

Synthese von Oxymethylenether (OME)

Dorian Oestreich, Philipp Haltenort, Kathrin Hackbarth, Ulrich Arnold, Jörg Sauer

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Katalysatorforschung und -technologie,
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland
E-mail: dorian.oestreich@kit.edu
Telefon: +49(0)721/608-23877*

Zusammenfassung

Es wird eine Syntheseroute zur Herstellung von Oxymethylenethern (OME, $\text{CH}_3[\text{OCH}_2]_n\text{OCH}_3$) aus Methanol (MeOH) und Formaldehyd (FA) vorgestellt. Der aktivste untersuchte 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 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ bei geringer Bildung von Nebenprodukten. Grundlegende Untersuchungen zur Beschreibung von Film- und Porendiffusionsvorgängen wurden 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. Das Reaktionsmodell wurde sowohl durch Batch-Experimente in Autoklaven als auch mit Hilfe einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage validiert.

Stichworte: Dieseldieselkraftstoff, Kraftstoffadditive, Rußminderung, Oxymethylenether, Gleichgewichte, Kinetik, Ionenaustauscher

Einleitung

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.

Dieseldieselkraftstoffadditive, mit Sauerstoff in der molekularen Struktur und ohne direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, führen zu einer signifikanten Reduktion der Rußbildung [1, 2]. Neueste Untersuchungen zeigten, dass Dimethoxymethan (DMM) und oligomere Oxymethylenether (OME, $\text{CH}_3[\text{OCH}_2]_n\text{OCH}_3$) hervorragende Dieseldieseladditive zur Emissionsminderung darstellen [3-7]. OME können aus Methanol und seinem Oxidationsprodukt Formaldehyd hergestellt werden (Abb.1) [8-11]. Werden die Einsatzstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen, kann hierdurch eine Brücke von der Stickoxid- bzw. Partikelemissionsminderung zur Senkung der CO_2 -Emissionen im Sinne einer ganzheitlichen Lösung geschlagen werden. Die

Produktion von OME aus sauerstoffhaltigen Rohstoffen ist besonders effizient, da Sauerstoff im Produkt verbleiben kann und auf eine Abtrennung verzichtet werden kann. Dies führt zu einer hohen Atom- und Energieeffizienz im Herstellungsprozess. Zusätzliche Vorteile sind ihre unbegrenzte Mischbarkeit mit Diesel, geringe Korrosivität, vernachlässigbare Toxizität und physikalische sowie chemische ähnliche Eigenschaften wie die des Diesels [12-14]. Es bedarf somit keiner oder nur einer geringen Modifikation an bestehenden Motoren oder der Infrastruktur. Darüber hinaus besitzen OME höhere Cetanzahlen (CN) als konventioneller Diesel [12, 14], was zu einer höheren Effizienz des Dieselmotors führen kann.

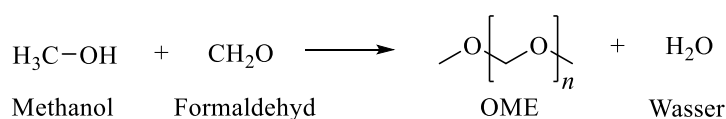


Abb. 1: Synthese von OME aus Methanol und Formaldehyd.

Material und Methoden

Die Synthese von OME wurde in einem Edelstahlreaktor mit einem Fassungsvermögen von 180 ml durchgeführt. Druck und Temperatur wurden über ein analoges Manometer (Genauigkeit: 0.05 bar) bzw. über ein NiCr-Ni Thermoelement (Genauigkeit: 1 K) gemessen. Ein Ventil am Boden des Batchautoklavens wurde zur Probenentnahme von Flüssigkeiten genutzt. Proben wurden mit Hilfe einer Spritze entnommen, mit einem PTFE-Filter (Porenweite: 0.2 μm) filtriert und in Tetrahydrofuran gequenchet.

