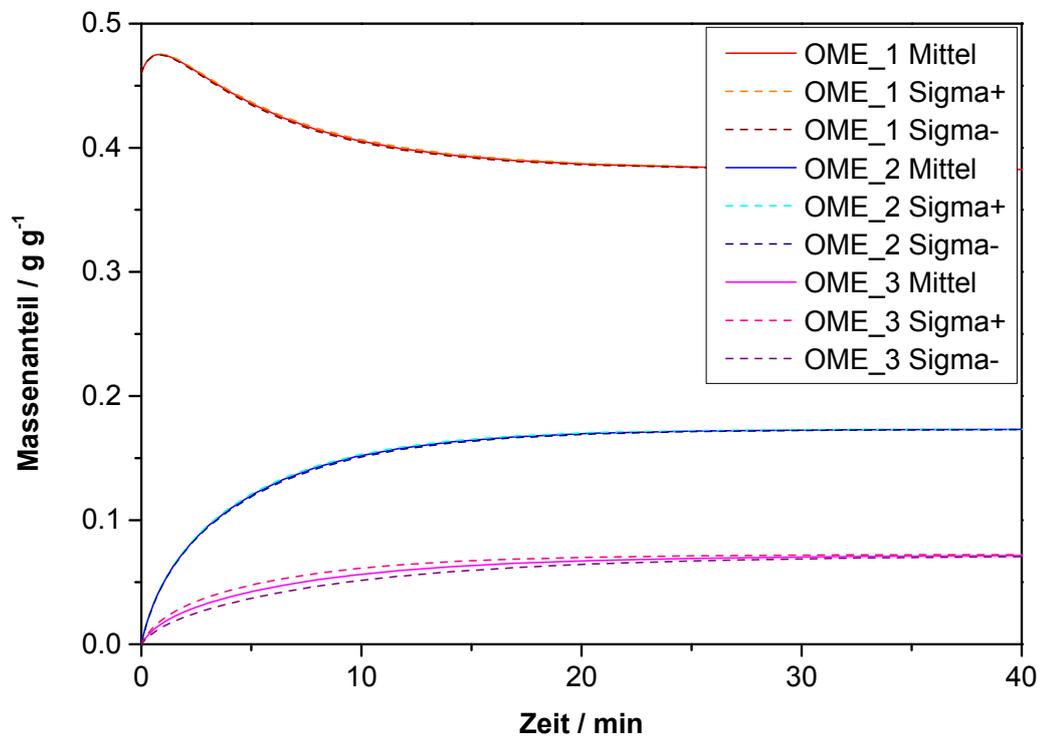


Abbildung 8-63: Sensitivitätsanalyse für k_{4_3} zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

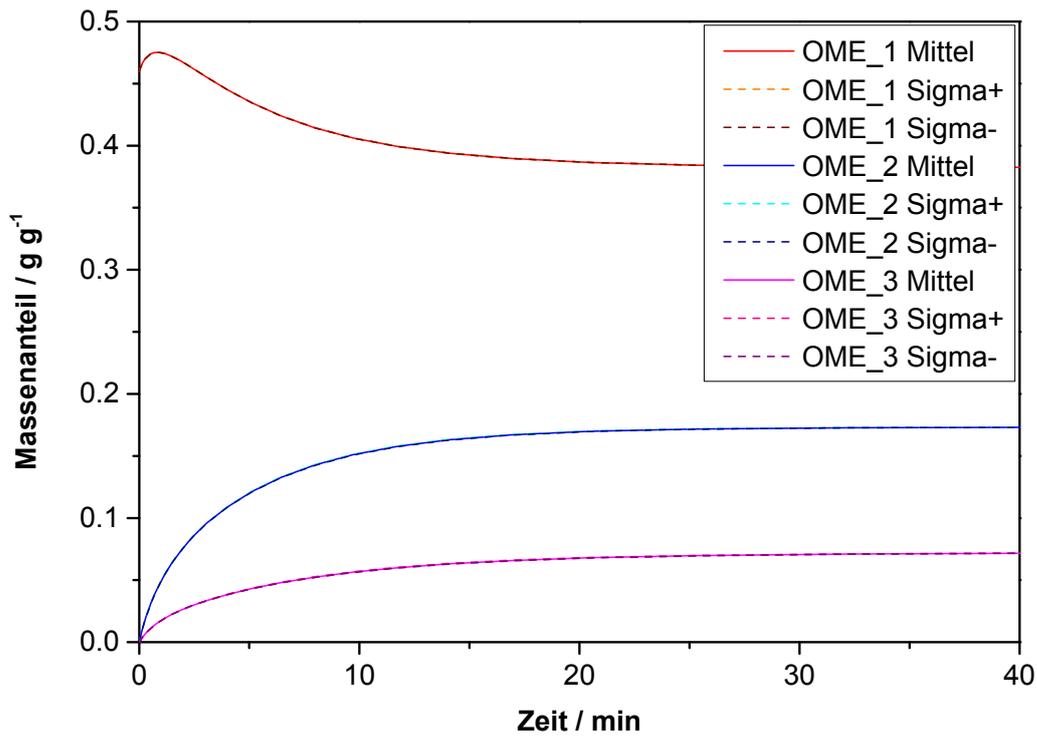


Abbildung 8-64: Sensitivitätsanalyse für k_{8_2} zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

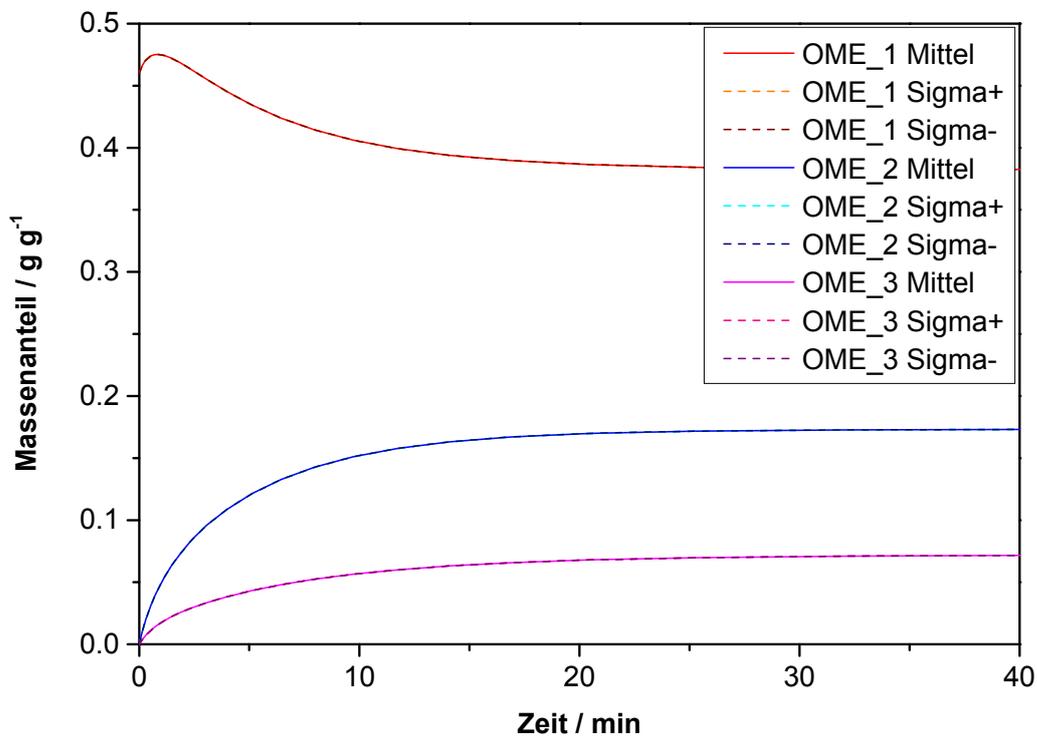


Abbildung 8-65: Sensitivitätsanalyse für k_{8_3} zu Experiment Kin.-12. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