Als Reaktor für die kontinuierlich betriebene Anlage wurde ein Rohrreaktor mit integrierten Zapfstellen angefertigt (Abb. 2). Das Rohr ($d_i = 6 \text{ mm}$, $d_a = 30 \text{ mm}$, $l = 240 \text{ mm}$) wurde mit drei zweiseitigen Aluminiumblöcken beheizt, welche wiederum mit je drei Heizpatronen (Fa. Horst) bestückt waren. Die Aluminiumheizblöcke wurden durch 2 mm dicke Teflonscheiben in drei Zonen unterteilt, welche somit unabhängig beheizbar waren, um eine isotherme Fahrweise zu ermöglichen. Am Reaktoreingang und -ausgang sind Metallfilter (Porengröße: 10 μm , 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 bei zeitgleicher Messung der Temperatur in der Katalysatorschüttung. Alle Zapfstellen waren mit Metallfiltern bestückt (Porengröße: 10 μm), um einen Katalysatoraustrag zu verhindern.

Die Reaktanten der OME-Synthese sind Methanol (Merck EMSURE[®]) und para-Formaldehyde (Merck). Nitrobenzol (Sigma-Aldrich) wurde als interner Standard verwendet.

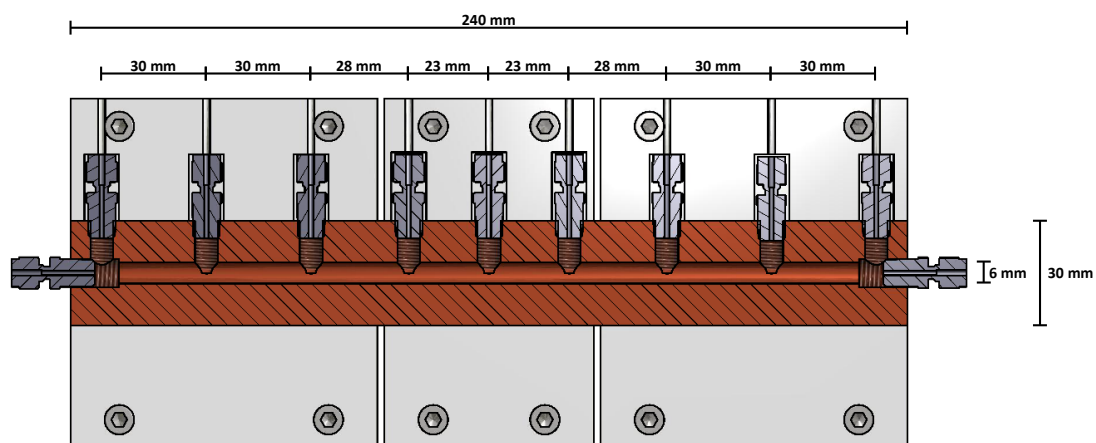


Abb. 2: Zapfstellenreaktor der kontinuierlich operierenden Versuchsanlage in Schnittdarstellung [15].

Ergebnisse und Diskussion

Katalysatorscreening

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 (Tab. 1). Der saure Ionenaustauscher (Dowex50Wx2) erreicht die derzeit höchste Wechselzahl (TOF) von 8.8 s^{-1} bei einer Reaktionstemperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ist ebenfalls möglich, wobei hierbei nach einer Stunde 90 % des Gleichgewichtsumsatzes erzielt werden können (Paraformaldehyd / Methanol = 1.5 g/g , Katalysator = 1 w%).

Tab. 1: Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Katalysatoren. ¹

Katalysator	99% GGW ² [min]
Dowex50Wx2	6.8
Dowex50Wx4	7.0
Dowex50Wx8	8.5
H-BEA 25	20.0
H-MFI 90	23.4
Amberlyst 36	29.5
IR 120	55.4

¹ Reaktionsbedingungen: $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, Katalysatormasse = 1 w%.

² Reaktionszeit bis zum Erreichen von 99% des Gleichgewichtsumsatzes.

Thermodynamik und Reaktionskinetik

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik wurden Autoklaven (Batchbetrieb) und eine kontinuierlich betreibbare Laboranlage verwendet (siehe Kapitel 0). Die Autoklaven eignen sich für ein schnelles Screening von Katalysatoren und Prozessparametern. 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 (Abb. 3 und Abb. 4). 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 [8].