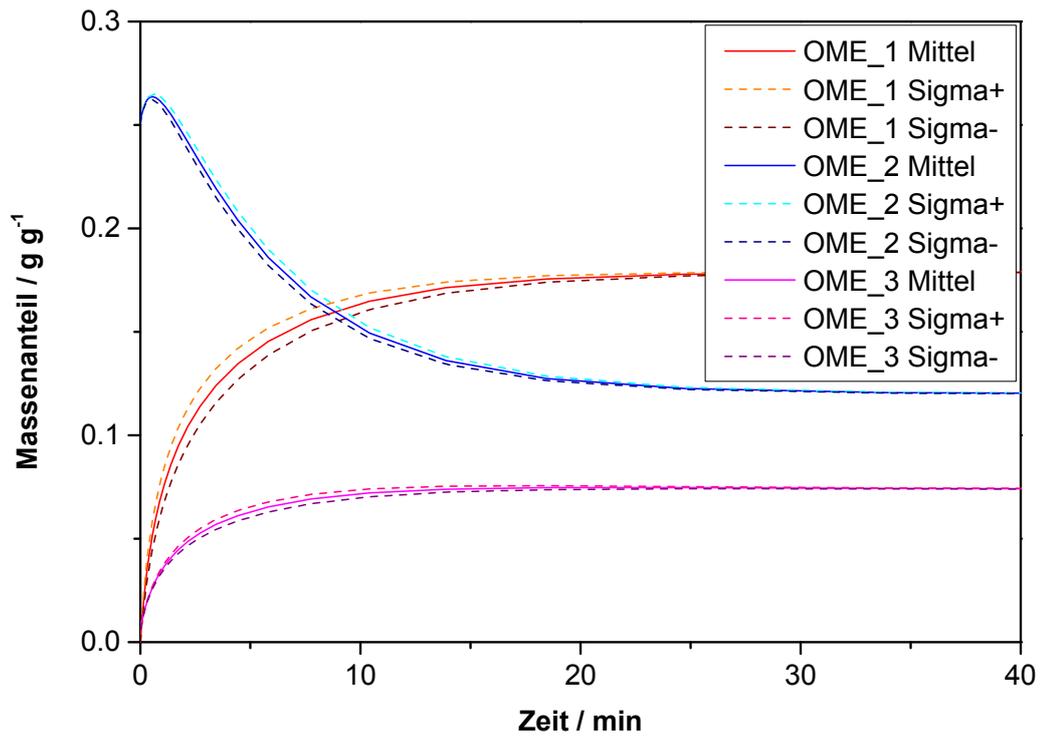


Abbildung 8-66: Sensitivitätsanalyse für k_{4_1} zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