Das stöchiometrische Verhältnis von Methanol zu Formaldehyd hat direkten Einfluss auf die OME-Kettenlängenverteilung. Hohe Anteile an Formaldehyd führen zu langkettigen OME. 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 [8].

Die Geschwindigkeiten der sauer katalysierten Reaktionen können über einen hyperbolischen Ansatz beschrieben werden [8]. 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 [8]. Zum anderen erfolgt die Bildung über Transacetalisierungsreaktionen der OME untereinander [7].

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.

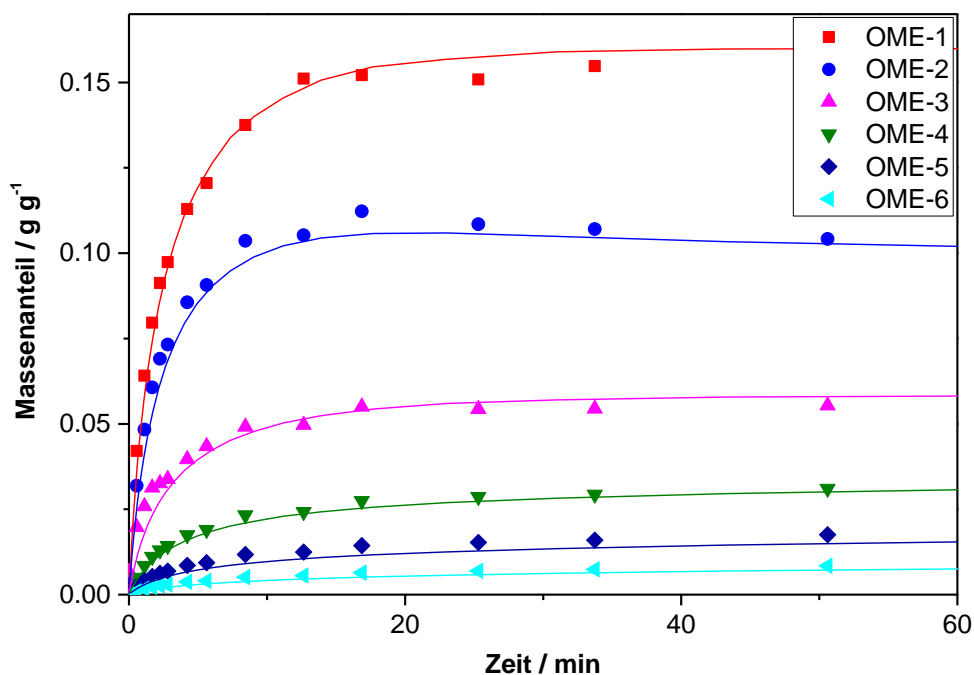


Abb. 3: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: $T = 60\text{ °C}$, MeOH = 40.7 g, *p*-FA = 59.3 g, Katalysator = 1 g Dowex50Wx2.