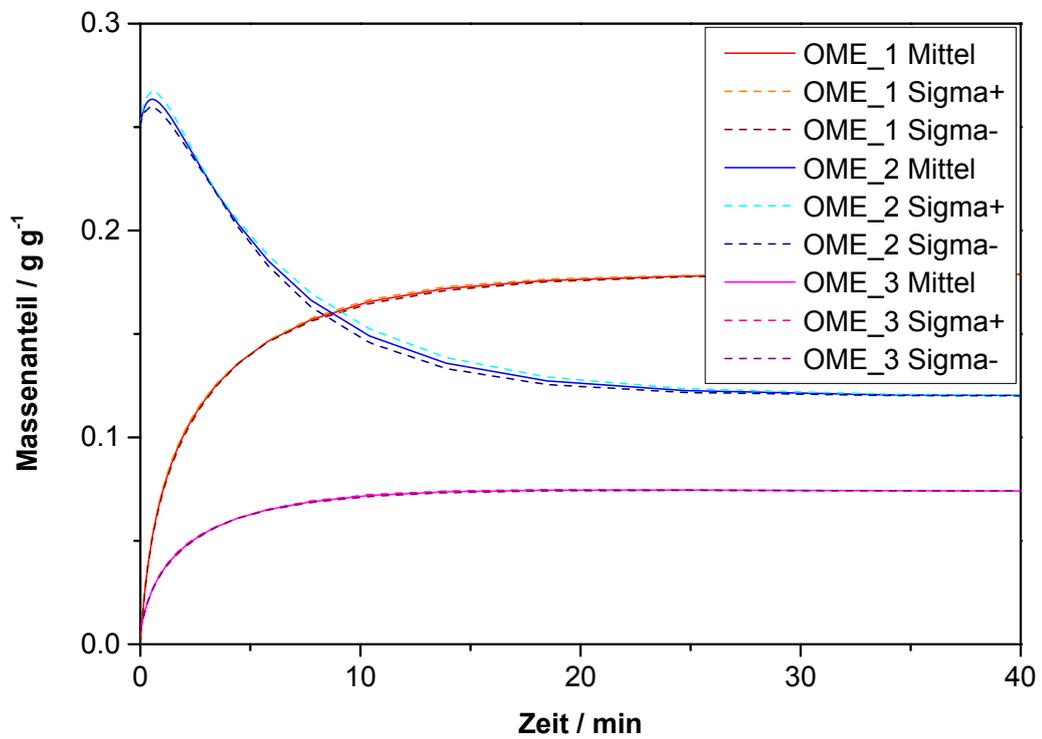


Abbildung 8-67: Sensitivitätsanalyse für k_{4_2} zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

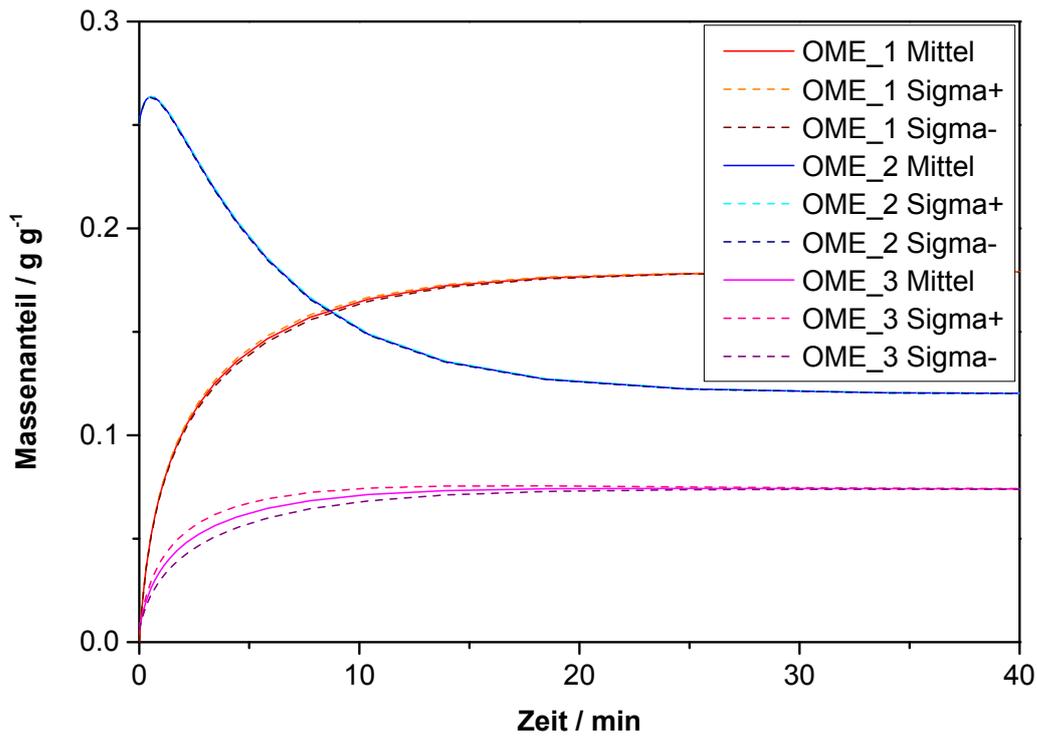


Abbildung 8-68: Sensitivitätsanalyse für k_{4_3} zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

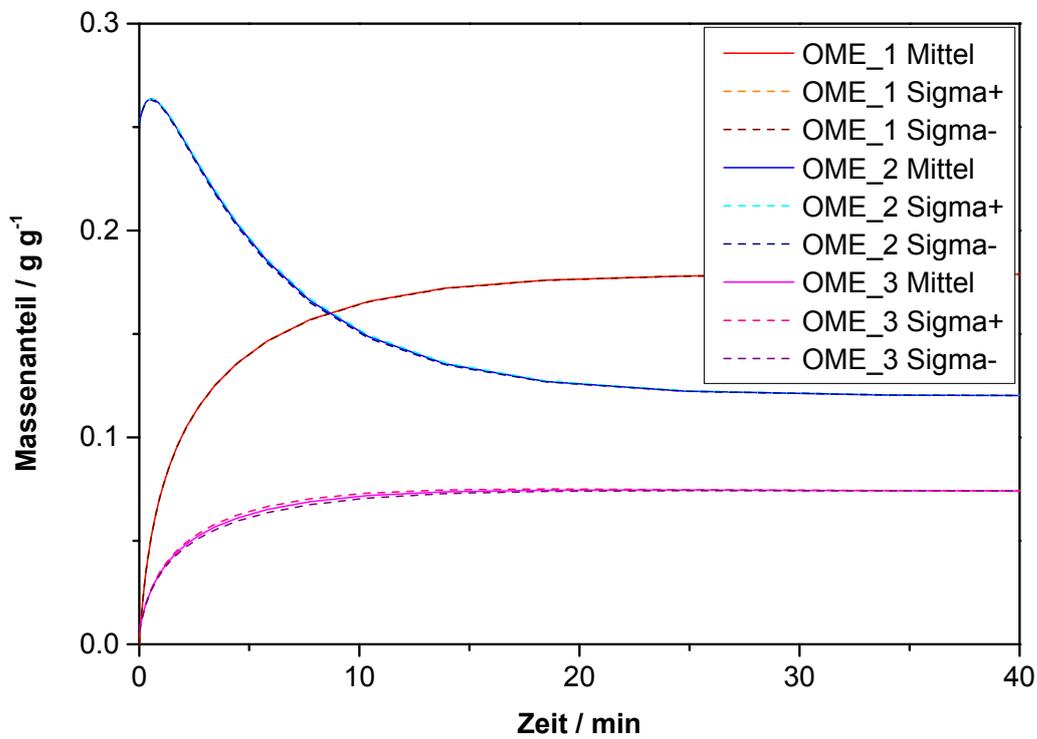


Abbildung 8-69: Sensitivitätsanalyse für k_{8_2} zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