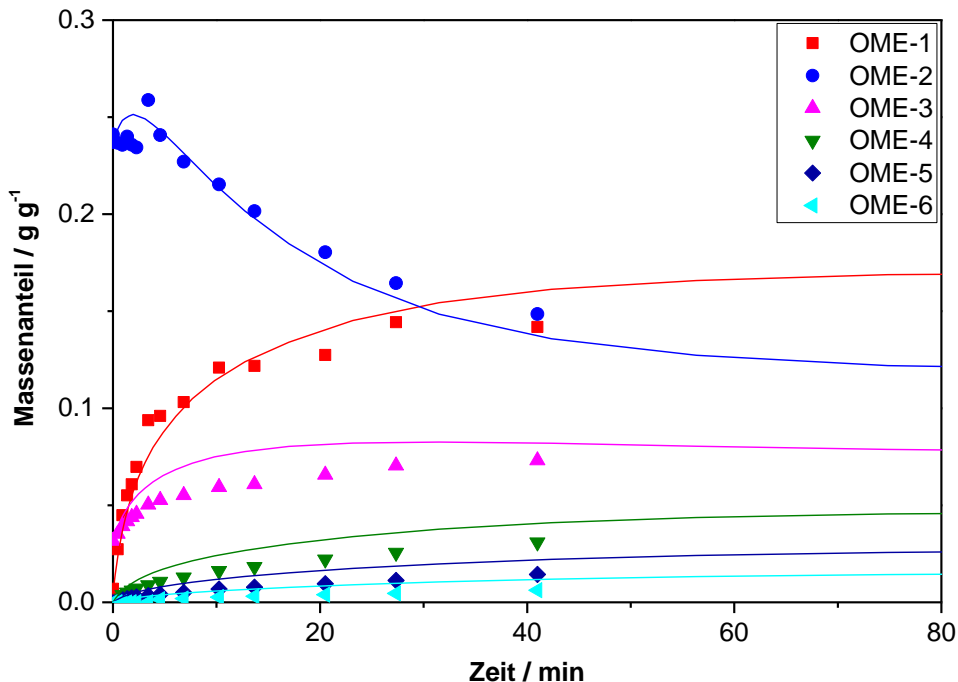


Abb. 4: Massenanteile von OME_1-6 in Abhängigkeit von der Zeit. Punkte repräsentieren die experimentellen Daten, Linien das kinetische Modell. Reaktionsbedingungen: $T = 60\text{ °C}$, MeOH = 26.5 g, *p*-FA = 45 g, OME-2 = 23.5 g, OME-3 = 3 g, Katalysator = 1 g Dowex50Wx2.

Schlussfolgerung

Alle untersuchten sauren Katalysatoren sind in der Lage OME aus Methanol und Formaldehyd zu produzieren. Optimierungspotentiale ergeben sich rein auf Basis der katalytischen Aktivität. Da die Reaktion von OME einer Gleichgewichtsreaktion unterliegt, ist eine Ausbeutesteigerung für ein Verfahren denkbar, bei dem die OME selektiv aus der Reaktionsphase entfernt werden. Hierfür können Extraktionsmittel [16] oder auch eine Reaktivdestillation Anwendung finden. Das vorgestellte Verfahren ist bei milden Reaktionsbedingungen durchführbar, ohne dabei große Mengen des einzigen irreversibel gebildeten Nebenprodukts Methylformiat (< 1 w%) 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.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Lahaye, G. Prado, North Atlantic Treaty Organization. Scientific Affairs Division., "Soot in combustion systems and its toxic properties", *Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division by Plenum Press*, New York, 1983.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] M. Härtl, P. Seidenspinner, G. Wachtmeister, E. Jacob, "Synthetischer Dieselmotorkraftstoff OME1-Loesungsansatz fuer den Zielkonflikt NOx-/Partikel-Emission", *Motortechnische Zeitschrift*, pp. 68-73, 2014.
- [6] M. Härtl, K. Gaukel, D. Pélerin, G. Wachtmeister, "Oxymethylenether als potenziell CO2-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren Teil 1: Motorenuntersuchungen", *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, vol. 78, no. 2, pp. 52-59, 2017.
- [7] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Haltenort, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, "Efficient synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethoxymethane and trioxane over zeolites", *Fuel Processing Technology*, vol. 165, pp. 27-33, 2017.
- [8] D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. 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.

- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] B. Lump, 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.
- [14] D. Deutsch, D. Oestreich, L. Lautenschütz, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, "High Purity Oligomeric Oxymethylene Ethers as Diesel Fuels", *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 89, no. 4, pp. 486-489, 2017.
- [15] D. Oestreich, "Prozessentwicklung zur Gewinnung von Oxymethylenethern (OME) aus Methanol und Formaldehyd", Dissertation, Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2017.
- [16] U. Arnold, L. Lautenschütz, D. Oestreich, J. Sauer, "Verfahren zur Herstellung von Oxymethylenalkylethern und deren Verwendung", EP2987781 A1, 2016.