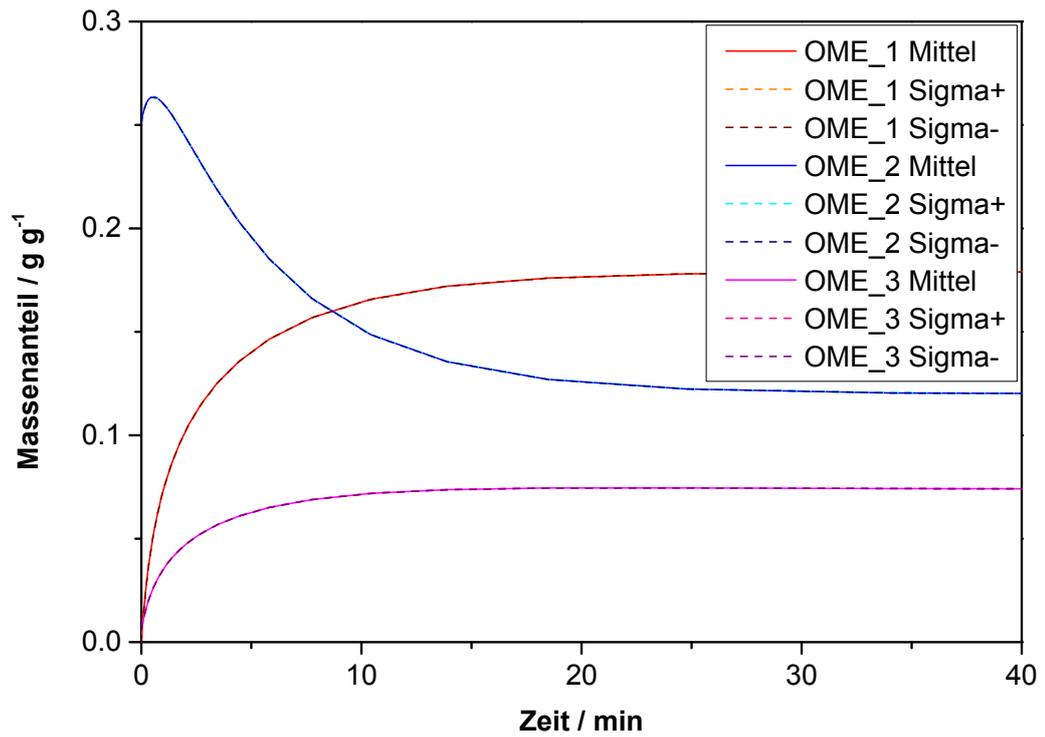


Abbildung 8-70: Sensitivitätsanalyse für $k_{8,3}$ zu Experiment Kin.-15. Kat. = 1 w%, Sigma (rel.) = 0.2.

8.9 Publikationen

8.9.1 Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Xiaolei Zhang, Adetoyese Olajire Oyedun, Amit Kumar, Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “An optimized process design for oxymethylene ether production from woody-biomass-derived syngas”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 90, pp. 7-14, 2016.

Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Philipp Seidenspinner, Ulrich Arnold, Eckhard Dinjus, Jörg Sauer, “Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers”, *Fuel*, vol. 173, pp. 129-137, 2016.

Ulrich Arnold, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, “Production of Oxygenate Fuels from Biomass-Derived Synthesis Gas”, *German Society for Petroleum and Coal Science and Technology (DGKM)*, Petrochemistry Division, Preprints of the DGKM-Conference “Synthesis Gas Chemistry”, pp. 127-136, 2015.

Dorian Oestreich, Ludger Lautenschütz, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Reaction kinetics and equilibrium parameters for the production of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from methanol and formaldehyde”, *Chemical Engineering Science*, vol. 163, pp. 92-104, 2017.

Diana Deutsch, Dorian Oestreich, Ludger Lautenschütz, Philipp Haltenort, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Synthesis and Characterization of Oxymethylene Dimethyl Ethers (OME) for Diesel Fuel Applications”, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 89, pp. 486-489.

8.9.1.1 In Bearbeitung, in Begutachtung bzw. im Druck

Dorian Oestreich, Ludger Lautenschütz, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Production of oxymethylene dimethyl ether-diesel mixtures in a one-step synthesis/extraction procedure”, *Fuel*.

Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Philipp Haltenort, Ulrich Arnold, Eckhard Dinjus, Jörg Sauer, “Efficient synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethoxymethane and trioxane over zeolites”, *Fuel Processing Technology*.

Adetoyese Olajire Oyedun, Amit Kumar, Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Techno-economic Analysis of the Production of Oxymethylene Ethers as Diesel Additives from Biomass”, *Biomass and Bioenergy*.

Nafisa Mahbub, Adetoyese Olajire Oyedun, Amit Kumar, Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “A Life Cycle Assessment of OME (Oxymethylene Ether) Synthesis from Biomass-derived Syngas as a Diesel Additive”, *Journal of Cleaner Production*.

8.9.2 Patente

Ulrich Arnold, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, „Verfahren zur Herstellung von Oxymethylendialkylethern und deren Verwendung“, DE102014112021.3, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Deutschland, 2016.

Ulrich Arnold, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, „Verfahren zur Herstellung von Oxymethylendialkylethern und deren Verwendung“, EP2987781A1, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Deutschland, 2016.

8.9.3 Vorträge

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Oxymethylene ethers as tailored diesel fuel additives”, 4. *Helmholtz-Alberta Initiative - Energy and Environment Science Forum (HAI-E&E)*, Edmonton, Kanada, 29. - 30.09.2014.

Xiaolei Zhang, Amit Kumar, Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Thermodynamic study on synthesis biomass into oxymethylene ethers as diesel additives”, *4. Helmholtz-Alberta Initiative - Energy and Environment Science Forum (HAI-E&E)*, Edmonton, Kanada, 29. - 30.09.2014.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Oxymethylene ethers as diesel fuel additives from methanol and formaldehyde”, *4. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie* „Nachwachsende Ideen – Energieforschung am KIT“, Karlsruhe, Deutschland, 20.05.2015.

Ulrich Arnold, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, “Production of Oxygenate Fuels from Renewable Resources”, *Energy, Science and Technology – International Conference & Exhibition (EST)*, Karlsruhe, Deutschland, 20. - 22.05.2015.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Umweltfreundliche Kraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen“, *10. Tag der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik*, Karlsruhe, Deutschland, 12.06.2015.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Umweltfreundliche Kraftstoffe aus nachhaltigen Energien“, *Effekte im Pavillon*, Karlsruhe, Deutschland, 11.08.2015.

Ulrich Arnold, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, “Recent progress in the synthesis of oxygenate fuels from renewable resources“, *3rd International Conference “Tailor Made Fuels from Biomass” (TMFB)*, Aachen, Deutschland, pp. 71-72, 23. - 25.06.2015.

Ulrich Arnold, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, “Bleibt Rohöl alternativlos? Auf der Suche nach hochwertigen Kraftstoffen aus nachhaltigen Quellen“, *19. Forum Bürgerstiftung*, Schwabach, 08.10.2015.

Andrea Kruse, Nicolaus Dahmen, David Steinbach, Ulrich Arnold, Dorian Oestreich, Ludger Lautenschütz, Jörg Sauer, "Platform chemicals and advanced fuels: Examples for processes from biomass to products", *Bioindustrial Innovations: Unlocking Value and Tackling Climate Changes*, *BNC Al Bio Conference*, Edmonton, Kanada, 22. - 25.11.2015.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, "Oxymethylenether (OME): Ein umweltfreundlicher Kraftstoff aus nachhaltigen Rohstoffen", *KIT Venture Fest*, Karlsruhe, Deutschland, 29.06.2016.

Dorian Oestreich, "Synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME)", *Seminar der Doktoranden*, Bad Herrenalb, Deutschland, 11. - 13.07.2016.

Dorian Oestreich, Philipp Haltenort, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, "Synthesis of oxymethylene ethers (OME): An innovative and environmental friendly diesel fuel", *50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, 15. - 17.03.2017.

8.9.4 Poster

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, "Diesel fuel additives for emission reduction based on renewable raw materials", *528. WE-Heraeus-Seminar on Energy-Related Catalysis Today and Tomorrow: From Fundamentals to Application*, Bad Honnef, Deutschland, 24. - 27.03.2013.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, "Oxymethylene ethers as tailored diesel fuel additives for emission reduction", *3. Helmholtz-Alberta Initiative Science Forum (HAI)*, Edmonton, Kanada, 19. - 20.09.2013.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, "Oxymethylene ethers as tailored diesel fuel additives for emission reduction", *Helmholtz Evaluation*, Karlsruhe, Deutschland, 21.11.2013.

Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, "Process Development for Efficient Synthesis of Oligomeric Oxymethylene Ethers (OME)", *Storage and Cross-linked Infrastructures (SCI)*, Helmholtz Association, Karlsruhe, Deutschland, 31.03.2014.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, "Oxymethylene ethers as tailored diesel fuel additives", *3. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie „Innovationen für Energie – Energie für Innovationen“*, Karlsruhe, Deutschland, 26.06.2014.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, "Oxymethylene dimethyl ethers as tailored diesel fuel additives from methanol and formaldehyde", *48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, Deutschland, 11. - 13.03.2015.

Ulrich Arnold, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, "Recent progress in the synthesis of oxygenate fuels", *48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, Deutschland, 11. - 13.03.2015.

Ulrich Arnold, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, "Recent progress in the synthesis of oxygenate fuels from renewable resources", *Tailor-Made Fuels from Biomass - International Conference (TMFB)*, Aachen, Deutschland, 23. - 25.06.2015.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, "Oxymethylene dimethyl ethers as diesel fuel from methanol and formaldehyde", *1. bioliq[®]-Statusseminar*, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, 01.12.2015.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, "Synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) as alternative diesel fuel", *Jahrestreffen Reaktionstechnik 2016 zusammen mit der ProcessNet-Fachgruppe Mischvorgänge*, Würzburg, Deutschland, 02. - 04.05.2016.

Philipp Haltenort, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, „Synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OMEs): soot reducing diesel additives from

renewable resources”, 2. *Tagung der Fuels Joint Research Group*, Bad Staffelstein, Deutschland, 01. - 02.06.2016.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Ludger Lautenschütz, Karla Herrera Delgado, Jörg Sauer, „Processes for the production of oxygenate fuels from renewables“, *24th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE)*, Minneapolis, Minnesota, 12. - 15.06.2016.

Dorian Oestreich, Ludger Lautenschuetz, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Catalytic pathways for the synthesis of oxygenate fuels”, *16th International Congress on Catalysis (ICC)*, Peking, 03. - 08.07.2016.

Dorian Oestreich, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Kinetics and process modeling for the synthesis of oxymethylene ethers (OME)”, 2. *Scientific SCI-Meeting: Multiscale Modeling of Energy Storage Materials*”, Berlin, 10. - 11.11.2016.

Dorian Oestreich, Philipp Haltenort, Ulrich Arnold, Jörg Sauer, “Synthesis of oxymethylene ethers (OME) from methanol and formaldehyde”, *DECHEMA-Infotag: Oxymethylenether*, Frankfurt, 05.04.2017.

8.9.5 Sonstige

„Synthetisches im Tank“, *Neuland: KIT Innovationen 2015*, S. 12-15, 2015.

„Diesel-Optimierung: Forscher entwickeln Kraftstoffzusatz“, *LookKIT: Das Magazin für Forschung, Lehre, Innovation*, vol. 4, pp. 46, 2015.

„Sauberer Diesel: Einfaches und kostengünstiges Herstellungsverfahren für Kraftstoffzusätze zur Verminderung von Rußbildung“, *Research to business*, Technologieangebot 580, 2015.

„Feinstaub: Forscher entwickeln billige Lösung für Dieselruß“, *Wirtschaftswoche*, 24.11.2015.

„Kraftstoffzusatz für weniger Ruß“, *Badische Neueste Nachrichten (BNN)*, 26.01.2016.

„Kraftstoffe, die keine schädlichen Abgase produzieren“, *KIT Presseinformation*, vol. 21, kes, 11.02.2016.

„OME – Diesel aus Biomasse“, *Auto Bild*, vol. 8, 26.02.2016.

8.10 Lebenslauf

- Name: Dorian Oestreich
- Geburtsdatum: 27. Juli 1988
- Geburtsort: Karlsruhe
- Staatsangehörigkeit: deutsch
- Schulen: 1995 – 1999 Grundschule in Alzenau-Hörstein,
1999 – 2000 Spessart-Gymnasium Alzenau,
2000 – 2005 Einhard-Realschule in Seligenstadt,
2005 – 2007 Ludwig-Geissler-Schule Hanau.
- Betriebspraktika: 2003 Gebr. Rosenberger Dentallabor GmbH, Alzenau,
2004 TREFFERT GmbH, Lackfabrik, Alzenau,
2005 – 2006 ComBase (Technikbereich), Karlstein,
2008 Werkstudent in der Fa. Heraeus GmbH, Hanau,
2010 Berufspraxissemester mit anschließender Bachelor-Arbeit in der
Fa. Evonik, Marl.
- Studium: 2007 – 2010 Hochschule Darmstadt im Studiengang
Chemische Technologie (B. Eng.),
2010 – 2012 Technische Universität Darmstadt im Studiengang
Technische Chemie (M. Sc.).
- Bachelorarbeit: Juli 2010 – Sept. 2010 in der Fa. Evonik, Marl.
Abteilung: Verfahrenstechnik – Reaktionstechnik,
Thema: Kinetische Untersuchungen zur Spaltung von Ethern in der
Gasphase.
- Masterarbeit: April 2012 – Sept. 2012 im Karlsruher Institut für Technologie.
Institut: Mikroverfahrenstechnik,
Thema: In-situ-Untersuchungen der Cyclohexan-Oxidation.
- Promotion: Beginn der Dissertation im Dezember 2012 am Institut für
Katalysatorforschung und -technologie (IKFT) des Karlsruher Institut für
Technologie (KIT) unter der Betreuung von Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer.