

**Demonstration und Evaluation der kontinuierlichen und
heterogenkatalysierten Synthese von
Oxymethyldimethylethern (OME) aus Dimethylether und
Trioxan**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

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

DISSERTATION

von

M.Sc. Philipp Haltenort
aus Ebersbach-Neugersdorf

Tag der mündlichen Prüfung: 21.01.2022

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Zweitgutachter: Prof. Dr. tech. Reinhard Rauch

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde von 2016 bis 2021 am Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) angefertigt.

Ein Teil der Untersuchungen erfolgte im Forschungsvorhaben „Verbund Oxymethylenether (OME): Umweltfreundliche Dieseldieselkraftstoffadditive aus nachwachsenden Rohstoffen“, das vom Bundesministerium für Landwirtschaft und Ernährung (BMEL) gefördert und von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) getragen wurde. Dabei bestand eine Zusammenarbeit des IKFT mit dem Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (LVK) der Technischen Universität München und dem Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD) der Technischen Universität Kaiserslautern. Die interdisziplinäre Arbeit des Konsortiums ermöglichte deutliche Fortschritte im Bereich der OME-Forschung und kann als Vorreiter aktueller Forschungsaktivitäten betrachtet werden.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Entwicklung eines Mobilitätskonzepts mit nachhaltig hergestellten alternativen Kraftstoffen geleistet werden. Ich bitte dabei zu beachten, dass OME nur eine technische Option für unsere zukünftige Mobilität darstellen. Sie erweitern das Spektrum der technischen Antriebslösungen und verfügen über einzigartige Kraftstoffeigenschaften. In den richtigen Anwendungen können OME einen wichtigen Beitrag leisten. Sie können daher als ein Teil des diversen Technologie-Pools betrachtet werden, der uns in Zukunft bewegen wird.

Die gesellschaftliche Wahrnehmung einer Forschung ist stets eine besondere Auszeichnung. Durch die Vorstellung der OME-Arbeiten des IKFT im öffentlichen Raum konnten wir immer wieder Neugier und Interesse wecken. Den Austausch und die Diskussion außerhalb des akademischen Umfelds empfand ich dabei immer als spannend und inspirierend. Auch die Fortführung der OME-Aktivitäten durch geförderte Forschungsvorhaben zeigt, dass ein großes Interesse an dem alternativen Kraftstoff OME besteht. Ich freue mich daher über das bisher Erreichte und darüber, dass ich mit meinen Arbeiten einen Teil dazu beitragen konnte.

Karlsruhe, den 19.07.2021

Philipp Haltenort

Danksagung

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer danken. Hierbei bedanke ich mich für die Betreuung meiner Promotion, den wissenschaftlichen Austausch und die Möglichkeiten, welche mir im Rahmen meiner Doktorandentätigkeit eröffnet wurden.

Einen besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. Ulrich Arnold widmen. Während meiner Tätigkeit in seiner Arbeitsgruppe, konnte ich stets auf seine Expertise, seinen Rat und seine Unterstützung bauen. Dabei möchte ich mich für sein Engagement bedanken, welches mir die Erstellung wissenschaftlicher Publikationen im Rahmen meiner Promotionszeit ermöglichte. Natürlich muss ein besonderer Dank an die Mitarbeiter seiner Gruppe „Katalyse und Prozesse für nachhaltige Kraftstoffe“ ausgesprochen werden. Ich danke daher Frau Diana Deutsch, Frau Marion Lenzner und Herrn Gilbert Zwick für die gute Zusammenarbeit.

Da experimentelle Arbeiten einen wichtigen Beitrag zur Entstehung dieser Dissertation leisteten, möchte ich allen IKFT-Mitarbeitern danken, welche mich bei diesen Tätigkeiten unterstützt haben. Ich möchte mich daher bei Frau Birgit Rolli, Frau Jessica Maier, Frau Christiane Altesleben, Herrn Egbert Kehrwecker, Herrn Dr. Thomas Nicola Otto, Herrn Dr. Stephan Pitter und Herrn Dr. Thomas Zevaco bedanken.

Während meiner Promotion wurde mir ein Auslandsaufenthalt an der University of Alberta (Edmonton, Kanada) ermöglicht. Ich bedanke mich daher für die Unterstützung dieses Aufenthalts durch das Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS). Ferner möchte ich Herrn Prof. Dr. Amit Kumar und Herrn Dr. Adetoyese Oyedun für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe danken.

Einen besonderen Dank möchte ich an die Doktoranden richten, welche mich während meiner Zeit am IKFT begleitet haben. Ich danke hierbei für den fachlichen Austausch, aber auch für die alltägliche Zusammenarbeit und die gegenseitige Hilfe mit der man sich immer wieder unterstützte. Mein Dank richtet sich daher an Herrn Dr. Ludger Lautenschütz, Herrn Dr. Dorian Oestreich, Herrn Dr. Simon Wodarz, Herrn Matthias Betz und Herrn Benjamin Niethammer. Einen besonderen Dank möchte ich dabei an Herrn Marius Drexler aussprechen, welcher gegenwärtig meine Arbeit weiterführt. Ich wünsche ihm alles Gute und viel Erfolg auf seinem Weg zur Promotion.

Die vorliegende Dissertation ist das Ergebnis vieler Teilschritte, Arbeiten und Beiträge. Entlang dieses Weges haben mich einige engagierte Studenten unterstützt und wichtige Erkenntnisse im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten generiert. Ich danke daher Frau Katharina Malzew, Herrn Bowen Chen, Herrn David Poyatos Sedano und Herrn Nikolai Erhardt.

Einen besonderen Dank möchte ich an meine Familie richten. Ich habe mich stets über den Rückhalt, die Motivation und das Interesse gefreut, welches mir im Zusammenhang mit meiner Promotion entgegengebracht wurde. Auch für die Unterstützung, welche mir mein Studium und damit die akademische Grundlage der Promotion ermöglichte, bin ich sehr dankbar.

Abschließend möchte ich einen besonderen Dank aussprechen. Dieser Dank beruht nicht auf wissenschaftlichen Erkenntnissen, Diskussionen oder Publikationen, sondern auf einem alltäglichen Zusammensein. Er beruht auf Unterstützung, Trost und Zuspruch, welche die vergangenen Jahre ebenso zeichneten wie die Erfolge und Erkenntnisse meiner Arbeit. Ich möchte mich daher bei dir, liebe Anka, herzlich bedanken. Danke, dass du mich während dieser Zeit unterstützt hast. Danke, dass du immer da warst, an guten und an schlechten Tagen. Und danke, dass wir uns allen Hürden und Herausforderungen der letzten Jahre gemeinsam stellen konnten. Ich freue mich darauf, den Weg weiterhin gemeinsam mit dir zu gehen und auf unseren gemeinsamen Sohn.



Widmung

*für kleine Arme und kleine Beine,
die Großes bewirken*

Zusammenfassung

Oxymethyldimethylether (OME) sind vielversprechende Dieselmotorkraftstoffe mit der Molekularstruktur $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{O)}_n\text{-CH}_3$ (OME *n*). Sie können aus erneuerbaren Ressourcen hergestellt werden und stellen aufgrund ihrer rußfreien Verbrennung, eine saubere und nachhaltige Mobilitätslösung, basierend auf synthetischen Kraftstoffen, dar.

In dieser Arbeit wird ein Reaktorsystem für die kontinuierliche Synthese von OME aus Dimethylether (DME) und Trioxan (TRI) entwickelt. Hierzu wurde eine Laboranlage geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen. Basierend auf Screening-Experimenten wurden ein geeignetes Lösungsmittel und ein hochaktiver Katalysator ausgewählt. Während der folgenden Demonstration der kontinuierlichen OME-Synthese konnten fundamentale Erkenntnisse bezüglich des Reaktionssystems erlangt werden. Temperaturen von 361 bis 393 K und erhöhte Drücke (60-65 bar) sind demnach geeignete Reaktionsbedingungen. Innerhalb dieses Reaktionsfensters führten niedrige Temperaturen und kurze Verweilzeiten zu Produktmischungen mit den bevorzugten Produktspezies OME 3-5. Die ablaufenden Reaktionen wurden identifiziert und in ein Reaktionsschema aufgenommen. Weiterhin konnte eine erste kinetische Beschreibung erarbeitet werden. Dies wurde durch die kinetische Untersuchung eines Modellsystems ermöglicht. Die gewählte Modellreaktion war die Transacetalisierung von Dibutoxymethan und Dipropoxymethan. Eine kinetische Studie dieser Reaktion wurde mit Verweilzeitverteilungen des Reaktorsystems kombiniert. Dieses Vorgehen ermöglichte die Bestimmung von katalytischen Wirkungsgraden. Nachfolgend wurden diese Wirkungsgrade verwendet, um, trotz einer bestehenden Stofftransportlimitierung des Reaktorsystems, eine kinetische Beschreibung der OME-Synthese vorzunehmen.

Neben der experimentellen Demonstration erfolgte eine ökonomische Evaluation des neuen Reaktorsystems. Dafür wurde eine Bewertungstechnik für neuartige Reaktionskonzepte entwickelt. Diese „ökonomische Potenzialanalyse“ ist eine Szenariotechnik und kann zur frühzeitigen Bewertung von vielversprechenden chemischen Produktionsstrategien eingesetzt werden. Experimentelle Daten der OME-Synthese wurden verwendet, um ein konzeptionelles Prozessschema zu generieren. Dieses Konzept wurde dann gemeinsam mit bereits publizierten Prozessen aus der Literatur durch die ökonomische Potenzialanalyse bewertet. Anschließend wurden Optimierungsstrategien für den entwickelten Prozess untersucht und führten zu geeigneten Maßnahmen für das neue Reaktorsystem.

Abstract

Oxymethylene dimethyl ethers (OMEs) are promising Diesel fuels with the molecular structure $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{O)}_n\text{-CH}_3$ (OME n). They can be produced from renewable resources, and due to their soot-free combustion, they provide a clean and sustainable mobility solution based on synthetic fuels.

This work develops a reactor system for a continuously operating OME synthesis from dimethyl ether (DME) and trioxane (TRI). Therefore, a laboratory plant has been planned, built up, and commissioned. Based on screening experiments, a suitable solvent and a highly active catalyst have been chosen. During the following demonstration of a continuously operating OME synthesis, fundamental insights into the reaction system have been gained. Temperatures between 361 and 393 K and elevated pressures (60-65 bar) are suitable reaction conditions. Within this reaction window, low temperatures and comparatively short residence times led to product mixtures with the desired product species OME 3-5. Occurring reactions have been identified and included in a proposed reaction scheme. Furthermore, an initial kinetic description has been elaborated. This achievement has been enabled by studying the reaction kinetics of a model system. The chosen model reaction was the transacetalization of dibutoxy methane and dipropoxy methane. A kinetic study of this model system has been combined with the residence time distribution of the reactor system. This procedure enabled the determination of effectiveness factors. Subsequently, these factors have been used for the kinetic description of the OME synthesis, despite occurring mass transport limitations in the reactor system.

Besides the experimental demonstration, an economic evaluation of the new reactor system has been carried out. Therefore, an assessment technique for new reaction concepts has been developed. This "economic potential analysis" is a scenario approach and can be employed for early-stage assessments of promising chemical production strategies. Experimental data of the OME synthesis have been used to generate a conceptual process scheme. This concept and already published processes from the literature have been assessed and compared by the economic potential analysis. Afterward, optimization strategies for the developed process have been investigated and led to suitable suggestions for the new reactor system.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	I
Danksagung	II
Widmung	III
Zusammenfassung.....	V
Abstract.....	VI
Inhaltsverzeichnis	VII
1. Einleitung	1
1.1. Kontext dieser Arbeit	1
1.2. Motivation.....	2
1.3. Wissenschaftlich-technische Fragestellung	3
2. Stand der Technik.....	4
2.1. Dimethylether.....	4
2.2. Formaldehyd (Fo)	5
2.3. Oxymethyldialkylether (OMDAE)	7
2.4. Oxymethyldimethylether (OME).....	9
2.5. OME als Kraftstoff.....	12
2.6. Synthese von OME.....	15
2.7. Reaktionstechnische Grundlagen	20
3. Methoden.....	22
3.1. Materialien und Materialvorbereitungen.....	22
3.2. Transacetalisierung von DBM und DPM.....	23
3.3. Untersuchung von Verweilzeitverteilungen	27
3.4. Kontinuierliche Reaktionsversuche zur Transacetalisierung von DBM und DPM.....	29
3.5. Versuche zur satzweisen Synthese von OME aus DME und TRI.....	32
3.6. Sichtzellenversuche zur physikochemischen Charakterisierung.....	33
3.7. Versuche zur kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI	35
3.8. Analytik.....	39
3.9. Fehlerbetrachtung.....	42
4. Ergebnisse.....	44
4.1. Charakterisierung von H-BEA 25-E.....	44
4.2. Reaktionstechnisches Konzept und Vorgehen	45
4.3. Transacetalisierung von DBM und DPM.....	47
4.4. Bestimmung der Verweilzeitverteilung.....	55
4.5. Kontinuierliche Reaktionsführung der Transacetalisierung von DBM und DPM.....	58
4.6. Satzweise Versuche zur OME-Synthese aus DME.....	61
4.7. Kontinuierliche Versuche zur OME-Synthese aus DME und TRI.....	65

5. Ökonomische Potenzialanalyse	74
5.1. Grundlagen der ökonomischen Potenzialanalyse	74
5.2. Methodik der ökonomischen Potenzialanalyse	78
5.3. Ergebnisse der ökonomischen Potenzialanalyse.....	86
6. Diskussion.....	98
6.1. Transacetalisierung von DBM und DPM.....	98
6.2. Entwicklung und Übertragung des Verweilzeitmodells.....	102
6.3. Reaktionsschema der OME-Synthese aus DME und TRI.....	103
6.4. Ökonomische Potenzialanalyse	104
7. Fazit.....	107
8. Ausblick.....	108
9. Literaturverzeichnis	109
10. Anhang	120
10.1. Daten zur satzweise Transacetalisierung	120
10.2. Daten zur Verweilzeitmodellierung.....	129
10.3. Daten zur kontinuierliche Transacetalisierung	130
10.4. Daten zur satzweisen OME-Synthese aus DME und TRI	132
10.5. Daten zur kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI	134
10.6. Präparative Techniken und Analytik	138
10.7. Daten der ökonomischen Potenzialanalyse.....	149
11. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	152
12. Abbildungsverzeichnis	157
13. Tabellenverzeichnis.....	162
14. Publikationen.....	165

1. Einleitung

1.1. Kontext dieser Arbeit

Das Ziel des Pariser Klimaabkommens vom 12. Dezember 2015 war die Begrenzung des anthropogenen Klimawandels. Die Umsetzung dieser Zielstellung erfolgt durch nationale Klimaschutzbeiträge. Die deutsche Bundesregierung formulierte daher im Jahr 2016 den Klimaschutzplan 2050 [1]. Darin wird der Klimaschutz als gesamtgesellschaftliche Aufgabe formuliert und ein Entwicklungskorridor zur Emissionsreduzierung von Treibhausgasen (THG) beschrieben. Die emittierten Komponenten werden dabei gemäß ihrem THG-Potenzial in Äquivalente umgerechnet und den relevanten Sektoren als Teilziele zugeordnet. Hierdurch wird eine kontinuierliche Verringerung des THG-Ausstoßes aller Sektoren initiiert und damit die Erreichung der langfristigen Klimaziele angestrebt. [1]

Die THG-Emissionen der drei emissionsstärksten Sektoren: Energiewirtschaft, Verkehr und Industrie sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Angaben beziehen sich auf den Zeitraum von 1990 bis 2017. Dies beruht auf der Definition des Jahres 1990 als Basisjahr zur Beurteilung von THG-Emissionsminderungen [2]. Für die Energiewirtschaft und die Industrie sind deutliche Rückgänge der THG-Emissionen im Vergleich zum Bezugsjahr 1990 zu beobachten. Der Verlauf der THG-Emissionen im Verkehrssektor unterscheidet sich im Vergleich dazu deutlich. Gegenüber dem Basisjahr 1990 ist für 2017 sogar eine Zunahme der THG-Emissionen von 2.2 % zu verzeichnen. Nach dem Klimaschutzplan 2050 wird für das Jahr 2030 eine Reduktion der verkehrsbedingten THG-Emissionen von 40 % angestrebt [2]. Aufgrund der bisher vom Zielkorridor abweichenden Entwicklung des Verkehrssektors besteht gegenwärtig eine intensive gesellschaftliche und technische Diskussion um die Zukunft unserer Mobilität.

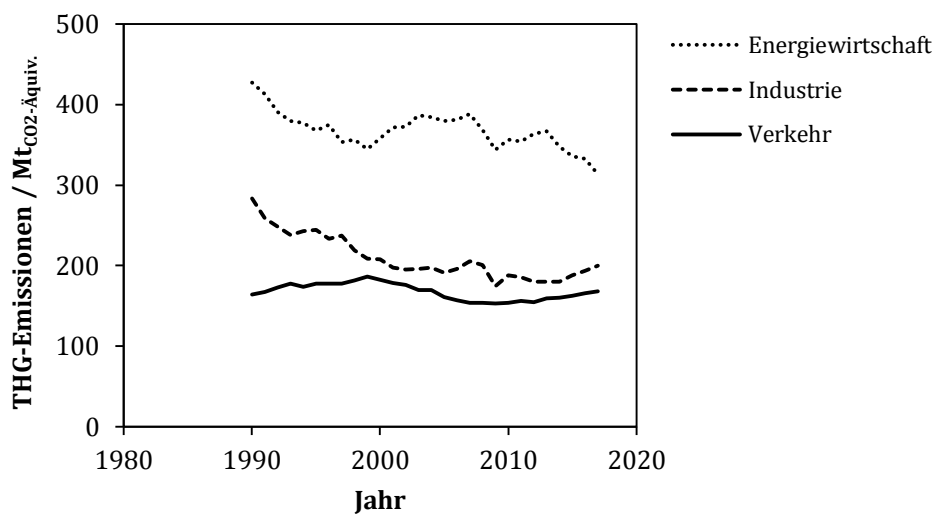


Abbildung 1: THG-Emissionen der Sektoren Energiewirtschaft, Verkehr und Industrie von 1990 bis 2017 als CO₂-Äquivalent; Daten entnommen von [3].

Anders als bei den anderen Sektoren stellt Rohöl die dominierende Primärenergiequelle des Verkehrssektors dar. Die daraus hergestellten flüssigen Kraftstoffe machten im Jahr 2017 94.3 % des Endenergiebedarfs dieses Sektors aus. Auf gasförmige Energieträger (0.2 %), erneuerbare Energieträger (3.9 %) und elektrischen Strom (1.6 %) entfielen lediglich geringe Anteile [4].

Innerhalb der verbrennungsmotorischen Antriebstechnologien weisen Dieselmotoren eine hohe Effizienz auf. Durch ihr hohes Verdichtungsverhältnis können sie effektive Wirkungsgrade von 40 bis 52 % erreichen. Ottomotoren verfügen hingegen nur über einen Wirkungsgrad von 25 bis 36 %. Aus einer thermodynamischen Perspektive existieren dadurch deutliche Effizienzvorteile des Dieselmotors [5]. Dieselsysteme stehen jedoch aufgrund ihres lokalen Emissionsverhaltens in der Kritik. Der Auslöser dieser Diskussion war die im Oktober 2014 durch das *International Council on Clean Transportation*

(ICCT) veröffentlichte Studie über Realemissionen von Diesel-Pkw [6]. Die Untersuchungen des *Center for Alternative Fuels, Engines and Emissions* der *West Virginia University* konnte deutliche Überschreitungen der zulässigen Emissionen von Stickoxiden (NO_x) feststellen [7]. Bezogen auf die gültige Emissionsklasse US-EPA Tier2-Bin5 der Testfahrzeuge wurden die zulässigen NO_x -Emissionen um das 5- bis 35-Fache überschritten. Als eine der zahlreichen Konsequenzen dieser Beobachtung definierte das Bundesverwaltungsgericht mit seinem Urteil vom 27.02.2018 die Anordnung von beschränkten Verkehrsverboten für Dieselfahrzeuge als zulässige Maßnahme zur Einhaltung von NO_x -Grenzwerten [8].

Eine besondere Bedeutung kann der ICCT-Studie [6] zugeordnet werden, wenn sie im Kontext der vorliegenden Emissionsgesetzgebung betrachtet wird. Der europäische Gesetzgeber sieht für Fahrzeuge eine Reglementierung des spezifischen Ausstoßes von Schadstoffen durch die Euro-Normen vor. Die entsprechenden Abgasnormen für Pkw definieren hierbei Obergrenzen für die Emission von Kohlenwasserstoffen (THC), der Rußpartikelmasse (PM) und -anzahl sowie von Kohlenmonoxid (CO) und NO_x [9,10]. Im Rahmen der Weiterentwicklung der Abgasnachbehandlungstechnik und zur Verbesserung der Luftqualität ist eine stufenweise Absenkung des zulässigen Emissionsniveaus vorgesehen. Dies kann anhand der PM- und NO_x -Emissionen der Euro-Normen von Diesel-Pkw in Abbildung 2 nachvollzogen werden. Zusätzlich erfolgt die Darstellung des amerikanischen Standards US-EPA Tier2-Bin5. Entsprechend der gemessenen NO_x -Abweichungsfaktoren der *West Virginia University* [7] wären die getesteten Dieselfahrzeuge in die Emissionsklassen Euro 2 bis Euro 4 einzuordnen. Die bestehende Abweichung zum geforderten Standard (US-EPA Tier2-Bin5) lassen hierbei Zweifel an der tatsächlichen Verfügbarkeit von sauberen Dieselsystemen aufkommen.

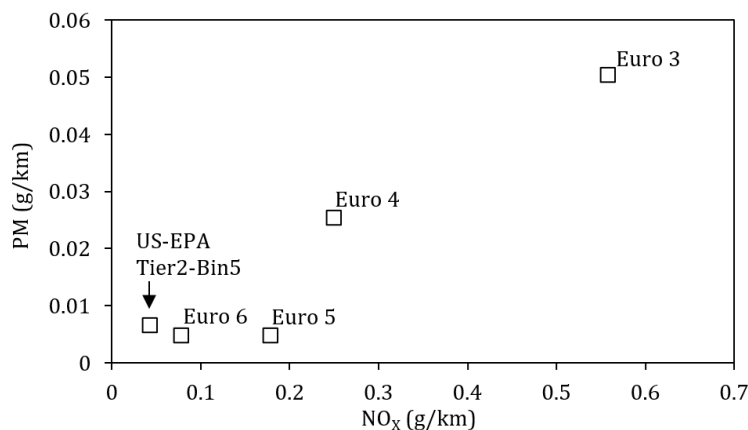


Abbildung 2: Maximale Emissionsgrenzwerte für PM und NO_x entsprechend den europäischen Abgasnormen Euro 3 bis Euro 6 [11] und dem amerikanischen Standard US-EPA Tier2-Bin5 (full useful life) [12].

1.2. Motivation

Die Betrachtungen des Abschnitts 1.1 dienen der Skizzierung eines bestehenden Zielkonflikts, der sich aus einem Nachhaltigkeitsanspruch und einer lokalen Emissionsreduzierung ergibt. Die ambitionierten Ziele des Klimaschutzplans bedingen eine deutliche Reduzierung der THG-Emissionen des Verkehrssektors. Effiziente Dieselmotoren könnten hierzu einen Beitrag leisten, müssen dabei aber ihren Ausstoß von lokal wirkenden Emissionen reduzieren. Der Einsatz von synthetischen Kraftstoffen mit vorteilhaften Emissionseigenschaften wäre daher ein geeigneter Lösungsansatz. Oxymethyldimethylether (OME) sind ein entsprechendes Kraftstoffsystem. Sie verbrennen emissionsarm und können in bestehenden Dieselmotoren eingesetzt werden. Da der Aspekt der Nachhaltigkeit eines synthetischen Kraftstoffs jedoch dessen Herstellung berücksichtigen muss, können OME-Kraftstoffe nur durch die Verfügbarkeit von effizienten und skalierbaren Herstellungsverfahren als ganzheitliche Option angesehen werden. Der Erschließung neuer Syntheserouten kommt dabei eine wichtige Aufgabe zu. Hierdurch können neue Herstellungsverfahren entwickelt und in nachhaltige Prozessketten integriert werden. Im Rahmen dieser

Arbeit soll daher eine technologische Weiterentwicklung für die neuartige OME-Synthese aus Dimethylether (DME) und Trioxan (TRI) erfolgen. DME selbst ist ein Flüssiggas und kann in Otto- und Dieselmotoren überführt werden. Damit ist DME eine vielseitig einsetzbare und potenziell nachhaltige Plattformchemikalie [13]. Durch die vorliegende Arbeit wird eine technische Möglichkeit demonstriert, um aus DME den alternativen Oxygenatkraftstoff OME herzustellen. Dabei wird, ausgehend von Vorarbeiten [14], ein Reaktorsystem entwickelt. Hierdurch soll erstmals ein kontinuierlicher Betrieb für diese OME-Synthese gezeigt werden. Die Realisierung dieses wichtigen Entwicklungsschritts stellt damit die Motivation der vorliegenden Arbeit dar und ist ein wichtiger Beitrag zur technischen Verfügbarkeit eines neuen OME-Herstellverfahrens.

1.3. Wissenschaftlich-technische Fragestellung

Die angestrebte Demonstration des kontinuierlichen Betriebs einer OME-Synthese aus DME und TRI bedingt zahlreiche Entwicklungsschritte. Hierbei erfolgt eine Optimierung des in Vorarbeiten [14] genutzten Reaktionssystems durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel und Katalysatoren. Zudem muss ein Versuchsapparat entworfen, errichtet und in Betrieb genommen werden. Dies erfolgt simultan zur Entwicklung analytischer Methoden und Präparationstechniken. Das daraus resultierende Ergebnis ist ein funktionsfähiger Synthesepapparat, der über ein Reaktorsystem für die OME-Synthese aus DME und TRI verfügt. Damit sollen in der nachfolgenden Demonstration der kontinuierlichen Reaktionsführung wichtige wissenschaftliche Erkenntnisse generiert werden. Dabei ist zunächst die Feststellung geeigneter Reaktionsparameter für eine OME-Kraftstoffsynthese aus DME und TRI interessant. Die dominierenden Reaktionen des vorliegenden Reaktionssystems sind aufzuklären und im Kontext geeigneter Reaktorbetriebspunkte zu diskutieren. Bisher existieren keine kinetischen Daten für diese OME-Synthese. Die Erhebung einer ersten kinetischen Beschreibung im Rahmen des Demonstrationsbetriebs wäre daher ein wertvoller wissenschaftlicher Beitrag. Dies würde nachfolgenden Arbeiten die Auslegung und Skalierung von Reaktionsapparaten ermöglichen. Die Erhebung von kinetischen Daten bedingt dabei eine umfassende reaktionstechnische Charakterisierung des entwickelten Reaktorsystems. Diese Untersuchungen wurden mit einer Modellreaktion durchgeführt. Dabei handelte es sich um die Transacetalisierung von Dibutoxymethan (DBM) und Dipropoxymethan (DPM). Das Reaktionssystem besitzt interessante Eigenschaften für kinetische Untersuchungen und könnte zukünftig als Werkzeug in der Entwicklung von Reaktionsapparaten genutzt werden. Eine Besonderheit hierbei stellt die von Lautenschütz et al. [15] beobachtete Inhibierung einer OME-Synthese durch Wasser dar. Dieses Inhibierungsphänomen soll im Rahmen dieser Arbeit für die Transacetalisierung untersucht und als reaktionstechnischer Freiheitsgrad nutzbar gemacht werden. Neben dem gezielten Einsatz dieses Phänomens erfolgt auch eine mechanistische Aufklärung der Inhibierung für das Modellsystem.

Das OME-Reaktorsystem soll anschließend durch techno-ökonomische Betrachtungen untersucht werden. Hierbei ist der Einfluss der verfahrenstechnischen Skalierung (*Economy of Scale*) aufzuklären. Zudem ist die Sensitivität von wichtigen Prozessparametern festzustellen. Die Betrachtungen erfolgen im Kontext von bereits bestehenden OME-Herstellkonzepten. Dabei ist besonders der Entwurf einer OME-Herstellung aus DME und TRI [16] als Vergleichsverfahren heranzuziehen. Die erhaltenen Erkenntnisse müssen dabei vor dem Hintergrund des vorliegenden technischen Stands des Reaktorsystems interpretiert werden. Es ist daher nicht das unmittelbare Ziel der Untersuchung, universell gültige ökonomische Kennzahlen zu erheben, sondern wichtige ökonomische Zusammenhänge festzustellen und daraus Empfehlungen für zukünftige Forschungsziele abzuleiten.

2. Stand der Technik

2.1. Dimethylether

Dimethylether (DME) ist eine organische Verbindung mit einer molaren Masse von 46.07 g/mol. Die CAS-Nummer von DME ist 115-10-6. Die Strukturformel von DME ist in Abbildung 3 dargestellt.

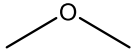


Abbildung 3: Strukturformel von DME.

Die Verbindung liegt im Normalzustand gasförmig vor. Abbildung 4 zeigt den Dampfdruck p_0 von DME in Abhängigkeit von der Temperatur ϑ [17]. DME ist ein Flüssiggas und kann auch bei höheren Temperaturen verflüssigt werden. Es verfügt über einen kritischen Punkt von 52.64 bar und 126.25 °C [18]. Die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) sieht eine Sicherheitskennzeichnung als extrem entzündliches Gas (H220) vor. Zusätzlich müssen Behälter aufgrund des Dampfdrucks durch den Gefahrensatz H280 gekennzeichnet werden [19].

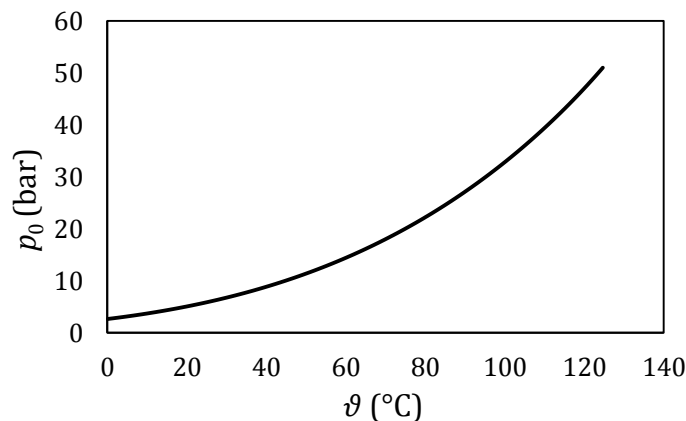


Abbildung 4: Dampfdruck p_0 von DME in Abhängigkeit von der Temperatur ϑ [17].

DME besitzt ein großes Potenzial als nachhaltige Plattformchemikalie und kann aus Synthesegas [20–22] hergestellt werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit einer direkten Darstellung aus CO_2 und H_2 durch die Kombination von Methanolkatalysatoren und sauren Dehydratisierungskatalysatoren [23]. Dabei erfolgt zunächst die Synthese von Methanol (MeOH) nach Reaktion (I) aus CO oder (II) aus CO_2 . Anschließend wird MeOH zu DME dehydratisiert, siehe Reaktion (III). CO und CO_2 liegen hierbei durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (IV) in einem Gleichgewicht vor.



DME selbst kann als nachhaltiger Kraftstoff in selbstzündenden Motoren eingesetzt werden [24,25]. Aufgrund des hohen Dampfdrucks von DME müssten Fahrzeuge jedoch entsprechend umgerüstet werden. Die Umsetzung von DME zu flüssigen Energieträgern stellt daher eine interessante Alternative zur direkten Nutzung dar [26].

2.1.1. Herstellung von flüssigen Energieträgern aus DME

Die Verwendung von DME als Ausgangsstoff für die Darstellung von flüssigen Energieträgern wurde seit den 1990er-Jahren gezielt untersucht [27,28]. Das entsprechende Konzept *DME to Gasoline* (DTG) wurde zunächst durch Arbeiten an der *Akron University* (Illinois, USA) entwickelt. Sardesai et al. beschreiben das Design und den Betrieb eines Wirbelschichtreaktors zur Synthese von Benzin aus DME [28]. Die Reaktionsführung erfolgt bei 371 °C und 1 atm. Als Katalysator wird H-ZSM 5 verwendet. Lee et al. [27] erstellten den systematischen Vergleich eines synthese-gasbasierten DTG-Konzepts mit dem Ansatz *Methanol to Gasoline* (MTG). Die Umsetzung von DME zeigte dabei energetische Vorteile. Die Exothermie des DTG-Konzepts nach Reaktion (V) ist hierbei um 25 % geringer als die Umsetzung von MeOH nach Reaktion (VI), wodurch weniger Wärme aus dem Reaktor abgeführt werden muss. Analog zum MTG-Verfahren werden ungesättigte Kohlenwasserstoffe [CH₂] und Wasser durch das DTG-Verfahren erzeugt. Da Wasser eine Deaktivierung der eingesetzten Zeolithkatalysatoren bewirkt, ist die geringere Wasserbildung des DTG-Verfahrens vorteilhaft. [27]



Neben dem DTG-Verfahren besteht die Möglichkeit der Olefin-Herstellung nach dem Konzept *DME to Olefins* (DMO). Mit einer anschließenden Konversion nach dem Prinzip *Catalytic Olefins to Diesel* (CDO) kann DME in konventionelle Dieselmotoren überführt werden. [29]

2.2. Formaldehyd (Fo)

Formaldehyd (Fo) ist eine organische Verbindung, die im Normalzustand gasförmig vorliegt und über eine molare Masse von 30.03 g/mol verfügt [30]. Die CAS-Nummer von Fo ist 50-00-0. Abbildung 5 zeigt die Strukturformel von Fo. Der abgebildete Zustand wird als „monomerer Fo“ bezeichnet.



Abbildung 5: Strukturformel von monomerem Formaldehyd (Fo).

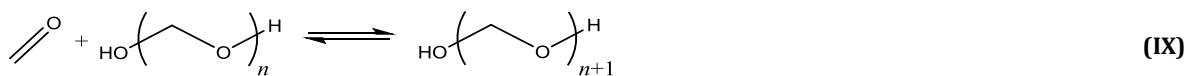
Fo besitzt einen stechenden Geruch und wirkt reizend auf Haut und Augen. Entsprechend der ECHA besteht für Fo eine umfangreiche Einstufung als Gefahrstoff nach H301, H311, H317 H314, H331 H341 und H350 [31]. Es besteht daher der Verdacht auf karzinogene (H350) und mutagene (H341) Gefahrenpotenziale. Monomerer Fo kondensiert bei -19.2 °C und zeigt eine thermische Zersetzung oberhalb von 400 °C [32]. Aufgrund seiner molekularen Struktur kann Fo durch Mikrowellen [33] oder durch Raman-Spektroskopie [34] untersucht werden. Die industrielle Herstellung von Fo erfolgt durch eine Partialoxidation von MeOH, siehe Reaktion (VII). Dabei werden Katalysatoren aus metallischem Silber [35–38] oder Mischoxiden [39–41] eingesetzt.



Die globale Produktion von Fo wurde für 2011 auf 18 Mt/a beziffert [32]. Fo ist damit eine großtechnisch relevante Basischemikalie und weist durch seine zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten ein breites Spektrum von Anwendungen auf [42,43].

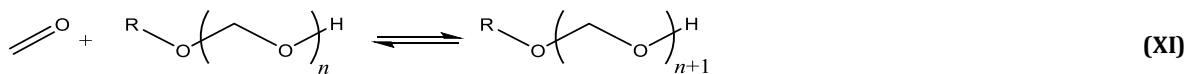
2.2.1. Glykole und Halbacetale von Fo

In der Gegenwart von Wasser und Alkoholen kann Fo oligomere Systeme aufbauen. Mit Wasser erfolgt die Bildung von Methylenglykol nach Reaktion (VIII) [30]. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt stark auf der Seite des Glykols. Nur etwa 0.1 wt% des Fo einer wässrigen Lösung liegt in monomerer Form vor [32]. Hierzu trägt die Bildung von Oxymethylenglykolen nach Reaktion (IX) bei. Fo wird dabei in Oxymethylen (OMe)-Einheiten der oligomeren Glykole umgesetzt.



Die Verteilung der oligomeren Glykole durch Reaktion (IX) wurde durch nukleare Magnetresonanzspektroskopie (NMR) von Koberstein et al. [44], sowie durch Skell und Suhr [45] untersucht. Die Verteilung weist eine abnehmende Oligomerkonzentration mit zunehmender Kettenlänge auf und wird in ihrer Ausprägung durch die Gesamtkonzentrationen von Wasser und Fo bestimmt. Die Reaktionen (VIII) und (IX) erfolgen unkatalysiert und können durch kinetische Beschreibungen von Hasse und Maurer abgebildet werden [46].

Befindet sich Fo in der Gegenwart von Alkoholen, erfolgt die Bildung eines Halbacetals nach Reaktion (X). Die Gruppe R in Reaktion (X) kennzeichnet einen beliebigen Molekülrest. Entsprechend der Ausprägung von Oxymethylenglykolen ist die Bildung von oligomeren Halbacetalen nach Reaktion (XI) möglich. Die Oligomerverteilung zeigt dabei eine Analogie zum Glykolsystem und wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie von Hahnenstein et al. [47] beschrieben.



Die Oligomer-Gleichgewichte von Fo mit Wasser und Alkoholen besitzen eine wichtige technische Bedeutung. Binäre Mischungen von Wasser und Fo bilden bei Fo-Anteilen über 30 wt% höhere Glykol-Oligomere aus, die zur Präzipitation neigen. Die Zugabe von Alkoholen wirkt diesem Phänomen durch Halbacetalbildung entgegen. Marktübliche wässrige Fo-Lösungen enthalten daher bis zu 16 wt% MeOH [32].

2.3. Oxymethylenalkylether (OMDAE)

2.3.1. Struktur, Eigenschaften und Verwendung

Die Bezeichnung Oxymethylenalkylether (OMDAE) beschreibt eine chemische Stoffgruppe von linearen Oxygenatverbindungen mit OMe-Gruppen als Monomereinheiten. Eine allgemeine Strukturformel ist in Abbildung 6 dargestellt. Hierbei schließen die Alkylgruppen R_1 und R_2 die OMe-Einheiten des Moleküls ein.

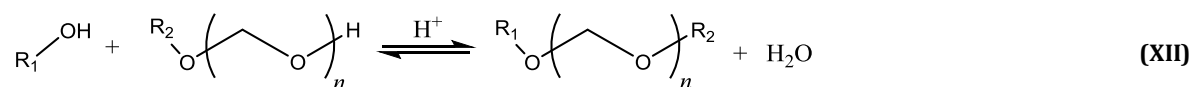


Abbildung 6: Allgemeine Strukturformel von OMDAE-Verbindungen.

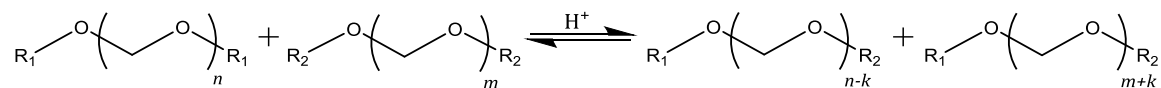
Die Anzahl der OMe-Monomere n und die Länge der Alkyreste R_1 und R_2 von OMDAE-Verbindungen stellen strukturelle Freiheitsgrade dar. Hierdurch ist eine Vielzahl von Verbindungen denkbar. Die strukturabhängigen physikochemischen [48–51] und thermodynamischen [52] Eigenschaften von OMDAE sind daher Gegenstand systematischer Untersuchungen. Technisch relevante OMDAE-Verbindungen sind Diethoxymethan (DEM), Dibutoxymethan (DBM) und Di(2-ethylhexyloxy-)methan. Diese Verbindungen werden als Lösungsmittel [53,54] oder als Arbeitsstoffe [55,56] eingesetzt. Analog zu den Alkanen können ausgewählte OMDAE als Kraftstoffkomponenten verwendet werden [57]. Bei einer formellen Betrachtung gehören auch die polymeren Polyoxymethylenether (POM) zu den OMDAE. Diese Verbindungen werden im industriellen Maßstab hergestellt und verfügen bei Anwesenheit von Methyl- oder Methoxyendgruppen (γ -POM und δ -POM) über eine hohe physikalische, thermische und chemische Beständigkeit [32]. Hieraus ergibt sich ein breites Spektrum für Anwendungen im Automobilbau, der Elektrotechnik und im Konsumgüterbereich [58,59]. Die globale POM-Produktion für 2012 lag bei 1040 kt/a [60].

2.3.2. Synthese und Reaktivität

Die Reaktivität von OMDAE-Verbindungen wird durch die Anzahl der vorhandenen OMe-Einheiten n und die Art der Endgruppen beeinflusst. Für $n \geq 1$ gehören die Verbindungen zur Klasse der Acetale. Die Bildung einer entsprechenden Acetalstruktur erfolgt hierbei durch säurekatalysierte Umsetzung eines Alkohols mit einem Halbacetal nach Reaktion (XII) [61–64]. Entsprechend der Reaktionsgleichung wird Wasser als Koppelprodukt der Acetalisierung gebildet.



Die Transacetalisierung ist eine chemische Reaktionsart von Acetalen. Dabei erfolgt eine strukturelle Veränderung der Moleküle, bei denen die Acetalstruktur der Reaktanden jedoch erhalten bleibt. Die Ausprägungen der Transacetalisierung werden durch Reaktion (XIII) bis (XV) skizziert. Hierbei kann für gleichartige Endgruppen ($R_1 = R_2$) eine Verteilung (XIII) der n bzw. m vorhandenen OMe-Einheiten stattfinden. Für unterschiedliche Endgruppen der Reaktionspartner $R_1 \neq R_2$ und $n = m = 1$ wird ein Austausch von Endgruppen (XIV) ermöglicht. Für den Fall von $R_1 \neq R_2$, $n \geq 1$ und $m \geq 1$ erfolgt der Austausch von End- und Monomergruppen simultan (XV). Das Ergebnis einer Reaktionsführung nach Reaktion (XV) wäre demnach die Ausprägung von drei resultierenden Oligomersystemen mit den Endgruppen R_1/R_1 , R_1/R_2 und R_2/R_2 [65].



$$R_1 = R_2 \quad k > 0 \quad n - k > 0 \quad m \neq 0 \quad \text{(XIII)}$$

$$R_1 \neq R_2 \quad k = 0 \quad n = 1 \quad m = 1 \quad \text{(XIV)}$$

$$R_1 \neq R_2 \quad k > 0 \quad n - k > 0 \quad m \neq 0 \quad \text{(XV)}$$

Für OMDAE-Verbindungen mit $n = 0$ liegen Ether-Verbindungen vor. Entsprechend der veränderten chemischen Funktionalität wäre eine Unterscheidung der vorliegenden Reaktivität zu erwarten.

2.3.3. Ausgewählte OMDAE-Verbindungen

Dipropoxymethan (DPM)

Die Verbindung Dipropoxymethan (DPM) ist eine OMDAE-Verbindung mit einer OMe-Gruppe und Propyl- bzw. Propoxyendgruppen. Die CAS-Nummer der Verbindung ist 505-84-0. Das Molekulargewicht beträgt 132.2 g/mol. Die Struktur von DPM ist in Abbildung 7 dargestellt. Eine Aufzählung der physikalischen Eigenschaften von DPM befindet sich in Tabelle 1.

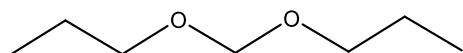


Abbildung 7: Strukturformel von Dipropoxymethan (DPM).

Tabelle 1: Stoffeigenschaften von DPM.

Eigenschaft (Einheit)	Wert	Referenz
Siedepunkt (°C)	137.2 bis 137.6	[51]
Schmelzpunkt (°C)	-97.3	[51]
Dichte bei 20 °C (g/cm ³)	0.834	[51]
Löslichkeit in H ₂ O bei 20 °C (g/l)	3.65	[66]
Flammpunkt - geschlossener Tiegel (°C)	26.0	[66]
Zündpunkt - ASTM E659 (°C)	330	[66]
Dynamische Viskosität bei 25 °C (mm ² /s)	0.77	[54]

Entsprechend seiner physikochemischen Daten ist DPM eine hochsiedende und niederviskose organische Flüssigkeit mit einer geringen Wasserlöslichkeit. Basierend auf dem Gefahrstoffinventar der ECHA muss DPM aufgrund seiner Entzündlichkeit mit dem Gefahrensatz H226 geführt werden [67]. Weiterhin bestehen Eintragungen mit der Gefahrenklassifizierung H302, die eine Schädlichkeit bei Verschlucken indizieren [67]. Eine abschließende toxikologische Bewertung ist derzeitiger Gegenstand einer REACH-Registrierung des Unternehmens Lambiotte & Cie (Brüssel, Belgien) [66]. DPM wird für die Formulierung von Reinigungsmitteln und als Intermediat für Syntheseapplikationen verwendet [54].

Dibutoxymethan (DBM)

Dibutoxymethan (DBM) besitzt eine Butyl- und eine Butoxyendgruppe. Die CAS-Nummer der Verbindung ist 2568-90-3. Das Molekulargewicht beträgt 160.3 g/mol. Die Struktur von DBM ist in Abbildung 8 dargestellt. Die physikalischen Eigenschaften von DBM sind in Tabelle 2 aufgeführt.

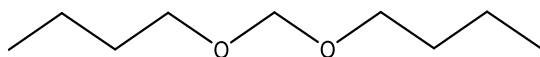


Abbildung 8: Strukturformel von Dibutoxymethan (DBM).

Tabelle 2: Stoffeigenschaften von DBM.

Eigenschaft (Einheit)	Wert	Quelle
Siedepunkt (°C)	181.8	[51]
Schmelzpunkt (°C)	-59.9	[51]
Dichte bei 20 °C (g/cm ³)	0.834	[51]
Löslichkeit in H ₂ O bei 20°C (g/l)	0.223	[68]
Flammpunkt - geschlossener Tiegel (°C)	62.4	[68]
Zündpunkt - ASTM E659 (°C)	220	[68]
Dynamische Viskosität bei 25 °C (mm ² /s)	1.18	[54]

Analog zu DPM handelt es sich bei DBM um eine niederviskose hochsiedende organische Flüssigkeit. DBM verfügt über eine geringere Wasserlöslichkeit als DPM und einen höheren Siedepunkt. Durch seine Zündeigenschaften wird es dem Gefahrensatz H226 zugeordnet. Zusätzlich bestehen Gefahrenpotenziale durch eine hautreizende Wirkung nach H315 und eine Schädlichkeit für Wasserorganismen bei langwieriger Einwirkung [69]. Für DBM liegt eine REACH-Registrierung für 100 t/a von Lambiotte & Cie vor. Technische Anwendungen können in Klebstoffen, Reinigungsmitteln, Kosmetika, Pharmazentika, Synthese- und Agrochemikalien verzeichnet werden [54]. Entsprechende Anwendungen bestehen in der Patentliteratur [55,56]. Weiterhin wurde DBM aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften als mögliche Kraftstoffkomponente identifiziert [57,70].

2.4. Oxymethyldimethylether (OME)

Oxymethyldimethylether (OME) können als Untergruppe der OMDAE mit Methyl- und Methoxyendgruppen betrachtet werden. Die allgemeine Strukturformel von OME-Verbindungen (OME n) ist in Abbildung 9 dargestellt.

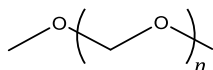


Abbildung 9: Allgemeine Strukturformel für OME-Verbindungen mit n OMe-Einheiten.

Staudinger et al. [71,72] dokumentierten die ersten Untersuchungen von OME-Verbindungen bei ihren Arbeiten zur Entwicklung der POM-Polymere. Eine Übersicht über die Strukturdaten für OME 1-5 wird in Tabelle 3 gegeben. Für eine steigende Anzahl von OMe-Einheiten n ergibt sich eine Erhöhung der Kettenlänge q . Entsprechend dieser Vergrößerung nimmt die molare Masse M_i der OME-Oligomere um 30.03 g/mol für jede OMe-Einheit zu. Dies entspricht der molaren Masse von Fo. Aufgrund des hohen Sauerstoffanteils von Fo (53.3 wt%) erhöht sich diese Struktureigenschaft der OME bei zunehmender Kettenlänge.

Tabelle 3: Molekulare Struktureigenschaften von OME-Oligomeren.

Oligomer	n	q	M_i (g/mol)	Sauerstoffgehalt (wt%)
OME 1	1	5	76.1	42.1
OME 2	2	7	106.1	45.2
OME 3	3	9	136.2	47.0
OME 4	4	11	166.2	48.1
OME 5	5	13	196.2	48.9

Stoffdaten von OME 1 wurden bereits frühzeitig in chemische Standardwerke aufgenommen und können modernen Datenbanken entnommen werden [73]. Die erste systematische Erhebung der physikochemischen Daten von OME-Verbindungen mit $n > 1$ geht auf Boyd [48] zurück. Eine Aktualisierung und Vervollständigung der Stoffeigenschaften durch die Charakterisierung von hochreinen OME-Verbindungen erfolgte durch Lautenschütz et al. [49,74] und Deutsch et al. [75]. Die physikochemischen Stoffdaten der OME-Oligomere sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Physikochemische Stoffeigenschaften von OME-Oligomeren.

OME n	Siedepunkt (°C)	Schmelz- punkt (°C)	Dichte bei 20 °C (kg/m ³)	Kin. Viskosität bei 25 °C (mm ² /s)	Oberflächen- spannung (mN/m)	Zündpunkt (°C)
OME 1	42 [73]	-105 [73]	859 [73]	0.36 [49]	20.4 [75]	237 [73]
OME 2	105 [48]	-70 [48]	966	0.68	27.0 [75]	230 [75]
OME 3	156 [48]	-43 [48]	1031 [49]	1.08 [49]	28.8 [49]	235 [49]
OME 4	202 [48]	-10 [48]	1074 [49]	1.72 [49]	30.7 [49]	235 [49]
OME 5	242 [48]	18 [48]	1106 [49]	2.63 [49]	32.6 [49]	240 [49]

Die Siedepunkte der OME-Verbindungen nehmen mit steigender Kettenlänge zu. Dies gilt auch für die Schmelzpunkte. Für $n > 6$ liegen OME-Verbindungen als wachsartige Feststoffe vor. Die Reinstoffdichten zeigen eine Zunahme mit erhöhter Kettenlänge. Ein analoges Verhalten kann für die kinematische Viskosität und die Oberflächenspannung identifiziert werden. Für die Zündpunkte liegt kein klarer Trend bezüglich der Kettenlänge vor. Die Daten indizieren jedoch eine Selbstentzündung zwischen 230 und 240 °C, was eine allgemeine Eigenschaft der OME-Verbindungen darstellt.

OME-Verbindungen verfügen über eine gute Mischbarkeit mit vielen Lösungsmitteln. Schmitz et al. [76] beschreiben die Mischbarkeit und den Phasenzerrfall von binären und ternären OME-haltigen Mischungen mit Fo, MeOH und Wasser. Weiterhin besteht eine Mischbarkeit mit höheren Alkoholen [77] und Aromaten [78,79]. Zusätzlich können OME zur Solvatisierung von Polymeren genutzt werden [77,79]. Oestreich et al. [80] zeigten, dass sich OME-Oligomere bei einer Extraktion in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge in die organische oder wässrige Phase verteilen. Beim Einsatz von kraftstoffähnlichen organischen Phasen können diese dadurch direkt mit kurzkettigen OME versetzt werden [80,81].

Eine Abschätzung der physikalischen oder toxikologischen Gefahrenpotenziale von OME-Verbindungen erfolgte durch Datenbankrecherche im Inventar der ECHA. Die Aufführung der vorgefundenen Gefahrenklassifikationen erfolgt in Tabelle 5. Die ECHA empfiehlt, OME 1 hinsichtlich seiner Zündwilligkeit (H225) zu kennzeichnen. Zusätzlich besteht eine Gefährdung bei Verschlucken (H302) und ein Verdacht auf spezifische Organschädigungen (H371). OME 2 und OME 3 werden hinsichtlich ihrer brennbaren Eigenschaften mit H225 und H226 gekennzeichnet. Für OME 4 und OME 5 liegen keine Einträge im Chemikalienregister der ECHA vor.

Tabelle 5: CAS-Nummern und Gefahrenklassifikation entsprechend der Datenbank der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) für OME 1 bis OME 5.

Oligomer	CAS-Nummer	Gefahrenklassifikation	Referenz
OME 1	109-87-5	H225, H302, H371	[82]
OME 2	628-90-0	H225	[83]
OME 3	13353-03-2	H226	[84]
OME 4	13352-75-5	kein ECHA-Eintrag	
OME 5	13352-76-6	kein ECHA-Eintrag	

Die toxikologischen Eigenschaften von OME 1 sind Gegenstand einer REACH-Registrierung [85]. Die mögliche Klassifizierung ist auch für die Einordnung der höheren Oligomere von hoher Relevanz. Dies wird besonders deutlich, wenn die im Vollinventar der ECHA vorliegenden CLP-Klassifizierungen [86] von OME 1-haltigen Produkten nach Abbildung 10 betrachtet werden. Die gesammelten Gefahrenklassifizierungen wurden der ECHA von Produktherstellern zur Verfügung gestellt, jedoch nicht toxikologisch geprüft. Dies kann anhand der simultanen Klassifizierungen für H310 und H315 in Abbildung 10 nachvollzogen werden. Der Gefahrensatz H310 indiziert hierbei „Lebensgefahr bei Hautkontakt“, während H315 Hautreizungen bei Kontakt kennzeichnet. Eine mögliche Ursache für dieses breite Spektrum von Gefahrenklassifizierungen könnten die im REACH-Dossier aufgeführten Verunreinigungen Fo, MeOH und Methylformiat (MeFo) darstellen [85]. Diese Verbindungen besitzen hohe Gefahrenpotenziale und würden bei der Klassifizierung eines Gemischs nach Abbildung 10 eine umfangreiche Kennzeichnung notwendig machen. Die Registranden von OME 1 sehen daher eine deutliche Unterscheidung von reinem OME 1 mit H225-Kennzeichnung und technischem OME 1 mit zusätzlichen Kennzeichnungen vor [85].

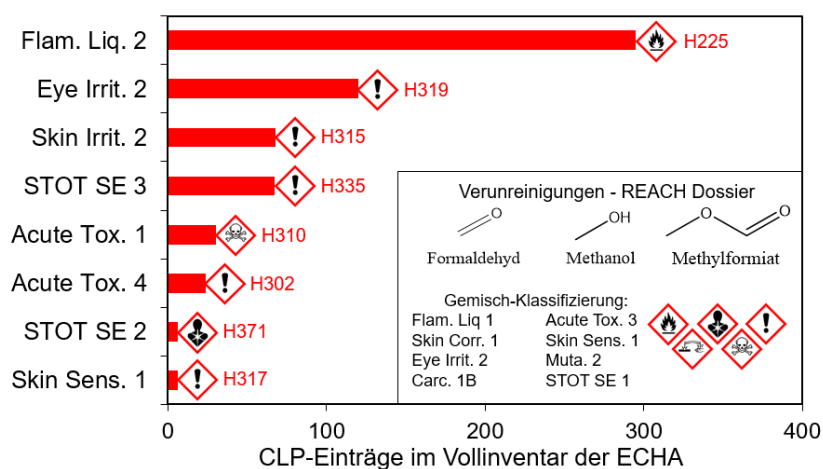


Abbildung 10: Gefahrenkennzeichnung für OME 1 im CLP-Inventar der ECHA [86] und Gefahrenklassifizierung von Verunreinigungen aus dem REACH-Dossier [85].

Sollte die Gefahrenklassifizierung von OME 1 entsprechend den eingereichten Dossiers erfolgen, wäre für die Einordnung der höheren OME-Oligomere eine ausschließliche Berücksichtigung der physikochemischen Gefahrenpotenziale zu erwarten. Dies wäre ein deutlicher Vorteil von OME gegenüber konventionellem Diesel- und Ottokraftstoff.

Zur Notation von OME-Mischungen haben sich im Bereich der OME-Forschung verschiedene Abkürzungen etabliert. Demnach kann eine Mischung aus OME 3, OME 4 und OME 5 als „OME 3-5“ bezeichnet werden. Für die Beschreibung von destillativen Trennschnitten beschreibt eine Notation von „OME 3+“ eine Mischung von OME-Oligomere mit mindestens drei Monomer-Einheiten.

2.5. OME als Kraftstoff

2.5.1. OME als Oxygenatkraftstoff

Der Einsatz von Oxygenatverbindungen in Otto-Kraftstoffen ist seit den 1930er-Jahren bekannt [87,88]. Eine besondere Aufmerksamkeit erlangten Oxygenate jedoch erst mit der Abschaffung von bleihaltigen Komponenten zur Oktanzahlerhöhung in den 1970ern [89]. Im Speziellen zeigte Methyl-tertiär-butylether (MTBE) eine sehr gute Eignung als Blendkomponente [90–92] und konnte durch die Synthese aus Isobuten und MeOH in bestehende Raffinerie- und Petrochemieanlagen eingebracht werden [89].

Untersuchungen zum Einsatz von Oxygenatverbindungen in selbstzündenden Motoren erfolgten ab den 1980er-Jahren. Sie können als Reaktion auf die Entdeckung des gesundheitsschädlichen Einflusses von Feinstaub angesehen werden [93]. Ether- und Acetal-Verbindungen zeigten neben der Eignung als Dieselmotorkraftstoffe eine Reduktion der motorischen Feinstaubemissionen [55,94–96]. Für die Nutzung von DME konnte in den 1990ern ein rußfreier motorischer Betrieb demonstriert werden [25,97,98]. Aufgrund der physikalischen Eigenschaften von DME müssten an bestehenden Dieselfahrzeugen jedoch umfangreiche Änderungen am Kraftstoff- und Injektionssystem durchgeführt werden [99–101]. Aufgrund der fehlenden C-C-Bindungen wurde für OME-Komponenten, analog zu DME, eine nahezu rußfreie Verbrennung vermutet. Durch die oligomere Struktur der Verbindungen liegen OME allerdings als flüssige Kraftstoffe vor. Als Folge dieser Überlegungen entwickelte sich ein gesteigertes Forschungsinteresse an OME-Verbindungen [102,103]. Mit der Verfügbarkeit effektiver Rußpartikelfilter [104] und deren standardmäßiger Einführung in die Leichtfahrzeugflotte durch PSA Peugeot Citroën [105] im Mai 2000 erlosch das Interesse an emissionsmindernden Dieselmotorkraftstoffen jedoch wieder. Dennoch erfolgten Patentierungen für OME-Herstellungstechniken durch die BP Amoco Corporation [106–108] und durch BASF [109–111] im Zeitraum von 2000 bis 2006. Eine erneute Zunahme von Publikations- und Patentierungsvorgängen besteht seit 2012. Diese Aktivitäten werden vorrangig von chinesischen Universitäten und Unternehmen getragen [112].

2.5.2. Verbrennungs- und Emissionseigenschaften

Untersuchungen zum emissionsarmen motorischen Einsatz von OME 1 wurden ab 1990 angefertigt. Naegli demonstrierte mit einem 20%igen OME 1-Diesel-Blend eine Reduktion der Abgasopaleszenz um 50 % [113]. Für einen Blend mit 15 % OME 1 zeigten Sirman et al. [114] eine Reduktion der Partikelemission um 52 %. Vertin et al. [102] beobachteten eine signifikante Reduktion der anfallenden Feinstaubemissionen durch Blends mit 10 bis 30 % OME 1. Hierbei führte ein Blendanteil von 30 % zu einer Reduktion der Partikelemission um 35 %. Eine überproportionale Emissionsreduzierung wurde auch durch Maricq et al. festgestellt [103]. Der Einsatz von 16.6 und 30 vol% OME 1 in einem Diesel-Blend reduzierte die Partikelemissionen hierbei um 36 bzw. 70 % innerhalb des Fahrzyklus der *Federal Test Procedure* (FTP) [103]. Ren et al. realisierten durch die Zugabe von OME 1 in Diesel eine Rauchreduktion von 60 bis 70 % [115]. Die Autoren zeigten hierbei einen Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt eines Kraftstoffs und der Reduktion von Schwarzrauch und CO auf [115]. Durch die experimentelle Verifizierung dieses Zusammenhangs [116] wurde der Einsatz von Oxygenaten mit hohem Sauerstoffanteil als geeignete Strategie zur Emissionsreduzierung identifiziert. Als logische Konsequenz erscheint der Einsatz von höheren OME-Oligomeren aufgrund ihres hohen Sauerstoffgehalts als vorteilhaft. Dieses Konzept konnte durch motorische Untersuchungen an OME-Diesel-Blends bestätigt werden [117–119]. Pellegrini et al. [117] demonstrierten die Möglichkeit, durch die Abgasrückführung (AGR) die Partikel- und NO_x-Emissionen beeinflussen zu können. Basierend auf dieser Erkenntnis entwickelten Härtl et al. [120] eine Strategie zur simultanen Reduktion von Partikel- und NO_x-Emissionen. Das Konzept sieht den Einsatz von OME-Kraftstoffen mit einer gleichzeitigen AGR-Optimierung vor.

Während bisherige Betrachtungen den Einsatz von Blends fokussierten, sind jüngst motorische Untersuchungen mit reinen OME-Kraftstoffen durchgeführt und veröffentlicht worden [121–123]. Hierbei konnte auch die Auflösung des bestehenden Ruß-NO_x-Zielkonflikts dargestellt werden, siehe Abbildung 11. Hierbei werden die spezifischen Ruß- und NO_x-Emissionen gegeneinander aufgetragen. Für einen Paraffindiesel (PDF) nimmt der Ausstoß von NO_x bei einer Absenkung der Rußemissionen zu. Die Ursache hierfür besteht in einem veränderten Verbrennungszustand, der sich durch die AGR ergibt. Demnach wird bei einer Erhöhung der AGR die inerte Gasmenge innerhalb des Verbrennungsraums erhöht. Dies senkt die Verbrennungstemperatur und bewirkt eine Reduzierung der thermischen NO_x-Bildung. Das Absenken der Temperatur ist jedoch nachteilig für die Oxidation von organischen Verbindungen und bewirkt eine Zunahme der Rußemission. Auch für den Einsatz von OME besteht dieser Zusammenhang von Ruß- und NO_x-Emissionen. Allerdings ist die Größenordnung der Rußemissionen von OME so gering, dass aus technischer Perspektive der Ruß-NO_x-Zielkonflikt aufgelöst wurde. Für reine OME-Kraftstoffe kann daher entsprechend Abbildung 11 eine NO_x-Vermeidung ohne signifikantes Ansteigen der Rußemissionen durchgeführt werden. Dies ermöglicht eine simultane Emissionsreduzierung von Ruß und NO_x durch OME-Kraftstoffe. [117,124]

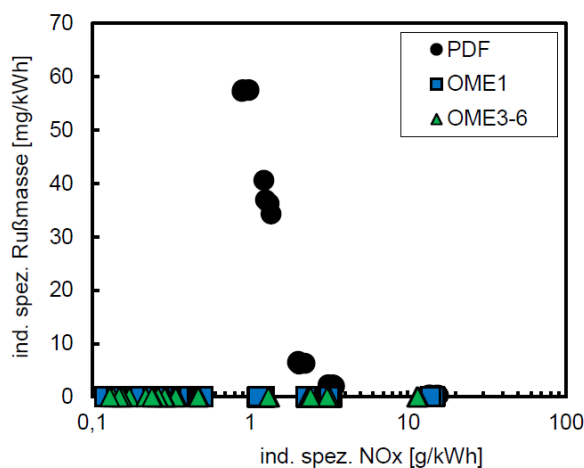


Abbildung 11: Darstellung des Ruß-NO_x-Zielkonflikts für Paraffindiesel (PDF), OME 1 mit 3 % Polyether-Additiv und OME 3-6; entnommen aus [121].

2.5.3. Kraftstoffeigenschaften und technische Potenziale

Tabelle 6 führt die Kraftstoffeigenschaften von OME-Verbindungen auf und vergleicht diese mit der Dieselspezifikation EN 590. Anhand der Daten kann nachvollzogen werden, dass OME-Oligomere eine höhere Dichte als konventionelle Dieselmotorkraftstoffe aufweisen. Innerhalb der OME-Oligomere nimmt die Dichte hierbei mit steigender Kettenlänge zu. Der Flammpunkt von OME 1, OME 2 und OME 3 zeigt keine Übereinstimmung mit den Vorgaben der EN 590. Für OME 4 und OME 5 trifft dies nicht zu, da ihre Flammpunkte deutlich über den geforderten 55 °C liegen. Mit Ausnahme von OME 1 besitzen alle OME-Oligomere ausreichend hohe Cetanzahlen für die EN 590. Für OME 4 und OME 5 liegen diese sogar deutlich über dem geforderten Kriterium von 51. Für OME bestehen Nachteile bezüglich ihrer Schmierfähigkeit und ausschließlich OME 5 zeigt eine ausreichende HFRR-Performance für die Erfüllung der Dieselnorm. Für motorische Untersuchungen der kurzkettigen OME-Oligomere wurden daher Zusätze zur Verbesserung der Schmierfähigkeit beigemischt [120]. Bezüglich der Viskosität zeigt keines der OME-Oligomere eine direkte Übereinstimmung mit den Anforderungen der Dieselnorm. Die geringe Viskosität der Oligomere ist aus technischer Sicht kein unmittelbarer Nachteil, würde allerdings eine Anpassung der Kraftstoffinjektion notwendig machen.

Tabelle 6: Kraftstoffdaten der OME-Oligomere im Vergleich mit der bestehenden Dieselnorm EN 590.

OME n	Dichte bei 15 °C (kg/m ³)	Flammpunkt (°C)	Cetanzahl (-)	HFRR ^{b)} bei 60 °C (µm)	Viskosität bei 40 °C (mm ² s ⁻¹)
OME 1	868 [75]	-32 [73]	28 [75]	612 ^{a)} [75]	0.36 ^{a)} [49]
OME 2	971 [75]	16 [75]	68 [75]	545 ^{a)} [75]	0.56 [75]
OME 3	1035 [75]	54 [49]	72 [75]	534 [49]	0.87 [75]
OME 4	1079 [75]	88 [49]	84 [75]	465 [49]	1.33 [75]
OME 5	1111 [75]	115 [49]	93 [75]	437 [49]	1.96 [75]
EN 590 ^[125]	820-845	> 55	> 51	< 460	2.0-4.5

a) Messung bei 25 °C, b) Schmierfähigkeit nach *High Frequency Reciprocating Rig* (HFRR)

Für die Verwendung von OME-Kraftstoffen ergibt sich aus der Perspektive der motorischen Nutzung eine Frage bezüglich der optimalen Oligomer-Zusammensetzung. Dies basiert auf den unterschiedlichen Kraftstoffeigenschaften der Oligomere und ist daher Gegenstand eines derzeitigen Normungsverfahrens [126]. Held et al. [127] führten die mittlere OME-Kettenlänge \bar{n} zum Vergleich von Produktmischungen unterschiedlicher OME-Herstellungstechniken ein. Die Größe \bar{n} beschreibt die mittlere Anzahl der OME-Einheiten innerhalb einer OME-Mischung. Die formale Bestimmung des \bar{n} -Werts erfolgt nach Gleichung (1).

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^m C_{OME\ n} \cdot n}{\sum_{n=1}^m C_{OME\ n}} \quad (1)$$

Die Verwendung von \bar{n} ermöglicht die Beschreibung einer Oligomer-Verteilung durch einen einzigen numerischen Deskriptor. Darüber hinaus wird die Auswahl vielversprechender OME-Mischungen durch bereits publizierte Untersuchungen von Kraftstoffeigenschaften ermöglicht. Eine Übersicht zu bereits publizierten \bar{n} -Werten und deren Kontext wird in Tabelle 7 vorgestellt. Es besteht ein Wertebereich von $3.53 \leq \bar{n} \leq 3.87$. Hierbei werden Betriebspunkte von Herstellungsverfahren [16,128,129], Mischungen mit geeigneten Kraftstoffeigenschaften [49,130], Testkraftstoffe motorischer Untersuchungen [123] und kommerziell verfügbare OME-Mischungen [131] berücksichtigt.

Tabelle 7: Übersicht über Werte der mittleren OME-Kettenlänge \bar{n} und deren Kontext.

Kontext	\bar{n}	Referenz
Herstellungsverfahren OME 1 und TRI	3.70	[128]
Herstellungsverfahren MeOH und p-Fo	3.62	[129]
Herstellungsverfahren DME und TRI	3.87	[16]
OME-Synthese und Kraftstoffdaten	3.53	[130]
Physikochemische Eigenschaften und Kraftstoffdaten	3.88	[49]
Motorische Untersuchungen	3.75	[123]
Untersuchung zur Kraftstoffbeständigkeit	3.68	[131]

2.6. Synthese von OME

2.6.1. Synthesestrategien

Die Struktur von OME 2 ist in Abbildung 9 skizziert. Dabei erfolgt eine Unterteilung der Molekularstruktur in OMe-Einheiten und Endgruppen. Demnach wird für eine OME-Synthese die Bereitstellung von OMe-Einheiten sowie Methyl- und Methoxyendgruppen benötigt. Erfolgt eine Synthese aus zwei Edukten, kann das Konzept als Kombination einer OMe- und einer Endgruppenquelle beschrieben werden. Baranowski et al. [132] skizzieren diese Synthesechemie für OME daher als Synthesematrix. Die Autoren berücksichtigen dabei die OMe-Quellen Fo, TRI, Methylenglykole und DME. Als Endgruppenquellen werden MeOH, OME 1 und DME betrachtet.

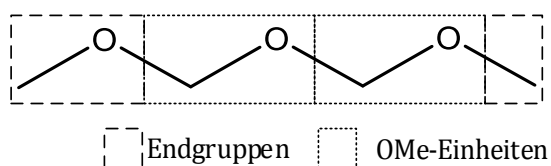


Abbildung 12: Strukturformel von OME mit Unterteilung in OMe-Einheiten und Endgruppen.

Eine Literaturübersicht über bekannte Synthesestrategien für OME wird in Tabelle 8 gezeigt. Die Bildung der OME ist dabei durch Acetalisierung von MeOH, Oligomerisierung von OME 1 oder die Insertion von OMe-Einheiten in DME möglich. Durch seine unterschiedlichen Erscheinungsformen wird eine pauschale Darstellung von „Fo“ in Tabelle 8 vorgenommen. Dies basiert auf dem simultanen Vorliegen von monomerem Fo und Methylenglykolen in wässrigen Systemen, siehe Abschnitt 2.2.1. In der Gegenwart von Alkoholen liegen zudem Halbacetale vor. Eine Ausnahme hierzu stellen die Arbeiten mit gasförmigem Fo^(g) und dem Einsatz von TRI dar. Die Reaktionen der OME-Synthese aus Tabelle 8 erfolgen bei 25 bis 190 °C und werden durch Zeolithe, Ionentauscher sowie ionische Flüssigkeiten katalysiert. Auch der Einsatz homogener Katalysatoren kann für eine OME-Synthese genutzt werden. Eine Besonderheit innerhalb von Tabelle 8 stellt die Arbeit von Grünert et al. [133] dar. Diese Arbeit konvertiert MeOH und Fo in einer Gasphasenreaktion und unterscheidet sich damit durch die gewählte Reaktionsphase. Auch die Untersuchung einer OME-Synthese durch Umsetzung von DME mit höheren OME-Oligomeren kann als interessantes Reaktionskonzept aufgefasst werden. Hierbei wurde die Aktivierung von DME zum Aufbau von OME-Strukturen durch Übertragung von OMe-Einheiten aus anderen OME-Verbindungen untersucht [65].

Tabelle 8: Übersicht über Publikationen zu OME-Synthesen mit Auführung der Synthesepfade, der eingesetzten Katalysatoren und der Bereiche der Reaktionsparameter Druck und Temperatur.

Reaktanden	Katalysator ^{a)}	ϑ (°C)	p (bar)	Referenz
MeOH + Fo	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	60-160	1-25	[134]
MeOH + Fo	HD-S (IER)	40-80	10	[135]
MeOH + Fo	Amberlyst 46 (IER)	60-105	>2	[136]
MeOH + Fo	Amberlyst 46 (IER)	30-90	>2	[137]
MeOH + Fo	Dowex50Wx2/x4/x8 (IER)	30-120	-	[138]
MeOH (g) + Fo(g)	H- und Na-Zeolithe (Z) / Silicalit	130	10	[133]
DME + TRI	H-BEA 25 (Z)	80-120	17-62	[14]
DME + OME n	H-BEA 25 (Z)	25	1	[65]
OME 1 + Fo(g)	Amberlite IR120 (IER) + LiCl, LiI, LiBr	100	-	[139]
OME 1 + Fo(g)	OMe ₃ ⁺ [X] ⁻ (H)	25-30	1	[140]
OME 1 + TRI	Amberlyst 36 (IER)	50-90	< 5.1	[141]
OME 1 + TRI	Amberlyst 36 & 46 (IER)	50-90	1.5-3.5	[142]
OME 1 + TRI	NKC-9, D001-CC, D72 (IER)	20-70	-	[143]
OME 1 + TRI	[Y] ⁺ HSO ₄ ⁻ (H/IL)	110-190	-	[144]
OME 1 + TRI	Purolite CT175 (IER)	50-120	1.5-30	[145]
OME 1 + TRI	H-ZSM-5 (Z)	120	-	[146]
OME 1 + TRI	SO ₄ ²⁻ / TiO ₂ , H ₂ SO ₄ (H), TiO ₂	30-120	-	[147]
OME 1 + Fo	NKC-9 (IER)	60-80	-	[148]
OME 1 + TRI	H-Zeolithe (Z), Amberlyst 36 (IER)	25-60	-	[15]

a) ...Katalysatorklassifikation:

(Z) Zeolith, (IER) Ionentauscher, (H) homogene Katalysatoren, (IL) ionische Flüssigkeiten

Das vorgestellte Konzept einer Kombination von Endgruppen- und Monomerquellen kann jedoch nicht alle Synthesemöglichkeiten für OME beschreiben. Dies beruht auf Reaktionsansätzen, welche eine *in-situ*-Bildung von Fo vorsehen. Diese verfügen nicht über eine Monomerquelle, die vor der Synthese als Edukt vorliegt. Eine Übersicht über bestehende Arbeiten liefert Tabelle 9. Die Reaktionsführungen dieser Konzepte erfolgen bei 20 bis 320 °C. Als Katalysatoren werden oxydische Systeme, Zeolithe und Heteropolysäuren verwendet. Im Gegensatz zu den Reaktionskonzepten aus Tabelle 8 können diese Synthesestrategien jedoch keine höheren OME-Oligomere synthetisieren. Die Herstellung von Kraftstoffen aus OME 3-5 ist daher mit diesen Techniken nicht möglich.

Tabelle 9: Übersicht über die Publikationen zu OME-Synthesen mit einer *in-situ*-Bildung von Fo mit Auführung der Synthesepfade, der eingesetzten Katalysatoren und der Bereiche der Reaktionsparameter Druck und Temperatur.

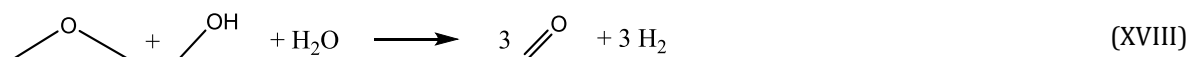
Reaktanden	Katalysator ^{a)}	ϑ (°C)	p (bar)	Produkt	Referenz
MeOH + O ₂	(MoO ₃ -Fe ₂ (MoO ₄) ₃)	240-280	1	OME 1	[149]
MeOH + O ₂	(MoO ₃ -Fe ₂ (MoO ₄) ₃)	230-290	1	OME 1	[150]
MeOH / DME + O ₂	H _{3+n} V _n Mo _{12-n} PO ₄₀ / SiO ₂	180-260	1	OME 1	[151]
MeOH + O ₂	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ / SiO ₂ "SBA 15"	180	1	OME 1	[152]
MeOH + O ₂	V ₂ O ₅ -TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	120-200	1	OME 1	[153]
MeOH + O ₂	V ₂ O ₅ /TiO ₂	120-160	1	OME 1	[154]
MeOH + CO ₂ + H ₂	Ruthenium-Komplexe + Al(OTf) ₃ (H)	80-120	80	OME 1	[155]
MeOH + CO ₂ + H ₂	Cobalt-Komplexe + Al(OTf) ₃ (H)	60-120	40-120	OME 1	[156]
MeOH + CO ₂ + H ₂	Ruthenium-Komplexe + Al(OTf) ₃ (H)	20-120	5-130	OME 1	[157]
MeOH + CO ₂ + H ₂	Ru-, Ni-, Cu- BEA 38 (Z) / HZSM 5 (Z)	50-125	40-75	OME 1	[158]
DME + O ₂	MnCl ₂ /H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	320	1	OME 1	[159]
DME + O ₂	V ₂ O ₅ /H-BEA (Z)	220	1	OME 1-2	[160]
DME + O ₂	Re/H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /CNTs	220-280	1	OME 1-2	[161]

a) ...Katalysatorklassifikation: (Z) Zeolith, (H) homogene Katalysatoren

2.6.2. OME-Synthese aus DME

Die Herausforderung einer OME-Synthese aus DME besteht in der Insertion von OMe-Einheiten in die Etherstruktur des DME. Die hierfür notwendigen OMe-Einheiten können aus Monomerquellen kommen [14,162] oder durch partielle Oxidation dargestellt werden [159–161,163].

Wenn die Darstellung der OMe-Einheiten aus DME erfolgt, ergeben sich prozesstechnische Vorteile, da nur eine Feed-Komponente benötigt wird. Die intermediäre Darstellung von Fo kann dabei als Oxidation (XVI) oder Oxydehydrierung (XVII) realisiert werden. Zusätzlich kann eine Dehydrierung durch die sekundäre Reaktion (XVIII) auftreten. [107]



Arbeiten zur Synthese von OME durch Partialoxidation von DME erfolgten durch chinesische Arbeitsgruppen. Eine Übersicht über die Betriebspunkte der oxidativen Syntheseführungen ist in Tabelle 10 aufgeführt. Die dargestellten Parameter gelten für den jeweils maximalen DME-Umsatz U_{DME} der Untersuchung. Die Definition erfolgt mittels des Sauerstoffverhältnisses λ und der angewandten *Gas Hourly Space Velocity (GHSV)*.

Tabelle 10: Reaktionsdaten zur oxidativen Synthese von OME aus DME mit jeweils maximalem Umsatz U_{DME} der Untersuchung für $p = 1$ bar mit $\lambda = n_{\text{O}_2}/n_{\text{DME}}$.

Katalysator	T (°C)	λ	GHSV (h ⁻¹)	U_{DME} (%)	$S_{\text{OME 1}}$ (%)	$S_{\text{OME 2}}$ (%)	Referenz
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	320	1	360	21.5	5.5	0	[159]
Re/H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /CNT	240	1	1800	15.0	27.5	1.7	[161]
V ₂ O ₅ (25%)/H-β	200	1	800	21.4	22.3	1.3	[160]
Ti(SO ₄) ₂ /Aktivkohle	240	1.1	3600	9.2	70.4	12.5	[163]

Zhang et al. [159] zeigten die Darstellung von OME 1 durch Oxidation von DME an Heteropolysäuren. Eine Modifikation des Katalysators mit MnCl₂ bewirkte eine Verbesserung der Selektivität für OME 1. Gleichzeitig erfolgte eine Abnahme von U_{DME} . Eine Verbesserung der Selektivität für OME 1 konnten Zhang et al. [161] durch Modifikation von Heteropolysäuren mit Rhenium erzielen. Als Trägermaterial hierfür wurden Kohlenstoff-Nanostrukturen *Carbon Nano Tubes* (CNT) eingesetzt. Eine weitere Erhöhung der DME-Konversion wurde durch Wang et al. [160] für die Verwendung von Vanadiumpentoxid auf aciden Beta-Zeolithen (V₂O₅/H-Beta) berichtet. Eine deutliche Steigerung der Selektivitäten sowie eine signifikante Darstellung höherer OME-Oligomere erfolgte durch die Arbeiten von Gao et al. [163]. Die Autoren nutzten sulfoniertes TiO₂ mit Trägermaterialien aus Aktivkohle und Graphen als Katalysator. Zusammenfassend kann die Herstellung von OME mittels oxidativer Umsetzung von DME als prozesstechnisch interessanter Ansatz angesehen werden, dessen Produktspektrum sich allerdings auf OME 1 und OME 2 beschränkt. Eine Darstellung von OME 3, OME 4 und OME 5 durch diese Techniken konnte bisher noch nicht gezeigt werden. Darüber hinaus muss die Bildung von Wasser durch die ablaufenden Partialoxidationen vermerkt werden. Für die Produktströme dieser Verfahren muss daher eine Trennung von OME, Wasser und möglichen Nebenprodukten wie Halbacetalen und Methylenglykolen vorgesehen werden.

Als Alternative zu den vorgestellten Partialoxidationen können Synthesestrategien unter Verwendung einer OME-Quelle eingesetzt werden. Eine erste Beschreibung dieser Syntheseführung erfolgte in Patenten von BP Amoco [106–108]. Die patentierten Konzepte basierten hierbei auf der simultanen Umsetzung von Fo, MeOH und DME. Eine ausschließliche OME-Darstellung aus DME und einer OME-Quelle erfolgte daher erst durch Ströfer et al. [162,164]. Dabei wurde DME mit TRI umgesetzt. In Vorbetrachtungen dieser Arbeit [14] wurde diese Synthese durch Batch-Versuche systematisch untersucht. Dabei wurde eine kinetische Abhängigkeit der Oligomerverteilung beobachtet. Abbildung 13 zeigt das Resultat einer Variation der Reaktionszeit für die Synthese von OME aus DME und TRI. Für 16 h kann ein geringfügiges Maximum für OME 3 in der Massenverteilung der Oligomere identifiziert werden. Mit zunehmender Reaktionszeit erfolgt eine Veränderung der OME-Verteilung. Für 24 h liegt eine Verschiebung des maximalen OME-Anteils zu dem Oligomer OME 2 vor. Nach 48 h liegt OME 1 als Hauptkomponente der Produktverteilung vor. Der quantitative Nachweis von OME 5 ist dabei nicht mehr möglich. Für eine Reaktionszeit von 72 h erfolgt eine deutliche Verschiebung der vorliegenden OME zu den kurzkettingen Oligomeren OME 1 und OME 2. Die höheren OME-Komponenten, OME 4 und OME 5, können für diese Reaktionszeit nicht mehr nachgewiesen werden. Die Verteilung der OME-Oligomere kann durch die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur beeinflusst werden. Hierdurch wird das Vorliegen einer kinetischen Kontrolle vermutet [14]. Diese Beobachtung ist bemerkenswert, da andere OME-Synthesen aufgrund schneller Transacetalisierungsreaktionen über eine Schulz-Flory-Verteilung ihrer Oligomere verfügen [165,166]. Dabei nimmt der molare Anteil eines Oligomers mit zunehmender Kettenlänge ab, wodurch OME 3-5 nur noch in geringen Anteilen in den Synthesemischungen vorliegen. Die hohen Anteile von OME 3-5 zu Beginn der OME-Synthese aus DME und TRI wären damit vorteilhaft für eine Kraftstoffherstellung. Im Rahmen der Voruntersuchung [14] wurde ein maximaler DME-Umsatz von 13,9 % bei 373 K beobachtet. Eine weitere Erhöhung der Temperatur bewirkte eine Verminderung des DME-Umsatzes und der OME-Ausbeute. Die höchste Ausbeute für OME 3-5 wurde mit $0,082 \text{ g}_{\text{OME 3-5}}/\text{g}_{\text{DME+TRI}}$ bestimmt.

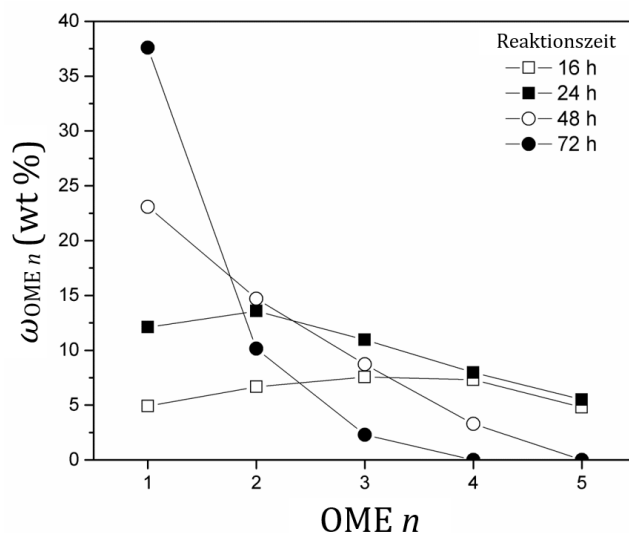
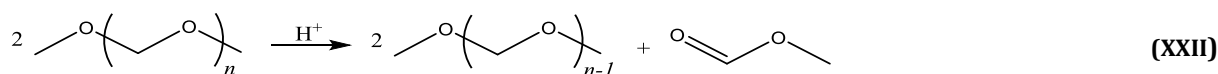
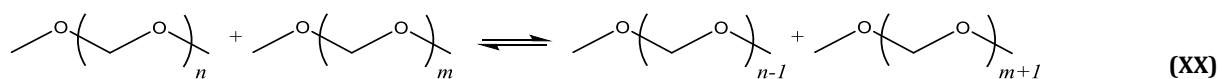
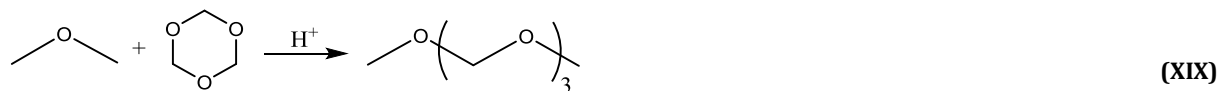


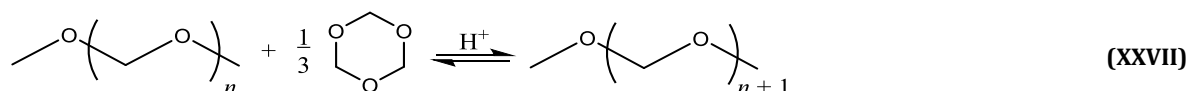
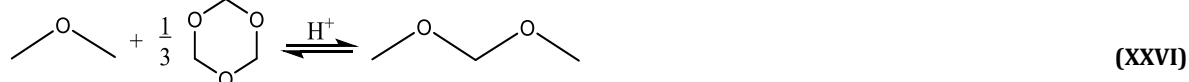
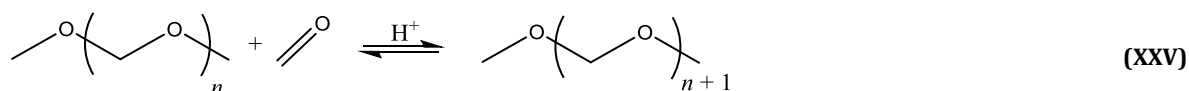
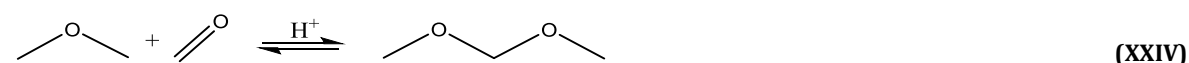
Abbildung 13: Massenanteile von OME n in der Produktmischung einer OME-Synthese aus TRI und DME bei 80 °C, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0,25, 0,4 \text{ wt\% H-BEA 25}$ [14].

Die experimentellen Beobachtungen zur OME-Synthese aus DME und TRI wurden anschließend für den Vorschlag eines Reaktionsnetzwerks genutzt [14]. Entsprechend den hohen initialen Anteilen von OME 3-5 nach Abbildung 13 wird eine Insertion von TRI in DME nach Reaktion (XIX) vermutet. Hierdurch erfolgt in einem ersten Schritt die Bildung von OME 3. Anschließend erfolgt ein Austausch von OME-Einheiten nach Reaktion (XX). Hierbei wird zunächst intermediäres Fo freigesetzt und anschließend in ein OME-Molekül insertiert. Der intermediäre Fo kann alternativ zu MeFo nach Reaktion (XXI) umgesetzt werden. Durch die MeFo-Bildung kann das Verhalten des Systems pauschal nach Reaktion (XXII) beschrieben werden. Das vorgeschlagene Reaktionsnetzwerk wurde durch die Beobachtung einer

zunehmenden MeFo-Ausbeute bei erhöhter Temperatur bestätigt. Dabei erfolgte eine simultane Abnahme von U_{DME} und der OME-Ausbeuten. Die Bildung von MeFo ist daher eine Konkurrenzreaktion der OME-Bildung [14]. Das Vorliegen einer kinetischen Produktsteuerung kann als Besonderheit des Reaktionssystems angesehen werden. Die technische Nutzung dieser Eigenschaft wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutiert.



Ein alternatives Reaktionsnetzwerk für die OME-Synthese aus DME und TRI wurde durch Breitzkreuz et al. [16] vorgeschlagen. Die Reaktionsabfolge wurde auf Basis einer thermodynamischen Analyse entwickelt. Dabei wird eine Umsetzung von TRI in Fo nach Reaktion (XXIII) betrachtet. Anschließend erfolgt eine Insertion von Fo in DME entsprechend Reaktion (XXIV). Hierdurch wird OME 1 als initiale OME-Spezies gebildet. Anschließend ist eine Bildung höherer OME-Oligomere durch die Insertion von Fo nach Reaktion (XXV) möglich. Eine alternative Beschreibung kann durch Insertionsreaktionen von TRI erfolgen. Hierbei wird die Bildung der initialen OME-Struktur (XXVI) und der nachfolgenden Oligomerisierung (XXVII) berücksichtigt [16].



Das Reaktionsnetzwerk von Breitzkreuz et al. [16] wurde als System von Gleichgewichtsreaktionen formuliert und durch entsprechende Gleichgewichtskonstanten beschrieben. Da die Autoren keine Bildung von MeFo vorsehen, kann das Modell die experimentell beobachteten Reaktionsverläufe nicht beschreiben. Es kann jedoch als thermodynamischer Idealfall einer OME-Synthese aus DME und TRI angesehen werden. Dadurch eignet sich die Gleichgewichtsbeschreibung sehr gut als Benchmark für das Reaktionssystem.

2.7. Reaktionstechnische Grundlagen

2.7.1. Kinetische Beschreibung chemischer Reaktionen

Eine Reaktionskinetik beschreibt den zeitabhängigen Verlauf einer chemischen Reaktion. Werden komplexe Reaktionssysteme betrachtet, ist eine Beschreibung durch Elementarreaktionen nicht immer möglich. Die Darstellung erfolgt dann durch eine Formalkinetik der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit $r_{i,j,\text{eff}}$ für die Komponente i in der Reaktion j . Die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion kann in Anlehnung an Arrhenius nach Gleichung (2) für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{i,j,\text{eff}}$ beschrieben werden. Die Parameter a_j und b_j werden dabei durch grafische Verfahren bestimmt.

$$k_{i,j,\text{eff}}(T) = a_j \cdot e^{-\frac{b_j}{T}} \quad (2)$$

Bei dem Einsatz heterogener Katalysatoren oder eines mehrphasigen Reaktionssystems wird die chemische Umsetzung durch Stofftransportphänomene beeinflusst. Zur Beschreibung dieser Effekte können katalytische Wirkungsgrade oder Effektivitätsfaktoren herangezogen werden. Die Beschreibung ist dabei applikationsabhängig und zentraler Betrachtungsgegenstand der Reaktivtrenntechnik oder der heterogenen Katalyse. Eine Übersicht über etablierte Ansätze und Strategien kann der Grundlagenliteratur entnommen werden [167–169].

2.7.2. Verweilzeitverhalten chemischer Reaktoren

Chemische Reaktoren sind durchströmte Systeme mit komplexen Geometrien. Die vorliegenden Stofftransportvorgänge durch Konvektion oder Diffusion interagieren hierbei mit den ablaufenden chemischen Reaktionen. Die Berücksichtigung der vorliegenden Fluidodynamik ist daher ein wichtiger Aspekt für die Auslegung und den Betrieb von Reaktoren. Dies trifft besonders für Festbettreaktoren zu, in welchen das Reaktionsmedium eine Schüttung aus Katalysatorpartikeln durchströmt. Die praktische Erhebung einer strömungstechnischen Charakterisierung erfolgt durch Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten. Die mathematische Beschreibung dieser Charakteristik erfolgt durch die Verweilzeitdichteverteilung E_τ und die Verweilzeitverteilung F_τ . [167]

Die mathematische Beschreibung von E_τ kann individuell für die untersuchten fluiddynamischen Systeme formuliert werden. Die Wahl von statistischen Verteilungen erscheint dabei jedoch naheliegend. Der Einsatz der logarithmischen Normalverteilung ist dabei geeignet, um anspruchsvolle fluiddynamische Applikationen zu beschreiben. Literaturbeispiele hierfür sind Zwillingschneckenextruder [170], Zyklone [171] oder das Cracken mit fluidisierten Katalysatoren [172]. Eine ausführliche Erklärung für die Anwendbarkeit von logarithmischen Verteilungsfunktionen kann Slinn [173] entnommen werden.

Zur skalenunabhängigen Darstellung wird die normierte Verweilzeit θ nach Gleichung (3) verwendet. Dabei erfolgt die Definition von θ durch die tatsächliche Verweilzeit τ und die mittlere hydrodynamische Verweilzeit τ_m . Bei der Nutzung von θ erfolgt die Notation der Verteilungsfunktion als E_θ oder F_θ .

$$\theta = \frac{\tau}{\tau_m} \quad (3)$$

Das Verweilzeitverhalten eines chemischen Reaktors hat einen Einfluss auf die in ihm ablaufenden chemischen Reaktionen. Dies ergibt sich aus der Interaktion der Verweilzeitverteilung mit der Reaktionskinetik. Erfolgt eine Probenahme am Ausgang eines stationären Reaktors für die Reaktion j mit der Verweilzeitdichteverteilung E_τ , so kann die Konzentration $\langle C_{i,j} \rangle$ der Komponente i in dieser Probe nach Gleichung (4) beschrieben werden. Der Ausdruck verbindet damit die chemische Reaktion j mit dem

Verweilzeitverhalten des Reaktors [168]. Die simultane Verwendung von Reaktions- und Verweilzeit ist dabei nur zutreffend, wenn die Verweilzeit τ keine Totzeit τ_0 enthält oder entsprechend korrigiert wurde.

$$\langle C_{i,j} \rangle = \int_0^{\infty} C_{i,j}(\tau) \cdot E_{\tau}(\tau) d\tau \quad (4)$$

Die Konzentration $C_{i,j}(\tau)$ in Gleichung (4) ergibt sich dabei durch eine Integration des individuellen Reaktionsgeschwindigkeitsansatzes. Dies entspricht der Stammfunktion von $r_{i,j}$ in den Grenzen von 0 bis τ . Dabei ist die initiale Konzentration $C_{i,0}$ von i als Integrationskonstante zu berücksichtigen.

3. Methoden

3.1. Materialien und Materialvorbereitungen

3.1.1. Chemikalien

Alle eingesetzten Chemikalien wurden kommerziell bezogen. In Tabelle 11 sind die Reinheit und die Herstellerspezifikationen der Chemikalien aufgeführt. Wasserfreie Syntheschemikalien wurden in verschlossenen Gefäßen mit Paraffin-Dichtungsbändern aufbewahrt. Die Lagerung von analytischen Standards erfolgte gekühlt ($< 5\text{ °C}$).

Tabelle 11: Eingesetzte Chemikalien mit Angabe der Spezifikation und des Lieferanten.

Chemikalie	Reinheit / Spezifikation	Lieferant
1,3,5-Trioxan	$\geq 99\%$	Sigma Aldrich
Aceton	$\geq 99.7\%$	Roth
Apure Combi Solvent Keto	-	Merck
Apura Combi Titrant Keto	-	Merck
Dimethylether	$\geq 99.9\%$	Basi
Dodekan	$\geq 99.0\%$	Merck
Ethylal	$\geq 95\%$	Merck
HCl-Lösung	1 mol/L	Honeywell
Kieselgel (CoCl ₂ , Blaugel)	-	VWR
Methanol	$\geq 99.8\%$	Sigma Aldrich
Methylformiat	$\geq 97\%$	Fluka
Natriumsulfit	Reag. Ph. Eur.	Merck
Oktan	$\geq 99\%$	Merck
Oktan	Analytische Standardsubstanz	Sigma Aldrich
OME 1	$\geq 99.7\%$, Solvalid100	Ineos Paraform
Paraformaldehyd	$\geq 95\%$	Merck
Snoop	-	Swagelok
Tetrahydrofuran	$\geq 99.8\%$, unstabilisiert	Alfa Aesar
Tetrahydrofuran	100 %, AnalR Normapur	VWR
Toluol	$\geq 99.9\%$	Merck
Toluol D8	$\geq 99.5\%$	Armar Chemicals

Die Herstellung hochreiner Chemikalienmuster oder Kalibrierproben für analytische Geräte erfolgte durch satzweise Rektifikation. Durch eine chemische Trocknungstechnik konnten wasserfreie Syntheschemikalien dargestellt werden. Hierfür wurde das Trocknungsmittel CaH₂ verwendet. Dieses wurde spatelweise in die feuchten Chemikalien gegeben und reagierte dabei mit Wasser zu H₂ und Ca(OH)₂. Eine vollständige Trocknung konnte über das Ende der H₂-Gasentwicklung identifiziert werden. Die Entfernung von Ca(OH)₂ und CaH₂ erfolgte anschließend durch Filtration (0.45 µm).

3.1.2. Katalysatoren

In dieser Arbeit wurden Zeolithkatalysatoren und saure Ionentauscherharze als heterogene Katalysatoren eingesetzt. Tabelle 12 stellt die eingesetzten Katalysatoren vor. Dabei werden die Katalysatoren, ihre physikalische Form, die Produktbezeichnung und Hersteller aufgeführt.

Tabelle 12: Eingesetzte Katalysatoren mit Angabe der physikalischen Form, der Produktbezeichnung und des Herstellers.

Katalysator	Form	Produktbezeichnung	Hersteller / Lieferant
Amberlyst 36	Sphärische Partikel	Amberlyst 36	Sigma Aldrich
Dowex 50WX2	Sphärische Partikel	Dowex 50WX2	Sigma Aldrich
H-BEA 25	Pulver	CP 814C	Zeolyst International
H-BEA 25-E	1/16" Extrudat	CP 814ECY (1.6)	Zeolyst International
H-BEA 38	Pulver	CP 814C	Zeolyst International
H-BEA 300	Pulver	CP 811C-300	Zeolyst International
H-MFI 30	Pulver	CBV 32024 E	Zeolyst International
H-Y 30	Pulver	CBV 3024E	Zeolyst International

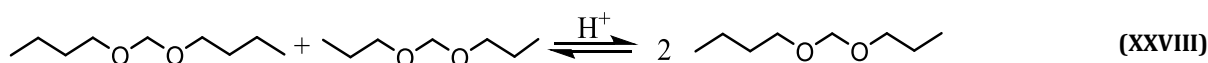
Die heterogenen Katalysatoren wurden als feingemahlene Pulver oder als definierte Partikelgrößenfraktion eingesetzt. Zur Fraktionierung erfolgte die vorsichtige Zerkleinerung von Extrudaten durch Mörsern. Anschließend wurde das gemörserte Katalysatorpulver einem Siebvorgang in einer Retsch AS 200 Siebmaschine zugeführt. Die verwendeten Siebe verfügten über eine Maschenweite von 0.8 bis 1.25 mm und generierten dadurch eine definierte Partikelgrößenfraktion. Um die Einbringung kleiner anhaftender Katalysatorpartikel (< 0.8 mm) in die untersuchten Reaktionssysteme zu verhindern, erfolgte nach der Siebung ein Waschvorgang. Hierfür wurde die gesiebte Katalysatorfraktion in einem Trichter aus Drahtgewebe vorgelegt und anschließend mit flüssigem Stickstoff gewaschen. Durch die Verdampfung des Stickstoffs erfolgte dieser Waschvorgang rückstandsfrei, da kondensierende Luftfeuchtigkeit in einer nachfolgenden Trocknung entfernt wurde.

Die Katalysatoren wurden ausschließlich in getrockneter Form für Syntheseversuche eingesetzt. Die Trocknung erfolgte in einem Vakuumtrockenschrank (Memmert, VO 200) bei 383 K und 10 mbar für 16 h. Nach der Trocknung wurden die Materialien in einem Exsikkator mit Trockenmittel und Feuchtigkeitsindikator gelagert. Für Zeolithkatalysatoren, die durch den Hersteller in einer NH₄-Form geliefert wurden, erfolgte eine Aktivierung. Dies wurde durch Kalzination bei 773 K für 5 h in einem Muffelofen (Nabertherm, LE6/11/B150) realisiert.

3.2. Transacetalisierung von DBM und DPM

3.2.1. Satzweise Versuche zur Transacetalisierung von DBM und DPM

Die Transacetalisierung von DBM und DPM nach Reaktionsgleichung (XXVIII) wurde im Rahmen dieser Arbeit als Modellreaktion betrachtet. Die Gleichgewichtsreaktion erfolgte dabei säurekatalysiert. Das Produkt der Umsetzung war Butoxy-Propoxy-Methan (BPM). Die Versuche wurden in Rundkolben aus Glas durchgeführt. Der schematische Versuchsaufbau für diese Untersuchungen wird in Abbildung 14 gezeigt.



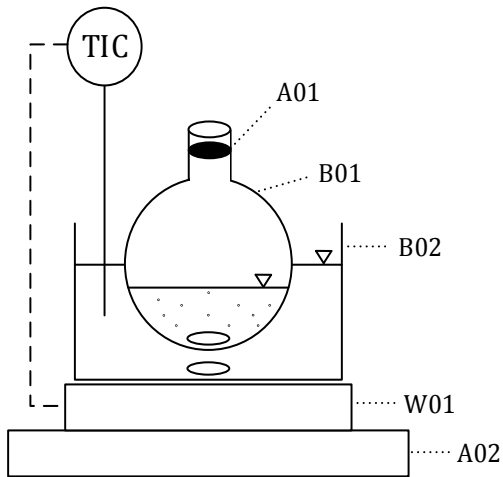


Abbildung 14: Versuchsaufbau zur Durchführung von satzweisen Versuchen zur Transacetalisierung von DBM und DPM.

Bei einem Versuch zur Transacetalisierung wurden DBM und DPM im Rundkolben B01 vorgelegt. Der Rundkolben befand sich in dem Ölbad B02, das auf der Magnetrührplatte A02 mit Heizfunktion W01 (Heidolph, MR Hei-End) stand. Dabei befanden sich Magnetrührstäbe in der Reaktionsmischung und in dem Ölbad. Durch ein Pt1000-Thermometer (TIC, in Abbildung 14) wurde die Temperatur des Ölbad bestimmt und zur Regelung der Heizleistung verwendet. Während eines Experiments erfolgte zunächst die Einstellung der gewünschten Reaktionstemperatur. Anschließend wurde der pulverförmige Katalysator zugegeben und dadurch die chemische Reaktion gestartet ($t = 0$ s). Das Septum A02 dichtete den Rundkolben danach gasdicht ab. Durch Spritzen und Kanülen konnten Proben durch das Septum entnommen werden. Im Rahmen der Versuchsdurchführung erfolgten zeitabhängige Probeentnahmen von jeweils 1.5 mL der Reaktionsmischung. Da bei der Entnahme auch Anteile des feinen Katalysatorpulvers entnommen wurden, blieb die Katalysatorbeladung des Reaktionsgemischs annähernd konstant. Die Abtrennung des Katalysators vom Rest des Probenmaterials wurde mit einem Spritzenfilter ($0.45 \mu\text{m}$) realisiert. Die Untersuchung der entnommenen Proben erfolgte durch Gaschromatografie, siehe Abschnitt 3.8. Für Experimente zur wasserinduzierten Inhibierung erfolgte die Zugabe von definierten Wassermengen während der Temperierung der Reaktionsmischung.

Die Dichte der Reaktionsmischung ρ_R bei der Reaktionstemperatur ϑ kann durch Gleichung (5) bestimmt werden. Die Ermittlung der notwendigen Korrelationsparameter A_ρ und B_ρ erfolgte aus temperaturabhängigen Dichtemessungen und ermöglichte Temperaturkorrekturen für die ermittelten Konzentrationen der Offline-Analytik.

$$\rho_R = A_\rho + B_\rho \cdot \vartheta \quad (5)$$

Die Gaschromatografie nach Abschnitt 3.8.2 lieferte eine konzentrationsbasierte Beschreibung der Versuche. Es wurde zunächst der Umsatz von DBM $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ nach Gleichung (6) ermittelt. Hierbei waren A_i^{GC} die Signalfäche und RF_i der Kalibrierfaktor der Komponente i . Die Berechnung der Konzentration C_i erfolgte dann durch $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ und die initialen Konzentrationen ($C_{\text{DBM},0}$, $C_{\text{DPM},0}$), siehe Gleichung (7). Anschließend konnte C_{BPM} nach Gleichung (8) ermittelt werden.

$$U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})} = \frac{A_{\text{BPM}}^{\text{GC}} \cdot \text{RF}_{\text{BPM}}}{A_{\text{DBM}}^{\text{GC}} \cdot \text{RF}_{\text{DBM}} + A_{\text{DPM}}^{\text{GC}} \cdot \text{RF}_{\text{DPM}} + A_{\text{BPM}}^{\text{GC}} \cdot \text{RF}_{\text{BPM}}} \quad (6)$$

$$C_i = \frac{(C_{\text{DBM},0} + C_{\text{DPM},0}) \cdot (1 - U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})})}{2} \quad (7)$$

$$C_{\text{BPM}} = (C_{\text{DBM},0} + C_{\text{DPM},0}) \cdot U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})} \quad (8)$$

Die satzweisen Versuche zur Transacetalisierung von DBM und DPM wurden zur Entwicklung einer kinetischen Beschreibung verwendet. Für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit von DBM $r_{\text{DBM},(\text{XXVIII}),\text{eff}}$ wird der Geschwindigkeitsansatz einer Gleichgewichtsreaktion zweiter Ordnung verwendet, siehe Gleichung (9). Die kinetischen Parameter des Ausdrucks sind die effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion $k_{\text{FW},(\text{XXVIII}),\text{eff}}$ und der Rückreaktion $k_{\text{BW},(\text{XXVIII}),\text{eff}}$. Weiterhin wird die Katalysatorbeladung β_{Kat} berücksichtigt, welche das Verhältnis der eingesetzten Katalysatormenge m_{Kat} zum vorhandenen Reaktionsvolumen V_{R} beschreibt.

$$r_{\text{DBM},(\text{XXVIII}),\text{eff}} = k_{\text{FW},(\text{XXVIII}),\text{eff}} \cdot \beta_{\text{Kat}} \cdot C_{\text{DBM}} \cdot C_{\text{DPM}} - k_{\text{BW},(\text{XXVIII}),\text{eff}} \cdot \beta_{\text{Kat}} \cdot C_{\text{BPM}}^2 \quad (9)$$

Die Bestimmung von $k_{\text{FW},(\text{XXVIII}),\text{eff}}$ und $k_{\text{BW},(\text{XXVIII}),\text{eff}}$ erfolgte durch Anpassung von Gleichung (9) an experimentelle Konzentrationsprofile. Hierfür wurde die Software Presto Kinetics (CiT, Rastede, Deutschland) genutzt. Durch die Parameter a_j und b_j konnte ein Arrhenius-Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{j,\text{eff}}$ der Reaktion j nach Gleichung (2) beschrieben werden. Die Ermittlung der Parameterwerte erfolgte in einer Arrhenius-Auftragung.

Die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{eq},(\text{XXVIII})}$ wurde durch die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{FW},(\text{XXVIII}),\text{eff}}$ und $k_{\text{BW},(\text{XXVIII}),\text{eff}}$ ermittelt und nach Gleichung (10) in einer Van't-Hoff-Auftragung durch die Parameter $A_{(\text{XXVIII})}$ und $B_{(\text{XXVIII})}$ angenähert. Hierdurch wurde die Abschätzung der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta H_{(\text{XXVIII})}$ durch den Parameter $B_{(\text{XXVIII})}$ ermöglicht, siehe Gleichung (11).

$$\ln(K_{\text{eq},(\text{XXVIII})}) = A_{(\text{XXVIII})} + \frac{B_{(\text{XXVIII})}}{T} \quad (10)$$

$$\Delta H_{(\text{XXVIII})} = B_{(\text{XXVIII})} \cdot R \quad (11)$$

Zur Interpretation der Versuchsdaten wurde eine Untersuchung bezüglich dem Vorliegen von Stofftransportlimitierungen durchgeführt. Dazu erfolgte die Abschätzung des internen Katalysatorwirkungsgrads η_{Int} . Dabei wurde Gleichung (12) als Näherung für η_{Int} durch das Thiele-Modul ϕ verwendet [169]. Für $\eta_{\text{Int}} = 1$ besteht die Vorstellung, dass für die gesamte Katalysatoroberfläche die Reaktionsbedingungen der äußeren Partikeloberfläche vorliegen. Das Reaktionssystem wäre daher nicht durch Effekte der internen Porendiffusion limitiert gewesen.

$$\eta_{\text{Int}} = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (12)$$

Für externe Diffusionslimitierungen erfolgte eine Betrachtung nach Mears [174]. Dabei wurde die initiale Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{DBM},(\text{XXVIII}),\text{Ini}}$ betrachtet. Dies stellte eine Grenzfallbetrachtung dar und begünstigte die Feststellung von Stofftransportlimitierungen. Für ein Mears-Kriterium Ω mit $\Omega < 0.15$, wird dabei von dem Vorliegen einer externen Diffusionslimitierung angesehen. Zur Anwendung der Analyse nach Mears mussten Stofftransportparameter innerhalb des Versuchsaufbaus nach Abbildung 14 abgeschätzt werden. Da der Rührvorgang innerhalb eines Rundkolbens jedoch keine standardisierte Rührergeometrie war, erfolgte eine Fallunterscheidung zur Abschätzung von Newton-Zahlen Ne . Dies basierte auf dem Wertebereich bekannter Rührercharakteristiken [175].

3.2.2. Adsorption von Wasser und Inhibierung

Für die OME-Synthese aus OME 1 und TRI an BEA-Katalysatoren wurden Inhibierungseffekte durch Wasser beobachtet [15,176]. Diese Phänomene sollten im Rahmen dieser Arbeit untersucht und als reaktionstechnischer Freiheitsgrad eingesetzt werden. Hierzu erfolgten Experimente zur Adsorption von Wasser an H-BEA 25-E. Dafür wurde eine getrocknete äquimolare Mischung aus DBM und DPM vorgelegt und mit einer definierten Wassermenge versetzt. Anschließend wurde feingemahlener Katalysator H-BEA 25-E zugegeben. Die Reaktion verlief isotherm, gasdicht verschlossen und wurde nach drei Tagen abgebrochen. Die Wahl der Versuchszeit sollte dabei ausschließlich eine Gleichgewichtseinstellung der Wasseradsorption ermöglichen. Der Katalysator wurde durch Filtration abgetrennt und die Reaktionsmischung einer Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration zugeführt. Die Auswertung des Versuchs basierte auf der Anfertigung einer Wasser-Massenbilanz und deren Kombination mit der Stickstoff-Physisorption des betrachteten Katalysators nach Gleichung (13). Hierbei ergab sich die Oberflächenbedeckung $S_{\text{H}_2\text{O}}$ aus der pauschalen Wasserkonzentration $C_{\text{H}_2\text{O,pau}}$ und der gemessenen Konzentration $C_{\text{H}_2\text{O}}$. Die pauschale Konzentration war dabei eine rein kalkulatorische Größe und berücksichtigte die Verteilung des Wassers zwischen Katalysator und Reaktionsmischung nicht. Sie konnte damit zur allgemeinen Versuchsbeschreibung genutzt werden, war jedoch für Modellierungszwecke ungeeignet.

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(C_{\text{H}_2\text{O,pau}} - C_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{M}}}{\beta_{\text{Kat}} \cdot a_{\text{BET}}} \quad (13)$$

Die molare Adsorptionsfläche von Wasser $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{M}}$ [m^2/mol] für Gleichung (13) wurde der Literatur entnommen [177]. Weiterhin erfolgte die Berücksichtigung der Katalysatorbeladung β_{Kat} und der ermittelten BET-Oberfläche a_{BET} des Katalysators in Gleichung (13). Hierdurch wurden für $S_{\text{H}_2\text{O}}$ ausschließlich monomolekulare Adsorptionsschichten betrachtet. Dies entsprach dem Konzept einer Langmuir-Adsorption und ermöglichte die Formulierung von Gleichung (14) für die Berechnung von $S_{\text{H}_2\text{O}}$ durch eine Langmuir-Isotherme mit der Adsorptionskonstanten K_{Ads} .

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{Ads}}}{1 + C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{Ads}}} \quad (14)$$

Zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit wurde K_{Ads} logarithmiert und durch die lineare Anpassung (15) mittels der Parameter A_{Ads} und B_{Ads} angenähert.

$$\ln(K_{\text{Ads}}) = A_{\text{Ads}} + \frac{B_{\text{Ads}}}{T} \quad (15)$$

Durch die Inhibierung erweitert sich der kinetische Ansatz der Transacetalisierung zu Gleichung (16). Zusätzlich erfolgte die Einführung der Gleichgewichtskonstante $K_{\text{eq,XXVIII}}$.

$$r_{\text{DBM,XXVIII,eff}} = k_{\text{FW,XXVIII}} \cdot \beta_{\text{Kat}} \cdot f_{\text{I}} \cdot \left(C_{\text{DBM}} \cdot C_{\text{DPM}} - \frac{1}{K_{\text{eq,XXVIII}}} \cdot C_{\text{BPM}}^2 \right) \quad (16)$$

Gleichung (17) beschreibt den Inhibierungsterm f_{I} . Da für $S_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ der Wert $f_{\text{I}} = 1$ resultierte, konnte dieser Formalismus auch Reaktionsführungen ohne Inhibierung abbilden. Die Parametrierung von f_{I} erfolgte dabei durch den Inhibierungskoeffizienten k_{I} .

$$f_1 = \frac{1}{1 + k_1 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (17)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Regressionsfunktion nach Gleichung (18) zur Beschreibung von k_1 durch $S_{\text{H}_2\text{O}}$ genutzt. Die Anpassung erfolgte durch die Parameter a_1 und b_1 . Hierdurch resultierte ein Einfluss von $S_{\text{H}_2\text{O}}$ auf f_1 mit dem Exponenten $-(b_1 + 1)$.

$$k_1 = a_1 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}}^{b_1} \quad (18)$$

3.3. Untersuchung von Verweilzeitverteilungen

Wird eine kontinuierliche Reaktionsführung für kinetische Untersuchungen genutzt, muss der verwendete Reaktionsapparat hinsichtlich seines Verweilzeitverhaltens analysiert werden. Für die angestrebte Untersuchung einer kontinuierlichen Transacetalisierung erfolgte die Charakterisierung eines Festbettreaktors durch Sprungversuche. Für diesen Zweck wurde eine wässrige KCl-Lösung als Tracer-System verwendet. Die Injektion und Detektion des Tracers sollten dabei eine möglichst kleine Beeinflussung der betrachteten Hydrodynamik bewirken. Hierzu wurde eine konzentrationsabhängige Potenzialmessung mit invasiven Elektroden innerhalb eines Glasreaktors realisiert. Der skizzierte Versuchsaufbau kann in Abbildung 15 betrachtet werden. Mittels der Membranpumpe P01 (KNF, SIMDOS 02) wurde 0.01 M oder 1 M KCl aus den Vorlagebehältern B01 oder B02 gefördert. Die KCl-Lösung passierte die Stahlkapillare B03 ($d_o = 1/16''$), die durch das Septum A01 in den Glasreaktor ($d_i = 10 \text{ mm}$) geführt wurde. Das kleine Volumen unterhalb des Stahlgitters A02 ermöglichte einen unmittelbaren Flüssigkeitseintritt in die Katalysatorpackung R01 mit $0.8 \leq d_p \leq 1.25 \text{ mm}$. Die flüssige Phase strömte durch R01 und traf anschließend auf die Messelektrode A03. Diese bestand aus Kupferdraht (1.5 mm^2) und verfügte über eine Länge von 4 mm. Die Messelektrode wurde durch eine Schlifföffnung im oberen Teil des Reaktors eingeführt und konnte direkt über der Katalysatorpackung positioniert werden. Die KCl-Lösung verließ den Glasreaktor durch den Anschluss A04 in den Sammelbehälter B05. Die Flüssigkeit stand dabei in Kontakt mit der niederporösen Glasfritte A05 (POR 5). Auf der Gegenseite der Glasfritte befand sich eine 0.01 M KCl-Lösung, in welche die Referenzelektrode A06 eingeführt wurde. Mess- und Referenzelektrode waren baugleich. Durch den Spannungsmesser A07 (UNI-T, UT 803) konnte die Potentialdifferenz zwischen A03 und A06 gemessen werden. Da die vorliegende Spezies, die Elektrodenmaterialien und die Temperatur für beide Elektroden identisch waren, konnte eine funktionale Beschreibung der KCl-Konzentration durch die gemessene Potentialdifferenz erfolgen. Diese wurde über die Computersoftware UNI-T Interface (UNI-T, Dongguan, Guangdong, China) auf dem angeschlossenen Computer A08 erfasst und dokumentiert. Die Umrechnung einer gemessenen Potentialdifferenz in eine KCl-Konzentration erfolgte durch eine Kalibrierfunktion, bei deren Ermittlung auch Strömungseffekte an der Messelektrode berücksichtigt wurden. Gleichung (19) zeigt die genutzte Kalibrierfunktion. Der exponentielle Ansatz wurde in Anlehnung an die Nernst-Gleichung gewählt [178]. Die Bestimmung der KCl-Konzentration C_{KCl} erfolgte durch die Potentialdifferenz der Elektroden E_p [mV] und die Anpassungsparameter A_{Pot} und B_{Pot} . Zur Überführung von C_{KCl} in F_τ erfolgte eine Normierung der gemessenen KCl-Konzentration durch die Konzentration der Tracer-Lösung ($C_{\text{KCl}} = 1 \text{ mol/L}$). Dabei wurde eine Offset-Korrektur vorgenommen, um die Diffusion von KCl aus der Tracer-Lösung in die Referenzzelle der Referenzelektrode auszugleichen.

$$C_{\text{KCl}} = A_{\text{Pot}} \cdot e^{B_{\text{Pot}} \cdot E_p} \quad (19)$$

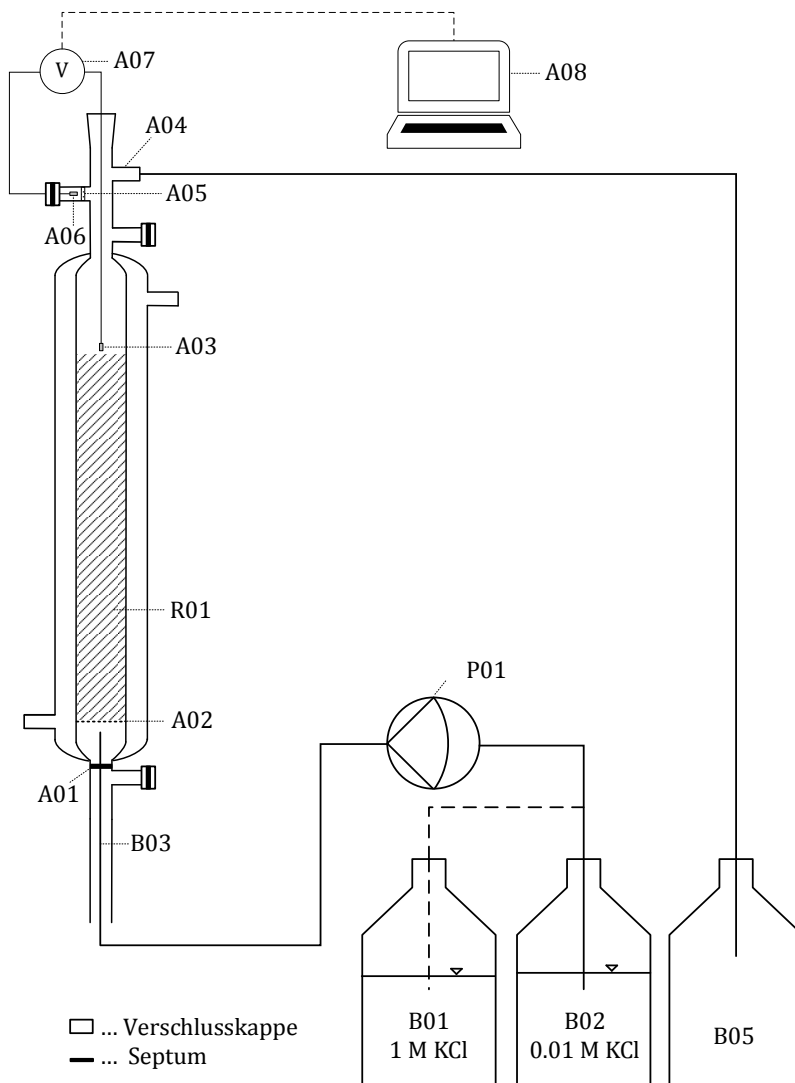


Abbildung 15: Aufbau zur Bestimmung von Verweilzeitverteilungen durch Sprungversuche mit KCl-Lösungen.

Während eines Versuchs strömte zunächst 0.01 M KCl-Lösung durch den Reaktor. Die Referenzzelle wurde mit 0.01 M KCl-Lösung gefüllt und die initiale Spannung überprüft. Aufgrund der fehlenden Konzentrationsdifferenz lag dabei $E_p \approx 0$ mV vor. Anschließend erfolgte die Zuführung einer 1 M KCl-Lösung. Danach wurde der Verlauf der Potentialdifferenz aufgezeichnet und durch die Kalibrierungsfunktion in einen Konzentrationsverlauf konvertiert. Anschließend erfolgte die Zufuhr von 0.01 M KCl-Lösung und ein Austausch der KCl-Lösung an der Referenzelektrode. Befand sich das Messsystem danach wieder im Ausgangszustand ($E_p \approx 0$ mV), konnte ein weiteres Schrittexperiment erfolgen. Der Versuchsaufbau verfügte über ein Totvolumen, das die aufgezeichneten Potenzialverläufe beeinflusste. Das Totvolumen bestand aus der Saugleitung der Pumpe, dem internen Pumpenvolumen und der Kapillare B03. Die zugehörige Totzeit τ_0 zum Durchfließen dieser Anlagenteile wurde durch einen optischen Tracer-Versuch ermittelt. Hierbei erfolgte zum Startzeitpunkt $\tau = 0$ s ein Austausch der zugeführten KCl-Lösung gegen eine 0.1 M KMnO_4 -Lösung. Die volumenstromabhängige Totzeit wurde anschließend durch das Auftreten der charakteristischen violetten Färbung im unteren Bereich der Katalysatorpackung ermittelt.

Die beobachteten Verweilzeitverhalten wurden durch die logarithmische Normalverteilung angenähert. Dieser Formalismus, siehe Gleichung (20), berücksichtigte die Verweilzeit τ , den Skalenparameter x_{VZ} und den Verteilungsparameter w_{VZ} . Die Funktion Φ entspricht der Standardnormalverteilung. Die Verweilzeit τ wurde einer Totzeit-Korrektur (τ_0) unterzogen und bezog sich damit ausschließlich auf die

Verweildauer innerhalb der Katalysatorschüttung. Die Anpassung von x_{VZ} und w_{VZ} für Gleichung (20) der experimentellen Daten erfolgte in der Software Origin Pro (OriginLab, Northampton, Massachusetts, USA).

$$F_{\tau} = \Phi\left(\frac{\ln(\tau) - x_{VZ}}{w_{VZ}}\right) \quad (20)$$

Um die ermittelten Verweilzeitverteilungen mit kinetischen Ansätzen zu koppeln, wurde eine funktionale Darstellung von x_{VZ} und w_{VZ} angestrebt. Die Katalysatorbetthöhe H und der Volumenstrom v eigneten sich sehr gut für eine entsprechende Beschreibung, da sie bei den Reaktionsversuchen stets bekannt waren. Die Größen würden damit eine universelle Erhebung von F_{τ} und E_{τ} ermöglichen. Diese Näherung galt natürlich nur für die untersuchten Reaktorgeometrien. Hierzu zählten die Reaktorform, der Reaktorinnendurchmesser sowie die eingesetzte Partikelgrößenfraktion des Katalysators. Die Skalenparameter x_{VZ} und w_{VZ} wurden durch die Regressionsfunktionen nach Gleichung (21) und (22) beschrieben. Hierbei wurden die Regressionsparameter $A_{x_{VZ},1}$ bis $A_{x_{VZ},10}$ bzw. $A_{w_{VZ},1}$ bis $A_{w_{VZ},10}$ angepasst.

$$x_{VZ} = \frac{A_{x_{VZ},1} + A_{x_{VZ},2} \cdot H + A_{x_{VZ},3} \cdot v + A_{x_{VZ},4} \cdot v^2 + A_{x_{VZ},5} \cdot H \cdot v}{1 + A_{x_{VZ},6} \cdot H + A_{x_{VZ},7} \cdot v + A_{x_{VZ},8} \cdot H^2 + A_{x_{VZ},9} \cdot v^2 + A_{x_{VZ},10} \cdot H \cdot v} \quad (21)$$

$$w_{VZ} = \frac{A_{w_{VZ},1} + A_{w_{VZ},2} \cdot H + A_{w_{VZ},3} \cdot v + A_{w_{VZ},4} \cdot v^2 + A_{w_{VZ},5} \cdot H \cdot v}{1 + A_{w_{VZ},6} \cdot H + A_{w_{VZ},7} \cdot v + A_{w_{VZ},8} \cdot H^2 + A_{w_{VZ},9} \cdot v^2 + A_{w_{VZ},10} \cdot H \cdot v} \quad (22)$$

Durch die funktionelle Beschreibung der Verweilzeitverteilung konnte die mittlere Verweilzeit τ_m nach Gleichung (23) ermittelt werden. Diese Größe wurde als charakteristische Verweildauer der Reaktionsmischung innerhalb eines Reaktors verwendet.

$$\tau_m = e^{x_{VZ} + \frac{w_{VZ}^2}{2}} \quad (23)$$

3.4. Kontinuierliche Reaktionsversuche zur Transacetalisierung von DBM und DPM

Die entwickelte Transacetalisierungskinetik, siehe Abschnitt 3.2, und die Verweilzeituntersuchungen an einem Festbettreaktor, siehe Abschnitt 3.3, wurden im Folgenden für eine reaktionstechnische Charakterisierung eingesetzt. Das Ziel dieses Vorgehens war die kinetische Beschreibung der OME-Synthese aus DME und TRI innerhalb eines Demonstrationsreaktors. Durch die Inhibierung der Transacetalisierung von DBM und DPM bestand ein zusätzlicher reaktionstechnischer Freiheitsgrad. Dieser ermöglichte die Variation von Reaktionsgeschwindigkeiten bei konstanter Temperatur und initialer Eduktkonzentration. Dies war besonders geeignet, um Diffusionslimitierungen zu untersuchen, die vom Verhältnis von Reaktions- zu Diffusionsgeschwindigkeit abhängig sind. Mittels der kinetischen Inhibierung konnte die Reaktion unabhängig von dem vorliegenden Stofftransport beeinflusst werden. Hierdurch ergab sich eine allgemeine Reaktorcharakteristik, die unabhängig von den betrachteten Reaktionen war.

Der verwendete Versuchsaufbau wird in Abbildung 16 gezeigt. Die eingesetzte Feed-Mischung bestand aus DBM und DPM und wurde in dem Vorratsgefäß B01 vorgelegt. Beide Chemikalien wurden zuvor destillativ gereinigt, getrocknet und äquimolar eingewogen. Wurde ein Versuch mit wasserinduzierter Inhibierung durchgeführt, erfolgte die Zugabe von Wasser in die Vorlage der Feed-Mischung B01. Die Mischung wurde anschließend durch die Membranpumpe P01 (KNF, Simdos 02) in das Vorwärmgefäß B02 mit dem Doppelmantel B03 gefördert. Das Gefäß wurde auf der Magnetrührplatte A01 (Variomag, Monotherm 60100) positioniert und der Inhalt des Vorwärmgefäßes durch einen Magnetrührer vermischt. Alle Anschlüsse des Vorwärmgefäßes waren dichtend verschlossen, wodurch der zugeführte

Feed entgegen der Schwerkraft in den Reaktionsteil des Apparats aufstieg. Hierbei handelte es sich um ein Glasrohr ($d_i = 10 \text{ mm}$) mit dem Doppelmantel B04. Innerhalb des Glasrohrs war das Drahtgewebe A02 mit der Maschenweite 0.5 mm befestigt. Die Katalysatorschüttung R01 mit einem Durchmesser d_p von 0.8 bis 1.25 mm lag als Packung mit einer Höhe von 400 mm auf A02 auf. Die Reaktionsmischung strömte durch R01 und passiert anschließend die Probenentnahmestelle A03. Die Probenahme erfolgte dabei mittels einer Spritzenkanüle durch das Septum von A03. Der Leitungsanschluss A04 verband den Reaktor mit dem Sammelbehälter B05. Der Thermostat W01 (Lauda, RM6) temperierte die Doppelmäntel B03 und B04. Während eines Versuchs wurde der gesamte Apparat mit einer zusätzlichen Isolierung verkleidet. Die Regeltemperatur von W01 und die Innentemperatur von B02 zeigten eine Temperaturdifferenz von 0.5 bis 1.5 K auf. Innerhalb der Katalysatorschüttung konnte kein messbarer Temperaturgradient nachgewiesen werden.

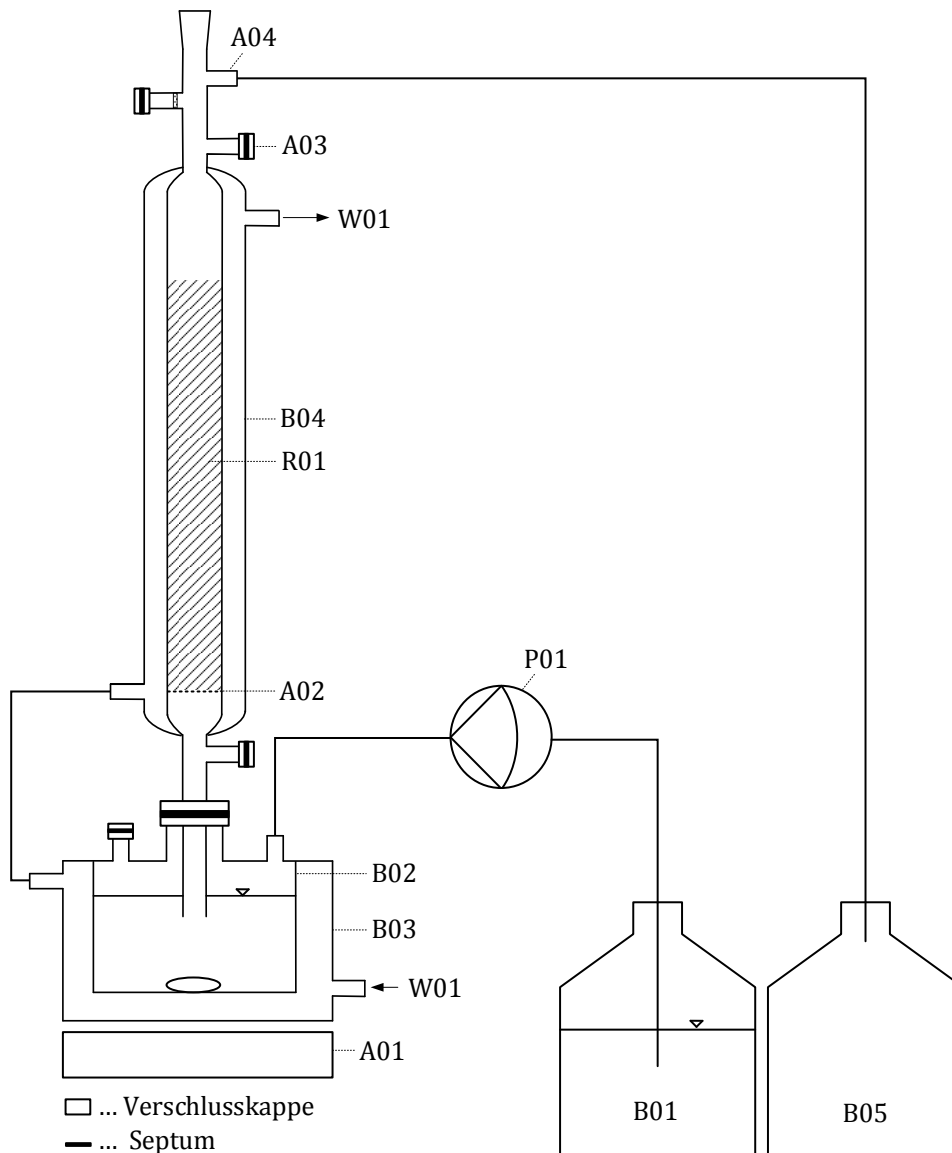


Abbildung 16: Schematischer Versuchsaufbau für kontinuierliche Versuche zur Transacetalisierung von DBM und DPM.

Die kontinuierlichen Versuche zur Transacetalisierung ermöglichten eine quantitative Untersuchung von Stofftransportlimitierungen für den genutzten Reaktor. Hierfür wurde der kinetische Ansatz der Transacetalisierung durch den globalen Katalysatorwirkungsgrade η_G zu Gleichung (24) erweitert.

$$r_{\text{DBM, (XXVIII), eff}} = k_{\text{FW, (XXVIII)}} \cdot \beta_{\text{Kat}} \cdot f_{\text{I}} \cdot \left(C_{\text{DBM}} \cdot C_{\text{DPM}} - \frac{1}{K_{\text{eq, (XXVIII)}}} \cdot C_{\text{BPM}}^2 \right) \cdot \eta_G \quad (24)$$

Die Bestimmung von η_G erfolgte durch eine Integration von Gleichung (24). Hierfür wurde die integrale Darstellung einer Gleichgewichtsreaktion zweiter Ordnung aus der Literatur übernommen [167]. Dies basierte auf den Annahmen: $C_{\text{DBM}} = C_{\text{DPM}}$ und $C_{\text{BPM}} = 0$ mol/L. Beides traf auf die untersuchten Reaktionsführungen zu. Das adaptierte Integral ermöglichte die Beschreibung des formalkinetischen Umsatzes $U_{\text{DBM, (XXVIII), kin}}$, in Abhängigkeit von τ und η_G . Gleichung (4) wurde bereits als Kopplungsmöglichkeit einer chemischen Kinetik mit dem Verweilzeitverhalten eines Reaktors vorgestellt. Demnach ergibt sich der Umsatz einer Probe $\langle U_{\text{DBM, (XXVIII)}} \rangle$ der kontinuierlichen Transacetalisierung von DBM und DPM nach Gleichung (25). Dabei werden der kinetischen Umsatz $U_{\text{DBM, (XXVIII), kin}}$ und die Verweilzeitdichteverteilung E_τ berücksichtigt. Ein Trapezverfahren in der Software Matlab (The MathWorks, Natick, Massachusetts, USA) ermöglichte die numerische Integration von Gleichung (25) zur Bestimmung von η_G . Dabei erfolgte die Bestimmung von $\langle U_{\text{DBM, (XXVIII)}} \rangle$ bei einer Variation von η_G . Anschließend wurde η_G durch einen Vergleich von $\langle U_{\text{DBM, (XXVIII)}} \rangle$ mit dem experimentell bestimmten Umsatz $U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$ ermittelt. Dies erfolgte durch ein grafisches Verfahren, siehe Abschnitt 4.5.

$$\langle U_{\text{DBM, (XXVIII)}} \rangle = \int_0^\infty U_{\text{DBM, (XXVIII), kin}} \cdot E_\tau \, d\tau \quad (25)$$

In einer anschließenden Betrachtung wurde eine funktionelle Darstellung von η_G angestrebt. Hierzu erfolgte eine Regression von η_G über der initialen Reaktionsgeschwindigkeit $r_{i,j, ini}$ nach Gleichung (26). Da die Inhibierung zur Ermittlung von η_G verwendet wurde, konnte der ermittelte Stofftransporteinfluss als allgemeine Eigenschaft des Reaktorsystems angesehen werden. Die Beschreibung nach Gleichung (26) erfolgte daher für den Reaktanden i in der Reaktion j und ist eine allgemeine Reaktorcharakteristik. Zur Bestimmung der Parameter a_G und b_G wurde die initiale Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{DBM, (XXVIII), ini}$ der Transacetalisierung verwendet. Durch die allgemeine Gültigkeit als Reaktorcharakteristik konnte Gleichung (26) auch zur kinetischen Beschreibung der demonstrierten OME-Synthese aus DME und TRI verwendet werden.

$$\eta_G = a_G + b_G \cdot r_{i,j, ini} \quad (26)$$

3.5. Versuche zur satzweisen Synthese von OME aus DME und TRI

Für die Entwicklung eines Reaktors zur kontinuierlichen Synthese von OME aus DME und TRI mussten geeignete Katalysatoren, Reaktionsparameter und Verweilzeiten abgeschätzt werden. Hierfür erfolgten satzweise Reaktionsversuche in einem Aufbau nach Abbildung 17.

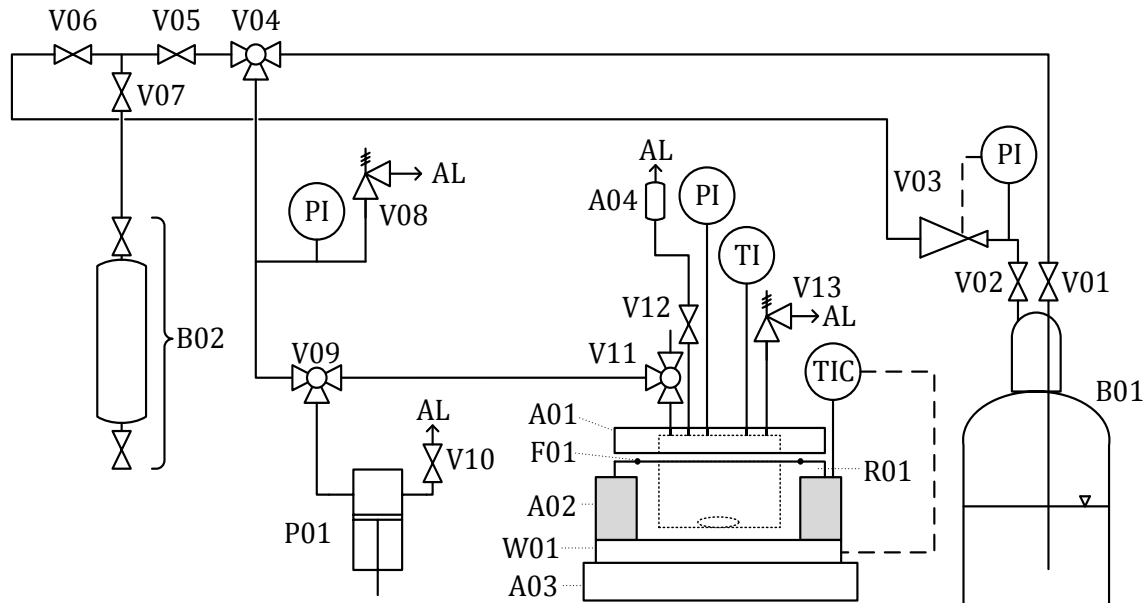


Abbildung 17: Versuchsaufbau für satzweise Versuche zur OME-Synthese aus DME und TRI.

DME lag dabei in der Flüssiggasflasche B01 mit Steigrohr vor. Die Gasflasche verfügte über die Schließventile V01 zur flüssigen Phase und V02 zum Gasraum von B01. Die Entnahme aus der Gasphase erfolgte durch den Druckminderer V03 (Basi, ZV 26897). Flüssiges DME konnte den 3-Wege-Hahn V04 passieren. Ein direkter Zugang zur Ventilschaltung von V05, V06 und V07 bestand jedoch nur für gasförmiges DME. Hierdurch konnte ein angeschlossener Druckbehälter B02 direkt mit gasförmigem DME befüllt werden. Flüssiges DME strömte, ausgehend von V04, in die vertikale Leitung zum 3-Wege-Hahn V09. Ein T-Stück verband diesen Flussweg mit der Druckanzeige (Wika, CPG1500) und dem Überdruckventil V08. Die Druckabsicherung erfolgte bei 200 bar. Im Falle eines Auslösens von V08 reduzierte sich der Systemdruck in das Abluftsystem AL. Durch V09 konnte flüssiges DME in die Hochdruckspindelpresse P01 überführt werden. Dieser Druckerzeuger (Sitec, 750.1100 – 30 ml) ermöglichte die zielgerichtete Förderung und Dosierung von flüssigem DME. Das Hubvolumen von P01 betrug 30 ml und konnte zusammen mit Ventil V04 genutzt werden, um flüssiges DME in den Druckbehälter B02 zu dosieren. Hierfür wurde flüssiges DME durch langsames Aufziehen des Hubs in P01 überführt. Anschließend wurde der Flussweg nach B02 durch V05 und V07 geöffnet. Mit der Positionsänderung von V04 konnte das Hubvolumen von P01 in B02 überführt werden.

Bei einem Versuch wurden ein Katalysatorpulver, TRI, ein Lösungsmittel und ein Magnetrührstab im Autoklav R01 eingewogen (Sartorius, 1403 - 6100g). Anschließend erfolgte der Verschluss des Autoklavs mit dem Reaktordeckel A01. Der O-Ring F01 aus FFKM (COG, 50 x 3 mm, PER G80A/FFKM81) dichtete diese Verbindung ab. Der Druckbehälter B02 wurde an das Ventil V11 angeschlossen und anschließend flüssiges DME aus B02 über den Hub von P01 in den Autoklav überführt. Die eingebrachte Masse von DME ergab sich durch Auswiegen von B02. Die Reaktion startete durch die Erhöhung der Autoklaventemperatur und die Inbetriebnahme des Rührers. Die Heizung W01 der Magnetrührplatte A03 (Heidolph, MR Hei-Standard) temperierte das System. Für eine gleichmäßige Wärmeübertragung war der Reaktionsraum des Autoklavs von dem Aluminiummantel A02 umgeben. Die Temperaturregelung erfolgte über die Messung der inneren Temperatur von A02 durch ein Pt1000-Thermometer. Die Bestimmung der Temperatur im Autoklav wurde durch ein internes NiCr-Ni-Thermoelement durchgeführt. Ein mechanischer Druckmesser (Wika, 0-250 bar, GK: 1.6) erfasste den Druck innerhalb des Autoklavs. Zur

Absicherung des Reaktors wurde das Überdruckventil V13 ($p_{\max} = 150 \text{ bar}$) am Deckel des Autoklavs angebracht. Nach einer Aufheizphase erfolgte eine isotherme Reaktionsführung für die Reaktionszeit t . Anschließend wurde der Aluminiummantel durch ein Eisbad ersetzt. Hierdurch wurde die Temperatur des Autoklavs schnell abgesenkt und der Reaktionsversuch beendet. Bei einer Innentemperatur von ca. $10 \text{ }^\circ\text{C}$ entspannte sich der Reaktorinhalt unter ständigem Rühren. Hierzu wurde das Ventil V12 vorsichtig geöffnet und vorhandenes DME in das Abluftsystem überführt. Durch die Verdampfung nahm die Innentemperatur des Autoklavs bis auf ca. $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ab. Ein Entweichen von leichtflüchtigen Komponenten wie MeOH oder OME 1 wurde dadurch verhindert. Eine vollständige DME-Verdampfung konnte durch den angebrachten Blasenähler A04 festgestellt werden. Anschließend wurde der Autoklav geöffnet und die Reaktionsmischung entnommen. Der Einsatz eines Spritzenfilters ($0.45 \text{ }\mu\text{m}$) trennte den Katalysator von der Reaktionsmischung ab. Die anschließende Untersuchung der flüssigen Proben erfolgte durch Gaschromatografie mit einem Flammionisationsdetektor (GC-FID). Als analytische Informationen wurden die Massenanteile ω_i von OME 1, OME 2, OME 3, OME 4 OME 5, MeFo und TRI ermittelt.

Zur Bewertung der Versuche erfolgte die Einführung von Deskriptoren. Diese dienten zur Beurteilung unterschiedlicher Reaktionsführungen und Katalysatoren. Der Deskriptor DE_{TRI} nach Gleichung (27) beschrieb das Verhältnis des Massenanteils von TRI ω_{TRI} gegenüber den kumulierten OME-Oligomeren $\omega_{\text{OME } i}$. Der Deskriptor charakterisierte damit die TRI-Umsetzung zu OME durch das Reaktionssystem.

$$DE_{\text{TRI}} = \frac{\omega_{\text{TRI}}}{\sum_{i=1}^5 \omega_{\text{OME } i}} \quad (27)$$

Der zweite Deskriptor wurde zur Charakterisierung der vorliegenden OME-Verteilung genutzt. Entsprechend Gleichung (28) beschreibt DE_{OME} das Verhältnis der Massenanteile von OME 3, OME 4 und OME 5 zur Gesamtmenge von OME 1 bis OME 5. Hierdurch wurde das Reaktionssystem hinsichtlich der Bildung der Kraftstoff-Oligomere OME 3-5 beschrieben.

$$DE_{\text{OME}} = \frac{\sum_{i=3}^5 \omega_{\text{OME } i}}{\sum_{i=1}^5 \omega_{\text{OME } i}} \quad (28)$$

Durch die Kombination beider Deskriptoren konnten Aussagen bezüglich der Eignung einer untersuchten Reaktionsführung abgeleitet werden. Ein besonderes Interesse bestand dabei an Systemen mit niedrigen Werten für DE_{TRI} und hohen Werten für DE_{OME} .

3.6. Sichtzellenversuche zur physikochemischen Charakterisierung

Die physikochemischen Eigenschaften einer Reaktionsmischung sind wichtig für die Auslegung und das Design von Reaktionsapparaten. Dies gilt besonders für das Auftreten von Mischungslücken oder Niederschlägen, welche zu einer Phasentrennung (flüssig / flüssig oder fest / flüssig) der Reaktionsmischung führen. Diese Phänomene konnten in der erstellten Feed-Mischung, bei der Vorwärmung des Feed oder bei der Reaktion selbst auftreten. Für ternäre Systeme aus DME, TRI und einem Lösungsmittel lagen diesbezüglich keine bekannten Untersuchungen vor. Dementsprechend erfolgten Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit. Ein geeignetes experimentelles Vorgehen bestand in der optischen Untersuchung der Mischungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Für DME-haltige Reaktionssysteme stellte der optische Zugang eine technische Herausforderung dar. Dies beruhte auf dem hohen Dampfdruck von DME, entsprechend Abbildung 4, der den Einsatz von druckfesten Apparaten notwendig machte. Eine Lösung dieser technischen Herausforderung wurde durch die Anfertigung einer Sichtzelle realisiert, siehe Abbildung 18.

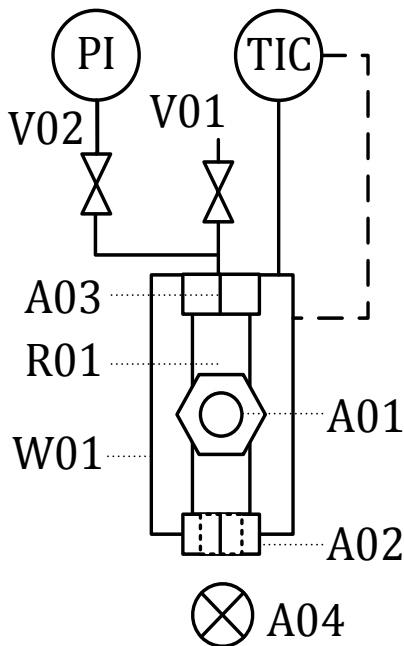


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Sichtzelle zur optischen Untersuchung von Reaktionsmischungen.

Die Sichtzelle bestand aus einem 1/2"-Edelstahlrohr und einem T-Stück mit zwei 1/2"-NPT-Innengewinden. Die druckfesten Schaugläser A01 und A02 (Metaglas, 62.NPT, 0,5, 06B3) wurden in die Innengewinde eingeschraubt. Die Verschraubung A03 verfügte über einen Anschluss an ein 1/8"-Rohrsystem mit den Ventilen V01 und V02. Im geschlossenen Zustand war die Sichtzelle dadurch ortsveränderlich. Der Anschluss des Ventils V01 konnte mit dem Ventil V07 aus Abbildung 17 verbunden werden. Dies ermöglichte eine Überführung von DME in die Sichtzelle durch die installierte Spindelpresse. Anschließend wurde die geschlossene Sichtzelle in einen Versuchsstand überführt und eine Heizmanschette (Horst, HT 20P) angelegt. Die Regelung der Heizleistung erfolgte durch ein NiCr-Ni-Thermoelement an der Außenwand der Sichtzelle (KS, 40-1 Universal). Ein Druckaufnehmer (Wika, S20-14281425) wurde mit dem Anschluss V02 verbunden und eine Lichtquelle A04 unter dem Schauglas A02 angebracht. Durch das einfallende Licht konnte in das orthogonal angeordnete Schauglas A01 eingesehen werden. Befand sich eine flüssige Probe innerhalb der Sichtzelle, war es möglich, Mischungslücken durch A01 zu beobachten. Wurde die Position von A04 so verändert, dass ein Lichteinfall durch A01 vorlag, konnte eine Beobachtung durch A02 erfolgen. Hierdurch war es möglich auftretende Niederschläge festzustellen.

Durch den beschriebenen Aufbau konnten die temperaturabhängige Erscheinung und der Systemdruck von DME-haltigen Mischungen in der Sichtzelle untersucht werden. Dabei wurde die Temperatur in der Sichtzelle schrittweise erhöht, der Zellendruck festgehalten und die Erscheinung der Reaktionsmischung fotografisch dokumentiert. Dies ermöglichte Reaktionssysteme neben der Phasenbildung auch hinsichtlich ihrer Systemdrücke zu untersuchen. Zusätzlich waren Betrachtungen zur Gaslöslichkeit möglich. Hierfür erfolgte die Vorlage einer Probe in der Sichtzelle. Anschließend wurde ein Zellendruck von 100 bar durch ein Gas hergestellt. Während einer anschließenden Entlüftung der Sichtzelle beobachtete eine Videokamera den Meniskus der Flüssigphase. Wurde eine Blasenbildung am Meniskus beobachtet, indizierte dies das Vorliegen einer signifikanten Gaslöslichkeit.

3.7. Versuche zur kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI

Die Demonstration einer kontinuierlich betriebenen OME-Synthese aus DME und TRI durch die Entwicklung eines Reaktorsystems war die primäre Zielstellung dieser Arbeit. Die praktische Lösung dieser Aufgabe erfolgte durch den Aufbau eines Reaktionsapparats. Der Apparat verfügte über drei Hauptkomponenten: die Eduktdosierung, den Reaktionsteil und die Druckhaltung. Abbildung 19 skizziert die Eduktdosierung und einen Teil der Druckhaltung. Da die OME-Synthese in flüssiger Phase erfolgte, wurde ein ausreichend hoher Systemdruck benötigt, um DME flüssig zu halten. Dieser Systemdruck konnte durch Helium (He) aus der Druckgasflasche B01 erzeugt und durch den Druckminderer V01 geregelt werden. Durch den 3-Wege-Hahn V02 konnte He in den Versuchsapparat oder in eine Zapfleitung für ortveränderliche Druckbehälter überführt werden. Die Ventile V03 und V04 ermöglichten eine He-Zufuhr in die Vorlagen B02 und B03. Der obere Betriebsdruck des Apparats wurde durch den Druckminderer V05 (Tescom, 26-1752-44-179) definiert. Bei einer Überschreitung des Drucks erfolgte eine Entspannung durch V05. Dies wurde durch den Blasenähler A02 visualisiert. Der Dämpfungsbehälter B04 reduzierte auftretende Druckschwankungen bei der Betätigung von Ventilen oder dem Auslösen von V05. Durch das Ventil V06 konnte die Druckhaltung entlüftet werden. Der He-Druck wurde durch den mechanischen Druckmesser PI-01 (Swagelok, 0-150 bar, GK: 1.6) erfasst. Bei einer Druckbeaufschlagung bestand eine unterbrechungsfreie Zuleitung von He zum Reaktorteil der Versuchsanlage. Dies verhinderte das Entstehen von Druckgradienten zwischen den Teilapparaten durch eine Fehlbedienung von Ventilen.

Die Reaktandenvorlage B02 verfügte über das Abschlussventil V07 und den mechanischen Druckmesser PI-02 (WIKA, 0-150 bar, GK: 1.6). Es bestand ein kopfseitiger Anschluss an den 3-Wege-Hahn V08. Dieser ermöglichte eine Verbindung zum Gasraum von B02 oder an das Rückschlagventil V09. Durch V09 konnte der Inhalt von B02 auf 10 bar entspannt werden. DME-haltige Mischungen lagen bei diesem Druck weiterhin flüssig vor. Allerdings ermöglichte diese Druckreduzierung eine Befüllung von B02. Dabei wurde ein Mischbehälter am Ventil V11 angeschlossen und eine Reaktandenmischung über den 3-Wege-Hahn V10 in B02 gepresst. Die in B02 überführte Menge wird durch die Waage A02 erfasst. Während eines Versuchs wurde die Mischung aus B02 durch V10, V12 und den Filter F01 zur Pumpe P01 geleitet. Dabei handelte es sich um eine druckfeste Zahnradpumpe (Gather, X-HT/HTD/D2X30-M), welche durch einen Coriolis-Massendurchflussmesser FIRC-01 (Bronkhorst, M13-PGD-22-O-S) geregelt wurde. Der gemessene Durchfluss wurde dem Leitsystem des Apparats (Simatic WinCC V7.3, Siemens, München, Deutschland) zur Verfügung gestellt. P01 verfügte über eine Bypass-Leitung mit dem Nadelventil V14. Neben der Zuführung der Reaktandenmischung aus B02 konnte P01 auch mit inertem Lösungsmittel aus B03 versorgt werden. Durch V15 konnte P01 die Reaktandenmischungen aus dem Dosierungsteil des Apparats fördern. Dieser Strom stellte damit den Feed des nachfolgenden Reaktorteils dar. Die Hochdruckkolbenpumpe P02 (Bischoff, Modell 2200) ermöglichte Spülvorgänge des Reaktorteils aus der Vorlage B05 durch das Ventil V16. Der anliegende Eingangsdruck des Reaktors wurde durch PIR-01 erfasst. Bei 85 bar erfolgte die automatische Abschaltung von P01 und P02. Zusätzlich bestand eine mechanische Druckabsicherung durch V17 ($p_{\max} = 95$ bar).

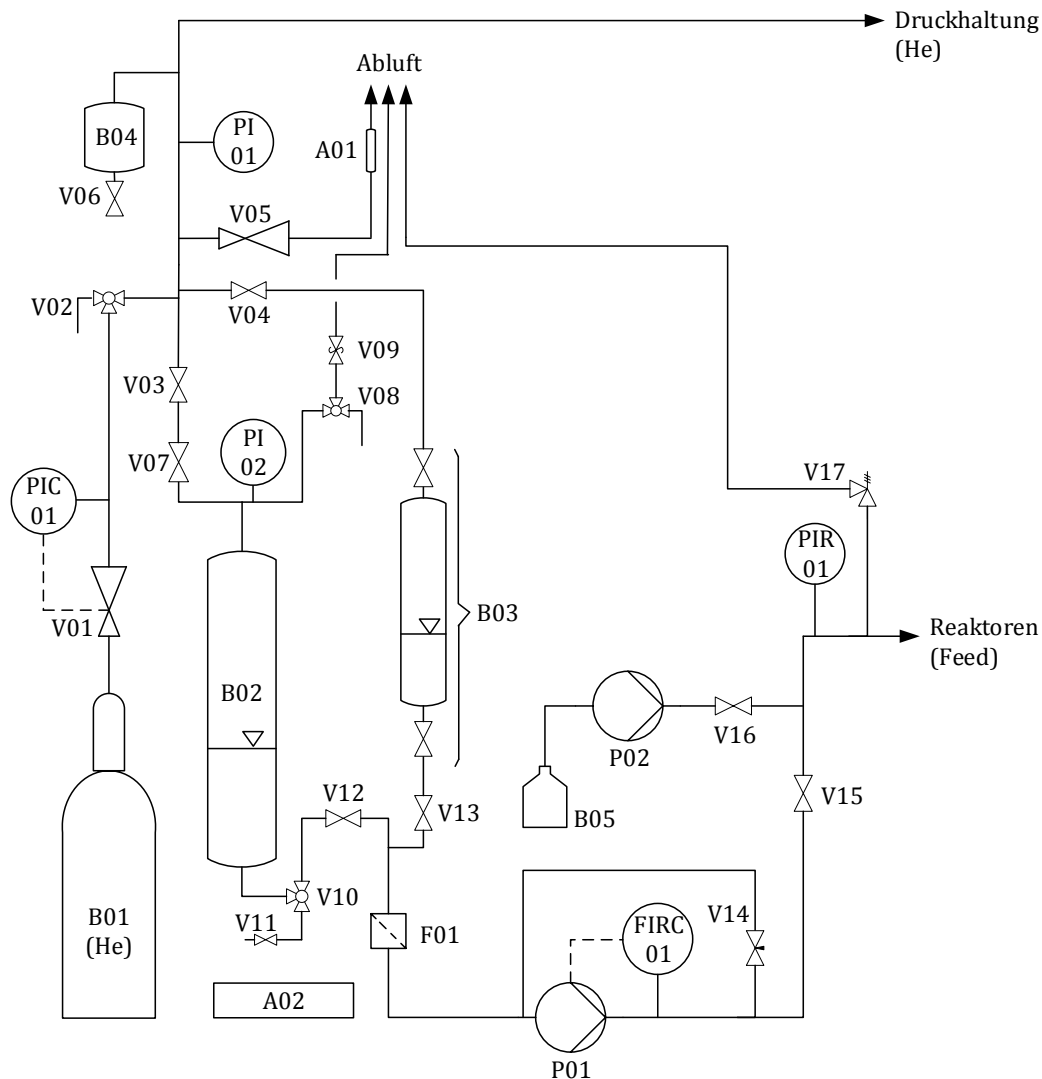


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Dosierungs- und Druckhalteeinrichtungen des Apparats zur kontinuierlichen Synthese von OME aus DME und TRI.

Abbildung 20 zeigt den Reaktorteil des Apparats und damit das entwickelte Reaktorsystem für die kontinuierliche OME-Synthese aus DME und TRI. Dabei handelte es sich um eine Kaskade aus sechs sequenziell angeordneten Festbettreaktoren mit vorgeschaltetem Verweiler. Der Feed passierte dabei ein T-Stück mit dem Ventil V18 und wurde dann dem Verweiler B06 zugeführt. B06 und die Reaktoren R01 bis R06 befanden sich innerhalb des Isoliergefäßes B07 (KGW Isotherm, 35 C/CAL), das mit einem Wärmeträgermedium (Addinol XW 15) gefüllt war. Die Beheizung erfolgte durch den Thermostaten W01 (Haake, C35P). Dieser betrieb den Kreislauf eines zweiten Wärmeträgermediums (Julabo, Thermal H20S). Der Wärmeüberträger W02 beheizte B07 indirekt über den Wärmeüberträger W02. Dies wurde durch den Rührer A03 unterstützt. Die Temperaturmessung im Wärmeträgermedium erfolgte durch TIR-08. Innerhalb von B07 lag während des stationären Betriebs ein isothermer Zustand vor. Gegenüber den Reaktortemperaturen TIR-01 bis TIR-07 wurde eine Abweichung von -2.5 K gegenüber TIR-08 festgestellt.

Die Feed-Mischung wurde beim Durchfließen von B06 vorgewärmt. Mit dem Eintritt in den Reaktor R01 begann die chemische Umsetzung. Die Reaktoren waren Edelstahlrohre ($d_i = 10 \text{ mm}$) und beinhalteten eine Katalysatorpackung mit Partikeldurchmessern von 0.8 bis 1.25 mm und einer Packungshöhe von 400 mm. Zwischen den Reaktoren befanden sich Anschlüsse für NiCr-Ni-Thermoelemente (TIR-01 bis TIR-07) und Probenahmeventile (V19 bis V25). Die Reaktionsmischung wurde dabei nach jedem Reaktor durch eine 1/4"-Rückleitung zum Thermoelement und zum Probenahmeventil des nachfolgenden Reaktors geleitet.

Nach dem Durchfließen von R06, des Absperrventils V26 und des Nadelventils V27 wurde die Reaktionsmischung im Produktbehälter B08 aufgefangen. Das flüssige Produkt in B08 konnte durch die Ventile V28 und V29 in den Behälter B09 überführt werden. Dieser ermöglichte die Entfernung von DME aus dem Reaktionsgemisch. Dabei wurde DME durch die Ventile V29 und V30 in das Abluftsystem des Labors eingespeist. Die zurückbleibenden Bestandteile der Produktmischung konnten durch das Ventil V31 entnommen werden. Nach einem Versuch konnte die gesamte Reaktorkaskade (R01 bis R06) über einen Kettenzug (tractel, bravo 250 kg) aus B07 herausgehoben werden. Hierdurch wurden Katalysatorwechsel und Wartungsarbeiten am Reaktor ermöglicht.

Für die Probenahme während eines Syntheseversuchs wurden Oktan und DEM in dem Probenahmebehälter B10 vorgelegt. Anschließend konnte B10 mit dem Ventil V31 verbunden, mit He gefüllt und am Anschluss eines Probenahmeventils (V19 bis V25) angebracht werden. Nachfolgend wurde das Probenahmeventil und das Ventil am Boden von B10 geöffnet und V26 geschlossen. Dadurch strömte die Produktmischung des entsprechenden Reaktors in B10. Nach der Überführung wurden die Ventile von B10, V31 und das Probenahmeventil geschlossen. Danach konnte V26 wieder geöffnet und der Flussweg zu B08 freigegeben werden.

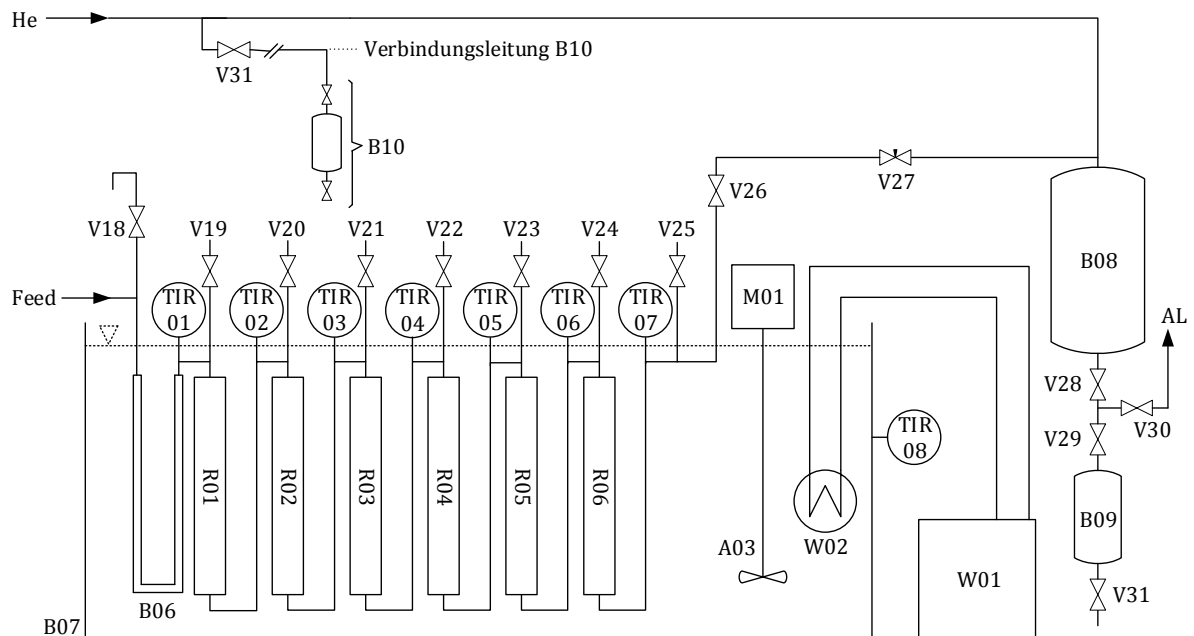


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Reaktionsteils der Versuchsanlage zur kontinuierlichen Synthese von OME aus DME und TRI.

Für die Versuche zur kontinuierlichen OME-Synthese wurde eine konzentrationsbasierte Analytik angewandt. Demnach waren die Volumina einer Probe in B10 und die korrespondierenden Stoffmengen der Analyten zu ermitteln. Zur Bestimmung des Probenvolumens V_{Probe} wurde eine Hochdruckvolumetrie (HDV) angewandt, siehe Anhang A6.2. Da die HDV bei Raumtemperatur (298.15 K) erfolgte, mussten die ermittelten Volumina korrigiert werden. Hierdurch wurde das Probenvolumen V_{R} bei der Reaktionstemperatur ermittelt. Dies konnte durch den Ausdehnungskoeffizienten γ nach Gleichung (29) realisiert werden.

$$V_{\text{R}} = 1 + \gamma \cdot (T - 298.15 \text{ K}) \cdot V_{\text{Probe}} \quad (29)$$

Die Quantifizierung von DME und TRI in den entnommenen Proben erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$ -Analytik. Hierzu wurden Teile der Proben in druckstabile NMR-Messrohre (Wilmad 524-QPV-7) überführt und in einem Bruker Avance 250 MHz Spektrometer untersucht. Anschließend wurde das DME in B10 durch eine atmosphärische Entspannung aus den Proben entfernt. Für die verbleibenden Flüssigkomponenten erfolgte eine Analyse durch Gaschromatografie, siehe Abschnitt 3.8.4. Gleichung (30) beschreibt die Berechnung des Umsatzes U_i von DME oder TRI für die kontinuierliche OME-Synthese. Die Selektivität S_h und die Ausbeute A_h für das Produkt h ergaben sich dabei nach Gleichung (31) und (32). Hierbei wurde der stöchiometrische Koeffizient v_j der Reaktion j berücksichtigt.

$$U_i = \frac{C_{i,0} - C_i}{C_{i,0}} \quad (30)$$

$$S_h = \frac{v_j \cdot C_h}{C_{i,0} - C_i} \quad (31)$$

$$A_h = \frac{v_j \cdot C_h}{C_{i,0}} \quad (32)$$

Für die fluiddynamische Charakterisierung eines Betriebszustands wurde die *Weight Hourly Space Velocity* (WHSV) verwendet. Diese kann unabhängig von der vorliegenden Strömungsform nach Gleichung (33) definiert werden. Die Berechnung erfolgte für jeweils einen Reaktor, welcher die Katalysatormasse m_{RKat} enthält und von dem Feed-Massenstrom \dot{m}_{RFd} durchströmt wird.

$$\text{WHSV} = \frac{m_{\text{RKat}}}{\dot{m}_{\text{RFd}}} \quad (33)$$

Die kinetische Untersuchung der OME-Synthese basierte auf der Analyse von Konzentrationsprofilen für DME und TRI über τ_m . Hierbei wurden formale Umsetzungen entsprechend den Reaktionen (XXIX) und (XXX) betrachtet. Die abgeleiteten Kinetiken beschrieben demnach nicht die gebildeten Reaktionsprodukte, ermöglichten jedoch eine kinetische Beschreibung der Eduktumsetzung.

TRI → Produkt (TRI) (XXIX)

DME → Produkt (DME) (XXX)

Zur Entwicklung der Reaktionskinetik wurden Versuchsdaten an die kinetischen Ansätze von Gleichung (34) und (35) angepasst. Beide entsprachen einem reaktionskinetischen Ansatz erster Ordnung für die Umsetzung von TRI. Hierdurch konnte der Einfluss der TRI-Konzentration auf die Konversion beider Edukte untersucht werden.

$$r_{\text{TRI,(XXIX),eff}} = k_{\text{(XXIX)}} \cdot \beta_{\text{Kat}} \cdot C_{\text{TRI}} \cdot \eta_{\text{G,(XXIX)}} \quad (34)$$

$$r_{\text{DME,(XXX),eff}} = k_{\text{(XXX)}} \cdot \beta_{\text{Kat}} \cdot C_{\text{TRI}} \cdot \eta_{\text{G,(XXX)}} \quad (35)$$

Die katalytischen Wirkungsgrade $\eta_{\text{G,(XXIX)}}$ und $\eta_{\text{G,(XXX)}}$ wurden mittels der Reaktorcharakteristik nach Gleichung (26) berechnet. Die Ermittlung der initialen Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{TRI,(XXIX),Ini}}$ und $r_{\text{DME,(XXX),Ini}}$ berücksichtigten dabei die initiale Konzentration von TRI $C_{\text{TRI},0}$. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{(XXIX)}}$ und $k_{\text{(XXX)}}$ erfolgte in einer Arrhenius-Auftragung.

3.8. Analytik

3.8.1. Allgemeine Charakterisierungstechniken

Wassersbestimmung durch Karl-Fischer-Titration

Die Bestimmung des Wassergehalts von flüssigen Proben erfolgte durch einen V30 Volumetric KF Titrator der Firma Mettler Toledo. Das Verfahren basierte auf der Oxidation von Methylsulfid- zu Methylsulfat-Anionen durch die Reduktion von Iod. Die Reaktion verbrauchte Iod und Wasser in einem äquimolaren Verhältnis und ermöglichte somit die Wasserbestimmung durch volumetrische Titration. Die Indikation des Wasserverbrauchs erfolgte durch die Anwendung einer Biamperometrie zur Oxidation von Iod. Für die Untersuchung von Proben mit Aldehyd-Komponenten mussten geeignete Titrier- und Lösungsmittel eingesetzt werden. Hierfür wurden Apura Combi Solvent Keto und Apura Combi Titrant Keto der Firma Merck genutzt.

Dichte-Messung

Die druckfreie Messung von Dichten wurde mit dem Biegeschwinger-Messgerät DMA 4500 M der Firma Anton Parr durchgeführt. Durch eine Beheizung des Probenraums konnte die Temperaturabhängigkeit der Dichten von flüssigen Proben untersucht werden.

Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen erfolgte durch ein Partikelmessgerät mit Durchflusszelle (PS Prozesstechnik, XPT-C). Die Erfassung von Partikelgrößen mittels des Feret-Durchmessers wurde durch ein bildgebendes Verfahren mithilfe einer integrierten CCD-Kamera realisiert.

Röntgendiffraktometrie

Der Nachweis von kristallinen Phasen erfolgte mittels der Röntgendiffraktometrie. Dabei wurden feingemahlene Pulver des Probenmaterials untersucht. Die Messungen erfolgten an einem X'PERT-PRO Diffraktometer der Firma PANalytical GmbH. Die Röntgenstrahlung wurde durch eine Cu-K α -Strahlungsquelle ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, Generatoreinstellung: 40 mA, 45 kV) erzeugt. Die Diffraktogramme wurden innerhalb von 2 h über einem 2θ -Bereich von 5 bis 50° aufgezeichnet. Die Bedienersoftware X-Pert Highscore (Malvern Panalytical, Malvern, Vereinigtes Königreich) lieferte die Messdaten der Untersuchungen als ASCII-Datensatz. Diese Daten konnten für einen anschließenden Datenbankabgleich herangezogen werden.

Stickstoff-Physisorption

Die Bestimmung von spezifischen Oberflächen poröser Feststoffe erfolgte durch die Anwendung der Stickstoff-Physisorption nach der BET-Methode [178]. Die Proben wurden zunächst atmosphärisch bei 150°C getrocknet und anschließend für 1 h bei 350°C evakuiert. Die Messungen erfolgten in einer Nova Station A der Quantachrome GmbH & Co.KG im Relativdruckbereich p/p_0 von 0.001 bis 0.1.

Nuklearmagnetresonanz-Spektroskopie

Die Anwendung der Nuklearmagnetresonanz (NMR)-Spektroskopie ermöglichte die Erhebung von qualitativen und quantitativen Informationen. Die spektroskopischen Methoden unterschieden sich durch ihre Anregungsmuster und -frequenzbänder [179]. Die Messungen wurden an einem Bruker Avance 250 MHz Spektrometer ausgeführt und mittels der Software MestReNova (Mestrelab Research, S.L., Santiago de Compostela, Spanien) ausgewertet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ^1H -NMR-Spektroskopie zur Quantifizierung von DME und TRI eingesetzt. Diese Technik bediente sich der Resonanz von ^1H -Atomkernen. Die Identifikation der Signale erfolgte durch die chemische Verschiebung δ_{H} . Die ^1H -Spektroskopie ist eine quantitative NMR-Technik und kann zur Quantifizierung der vorhandenen ^1H -

Spezies genutzt werden [180]. Die charakteristischen Signalpositionen der ^1H -Signale und deren Protonenfaktor F_i^{H} sind in Tabelle 13 aufgeführt. F_i^{H} entspricht dabei der Anzahl der rotationssymmetrischen Protonen des charakteristischen Signals.

Tabelle 13: Charakteristische Signalpositionen δ_{H} von DME, TRI, OME 1, DEM und MeFo; der Protonenfaktor F_i^{H} entspricht der Anzahl der rotationssymmetrischen Protonen des entsprechenden Signals.

Komponente	δ_{H} (ppm)	F_i^{H}
DME	3.059	6
TRI	4.749	6
OME 1	4.350	2
DEM	4.475 (3.394)	2 (4)
MeFo	7.747	1

Die Quantifizierung durch ^1H -NMR-Spektroskopie erfolgte durch die Erhebung von molekularen Verhältnissen. Hierfür wurden DEM oder OME 1 als Bezugssubstanz genutzt. Dabei wurde das molekulare Verhältnis R_i^{DEM} nach Gleichung (36) oder $R_i^{\text{OME 1}}$ nach Gleichung (37) für den Analyten i mit der Signalfläche A_i^{NMR} ermittelt.

$$R_i^{\text{DEM}} = \frac{A_i^{\text{NMR}} \cdot F_{\text{DEM}}^{\text{H}}}{A_{\text{DEM}}^{\text{NMR}} \cdot F_i^{\text{H}}} \quad (36)$$

$$R_i^{\text{OME 1}} = \frac{A_i^{\text{NMR}} \cdot F_{\text{OME 1}}^{\text{H}}}{A_{\text{OME 1}}^{\text{NMR}} \cdot F_i^{\text{H}}} \quad (37)$$

3.8.2. Analytik zur Transacetalisierung von DBM und DPM

Die Bestimmung der Konzentrationen von Edukten und Produkten der Transacetalisierung erfolgte durch Gaschromatografie mit einem Flammenionisationsdetektor (GC-FID). Das eingesetzte Gerät war ein Agilent 7820A mit der Trennsäule Rxi-5Sil MS von Restek. Die allgemeinen Betriebsparameter des Geräts werden im Anhang aufgeführt. Die angewandte Chromatografie verwendete ein Temperaturprofil. Die Starttemperatur betrug 60 °C und wurde mit 8 °C/min auf 140 °C erhöht. Durch einen anschließenden Gradienten von 30 °C/min wurde die Zieltemperatur von 280 °C erreicht und für 15 min konstant gehalten. Das Gerät benutzte eine externe Kalibrierung. Diese konnte in der Betriebssoftware Chemstation (Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien, USA) hinterlegt werden. Die untersuchten Proben wurden im Verhältnis 1:400 mit dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) verdünnt. Das Chromatogramm einer entsprechenden Probe ist in Abbildung 21 dargestellt. Bei 2.904 min wurde das Signal S01 detektiert. S01 konnte aufgrund seiner geringen Retentionszeit einer leichtflüchtigen Spezies zugeordnet werden. Das Lösungsmittel THF folgte bei 3.392 min. Entsprechend den Siedepunkten wurden DPM (5.355 min), BPM (6.804 min) und DBM (8.451 min) erfasst. Bei 13.702 min trat eine weitere Spezies mit dem Signal S02 auf. Hierbei handelte es sich um einen Stabilisator des Lösungsmittels.

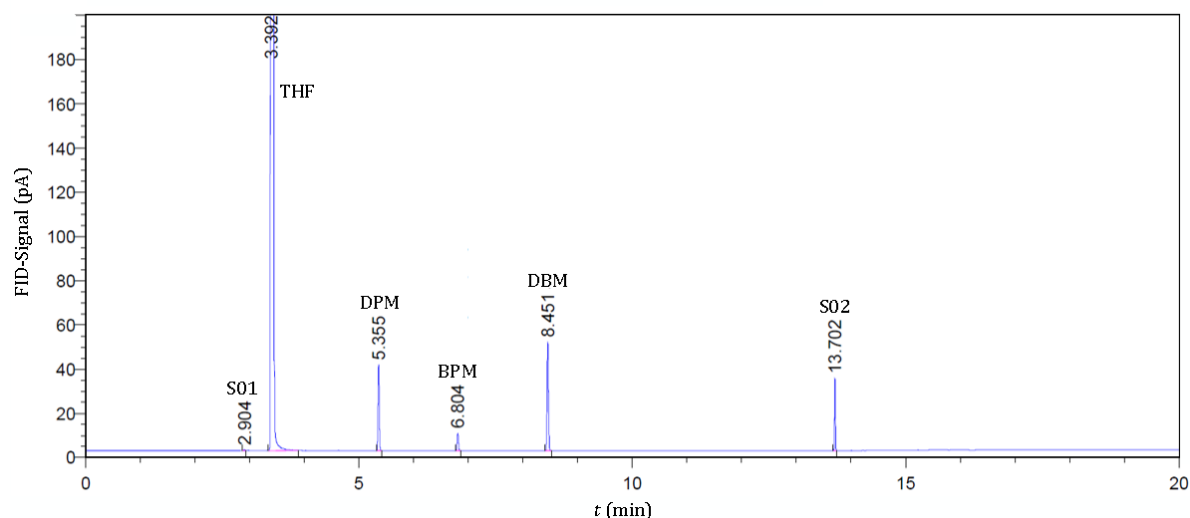


Abbildung 21: Chromatogramm einer Reaktionsmischung der Transacetalisierung (Indizierung der Analyten DBM, BPM und DPM des Lösungsmittels THF und weitere Messsignale S01 und S02).

3.8.3. Satzweise OME-Synthese aus DME und TRI

Die satzweise Synthese von OME aus DME und TRI ermöglichte ein breites Screening für unterschiedliche Reaktionsparameter und Katalysatoren. Der Einsatz analytischer Techniken zur qualitativen Identifizierung der auftretenden Spezies war daher ein wichtiges Hilfsmittel zur Bewertung von Synthesestrategien. Hierfür wurde ein Agilent 6890N Gaschromatograf mit einer Kapillartrennsäule (Agilent, DB-5MS+DG) eingesetzt, der mit einem Agilent 5973 Massenspektrometer gekoppelt war (GC-MS). Die flüssigen Proben wurden mit einer Mikroliterspritze in den Injektorblock des GC-MS-Systems injiziert. Anschließend erfolgte die chromatografische Auftrennung der Probe. Hierbei wurde der GC-MS-Ofen für 3 min konstant bei 40 °C betrieben. Anschließend erfolgte eine Temperaturerhöhung auf 300 °C mit einem Temperaturgradienten von 20 °C/min.

Zur quantitativen Erfassung von OME-Verbindungen in den Produktmischungen wurde GC-FID-Analytik genutzt. Die Quantifizierung basierte auf einer Kalibrierung mit dem internen Standard Oktan. Hierfür waren 0.25 g der Probe, 0.25 g Oktan und 0.5 g THF in einem GC-Vial einzuwiegen. Anschließend erfolgte eine Untersuchung mittels GC-FID in einem Agilent 6890N mit einer Kapillartrennsäule (Agilent, DB-5MS+DG). Das Temperaturprofil startete bei 30 °C mit einer Haltezeit von 4 min. Anschließend wurde ein Gradient von 30 °C/min zur Aufheizung auf 300 °C angewandt. Nach einer Haltezeit von 8 min erfolgte die Abkühlung des GC-FID-Ofens. Diese Analytik ermöglichte die Quantifizierung von OME 1, OME 2, OME 3, OME 4, OME 5 und TRI.

3.8.4. Kontinuierliche OME-Synthese aus DME und TRI

Entspannung der Reaktionsgemische

Die Entfernung von DME aus den entnommenen Proben eines Reaktionsversuchs erfolgte durch eine Entspannung in den Probenahmebehältern, B10 in Abbildung 20. Dabei wurde DME bei Raumtemperatur und Normaldruck verdampft. Dies ermöglichte auch ein Entweichen anderer leichtflüchtiger Komponenten wie OME 1 oder MeOH. Um diesen Verlust von Analyten zu korrigieren, wurde der entweichende Gasstrom untersucht. Mittels einer gasdichten Spritze (Hamilton, TLLCH 2.5 ml SYR) konnten Gasproben entnommen und direkt in einen Gaschromatografen injiziert werden. Dabei handelte es sich um ein Agilent 6890N Gaschromatografen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Das Gerät war mit einer Rtx-1-Trennsäule der Firma Restek ausgerüstet. Die chromatografische Trennung erfolgte isotherm bei 40 °C innerhalb von 10 min. Um Ablagerung zu verhindern, wurde nach jedem Trennvorgang eine Erhöhung der Ofentemperatur auf 120 °C mit einem Gradienten von 30 °C/min durchgeführt. Für die Quantifizierung der Analyten erfolgte eine externe Kalibrierung des Geräts.

Gaschromatografie der Reaktionsmischungen

Die flüssigen Probenmischungen der OME-Synthese wurden hinsichtlich der gebildeten Produkte untersucht. Hierzu erfolgte GC-FID-Analytik mit einem Agilent 6890N Gaschromatografen mit Kapillartrennsäule (Agilent DB-5MS+DG). Das angewandte Temperaturprofil startete bei 25 °C. Anschließend wurde die Temperatur mit einem Gradienten von 30 °C/min auf 300 °C erhöht und für 8 min konstant gehalten. Danach erfolgte der Abkühlvorgang. Die Quantifizierung der Analyten benutzte ein internes Standardverfahren. Als analytischer Standard wurde Oktan eingesetzt. Die Zugabe von Oktan erfolgte dabei vor der Probenahme direkt in die Probenahmebehälter, B10 in Abbildung 20. Zur Präparation der Proben wurde eine volumetrische 1:1-Verdünnung mit THF durchgeführt.

3.9. Fehlerbetrachtung

3.9.1. Quantifizierung von Messfehlern

Die angewandte Strategie zur Quantifizierung der Messfehler einer Größe y sah die Bestimmung der Unsicherheit $Z(y)$ nach Gleichung (38) vor. Dabei wurde die Standardabweichung σ_y der Messungen für y berücksichtigt. Der Faktor b_σ in Gleichung (38) diente zur Definition des Signifikanzbereichs der Unsicherheit $Z(y)$. Für diese Arbeit wurde $b_\sigma = 3$ gewählt. Bei einer normalverteilten Größe y würden damit 99.73% der erhobenen Werte im Bereich von $\bar{y}-Z$ bis $\bar{y}+Z$ liegen. [181]

$$Z(y) = b_\sigma \cdot \sigma_y \quad (38)$$

Die Strategie nach Gleichung (38) berücksichtigte zunächst nur statistische Messwertabweichungen. Da ein Teil der experimentellen Ergebnisse durch die Kombination von Messtechniken erhoben wurden, war die Berücksichtigung von systematischen Fehlern jedoch zwingend notwendig. Ein Vorschlag zur systematischen Betrachtung dieser Unsicherheiten konnte aus dem *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM) adaptiert werden [182]. Das Konzept sah die Beschreibung einer Messgröße y als Funktion der Teilgrößen x_1 bis x_N vor. Eine Unsicherheit $Z(y)$ der Größe y ergab sich demnach aus Produkten von partieller Ableitung mit den individuellen Fehlern $Z(x_i)$ von x_i . Das mathematische Konzept wird durch Gleichung (39) abgebildet.

$$Z(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot Z(x_i) \right)^2} \quad (39)$$

Durch die hohe Anzahl der Teilgrößen wurde von einer analytischen Term-Entwicklung zur Bestimmung von $Z(y)$ abgesehen und ein numerisches Verfahren vorgezogen. Die Grundlage hierfür stellte die Bildung einer mittleren Abweichung durch eine lineare Approximation nach Gleichung (40) dar. Die vorgestellte GUM-Strategie benötigt dafür Wertepaare von x_i und $Z(x_i)$. Anschließend erfolgte die Variation von x_i unter Kumulation der mittleren Fehler nach Gleichung (39).

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot Z(x_i) = \frac{1}{2} \left(y(x_1, \dots, x_i + Z(x_i), \dots, x_N) - y(x_1, \dots, x_i - Z(x_i), \dots, x_N) \right) \quad (40)$$

Die Bestimmung der individuellen Unsicherheiten $Z(x_i)$ konnte hierbei als Herausforderung dieses Vorgehens angesehen werden. Für die Erhebung von Messwerten durch kommerzielle Messgeräte wurden die Herstellerangaben zur Reproduzierbarkeit verwendet. Alternativ erfolgten Mehrfachmessungen zur Bestimmung der Standardabweichung und die Definition von $Z(x_i)$ mit $b = 3$. Für

Größen, die auf Regressionsfunktion beruhen, wurde die Unsicherheit $Z(x_i)$ mit der Standardabweichung der Regression $\sigma_{x_i, \text{Reg}}$ ermittelt. Für eine lineare Regression $x_i(k)$ mit N Datenpunkten kann Microsoft Excel (Microsoft Corporation, Redmond, Washington, USA) eine Fehlerbestimmung nach Gleichung (41) durchführen.

$$\sigma_{x_i, \text{Reg}} = \sqrt{\frac{1}{(N-2)} \cdot \left(\sum_{j=1}^N (x_{i,j} - \bar{x}_i)^2 - \frac{(\sum_{j=1}^N (k_j - \bar{k}) \cdot (x_{i,j} - \bar{x}_i))^2}{\sum_{j=1}^N (k_j - \bar{k})^2} \right)} \quad (41)$$

Die Bestimmung der Unsicherheit $Z(y)$ der Größe y wurde anschließend gegenüber dem Wert von y funktionalisiert. Dies erfolgte durch die Regressionsfunktion (42) für den relativen Fehler $z(y)$. Die Funktion wurde durch die Parameter $a_{E,y}$, $b_{E,y}$, $c_{E,y}$ und $d_{E,y}$ beschrieben. Für die Bestimmung des absoluten Fehlers $Z(y)$ konnte dann Gleichung (38) verwendet werden.

$$z(y) = a_{E,y} + b_{E,y} \cdot y + c_{E,y} \cdot y^{d_{E,y}} \quad (42)$$

$$Z(y) = z(y) \cdot y \quad (43)$$

3.9.2. Abgasanalytik der DME-Entspannung

Für die Untersuchung der flüssigen Produkte einer kontinuierlichen OME-Synthese wurde DME durch Entspannung aus den Proben entfernt, siehe Abschnitt 3.8.4. Hierbei konnten auch andere leichtflüchtige Komponenten entweichen und die nachfolgende Flüssigphasen-Analytik verfälschen. Der entweichende Gasstrom wurde daher durch Gaschromatografie untersucht, siehe Abschnitt 3.8.4. Da die DME-Entspannung jedoch ein diskontinuierlicher Vorgang war, konnte die analytische Information der Gaschromatografie nicht direkt zur Korrektur der ermittelten Analytenkonzentrationen eingesetzt werden. Stattdessen wurde diese Information zur Erweiterung der experimentellen Unsicherheit verwendet. Hierfür war zunächst der Stoffmengenanteil Y_i der Komponente i in der entnommenen Gasprobe zu bestimmen. Anschließend konnte die Konzentrationsänderung ΔC_i^{Evap} der Komponente i bei der Entspannung nach Gleichung (44) abgeschätzt werden. Die dabei eingesetzte DME-Konzentration C_{DME} beruhte auf der NMR-Analytik der Probe.

$$\Delta C_i^{\text{Evap}} = C_{\text{DME}} \cdot Y_i \quad (44)$$

Im Folgenden wurde ΔC_i^{Evap} verwendet, um die positiven Fehler von C_i durch ΔC_i^{Evap} zu erweitern. Der resultierende Signifikanzbereich war demnach $C_i - Z(C_i) \leq C_i \leq C_i + Z(C_i) + \Delta C_i^{\text{Evap}}$.

4. Ergebnisse

4.1. Charakterisierung von H-BEA 25-E

Die Umsetzung von DME und TRI zu OME durch den Katalysator H-BEA 25 wurde bereits durch Vorarbeiten aufgezeigt [14]. Die Verwendung dieses Katalysators für eine kontinuierliche Syntheseführung erschien daher naheliegend und wurde innerhalb eines Katalysatorscreenings untersucht. Da in einem Festbettreaktor, aufgrund des resultierenden Druckverlusts, kein pulverförmiger Katalysator eingesetzt werden kann, war eine Formgebung notwendig. Dabei wurde eine definierte Partikelgrößenfraktion des Katalysators hergestellt. Dies erfolgte durch die Verarbeitung des technischen Katalysators H-BEA 25-E. Dieser wurde als Extrudat bezogen und anschließend zur gewünschten Partikelfraktion weiterverarbeitet.

Da technische Katalysatoren auch Bindemittel und Additive enthalten, wurde H-BEA 25-E hinsichtlich der vorhandenen kristallografischen Phasen untersucht. Hierdurch sollte die Präsenz von sekundären katalytisch-aktiven Phasen ausgeschlossen werden. Diese Analyse erfolgte durch Röntgendiffraktometrie im Beugungswinkelbereich von $0^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. Ein qualitativer Abgleich mit Referenzdaten [183] zeigte, dass charakteristische BEA-Reflexe bei 7.3 , 8.2 und 11.7° vorlagen. Weiterhin bestanden typische BEA-Reflexe bei 14.8 und 22.2° . Die beobachteten Beugungswinkel indizierten damit das erwartete Vorliegen eines BEA-Zeolithen. Weitere kristallografische Phasen konnten jedoch nicht identifiziert werden. Die Zuschlagsstoffe der bezogenen Katalysator-Extrudate lagen daher nur in einem geringen Massenanteil oder in amorpher Form vor. Das Vorliegen anderer kristalliner Phasen in H-BEA 25-E konnte aber ausgeschlossen werden.

Durch die Anwendung der N_2 -Physisorption erfolgte die Untersuchung von spezifischen Oberflächen und Porenvolumina. Die Ergebnisse werden in Tabelle 14 aufgeführt. Der Katalysator weist eine spezifische Oberfläche von $567.21 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $0.676 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf. H-BEA 25-E kann daher als hochporöses Material mit großer spezifischer Oberfläche betrachtet werden.

Tabelle 14: Ergebnisse der N_2 -Physisorption an H-BEA 25-E zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode und des spezifischen Porenvolumens nach der BJH-Methode.

Größe (Einheit)	Wert
Spezifische Oberfläche (m^2/g)	567.21
Spezifisches Porenvolumen (cm^3/g)	0.676

Im Rahmen der katalytischen Versuche erfolgte der Einsatz von H-BEA 25-E in Form von definierten Katalysatorfraktionen und feinen Pulvern. Die Charakterisierung des feingemahlten Pulvers wurde durch eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung durchgeführt. Abbildung 22 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung durch die Auftragung der relativen Partikelanzahl $N_{p,rel}$ über dem Feret-Durchmesser d_{Feret} . Der Auftragung von zwei charakteristischen Messungen kann entnommen werden, dass ein Großteil der Partikel $d_{Feret} < 100 \mu\text{m}$ aufweist. Die mittleren Partikelgrößen der dargestellten Messdaten betragen $91.5 \mu\text{m}$ (Messung 1) und $55.8 \mu\text{m}$ (Messung 2). Als Grenzwert für die Berechnung charakteristischer Größen, wie dem Thiele-Modul, wird daher ein Partikeldurchmesser von $d_p = 100 \mu\text{m}$ angenommen. Dieser Wert ist charakteristisch für einen Großteil der vorliegenden Partikel und führt zu einer konservativen Schätzung der abgeleiteten Größen.

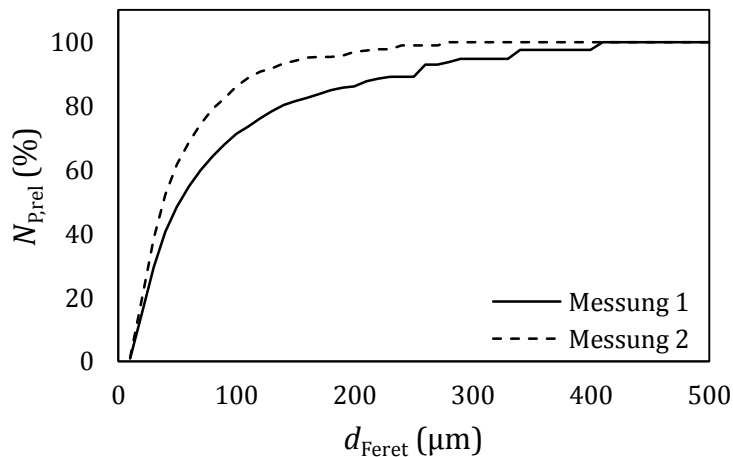


Abbildung 22: Auftragung der relativen Partikelanzahl $N_{\text{p,rel}}$ von Proben über dem Feret-Durchmesser von feinpulvrigen H-BEA 25-E Katalysatoren.

Die abschließende Charakterisierung von H-BEA 25-E erfolgte durch die Untersuchung von Schüttdichten. Hierzu wurde eine Katalysatorpackung mit $0.8 \leq d_p \leq 1.25$ mm in einem Glasrohr mit dem Innendurchmesser $d_i = 10$ mm angefertigt und ausgewogen. Die Untersuchung ergab eine Katalysatorbeladung β_{Kat} von 461.13 g/L_R und wird auf das Gesamtvolumen des Reaktors im Bereich der Katalysatorpackung bezogen. Die Packung verfügt damit über ein Gewicht von 0.362 g Katalysator für 1 cm Packungshöhe.

4.2. Reaktionstechnisches Konzept und Vorgehen

Die primäre Zielstellung dieser Arbeit bestand in der Entwicklung eines Reaktorsystems für eine neuartige OME-Synthese. Hierfür sollte ein kontinuierlicher Synthesebetrieb von OME aus DME und TRI demonstriert werden. Aus diesen Experimenten wurde die Ableitung ingenieurtechnischer Kennzahlen und Betriebsparameter angestrebt.

Für die Demonstration einer kontinuierlichen Syntheseführung bestand die Gefahr der Verblockungen von Reaktoren. Diese konnten durch die Bildung von Niederschlägen aus TRI oder Fo-Oligomeren bei einer Entmischung oder Abkühlung erfolgen. Im Speziellen bei der Entfernung von DME aus Reaktionsmischungen wurden entsprechende Phänomene im Rahmen von Voruntersuchungen beobachtet [14]. Zur Prävention wurden konstruktive Maßnahmen ergriffen. Die Reaktoren verfügten daher über einen verhältnismäßig großen Innendurchmesser von 10 mm . Dies bewirkte eine Resilienz der Leitungen gegenüber Verblockungen. Die Darstellung eines turbulenten Strömungsregimes ($Re_p > 2000$) in einem entsprechenden Reaktor würde jedoch einen volumetrischen Durchfluss von ca. 2 L/min benötigen. Die Fördereinrichtungen und die Vorlage der Feed-Mischungen konnten aus konstruktiven Gründen jedoch nicht für diesen Betrieb dimensioniert werden. Da keine turbulente Reaktionsführung vorlag, waren Diffusionslimitierungen während der Demonstrationsversuche der OME-Synthese sehr wahrscheinlich. Folglich wurde eine Strategie entwickelt, um mittels einer Modellreaktion die Diffusionseinflüsse abschätzen zu können. Hierdurch sollte trotz der bestehenden Stofftransportlimitierung eine Erhebung von kinetischen Daten ermöglicht werden. Die hierzu verwendete Modellreaktion ist die Transacetalisierung von DBM und DPM.

Die Strategie zur Charakterisierung des Reaktorsystems wird in Abbildung 23 skizziert. In einem ersten Schritt wurde eine Reaktionskinetik für die Transacetalisierung angefertigt. Hierzu erfolgten satzweise Versuche zur Erhebung von zeitabhängigen Reaktionsverläufen. Durch die Datenanpassung an kinetische Ansätze, siehe Abschnitt 3.2.1, erfolgte dann die Entwicklung eines kinetischen Modells. Der Einfluss einer wasserinduzierten Inhibierung erweiterte dieses Modell. Hierdurch konnte die Reaktionsgeschwindigkeit bei isothermer Betriebsweise variiert werden. Zur Beschreibung dieses Effekts wurde die entwickelte

Kinetik durch den Inhibierungsterm f_i erweitert. Reaktions- und Diffusionseigenschaften konnten daher unabhängig von der Reaktionstemperatur modifiziert werden.

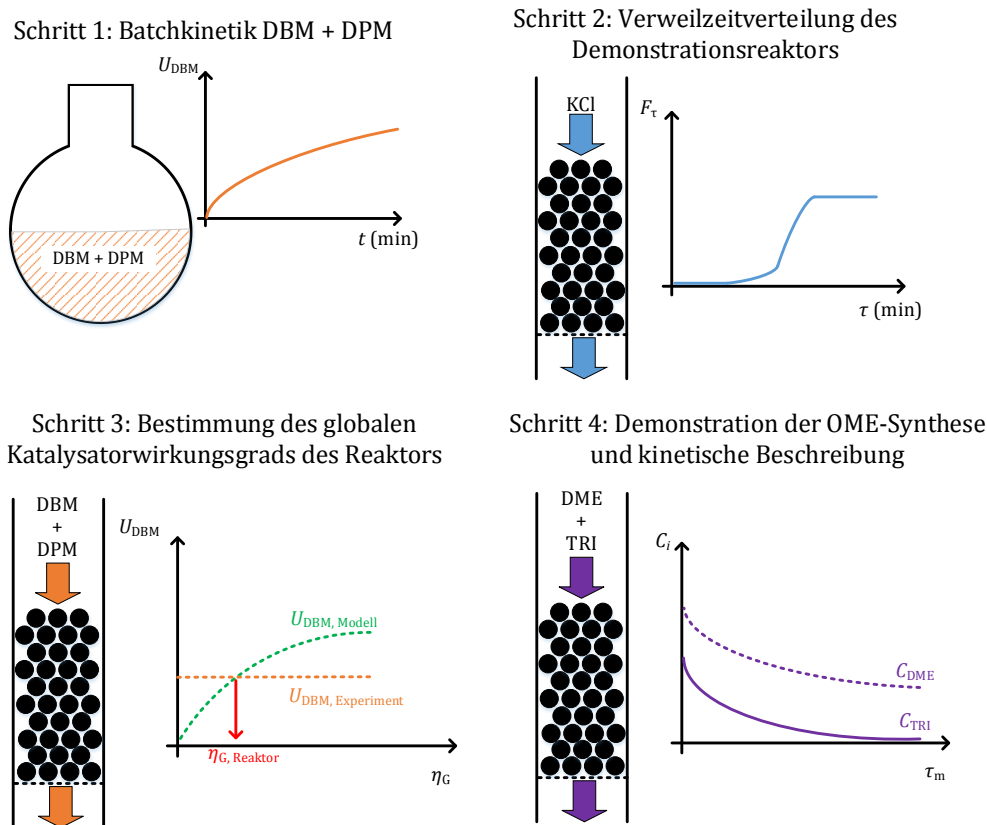


Abbildung 23: Konzept zur reaktionstechnischen Beschreibung der OME-Synthese aus DME und TRI durch ein vierstufiges Verfahren: 1. die Anfertigung von Batch-Kinetiken der Transacetalisierung von DBM und DPM, 2. die Entwicklung eines Verweilzeitmodells für die verwendeten Festbettreaktoren, 3. die Bestimmung des globalen Katalysatorwirkungsgrads η_G als charakteristische Reaktorgröße und 4. die Demonstration und kinetische Anpassung der OME-Synthese.

In einem zweiten Schritt erfolgte die Entwicklung eines Verweilzeitmodells für den Demonstrationsreaktor. Hierfür wurde ein baugleicher Glasreaktor mit invasiver Messtechnik, siehe Abschnitt 3.3, verwendet. Dabei erfolgte die Aufzeichnung von Verweilzeitverteilungen F_τ einer KCl-Lösung und deren Beschreibung durch die logarithmische Normalverteilung. In einem anschließenden dritten Schritt wurden DBM und DPM in diesem Reaktor umgesetzt. Durch die Kenntnis der Kinetik und des Verweilzeitverhaltens konnte ein kinetisches Modell für die kontinuierliche Transacetalisierung formuliert werden. Innerhalb dieses Modells wurde der globale Katalysatorwirkungsgrad η_G als charakteristische Größe des Reaktorsystems vorgesehen. Die Größe η_G beschreibt dabei den globalen Einfluss von Diffusionseffekten auf die ideale Reaktionskinetik der Transacetalisierung. Ein grafisches Verfahren ermöglichte die Bestimmung von η_G anhand von Messdaten aus den kontinuierlichen Transacetalisierungsversuchen. Die wasserinduzierte Inhibierung wurde dabei zur kinetischen Modifizierung der Transacetalisierung genutzt. Die ermittelte Beschreibung für η_G konnte daher als allgemeingültig für das Reaktorsystem angesehen werden. In einem vierten und abschließenden Schritt wurden Demonstrationsversuche zur OME-Synthese aus DME und TRI durchgeführt. Aufgrund der Kenntnis der Diffusionslimitierung und des Verweilzeitverhaltens konnten dabei kinetische Beschreibungen für Teilreaktionen der OME-Synthese angefertigt werden.

4.3. Transacetalisierung von DBM und DPM

4.3.1. Reaktionsverlauf der Transacetalisierung und Inhibierungseinfluss

Zunächst erfolgte die Bestimmung der temperaturabhängigen Dichten von Reaktionsmischungen. Die Ergebnisse dieser Betrachtung wurden zur Parametrierung von Gleichung (5) genutzt. Tabelle 15 führt die ermittelten Werte für A_p und B_p auf.

Tabelle 15: Parameter der Dichtefunktion nach Gleichung (5) für Reaktionsmischungen der Transacetalisierung aus DBM und DPM.

Parameter (Einheit)	Wert
A_p (g/mL)	0.8857
B_p (g/(mL·°C))	-0.001

Die Versuche zur Transacetalisierung von DBM und DPM nach Reaktion (XXVIII) wurden in einem Versuchsaufbau nach Abschnitt 3.2.1. durchgeführt. Die Analyse der Reaktionsmischungen nach Abschnitt 3.8.2. ermöglichte die Untersuchung des Reaktionsverlaufs. Abbildung 24 zeigt ein entsprechendes Konzentrationsprofil. Die Reaktionsführung erfolgte äquimolar bezüglich DBM und DPM. In der initialen Phase der Reaktion lag eine schnelle Umsetzung der Reaktanden vor. Die Konzentration von DBM nahm nach 1 h von 2.73 mol/L bis auf 2.08 mol/L ab. Eine Probenahme nach 24 h indizierte eine chemische Gleichgewichtslage durch ein konstantes Konzentrationsprofil bis 72 h. Hierbei stellte sich eine molare Verteilung der Reaktanden von 1 (DPM): 2 (BPM): 1 (DBM) ein. Die Umsetzung erfolgte an getrocknetem und feinpulvrigen H-BEA 25-E. Die Reaktionsparameter des Versuchs ermöglichen die Beobachtung von Konzentrationsgradienten bis zu einer Reaktionszeit von 24 h. Der gezeigte Datensatz wurde ohne die Zugabe von Wasser erhoben. In Erwartung einer auftretenden Inhibierung wäre die Erfassung von kleineren Konzentrationsgradienten notwendig. Die Beobachtung entsprechender Reaktionsverläufe erschien jedoch durch die vorgestellte Versuchsdurchführung möglich.

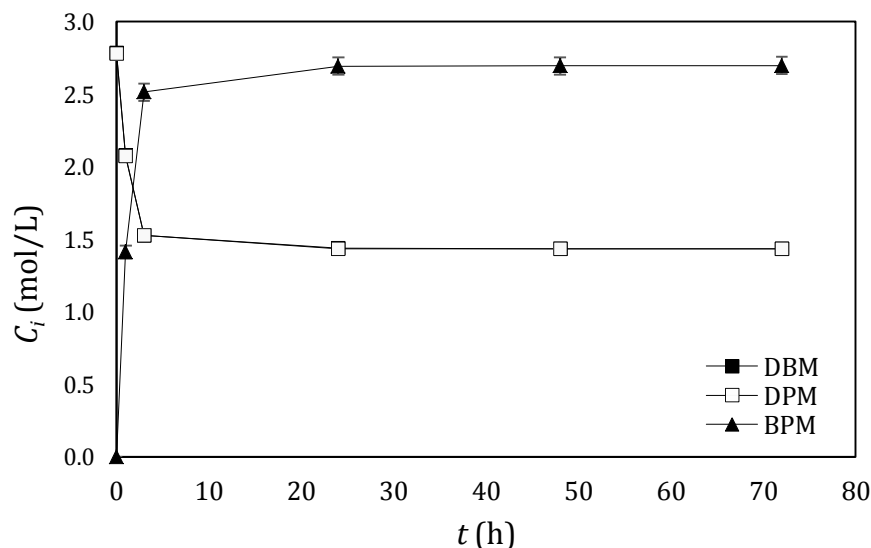


Abbildung 24: Konzentrationsprofil der Transacetalisierung von DBM und DPM; Reaktionsparameter: 313.15 K, $n_{DBM}/n_{DPM} = 1$, $C_{H_2O,pau} = 0$ mol/L, $\beta_{Kat} = 4.193$ g/L_R, 500 rpm.

Der Verlauf der Transacetalisierung wurde für unterschiedliche Versuchstemperaturen untersucht, siehe Abbildung 25. Dabei werden vier wasserfreie Reaktionsführungen bei 303, 308, 313 und 323 K durch den Umsatz von DBM in Reaktion (XXVIII) durch $U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$ dargestellt. Alle Datensätze zeigten bei 24 h das Vorliegen einer Gleichgewichtslage. Der entsprechende Gleichgewichtsumsatz betrug $U_{\text{DBM, (XXVIII), eq}} \approx 0.5$. Es konnte keine unmittelbare Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Reaktionstemperatur festgestellt werden. Es wird jedoch ein Anstieg der initialen Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur beobachtet. Demnach lag nach 1 h ein Umsatz von 0.09, 0.20, 0.25 und 0.43 bei 303, 308, 313 und 323 K vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm dabei mit steigender Temperatur zu.

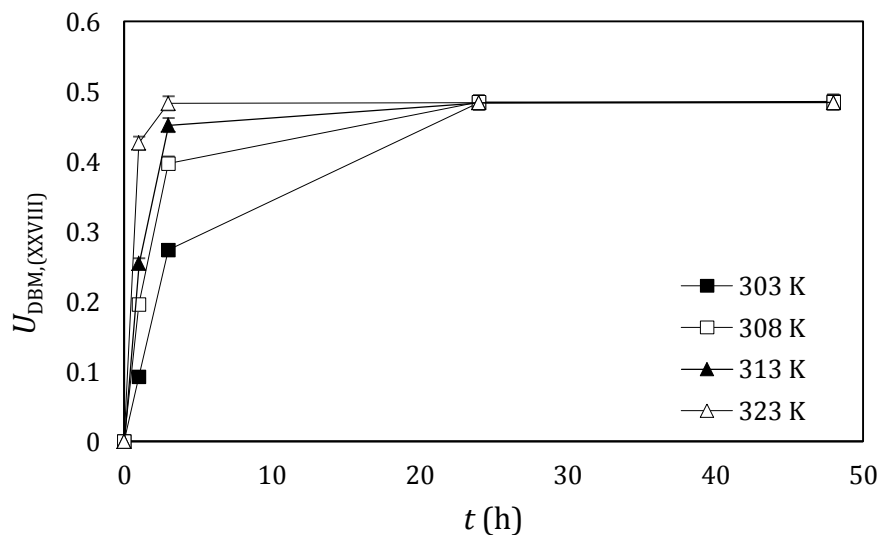


Abbildung 25: Umsatzprofil der Transacetalisierung von DBM und DPM bei Variation der Reaktionstemperatur; Reaktionsparameter: $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $C_{\text{H}_2\text{O, pau}} = 0 \text{ mol/L}$, $\beta_{\text{Kat}} \approx 4.1 - 4.2 \text{ g/L}_R$, 500 rpm.

Der Einfluss der Inhibierung auf die Transacetalisierungsreaktion ist in Abbildung 26 dargestellt. Die Geschwindigkeit der Transacetalisierung nahm für eine Erhöhung der pauschalen Wasserkonzentration $C_{\text{H}_2\text{O, pau}}$ ab. Für $C_{\text{H}_2\text{O, pau}} = 0 \text{ mol/L}$ und $C_{\text{H}_2\text{O, pau}} = 0.018 \text{ mol/L}$ lag nach 24 h eine Gleichgewichtslage vor. Für eine Wasserkonzentration von 0.064 mol/L konnte dies erst bei 48 h verzeichnet werden. Eine Reaktionsführung mit $C_{\text{H}_2\text{O, pau}} = 0.309 \text{ mol/L}$ erreichte selbst nach 96 h nur $U_{\text{DBM, (XXVIII)}} = 0.44$. Alle dargestellten Versuchsdaten wurden bei 308.15 K und identischer Katalysatorbeladung mit H-BEA 25-E erhoben.

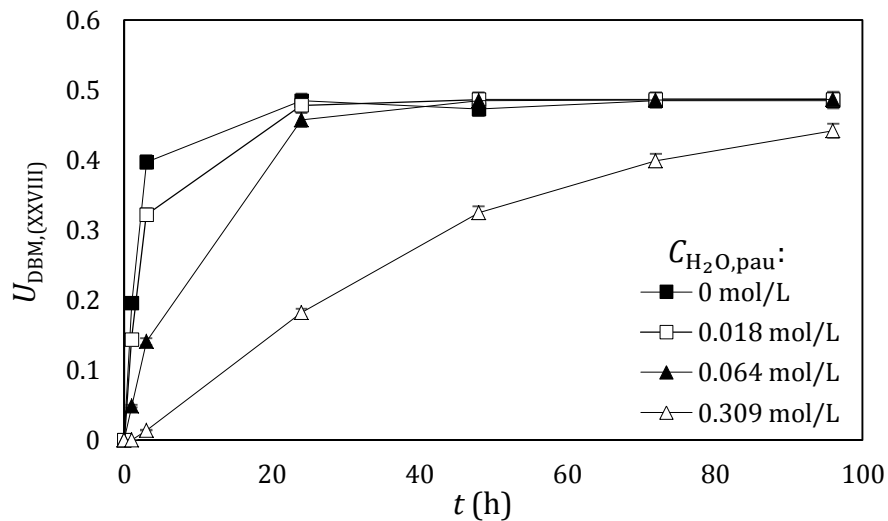


Abbildung 26: Umsatzprofil der Transacetalisierung von DBM und DPM bei Variation der pauschalen Wasserkonzentration $C_{H_2O,pau}$; Reaktionsparameter: 308.15 K, $n_{DBM}/n_{DPM} = 1$, $\beta_{Kat} \approx 4.1 - 4.2 \text{ g/L}_R$, 500 rpm.

Um die Möglichkeit einer Modellbildung abzuschätzen, wurden effektive Geschwindigkeitskonstanten entsprechend Gleichung (9) ermittelt. Abbildung 27 zeigt eine Arrhenius-Auftragung von $k_{FW,(XXVIII),eff}$. Hierbei werden Datenreihen mit konstanter pauschaler Wasserkonzentration dargestellt. Eine Erhöhung von $C_{H_2O,pau}$ führte zur Abnahme von $\ln(k_{FW,(XXVIII),eff})$. Die Inhibierung ermöglichte eine starke Modifikation der Reaktionsgeschwindigkeit. Für 323 K besteht ein Wertebereich für $k_{FW,(XXVIII),eff}$ von $1.6 \cdot 10^{-3}$ bis $8.9 \cdot 10^{-2} \text{ (L} \cdot \text{L}_R) / (\text{g} \cdot \text{mol} \cdot \text{h})$. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte daher bei isothermer Reaktionsführung durch die Inhibierung um 98 % reduziert werden. Für konstante Wasserkonzentrationen zeigte $\ln(k_{FW,(XXVIII),eff})$ ein typisches Arrhenius-Verhalten. Dies wird durch die linearen Trendlinien in Abbildung 27 verdeutlicht.

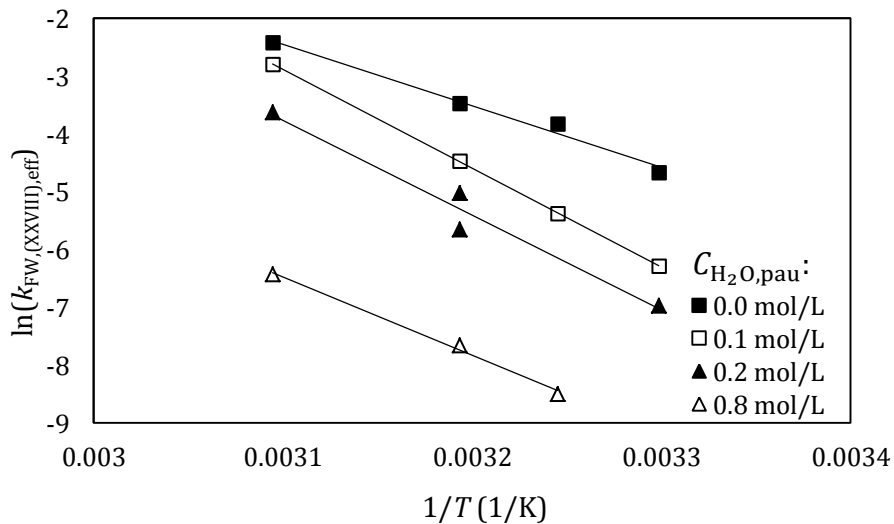


Abbildung 27: Arrhenius-Auftragung von logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Transacetalisierung $k_{FW,(XXVIII),eff}$ über der inversen Temperatur; Reaktionsparameter: $n_{DBM}/n_{DPM} = 1$, $\beta_{Kat} \approx 4.1 - 4.2 \text{ g/L}_R$, 500 rpm.

4.3.2. Untersuchungen zur Diffusionslimitierung

Die Ergebnisse der satzweisen Versuche zur Transacetalisierung sollten für die Entwicklung einer kinetischen Beschreibung genutzt werden. Hierfür durfte jedoch keine Stofftransportlimitierung vorliegen. Dies wurde zunächst durch die Erhebung des internen Katalysatorwirkungsgrads η_{Int} nach Gleichung (12) untersucht. Das Ergebnis dieser Betrachtung ist in Abbildung 28 dargestellt. Für die satzweisen Versuche lag $\eta_{\text{Int}} \approx 1$ vor. Es bestand daher keine interne Diffusionslimitierung.

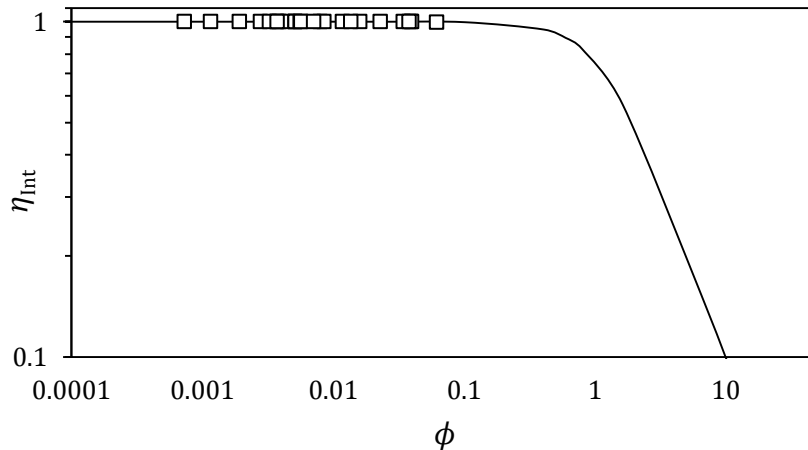


Abbildung 28: Auftragung des internen Katalysatorwirkungsgrads η_{Int} über dem Thiele-Modul ϕ für satzweise Versuche zur Transacetalisierung von DBM und DPM, $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $\beta_{\text{Kat}} \approx 4.1 - 4.2 \text{ g/L}_R$, 500 rpm, Symbole für Versuchsdaten, Linie nach Gleichung (12).

Die Untersuchung einer externen Stofftransportlimitierung wurde anhand des Kriteriums von Mears Ω durchgeführt. Die Betrachtung erfolgte für wasserfreie Reaktionsführungen bei 303, 313 und 323 K. Die fehlende Inhibierung begünstigte dabei das Vorliegen einer Diffusionslimitierung. Konnte anhand dieses Grenzfalles keine Limitierung nachgewiesen werden, bestand keine Kontrolle durch Filmdiffusionseffekte für den gesamten Datensatz. Da für die angewandte Suspendierung des Katalysators keine explizite Rührercharakteristik vorlag, wurde mit einer Fallunterscheidung gearbeitet. Die Rührer-Reynoldszahl Re_M lag bei $6797 \leq Re_M \leq 8664$ und würde damit für bekannte Rührertypen Newtonzahlen im Größenbereich von $0.1 \leq Ne \leq 10$ ergeben. Im Rahmen der Betrachtung wurden diese Grenzwerte verwendet. Das Ergebnis ist in Abbildung 29 dargestellt. Hierbei liegt eine Zunahme von Ω mit steigender Reaktionstemperatur vor. Dieses Verhalten entspricht dem Einfluss der temperaturabhängigen Reaktionskinetik. Die Ω -Werte für $Ne = 0.1$ sind höher als die isothermen Vergleichswerte bei $Ne = 10$. Dies zeigt, dass die vorliegende Rührercharakteristik einen signifikanten Einfluss auf die Ausprägung einer Diffusionshemmung besitzt. Für alle gezeigten Datenpunkte galt jedoch $\Omega < 0.15$. Damit lag für das Reaktionssystem keine externe Diffusionslimitierung vor.

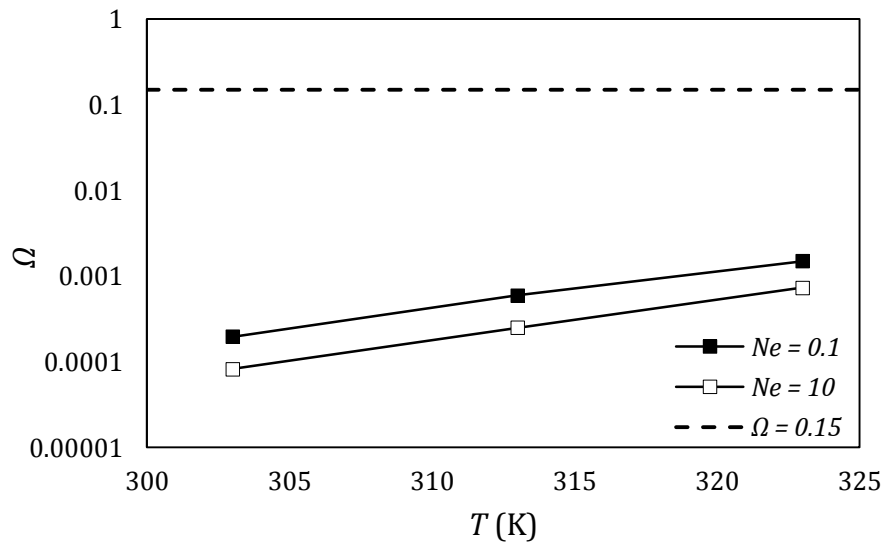


Abbildung 29: Darstellung des Mears-Kriteriums Ω über der Temperatur T für die Transacetalisierung von DBM und DPM; Fallunterscheidung bezüglich der Rührercharakteristik in $Ne = 0.1$ (■) und $Ne = 10$ (□), $n_{DBM}/n_{DPM} = 1$, $\beta_{Kat} \approx 4.1 - 4.2$ g/L_R, 500 rpm.

4.3.3. Kinetische Modellierung der Transacetalisierung

Zur Entwicklung eines kinetischen Modells erfolgte zunächst die Substitution der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion $k_{BW,(XXVIII)}$ durch die Gleichgewichtskonstante $K_{eq,(XXVIII)}$. Die funktionelle Beschreibung von $K_{eq,(XXVIII)}$ wurde nach einer Van't-Hoff-Korrelation entsprechend Gleichung (10) ermittelt. Die Werte von $A_{(XXVIII)}$ und $B_{(XXVIII)}$ nach Gleichung (10) sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Van't-Hoff-Parameter der Gleichgewichtskonstanten $K_{eq,(XXVIII)}$ nach Gleichung (10).

Parameter (Einheit)	Wert
$A_{(XXVIII)}$	1.0502
$B_{(XXVIII)}$ (K)	66.187

Die Betrachtung der Van't-Hoff-Auftragung in Abbildung 30 zeigt, dass die Reaktionstemperatur einen Einfluss auf die Gleichgewichtslage besitzt. Dieser ist jedoch schwach ausgeprägt, was durch den kleinen numerischen Wert des Korrelationsparameters $B_{(XXVIII)}$ indiziert wird. Die Ermittlung der Reaktionsenthalpie nach Gleichung (11) ergibt $\Delta H_{(XXVIII)} = 0.55$ kJ/mol. Die Transacetalisierung wäre demnach eine schwach endotherme Reaktion. Bei Berücksichtigung der vorliegenden experimentellen Fehler kann diese Feststellung jedoch nicht als signifikant betrachtet werden. Die enthalpische Triebkraft der Reaktion erscheint jedoch sehr schwach.

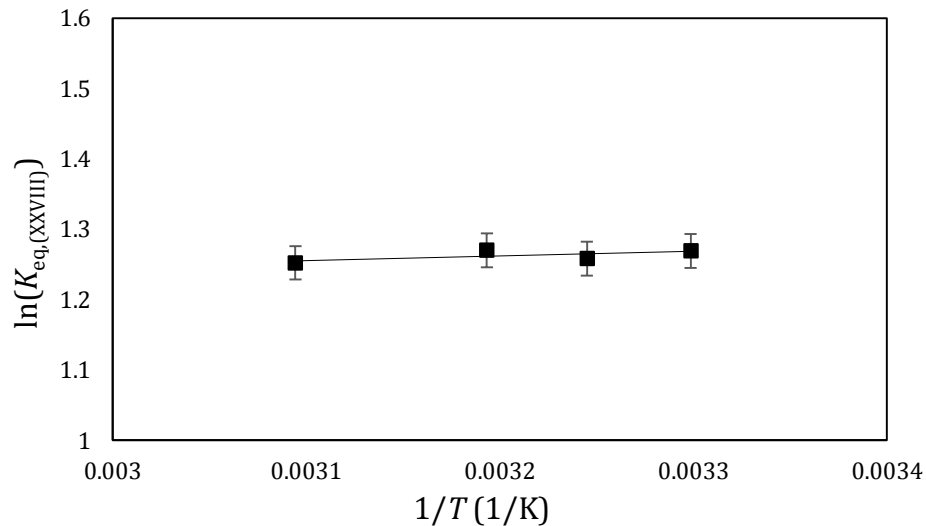


Abbildung 30: Van't-Hoff-Auftragung der logarithmierten Gleichgewichtskonstanten zur Ermittlung von Gleichgewichtsparametern durch lineare Regression.

Der nachfolgende Schritt der kinetischen Modellentwicklung bestand in der Beschreibung von $k_{FW, (XXVIII)}$. Hierfür wurde eine Arrhenius-Auftragung für die wasserfreie Reaktionsführung der Transacetalisierung angefertigt, siehe Abbildung 31. Die Parameter der linearen Regression wurden entsprechend Gleichung (2) ermittelt und zur Beschreibung der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit verwendet.

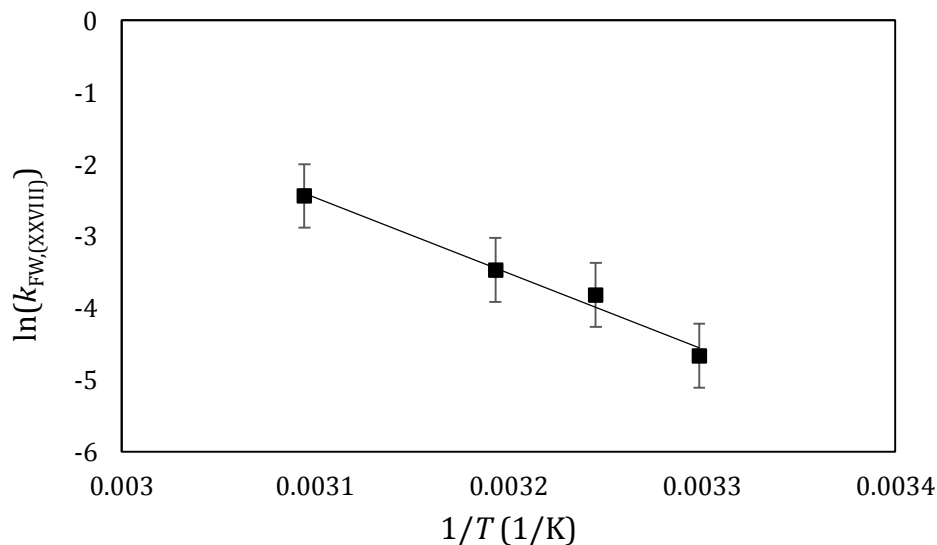


Abbildung 31: Arrhenius-Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitsparameters $k_{FW, (XXVIII)}$ in $L \cdot L_R / (g \cdot mol \cdot h)$ über der inversen Temperatur.

Die bestimmten Korrelationsparameter für die Beschreibung von $k_{FW, (XXVIII)}$ in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur werden in Tabelle 17 aufgeführt. Für die Reaktionsgeschwindigkeit konnte eine Zunahme mit steigender Temperatur beobachtet werden.

Tabelle 17: Parameter der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{FW, (XXVIII)}$ nach Gleichung (2).

Parameter (Einheit)	Wert
$a_{(XXVIII)}$	30.056
$b_{(XXVIII)}$ (K)	-10491

Zur Erweiterung des kinetischen Ansatzes für die Inhibierung wurde zunächst die Beschreibung der Wasseradsorption an den Katalysatorpartikeln vorgenommen. Dies erfolgte durch Langmuir-Adsorptionsisothermen, siehe Abschnitt 3.2.2. In Anlehnung an das chemische Gleichgewicht ermöglichte eine lineare Regression die Beschreibung von $\ln(K_{\text{Ads}})$ in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Dies wird durch die Trendlinie in Abbildung 32 dargestellt. Die Korrelationsparameter für $\ln(K_{\text{Ads}})$ werden in Tabelle 18 aufgeführt.

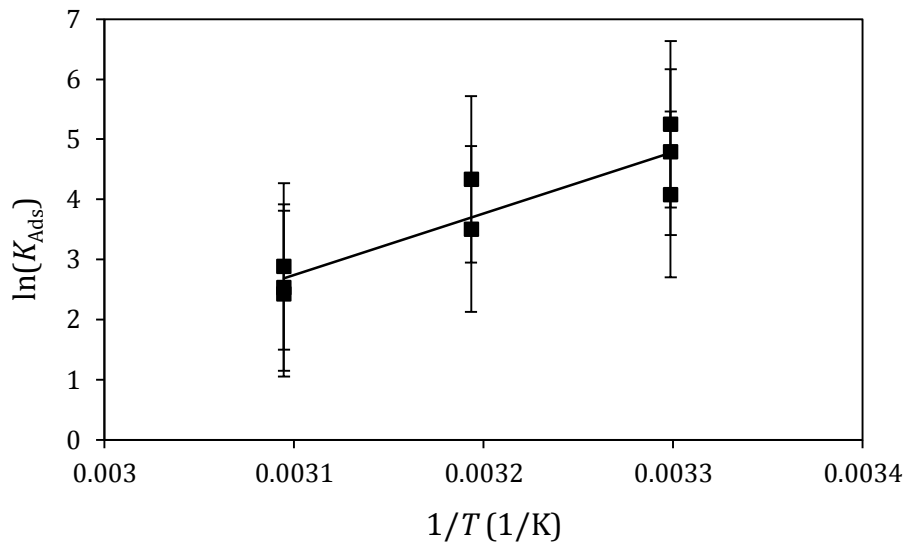


Abbildung 32: Logarithmische Adsorptionskonstante $\ln(K_{\text{Ads}})$ von Wasser an H-BEA 25-E in Abhängigkeit der inversen Temperatur T , lineare Regression zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit.

Die erhobenen Werte für A_{Ads} und B_{Ads} zeigten, dass Wasser über eine hohe Adsorptionsaffinität an H-BEA 25-E verfügte. Darüber hinaus bestand eine erhöhte Adsorptionsneigung bei abnehmender Temperatur. Dies entsprach dem erwarteten Verhalten des Adsorptionsvorgangs.

Tabelle 18: Korrelationsparameter nach Gleichung (15) zur Beschreibung der logarithmischen Adsorptionskonstante $\ln(K_{\text{Ads}})$.

Parameter (Einheit)	Wert
A_{Ads}	-28.916
$B_{\text{Ads}}(\text{K})$	10214

Für die Inhibierungskonstante k_i wurden Abhängigkeiten bezüglich der Temperatur und der vorhandenen Wassermenge beobachtet. Da $S_{\text{H}_2\text{O}}$ von denselben Größen abhängig war, erfolgte die Beschreibung von k_i als Funktion von $S_{\text{H}_2\text{O}}$. Eine grafische Darstellung dieser Überlegung wird in Abbildung 33 gezeigt. Die experimentellen Daten für k_i konnten durch eine polynomische Regression angenähert werden. Die Parameter a_1 und b_1 nach Gleichung (18) werden in Tabelle 19 aufgeführt.

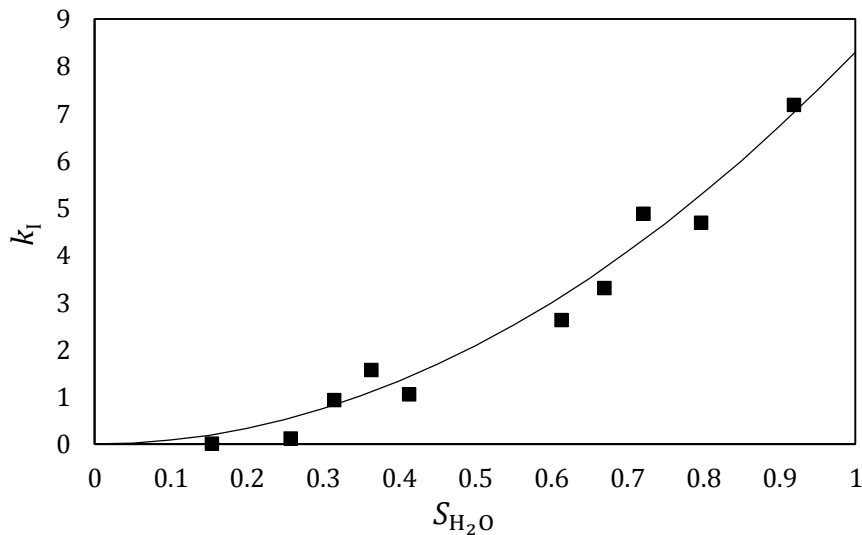


Abbildung 33: Auftragung von k_1 über S_{H_2O} und Darstellung der quadratischen Trendlinie zur Beschreibung nach Gleichung (18).

Eine Besonderheit der Anpassungsparameter konnte in dem ermittelten Wert von b_1 verzeichnet werden. Entsprechend $b_1 = 2$ zeigte k_1 ein quadratisches Verhalten gegenüber S_{H_2O} auf. Wird die Struktur des Inhibierungsterms f_1 nach Gleichung (17) berücksichtigt, kann ein Einfluss von S_{H_2O} in der dritten Potenz auf die Inhibierung verzeichnet werden. Eine Interpretation dieser Beobachtung erfolgt in Abschnitt 6.1.2.

Tabelle 19: Korrelationsparameter a_1 und b_1 zur Beschreibung von k_1 nach Gleichung (18).

Parameter (Einheit)	Wert
a_1	8.308
b_1	2

Die finale Form der Batch-Kinetik für die Transacetalisierung von DBM und DPM ist Gleichung (45). Die Abschätzung von $k_{FW,(XXVIII)}$ erfolgt durch die Arrhenius-Parameter nach Tabelle 17. Für $K_{eq,(XXVIII)}$ sind die Gleichgewichtsparameter nach Tabelle 16 zu verwenden.

$$r_{DBM,(XXVIII),eff} = k_{FW,(XXVIII)} \cdot \beta_{Kat} \cdot \frac{1}{1 + 8.308 \cdot (S_{H_2O})^3} \cdot \left(C_{DBM} \cdot C_{DPM} - \frac{1}{K_{eq,(XXVIII)}} \cdot C_{BPM}^2 \right) \quad (45)$$

Nach der Entwicklung eines kinetischen Ansatzes unter Berücksichtigung der Inhibierung kann eine direkte Gegenüberstellung mit experimentellen Daten erfolgen. Hierzu werden Modellkurven und Versuchsdaten in Abbildung 34 aufgetragen. Dabei handelt es sich um Datensätze verschiedener Reaktionstemperaturen und pauschaler Wasserkonzentrationen. Die Modellierung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung für einen Datensatz bei 323 K und $C_{H_2O,pau} = 0.063$ mol/L. Gleiches gilt für die Datensätze bei 308 K. Eine Betrachtung der Reaktionsführung bei 303 K und $C_{H_2O,pau} = 0.130$ mol/L zeigt höhere Abweichungen auf. Dies betrifft den initialen Reaktionsbereich bis 3 h. Für spätere Reaktionszeitpunkte nimmt die Abweichung durch eine Annäherung zur Gleichgewichtslage jedoch ab.

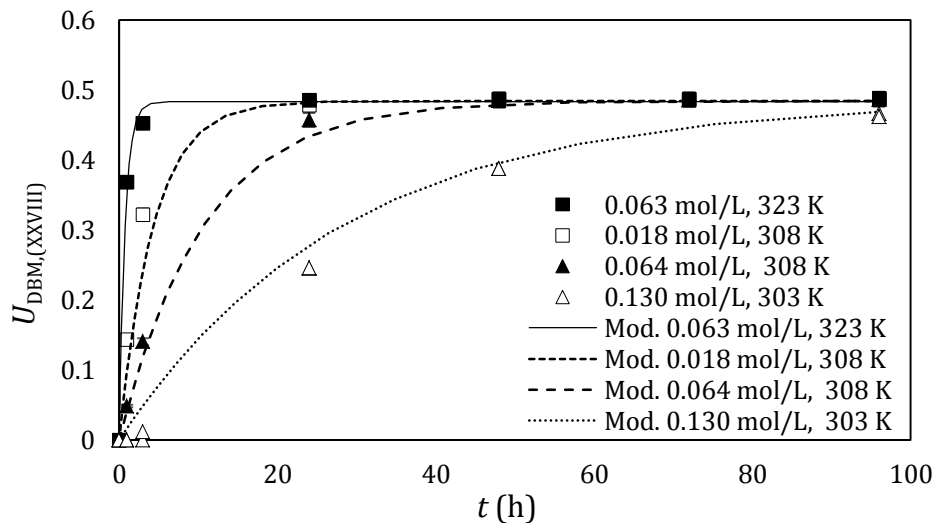


Abbildung 34: Vergleich von Modellkurven und experimentellen Messdaten für Versuche der Transacetalisierung unter Variation der pauschalen Wasserkonzentration $C_{\text{H}_2\text{O,pau}}$ (Angabe in mol/L) und der Temperatur.

Abbildung 34 zeigt, dass die entwickelte Kinetik zur Beschreibung der heterogenkatalysierten Transacetalisierung von DBM und DPM genutzt werden kann. Die Modellierung bildet dabei den Einsatz unterschiedlicher Reaktionstemperaturen und Wasserkonzentrationen ab. Das Modellsystem der Transacetalisierung kann daher für reaktionstechnische Untersuchungen genutzt und durch eine gezielte Inhibierung modifiziert werden.

4.4. Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Die Untersuchung von Verweilzeitverteilungen erfolgte durch Schrittversuche mit 1 M KCl-Lösung, siehe Abschnitt 3.3. Für die Detektion des Tracers wurde eine potentiometrische Messtechnik nach Gleichung (19) kalibriert. Die Parameter der Kalibrierfunktion A_{Pot} und B_{Pot} sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Kalibrierparameter A_{Pot} und B_{Pot} der Kalibrierfunktion (19) zur Bestimmung der KCl-Konzentration C_{KCl} während eines Sprungversuchs.

Parameter (Einheit)	Wert
A_{Pot} (mol/L)	0.0062
B_{Pot} (1/mV)	0.0233

Die Durchführung von Schrittversuchen an einer H-BEA 25-E Katalysatorschüttungen mit $0.8 \text{ mm} \leq d_p \leq 1.25 \text{ mm}$ führte zur Erhebung von Konzentrationsverläufen. Diese wurden nach Gleichung (20) in Verweilzeitverteilungen F_τ überführt. Die Anpassung für zwei experimentelle Datensätze ist in Abbildung 35 skizziert. Die Messdaten unterliegen hierbei einer Totzeitkorrektur. Für das Experiment mit $H = 10 \text{ cm}$ wurden 60 s bis zum signifikanten Anstieg der KCl-Konzentration an der Messelektrode benötigt. Es erfolgte eine schnelle Zunahme bis $F_\tau \approx 1$ bei 350 s vorlag. Für $H = 40 \text{ cm}$ begann ein Anstieg von F_τ ab 360 s. Der Schrittversuch endete bei 1075 s. Für beide Experimente kann eine gute Anpassung durch die logarithmische Normalverteilung vermerkt werden.

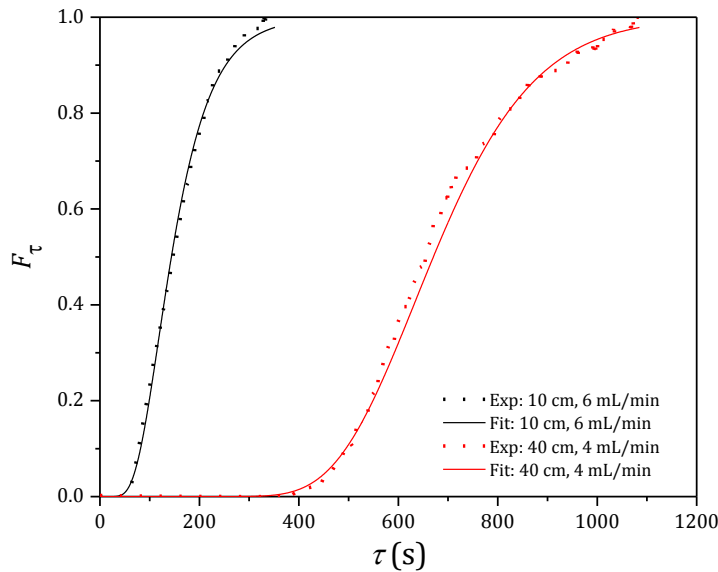


Abbildung 35: Versuchsdaten zur Bestimmung von Verweilzeitverteilungen durch Schrittversuche im Versuchsaufbau nach Abbildung 15, Darstellung der Verweilzeitverteilung F_τ über der Verweilzeit τ für die experimentellen Daten (Exp) und die Anpassung der logarithmischen Normalverteilung (Fit).

Die Anpassung der logarithmischen Normalverteilung nach Gleichung (20) an die experimentellen Daten erfolgte durch Bestimmung der Parameter x_{vz} und w_{vz} . Entsprechend dem Konzept von Gleichung (21) und (22) wurde eine Beschreibung dieser Korrelationsgrößen durch die Höhe des Katalysatorbetts H (cm) und den Volumenstrom v (mL/min) angestrebt. Die Korrelationsparameter für x_{vz} und w_{vz} sind in Tabelle 21 und Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 21: Parameter zur Beschreibung von x_{vz} durch die Versuchsparameter H (cm) und v (mL/min) nach Gleichung (21).

Parameter (Einheit)	Wert
$A_{x_{vz},1}$ (-)	6.20543
$A_{x_{vz},2}$ (1/cm)	0.44555
$A_{x_{vz},3}$ (min/mL)	0.21789
$A_{x_{vz},4}$ (min ² /mL ²)	-0.08289
$A_{x_{vz},5}$ (min/cm ⁴)	-0.05664
$A_{x_{vz},6}$ (1/cm)	0.04684
$A_{x_{vz},7}$ (min/mL)	0.18979
$A_{x_{vz},8}$ (1/cm ²)	$1.38769 \cdot 10^{-4}$
$A_{x_{vz},9}$ (min ² /mL ²)	-0.02929
$A_{x_{vz},10}$ (min/cm ⁴)	-0.00731

Tabelle 22: Parameter zur Beschreibung von w_{VZ} durch die Versuchsparameter H (cm) und v (mL/min) nach Gleichung (22).

Parameter (Einheit)	Wert
$A_{wVZ,1}$ (-)	0.20167
$A_{wVZ,2}$ (1/cm)	-0.00586
$A_{wVZ,3}$ (min/mL)	-0.04698
$A_{wVZ,4}$ (min ² /mL ²)	0.00133
$A_{wVZ,5}$ (min/cm ⁴)	0.00197
$A_{wVZ,6}$ (1/cm)	-0.02664
$A_{wVZ,7}$ (min/mL)	-0.25558
$A_{wVZ,8}$ (1/cm ²)	$1.7355 \cdot 10^{-4}$
$A_{wVZ,9}$ (min ² /mL ²)	0.01215
$A_{wVZ,10}$ (min/cm ⁴)	0.00678

Die Güte der Modellierung wurde durch einen Vergleich von Messdaten mit modellierten Verweilzeitverteilungen überprüft. Abbildung 36 stellt dies anhand von vier Messdatenverläufen dar. Der Darstellung kann entnommen werden, dass eine zuverlässige Prädiktion für den initialen Anstieg der Verweilzeitverteilungen vorliegt. Für die Experimente mit $v = 4$ mL/min liegen im Bereich $F_\tau > 0.8$ für $H = 20$ cm geringere Abweichungen vor. Gleiches kann für $0.2 \leq F_\tau \leq 0.9$ bei einem Versuch mit $H = 40$ cm vermerkt werden. Die beobachteten Abweichungen zwischen den modellierten und gemessenen Verweilzeitverteilungen müssen daher im Rahmen der nachfolgenden Verwendung der Verweilzeitmodellierung diskutiert werden. Allgemein ist die logarithmische Normalverteilung jedoch ein geeignetes Werkzeug, um das Verweilzeitverhalten der Festbettreaktoren zu beschreiben. Durch die Parametrierung mit H und v wurde eine Adaption für andere Fluidsysteme ermöglicht. Demnach kann das entwickelte Verweilzeitmodell im Folgenden für die Transacetalisierung und die OME-Synthese verwendet werden.

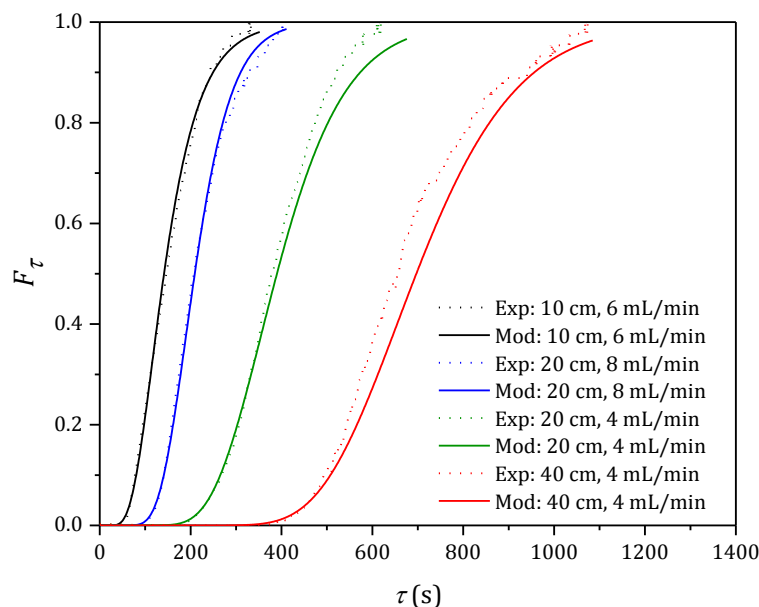


Abbildung 36: Vergleich experimenteller und simulierter Verweilzeitverläufe F_τ zur Validierung des erstellten Modells der Verweilzeitverteilung durch die logarithmische Normalverteilung.

4.5. Kontinuierliche Reaktionsführung der Transacetalisierung von DBM und DPM

Die kontinuierlichen Versuche zur Transacetalisierung ermöglichten eine reaktionstechnische Charakterisierung des entwickelten Reaktorsystems. Hierfür erfolgte zunächst eine Untersuchung zum Vorliegen von internen Diffusionslimitierungen. Die Betrachtung wurde nach Gleichung (12) für die eingesetzten Katalysatorpartikel mit $0.8 \text{ mm} \leq d_p \leq 1.25 \text{ mm}$ durchgeführt. Abbildung 37 zeigt die entsprechende Auftragung des internen Katalysatorwirkungsgrads η_{int} über dem Thiele-Modul ϕ . Im Gegensatz zur Betrachtung der satzweisen Versuche, siehe Abbildung 37, lag für das kontinuierliche Reaktionssystem eine interne Diffusionslimitierung vor.

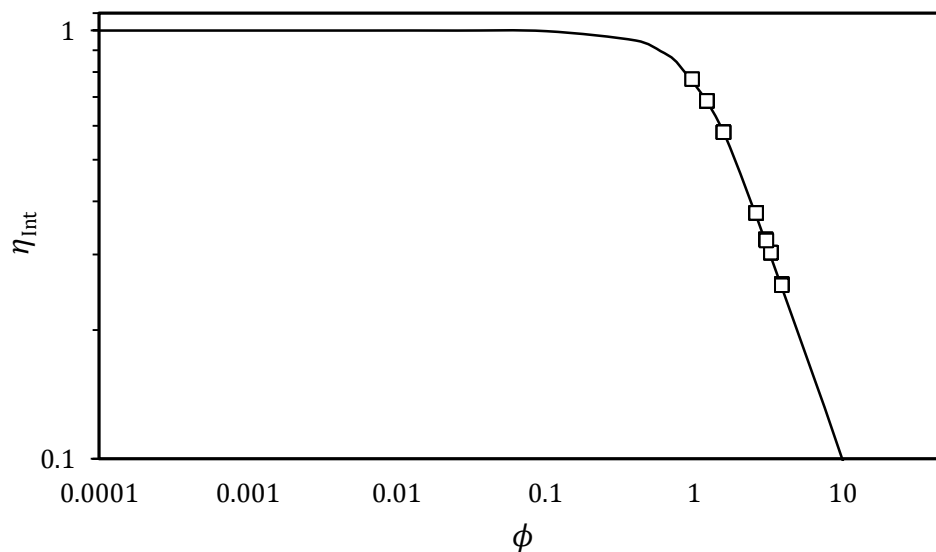


Abbildung 37: Auftragung des internen Wirkungsgrads η_{int} über dem Thiele-Modul ϕ für die durchgeführten Versuche zur kontinuierlichen Reaktionsführung der Transacetalisierung (Symbole), Darstellung des allgemeinen Korrelationsverlaufs entsprechend Gleichung (12).

Nach dem Nachweis einer Stofftransportlimitierung wurden experimentelle Daten zur kontinuierlichen Reaktionsführung erhoben, siehe Abschnitt 3.4. Abbildung 38 zeigt den Datensatz einer Temperaturvariation. Der Volumenstrom der Auftragung v_{St} entspricht dabei dem Sollwert der Dosierung bei Standardbedingungen. Die Umrechnung in den tatsächlichen Volumenstrom des Reaktors erfolgte über die Korrektur der Dichte nach Gleichung (5). Als Beschreibungsgröße wird der DBM-Umsatz $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ verwendet. Die Betrachtung zeigt, dass $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ mit steigender Temperatur zunahm. Dabei bewirkte eine Erhöhung des Volumenstroms eine Abnahme von $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ bei isothermer Reaktionsführung. Dieses Phänomen verfügte über eine Temperaturabhängigkeit. Bei 303 K betrug der Umsatz 0.45 bei 4 mL/min und 0.40 bei 8 mL/min. Für 311 K bewirkte die gleiche Veränderung des Volumenstroms lediglich einen Unterschied von 0.48 zu 0.46 für $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$. Eine Erklärung für diese Beobachtung besteht in einer Annäherung an das Reaktionsgleichgewicht und ist in Übereinstimmung mit dem kinetischen Ansatz für $r_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ nach Abschnitt 4.3.3.

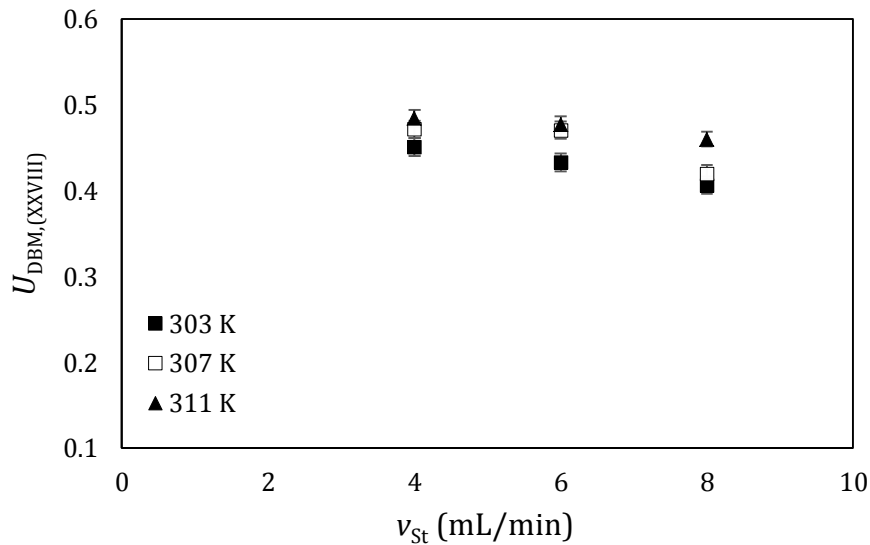


Abbildung 38: Umsatz der kontinuierlichen Transacetalisierung von DBM und DPM bei Variation der Reaktionstemperatur und des Volumenstroms bei Standardbedingungen v_{St} ; $n_{DBM}/n_{DPM} = 1$, $\beta_{Kat} \approx 461.1$ g/L, $C_{H_2O} = 0$ mol/L, $H = 40$ cm.

Eine Versuchsreihe zur kontinuierlichen Transacetalisierung von DBM und DPM unter Variation von C_{H_2O} ist in Abbildung 39 dargestellt. Die gezeigten Umsätze nehmen mit steigender Wasserkonzentration ab. Hierbei liegt für $C_{H_2O} = 0.018$ mol/L eine sehr schwache Abnahme von $U_{DBM,(XXVIII)}$ gegenüber dem wasserfreien Versuch vor. Bei Anwendung von $C_{H_2O} = 0.151$ mol/L kann eine deutliche Reduzierung des Umsatzes beobachtet werden. Bei $v_{St} = 8$ mL/min beträgt $U_{DBM,(XXVIII)}$ lediglich 0.16. Für einen konstanten Wert von C_{H_2O} nimmt $U_{DBM,(XXVIII)}$ bei einer Zunahme von v_{St} ab. Die gezeigten Daten beschreiben drei unterschiedliche Wasserkonzentrationen. Die Darstellung von C_{H_2O} wurde durch Zugabe von Wasser in eine getrocknete äquimolare Mischung realisiert. Die maximale Konzentration der Beimischung von Wasser betrug 0.151 mol/L. Höhere Wassermengen führten zur Ausbildung einer dispersen Phase. Die Versuche zur inhibierten Reaktionsführung der Transacetalisierung unterliegen der Annahme einer Gleichgewichtseinstellung der Wasseradsorption. Die Einstellung einer entsprechenden Gleichgewichtslage wurde durch eine Einfahr-Prozedur ermöglicht.

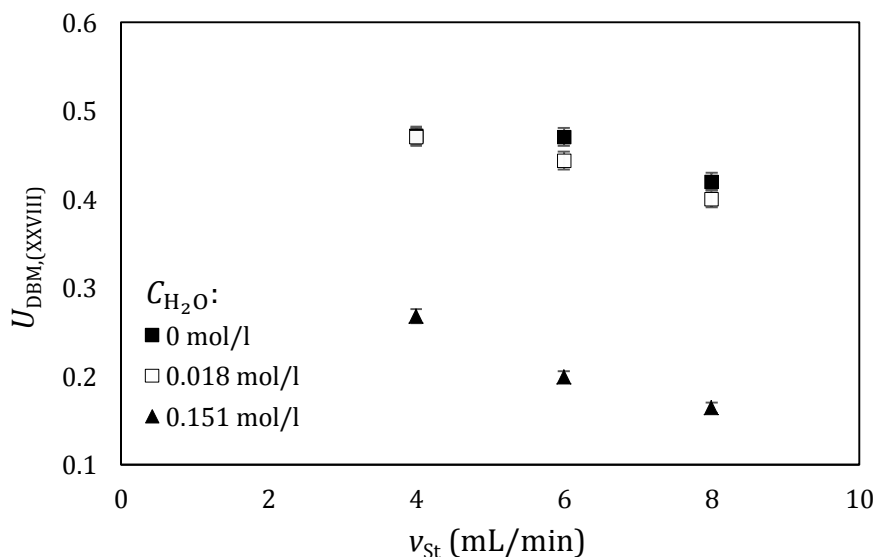


Abbildung 39: Umsatz der kontinuierlichen Transacetalisierung von DBM und DPM für unterschiedliche Wasserkonzentrationen C_{H_2O} und des Volumenstroms bei Standardbedingungen v_{St} ; $n_{DBM}/n_{DPM} = 1$, $\beta_{Kat} \approx 461.1$ g/L, $T = 307$ K, $H = 40$ cm.

Durch die entwickelte Batch-Kinetik und das bekannte Verweilzeitverhalten des Reaktorsystems konnte eine Analyse der bestehenden Stofftransportlimitierung durchgeführt werden. Dafür wurde der globale Katalysatorwirkungsgrade η_G ermittelt. Dies erfolgte durch numerische Integration von Gleichung (25) unter Variation von η_G . Die benötigte Verweilzeitdichteverteilung E_τ wurde dabei durch die logarithmische Normalverteilung angenähert, siehe Abschnitt 4.4. Eine Auftragung des Modellumsatzes $\langle U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})} \rangle$ über η_G ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Funktion zeigt zunächst eine deutliche Zunahme von $\langle U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})} \rangle$ bei einem Anstieg von η_G . Mit dem Erreichen von $\eta_G \approx 2$ erfolgt ein asymptotischer Verlauf zum Gleichgewichtsumsatz von $\langle U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})} \rangle \approx 0.5$. Zur Bestimmung von η_G erfolgt die Darstellung des experimentell bestimmten Umsatzes $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ in dem Graphen. Dabei wird der Schnittpunkt $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})} = \langle U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})} \rangle$ ermittelt. Zusätzlich wird der Fehler $Z(U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})})$ eingetragen und zur Bestimmung des resultierenden Fehlers für η_G verwendet. Für Umsätze in der Nähe des Gleichgewichts ergeben sich große Fehler für η_G . Dies wird durch den Schnittpunkt von $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})} + Z(U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})})$ mit dem asymptotischen Verlauf von $\langle U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})} \rangle$ verursacht. Für Umsätze im Wertebereich des Reaktionsgleichgewichts kann daher kein positiver Abweichungsfehler bestimmt werden. Für das dargestellte Beispiel in Abbildung 40 ergab sich ein globaler Katalysatorwirkungsgrad von $\eta_G = 0.76$ mit einem Fehlerbereich von $0.72 \leq \eta_G \leq 0.81$.

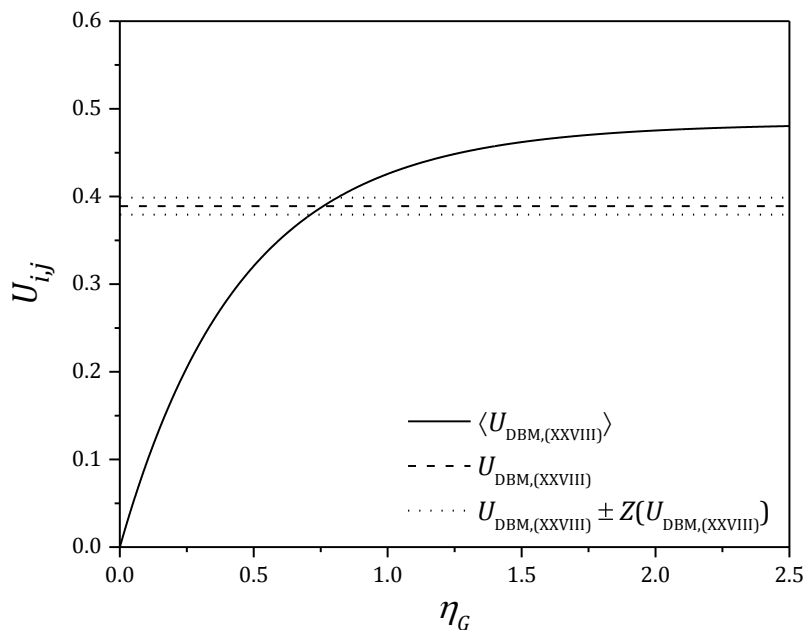


Abbildung 40: Auftragung des Modellumsatzes $\langle U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})} \rangle$ aus der Kombination von Batch-Kinetik und Verweilzeitverhalten als Funktion von η_G ; Darstellung des experimentellen Umsatzes $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ zur Bestimmung von η_G , Angabe des Fehlerbandes $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})} \pm Z(U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})})$ zur Darstellung des Einflusses des experimentellen Fehlers von $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ auf die Bestimmung von η_G ; Versuchsparameter: $v_{\text{st}} = 8 \text{ mL/min}$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0.151 \text{ mol/L}$, $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $\beta_{\text{Kat}} \approx 461.1 \text{ g/L}$, $T = 312 \text{ K}$, $H = 40 \text{ cm}$.

Die nachfolgende Funktionalisierung von η_G erfolgte durch eine lineare Regression nach Gleichung (26). Die ermittelten Regressionsparameter befinden sich in Tabelle 23. Als Anpassungsgröße wurde die initiale Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{DBM},(\text{XXVIII}),\text{ini}}$ für $\tau = 0 \text{ s}$ gewählt. Eine grafische Darstellung der Datenanpassung wird in Abbildung 41 gezeigt. Dabei nimmt η_G mit steigender initialer Reaktionsgeschwindigkeit ab. Dies erscheint plausibel, da eine schnelle Reaktion durch eine Diffusionslimitierung stärker beeinträchtigt wird und demnach einen höheren Wirkungsgradverlust erleidet. Für sehr langsame Reaktionen hingegen bewirkt die Stofftransportlimitierungen nur eine geringe Reduzierung des Katalysatorwirkungsgrads.

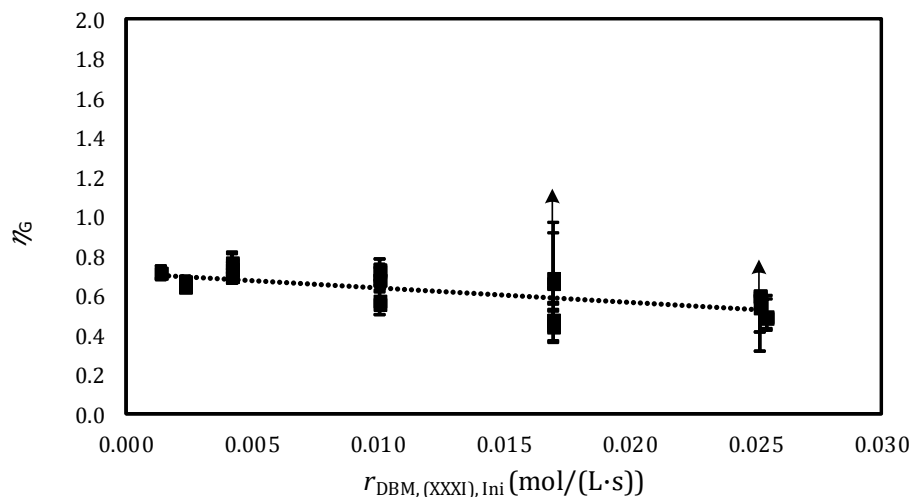


Abbildung 41: Auftragung des globalen Katalysatorwirkungsgrads η_G über der initialen Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{DBM}, (\text{XXXI}), \text{Ini}}$, lineare Regression der Messdaten, Fehlerindikator mit Pfeil: Obere Fehlergrenze konnte nicht ermittelt werden.

Tabelle 23: Regressionsparameter zur Bestimmung des Katalysatorwirkungsgrads η_G .

Parameter (Einheit)	Wert
a_G	0.7147
b_G (s·L/mol)	-7.451

Die Regression nach Gleichung (26) wurde durch den Einsatz inhibierter Transacetalisierungskinetiken erhoben. Entsprechend der Vorstellung, dass die Inhibierung eine unabhängige Variation von Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeiten ermöglichte, ist diese Regression eine allgemeingültige Charakteristik des Reaktorsystems. Dies ermöglichte eine Übertragung auf experimentell anspruchsvolle Systeme und wurde eingesetzt, um die OME-Synthese aus DME und TRI zu untersuchen.

4.6. Satzweise Versuche zur OME-Synthese aus DME

4.6.1. Reaktivität von Lösungsmitteln

In satzweisen Versuchen zur OME-Synthese aus DME und TRI können Variationen von Reaktionsbedingungen, Katalysatoren und Reaktionszeiten durchgeführt werden. Hierdurch wurde die Identifizierung vielversprechender Synthesestrategien ermöglicht. Dabei bestand ein besonderes Interesse an der Einführung eines geeigneten Lösungsmittels. In Vorarbeiten zeigten Reaktionssysteme mit geringem TRI-Umsatz die Bildung von Niederschlägen bei der Entfernung von DME durch Verdampfen [14]. Diese Phasentrennung erschwerte die analytische Erfassung der gebildeten Produkte und sollte daher vermieden werden. Als Strategie hierzu wurde die Einführung eines Lösungsmittels vorgesehen. Im Kontext der angestrebten Überführung in einen kontinuierlichen Synthesebetrieb bestand eine besondere Bedeutung für diese Verbesserung, da hierdurch die Verblockung von Rohrleitungen und Reaktoren vermieden wurde.

Das inerte Verhalten der Lösungsmittel war dabei ein wichtiges Kriterium und musste bei der Auswahl berücksichtigt werden. Als Beispiel hierfür ist das GC-MS-Chromatogramm einer Reaktionsmischung in Abbildung 42 dargestellt. Die Auftragung zeigt den detektierten Ionenfluss (TIC) über der Scananzahl, die

eine indirekte Zeitangabe der Gaschromatografie ist. Die betrachtete OME-Synthese aus DME und TRI erfolgte im Lösungsmittel Butylacetat. In der Reaktionsmischung lagen die OME-Verbindungen OME 1, OME 2 und OME 3 vor. Durch einen Datenbankabgleich der auftretenden Fragmentierungen wurden MeFo und Derivate des Lösungsmittels identifiziert. Hierzu zählten Essigsäure, Butanol und Butylformiat. Weiterhin wurden Methoxyethen und Propylacetat vorgefunden. Eine Besonderheit waren die oligomeren Nebenprodukte S01 bis S05. Diese Strukturen sind der eingesetzten NIST-Datenbank (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, USA) nicht bekannt. Für S01 und S02 erfolgte die Identifizierung durch einen Fragmentierungsabgleich in der Software ChemDraw (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA). Auch für die Komponenten S03 bis S05 konnte ein typisches Fragmentierungsverhalten von OMe-Oligomeren vermerkt werden.

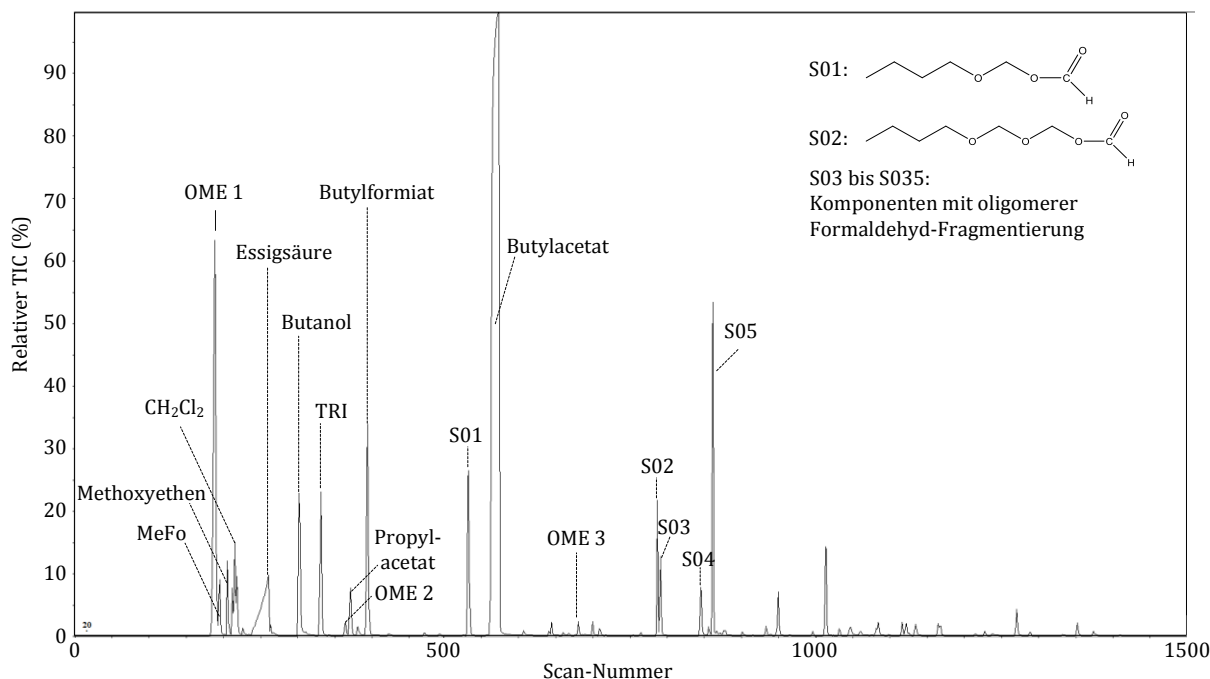


Abbildung 42: Chromatogramm der flüssigen Produktmischung einer satzweisen Synthese von OME aus DME und TRI, Reaktionsparameter: 363 K, 10 bar, $\omega_{\text{Kat}} = 2.6 \text{ wt\% H-BEA 25}$, $m_{\text{Butylacetat}}/(m_{\text{TRI}} + m_{\text{DME}}) = 1.5$, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0.22$, Indizierung bekannter Analyten entsprechend einem Datenbankabgleich (NIST, Stand: 2005) und Kennzeichnung von Signalen mit charakteristischer Fragmentierung.

Die aufgezeigte Bildung zusätzlicher Oligomersysteme war nachteilig für eine OME-Synthese. Dies basierte auf dem Einbau von OMe-Einheiten in diese Nebenprodukte, wodurch die Menge der verfügbaren Monomere für die OME-Synthese abnahm. Dabei war bemerkenswert, dass die Esterstruktur des Butylacetats trotz einer wasserfreien Syntheseführung gespalten wurde. Die vorgestellte Betrachtung zeigte, dass die OME-Synthese aus DME und TRI ein hochreaktives System ist und selbst mit stabilen Lösungsmitteln zahlreiche Nebenreaktionen ermöglicht. Ein inertes Verhalten gegenüber der OME-Synthese war daher die wichtigste Eigenschaft eines geeigneten Lösungsmittels. Gleichzeitig stellte das breite Produktspektrum der ablaufenden Konkurrenzreaktionen eine analytische Herausforderung dar. Dies traf im Speziellen zu, wenn die gebildeten Produkte bisher noch nicht beschrieben wurden, siehe S01 bis S05. Als Lösungsansatz für diese Herausforderung wurde daher eine Deskriptoranalyse angewandt, die eine Identifikation vielversprechender Synthesestrategien ermöglichte.

4.6.2. Deskriptoranalyse

Die Deskriptoranalyse nach Abschnitt 3.5 basierte auf den Größen DE_{TRI} und DE_{OME} . DE_{TRI} beschreibt das Verhältnis der Massenanteile von TRI zu den OME-Oligomeren. Ein kleiner DE_{TRI} -Wert zeichnet damit eine geeignete Synthesestrategie aus. Eine ausschließliche Verwendung des Deskriptors DE_{TRI} ermöglicht allerdings keine Aussage zur Bildung von Nebenprodukten. Hierfür wurde der Deskriptor DE_{OME} eingeführt, welcher den Anteil der Kraftstoffoligomere gegenüber dem gesamten OME-Anteil darstellt, siehe Gleichung (28). Da der Verlust von OMe-Einheiten an Nebenprodukte die Bildung höherer OME-Oligomere beeinflusst, besitzt dieser Deskriptor eine Sensitivität gegenüber deren Bildung. Für DE_{OME} wurde daher ein möglichst hoher Wert angestrebt. Im Rahmen umfangreicher Screening-Versuche wurden zahlreiche Synthesestrategien untersucht. Eine Ergebnisübersicht ist im Anhang A4 dieser Arbeit vorzufinden. Für die finale Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels und eines Katalysators werden nachfolgend drei Datensätze vorgestellt und für den Wertebereich $0 \leq DE_{\text{TRI}} \leq 0.6$ und $0 \leq DE_{\text{OME}} \leq 0.6$ diskutiert, siehe Abbildung 43. Es handelt sich dabei um Literaturversuche ohne Lösungsmittel [14], ein Katalysatorscreening im Lösungsmittel MeFo und Versuchsdaten von Experimenten im Lösungsmittel DD.

Für die lösungsmittelfreien Versuche nahmen DE_{TRI} und DE_{OME} mit steigender Reaktionstemperatur ab. Für Temperaturen >373 K wurde TRI vollständig umgesetzt, wodurch $DE_{\text{TRI}} = 0$ resultiert. Die gezeigten Versuche wurden mit dem Katalysator H-BEA 25 durchgeführt. Ausschließlich dieser Katalysator zeigte ausreichend hohe Umsätze von DME und TRI, um die Bildung von Niederschlägen zu unterbinden [14]. Die Variation von Reaktionsparametern ohne die Einführung eines Lösungsmittels war daher nur mit H-BEA 25 möglich. Die Verwendung des Lösungsmittels MeFo konnte diese experimentelle Beschränkung auflösen und ermöglichte die Durchführung eines Katalysatorscreenings. Der kleinste D_{TRI} -Wert wurde dabei für den Katalysator H-BEA 25 verzeichnet. Die restlichen Katalysatoren H-BEA 38, H-Y 30, H-MFI 30 und Amberlyst 36 zeigten höhere D_{TRI} - und D_{OME} -Werte auf. Dabei bestand eine Ähnlichkeit zwischen dem Verlauf der Deskriptoren der lösungsmittelfreien Temperaturvariation und den Datenpunkten des Katalysatorscreenings. Dieser konnte als allgemeiner Trend für die Deskriptoren interpretiert werden. Analog zur Reaktionstemperatur der lösungsmittelfreien Versuche wurde der beobachtete Trend genutzt, um eine Aussage zur Aktivität der Katalysatoren abzuleiten. Demnach bestand die höchste katalytische Aktivität für den Zeolithen H-BEA 25. Die Katalysatoren H-Y 30, H-MFI 30 und Amberlyst 36 zeigten geringere Aktivitäten. Entsprechend Abbildung 43 könnten dadurch jedoch Produktmischungen mit höherem Anteil der Kraftstoffoligomere OME 3-5 erzeugt werden. Der beobachtete Verlauf der Deskriptoren verhielt sich damit analog zum zeitlichen Verlauf der vorliegenden OME-Spezies. Dies entsprach dem Konzept einer kinetischen Kontrolle des Produktspektrums.

Für weiterführende Untersuchungen erschien die Wahl des Lösungsmittels MeFo ungünstig, da diese Verbindung auch als Nebenprodukt der Umsetzung von DME und TRI auftreten konnte [14]. Daher wurde der Einsatz des Lösungsmittels DD untersucht. Die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 43 zeigen, dass DE_{OME} und DE_{TRI} mit steigender Reaktionstemperatur abnahmen. Für $T = 373$ K bestand zudem ein Vollumsatz von TRI. Diese Beobachtungen stellten eine Analogie zum Verhalten der lösungsmittelfreien Reaktionsführung dar. Zudem konnten keine Derivate von DD als Nebenprodukte der OME-Synthese verzeichnet werden. Beim Einsatz von DD traten keine Niederschläge auf. Hierdurch konnten die erhaltenen Produktmischungen einschränkungsfrei analytisch untersucht werden. Für die Demonstration der kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI wurde daher das Lösungsmittel DD gewählt. Aufgrund der notwendigen Formgebung für den Betrieb eines Festbettreaktors erfolgte die Wahl des Katalysators H-BEA 25-E anstatt des pulverförmigen H-BEA 25. Das Vorliegen sekundärer katalytisch-aktiver kristallografischer Phasen wurde dabei durch Röntgendiffraktometrie ausgeschlossen, siehe Abschnitt 4.1.

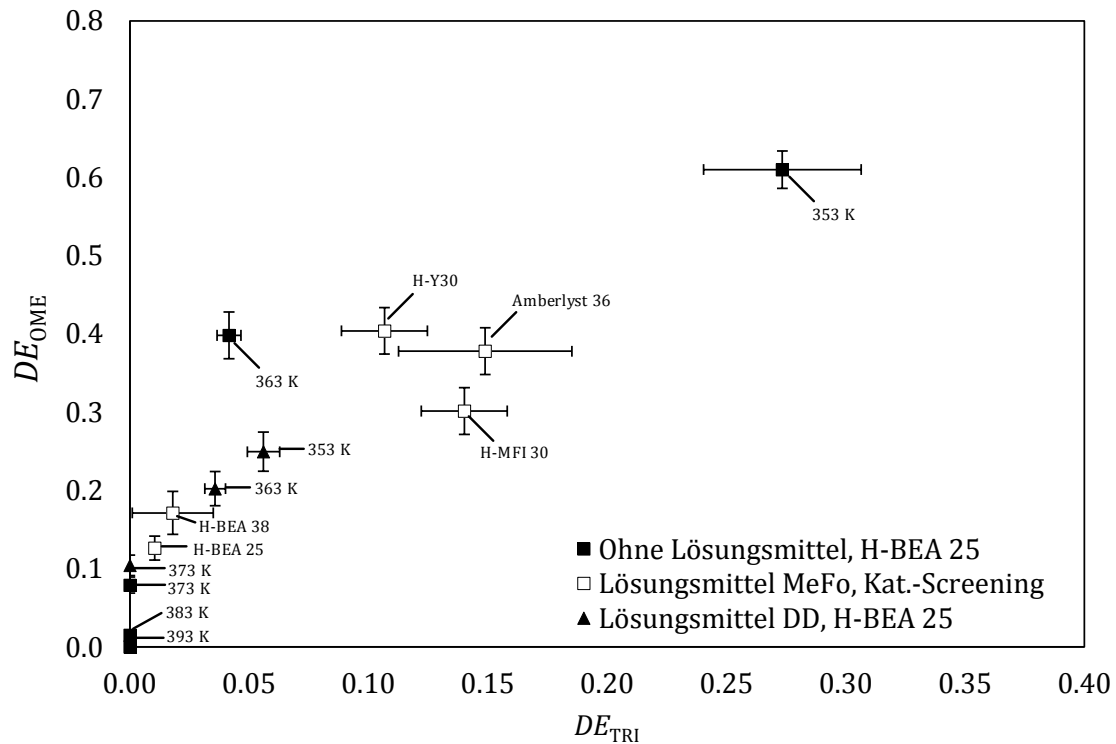


Abbildung 43: Auftragung der Deskriptoren DE_{OME} und DE_{TRI} des erhobenen Datensatzes zur Synthese von OME aus DME und TRI durch satzweise Versuche; Reaktionsparameter: $n_{TRI}/n_{DME} = 0.25$, 16 h; Versuche ohne Lösungsmittel: $\omega_{Kat} = 0.4$ wt% H-BEA 25; Katalysatorscreening in Lösungsmittel MeFo: $\omega_{Kat} = 2$ wt%, $\omega_{MeFo} = 40$ wt%, 373 K; Lösungsmittel DD: $\omega_{Kat} = 2$ wt% H-BEA 25, $\omega_{DD} = 56$ wt%.

4.6.3. Sichtzellenversuche zur physikochemischen Charakterisierung

Zur Demonstration einer kontinuierlichen OME-Synthese wurde zunächst die physikochemische Eignung des Systems DME/TRI/DD untersucht. Die ternäre Reaktionsmischung musste dabei in den Betriebsgrenzen des entwickelten Reaktionsapparats (Abschnitt 3.7) einsetzbar sein. Diese Betrachtung erfolgte durch Sichtzellenversuche. Abbildung 44 stellt den Zellendruck einer Reaktionsmischung aus 56 wt% DD, 30 wt% DME und 14 wt% TRI in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Hierbei erfolgt ein Vergleich mit dem Dampfdruck von DME. Zusätzlich wird das Betriebsfenster des Reaktionsapparats dargestellt. Für 303 K entsprach der Zellendruck dem einer reinen DME-Phase. Der Systemdruck nahm mit steigender Temperatur zu, jedoch deutlich schwächer als der korrespondierende DME-Druck. Für 373 K lag ein Zellendruck von 14.4 bar vor. Der korrespondierende DME-Dampfdruck hätte 31.8 bar betragen. Als Ergebnis der satzweisen Syntheseversuche erschienen Reaktionstemperaturen zwischen 353 und 383 K geeignet. Der entwickelte Reaktionsapparat ermöglichte Syntheseführungen mit $p_{max} = 65$ bar und $T_{max} = 393$ K, siehe Abschnitt 3.7. Eine OME-Synthese aus DME und TRI mit dem Lösungsmittel DD konnte daher in dem Reaktionsapparat erfolgen. Das Vorliegen überkritischer Zustände war dabei nicht zu erwarten.

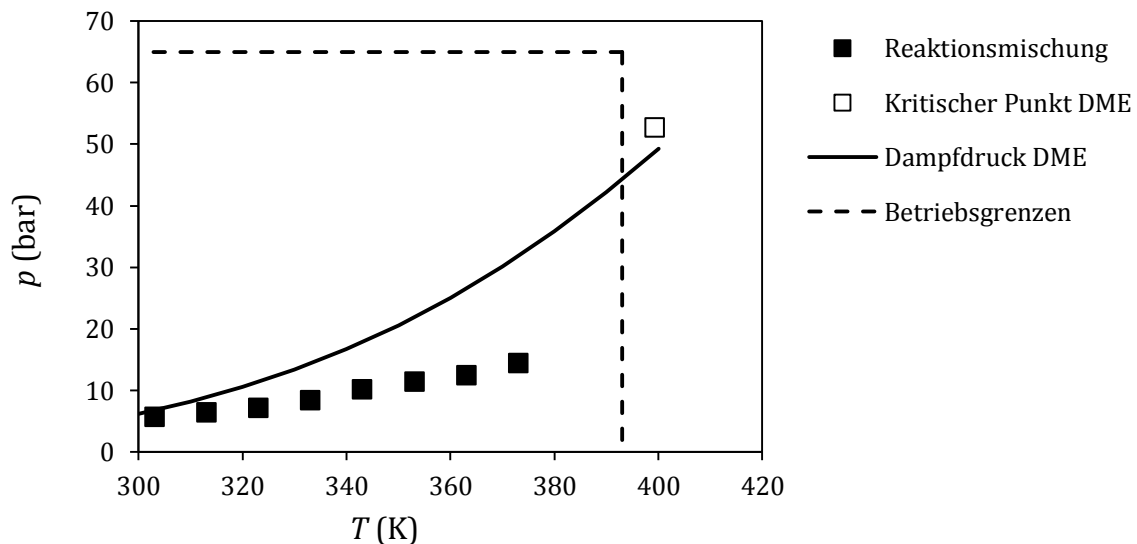


Abbildung 44: Auftragung temperaturabhängigen Drucks der Reaktionsmischung (56 wt% DD, 30 wt% DME und 14 wt% TRI), Darstellung des kritischen Punkts von DME [18], Dampfdruck von DME nach Antoine [184] und die Betriebsgrenzen (unterbrochene Linien) des kontinuierlichen Synthesearrangs zur OME-Synthese, siehe Abschnitt 3.7.

Die Erscheinung der Reaktionsmischung während der Temperaturvariation von 303 bis 373 K ist in Abbildung 45 dargestellt. Teillabbildung (A) zeigt die Reaktionsmischung (56 wt% DD, 30 wt% DME und 14 wt% TRI) bei 303 K. Das System lag hierbei als klare homogene Flüssigkeit vor. In Darstellung (B) ist das System bei 373 K zu sehen. Die Mischung zeigte keine optische Veränderung. Dieses Phasenverhalten erschien vorteilhaft, da hierdurch eine störungsfreie Förderung durch die Zahnradpumpe (Abbildung 19, P01) und eine Phasenstabilität im Bereich des Verweilers (Abbildung 20, B06) erwartet werden konnte.

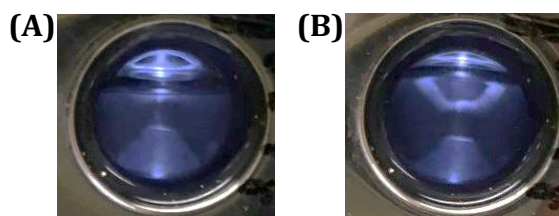


Abbildung 45: Darstellung einer Reaktionsmischung aus 56 wt% DD, 30 wt% DME und 14 wt% TRI bei (A) 303 K und 5.6 bar und (B) 373 K und 14.4 bar.

Die Untersuchung zur Gaslöslichkeit zeigte das Vorliegen einer stabilen Flüssigphase, für einen angelegten He-Druck von 100 bar. Es bestand demnach keine ausgeprägte Gaslöslichkeit von He in der Reaktionsmischung. Folglich konnte die Mischung aus DME, TRI und DD mit der He-Druckhaltung des Versuchsapparats nach Abbildung 19 verwendet werden.

4.7. Kontinuierliche Versuche zur OME-Synthese aus DME und TRI

4.7.1. Reaktionsverlauf der OME-Synthese aus DME und TRI

Die kontinuierliche Reaktionsführung der OME-Synthese aus DME und TRI wurde durch die Erhebung und Darstellung von Konzentrationsprofilen beschrieben. Gleichung (29) berücksichtigte die hierfür notwendige Anpassung der Dichte zur Reaktionstemperatur des Synthesereaktors. Der dafür benötigte lineare Ausdehnungsparameter γ der Reaktionsmischung ist in Tabelle 24 enthalten.

Tabelle 24: Linearer Ausdehnungsparameter γ der Synthesemischung der OME-Synthese aus DME und TRI im Lösungsmittel DD nach Gleichung (29).

Parameter (Einheit)	Wert
γ	$9.4475 \cdot 10^{-4}$

Abbildung 46 zeigt den Reaktionsverlauf einer OME-Synthese für DME, TRI, MeFo und OME 1. Die Auftragung erfolgt vom Feed bis zum *WHSV*-Wert des sechsten Reaktors. Zusätzlich wird eine Probe am Ausgang des Verweilers (R00) dargestellt. In der Feed-Mischung lagen $C_{\text{DME},0} = 3.89 \text{ mol/L}$ und $C_{\text{TRI},0} = 1.09 \text{ mol/L}$ vor. Während die Konzentration von DME konstant blieb, erfolgte eine leichte Abnahme der TRI-Konzentration bei R00. Die Abnahme könnte durch Messunsicherheiten begründet werden. Zugleich kann diese Beobachtung auch das Vorliegen von Rückvermischungen am Eingang des ersten Reaktors indizieren. Die Detektion kleiner Konzentrationen von OME 1 ($C_{\text{OME}1} = 0.002 \text{ mol/L}$) und MeFo ($C_{\text{MeFo}} = 0.042 \text{ mol/L}$) für R00 würden diese Überlegung bekräftigen. Nach dem ersten Reaktor ($WHSV = 24.7 \text{ h}^{-1}$) konnte eine deutliche Abnahme der TRI-Konzentration auf $C_{\text{TRI}} = 0.112 \text{ mol/L}$ vermerkt werden. Für DME lag ebenfalls eine Reduzierung der Konzentration auf $C_{\text{DME}} = 3.341 \text{ mol/L}$ vor. Die Konzentrationen von OME 1 und MeFo betragen dabei $C_{\text{OME}1} = 0.255 \text{ mol/L}$ und $C_{\text{MeFo}} = 0.593 \text{ mol/L}$. Im weiteren Reaktionsverlauf erfolgte eine vollständige Umsetzung von TRI. Am Ausgang der Reaktorkaskade lag eine DME-Konzentration von $C_{\text{DME}} = 2.79 \text{ mol/L}$ vor. Für die Produkte konnten $C_{\text{OME}1} = 0.456 \text{ mol/L}$ und $C_{\text{MeFo}} = 0.690 \text{ mol/L}$ vermerkt werden.

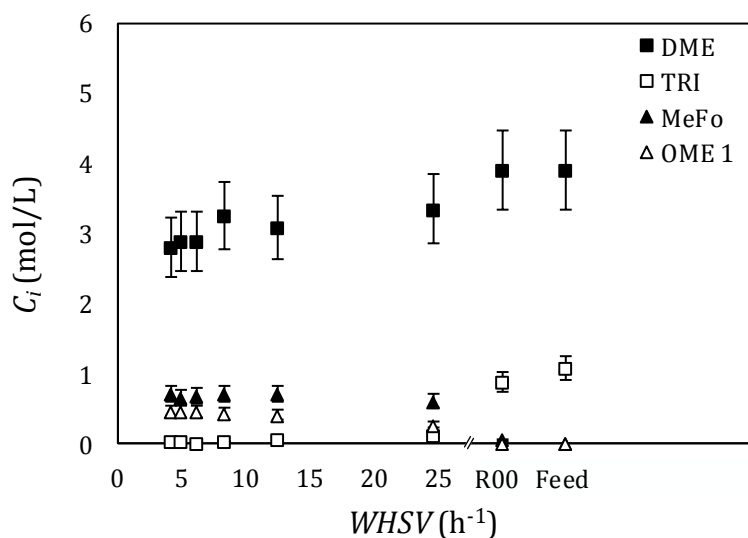


Abbildung 46: Konzentrationsverlauf einer kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI für die Spezies DME, TRI, MeFo und OME 1; Reaktionsparameter: 361 K, 6 g/min, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0.28$, $\beta_{\text{Kat}} = 461.3 \text{ g/L}_R$, H-BEA 25-E.

Die Darstellung der Konzentrationen von OME 2, OME 3, OME 4, OME 5 und MeOH erfolgt in Abbildung 47. Keines dieser Produkte lag im Feed oder an der Entnahmestelle R00 vor. Nach dem Passieren des ersten Reaktors ($WHSV = 24.7 \text{ h}^{-1}$) konnten die OME-Oligomere mit $C_{\text{OME}2} = 0.129 \text{ mol/L}$, $C_{\text{OME}3} = 0.066 \text{ mol/L}$, $C_{\text{OME}4} = 0.032 \text{ mol/L}$ und $C_{\text{OME}5} = 0.015 \text{ mol/L}$ nachgewiesen werden. Für den zweiten Reaktor ($WHSV = 12.5 \text{ h}^{-1}$) wurde eine höhere OME 2-Konzentration $C_{\text{OME}2} = 0.171 \text{ mol/L}$ verzeichnet. Für die restlichen OME-Oligomere lag eine Konzentrationsabnahme vor. Dieser Trend konnte auch für die nachfolgenden Reaktoren beobachtet werden. Ab dem zweiten Reaktor ($WHSV = 12.5 \text{ h}^{-1}$) nahm dabei auch die Konzentration von OME 2 ab. Parallel zu dieser Beobachtung konnten Spuren von MeOH identifiziert werden. Die Konzentration dieses Nebenprodukts am Ausgang der Reaktorkaskade betrug $C_{\text{MeOH}} = 0.011 \text{ mol/L}$.

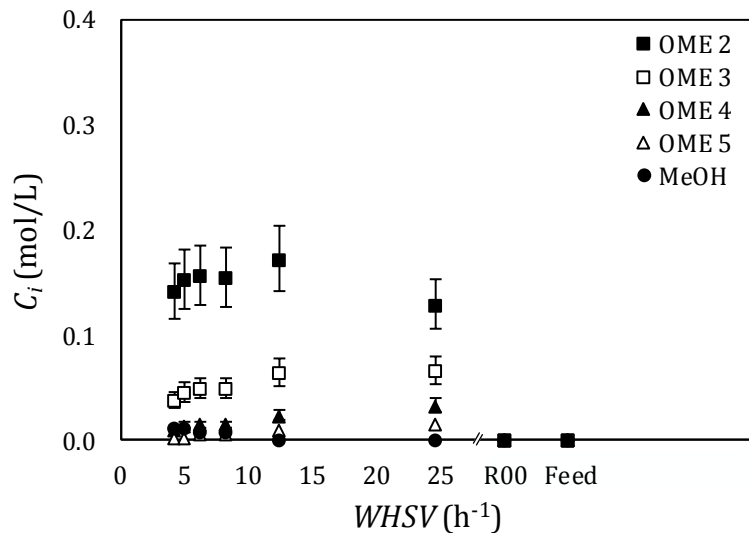


Abbildung 47: Konzentrationsverlauf einer kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI für die Spezies OME 2, OME 3, OME 4, OME 5 und MeOH; Reaktionsparameter: 361 K, 6 g/min, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0,28$, $\beta_{\text{Kat}} = 461,3 \text{ g/L}_R$, H-BEA 25-E.

Die Konzentrationsverläufe aus Abbildung 46 und Abbildung 47 können zur Beschreibung des Reaktionsablaufs verwendet werden. Entsprechend Abbildung 46 erfolgte eine fast vollständige Umsetzung von TRI im ersten Reaktor der Kaskade. Auch DME zeigte dabei eine deutliche Konzentrationsänderung auf. Als Ergebnis dieser Umsetzung konnten OME-Oligomere von OME 1 bis OME 5 vorgefunden werden. Die maximale Konzentration von OME 3-5 lag mit $C_{\text{OME 3-5}} = 0,112 \text{ mol/L}$ am Ausgang des Reaktors R01 vor. In den nachfolgenden Reaktoren erfolgte eine Abnahme der höheren OME-Oligomere. Im Gegensatz dazu nahm die Konzentration von OME 1 und MeFo weiterhin zu.

In einer nachfolgenden Betrachtung wurde der Einfluss von Reaktionsparametern auf den Reaktionsverlauf untersucht. Dies erfolgte anhand der Eduktumsätze und der Produktausbeuten. Hierfür wurde die mittlere OME-Kettenlänge \bar{n} als Deskriptor für die erzeugten Produktmischungen verwendet. Abbildung 48 zeigt eine grafische Darstellung dieser Analyse. Jeder \bar{n} -Wert stellt dabei einen Reaktorbetriebspunkt mit den Umsätzen U_{DME} und U_{TRI} dar. Weiterhin werden die Ausbeuten für OME 1-5 ($A_{\text{OME 1-5}}$) und OME 3-5 ($A_{\text{OME 3-5}}$) zugeordnet.

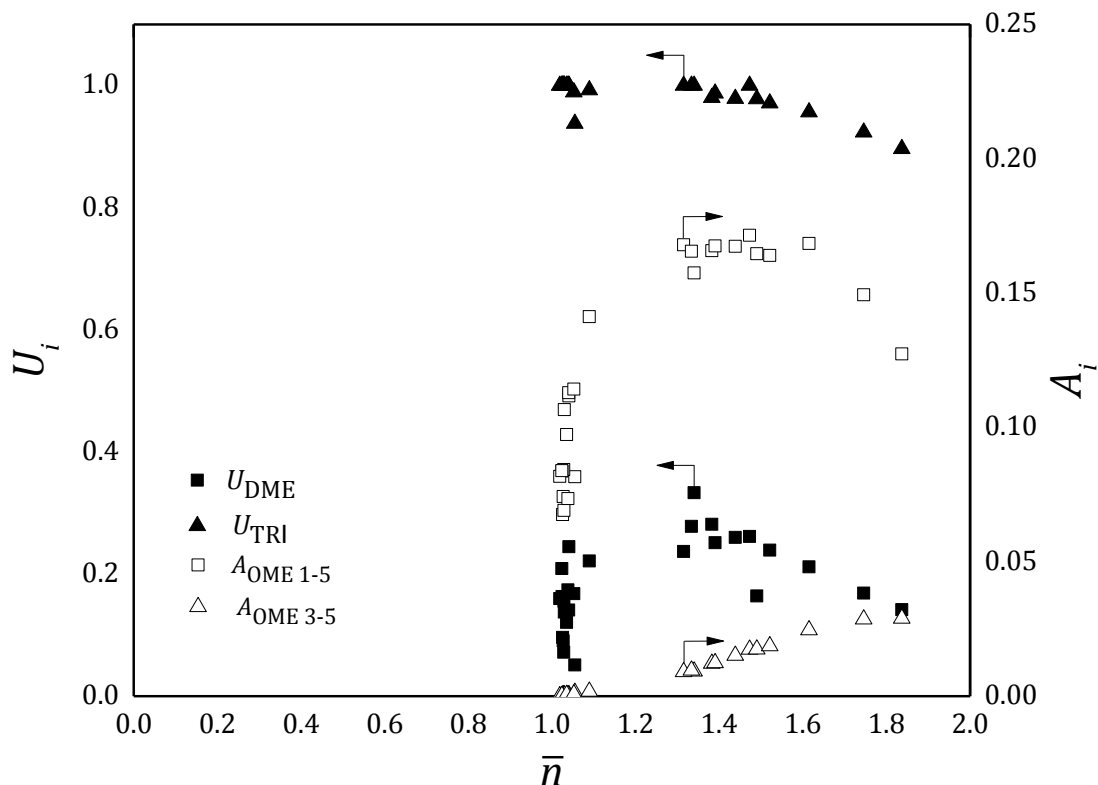


Abbildung 48: Auftragung der Umsätze von DME (U_{DME}) und TRI (U_{TRI}) sowie den Ausbeuten von OME 1-5 ($A_{\text{OME 1-5}}$) und OME 3-5 ($A_{\text{OME 3-5}}$) aus kontinuierlichen Syntheseversuchen zur OME-Synthese aus DME und TRI über der mittleren OME-Kettenlänge \bar{n} ; $A_{\text{OME 1-5}}$ und $A_{\text{OME 3-5}}$ werden bezüglich des DME-Umsatzes definiert.

Zunächst erfolgt eine Betrachtung des DME-Umsatzes U_{DME} in Abbildung 48. Für $\bar{n} \approx 1$ liegt hierbei ein fast vertikaler Verlauf von U_{DME} vor. Für die Zunahme von \bar{n} kann eine Zunahme von U_{DME} beobachtet werden. Der maximale Umsatz liegt dabei mit $U_{\text{DME}} = 0.33$ bei $\bar{n} = 1.34$ vor. Für ein weiteres Ansteigen von \bar{n} nimmt U_{DME} ab. Für TRI besteht ein vollständiger Umsatz ($U_{\text{TRI}} \approx 1$) für $1 \leq \bar{n} \leq 1.47$. Eine Ausnahme hierfür liegt mit $U_{\text{TRI}} = 0.93$ bei $\bar{n} = 1.06$ vor. Für höhere \bar{n} -Werte erfolgt eine Abnahme des Umsatzes bis $U_{\text{TRI}} = 0.90$ bei $\bar{n} = 1.84$. Die Ausbeute von OME 1-5 zeigt eine Analogie zum DME-Umsatz auf. Die maximale Ausbeute wird mit $A_{\text{OME 1-5}} = 0.17$ bei $\bar{n} = 1.47$ bestimmt. Die Ausbeute der Kraftstoffoligomere $A_{\text{OME 3-5}}$ zeigt ein anderes Verhalten als $A_{\text{OME 1-5}}$. Der maximale Wert dieser Ausbeute beträgt $A_{\text{OME 3-5}} = 0.3$ für $\bar{n} = 1.84$. Demnach kann eine Darstellung hoher Ausbeuten von OME 3-5 nur bei moderaten Umsätzen von TRI ($U_{\text{TRI}} < 0.98$) erfolgen. Dies entspricht jedoch nicht dem Maximalbereich der Gesamtausbeute $A_{\text{OME 1-5}}$.

Zur Interpretation der beschriebenen Umsätze und Ausbeuten wird die Bildung von MeFo genauer betrachtet. Hierfür erfolgt eine Auftragung des Konzentrationsverhältnisses $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME 1-5}}$ über \bar{n} in Abbildung 49. Das Konzentrationsverhältnis nimmt dabei mit steigender mittlerer Kettenlänge ab. Für $\bar{n} \approx 1$ kann MeFo als Hauptprodukt des Reaktionssystems angesehen werden. Dabei ist bemerkenswert, dass für $\bar{n} > 1.2$ ein annähernd konstantes Verhältnis mit $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME 1-5}} \approx 1$ vorliegt. Da dies simultan mit dem Auftreten höherer OME-Oligomere erfolgt, kann ein Zusammenhang zwischen MeFo und der Entwicklung der OME-Oligomerverteilung vermutet werden. Diese Überlegung wird in den Vorschlag eines Reaktionsschemas eingebracht, siehe Abschnitt 6.3.

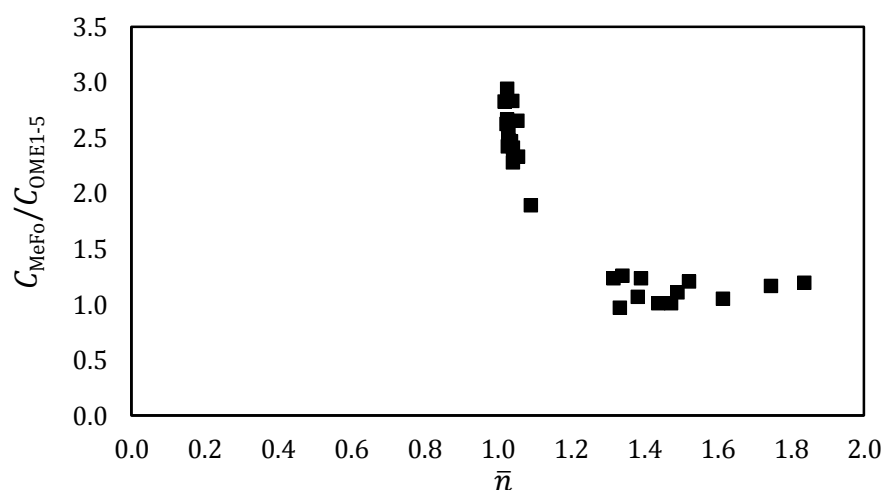


Abbildung 49: Konzentrationsverhältnis $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME 1-5}}$ über der mittleren OME-Kettenlänge \bar{n} aus kontinuierlichen Syntheseversuchen zur OME-Synthese aus DME und TRI, Lösungsmittel: DD.

Die Beobachtungen aus Abbildung 48 und Abbildung 49 werden im Folgenden zur Auswahl vielversprechender Reaktionsführungen für eine OME-Synthese aus DME und TRI verwendet. Als Grundlage hierfür werden die Umsätze und Ausbeuten im Kontext einer abnehmenden mittleren OME-Kettenlänge \bar{n} diskutiert. Für $\bar{n} \geq 1.5$ können relevante Ausbeuten für OME 3-5 verzeichnet werden. Gleichzeitig liegt $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME 1-5}} \approx 1$ vor. Im Bereich $1.2 \leq \bar{n} \leq 1.5$ besteht eine Veränderung des Reaktionsverhaltens. U_{DME} und $A_{\text{OME 1-5}}$ besitzen für diesen Wertebereich jeweils ein Maximum, während $A_{\text{OME 3-5}}$ abnimmt und $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME 1-5}}$ annähernd konstant bleibt. Der Umsatz von TRI nimmt dabei zu. Für $\bar{n} \leq 1.2$ erscheinen die Umsätze von DME und TRI jedoch unabhängig voneinander. Während TRI vollständig umgesetzt wird, liegt ein Wertebereich von $0.05 \leq U_{\text{DME}} \leq 0.24$ vor. Ein ähnliches Verhalten besteht für $A_{\text{OME 1-5}}$. Die Kraftstoffoligomere OME 3-5 können für $\bar{n} \leq 1.2$ noch in Spuren nachgewiesen werden und es erfolgt eine starke Zunahme von $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME 1-5}}$. Entsprechend diesen Beobachtungen werden drei Reaktionsführungen definiert und durch \bar{n} voneinander abgegrenzt, siehe Tabelle 25. Dabei wird der Bereich $\bar{n} \geq 1.5$ als geeignetes Betriebsfenster für eine Kraftstoffsynthese angesehen. Für $1.2 \leq \bar{n} \leq 1.5$ liegt ein Übergangsbereich vor. Eine Synthese mit $\bar{n} \leq 1.2$ kann dem Konversionsbereich zugeordnet werden. Der Betrieb eines Synthesereaktors für OME-Kraftstoffe sollte im Reaktionsbereich der Kraftstoffsynthese erfolgen. Wird eine maximale OME-Ausbeute unabhängig von deren Kraftstoffeignung benötigt, kann eine Reaktionsführung im Übergangsbereich angestrebt werden. Ein Betrieb im Konversionsbereich führt zu einer vollständigen Umsetzung von TRI. Dabei erfolgt jedoch die Produktion größerer Mengen von MeFo. Für eine OME-Synthese, im Speziellen für OME 3-5, ist dieser Reaktionsbereich daher ungeeignet.

Tabelle 25: Reaktionsbereiche der OME-Synthese aus DME und TRI mit deren Definition durch die mittlere OME-Kettenlänge \bar{n} und dem charakteristischen Beobachtungen bezüglich der Reaktanden und der Produkte.

\bar{n}	Reaktandenumsatz	Produkte	Reaktionsbereich
≥ 1.5	Moderate Umsätze für DME Kein Vollumsatz von TRI	Hohe Ausbeute OME 3-5 Moderate Ausbeute OME 1-5 $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME 1-5}} \approx 1$	Kraftstoffsynthese
1.2 bis 1.5	Maximaler Umsatz von DME Hoher bis vollständiger Umsatz von TRI	Moderate Ausbeute OME 3-5 Hohe Ausbeute OME 1-5 $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME 1-5}} \approx 1$	Übergangsbereich
≤ 1.2	Variabler Umsatz von DME Vollumsatz von TRI	OME 3-5 nur in Spuren Moderate Ausbeute OME 1-5 $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME 1-5}} > 1$	Konversionsbereich

Den definierten Reaktionsbereichen sollen nachfolgend Betriebsparameter zugeordnet werden. Dies erfolgt durch ein Betriebskennfeld nach Abbildung 50. Dabei wurde \bar{n} als Farbschema über $WHSV$ und T aufgetragen. Zusätzlich sind charakteristische \bar{n} -Werte der Betriebsbereiche eingezeichnet. Die Anwendung von hohen $WHSV$ -Werten und Temperaturen < 370 K ermöglicht demnach eine Kraftstoffsynthese. Durch eine Erhöhung der Temperatur wird der Reaktor in den Übergangsbereich überführt. Gleiches kann durch eine Abnahme der $WHSV$ bewirkt werden. Erfolgt eine weitere Zunahme der Reaktionstemperaturen, wird der Reaktor im Konversionsbereich betrieben. Die vorgestellte Untersuchung ermöglicht demnach eine Auswahl geeigneter Betriebsparameter durch die Größen $WHSV$ und T . Hierbei ist zu beachten, dass die beschriebene Charakteristik nur für H-BEA 25-E unmittelbar zutrifft. Die Ausprägung der Reaktionsbereiche sollte daher als katalysatorspezifische Eigenschaft angesehen werden.

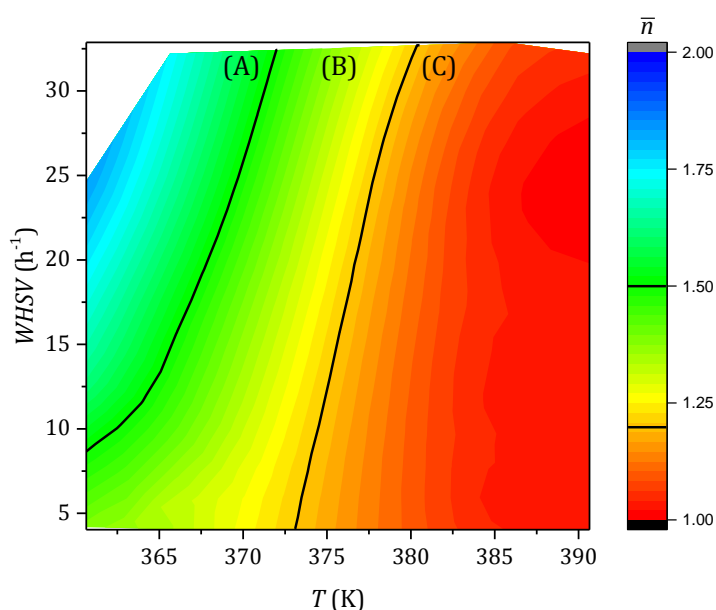


Abbildung 50: Kennfeld einer OME-Synthese aus DME und TRI als Funktion der angewandten Reaktionstemperatur T und der $WHSV$ für die mittlere OME-Kettenlänge \bar{n} ; Kennzeichnung der Reaktionsbereiche: (A) Kraftstoffsynthese, (B) Übergangsbereich und (C) Konversionsbereich.

Den Demonstrationsversuchen zur kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI wird ein Betriebsdatensatz für die ökonomische Evaluierung des entwickelten Reaktorsystems entnommen. Tabelle 26 zeigt die entsprechenden Betriebsdaten, Umsätze und Selektivitäten. Der OME-Reaktor wird hierbei im Reaktionsbereich einer Kraftstoffsynthese betrieben. Die Endgruppenbilanz für DME wird durch die Selektivität von Nebenprodukten S_{NB} geschlossen und kalkulatorisch in die Potenzialabschätzung übernommen. Hierdurch erfolgt eine konservative Betrachtung der Syntheseführung.

Die vorliegende Arbeit konnte erfolgreich eine kontinuierliche OME-Synthese aus DME und TRI demonstrieren. Dies erfolgte innerhalb eines entwickelten Versuchsapparats, siehe Abbildung 19 und Abbildung 20. Das Kernstück des Apparats war eine Reaktorkaskade, welche aus sechs sequenziell angeordneten Festbettreaktoren bestand. Dieses Reaktorsystem wurde hinsichtlich vorteilhafter Betriebsparameter analysiert, die zur Definition von Betriebsbereichen genutzt wurden. Abschließend erfolgte die Festlegung eines Betriebsdatensatzes für eine ökonomische Potenzialanalyse der entwickelten OME-Herstellung, siehe Kapitel 5.

Tabelle 26: Reaktionsparameter, Umsätze, Selektivitäten und Konzentrationsverhältnis $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME 1-5}}$ für eine OME-Synthese aus DME und TRI im Reaktionsbereich der Kraftstoffsynthese; Lösungsmittel: DD, Katalysator: H-BEA 25-E.

Parameter (Einheit)	Wert
T (K)	361
$WHSV$ (h^{-1})	24.7
$C_{\text{DME},0}$ (mol/L)	3.89
$C_{\text{TRI},0}$ (mol/L)	1.08
U_{DME}	0.141
U_{TRI}	0.896
S_{MeOH}	0.000
$S_{\text{OME 1}}$	0.462
$S_{\text{OME 2}}$	0.233
$S_{\text{OME 3}}$	0.119
$S_{\text{OME 4}}$	0.058
$S_{\text{OME 5}}$	0.026
S_{NB}	0.099
$C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME 1-5}}$	1.197

4.7.2. Kinetische Beschreibung der OME-Synthese

Die entwickelte Verweilzeitverteilung, siehe Abschnitt 4.4, ermöglichte die Abschätzung von mittleren Verweilzeiten τ_m nach Gleichung (23). Damit konnten die Konzentrationsprofile der OME-Synthese über τ_m dargestellt werden. Anschließend wurde eine Datenanpassung der kinetischen Ansätze aus Gleichung (34) und (35) durchgeführt, um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{(\text{XXIX})}$ und $k_{(\text{XXX})}$ zu ermitteln. Die Bestimmung der entsprechenden formalkinetischen Parameter $a_{(\text{XXIX})}$ und $b_{(\text{XXIX})}$ bzw. $a_{(\text{XXX})}$ und $b_{(\text{XXX})}$ erfolgte in einer Arrhenius-Auftragung, siehe Abbildung 51. Dabei wurde bemerkt, dass die Konversion von TRI schneller ist als die Umsetzung von DME. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die Bildung des Nebenprodukts MeFo darstellen.

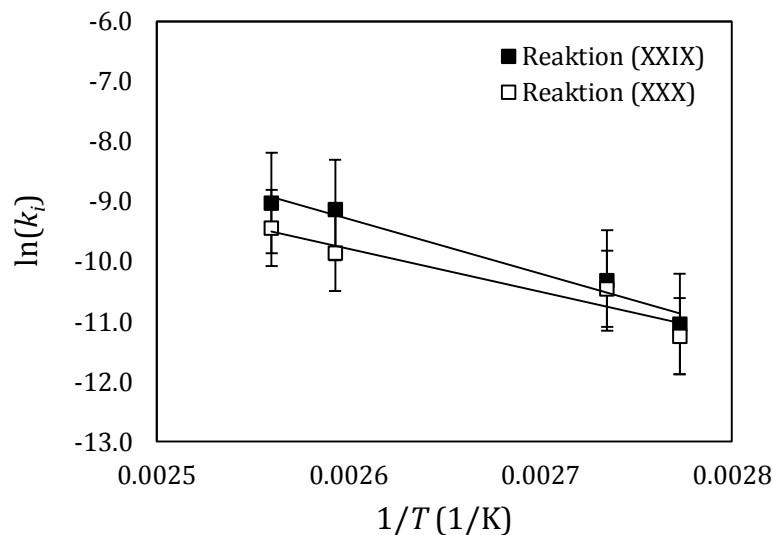


Abbildung 51: Arrhenius-Auftragung der logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{(\text{XXIX})}$ und $k_{(\text{XXX})}$.

Tabelle 27: Korrelationsparameter nach Gleichung (2) zur Beschreibung von $\ln(k_{(XXIX)})$ und $\ln(k_{(XXX)})$.

Parameter (Einheit)	Wert
$a_{(XXIX)}$	8.866
$b_{(XXIX)}$ (K)	-7174.7
$a_{(XXX)}$	14.435
$b_{(XXX)}$ (K)	-9124.8

Die Anpassungsqualität der entwickelten kinetischen Ausdrücke wird durch eine Auftragung von experimentellen und prädiktierten Konzentrationsprofilen überprüft. Abbildung 52 zeigt die entsprechende Auftragung. Für die Messdaten und das Modell besteht eine gute Übereinstimmung. Bemerkenswert ist hierbei, dass die kinetischen Ansätze (34) und (35) als Reaktionen erster Ordnung für TRI formuliert wurden. Trotz dieser Annahme ist eine hohe Anpassungsqualität für die DME-Konversion möglich. Diese Beobachtung kann als Hinweis für eine direkte Umsetzung von DME und TRI als Mechanismus der DME-Aktivierung interpretiert werden.

Nach Abbildung 51 verläuft die Konversion von TRI schneller und damit scheinbar unabhängig von der DME-Umsetzung. Eine Erklärung hierfür wäre, dass die Umsetzung von TRI durch konkurrierende Reaktionen erfolgt. Dabei konkurriert die OME-Synthese aus DME mit der MeFo-Bildung. Liegt ein vollständiger TRI-Umsatz vor, wird die Aktivierung von DME eingestellt. Danach erfolgen Reaktionen der gebildeten OME-Oligomere, welche die Bildung von OME 1 und MeFo bewirken. Die in Abbildung 48 gezeigten Verläufe der OME-Ausbeuten und der definierten Reaktionsbereiche sind demnach das Ergebnis einer konkurrierenden TRI-Konversion und der Folgereaktionen der gebildeten OME-Oligomere. Diese Erkenntnis wird in den Vorschlag eines Reaktionsschemas eingebracht, siehe Abschnitt 6.3. Eine Validierung zum Vorgehen der reaktionstechnischen Charakterisierung wird in Abbildung 53 vorgenommen.

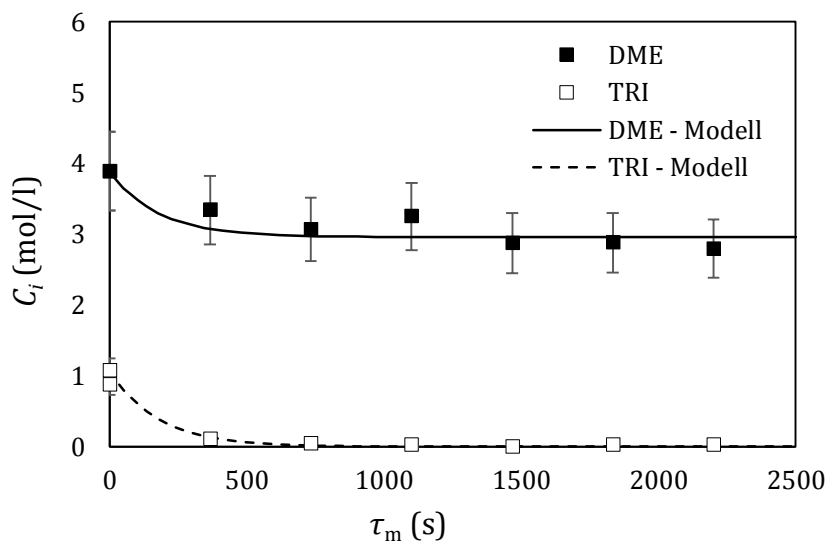


Abbildung 52: Vergleich von experimentellen und modellierten Daten der Umsetzung von DME und TRI in der OME-Synthese, Reaktionsparameter: 361 K, 6 g/min, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0.28$, $\beta_{\text{Kat}} = 461.3$ g/L_R, H-BEA 25-E.

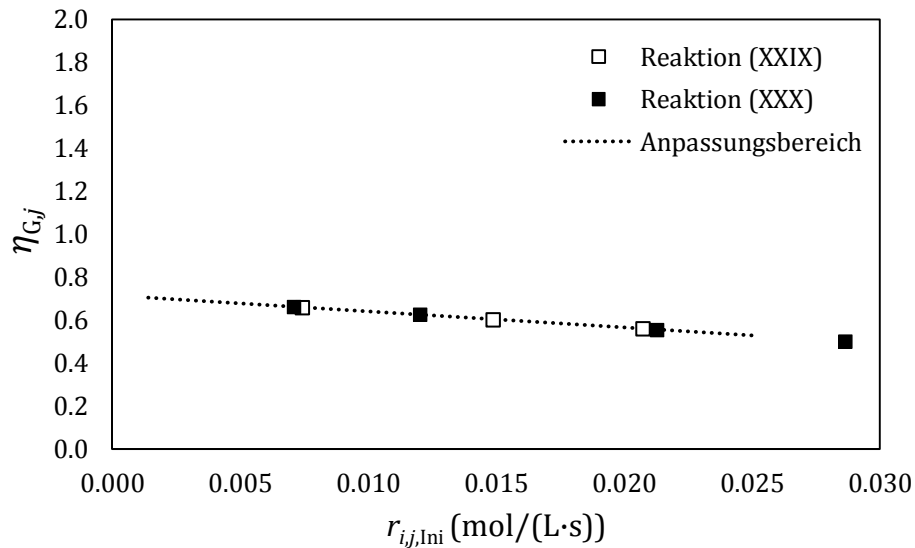


Abbildung 53: Überprüfung der globalen Wirkungsgrade $\eta_{G,j}$ berechnet nach Gleichung (26) aus der initialen Reaktionsgeschwindigkeit $r_{i,j,ini}$ von Reaktion (XXIX) und (XXX) durch Gegenüberstellung des Anpassungsbereichs für die Ermittlung von Gleichung (26).

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Reaktion (XXIX) und (XXX) wurden die globalen Katalysatorwirkungsgrade $\eta_{G,(XXIX)}$ und $\eta_{G,(XXX)}$ abgeschätzt. Dies erfolgte nach Gleichung (26) und basiert auf den Regressionsdaten aus Tabelle 23. Um die dabei durchgeführten Systemübertragungen zu rechtfertigen, wird eine Gegenüberstellung mit dem genutzten Anpassungsbereich der Transacetalisierung vorgenommen. Dabei werden die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten für Reaktionen (XXIX) und (XXX) mit den dazu gehörigen η_G -Werten in Abbildung 53 dargestellt. Zusätzlich ist der Wertebereich der Regression in der Auftragung dargestellt. Da sich die ermittelten initialen Reaktionsgeschwindigkeiten im Wertebereich des Regressionsdatensatzes befinden, erscheint die Verwendung von Gleichung (26) als zulässig. Eine Ausnahme hiervon besteht für einen Datenpunkt bei $r_{i,j,ini} = 0.0286$ mol/(L·s). Die prädizierte Position dieses Datenpunkts wäre jedoch für eine Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten und erscheint daher plausibel.

5. Ökonomische Potenzialanalyse

5.1. Grundlagen der ökonomischen Potenzialanalyse

Die Durchführung ökonomischer Betrachtungen ermöglicht die Identifizierung von Chancen und Risiken von neuartigen Technologien bereits während deren Entwicklung. Das *Techno-Economic Assessment* (TEA) ist ein dabei etablierter Ansatz für eine technologieorientierte ökonomische Bewertung [185].

Die Durchführung eines TEA erfolgt anhand einer etablierten Heuristik. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 54 skizziert. Zunächst werden experimentell erhobene Labordaten zur Entwicklung eines funktionellen Fließschemas verwendet. Anschließend erfolgt die Entwicklung eines Verfahrensentwurfs durch die Implementierung industriell etablierter Teiloperationen (*unit operations*). Durch die Vorgabe einer angestrebten Produktionsmenge können Massen- und Energiebilanzen erhoben werden. Basierend auf diesen Informationen erfolgt die Abschätzung von Investitions- und Herstellungskosten. Abschließend werden Marktpreise ermittelt und eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Abschließend erfolgt die Durchführung einer Sensitivitätsanalyse. Hierdurch wird der Einfluss bestehender Unsicherheiten auf das Ergebnis des TEA untersucht. [186]

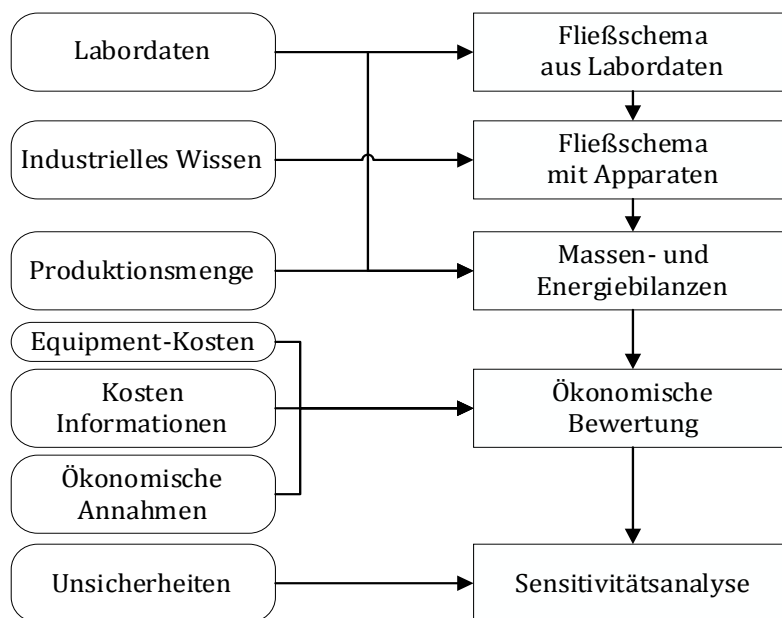


Abbildung 54: Ablaufschema eines TEA, modifiziert nach [186].

Wird ein TEA für die Nutzung regenerativer Rohstoffe angewandt, ergeben sich methodische Herausforderungen. Diese basieren auf der Übertragung von ökologischen Vorteilen in ökonomische Kennzahlen und Preise [187]. Auch der gegenwärtige Entwicklungsstand einer Technologie muss hierbei berücksichtigt werden [188]. Zimmermann et al. [189] entwickelten daher umfassende Richtlinien für TEA-Betrachtungen bezüglich der technischen Nutzung von CO₂ für nachhaltige Prozesskonzepte. Hierbei wird ein systematisches Inventar entwickelt und dieses unter definierten Zielen, Betrachtungsperspektiven und Methoden analysiert. Die Entwicklung des Inventars hat dabei eine besondere Bedeutung, da dieser essenzielle Vorgang nur erfolgen kann, wenn Referenzdaten in einer ausreichenden Qualität und Quantität vorliegen. Ohne eine entsprechende Datengrundlage kann ein TEA nicht durchgeführt werden.

5.1.1. Schätzung von Investitionsausgaben

„Research directors are seldom at a loss for new ideas or suggestions. Instead, they must frequently decide which ones of ten or hundred suggestions are worthy of further investigation“ [190]. Mit dem vorliegenden Zitat skizzierte Henry E. Wessel bereits 1953 den Betrachtungsgegenstand seiner Methodik zur schnellen Abschätzung von Investitionsausgaben, Betriebskosten und Renditen. Der vorliegende Bedarf an Techniken zur ökonomischen Evaluierung von chemischen Prozesskonzepten führte zur Entwicklung zahlreicher Schätzverfahren. Hierbei erfolgte die Berechnung der Investition Inv für die Beschaffung und Errichtung von chemischen Produktionsanlagen. Im Folgenden werden drei der entwickelten Schätzkonzepte erläutert.

Exponentielle Schätzverfahren

Gleichung (46) skizziert die Exponenten-Schätzung. Dabei wird Inv für eine Anlage mit der Produktionskapazität \dot{m}_Q durch die bekannte Investition Inv_{REF} einer Referenzanlage mit der Kapazität $\dot{m}_{Q,REF}$ und dem Exponenten u ermittelt. Der Exponent u ist abhängig von der Art der Produktionsanlage. Williams [191] postulierte, dass für zahlreiche chemische Prozesse der Wert $u = 0.6$ zutrifft. Chilton [192] evaluierte die Hypothese des sogenannten *Six-tenths*-Exponenten anhand von Referenzdaten.

$$Inv = \left(\frac{\dot{m}_Q}{\dot{m}_{Q,REF}} \right)^u \cdot Inv_{REF} \quad (46)$$

Obwohl der *Six-tenths*-Exponent als gute Schätzgrundlage gilt, verfügt jedes chemische Produktionsverfahren über einen individuellen Wert für u . Exponenten im Bereich von $0.48 \leq u \leq 0.79$ können daher aus Parametersammlungen der Grundlagenliteratur entnommen werden. [193]

Faktorielle Schätzverfahren

Ein weiterer Ansatz wird durch die faktorielle Technik nach Gleichung (47) dargestellt. Die Bestimmung von Inv erfolgt durch die Multiplikation eines empirischen Faktors f_{Emp} mit der Summe der Einzelinvestitionen $Inv_{App,i}$ des Apparats i . Ein etabliertes Vorgehen zur faktoriellen Kostenschätzung wurde durch Lang [194] beschrieben.

$$Inv = f_{Emp} \cdot \sum_{i=1}^N Inv_{App,i} \quad (47)$$

Die Anlagenskalisierung wird innerhalb eines faktoriellen Schätzverfahrens durch $Inv_{App,i}$ berücksichtigt. Hierfür können entweder explizite Angebote von Ausrüstern eingeholt oder apparatespezifische Kostenfunktionen verwendet werden [193].

Schätzverfahren der funktionellen Einheiten

Die Technik der funktionellen Einheiten schätzt Inv durch Gleichung (48). Dabei wird die Anzahl der funktionellen Einheiten N und die Kostenfunktion f_{Inv} berücksichtigt.

$$Inv = N \cdot f_{Inv} \quad (48)$$

Die Definition einer funktionellen Einheit und die Gestaltung von f_{Inv} sind Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Im Folgenden werden die wichtigsten Schätzverfahren nach dem Konzept der funktionellen Einheiten vorgestellt.

Die erste Methodik der funktionellen Einheiten wird auf die Ingenieure Zevnik und Buchanan von DuPont zurückgeführt [195]. Die Korrelation von 1963 berücksichtigt dabei die maximale Temperatur und den maximalen Druck einer Produktionsanlage. Die Größen werden zur Ermittlung von Korrelationsparametern durch grafische Verfahren verwendet. Zusätzlich wird ein Materialfaktor benötigt. Die Autoren definieren eine funktionelle Einheit nahezu analog zum Konzept einer *unit operation* und demonstrieren ihr Vorgehen an sechs Beispielverfahren. Ihre Nutzung von grafischen Verfahren zur Bestimmung von Korrelationsparametern erscheint aus heutiger Sicht ungünstig, da die Aktualität der Arbeitsgraphen für jede Anwendung erneut überprüft werden müsste. Gore [196] entwickelte daher 1969 eine Korrelation mit der direkten Nutzung der maximalen Angaben von Temperatur und Druck. Die Skalierung erfolgte durch den Reaktordurchsatz und nicht mittels der Anlagenkapazität. Hierdurch wird das Vorliegen von Seiten- und Rückführströmen abgebildet. Diesen Ansatz führte Stallworthy [197] fort und implementierte 1970 eine Parametrierung für jeden Stoffstrom eines Verfahrens.

Wilson [198] formulierte 1971 eine Korrelation unter Verwendung eines Investitionsfaktors und beschrieb eine gemittelte Investition für jede funktionelle Einheit. Der Investitionsfaktor kann als Analogie zum Lang-Faktor [194] angesehen werden. Die Technik von Wilson ist daher ein hybrider Ansatz.

Allan und Page veröffentlichten 1975 eine Korrelation in Anlehnung an die Arbeiten von Stallworthy [197] und fokussierten ihre Betrachtung auf die eingesetzten *unit operations* [199]. Hierdurch konnte die Schätzung von *Inv* durch die ausschließliche Kenntnis der maximalen Temperaturen und Drücke innerhalb der Hauptapparate erfolgen. Durch die Einführung von Korrekturfaktoren für die Anzahl der vorliegenden Prozessströme und deren Aggregatzustände konnten die Seiten- und Rückführströme berücksichtigt werden.

Bridgwater adaptierte 1976 die bisherigen Arbeiten und entwickelte daraus ein Schätzverfahren für Prozesse mit Feststoffen und Flüssigkeiten [200]. Hierbei verwendet der Autor die Definition der funktionellen Einheiten nach Zevnik und Buchanan [195]. Die Nutzung der maximalen Angaben für Temperatur und Druck sind dem Konzept von Gore [196] nachempfunden. Die aufwendige Beschreibung individueller Prozessströme nach Stallworthy [197] wird durch die Einführung von zusätzlichen Zählparametern ersetzt. Die entwickelte Korrelation wird durch Gleichung (49) dargestellt. Die Zielgröße *Inv* wird in Pfund Sterling für das Jahr 1970 ermittelt ($£_{1970}$) und enthält neben der Anlageninvestition auch die Erschließung des Standorts (*greenfield capital costs*). Dabei ist *N* die Anzahl der funktionellen Einheiten. Die Entkopplung der Anlagenskalierung von der Produktionskapazität in Langtonnen *Q* [tn.l./a] wird durch die Einführung der Prozessselektivität *s* realisiert. Hierdurch kann der Einfluss von Rücklaufströmen für die Schätzung von Investitionsausgaben abgebildet werden. Die Definition von *s* durch Massenströme erfolgt nach Gleichung (50). Dabei ist $\dot{m}_{\text{Prod,RPr}}$ der Produktstrom eines Reaktors und \dot{m}_{RFd} der Feed-Strom des Reaktors. Die Grenzen der Prozessbedingungen werden durch T_{max} und p_{max} abgebildet. Das Konzept berücksichtigt hierbei, ob T_{max} und p_{max} nur in Teilen des Prozesses vorliegen. Hierzu werden die Zählparameter n_T und n_p eingeführt. Diese entsprechen der Anzahl von funktionellen Einheiten, in denen mindestens $T_{\text{max}}/2$ (in °C, n_T) oder $p_{\text{max}}/2$ (in atm, n_p) vorliegen. Um eine Anwendbarkeit über das Jahr 1970 hinaus zu gewährleisten, wurde der *Engineering-news-record*-Kostenindex (*ENR*) in die Korrelation aufgenommen. Der Basiswert des *ENR* für 1970 ist 1300 und normiert den eingesetzten Indexwert. Der Autor verweist hierbei auf das Fehlen eines Materialfaktors in der Standardform seiner Schätzmethode, gibt jedoch Werte für ausgewählte Prozesstypen an. Im Rahmen weiterführender Arbeiten veröffentlichte Bridgwater einige Vereinfachungen seiner Korrelationen, die für Anlagen mit einer Kapazität $\dot{m}_Q > 60$ kt/a anwendbar sind [201].

$$Inv = 50.26 \cdot N \cdot \left(\frac{Q}{s^{0.5}}\right)^{0.85} \cdot \left(\frac{T_{\text{max}} \cdot n_T}{N}\right)^{-0.17} \cdot \left(\frac{p_{\text{max}} \cdot n_p}{N}\right)^{0.14} \cdot \frac{ENR}{1300} \quad (49)$$

$$s = \frac{\dot{m}_{\text{Prod,RPr}}}{\dot{m}_{\text{RFd}}} \quad (50)$$

Im Jahr 1977 führte Taylor den Begriff des „Prozessschritts“ durch seine Methode ein [202]. Die Technik kann durchaus als ein Ansatz der funktionellen Einheiten angesehen werden, enthält jedoch Elemente faktorieller und exponentieller Ansätze, die durch eine Komplexitätsbewertung parametrisiert werden. Timms [203] veröffentlichte 1980 mehrere Methoden in Anlehnung an Gore [196] und Wilson [198]. Die Techniken werden ausschließlich durch N , \dot{m}_Q , T_{max} , p_{max} und einen Materialfaktor parametrisiert und benötigen daher keine grafischen Verfahren zur Abschätzung von Inv . Die Methode von Klumpar et al. [204] führte 1988 die Definition von Prozessmodulen ein. Die Schätzung der Inv erfolgt dabei durch einen Komplexitätsfaktor, die Anzahl der Prozessmodule, einen Flussfaktor und modulspezifische Exponenten. Die Autoren definierten 12 Typen von Prozessmodulen und beschrieben diese durch *unit operations*. Die Methode bedingt daher die Übertragbarkeit eines Verfahrens in das Konzept der Prozessmodule. Eine der neueren Arbeiten erfolgte 1997 durch Petley, der eine umfangreiche Diskussion existierender Schätztechniken und deren Anwendung durchführte [205]. Anhand von 79 Referenzdatensätzen identifizierte er systematisch relevante Parameter aus bestehenden Korrelationen und entwickelte daraus eigene Schätztechniken.

Genauigkeit der Schätzverfahren der funktionellen Einheiten

Die Genauigkeit ist eine wichtige Eigenschaft, welche die Verwendungsmöglichkeiten eines Schätzverfahrens bestimmt. Petley identifizierte in seiner Arbeit mittlere Fehler für bestehende Methoden. Er ermittelte methodische Abweichungen von $\pm 65\%$ für Zevnik und Buchanan, $\pm 59\%$ für Wilson, $\pm 43\%$ bis $\pm 48\%$ für Bridgwater und $\pm 80\%$ bis $\pm 90\%$ für Timms [205]. Ein Vergleich mit den Schätzungsklassifikationen der *Association for the Advancement of Cost Engineering (AACE)* nach Tabelle 28 zeigt, dass diese Techniken daher ausschließlich zum Konzept-Screening nach Klasse 5 anwendbar sind [206]. Dies kann als Nachteil gegenüber den exponentiellen und faktoriellen Schätzverfahren angesehen werden. Insbesondere die faktoriellen Techniken können im Rahmen eines Entwicklungsprozesses durch einen zunehmenden Detaillierungsgrad bestehende Unsicherheiten verringern und sind daher für alle Klassifikationen aus Tabelle 28 einsetzbar. [193,207,208]

Tabelle 28: Klassifikation von Kostenschätzungen nach der *Association for the Advancement of Cost Engineering (AACE)*, nach [206].

Klasse	Unterschätzung (%)	Überschätzung (%)	Nutzen / Anwendung
5	-20 bis -50	30 bis 100	Konzept-Screening
4	-15 bis -30	20 bis 50	Machbarkeitsstudie
3	-10 bis -20	10 bis 30	Budgetierung, Autorisierung, Controlling
2	-5 bis -15	5 bis 20	Controlling und Ausschreibung
1	-3 bis -10	3 bis 15	Prüfung oder Ausschreibung

Tsagkari et al. führten einen Methodenvergleich der Schätzverfahren für Bioraffinerieprozesse durch [209]. Die Autoren adaptieren die Schätztechniken von Wilson, Taylor, Bridgwater, Klumpar et al., Petley und eine thermodynamische Kostenschätzung nach Lange [210]. Die Korrelationen wurden für das Jahr 2011 aktualisiert und für die US-Golfküste angewandt. Anschließend wurden *ISBL*- und *Greenfield*-Investitionen für drei Bioraffinerieprozesse ermittelt. Ausgehend von Referenzdaten verwenden die Autoren ein 90%iges Konfidenzintervall zur Beurteilung der Schätzgenauigkeit. Dies entspricht einer Klasse-5-Schätzung nach Tabelle 28. Die in Gleichung (49) vorgestellte Korrelation nach Bridgwater ergab Investitionsschätzungen innerhalb des Konfidenzintervalls für eine Biodiesel-Produktion (33 kt/a) und eine Ethanol-Herstellung (33 kt/a) aus Synthesegas. Als Korrelationen mit der höchsten Genauigkeit wurde die Schätztechnik von Taylor mit einem mittleren Fehler von 73 % für biochemische, -5 % für chemische und 55 % für thermochemische Prozesse identifiziert. Die nachfolgende Korrelation von Petley ergab mittlere Fehler von -4 % für biochemische, 67 % für chemische und 49 % für thermochemische Prozesse. Auch diese aktuelle Untersuchung zeigt, dass die Investitionskostenschätzung nach dem Ansatz der funktionellen Einheiten nur zur Abschätzung von Größenordnungen geeignet ist. Mit Ausnahme der Methode von Taylor können keine Inv -Schätzungen mit höherer Genauigkeit als AACE-Klasse 5 realisiert werden.

5.2. Methodik der ökonomischen Potenzialanalyse

5.2.1. Das spezifische Energiebudget *SEB*

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Reaktorsystem für die OME-Synthese aus DME und OME entwickelt. Diese innovative Technologie soll im Folgenden einer ökonomischen Betrachtung zugeführt werden. Ein etabliertes Vorgehen hierzu wäre die Anfertigung eines TEA. Die Anfertigung dieser Untersuchung basiert allerdings auf dem Vorliegen einer ausreichenden Qualität und Quantität von Referenzdaten zur Bildung des TEA-Inventars [187,189]. Da es sich bei der vorliegenden Arbeit jedoch um die erste Demonstration eines kontinuierlichen Reaktorbetriebs für die OME-Synthese aus DME und TRI handelt, kann nicht auf bereits publizierte Referenzdaten zurückgegriffen werden. Folglich wurde mit der ökonomischen Potenzialanalyse ein eigenes Werkzeug zur ökonomischen Bewertung entwickelt. Als klare Abgrenzung gegenüber einem TEA wird für diese Betrachtung eine individuelle Zielgröße definiert. Diese ist das „spezifische Energiebudget“ *SEB* [€/kg]. Das *SEB* wird nach Gleichung (51) bestimmt.

$$SEB = \frac{S_{En}}{m_Q} = \frac{\text{maximale jährliche Energiekosten für einen kostendeckenden Anlagenbetrieb ohne Gewinn}}{\text{jährliche Produktionskapazität}} \quad (51)$$

Das *SEB* wird für eine Grenzfallbetrachtung ohne Bruttogewinn erhoben. Dabei wird für diesen Grenzfall die Bestimmung der maximal zulässigen Energiekosten vorgenommen und anschließend mit der Produktionskapazität der OME-Anlage normiert. Eine detaillierte Herleitung von S_{En} wird in Abschnitt 5.2.3 vorgenommen.

5.2.2. Szenario und Betrachtungsgegenstand

Eine Skizze des betrachteten Szenarios wird in Abbildung 55 gezeigt. Hierbei wird ein marktwirtschaftliches System betrachtet, in dem ein OME-Diesel-Kraftstoff verfügbar ist. Eine Produktionsanlage für OME stellt innerhalb des Szenarios ein eigenständiges System dar, das über seine Systemgrenze mit dem Szenario interagiert. Hierbei werden OME abgegeben und im Gegenzug ein finanzieller Erlös realisiert. Für die Herstellung der OME benötigt die OME-Anlage den Eintrag materieller, personeller und energetischer Ressourcen aus der Szenarioumgebung. Zusätzlich wurde Kapital bezogen und für die Errichtung der Anlage eingesetzt. Aufgrund dieser Kosten erfolgt ein Abfluss finanzieller Mittel über die Systemgrenze der OME-Anlage. Die hergestellten OME werden zu Formulierungseinrichtungen transportiert und mit Dieselmotorkraftstoff zu einem OME-Diesel-Blend verarbeitet. Durch einen weiteren Distributionsschritt wird der Blend an den Tankstellen bereitgestellt. Hierdurch wird der OME-Blend an den Verbraucher weitergegeben. Die Formulierung, Distribution und der Verbrauch von OME erfolgen innerhalb des Szenarios unmittelbar. Hierdurch existieren keine zeitabhängigen Preisveränderungen. Um eine technologieorientierte Aussage als Ergebnis der ökonomischen Potenzialanalyse zu generieren, erfolgt die Definition des Betrachtungsgegenstands innerhalb einer OME-Syntheseanlage des Szenarios. Dabei werden die ein- und ausgehenden Finanzmittelflüsse bilanziert und zur Bestimmung des *SEB* verwendet. Die Berechnungen basieren auf dem Jahr 2017 und erfolgen in US-Dollar ($\$_{2017}$). Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse jedoch in €_{2017} dargestellt und beruhen auf einem Wechselkurs von $1.13 \text{ \$}_{2017}/\text{€}_{2017}$ [211].

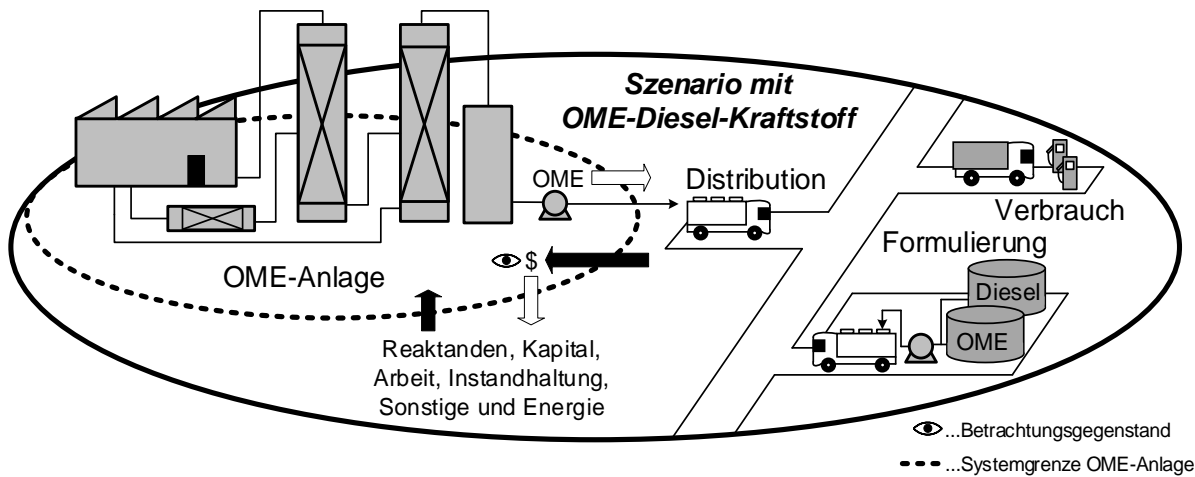


Abbildung 55: Schematisches Szenario der ökonomischen Potenzialanalyse mit OME-Anlage, Distribution, Formulierung und Verbrauch.

5.2.3. Bilanzierung der Finanzmittelflüsse

Mittels Bilanzierung der jährlichen Finanzmittelflüsse wird die ökonomische Potenzialanalyse einer OME-Anlage durchgeführt. Dabei wird eine stationäre OME-Produktion im Tilgungszeitraum der Anlageninvestition betrachtet, bei der die Erlöseinnahmen S_{In} berücksichtigt werden. Die Bestimmung von S_{In} erfolgt durch den Produktstrom der OME-Anlage \dot{m}_Q und einen fiktiven OME-Preis P_{OME} nach Gleichung (52).

$$S_{In} = \dot{m}_Q \cdot P_{OME} \tag{52}$$

Im Rahmen der durchgeführten Betrachtungen ergibt sich der Bruttogewinn S_{BG} aus S_{In} und den unterschiedlichen Kostenpositionen. Dabei werden die Materialkosten S_{Mat} , Arbeitskosten S_{Arb} , Energiekosten S_{En} , Instandhaltungskosten S_{Ist} und sonstigen Kosten S_s berücksichtigt. Weiterhin wird die Tilgung und die Zinslast des bezogenen Kapitals für die Anlageninvestition durch ein Annuitätsverfahren berechnet. Die entsprechenden Annuitäten S_{Annu} stellen damit einen konstanten jährlichen Finanzmittelfluss im Rahmen des Betrachtungszeitraums dar.

$$S_{BG} = S_{In} - S_{Mat} - S_{Arb} - S_{En} - S_{Ist} - S_s - S_{Annu} \tag{53}$$

Die Bestimmung von SEB erfolgt als Grenzfallbetrachtung für $S_{BG} = 0$ €/a. Durch Kenntnis der restlichen Kostenpositionen und der Einnahmen kann dies nach Gleichung (54) erfolgen.

$$S_{En} = S_{In} - S_{Mat} - S_{Arb} - S_{Ist} - S_s - S_{Annu} \tag{54}$$

5.2.4. Schätzung von Materialkosten

Das Szenario beschreibt den Einsatz eines OME-Diesel-Blends in einem Diesel-Kraftstoffmarkt mit einem Verbrauch von $\dot{m}_{OME-Blend} = 36$ Mt/a. Die benötigten Produktionskapazitäten für End- und Monomergruppen des gesamten Szenarios werden durch die mittlere OME-Kettenlänge \bar{n} abgeschätzt. Dabei wird die Annahme $\bar{n} = 3.53$ getroffen. Eine entsprechende Mischung zeigte günstige Eigenschaften für den motorischen Einsatz und besaß für OME 3-5 die Oligomer-Verteilung einer Gleichgewichtssynthese aus OME 1 und TRI [130]. Die Bestimmung der gesamten OME-

Produktionskapazität des Szenarios $\dot{m}_{Q,Szenario}$ erfolgt nach Gleichung (55). Dabei wird der Blendanteil ω_{OME} von OME in dem OME-Diesel-Blend berücksichtigt. Sirman et al. [114] betrieben einen Daimler-Benz OM611 Vierzylinder-Turbodieselmotor mit einem Blend aus Diesel und 15 wt% OME 1. Der verwendete Motor benötigte keine Modifikationen und zeigte Emissionsminderungen von 52 % PM und 4 % NO_x gegenüber einem konventionellen Dieselmotor. Im Rahmen der Szenariobetrachtungen wird daher eine Blendanteile von $\omega_{OME} = 0.15$ gewählt. Die gesamte OME-Kapazität des Szenarios beträgt damit 5400 kt/a (5.4 Mt/a).

$$\dot{m}_{Q,Szenario} = \dot{m}_{OME-Blend} \cdot \omega_{OME} \quad (55)$$

Entsprechend dem eingeführten \bar{n} -Wert kann die notwendige molare Menge der Ome-Einheiten und der Endgruppen für die Herstellung des Szenariobedarfs $\dot{m}_{Q,Szenario}$ abgeschätzt werden. Daraus ergeben sich die notwendigen Reaktandenkapazitäten $\dot{m}_{i,Szenario}$ für ein Szenario. Die gesamte OME-Produktion innerhalb einer Szenariobetrachtung erfolgt dabei durch jeweils eine Monomer- und eine Endgruppenquelle.

Für die Abschätzung der Materialkosten werden die individuellen Preise der Reaktanden berücksichtigt. Für kommerziell verfügbare Chemikalien erfolgt dies durch eine Recherche von Marktpreisen. Aufgrund der großen Szenariokapazitäten würden jedoch Kostendegressionen für die Preise der Edukte vorliegen. Dies wird nachfolgend am Beispiel von TRI erläutert. Die weltweite Produktionskapazität von TRI im Jahr 2011 betrug 1.4 Mt/a. Für eine Szenariobetrachtung mit OME aus DME und TRI wäre allein für die OME-Herstellung des Szenarios eine Kapazität von $\dot{m}_{TRI,Szenario} = 3.76$ Mt/a notwendig. Der Effekt des hohen Reaktandenbedarfs der OME-Herstellung muss daher für die Preisbildung berücksichtigt werden. Qi et al. [212] entwickelten für diese Fragestellung ein Modell zur Beschreibung von Skaleneffekten auf die Preisbildung von Metallsalzen, organischen Verbindungen und Lösungsmitteln. Für die Preisbildung der Szenariobetrachtung wird dieses Modell adaptiert. Dabei wird die aktuelle weltweite Produktionskapazität $\dot{m}_{i,Ref}$ des Reaktanden i berücksichtigt.

Der Preis P_i [\$/t] eines Reaktanden i ergibt sich nach Gleichung (56) und ist abhängig vom Referenzpreis $P_{i,Ref}$ und der Szenariokapazität einer OME-Herstellung $\dot{m}_{i,Szenario}$. P_i stellt dabei den Minimalpreis für den Bezug des Reaktanden dar. Kann eine OME-Anlage den Reaktanden i zu dem Preis P_i beziehen, ergeben sich die jährlichen Materialkosten S_{Mat} der OME-Anlage nach Gleichung (57) mit dem jährlichen Reaktandenbedarf der Anlage $\dot{m}_{i,An}$.

$$P_i = P_{i,Ref} \cdot \left(\frac{\dot{m}_{i,Ref} + \dot{m}_{i,Szenario}}{\dot{m}_{i,Ref}} \right)^{-0.56} \quad (56)$$

$$S_{Mat} = \sum \dot{m}_{i,An} \cdot P_i \quad (57)$$

5.2.5. Schätzung von Investitionsausgaben und Annuitäten

Die Berechnung der Investitionsausgaben (Inv) erfolgt anhand des Ansatzes der funktionellen Einheiten nach Bridgwater [200]. Hierfür wird eine Aktualisierung und Modifizierung von Gleichung (49) durch Gleichung (58) vorgenommen. Anstelle des ENR , der einen Indikator für allgemeine Baukosten darstellt, nutzt die Schätztechnik den *Chemical-engineering-plant-cost-Index* ($CEPCI$). Dieser Indexwechsel wurde für das Jahr 1975 durchgeführt. Die hohe Inflation dieses Basisjahres (Vereinigtes Königreich: 24.2 % [213], USA: 9.1 % [214]) realisiert eine allgemeine Preiskorrektur und erscheint somit besonders geeignet für einen Index- und Währungswechsel. Zur Übertragung erfolgt die Bestimmung von f_{ENR} nach Gleichung (59). Hierdurch wird die Korrektur des Basisjahres von Bridgwater (1970, $ENR_{1970} = 1300$) auf die Basis von 1975 ($ENR_{1975} = 2226.25$, [215]) realisiert.

$$Inv = 50.26 \cdot N \cdot \left(\frac{Q_{OME}}{s^{0.5}}\right)^{0.85} \cdot \left(\frac{T_{max} \cdot n_T}{N}\right)^{-0.17} \cdot \left(\frac{p_{max} \cdot n_p}{N}\right)^{0.14} \cdot f_{ENR} \cdot f_{CEPCI} \cdot f_{Curr} \cdot f_{Loc} \cdot f_M \quad (58)$$

$$f_{ENR} = \frac{ENR_{1975}}{ENR_{1970}} \quad (59)$$

Die Anwendung der Kostenschätzung nach 1975 wird durch den Faktor f_{CEPCI} ermöglicht. Dieser ergibt sich als Quotient des Basisjahres ($CEPCI_{1975}$) und des Betrachtungsjahres ($CEPCI_{2017}$) nach Gleichung (60).

$$f_{CEPCI} = \frac{CEPCI_{2017}}{CEPCI_{1975}} \quad (60)$$

Der Währungsfaktor f_{Curr} ist das historische mittlere Wechselverhältnis des Jahres 1975 von 2.21 \$/£ [209]. Der Faktor f_{Loc} berücksichtigt den Aufstellungsort der Anlage und ergibt sich anhand gängiger Standortfaktoren nach Gleichung (61) [193]. Hierbei wird mit $f_{Loc,D}$ ein Standortfaktor gewählt, der einem Anlagenstandort in Deutschland entspricht. Der Standortfaktor $f_{Loc,UK}$ berücksichtigt den ursprünglichen Definitionsstandort der Korrelation im Vereinigten Königreich [200].

$$f_{Loc} = \frac{f_{Loc,D}}{f_{Loc,UK}} \quad (61)$$

Abschließend wird ein Materialfaktor f_M für die Investitionskostenschätzung berücksichtigt. Nach Bridgwater wird ein Wert von $f_M = 0.9$ für nicht acide, nicht korrosive und wässrige Systeme gewählt [200].

Eine Besonderheit der Schätzmethode nach Bridgwater stellt die Prozessselektivität s dar. Diese Beschreibungsgröße ermöglicht die Berücksichtigung von internen Stoffrückführungen. Dadurch kann die Selektivität einer Reaktion direkt in die Schätzung von Investitionsausgaben eingebracht werden. Die Bestimmung von s erfolgt durch die Massenbilanz eines publizierten Prozessvorschlags oder eines Verfahrensentwurfs. Dieses Vorgehen wird anhand von Abbildung 56 skizziert. Dem fiktiven Prozess wird hierbei ein Feed-Strom aus Reaktanden zugeführt. Dieser vereinigt sich mit einem Rückführstrom und zum Reaktorfeed \dot{m}_{RFd} des Reaktors R01. In R01 erfolgt die Umsetzung zu den gewünschten Produkten, die in der nachfolgenden Separationseinheit SEP01 vollständig als Produktstrom \dot{m}_Q abgeführt werden. Durch das Vorliegen einer idealen, aber physikalisch möglichen Trennung in SEP01 kann s nach Gleichung (62) abgeschätzt werden. Das vorgestellte Vorgehen ermöglicht eine Parametrierung von s ohne eine explizite Spezifikation der trenntechnischen Apparate. Durch die ideale Trennung ergibt sich jedoch eine optimistische Schätzung der Investitionsausgaben. Der Einfluss von s auf das SEB muss daher durch eine Sensitivitätsanalyse untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Berechnung von Massenbilanzen konzeptioneller Verfahren durch die Software Aspen Plus (Aspen Technology, Bedford, Massachusetts, USA) [216].

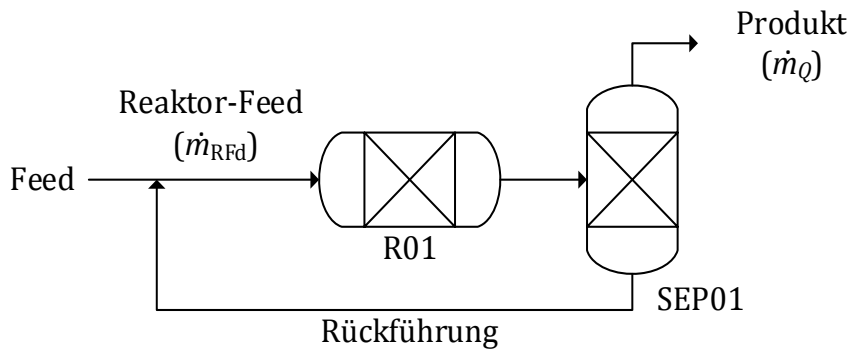


Abbildung 56: Konzeptionelles Fließbild zur Abschätzung der Prozessselektivität s eines Verfahrens mit chemischer Umsetzung im Reaktor R01 und Trennung in der Separationseinheit SEP01.

$$s = \frac{\dot{m}_{\text{RFd}}}{\dot{m}_Q} \quad (62)$$

Das aufgezeigte Vorgehen zur Bestimmung von s ergänzt sich sehr gut mit dem Ansatz der funktionellen Einheiten und ermöglicht die Bestimmung von N aus einem Fließschema. Für das Verfahren nach Abbildung 56 wären demnach die funktionellen Einheiten R01 und SEP01 notwendig. Zevnik und Buchanan empfehlen für die Lagerung des Produkts eine weitere funktionelle Einheit [195]. Eine zusätzliche Einheit wird für die Förderung von Reaktanden in den Prozess vorgesehen. Für den Beispielprozess nach Abbildung 56 würde sich demnach $N = 4$ ergeben.

Die ökonomische Potenzialanalyse betrachtet den Betrieb der OME-Anlage im Tilgungszeitraum. Das bezogene Kapital für die Investitionsausgabe Inv unterliegt dabei für N_{Per} Rückzahlungsperioden dem Zinssatz z . Es erfolgt eine Betrachtung von 20 Tilgungsperioden ($N_{\text{Per}} = 20$) mit einem Zinssatz von 15 % ($z = 0.15$). Die Bestimmung der jährlichen Zins- und Tilgungszahlungen ergibt sich durch ein Annuitätsverfahren. Dabei ermöglichen die Gleichungen (63) und (64) die Berechnung des Annuitätenfaktors f_{Annu} und der jährlichen Annuitäten S_{Annu} .

$$f_{\text{Annu}} = \frac{z \cdot (1 + z)^{N_{\text{Per}}}}{(1 + z)^{N_{\text{Per}}} - 1} \quad (63)$$

$$S_{\text{Annu}} = f_{\text{Annu}} \cdot Inv \quad (64)$$

5.2.6. Schätzung von Arbeitskosten

Der Betrieb der OME-Anlage erfolgt im Schichtbetrieb durch fünf Schichtbesetzungen. Diese bestehen aus jeweils vier Mitgliedern der Betriebsmannschaft und einem Schichtleiter. Zusätzlich sind drei Laboranten, zwei Techniker, drei Ingenieure und ein Betriebsleiter für den Anlagenbetrieb vorgesehen. Die individuellen Entgeltkosten wurden aus Vergütungstabellen des Jahres 2017 entnommen [217]. Die operativen Arbeitskosten S_{OpArb} werden anschließend nach Gleichung (65) ermittelt. Hierbei ist $S_{\text{Pers},i}$ [€₂₀₁₇/a] das individuelle Jahresgehalt [217] und $N_{\text{Pers},i}$ die Anzahl der beschäftigten Personen der Entgeltgruppe i . Die Betrachtung erfolgt für jeweils 12 Monatsgehälter, ohne Sonderzahlungen. Dabei werden Lohnnebenkosten von 20 % ($f_{\text{AG}} = 1.2$) berücksichtigt. Abschließend erfolgt ein Währungswechsel in $\$_{2017}$.

$$S_{\text{OpArb}} = \sum S_{\text{Pers},i} \cdot N_{\text{Pers},i} \cdot f_{\text{AG}} \cdot 1.13 \frac{\$_{2017}}{\text{€}_{2017}} \quad (65)$$

Die Ermittlung der Arbeitskosten S_{Arb} erfolgt unter Berücksichtigung empirischer Faktoren nach Anderson [218]. Demnach werden für nicht operative Arbeiten 60 % ($f_{\text{nOpArb}} = 0.6$), Administration und Gemeinkosten 90 % ($f_{\text{Adm}} = 0.9$) und sonstige Arbeitskosten 30 % ($f_{\text{SoArb}} = 0.3$) der operativen Arbeitskosten S_{OpArb} angesetzt. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (66). Da die Abschätzung der Arbeitskosten zahlreiche Annahmen und Vereinfachungen enthält, wird der Einfluss von S_{OpArb} auf das *SEB* innerhalb einer Sensitivitätsanalyse untersucht.

$$S_{\text{Arb}} = S_{\text{OpArb}} \cdot (1 + f_{\text{nOpArb}} + f_{\text{Adm}} + f_{\text{SoArb}}) \quad (66)$$

5.2.7. Schätzung von Instandhaltungskosten und sonstigen Kosten

Die Abschätzung von Instandhaltungskosten erfolgt anhand empirischer Faktoren nach Anderson [218]. Hierbei werden entsprechend Gleichung (67) jährlich 2 % ($f_{\text{Ist}} = 0.02$) von Inv für die Instandhaltung vorgesehen. Für die Begleichung sonstiger Kosten, die Versicherungen, Abgaben oder Steuern enthalten, wird ebenfalls ein 2%iger Anteil von Inv ($f_s = 0.02$) vorgesehen, siehe Gleichung (68).

$$S_{\text{Ist}} = f_{\text{Ist}} \cdot Inv \quad (67)$$

$$S_s = f_s \cdot Inv \quad (68)$$

5.2.8. Referenzprozesse für die OME-Herstellung aus DME und TRI

Die Anwendung der ökonomischen Potenzialanalyse wird zur Potenzialbewertung der entwickelten Synthesetechnik genutzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung können dabei nur innerhalb des angewandten Szenarios interpretiert werden. Die Betrachtung alternativer Herstellungstechniken wird daher als geeignete Vergleichsmethode angesehen. Die hierzu genutzten Verfahren werden als Referenzprozesse bezeichnet und sind in Abbildung 57 dargestellt. Dabei handelt es sich um OME-Synthesen aus: (A) OME 1 und TRI, (B) MeOH und *p*-Fo, (C) DME und TRI und (D) DME und *p*-Fo. Für (A), (B) und (C) konnte auf bereits publizierte Prozesskonzepte zurückgegriffen werden. Im Fall von (D) erfolgt die rein konzeptionelle Betrachtung eines entwickelten Verfahrensentwurfs.

Die OME-Synthese aus OME 1 und TRI nach Abbildung 57 (A) wurde dem Prozessvorschlag von Burger et al. [128] entnommen. Hierbei wird eine Mischung der Reaktanden in den Prozess geführt und mit Rückführströmen vereinigt. Anschließend erfolgt die katalytische Umsetzung der Reaktanden zu OME im Reaktor R01a. Das Reaktionsgemisch wird in den Trennapparat SEP01a eingeleitet. OME 1, OME 2 und TRI werden über den Kopfstrom des Apparats zurückgeführt. Die höheren OME-Oligomere verlassen den Apparat über den Sumpfstrom in den nachgeschalteten SEP02a. Durch den Sumpfstrom von SEP02a erfolgt die Rückführung von OME 6+. Der Produktstrom des Verfahrens mit den Oligomeren OME 3-5 liegt am Kopf des Trennapparats SEP02a vor.

Im OME-Herstellungsverfahren nach Abbildung 57 (B) erfolgt die Einspeisung eines Gemischs aus MeOH und *p*-Fo. Der Prozessfeed wird mit Rückführströmen vereinigt und anschließend dem Reaktor R01b zugeführt. Der Produktstrom des Reaktors fließt dann in den Trennapparat SEP01b. Im Kopfstrom des Apparats werden Wasser, OME 1, OME 2, Halbacetale und Glykole von den höheren OME-Verbindungen abgetrennt. Der nachgeschaltete Trennapparat SEP02b erzeugt einen Produktstrom aus OME 3-5. Dabei werden die abgetrennten OME 6+ in den Prozess zurückgeführt. Wasser ist ein Koppelprodukt der

Acetalisierung und besitzt einen negativen Einfluss auf die Reaktionsgleichgewichte der OME-Synthese. Zur Reduzierung dieses Effekts und um eine Akkumulation von Wasser im Prozess zu vermeiden, erfolgt eine Abtrennung von Wasser im Trennapparat SEP03b. Die Massenbilanz des Herstellverfahrens aus MeOH und *p*-Fo wurde von Schmitz et al. [129] adaptiert.

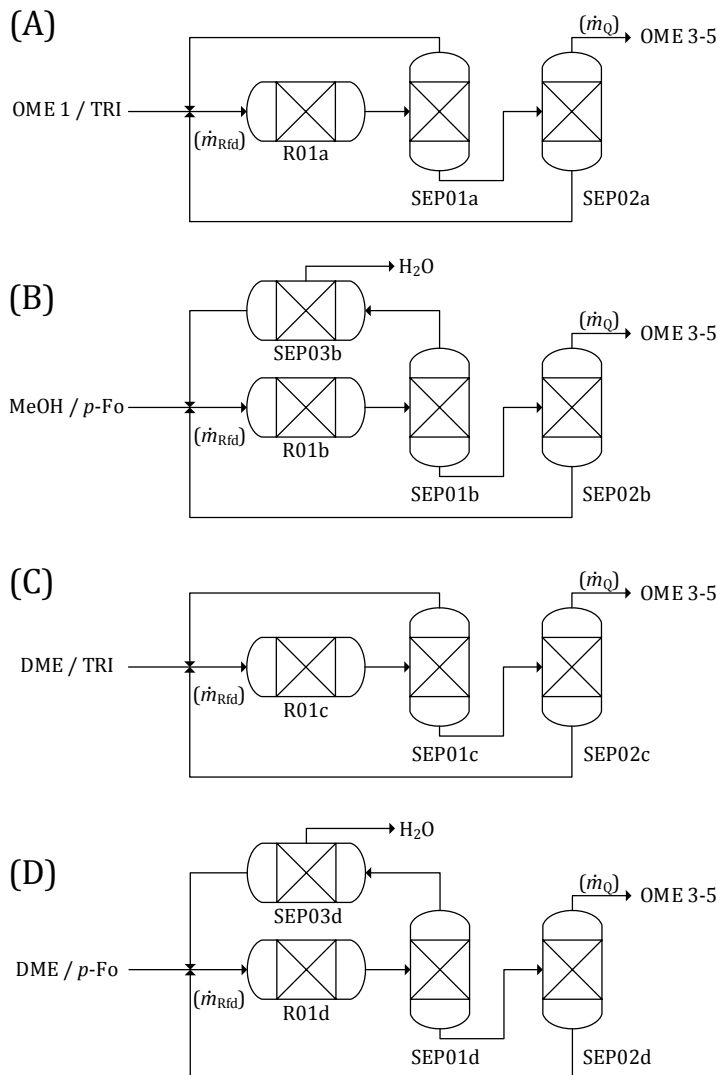


Abbildung 57: Referenzverfahren zur Herstellung von OME aus (A) OME 1 und TRI, (B) MeOH und *p*-Fo, (C) DME und TRI und (D) DME und *p*-Fo.

Die Herstellung von OME aus DME und TRI nach Breitzkreuz et al. [16] stellt den wahrscheinlich interessantesten Referenzprozess dar, da ein unmittelbarer Vergleich zur entwickelten OME-Synthese besteht. Dieses Verfahren ist in Abbildung 57 (C) dargestellt. Dabei wird eine Mischung aus DME und TRI als Prozessfeed eingeführt, mit Rückführströmen vereinigt und anschließend in den Reaktor R01c eingebracht. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird nachfolgend in den Trennapparaten SEP01c und SEP02c zugeführt. Analog zu den bereits aufgeführten Prozessen, erfolgt eine Rückführung von Leichtsiedern aus SEP01c und Schwertsiedern aus SEP02c.

Das Prozesskonzept einer OME-Herstellung aus DME und *p*-Fo nach Abbildung 57 (D) sieht den Einsatz der beiden Reaktanden als Prozessfeed vor. Dieser Strom wird mit Rückführströmen vereinigt und dem Synthesereaktor R01d zugeführt. Die Abtrennung der leichtsiedenden Komponenten DME, OME 1, OME 2 und Wasser erfolgt im Trennapparat SEP01d. Dabei werden auch kurzkettige Glykole und Halbacetale abgetrennt. Ein Produktstrom aus OME 3-5 wird am Kolonnenkopf von SEP02d gewonnen. Im Rahmen der durchgeführten Betrachtungen wird ein Wasseranteil von 0.5 wt% für *p*-Fo angenommen. Dies

entspricht einer p -Fo-Kettenlänge von 120 OME-Einheiten. Um eine Akkumulation von Wasser innerhalb des Prozesses zu vermeiden, erfolgt dessen Abtrennung im Trennapparat SEP03d.

5.2.9. Scale-up-Betrachtung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die ökonomische Potenzialanalyse zur Bewertung von OME-Produktionstechniken eingesetzt. Dies erfolgt durch die Berechnung von spezifischen Energiebudgets SEB . Ein großer SEB -Wert ermöglicht eine OME-Produktion mit hohem Energieaufwand. Alternativ können teurere, aber möglicherweise nachhaltige Energiequellen verwendet werden. Verfahren mit negativen SEB -Werten können nicht kostendeckend betrieben werden.

Eine *Scale-up*-Betrachtung untersucht den Einfluss variierender Produktionskapazitäten auf das SEB von OME-Herstellverfahren. Hierdurch können geeignete Anlagenkapazitäten für die verschiedenen Synthesestrategien identifiziert werden. Dies basiert auf der direkten (S_{In} , S_{Reac}) und indirekten (S_{Ist} , S_{So} , S_{Annu}) Abhängigkeit von Finanzmittelflüssen gegenüber der Produktionskapazität. Das individuelle *Scale-up*-Verhalten der betrachteten OME-Produktionstechniken stellt damit eine wichtige Charakteristik einer Technologie dar. Im Rahmen der Betrachtung werden Kapazitäten von 10, 50, 100, 500, 1000 und 5000 kt/a betrachtet. Eine Produktionskapazität von 5000 kt/a würde dabei 93 % des gesamten OME-Bedarfs eines Szenarios (5400 kt/a) darstellen. Dies entspricht einer zentralisierten OME-Produktion, die jedoch stark von den Skalierungseffekten profitieren könnte. Die *Scale-up*-Betrachtung untersucht, ob die Realisierung entsprechender Anlagengrößen durch die ermittelten SEB -Werte eine sinnvolle Strategie darstellt.

5.2.10. Sensitivitätsanalyse

Die vorgestellten Berechnungen von Abschnitt 5.2.2 bis 5.2.7 erfolgen mit zahlreichen Vereinfachungen und Annahmen, deren Einfluss durch eine Sensitivitätsanalyse betrachtet wird. Tabelle 29 führt die hierbei variierten Größen auf. Die Untersuchung erfolgt für eine Anlagenkapazität von $\dot{m}_Q = 100$ kt/a. Bei der Sensitivitätsanalyse wird die Berechnung des SEB bei der Variation von jeweils einem Parameter vorgenommen. Die Darstellung erfolgt durch die Änderung des SEB (ΔSEB) nach Gleichung (69). Dabei beschreibt ΔSEB die Differenz zwischen dem SEB der Referenzbetrachtung (SEB_{Ref}) und dem Ergebnis der Parametervariation (SEB_{Var}).

$$\Delta SEB = SEB_{Ref} - SEB_{Var} \tag{69}$$

Tabelle 29: Übersicht über die Parameter und deren Variation in der Sensitivitätsanalyse.

Größe Sensitivitätsanalyse	Variation (%)
s	-50, -10, +10, +50
I	-50, -10, +10, +50
z_1	-50, -10, +10, +50
N_{per}	-50, -10, +10, +50
S_{OpArb}	-50, -10, +10, +50
ω_{OME}	-50, -10, +10, +50
$P_{EG,Ref}$	-50, -10, +10, +50
$P_{OMe,Ref}$	-50, -10, +10, +50

Entsprechend Tabelle 29 erfolgt eine Variation der Prozessselektivität s . Hierdurch werden mögliche Unsicherheiten durch die Verwendung konzeptioneller Verfahrensentwürfe und idealer Trennapparate berücksichtigt. Für die Berechnung von Inv wird der Schätzansatzes der funktionellen Einheiten angewandt. Die Annuitätsparameter z und N_{per} bilden den Einfluss der Kapitaltilgung und der resultierenden Zinslast ab. Hinsichtlich des Fehlens einer internen Verzinsung des bezogenen Kapitals kann der Einfluss eines entsprechenden Interesses durch die Erhöhung von z abgeschätzt werden.

Die Bestimmung der Arbeitskosten basiert auf rein prädiktiven Annahmen hinsichtlich des notwendigen Anlagenpersonals. Die Abschätzung dieses Einflusses erfolgt daher durch eine Sensitivitätsanalyse von S_{OpArb} . Durch die Untersuchung der OME-Blendrate ω_{OME} wird die OME-Gesamtkapazität des Szenarios verändert. Dies wirkt sich auch auf die Kostendegression der Reaktanden-Preisbildung nach Gleichung (56) aus. Abschließend erfolgen Variationen der Referenzpreise für die Endgruppen $P_{\text{EG,Ref}}$ und die OME-Einheiten $P_{\text{OME,Ref}}$. Hierdurch werden mögliche Unsicherheiten in der Recherche von Referenzpreisen abgebildet.

Der wichtigste Einfluss besteht hinsichtlich des Verkaufspreises P_{OME} , der durch seine Definition über die gleiche Einheit wie das *SEB* [€/kg] verfügt. Hierdurch kommt es bei einer Variation von P_{OME} zu einer direkten Veränderung des *SEB*. Es findet daher keine Aufnahme von P_{OME} in die Sensitivitätsanalyse statt. Im Rahmen der vorgestellten Ergebnisse erfolgt jedoch die Abschätzung eines minimalen Preises für OME.

5.3. Ergebnisse der ökonomischen Potenzialanalyse

5.3.1. Spezifikation der Referenzprozesse

Die Prozessparameter der Referenzprozesse werden in Tabelle 30 aufgeführt. Für die Bestimmung von N zählt jeder Reaktor oder Trennapparat als eine funktionelle Einheit. Zusätzlich wurden Stufen für die Förderung der Reaktanden und die Lagerung der Produkte berücksichtigt. Für die Abtrennung von Wasser werden weitere funktionelle Einheiten vorgesehen. Die Prozessselektivität s wird nach Gleichung (62) berechnet. Entsprechend den chemischen Gleichgewichtslagen liegt der höchste Wert von $s = 0.324$ für die Synthese aus OME 1 und TRI vor. Eine deutliche Unterscheidung kann hierbei gegenüber den wässrigen Syntheseführungen mit $s < 0.2$ identifiziert werden. Die maximale Temperatur des Verfahrens wird durch die Trennapparate der Referenzprozesse vorgegeben. Burger et al. spezifizierten eine Kolonne zur Trennung von OME 3-5 und OME 6+ mit einer Sumpftemperatur von 250 °C. Dieser Apparat wurde für SEP02a und SEP02b in Abbildung 57 adaptiert. Für die OME-Herstellung aus DME und TRI beschreiben Breitzkreuz et al. [16] den Trennapparat SEP02c mit einer Sumpftemperatur von 299 °C. Für die Nutzung von DME und p -Fo wird dieser Wert für SEP02d übernommen. Der Zählparameter n_{T} ergibt sich anhand der vorhandenen Rektifikationsapparate eines Verfahrens. Die maximalen Drücke basieren auf den Dampfdrücken der eingesetzten Komponenten bei der Reaktionstemperatur innerhalb des Synthesereaktors. Für die Reaktandenkombinationen OME 1 + TRI und MeOH + p -Fo wird hierfür der Dampfdruck von OME 1 angesetzt. Bei dem Einsatz von DME wird dessen Dampfdruck verwendet. Hierdurch zeigen DME-haltige Verfahren höhere Maximaldrücke auf. Für den Einsatz von DME und p -Fo wurde die Reaktortemperatur um 20 K auf 333 K abgesenkt. Hierdurch erfolgen eine Reduzierung des Maximaldrucks und eine Verbesserung der chemischen Gleichgewichtslage. Für alle Prozesse wird ausschließlich der Reaktor für die Festlegung von n_{p} berücksichtigt.

Tabelle 30: Spezifikationsparameter der Referenzprozesse für die Schätzung der Investitionsausgaben nach Gleichung (58).

Parameter (Einheit)	OME + TRI	MeOH + p -Fo	DME + TRI	DME + p -Fo
N	5	6	5	6
s	0.324	0.187	0.247	0.193
T_{max} (°C)	250	250	299	299
n_{T}	2	2	2	2
p_{max} (bar)	2.5	2.5	27.60	14.60
n_{p}	1	1	1	1

5.3.2. Scale-up-Untersuchung der Referenzprozesse

Die entwickelten Prozessspezifikationen der Referenzprozesse werden zur Erhebung von *SEB*-Werten herangezogen. In einer *Scale-up*-Untersuchung erfolgt ein Prozessvergleich und eine Betrachtung von Skalierungseffekten. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 58 dargestellt. Hierbei erfolgt eine Auftragung des *SEB* über der Anlagenkapazität \dot{m}_Q .

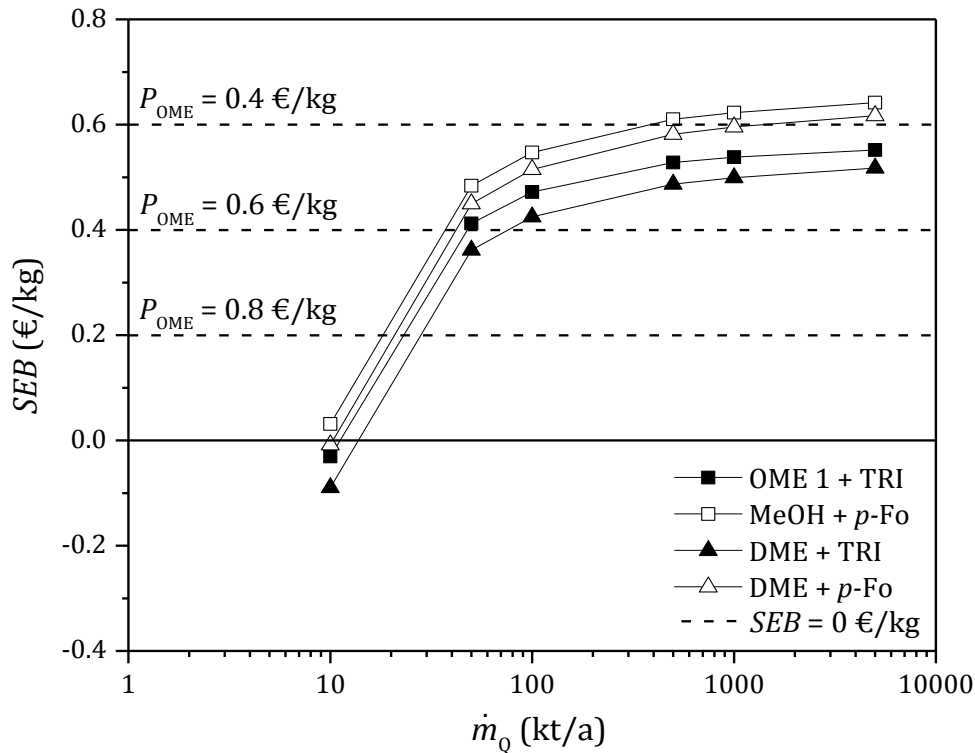


Abbildung 58: Ökonomische Potenzialanalyse - *SEB* für eine *Scale-up*-Betrachtung mit $P_{OME} = 1$ €/kg; Darstellung für die Referenzprozesse: OME 1 und TRI, MeOH und *p*-Fo, DME und TRI, DME und *p*-Fo; Kennzeichnung von $SEB = 0$ €/kg für unterschiedliche OME-Preise (unterbrochene Linien).

Entsprechend Abbildung 58 gilt $SEB = -0.030$ €/kg für eine OME-Produktion aus OME 1 und TRI bei einer Anlagenkapazität von 10 kt/a. Die Herstellung ist demnach bereits vor der Berücksichtigung von Energiekosten defizitär. Eine Erhöhung von \dot{m}_Q auf 50 kt/a bewirkt einen Anstieg auf $SEB = 0.412$ €/kg. Hierdurch wäre eine kostendeckende Produktion von OME möglich. Eine weitere Steigerung der Anlagenkapazität bewirkt eine degressive Zunahme des *SEB*. Dieses Phänomen ist ein typischer Skalierungseffekt. Bei einer Anlagenkapazität von 5000 kt/a liegt ein *SEB*-Wert von 0.552 €/kg für die Reaktanden OME 1 und TRI vor. Der allgemeine Verlauf der Skalierungskurven ist dabei für alle Verfahren nahezu identisch. Es besteht jedoch ein vertikaler Versatz der Kurven, der eine Unterscheidung der prozessspezifischen Wirtschaftlichkeit bewirkt. Eine OME-Herstellung aus MeOH und *p*-Fo wäre demnach das ökonomisch bevorzugte Verfahren mit den höchsten *SEB*-Werten. Die Verwendung von DME und *p*-Fo zeigt nur geringfügige niedrigere *SEB*-Werte über den gesamten Skalierungsbereich. Die Herstellverfahren, welche auf TRI basieren, verfügen über kleinere *SEB*-Werte. Die Reaktandenkombination DME und TRI zeigt dabei die geringsten *SEB*-Werte. Für $\dot{m}_Q = 5000$ kt/a liegt eine Differenz von 0.124 €/kg zwischen dem größten (MeOH + *p*-Fo) und dem kleinsten (DME + TRI) *SEB*-Wert vor. Alle Verfahren besitzen jedoch bei ausreichender Skalierung positive *SEB*-Werte und könnten damit kostendeckend betrieben werden.

Für eine Interpretation der ermittelten *SEB*-Werte wird ein Vergleich mit Referenzwerten herangezogen. Dies ermöglicht die Bestimmung eines minimalen *SEB*-Werts für eine kostendeckende OME-Herstellung. Der Energiebedarf einer OME-Herstellung aus MeOH und *p*-Fo beträgt 7 MJ/kg_{OME 3-5} [219]. Erfolgt die OME-Herstellung über die Intermediate OME 1 und TRI, besteht ein Energiebedarf von 10 MJ/kg_{OME 3-5}

[219]. Für eine Abschätzung wird diese Prozesswärme durch die Verbrennung von Erdgas aufgebracht. Hierbei wird der durchschnittliche Erdgaspreis für Industriekunden des Jahres 2017 mit 0.0269 €/kWh [220] angesetzt. Die resultierenden spezifischen Energiekosten betragen 0.05 bzw. 0.08 €/kg. Demnach stellt ein *SEB*-Wert von 0.08 €/kg eine geschätzte Größenordnung für den kostendeckenden Betrieb einer OME-Produktion dar.

Die gezeigte *Scale-up*-Betrachtung in Abbildung 58 basiert auf einem OME-Preis von 1 €/kg OME 3-5. Die Variation dieses OME-Preises wird im Folgenden genutzt, um die Wirtschaftlichkeit von Anlagengrößen zu untersuchen. Abbildung 58 verfügt daher über horizontale Linien, die $SEB = 0$ €/kg für unterschiedliche OME-Verkaufspreise darstellen. Eine Absenkung auf $P_{OME} = 0.80$ €/kg reduziert das *SEB* demnach um 0.20 €/kg. Für Anlagen mit $\dot{m}_Q = 10$ kt/a wird dadurch die bereits ungünstige ökonomische Situation noch weiter verschlechtert. OME-Produktionen mit $\dot{m}_Q > 50$ kt/a verfügen jedoch über positive *SEB*-Werte mit $SEB > 0.08$ €/kg. Dies ermöglicht eine kostendeckende OME-Produktion mit $P_{OME} = 0.80$ €/kg. Bei einer Absenkung des OME-Preises auf 0.60 €/kg können Produktionen mit 50 und 100 kt/a nicht mehr rentabel betrieben werden. Zudem kann eine kostendeckende OME-Herstellung unter Verwendung von TRI nur für Anlagen mit $\dot{m}_Q > 500$ kt/a erfolgen. Für einen OME-Preis von 0.40 €/kg besteht für kein Verfahren die Möglichkeit eines kostendeckenden Betriebs. Unabhängig von der verwendeten Herstelltechnik liegt der minimale OME-Preis der Szenarioanalyse damit bei ca. 0.60 €/kg. Besonders großskalige Anlagen ($\dot{m}_Q > 500$ kt/a) für die Herstellung von OME aus MeOH und *p*- könnten bei einem entsprechenden OME-Preis operieren.

Im Folgenden werden ausgewählte Anteile anfallender Betriebskosten untersucht. Hierdurch soll die Veränderung der Kostenpositionen im Rahmen einer Anlagenskalierung aufgezeigt werden. Dies wird in Abbildung 59 für eine OME-Herstellung aus MeOH und *p*-Fo gezeigt. Dabei erfolgt die Darstellung des entsprechenden Anteils ζ der Materialkosten, Arbeitskosten, Instandhaltungskosten, sonstigen Kosten und der jährlichen Annuitäten. Für eine Anlagenkapazität von 10 kt/a besteht der größte ζ -Wert mit 55 % für die Arbeitskosten. Die nachfolgenden Kostenanteile entfallen auf die Reaktanden (31 %) und die Annuität (11 %). Bei einer Produktionsmenge von 50 kt/a liegt der größte Anteil mit 59 % für die Materialkosten vor. Die Beiträge der Arbeitskosten (21 %) und der Annuität (16 %) nehmen bei der Maßstabsvergrößerung ab. Diese Entwicklung setzt sich bei einer weiteren Kapazitätssteigerung fort. Für eine Anlagenkapazität von 5000 kt/a dominieren die Materialkosten mit 85 %, gefolgt von der Annuität mit 12 %. Die Arbeitskosten von 0.3 % liegen für diesen Fall sogar unterhalb der Kosten für Instandhaltung und den sonstigen Kosten mit jeweils 1.5 %.

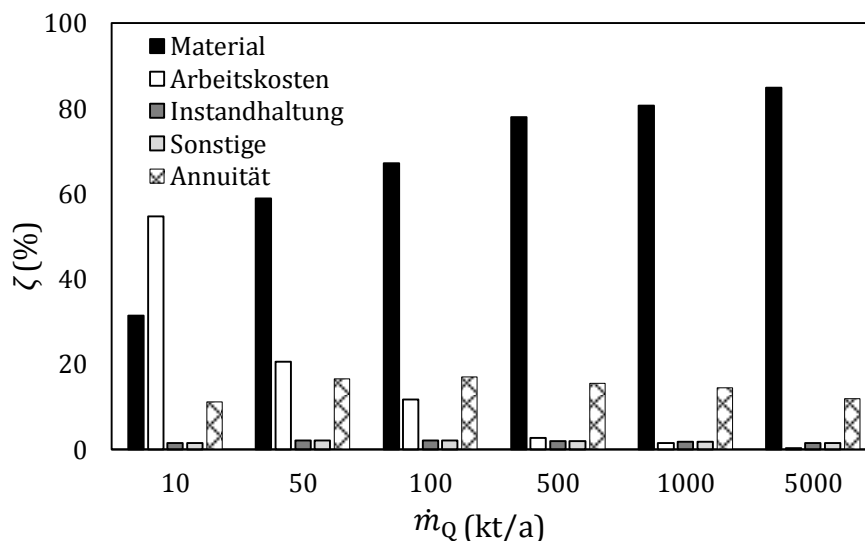


Abbildung 59: Darstellung der Kostenanteile ζ für Reaktanden, Arbeitskosten, Instandhaltung, sonstige Kosten und jährliche Annuität einer OME-Herstellung aus MeOH und *p*-Fo.

Die Analyse der Darstellung zeigt, dass großskalige Produkte eine hohe Abhängigkeit gegenüber den Materialkosten aufzeigen. Kleinskalige Produktionen verfügen dagegen über eine ausgeprägte Sensitivität bezüglich der Arbeitskosten. Diese Feststellungen können dabei als unabhängig von der genutzten Herstellungstechnik betrachtet werden.

5.3.3. Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse ermöglicht die Identifizierung wichtiger Einflussgrößen, die Validierung von Annahmen sowie die Identifikation von Optimierungspotenzialen. Eine Sensitivitätsanalyse erfolgt durch die Variation einzelner Modellparameter für eine OME-Produktion von 100 kt/a. Diese Modifikation wird durch ein faktorielles Verfahren durchgeführt und bewirkt eine Erhöhung oder Reduzierung der variierten Größe um 10 oder 50 %. Als Ergebnis wird die Veränderung des *SEB* durch die Größe ΔSEB nach Gleichung (69) bestimmt. Die Daten der durchgeführten Sensitivitätsanalyse sind in Abbildung 60 dargestellt. Dabei erfolgt eine Auftragung der Sensitivitäten für die Produktionsverfahren von (A) OME 1 und TRI, (B) MeOH und *p*-Fo, (C) DME und TRI und (D) DME und *p*-Fo.

Für alle Verfahren liegt eine hohe Sensitivität gegenüber $P_{OMe,Ref}$ vor. Diese stimmt mit dem in Abschnitt 5.3.2. beobachteten Anteil der Materialkosten überein. Für den Einsatz von TRI ist dieser Effekt besonders ausgeprägt. Die Größenordnung des resultierenden ΔSEB kann dabei zur Diskussion der ökonomischen Potenziale unterschiedlicher Produktionstechniken genutzt werden. Für Variationen von $\pm 10\%$ ergeben sich ΔSEB -Werte von ± 0.026 €/kg für OME 1 und TRI und ± 0.032 €/kg für DME und TRI. Bei einer Erhöhung der Variation auf 50 % ergeben sich daraus ± 0.130 €/kg und ± 0.160 €/kg. Entsprechend Abbildung 58 würde eine Verringerung der TRI-Kosten um 10 % nicht ausreichen, um den Einsatz von TRI gegenüber *p*-Fo als vorteilhaft zu gestalten. Dies wäre erst bei einer Reduktion TRI-Preise um 50 % gegeben. Der Parameter mit der betragsmäßig nächstgrößeren Sensitivität ist die OME-Blendrate ω_{OME} . Für ΔSEB zeigt die Variation dieses Parameters eine Asymmetrie auf. Dies beruht auf dem verwendeten Verfahren zur Kostendegression von Eduktpreisen. Dadurch wirkt sich eine Abnahme der OME-Blendrate betragsmäßig größer als eine Steigerung von ω_{OME} aus. Als techno-ökonomische Auswirkung könnte die Wirtschaftlichkeit der TRI-basierten Verfahren deutlich abnehmen, da TRI einer stärkeren Kostendegression als *p*-Fo unterliegt. Eine Reduzierung der OME-Blendrate von 50 % führt demnach zu $\Delta SEB = -0.094$ €/kg für DME und TRI. Eine OME-Herstellung aus DME und *p*-Fo zeigt bei der gleichen Variation nur $\Delta SEB = -0.067$ €/kg. Der Endgruppenpreis $P_{EG,Ref}$ kann als nachfolgende Sensitivitätsgröße identifiziert werden. Eine Basispreisveränderung von 50 % führt bei der Verwendung von MeOH oder DME zu ΔSEB -Werten von ± 0.054 bis ± 0.061 €/kg. Für OME 1 bewirkt die gleiche Modifikation ± 0.076 €/kg. Die OME-Herstellung aus OME 1 und TRI besitzt daher eine höhere Sensitivität gegenüber dem Endgruppenpreis.

Im Folgenden wird der Einfluss der Investitionsausgaben *Inv* für die Referenzverfahren diskutiert. Die Herstellung aus OME 1 und TRI besitzt eine geringe Sensitivität mit ± 0.031 €/kg bei einer Variation von *Inv* um $\pm 50\%$. Für das Verfahren MeOH + *p*-Fo oder DME + TRI werden ΔSEB -Werte unter 0.050 €/kg verzeichnet. Für MeOH und *p*-Fo basierte diese erhöhte Sensitivität auf der Einführung einer zusätzlichen Trocknungsstufe. Bei dem Einsatz von DME und TRI bewirkt der höhere Systemdruck von DME eine Zunahme von *Inv*. Die betragsmäßig größten Werte für ΔSEB (± 0.057 €/kg) bezüglich der Investitionsausgaben besteht demnach für den Einsatz von DME und *p*-Fo. Dieses Verfahren verfügt über eine zusätzliche Trocknungsstufe und einen erhöhten Systemdruck durch DME. Die Kapitalverzinsung *z* bei einer Laufzeit von 20 Jahren verhält sich analog zu *Inv*. Die ΔSEB -Werte dieses Parameters sind dabei allerdings betragsmäßig kleiner.

Die Veränderung der Prozessselektivität *s* kann mit einer Variation der internen Rückführströme assoziiert werden. Die Sensitivitätsuntersuchung dieses Parameters ist von besonderer Bedeutung, da hierdurch der Einfluss der idealisierten Trennapparate bei der Massenbilanzierung abgeschätzt werden kann. Der Einfluss von *s* ist asymmetrisch. Eine Abnahme von *s* um 50 % bewirkt eine Reduzierung des

SEB um 0.021 bis 0.039 €/kg. Eine entsprechende Erhöhung lässt eine Zunahme von 0.010 bis 0.017 €/kg resultieren. Diese Asymmetrie entspricht dem degressiven Skalierungseffekt der Investitionskostenschätzung nach Gleichung (58). Dabei ist bemerkenswert, dass der betragsmäßige Einfluss von s gegenüber den Referenzpreisen verhältnismäßig klein ist. Die Entwicklung hochdetaillierter Massenbilanzen und Trennapparat-Spezifikationen während der Verfahrensentwicklung besitzt damit einen geringeren Einfluss auf das *SEB* als die Recherche von Referenzpreisen für Reaktanden und deren Degression.

Die operativen Arbeitskosten besitzen für alle Produktionstechniken einen ΔSEB -Betrag von 0.026 €/kg für eine Variation um 50 %. Die vorliegende Sensitivität des *SEB* gegenüber diesem Parameter ist daher nur schwach ausgeprägt. Entsprechend Abschnitt 5.3.2 zeigt der Einfluss der Arbeitskosten jedoch eine starke Abhängigkeit von der vorliegenden Anlagengröße. Für kleinere Produktionen könnten daher höhere Sensitivitäten erwartet werden. Die niedrigste Sensitivität besteht hinsichtlich der Tilgungsdauer N_{Per} . Selbst bei einer Reduzierung um 50 % würde eine *SEB*-Abnahme von weniger als 0.022 €/kg vorliegen. Der Einfluss von N_{Per} auf ΔSEB ist dabei asymmetrisch.

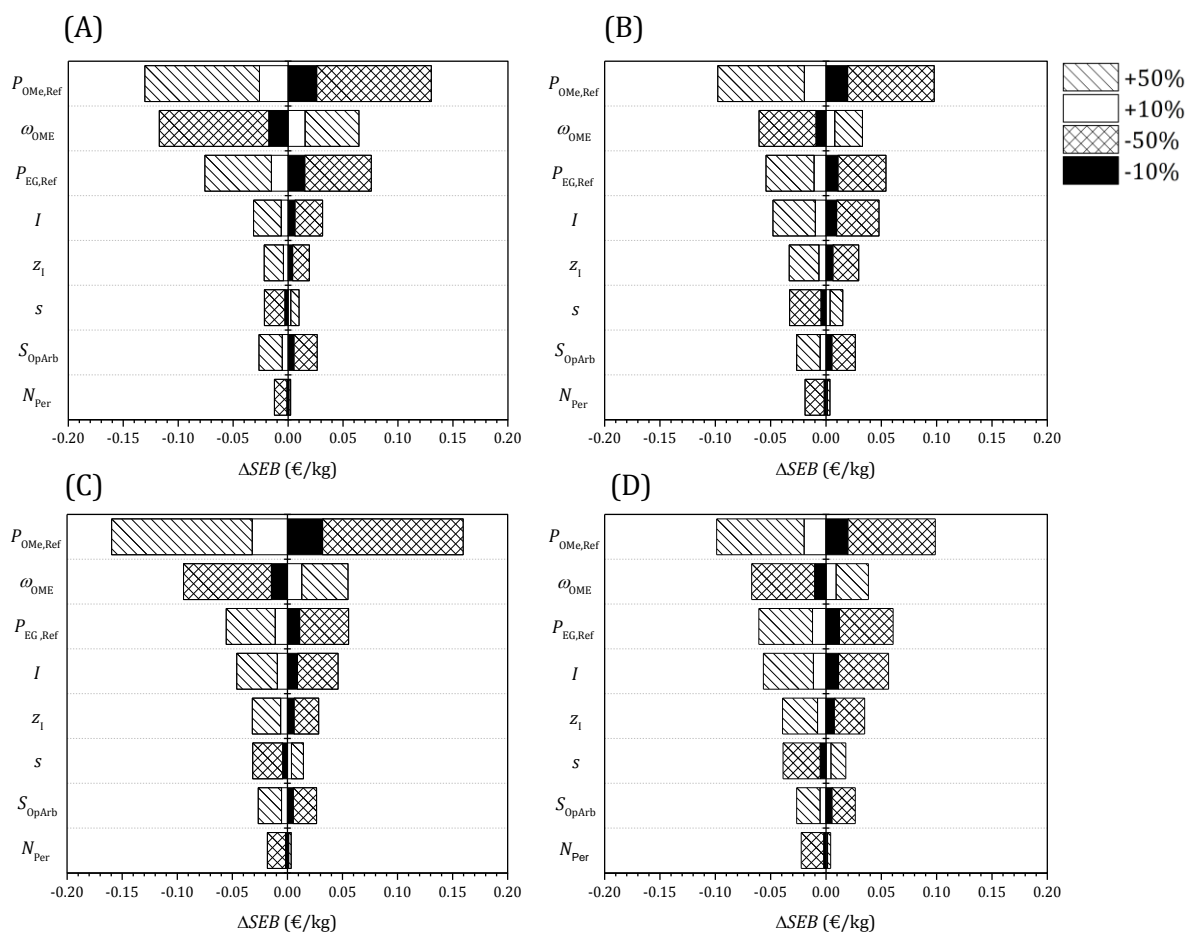


Abbildung 60: Sensitivitätsstudie des *SEB* für die OME-Herstellung aus (A) OME 1 und TRI, (B) MeOH und *p*-Fo, (C) DME und TRI, und (D) DME und *p*-Fo; Veränderung des *SEB* (ΔSEB) gegenüber einer Variation von Modellgrößen um $\pm 10\%$ und $\pm 50\%$.

Die Sensitivitätsstudie zeigt, dass die Preise der Reaktanden den höchsten ökonomischen Einfluss für alle OME-Herstellungsverfahren besitzen. Die Gesamtinvestition, die Finanzierungsbedingungen und die Arbeitskosten erscheinen dagegen nachrangig. Die Durchführung einer $\pm 50\%$ igen Parametervariation erfolgte dabei als Grenzfallbetrachtung. Hierdurch wurden ΔSEB -Werte bis zu 0.160 €/kg dargestellt. Für Änderungen von $\pm 10\%$ wird eine maximale *SEB*-Änderung von 0.032 €/kg erwartet. Die Untersuchungen

erfolgten ausschließlich für die Veränderung von einzelnen Parametern. Eine Betrachtung von multivariaten Sensitivitäten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

5.3.4. Ökonomische Potenzialanalyse für das entwickelte Reaktorsystem

Die bisher präsentierten Ergebnisse der ökonomischen Potenzialanalyse basierten auf Referenzprozessen. Hierdurch konnten Größenordnungen und Sensitivitäten des *SEB* aufgezeigt werden. Nachfolgend wird die ökonomische Potenzialanalyse für ein OME-Herstellverfahren aus DME und TRI mit dem entwickelten Reaktorsystem, siehe Abschnitt 4.7, angewandt. Dabei wird der in Tabelle 26 skizzierte Arbeitspunkt der OME-Synthese in ein konzeptionelles Verfahren überführt. Dieses wird in Abbildung 61 dargestellt. Dabei erfolgt die Zufuhr von DME und TRI als Feed-Strom. Dieser wird mit Rückführströmen aus DD und DME vereinigt. Die Umsetzung dieses Reaktorfeeds \dot{m}_{Rfd} erfolgt im Reaktor R01. Im nachfolgenden SEP01 wird die Abtrennung und Rückführung von DME realisiert. Die restlichen Komponenten werden in den Apparat SEP02 überführt. Dieser bewirkt eine Abtrennung von OME 1, OME 2, TRI und MeFo im Produktstrom $\dot{m}_{Q,1}$. Die verbleibenden Komponenten werden in SEP03 eingespeist. Eine praktische Umsetzung dieses Apparats wäre eine Rektifikation mit Seitenabzug, welcher die Abtrennung von DD aus dem OME-Gemisch ermöglicht. Der resultierende Produktstrom $\dot{m}_{Q,2}$ besteht ausschließlich aus OME 3-5.

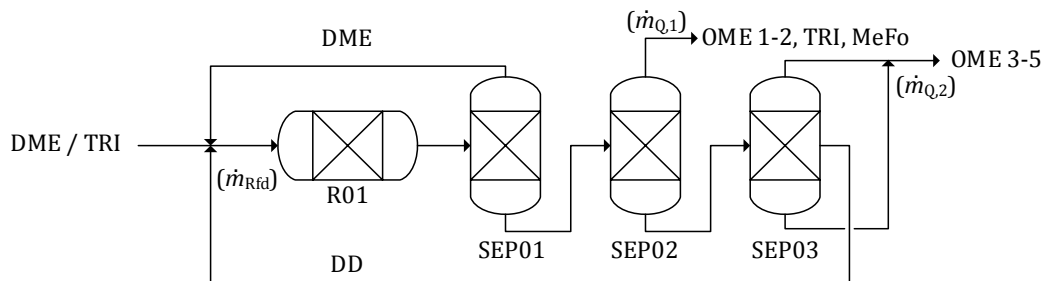


Abbildung 61: Konzeptionelles Verfahren der OME-Herstellung aus DME und TRI, basierend auf den experimentellen Ergebnissen des Reaktorarbeitspunkts nach Tabelle 26.

Die Spezifikationsparameter für die *Inv*-Schätzung des Verfahrenskonzepts werden in Tabelle 31 aufgeführt. Die Parameter orientieren sich dabei an den Werten des Referenzverfahrens für DME und TRI für T_{max} und p_{max} . Gegenüber dem Referenzverfahren ist ein weiterer Trennapparat als funktionelle Einheit vorgesehen. Bemerkenswert ist die reduzierte Prozessselektivität s , die auf dem Reaktorbetriebspunkt von Tabelle 26 beruht.

Tabelle 31: Spezifikationsparameter einer OME-Herstellung nach Abbildung 61.

Parameter (Einheit)	DME +TRI
N	6
s	0.0202
T_{max} (°C)	299
n_T	3
p_{max} (bar)	27.60
n_p	1

Das Ergebnis einer *Scale-up*-Betrachtung wird in Abbildung 62 gezeigt. Hierbei erfolgt die Auftragung des Verfahrens nach Abbildung 61 und des Referenzprozesses für DME und TRI nach Abbildung 57 (C). Die entwickelte Synthesetechnik verfügt im gesamten *Scale-up*-Bereich über ein negatives *SEB*. Der entsprechende Wertebereich liegt zwischen -2.578 und -1.794 €/kg. Ein kostendeckender Betrieb bei einem OME-Preise von 1 €/kg ist demnach nicht möglich. Gegenüber dem Referenzprozess bestehen *SEB*-Differenzen von 2.311 bis 2.488 €/kg. Für das Erreichen von *SEB* = 0 €/kg wären demnach OME-Preise von 2.79 bis 3.58 €/kg notwendig. Aufgrund dieser hohen Preise erscheint eine rentable Herstellung von OME, unabhängig vom Anlagenmaßstab, mit dem entwickelten Reaktorsystem unwahrscheinlich.

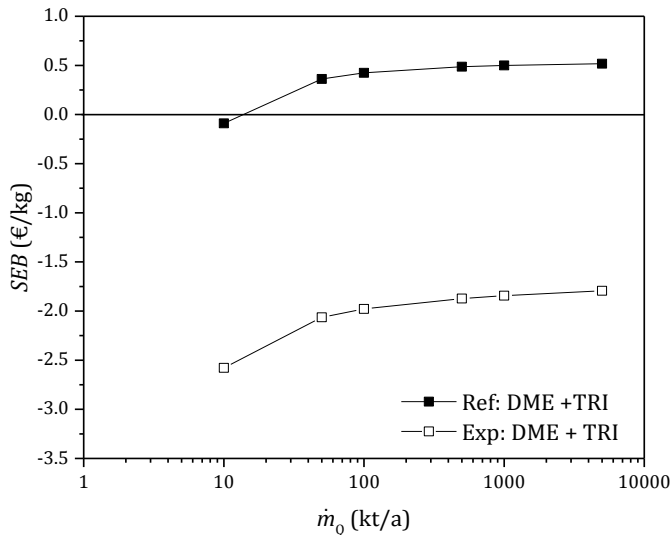


Abbildung 62: Scale-up-Untersuchung von OME-Herstellungsverfahren aus DME und TRI für das Referenzverfahren (Ref) und ein Verfahren mit dem entwickelten Reaktorsystem (Exp).

Anschließend wird für das entwickelte Produktionsverfahren nach Abbildung 61 eine Sensitivitätsstudie angefertigt. Die methodische Durchführung erfolgt analog zu Abschnitt 5.2.9. Abbildung 63 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung. Die Abfolge der Sensitivitäten stimmt mit der Ausprägung der Referenzverfahren überein. Dabei können die Reaktandenkosten als wichtigste Einflussgröße identifiziert werden. Durch das deutlich veränderte SEB -Niveau der Synthesetechnik ergibt sich allerdings ein größerer Sensitivitätsbereich. Eine Variation der TRI-Kosten um $\pm 50\%$ führt demnach zu ΔSEB -Werten von $\pm 1,024$ €/kg. Die große Differenz zwischen den SEB -Werten des entwickelten Verfahrens und dem Referenzverfahren kann jedoch nicht durch eine einzelne Parametervariation aufgebracht werden, siehe Abbildung 62. Zudem müsste ein veränderter Reaktandenpreis auch für das Referenzverfahren angesetzt werden. Ein ökonomischer Vorteil gegenüber dem Referenzverfahren kann daher nicht durch eine Veränderung von Prozessparametern dargestellt werden.

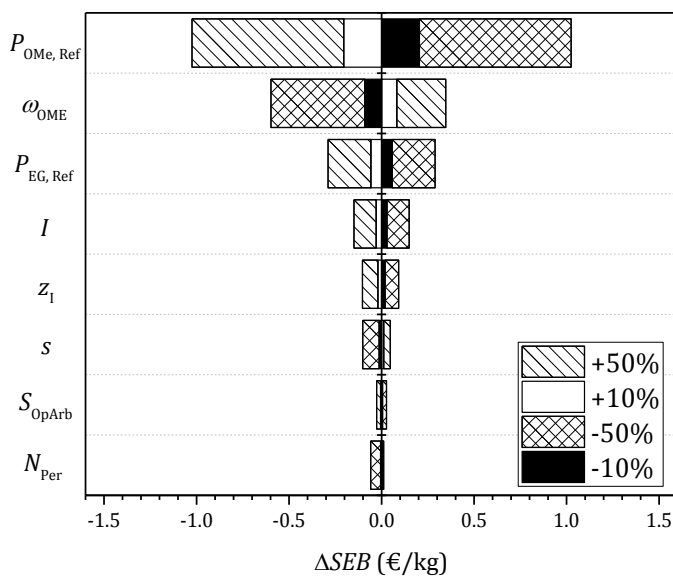


Abbildung 63: Sensitivitätsstudie des SEB für die entwickelte OME-Herstellung auf Basis experimenteller Untersuchungen nach Abbildung 61; Variation von Modellgrößen um $\pm 10\%$ und $\pm 50\%$.

5.3.5. Einsatz der ökonomischen Potenzialanalyse zur Verfahrensoptimierung

Die ökonomische Potenzialanalyse wurde für das entwickelte Reaktorsystem eingesetzt und zeigte ökonomische Nachteile gegenüber einem Referenzverfahren, siehe Abschnitt 5.3.4. Demnach erfolgt eine Betrachtung von aussichtsreichen Optimierungsstrategien für den entwickelten Prozess. Die ökonomische Potenzialanalyse wird dabei als Werkzeug zur Bewertung der Optimierungsmaßnahmen eingesetzt. Um Skaleneffekte zu berücksichtigen, erfolgen *Scale-up*-Betrachtungen. Dabei werden zwei katalytische und zwei verfahrenstechnische Optimierungen betrachtet. Die ökonomische Potenzialanalyse ermöglicht einen unmittelbaren Vergleich der Strategien, wodurch besonders aussichtsreiche Maßnahmen identifiziert werden können.

Für die katalytischen Optimierungen erfolgt eine Verfahrensführung entsprechend Abbildung 61. Dabei wird zunächst die Ausbeute aller OME-Oligomere ($A_{\text{OME } 1-5}$) verdoppelt. In einer zweiten Strategie erfolgt eine Verdopplung der Ausbeute von OME 3-5 ($A_{\text{OME } 3-5}$). Hinsichtlich einer katalytischen Entwicklung wäre dies mit der Erhöhung von Aktivität und Selektivität zu assoziieren. Die Ergebnisse der Katalysatorverbesserungen sind in Abbildung 64 dargestellt. Für eine Optimierung sollten die resultierenden *Scale-up*-Kurven zwischen dem Datensatz des Referenzverfahrens und dem nichtoptimierten Herstellverfahren liegen. Für beide Strategien besteht demnach ein Optimierungspotenzial. Die Verdopplung der OME-Ausbeute ($A_{\text{OME } 1-5}$) bewirkt eine geringfügige Steigerung des *SEB* von 0.143 bis 0.159 €/kg. Das Verfahren ließe sich damit verbessern, kann durch die negativen *SEB*-Werte von -2.412 bis -1.651 €/kg jedoch weiterhin als unwirtschaftlich betrachtet werden. Die prozesstechnische Ursache für dieses geringe Optimierungspotenzial beruht auf der Bildung von OME 1 und OME 2. Hierdurch wird eingesetztes TRI nicht zu den Produktoligomeren OME 3-5 konvertiert. Die vorliegende Optimierung resultiert daher ausschließlich aus einem erhöhten Umsatz von TRI und aus der Reduzierung des Konzentrationsverhältnisses $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME } 1-5}$. Für die Erhöhung von $A_{\text{OME } 3-5}$ können Steigerungen des *SEB* von 1.080 bis 1.133 €/kg verzeichnet werden. Die resultierenden *SEB*-Werte sind weiterhin negativ (-1.445 bis -0.714 €/kg), bewirken jedoch eine deutliche Steigerung des ökonomischen Potenzials. Bei einer Anpassung des OME-Preises über 2 €/kg könnte das Verfahren sogar kostendeckend betrieben werden. Dies trifft nicht für die Verdopplung von $A_{\text{OME } 1-5}$ zu. Im Rahmen einer Katalysatorentwicklung wäre daher die Darstellung einer ausgeprägten Selektivität für die Kraftstoffoligomere zu priorisieren und damit als klares Entwicklungsziel zu formulieren. Dabei kann die Entwicklung durch die ökonomische Potenzialanalyse begleitet werden, um die erzielten katalytischen Optimierungen zu evaluieren.

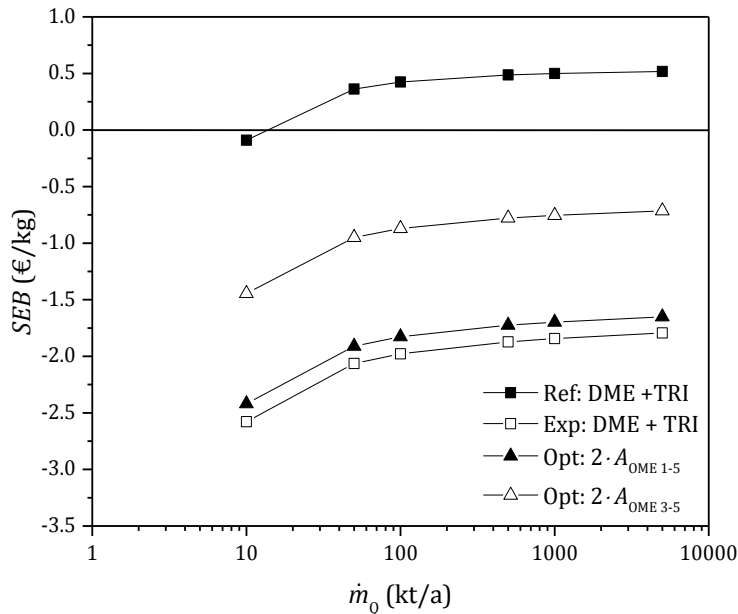


Abbildung 64: Scale-up-Untersuchung von OME-Herstellungsverfahren aus DME und TRI durch das Referenzverfahren (Ref), den Verfahrensvorschlag mit dem entwickelten Reaktorsystem (Exp) und dessen Optimierungen (Opt) durch die Verdopplung der Ausbeuten von OME 1-5 ($2 \cdot A_{OME\ 1-5}$) und OME 3-5 ($2 \cdot A_{OME\ 3-5}$).

Als Alternative zur Katalysatorentwicklung werden zwei verfahrenstechnische Modifikationen untersucht. Dies erfolgt durch Prozesserweiterungen im *Up-* und *Down-stream*-Bereich des OME-Verfahrens nach Abbildung 61. Multiple Stoffkreisläufe und Reaktoren sind in der Schätztechnik nach Bridgwater nicht vorgesehen. Für die Erweiterung der Prozesse erfolgt daher eine Kumulation von Teilverfahren. Die anschließende Bestimmung des *SEB* wird dann für den Gesamtprozess durchgeführt. In einer *Up-stream*-Betrachtung wird zunächst eine DME-Erzeugung aus MeOH für eine OME-Herstellung aus DME und TRI integriert. Hierdurch kann das Verfahren mit einer günstigeren Endgruppenquelle betrieben werden. Das konzeptionelle Verfahren ist in Abbildung 65 dargestellt.

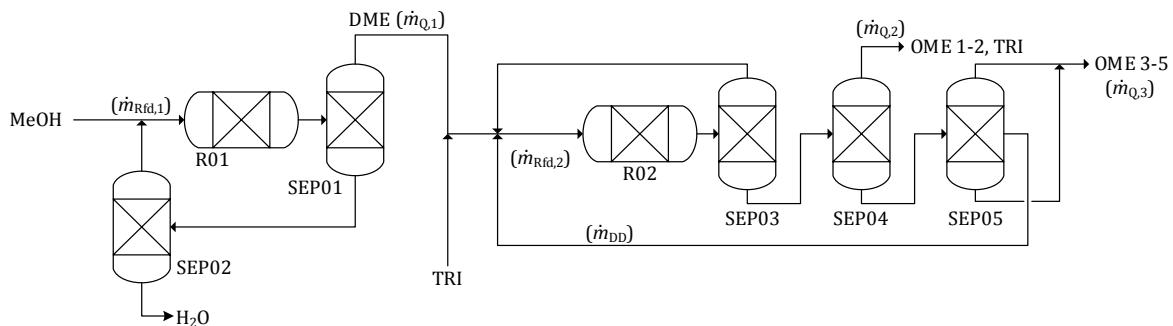


Abbildung 65: Konzeptionelles Verfahren einer *Up-stream*-Optimierung des entwickelten Syntheseverfahrens durch eine interne Darstellung von DME durch Dehydratisierung von MeOH.

Dem *Up-stream*-Verfahren wird MeOH zugeführt und dieses mit einem Rückführstrom vereinigt. Anschließend erfolgt die Einspeisung in den Reaktor R01, in dem die Dehydratisierung von MeOH nach Reaktion (III) abläuft. Die Gleichgewichtsparameter der DME-Synthese wurden Diep et al. [221] entnommen. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in den Trennapparat SEP01 überführt. In diesem erfolgt die Abtrennung von DME. Hierdurch wird der Produktstrom des *Up-stream*-Verfahrens $\dot{m}_{Q,1}$ erzeugt. MeOH und H₂O werden zur Trennung in SEP02 überführt. Anschließend kann MeOH als Rückführstrom erneut in die Synthese eingebracht werden. Der Produktstrom $\dot{m}_{Q,1}$ wird mit TRI vereinigt und stellt damit den Feed-Strom der nachfolgenden OME-Produktion dar. Dieser Teilprozess verläuft analog zu Abschnitt 5.3.4.

In einer *Down-stream*-Optimierung wird die Nutzung von OME 1, OME 2 und des verbliebenen TRI angestrebt. Hierzu wird der Kopfstrom des Trennapparats SEP02 einem *Down-stream*-Prozess zugeführt, siehe Abbildung 66. Zunächst werden Nebenprodukte (NB) in SEP04 abgetrennt. Anschließend werden OME 1, OME 2, TRI und MeFo in den *Down-stream*-Prozess überführt. Das Design des Verfahrens orientiert sich hierbei an einem Prozessvorschlag von Burger et al. [128]. Dabei erfolgt im Reaktor R02 eine zweite OME-Synthese. Diese DME-freie Synthese verläuft anhand der Gleichgewichtsparameter von Burger et al. [142]. In dem nachfolgenden Trennapparat SEP05 werden OME 1, OME 2 und MeFo in den Kopfstrom des Apparats überführt. Der Sumpfstrom enthält OME 3+ und wird in SEP06 eingespeist. Der resultierende Kopfstrom von SEP06 ist der Produktstrom des *Down-stream*-Prozesses $\dot{m}_{Q,2}$ und wird mit $\dot{m}_{Q,1}$ zum Gesamtproduktstrom $\dot{m}_{Q,3}$ vereinigt. Höhere OME-Oligomere werden durch den Sumpfstrom von SEP06 zurückgeführt. Eine Akkumulation des Nebenprodukts MeFo innerhalb des *Down-stream*-Verfahrens wird durch eine Abtrennung in SEP07 verhindert.

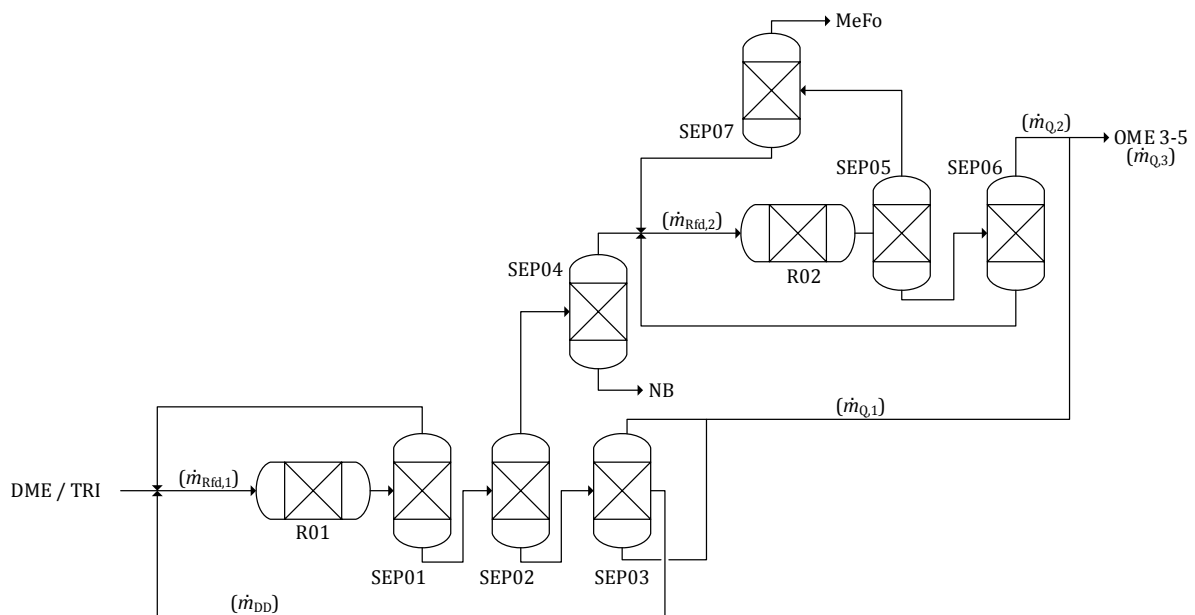


Abbildung 66: Konzeptionelles Verfahren einer *Down-stream*-Optimierung eines OME-Herstellverfahrens unter Nutzung des entwickelten Reaktorsystems durch einen nachgeschalteten OME-Prozess zur Konvertierung von OME 1, OME 2 und TRI zu OME 3-5.

Die Ergebnisse der verfahrenstechnischen Optimierungen werden als *Scale-up*-Betrachtung in Abbildung 67 dargestellt. Für die *Up-stream*-Modifikation kann keine signifikante *SEB*-Veränderung festgestellt werden. Für Produktionskapazitäten unter 100 kt/a erfolgt sogar eine Abnahme des *SEB*. Eine Verbesserung des ökonomischen Potenzials tritt erst für Produktionen über 500 kt/a ein. Dabei liegt die maximale *SEB*-Erhöhung bei 0.013 €/kg für eine Kapazität von 5000 kt/a. Die Nutzung der günstigeren Endgruppenquelle ermöglicht damit keine ökonomische Verbesserung des Prozesses. Der Grund hierfür liegt in der geringen Preisdifferenz von 1.24 €/kmol zwischen MeOH (16.77 €/kmol) und DME (18.01 €/kmol), die sich durch die Marktskalierung nach Gleichung (56) ergibt. Hierdurch wird die Differenz der unskalierten Referenzpreise von 3.17 €/mol reduziert und der Eduktwechsel kann keinen ökonomischen Vorteil mehr generieren. Zusätzlich müssen die Investitionsausgaben des *Up-stream*-Prozesses berücksichtigt werden. Diese bewirken für kleine Produktionskapazitäten sogar eine Abnahme des *SEB*. Als Optimierungsstrategie erscheint die untersuchte Maßnahme daher ungeeignet.

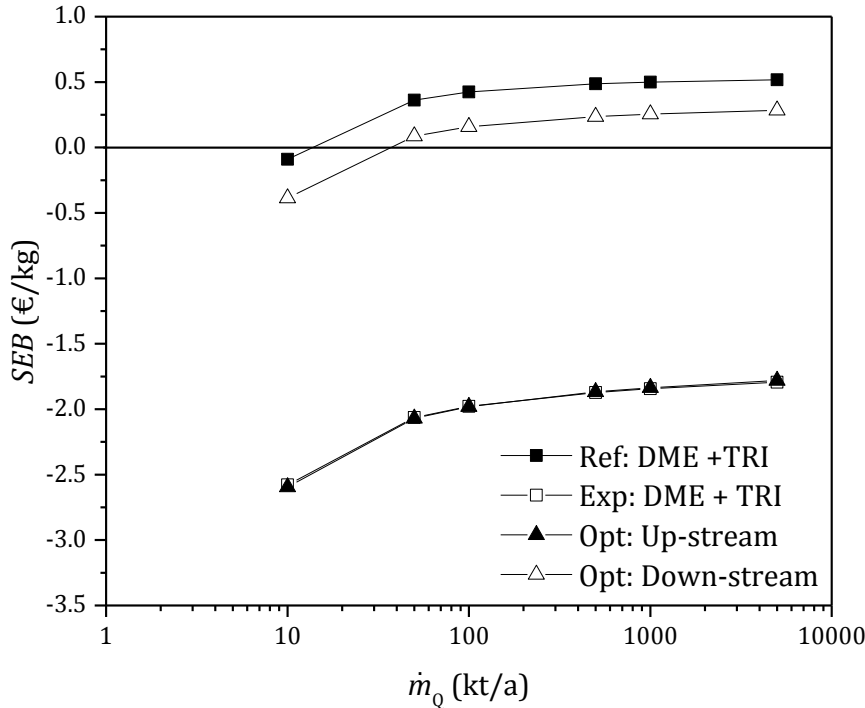


Abbildung 67: Scale-up-Untersuchung von OME-Herstellungsverfahren aus DME und TRI durch das Referenzverfahren (Ref), den Verfahrensvorschlag des entwickelten Reaktorsystems (Exp) und dessen verfahrenstechnische Modifikationen (Opt) durch einen Up-stream- und Down-stream-Prozess.

Der in Abbildung 66 gezeigte Down-stream-Prozess bewirkt eine deutliche Erhöhung des SEB. Für eine Scale-up-Betrachtung von 10 bis 5000 kt/a liegt ein SEB-Wertebereich von -0,386 bis 0,284 €/kg vor. Kleinere Produktionsanlagen erscheinen dabei weiterhin unwirtschaftlich. Für Produktionen ab 500 kt/a könnte eine entsprechende OME-Herstellung jedoch kostendeckend erfolgen. Die SEB-Differenz zum Ursprungsverfahren nach Abbildung 61 beträgt dabei 2,078 bis 2,192 €/kg. Diese Optimierungsmaßnahme erscheint daher äußerst vielversprechend. Die Ursache des hohen Optimierungspotenzials ist die gesteigerte Materialeffizienz bezüglich der eingebrachten OME-Einheiten durch den Down-stream-Prozess. Diese Beobachtung entspricht auch dem ausgeprägten Einfluss von $P_{\text{OMe,Ref}}$ auf das SEB des Verfahrens nach Abbildung 63.

Um die unterschiedlichen Ansätze vergleichen zu können, wird der Optimierungsbeitrag Z_{Opt} eingeführt. Die Berechnung von Z_{Opt} erfolgt nach Gleichung (70) und verwendet die SEB-Differenz zwischen dem Verfahren nach Abbildung 61 ($SEB_{\text{Exp},\dot{m}_Q}$) und dem Referenzverfahren nach Abbildung 57 (C) ($SEB_{\text{Ref},\dot{m}_Q}$). Diese Differenz wird im Folgenden als Optimierungspotenzial bezeichnet und zur Normierung für Z_{Opt} verwendet. Der numerische Wert von Z_{Opt} entspricht damit dem Anteil des Optimierungspotenzials, der durch eine Optimierungsmaßnahme realisiert werden kann. Die Berechnung erfolgt hierbei als Mittelwert für die sechs betrachteten Produktionskapazitäten des modifizierten Verfahrens j mit SEB_{j,\dot{m}_Q} . In Abbildung 68 ist Z_{Opt} für die untersuchten Optimierungsstrategien dargestellt.

$$Z_{\text{Opt}} = \frac{\sum_{n=1}^6 (SEB_{j,\dot{m}_Q} - SEB_{\text{Exp},\dot{m}_Q})}{\sum_{n=1}^6 (SEB_{\text{Ref},\dot{m}_Q} - SEB_{\text{Exp},\dot{m}_Q})} \cdot 100\% \quad (70)$$

Abbildung 68 kann entnommen werden, dass die Verdopplung von $A_{\text{OME } 1-5}$ nur 6,3 % des bestehenden Optimierungspotenzials realisieren kann. Für eine Verdopplung von $A_{\text{OME } 3-5}$ beträgt Z_{Opt} hingegen 46,2 %. Hierdurch wird aufgezeigt, dass die Steigerung der Selektivität im Rahmen der Katalysatorverbesserung einen signifikanten Einfluss darstellt. Für katalytische Optimierungsansätze sollte diese Größe daher als Zielparаметer definiert werden. Die Einführung einer Up-stream-Modifikation weist mit -0,01 % das

geringste Optimierungspotenzial auf und indiziert durch ihr Vorzeichen sogar eine nachteilige *SEB*-Entwicklung. Der größte Z_{Opt} -Wert von 89.1 % besteht für die vorgestellte *Down-stream*-Modifikation. Diese Optimierungsstrategie zeigt damit das größte Potenzial für eine ökonomische Verbesserung des OME-Herstellverfahrens mit dem entwickelten Reaktorsystem.

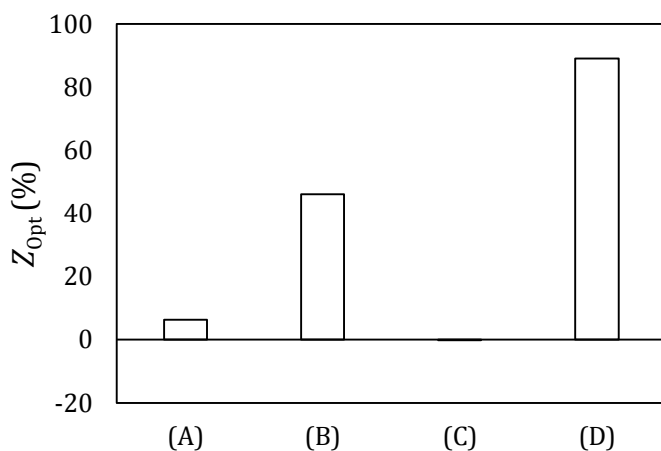


Abbildung 68: Darstellung des Optimierungspotenzials Z_{Opt} der entwickelten Synthesetechnik von OME aus DME und TRI für (A) Verdopplung von $A_{\text{OME}1-5}$, (B) Verdopplung von $A_{\text{OME}3-5}$, (C) *Up-stream*-Optimierung durch DME-Synthese aus MeOH und (D) *Down-stream*-Optimierung durch Konvertierung von OME 1, OME 2 und TRI zu OME 3-5.

Die vorgestellte Untersuchung zur Synthese von OME aus DME und TRI zeigt, dass die ökonomische Potenzialanalyse die Identifikation von geeigneten Optimierungsstrategien ermöglicht. Dabei können rigorose Optimierungsansätze miteinander verglichen werden. Für das vorgestellte Beispiel erscheint eine verfahrenstechnische Optimierung im *Down-stream*-Bereich besonders vorteilhaft. Die Erhöhung der katalytischen Selektivität für OME 3-5 wäre nachfolgend zu priorisieren. Kann dabei nur eine allgemeine Steigerung der OME-Ausbeute ($A_{\text{OME}1-5}$) realisiert werden, reduziert sich der Nutzen einer Katalysatoroptimierung bereits deutlich. Eine Reaktanden-Substitution von DME gegen MeOH durch eine *Up-stream*-Modifizierung des Verfahrens erscheint im Rahmen der durchgeführten Betrachtung als Optimierungsstrategie ungeeignet.

6. Diskussion

6.1. Transacetalisierung von DBM und DPM

6.1.1. Mechanismus der Transacetalisierung

Für die Transacetalisierung wurden entsprechend Abschnitt 4.3.1 Gleichgewichtsumsätze von $U_{\text{DBM}} \approx 0.5$ ermittelt. Dies entspricht einer molaren Zusammensetzung von 1 (DBM): 1 (DPM): 2 (BPM). Diese Gleichgewichtsverteilung erscheint bemerkenswert und soll im Kontext eines chemischen Reaktionsmechanismus diskutiert werden. Hierfür wird zunächst ein Mechanismusvorschlag nach Abbildung 69 (A) formuliert. Die Reaktion erfolgt am Brönsted-Zentrum (Al-OH) des Zeolithen. Die verkürzte Darstellung von Propyl- (R_1) und Butylgruppen (R_2) ermöglicht hierbei eine kompakte Darstellung des Mechanismus. Die katalytische Reaktionsabfolge besteht aus den Teilreaktionen S01 bis S04 und wird durch den Initiierungsschritt S00 ermöglicht. Nach Abbildung 69 erfolgt S00 durch die Umsetzung von DPM an einem Brönsted-Zentrum. Die Produkte dieser Reaktion sind Propanol und eine Carbokation-Form des Brönsted-Zentrums (E01). Durch Reaktion S01 mit DBM kann eine Überführung in den Übergangszustand E02 erfolgen. Im anschließenden Schritt (S02) könnte BPM als Produkt abgespalten werden. An dem Brönsted-Zentrum würde dann eine Carbokation-Form mit R_2 (E03) resultieren. Wird dieser Zustand durch S03 mit DPM in den Übergangszustand E04 gebracht, kann in Reaktion S04 erneut BPM abgespalten werden. Das katalytische Zentrum würde dann erneut im Ausgangszustand (E01) vorliegen.

Der vorgestellte Zyklus unterliegt hierbei Annahmen bezüglich der eingebrachten Spezies in den Teilschritten S01 und S03 und der Produktbildung in S02 und S04. Innerhalb des vorgestellten Mechanismus könnten diese Teilschritte als zufällige Ereignisse betrachtet werden. Dies wird als Basis einer statistischen Beschreibung genutzt. Dabei wird die Anzahl der möglichen Reaktionsprodukte eines Übergangszustands betrachtet, siehe Abbildung 69 (B). Am Übergangszustand E02 liegen drei unterschiedliche Gruppen von Alkylresten vor. Dabei handelt es sich um die Propylgruppe $R_{1,1}$ sowie die Butylgruppen $R_{2,1}$ und $R_{2,2}$. Als Produkte einer chemischen Umsetzung können hierbei zwei unterschiedliche BPM-Moleküle mit den Endgruppen $R_{1,1}$ und $R_{2,1}$ oder $R_{1,1}$ und $R_{2,2}$ resultieren. Die Desorption von DBM mit den Endgruppen $R_{2,1}$ und $R_{2,2}$ vom aktiven Zentrum wird hierbei nicht als Reaktion betrachtet. Für den aufgezeigten Übergangszustand E02 in Abbildung 69 (B) existieren daher zwei unterschiedliche Produkte der gleichen Molekülspezies.

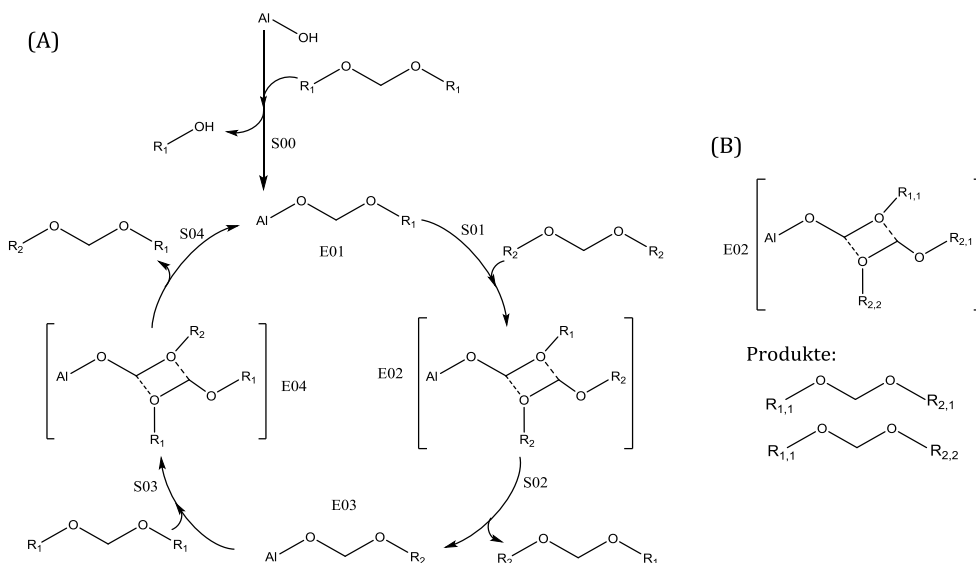


Abbildung 69: Vorschlag zum Mechanismus der Transacetalisierung: (A) Darstellung eines möglichen katalytischen Zyklus, (B) erweiterte Darstellung des Übergangszustands E02 mit möglichen Produkten.

Sollte der aufgezeigte Mechanismus zutreffend sein, müsste sich die beobachtete Produktverteilung aus den vorliegenden Reaktionsmöglichkeiten herleiten lassen. Hierzu werden zunächst die möglichen Übergangszustände definiert und hinsichtlich ihrer Produktbildungen untersucht. Dies ist in Tabelle 32 dargestellt. Dabei können jeweils DBM, DPM oder BPM mit den aktiven Zentren E01 oder E03 nach Abbildung 69 (A) einen Übergangszustand erzeugen. Analog zu Abbildung 69 (B) kann die Umsetzung von DBM an E01 zu zwei möglichen BPM-Produkten führen. Die Reaktion von DPM an E01 hingegen ermöglicht die Rekombination von zwei unterschiedlichen DPM-Produkten. Wird BPM von E01 aktiviert, sind DPM oder BPM die möglichen Produkte. Die Erzeugung von Übergangszuständen durch E03 zeigt hierbei ein analoges Verhalten auf. Dabei liegt jedoch im Zustand E03 eine Butylgruppe (R_2) am Brönsted-Zentrum vor. Alle möglichen Produktbildungen sind in Tabelle 32 dargestellt. Durch den äquimolaren Einsatz von DBM und DPM sollten auch E01 und E03 äquimolar vorliegen. Alle Reaktionsmöglichkeiten des vorgeschlagenen Mechanismus können daher als Reaktionsmatrix \bar{R} zusammengefasst werden. Die Zeilen dieser Matrix indizieren hierbei die Reaktionsvorgänge der Übergangszustände. Die Spalten beschreiben die Entstehungsmöglichkeit einer Spezies.

Tabelle 32: Darstellung der Produktbildungsmöglichkeiten bei Interaktion der aktiven Zentren E01 oder E03 mit DBM, DPM oder BPM; Angabe der Anzahl möglicher Produkte durch Kombination der vorliegenden Endgruppen; Darstellung der Reaktionsmöglichkeiten als Reaktionsmatrix \bar{R} .

Erzeugung Übergangszustand	Anzahl Produktbildungen:			Reaktionsmatrix
	DBM	DPM	BPM	
E01 + DBM	0	0	2	$\bar{R} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
E01 + DPM	0	2	0	
E01 + BPM	0	1	1	
E03 + DBM	2	0	0	
E03 + DPM	0	0	2	
E03 + BPM	1	0	1	

Die Darstellung der Produktbildung in Tabelle 32 bezieht sich hierbei lediglich auf das Reaktionsverhalten der aktivierten Übergangszustände. Für die Gesamtbeschreibung des Reaktionssystems müssen jedoch auch die vorliegenden Konzentrationen der Reaktanden berücksichtigt werden. Dies ist relevant, da mit fortschreitender Reaktion die Konzentration des Transacetalisierungsprodukts BPM zunimmt. Hierzu erfolgt die Formulierung einer Konzentrationsmatrix \bar{K} für DBM, DPM und BPM. Die Definition von \bar{K} erfolgt nach Gleichung (71) mit jeweils drei Zeilen und sechs Spalten. Hierdurch wird die Berücksichtigung jeder Komponente für die Übergangszustände aus E01 und E03 ermöglicht.

$$\bar{K} = \begin{pmatrix} C_{DBM} & C_{DPM} & C_{BPM} & C_{DBM} & C_{DPM} & C_{BPM} \\ C_{DBM} & C_{DPM} & C_{BPM} & C_{DBM} & C_{DPM} & C_{BPM} \\ C_{DBM} & C_{DPM} & C_{BPM} & C_{DBM} & C_{DPM} & C_{BPM} \end{pmatrix} \quad (71)$$

Die Untersuchung des Konzentrationseinflusses erfolgt durch die Bildung der Produktmatrix \bar{P} . Diese ergibt sich aus der Matrixmultiplikation von \bar{K} und \bar{R} . Hierdurch wird das Reaktionsverhalten der Übergangszustände auf die vorliegenden Konzentrationen des Reaktionssystems projiziert.

$$\bar{P} = \bar{K} \cdot \bar{R} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix} \cdot (C_{DBM,0} + C_{DPM,0}) \quad (72)$$

Die erhaltene \bar{P} -Matrix verfügt über drei Spalten und drei Zeilen. Die Spalten können dabei den Komponenten DBM, DPM und BPM zugeordnet werden. Durch Substitution der Konzentrationsausdrücke in \bar{P} mit Gleichung (7) und (8) wird eine Darstellung nach Gleichung (72) ermöglicht. Diesem Ausdruck können zwei wesentliche Beobachtungen entnommen werden. Zunächst ist \bar{P} trotz der durchgeführten Substitution keine Funktion von $U_{DBM,(XXVIII)}$. Weiterhin wird durch \bar{P} die experimentell beobachtete

Stöchiometrie von 1 (DBM) : 1 (DPM) : 2 (BPM) aufgezeigt. Beides indiziert, dass die Produktverteilung der katalytischen Zyklen statistisch konstant und damit unabhängig vom Reaktionsumsatz ist. Diese Erkenntnisse bekräftigen, dass die Konvertierung von OMDAE auf einer zufälligen Bildung von Übergangszuständen beruht. Durch sein statistisches Verhalten ist das Reaktionssystem der Transacetalisierung damit sehr gut als Modellreaktion geeignet. Weiterhin kann eine wichtige Erkenntnis für die entwickelte Formalkinetik gewonnen werden. Da der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz nach Gleichung (45) nur auf der Konvertierung von DBM beruht, wird auch nur ein Teil der Reaktivität am aktiven Zentrum beschrieben. Die tatsächliche Aktivität an den katalytischen Zentren wäre demnach deutlich höher.

6.1.2. Wirkungsweise der Inhibierung

Der Einfluss der Inhibierung auf die Kinetik der Transacetalisierung von DBM und DPM wurde mittels des Inhibierungsfaktors f_i berücksichtigt. Im Rahmen der vorgestellten Ergebnisse aus Abschnitt 4.3 konnte aufgezeigt werden, dass der Inhibierungskoeffizient k_i und damit auch f_i als Funktionen der Oberflächenbedeckung des Wassers $S_{\text{H}_2\text{O}}$ dargestellt werden können. Dieser Beschreibungsansatz ist eine formalkinetische Darstellung der Inhibierung und soll im Folgenden mechanistisch erklärt werden. Dafür werden zunächst relevante Teilvorgänge der katalytischen Umsetzung betrachtet. Als geeignete Referenz hierfür wird die Arbeit von Baranowski et al. zur inhibierten OME-Synthese aus OME 1 und TRI verwendet [176]. Innerhalb der Studie identifizierten die Autoren wasserinduzierte Phänomene, die einen Beitrag zur Inhibierung der OME-Synthese an einem BEA-Katalysator bewirken können. In der Gegenwart von Wasser erfolgte eine Hydratisierung der Brönsted-Zentren. Dabei bildeten einige Wassermoleküle ein Wasserstoffbrückennetzwerk, in dem sich ein Hydronium-Ion als freies Säurezentrum bewegen kann [222]. Basierend auf der Modifikation des aktiven Zentrums vermuteten Baranowski et al. eine mechanistische Veränderung der OME-Synthese [176]. Anstatt einer Direktinsertion von TRI in OME 1 würden die hydratisierten Brönsted-Zentren demnach einen Abbau von TRI in Methylenglykole bewirken. Diese reagieren im Anschluss mit OME 1. Die Inhibierung basierte demnach auf dem Vorliegen unterschiedlicher Säurezentren und deren Mechanismen für die OME-Synthese [176]. Dabei wäre auch die Bildung von Nebenprodukten durch eine Hydrolyse von DBM oder DPM denkbar. Weiterhin muss bedacht werden, dass der sphärische Radius eines Clusters mit acht Wassermolekülen 3.8 Å beträgt und damit die Porenstrukturen eines Zeolithen blockieren kann [223]. Nach Baranowski et al. [176] könnte dieser Effekt auch für BEA-Katalysatoren vorliegen und den Zugang zu den aktiven Zentren beeinflussen. Hinsichtlich des maximalen Sphärenradius innerhalb eines BEA-Gerüsts von 3.3 Å [224] erscheint dieser Inhibierungsmechanismus plausibel.

Als mögliche Nebenprodukte der Transacetalisierung wären Alkohole oder Halbacetale aus der Umsetzung von DBM oder DPM mit Wasser zu erwarten. Entsprechende Verbindungen würden bei einer Detektion durch Gaschromatografie geringere Retentionszeiten gegenüber den OMDAE-Komponenten aufweisen. Ein entsprechendes Signal wurde durch S01 in Abbildung 21 vermerkt. Unabhängig von der vorliegenden Wasserkonzentration zeigten alle untersuchten Transacetalisierungssysteme die Signale leichtsiedender Komponenten auf. Die beobachteten chromatografischen Flächenintensitäten (< 1 Area%) indizierten jedoch sehr kleine Mengen dieser Nebenprodukte. Die Relevanz von Nebenreaktionen von DBM und DPM mit Wasser erschien daher nachrangig für die Inhibierung. Zusätzlich kann die Präsenz dieser Verbindungen auch durch den Aktivierungsschritt S00 nach Abbildung 69 begründet werden.

Eine Hydrolyse von Säurezentren könnte als mechanistische Erklärung für die Inhibierung genutzt werden. Zur Diskussion dieses Phänomens wird die kalkulatorische Wassersättigung der Brönsted-Zentren S_{Br} eingeführt. Die Berechnung von S_{Br} erfolgt nach Gleichung (73). Dabei ist $n_{\text{H}_2\text{O,Ads}}$ die Stoffmenge des adsorbierten Wassers, n_{Br} die Stoffmenge der Brönstedzentren und f_{hyd} der Hydratisierungsfaktor. f_{hyd} ist die Anzahl der Wassermoleküle, die sich in dem Wassercluster eines Brönsted-Zentrums befinden. Für eine vereinfachte Betrachtung erfolgt die Definition von $f_{\text{hyd}} = 8$. Die spezifische Molarität der Brönsted-Zentren von 0.63 mmol/g für H-BEA 25 wurde Rastegar et al. [225] entnommen.

$$S_{\text{Br}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O,Ads}}}{n_{\text{Br}} \cdot f_{\text{hyd}}} \quad (73)$$

Für die Betrachtung von S_{Br} werden satzweise Versuche der Transacetalisierung von DBM und DPM analysiert. Entsprechend Abbildung 70 liegt dabei ein Wertebereich von $0 \leq S_{\text{Br}} \leq 11.7$ vor. Hierbei wird $S_{\text{Br}} = 1$ für die vollständige Sättigung der Brönsted-Zentren mit acht Wassermolekülen gekennzeichnet. Für $S_{\text{Br}} > 2.7$ liegen kalkulatorische Wasserkonzentrationen größer als 0.151 mol/L vor. Da dies der maximalen Mischbarkeit von Wasser in DBM und DPM entspricht, wird für größere S_{Br} -Werte die Ausprägung höherer Adsorptionsstrukturen (z.B. Porenkondensation) vermutet. Der Wert $S_{\text{Br}} = 2.7$ stellt damit einen übersättigten Adsorptionszustand des Katalysators dar und wird ebenfalls in Abbildung 70 gekennzeichnet. Für $0 \leq S_{\text{Br}} \leq 1$ wird eine deutliche Abnahme von f_i verzeichnet. Für den Bereich von $1 \leq S_{\text{Br}} \leq 2.7$ liegt ein abnehmender Trend für f_i vor. Die Messdaten weisen allerdings eine erhöhte Streuung auf. Dies könnte auf Adsorptionsvorgänge von Wasser am Zeolithgerüst hinweisen. Eine eindeutige Aussage zum Einfluss von S_{Br} auf f_i erscheint jedoch für diesen Wertebereich schwierig. Werden hingegen höhere Wasserbeladungen mit $S_{\text{Br}} \geq 2.7$ betrachtet, kann die Einstellung eines asymptotischen Verlaufs gegen $f_i \approx 0.1$ identifiziert werden.

Eine Interpretation würde die selektive Adsorption von Wasser bis $S_{\text{Br}} = 1$ an den Brönsted-Zentren vorsehen. Hierdurch liegt ein Teil der Zentren in hydratisierter Form vor und kann die Transacetalisierung nicht mehr nach dem postulierten Mechanismus, siehe Abschnitt 6.1.1, katalysieren. Nach der Sättigung der Brönsted-Zentren erfolgen Adsorptionsvorgänge im restlichen Zeolithgerüst, die einen zusätzlichen Einfluss auf die Transacetalisierung aufweisen. Hierbei kann das Vorliegen einer reduzierten Zugänglichkeit von aktiven Zentren oder die Behinderung von Stofftransportvorgängen vermutet werden. Bei einer deutlichen Übersättigung des gesamten Katalysators ($S_{\text{Br}} > 2.7$) liegt nur noch eine Restaktivität vor. Ob diese auf den hydrolysierten Brönsted-Zentren, den Lewis-Zentren des Katalysators (0.32 mmol/g [225]) oder anderen Mechanismen basiert, kann anhand der vorliegenden Daten nicht identifiziert werden.

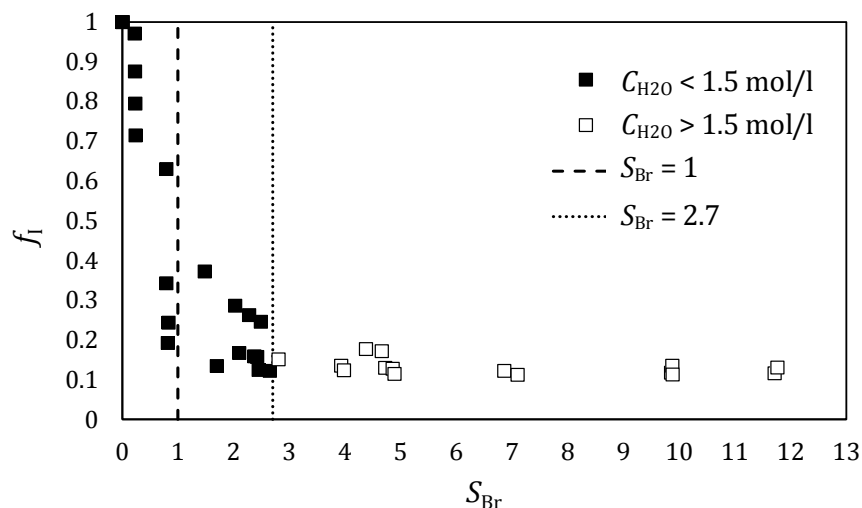


Abbildung 70: Darstellung des dimensionslosen Inhibierungsfaktors f_i über der Sättigung der Brönsted-Zentren S_{Br} , Einzeichnung der vollständigen Sättigung der Brönsted-Zentren $S_{\text{Br}} = 1$ und der Mischungsgrenze für das System DBM / DPM / H_2O mit $S_{\text{Br}} \approx 2.7$.

Der beobachtete Zusammenhang von f_i und $S_{\text{H}_2\text{O}}$ basiert damit auf Adsorptionsvorgängen an den Brönsted-Zentren. Dabei besteht eine phänomenologische Ähnlichkeit zwischen dem Adsorptionsvorgang am Brönsted-Zentrum und einer Langmuir-Adsorption. Aufgrund dieser Ähnlichkeit kann die Langmuir-Adsorption für eine gute formalkinetische Darstellung des Inhibierungseinflusses verwendet werden.

6.2. Entwicklung und Übertragung des Verweilzeitmodells

Das entwickelte Verweilzeitmodell basierte auf der Anpassung logarithmischer Normalverteilungen an Schrittversuchen eines Tracer-Systems. Die Modellierung der Anpassungsparameter x_{vz} und w_{vz} erfolgte durch rigorose Datenanpassung mittels Gleichung (21) und (22). Dies ermöglichte die Abbildung simultaner Stofftransportvorgänge und stellt nach Slinn [173] die Grundlage für die Anwendung der logarithmischen Normalverteilungen für die Beschreibung von Verweilzeitverteilungen dar. Zur Identifikation auftretender Stofftransportvorgänge erfolgte eine Charakterisierung des Systems durch die Partikel-Reynoldszahl für Schüttungen Re_P und die Einzelkörper-Reynoldszahl Re_E . Entsprechend dem für Wasser [226] abgeschätzten Wertebereich von $2.57 \leq Re_P \leq 5.14$ liegt ein laminares Strömungssystem vor [227]. Durch $0.96 \leq Re_E \leq 1.90$ würde eine ausgeprägte laminare Grenzschicht für sphärische Partikel bestehen [228].

Das Vorliegen von Geschwindigkeitsprofilen soll anhand des Vergleichs von Messdaten mit dem Modell eines laminaren Rohrreaktors [167] diskutiert werden, siehe Abbildung 71. Für beide Datensätze besteht ab $\theta = 0.5$ eine Zunahme von F_θ . Die unterschiedliche Ausprägung der weiteren Verläufe zeigt allerdings eine deutliche Unterscheidung auf. Während der laminare Rohrreaktor aufgrund seines Geschwindigkeitsprofils einen unmittelbaren Anstieg von F_θ verzeichnet, erfolgt dies für die Messdaten verzögert. Ab $\theta = 0.75$ kann eine deutliche Abnahme der Kurvensteigung für den laminaren Modellreaktor verzeichnet werden. Die resultierende Kurve nähert sich dabei asymptotisch $F_\theta = 1$ an. Die Messdaten zeigen von $\theta = 0.75$ bis $\theta = 1.15$ einen annähernd linearen Verlauf. Anschließend erfolgt eine Abnahme der Kurvensteigung und das Erreichen von $F_\theta = 1$ für $\theta = 1.49$. Aufgrund des unterschiedlichen Verweilzeitverhaltens kann von der Ausprägung eines laminaren Geschwindigkeitsprofils für das Reaktionssystem abgesehen werden. Ein geringer Anteil des Tracers erscheint sich jedoch ungehindert durch die Packung zu bewegen. Ob es sich dabei um eine randgängige Partialströmung handelt, kann nicht identifiziert werden. Das verzögerte Austreten des Tracers aus dem System indiziert eine Interaktion mit den Katalysatorpartikeln. Denkbare Phänomene hierfür sind die Diffusion des Tracers durch die laminare Grenzschicht der Partikel, intrapartikuläre Diffusionsvorgänge und Adsorptionsvorgänge der solvatisierten Tracer-Ionen am Zeolithgerüst. Hierdurch werden Konzentrationsgradienten zwischen der Bulkphase und dem intrapartikulären Volumen ausgeglichen. Dementsprechend wäre nach einer initialen Sättigung ein Anstieg des Tracer-Niveaus am Ausgang der Katalysatorpackung zu erwarten. Hieraus könnte eine Überschätzung von Verweilzeiten durch die Interaktion des Tracers mit den Katalysatorpartikeln resultieren. Eine weiterführende Untersuchung dieses Phänomens erfolgt jedoch nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

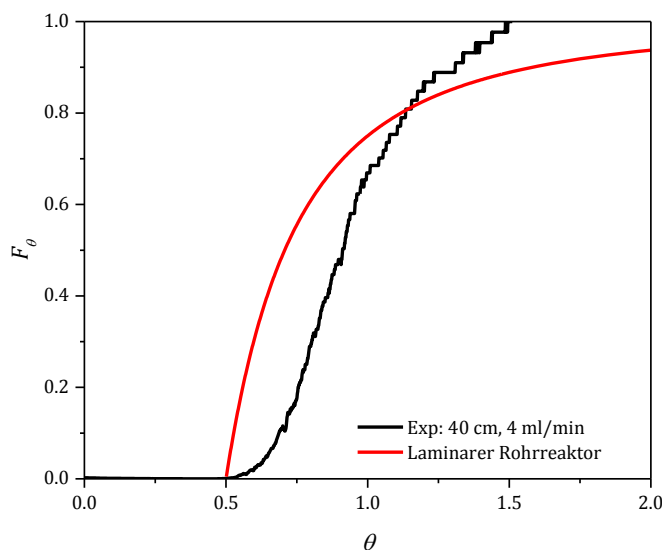


Abbildung 71: Vergleich von Messdaten eines Sprung-Versuchs (Exp) zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung mit dem Modell eines laminaren Rohrreaktors.

Durch die Bestimmung von η_G und dessen Funktionalisierung wurde eine Reaktorcharakteristik nach Gleichung (26) entwickelt. Die Bestimmung dieser individuellen Eigenschaft des Reaktors erfolgte anhand kontinuierlicher Versuche zur Transacetalisierung von DBM und DPM. Die Grundlage hierfür war die Kopplung einer Batch-Reaktionskinetik mit einem Verweilzeitmodell. Jede der aufgeführten Teiluntersuchungen verfügt hierbei über experimentelle Unsicherheiten. Weiterhin wurden im Rahmen der durgeführten Arbeiten zwei Übertragungen von physikochemischen Systemen durchgeführt. Die Ermittlung des Verweilzeitverhaltens erfolgte mit einer wässrigen KCl-Lösung und wurde anschließend auf die Transacetalisierung und die OME-Synthese übertragen. Durch die Wahl des Volumenstroms als Parametrierungsgröße bestand kein unmittelbarer Einfluss der jeweils vorliegenden Dichten. Dies traf jedoch nicht für die Viskosität zu, welche einen Einfluss auf die ablaufenden Stofftransportvorgänge besaß. Zudem ist das Vorliegen von unterschiedlichen molekularen Diffusionseigenschaften wahrscheinlich. Insbesondere die Untersuchung der kontinuierlichen Transacetalisierung konnte hierdurch beeinträchtigt werden. Aufgrund der aufgeführten Unsicherheiten durch Systemübertragungen sollten die ermittelten kinetischen Daten der OME-Synthese ausschließlich für Formalbeschreibungen, die Dimensionierung von Reaktionsapparaten und die Auslegung von Versuchsreaktoren verwendet werden.

6.3. Reaktionsschema der OME-Synthese aus DME und TRI

Der Reaktionsverlauf einer OME-Synthese aus DME und TRI wurde anhand von Abschnitt 4.7 vorgestellt. Das Vorliegen von subsequenten Reaktionen erschien hierbei über einen wichtigen Einfluss zu verfügen. Zur Erklärung der ablaufenden Reaktionen und deren Sequenz wird im Folgenden ein Reaktionsschema vorgeschlagen. Abbildung 72 zeigt die grafische Darstellung des Schemas. Die Umsetzung von DME und TRI führt dabei zur Bildung von OME n durch R01, mit $n > 1$. Eine entsprechende Reaktionsmöglichkeit stellt die Direktinsertion von TRI in DME zu OME 3 dar. Durch den Kontakt von TRI mit dem sauren Katalysator

H-BEA 25-E erfolgt die Bildung von Fo nach R02. Das intermediäre Fo kann dabei mit DME zu OME 1 reagieren (R03) oder über eine Tishchenko-Reaktion [32] nach R04 in MeFo konvertiert werden. Durch die vorgefundenen Mengen von MeFo in den Produktmischungen der OME-Synthese kann von einer starken Ausprägung dieser Reaktion ausgegangen werden. Für die Oligomerisierung von OME besteht ein Reaktionsgleichgewicht zwischen Fo und den OME-Oligomeren [142]. Durch die irreversible Entfernung von Fo aus dem Reaktionssystem durch R04 wird das auftretende Fo-Defizit durch einen Monomerabbau der OME-Oligomere ausgeglichen. Entgegen anderen OME-Synthesen kann dadurch keine typische Zunahme der OME-Kettenlängen mit fortlaufender Reaktionszeit beobachtet werden [16,142], sondern eine Umsetzung von OME n zu OME 1 unter Abgabe von Fo nach R05. Dieser Fo wird anschließend durch R04 in MeFo umgesetzt. Für lange Reaktionszeiten kann für dieses Reaktionssystem daher eine Mischung aus OME 1 und MeFo als Produkt erwartet werden. Höhere Anteile für OME n wären demnach nur durch kinetische Produktsteuerung darzustellen.

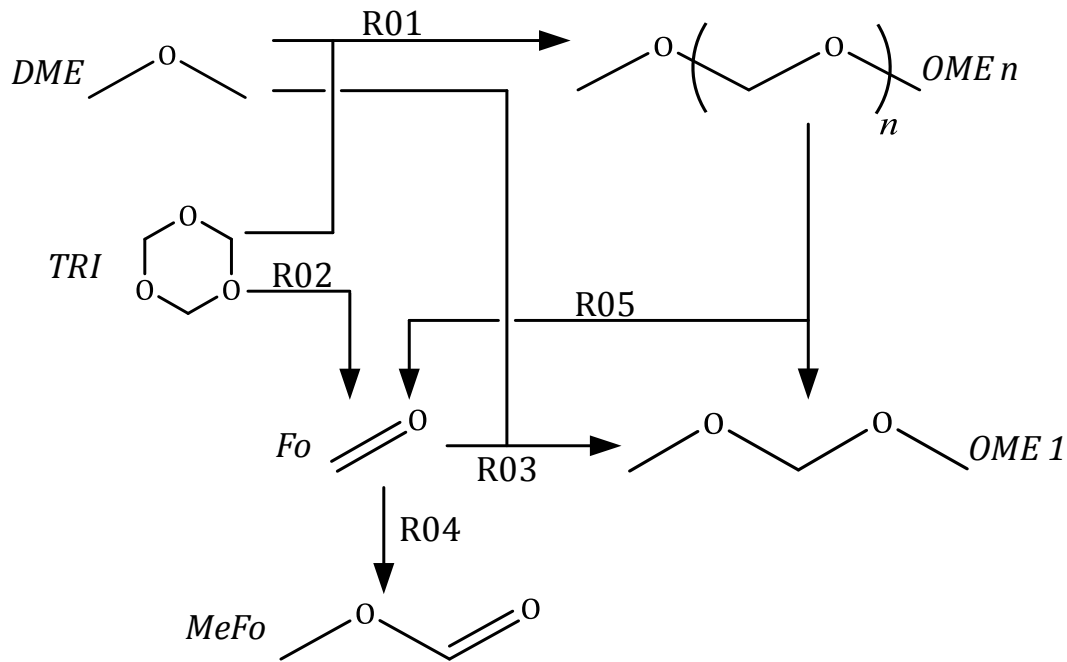


Abbildung 72: Reaktionsschema der OME-Synthese aus DME und TRI.

Das entwickelte Reaktionsschema stimmt mit den Beobachtungen der angefertigten Voruntersuchung überein [14]. Die Ausprägung von R01 zu R03 können dabei im Kontext einer weiteren Vorbetrachtung diskutiert werden [65]. Dabei wurde eine OME-Synthese aus DME und anderen OME-Oligomeren untersucht. Die eingesetzten OME sollten als Monomerquelle dienen und Fo abgeben, das im Anschluss mit DME reagieren sollte. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte jedoch keine OME-Bildung nachgewiesen werden, wodurch eine DME-Aktivierung nach R03 als unwahrscheinlich gilt. Es könnte daher aus mechanistischen Gründen eine ausschließliche Reaktionsmöglichkeit von DME zu OME bei der Verwendung von TRI bestehen. Demnach wäre R01 deutlich stärker ausgeprägt als R03. Dies entspricht auch den Erkenntnissen der kinetischen Beschreibung nach Abschnitt 4.7.2, welche eine Aktivierung von DME durch eine Direktinsertion von TRI durch die beobachteten Konzentrationsprofile indizieren. Eine mechanistische Aufklärung nach dem Vorbild von OME 1 und TRI [229] wäre demzufolge für das Reaktionssystem in Folgeuntersuchungen anzustreben.

6.4. Ökonomische Potenzialanalyse

6.4.1. Einfluss der Szenariobetrachtung

Die Durchführung der ökonomischen Potenzialanalyse ermöglicht eine Bewertung des entwickelten Reaktorsystems für die Herstellung von OME aus DME und TRI. Ferner konnte eine Abschätzung geeigneter Optimierungsstrategien erfolgen. Die Ergebnisse der Analysentechnik sind jedoch von der angewandten Szenariobetrachtung abhängig und müssen daher hinsichtlich der getroffenen Annahmen diskutiert werden. Hierfür wird zwischen den angewandten Szenariodefinitionen und den Berechnungstechniken unterschieden. Diese sind in Tabelle 33 aufgeführt.

Tabelle 33: Übertragungsrisiken der ökonomischen Potenzialanalyse.

Szenariodefinitionen	Berechnungstechniken
<ul style="list-style-type: none"> • Infrastrukturannahme • Betrachtung einzelner Produktionstechniken • Preis- und Produktionsstabilität • Unmittelbare Anlagenkonstruktion • Keine Synergieeffekte • Konventionelle Produktionsstrategien 	<ul style="list-style-type: none"> • Verwendung vereinfachter Massenbilanzen • Investitionsausgaben nach dem Ansatz der funktionellen Einheiten • Einsatz adaptierter Preise durch Skalierungen • Festlegung des OME-Preises

Die initiale Annahme der Szenariotechnik besteht aus der Existenz eines bestehenden OME-Kraftstoffsystems und dessen Infrastruktur. Obwohl OME als tendenzielle *Drop-in*-Lösung betrachtet werden können, wären geringfügige Anpassungen der Infrastruktur und der Fahrzeugflotte notwendig. Während Infrastrukturkosten im Rahmen von Deckungsbeiträgen refinanziert werden können, müssten fahrzeugspezifische Änderungen durch den Nutzer aufgebracht werden. Hierdurch besteht zwar keine direkte Beeinflussung des *SEB*, aber ein Realisierungshemmnis, das nicht unmittelbar durch die Szenariotechnik aufgezeigt wird. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen erfolgten Betrachtungen einzelner Produktionstechniken innerhalb eines Szenarios. Ein technologischer Wettbewerb wird dadurch in der ökonomischen Potenzialanalyse nicht abgebildet. Durch diese Definition sollte die Einführung eines zusätzlichen Freiheitsgrads vermieden und ein einheitliches Vorgehen für die Abschätzung von Preisen ermöglicht werden. Würde die Szenariobetrachtung für eine Verteilung von Produktionstechniken erfolgen, wäre mit einer Abnahme von Skalierungseffekten zu rechnen. Für Verfahren mit hohen Eduktpreisen wäre dann eine überproportionale Abnahme des *SEB* zu verzeichnen. Für die durchgeführten Untersuchungen wird standardmäßig ein Zeitraum von 20 Jahren betrachtet. Dabei liegt eine Preis- und Kostenstabilität für den Betrachtungszeitraum vor. Diese statische Betrachtung ermöglicht eine vereinfachte Berechnung, kann jedoch nur im Rahmen einer Szenariobetrachtung als zulässig angesehen werden. Weiterhin wird kein Errichtungszeitraum für die OME-Anlage berücksichtigt. Dies würde zu diskontinuierlichen Finanzmittelflüssen und damit zu einer zeitlichen Abhängigkeit des *SEB* führen. Hierdurch könnte die Zielgröße der ökonomischen Potenzialanalyse nicht mehr ohne zeitspezifische Angaben interpretiert werden. Die untersuchten OME-Produktionen werden als *Greenfield*-Anlagen betrachtet. Da es sich bei den notwendigen Produktionsanlagen um relevante Energieverbraucher handeln dürfte, wäre ein Verbundbetrieb von OME-Anlagen durchaus sinnvoll. Dabei könnten mögliche Potenziale der Wärmeintegration zur prozessinternen oder -externen Steigerung der Energieeffizienz herangezogen werden. Aufgrund der hierdurch resultierenden Freiheitsgrade und Komplexität wurde dieser Aspekt nicht in der ökonomischen Potenzialanalyse berücksichtigt. In einer abschließenden Betrachtung der Szenariodefinition soll der Nachhaltigkeitsanspruch der untersuchten Prozesse diskutiert werden. Alle untersuchten Herstellungsverfahren basieren auf dem Einsatz von Intermediatverbindungen oder Plattformchemikalien. Die Herstellung dieser Edukte wird nicht betrachtet und die verwendeten Referenzpreise beziehen sich auf Marktpreise aus konventioneller Produktion. Die untersuchten Prozesse können daher nicht unmittelbar als nachhaltige Herstellungstechniken angesehen werden. Die Festlegung dieser Definition wird mit einer ökonomischen Fokussierung auf die OME-Herstellungsprozesse begründet. Die Implementierung eines Nachhaltigkeitsanspruchs in die Szenariotechnik wäre dabei denkbar. Hierfür müssten jedoch valide Referenzpreise für nachhaltig hergestellte Edukte verfügbar sein oder die intermediäre Erzeugung dieser in den Herstellungsprozessen abgebildet werden.

Die eingesetzten Berechnungstechniken stellen einen weiteren Diskussionsgegenstand hinsichtlich einer Ergebnisübertragung der ökonomischen Potenzialanalyse dar. Hierbei wäre die Verwendung stark vereinfachter Massenbilanzen und idealisierter Trennoperationen zu nennen. Diese Annahmen ermöglichen eine flexible und universelle Anwendbarkeit der Bewertungstechnik. Allerdings können sie als potenzielle Fehlerquellen angesehen werden. Roh et al. [230] diskutieren den Einfluss des *Technology Readiness Levels* (TRL) auf die Abschätzung von ökonomischen und ökologischen Kenngrößen. Ihre

Betrachtungen zeigten dabei einen deutlichen Einfluss des betrachteten TRL auf das Ergebnis einer Systemanalyse. Die gewählte Modellierungstiefe der ökonomischen Potenzialanalyse besitzt daher einen Einfluss auf die resultierenden Ergebnisse der Bewertungstechnik.

Die Anwendung des Ansatzes der funktionellen Einheiten stellt ein wichtiges Werkzeug der ökonomischen Potenzialanalyse dar. Dabei sollte die Schätzgenauigkeit dieses Verfahrens berücksichtigt werden. Tsagkari et al. [209] zeigten, dass der gewählte Ansatz nach Bridgwater Ergebnisse innerhalb eines 90%-Konfidenzintervalls prädizierte. Entsprechend einer normalverteilten Unsicherheit würde dies Abweichungen von 65 % tolerieren. Die Schätztechnik sollte daher ausschließlich für konzeptionelle Betrachtungen eingesetzt werden. Die verwendete Adaption von Marktpreisen durch die Skalierung von globalen Produktionskapazitäten basiert auf der Methode von Qi et al. [212]. Die Anwendung dieser Technik zeigt bekannte Skalierungsverhalten der *Economy of Scale*. Die Herstellung eines Kraftstoffs stellt hierbei eine Erweiterung des Grundkonzepts dar. Hierdurch sind Skalierungsfehler für die Abschätzung der Marktpreise zu erwarten. Die ökonomische Potenzialanalyse basiert auf einem festgelegten Verkaufspreis von OME. Dabei handelt es sich um einen reinen Produktpreis, der nur für die Herstellung der OME aufgebracht wird. Zusätzliche Abgaben, Steuern oder Deckungsbeiträge sind in diesem Preis nicht enthalten. Demnach wäre bei der realen Einführung eines OME-Kraftstoffs mit zusätzlichen Preisbestandteilen für den Endverbraucher zu rechnen.

6.4.2. Stärken und Schwächen der ökonomischen Potenzialanalyse

Die ökonomische Potenzialanalyse wurde im Rahmen dieser Arbeit als Werkzeug zur Evaluation des entwickelten Reaktorsystems entwickelt. Die limitierte Modellierungstiefe ermöglicht eine schnelle Realisierung einer entsprechenden Untersuchung. Die Methode kann dabei auf frühe Entwicklungsstadien ($TRL \leq 3$) von innovativen prozesstechnischen Herstellverfahren angewendet werden. Dadurch wird eine frühzeitige Untersuchung von ökonomischen Einflussfaktoren einer industriellen Herstellung ermöglicht. Zudem können die benötigten Daten für eine ökonomische Potenzialanalyse verhältnismäßig einfach recherchiert oder selbst abgeschätzt werden. Die Methode soll damit besonders Experimentatoren in die Lage versetzen, frühzeitige ökonomische Abschätzungen für innovative Reaktionskonzepte durchzuführen. Dieser Anwendergruppe wird dadurch eine neue Darstellungsmöglichkeit ihrer Ergebnisse ermöglicht. Die Abwägung unterschiedlicher Optimierungspotenziale wurde in Abschnitt 5.3.5 aufgezeigt. Die ökonomische Potenzialanalyse kann somit auch als Werkzeug für die strategische Forschungs- und Entwicklungsplanung genutzt werden. Die Technik ist daher als evaluierende Begleitforschung einsetzbar.

Hinsichtlich der methodischen Schwächen sollte vermerkt werden, dass die Ergebnisgrößen der ökonomischen Potenzialanalyse immer im Kontext der angewandten Szenariotechnik zu betrachten sind. Es können daher keine direkten Preise, Kosten oder Wirtschaftlichkeitsaussagen aus dem Szenario auf reale Anwendungsfälle übernommen werden. Weiterhin sollte berücksichtigt werden, dass die durchgeführten Berechnungen zahlreichen Skalierungsverfahren unterliegen. Die daraus resultierenden Unsicherheiten könnten zu Fehlbeurteilungen führen. Die erhaltenen Erkenntnisse einer Untersuchung müssen daher als szenarioabhängig betrachtet werden. Die Ergebnisse der ökonomischen Potenzialanalyse sollten zudem nicht für die Übertragung in eine ökonomische oder ökologische Folgebetrachtung, beispielsweise einem TEA, eingebracht werden.

7. Fazit

Die primäre technische Zielstellung dieser Arbeit bestand in der Entwicklung eines Reaktorsystems für eine neuartige OME-Synthese aus DME und TRI, siehe Abschnitt 1.3. Hierfür wurde zunächst das Reaktionssystem durch den Einsatz des Lösungsmittels DD optimiert und H-BEA 25-E als geeigneter Katalysator ausgewählt. Anschließend erfolgten Demonstrationsversuche in einem Versuchsapparat, der über das entwickelte Reaktorsystem verfügte. Dabei handelte es sich um eine Kaskade von sechs Festbettreaktoren, siehe Abschnitt 3.7. OME-Synthesen konnten in einem Reaktionsfenster von 361 bis 393 K bei 60 bis 65 bar dargestellt werden. Für eine Kraftstoffsynthese innerhalb dieses Betriebsbereichs wird die Anwendung niedriger Reaktionstemperaturen und kleiner Verweilzeiten ($WHSV \approx 25 \text{ h}^{-1}$) empfohlen. Die höchste kumulierte Ausbeute für OME 3-5 wurde mit $A_{\text{OME 3-5}} = 0.3$ bestimmt und im Rahmen eines Versuchs bei 361 K ermittelt. Es wurde der Ablauf sequenzieller Reaktionen vermutet und in einem Reaktionsschema skizziert, siehe Abschnitt 6.3. Die Erhebung von kinetischen Daten basierte auf der Durchführung einer umfangreichen reaktionstechnischen Charakterisierung. Hierfür wurden formalkinetische Untersuchungen der Transacetalisierung von DBM und DPM genutzt. Durch eine gezielte wasserinduzierte Inhibierung konnte dabei ein Modellsystem mit modifizierbarer Reaktionskinetik entwickelt werden. Die ermittelte Kinetik wurde mit Verweilzeituntersuchungen kombiniert. Hierdurch konnte der Einfluss auftretender Diffusionslimitierungen für das entwickelte Reaktorsystem abgeschätzt werden. Eine Beschreibung dieser Limitierung wurde durch die Bestimmung und Funktionalisierung des globalen Katalysatorwirkungsgrads η_G nach Gleichung (26) ermöglicht. Diese Beschreibung wurde als allgemeingültig für das Reaktorsystem angesehen und konnte daher auf die OME-Synthese übertragen werden. Dies ermöglichte die Entwicklung von Reaktionskinetiken für die Umsetzungen von DME und TRI. Die formulierte technische Zielstellung konnte daher erfolgreich realisiert werden. Gleichzeitig wurden die angestrebten wissenschaftlichen Erkenntnisse zum Verlauf und zu den Eigenschaften der OME-Synthese aus DME und TRI erhoben.

Neben der reaktionstechnischen Demonstration einer kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI erfolgte eine ökonomische Bewertung des entwickelten Reaktorsystems. Hierfür wurde die ökonomische Potenzialanalyse entwickelt, siehe Kapitel 5. Dabei konnten bereits bekannte OME-Produktionstechniken analysiert und damit als Referenzverfahren genutzt werden. Anschließend wurde das entwickelte Reaktorsystem in ein konzeptionelles OME-Herstellverfahren überführt und im Kontext von Referenzverfahren analysiert. Als Vergleichsgröße hierfür wurde das spezifische Energiebudget (*SEB*) eingeführt. Dieses beschreibt die maximalen Energiekosten für die Herstellung eines Kilogramms OME 3-5, die im Rahmen einer kostendeckenden OME-Produktion aufgebracht werden können. Ein Herstellprozess, der auf dem entwickelten Reaktorsystem basiert, verfügt über ein negatives *SEB*, siehe Abschnitt 5.3.4. Das Verfahren kann demnach mit einem festgelegten OME-Preis von 1 €/kg nicht kostendeckend betrieben werden. Es erscheint daher nachteilig gegenüber den betrachteten Referenzverfahren, bei denen sich eine OME-Herstellung aus MeOH und *p*-Fo als ökonomisch beste Option herausstellte. Die Untersuchungen der ökonomischen Potenzialanalyse erfolgten dabei durch eine *Scale-up*-Betrachtung und eine Sensitivitätsanalyse. In einer weiterführenden Anwendung nach Abschnitt 5.3.5 wurden Optimierungsstrategien für das neue OME-Verfahren vorgeschlagen und bewertet. Demnach ermöglichte die Steigerung der katalytischen Selektivität für OME 3-5 eine deutliche ökonomische Verbesserung mit einem Optimierungsbeitrag Z_{opt} von 46 %. Als beste Strategie wird jedoch die Einführung eines *Down-stream*-Prozesses zur besseren OME-Ausnutzung angesehen. Dieses Verfahren verfügt über $Z_{\text{opt}} = 89 \%$ und ermöglicht damit, die *SEB*-Differenz zwischen dem entwickelten Verfahren und einem Referenzprozess [16] um 89 % zu verringern.

8. Ausblick

Das neue Reaktorsystem ermöglichte die Demonstration einer kontinuierlichen und heterogenkatalysierten OME-Herstellung aus DME und TRI. Es bestehen dabei Möglichkeiten zur Syntheseoptimierung, welche durch geeignete Reaktionsparameter oder verbesserte Katalysatoren realisiert werden könnten. Durch die identifizierten Reaktionsbereiche erscheinen kurze katalytische Kontaktzeiten und die Absenkung der Reaktionstemperatur als geeignete Optimierungsstrategien. Entsprechende Betriebspunkte sollten experimentell untersucht werden. Die ermittelten kinetischen Daten ermöglichen die Auslegung von Reaktionsapparaten zu diesem Zweck. Diese Untersuchungen könnten dann zu einer verbesserten kinetischen Beschreibung führen. Dabei wären simultane katalytische Untersuchungen anzustreben. Diese sollten die Aktivierung von DME am heterogenen Katalysator betrachten. Zusätzlich wären Strategien zur Vermeidung der MeFo-Bildung anzustreben. Nach der Demonstration des Reaktorbetriebs müssen zukünftige Weiterentwicklungen auch Trenntechniken und Verfahrenskonzepte fokussieren. Besonders eine Kombination von OME-Herstelltechniken zeigte im Rahmen der ökonomischen Potenzialanalyse ein hohes Optimierungspotenzial. Die Demonstration eines Gesamtverfahrens und dessen Verbundbetrieb wäre demnach der nächste wichtige Schritt für die Verfügbarkeit eines OME-Prozesses unter Einsatz von DME und TRI.

Die Transacetalisierung kann als geeignetes Modellsystem für fundamentale Untersuchungen im Bereich der Reaktionstechnik genutzt werden. Dies ermöglicht eine schnelle Übertragung von Erkenntnissen aus der organischen Synthesechemie in die Reaktionstechnik. Für die Transacetalisierung besteht eine wasserinduzierte Inhibierung für die katalytische Umsetzung an H-BEA 25-E. Als Funktionsweise der Inhibierung wird eine gezielte Hydratisierung der Brönsted-Zentren des Katalysators vermutet. Dies sollte jedoch weiterführend untersucht werden. Hierdurch könnten fundamentale Erkenntnisse für den Bereich der Zeolithkatalyse gewonnen und in die Entwicklung neuartiger Katalysatoren eingebracht werden. Darüber hinaus verfügt die Transacetalisierung über ein interessantes Potenzial zur Synthese von OMDAE-Komponenten. Durch eine systematische Untersuchung entsprechender Verbindungen könnten vielversprechende Lösungsmittel oder Kraftstoffe identifiziert werden.

Die ökonomische Potenzialanalyse sollte für weitere chemische Produktions- und Entwicklungsverfahren eingesetzt werden. Hierdurch könnte eine Etablierung und Verbesserung der Methode erfolgen. Eine Standardisierung von Szenarioannahmen würde zudem die Übertragung von Untersuchungsergebnissen ermöglichen. Darüber hinaus wäre eine Weiterentwicklung der verwendeten Schätztechniken sinnvoll. Dies betrifft die Investitionskostenschätzung nach dem Ansatz der funktionellen Einheiten sowie die Abschätzung von Preisen durch Marktskalierungen.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU). Klimaschutzplan 2050: Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung. Berlin; 2016.
- [2] Welke M, Weiß M, Tibbe T, Salb C, Gül S, Cuntz C et al. Klimaschutz in Zahlen: Fakten, Trends und Impulse deutscher Klimapolitik. Ausgabe 2018. 1st ed. Berlin; 2018.
- [3] Gniffke P. Daten zur Umwelt: Daten der deutschen Berichterstattung atmosphärischer Emissionen - Treibhausgase 1990-2017. [geprüft: 02.01.2020]; Available from: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/treibhausgas-emissionen>.
- [4] AG Energiebilanzen e.V. Auswertungstabellen zur Energiebilanz Deutschland: Daten für die Jahre von 1990 bis 2018. Berlin Bergheim; 2019.
- [5] Herwig H, Kautz CH, Moschallski A. Technische Thermodynamik: Grundlagen und Anleitung zum Lösen von Aufgaben. 2nd ed. Wiesbaden: Springer Vieweg; 2016.
- [6] Franco V, Posada Sánchez F, German J, Mock P. Real-world exhaust emissions from modern diesel cars, International Council on Clean Transportation Europe. Berlin; 2014.
- [7] Thompson GJ, Carder DK, Besch MC, Thiruvengadam A, Kappanna HK. In-Use Emissions Testing of Light-Duty Diesel Vehicles in the United States, West Virginia University, Center for Alternative Fuels, Engines & Emissions. Morgantown; 2014.
- [8] Bundesverwaltungsgericht. (Beschränkte) Verkehrsverbote für (bestimmte) Dieselfahrzeuge - Luftreinhalteplan Düsseldorf; 2018; Available from: <https://www.bverwg.de/270218U7C26.16.0>. [geprüft:03.01.2020].
- [9] Europäisches Parlament und der Rat der europäischen Union. Richtlinie 98/69/EG; 1998.
- [10] Europäisches Parlament und der Rat der europäischen Union. Verordnung (EG) Nr. 715/2007; 2007.
- [11] Badur J. Ermittlung der Schadstoff- und Klimagasemissionen von Pkw und leichten Nutzfahrzeugen durch WLTP und RDE unter Berücksichtigung zukünftiger Kraftstoffe und Antriebskonzepte. Dessau-Roßlau; 2019.
- [12] United States Environmental Protection Agency. Light-Duty Vehicles, Light-Duty Trucks, and Medium-Duty Passenger Vehicles: Tier 2 Exhaust Emission Standards and Implementation Schedule. [geprüft: 03.01.2020]; Available from: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100SMQA.PDF?Dockey=P100SMQA.PDF>.
- [13] Arnold U, Haltenort P, Herrera Delgado K, Niethammer B, Sauer J. Die Rolle von Dimethylether (DME) als Schlüsselbaustein synthetischer Kraftstoffe aus erneuerbaren Rohstoffen. In: Maus W, editor. Zukünftige Kraftstoffe: Energiewende des Transports als ein weltweites Klimaziel. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2019, 532–561.
- [14] Haltenort P, Hackbarth K, Oestreich D, Lautenschütz L, Arnold U, Sauer J. Heterogeneously catalyzed synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethyl ether and trioxane. Catalysis Communications 2018; 109: 80–4.
- [15] Lautenschütz L, Oestreich D, Haltenort P, Arnold U, Dinjus E, Sauer J. Efficient synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethoxymethane and trioxane over zeolites. Fuel Processing Technology 2017; 165: 27–33.
- [16] Breitzkreuz CF, Schmitz N, Ströfer E, Burger J, Hasse H. Design of a Production Process for Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Dimethyl Ether and Trioxane. Chemie Ingenieur Technik 2018; 90 (10): 1489–96.
- [17] Air Liquide. Physical Properties of Dimethyl ether. [geprüft: 15.02.2020]; Available from: <https://encyclopedia.airliquide.com/dimethylether>.
- [18] Noles JR, Zollweg JA. Vapor-Liquid Equilibrium for Chlorodifluoromethane Dimethyl Ether from 283 to 395 K at Pressures to 5.0 MPa. Journal of Chemical & Engineering Data 1992; 37: 306–10.
- [19] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). Dimethyl ether - Summary of Classification and Labelling. [geprüft: 15.02.2020]; Available from: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/12919>.

- [20] Stiefel M, Ahmad R, Arnold U, Döring M. Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions. *Fuel Processing Technology* 2011; 92 (8): 1466–74.
- [21] Ahmad R, Schrempp D, Behrens S, Sauer J, Döring M, Arnold U. Zeolite-based bifunctional catalysts for the single step synthesis of dimethyl ether from CO-rich synthesis gas. *Fuel Processing Technology* 2014; 121: 38–46.
- [22] Gentzen M, Doronkin DE, Sheppard TL, Zimina A, Li H, Jelic J et al. Supported Intermetallic PdZn Nanoparticles as Bifunctional Catalysts for the Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO-Rich Synthesis Gas. *Angewandte Chemie* 2019; 131 (44): 15802–6.
- [23] An X, Zuo Y-Z, Zhang Q, Wang D, Wang J-F. Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation on a CuO–ZnO–Al₂O₃–ZrO₂/HZSM-5 Bifunctional Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008; 47 (17): 6547–54.
- [24] Semelsberger TA, Borup RL, Greene HL. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources* 2006; 156 (2): 497–511.
- [25] Fleisch T, McCarthy C, Basu A, Udovich C, Charbonneau P, Slodowske W et al. A New Clean Diesel Technology: Demonstration of ULEV Emissions on a Navistar Diesel Engine Fueled with Dimethyl Ether. In: *International Congress & Exposition: SAE International, Warrendale, PA, United States; 1995.*
- [26] Niethammer B, Wodarz S, Betz M, Haltenort P, Oestreich D, Hackbarth K et al. Alternative Liquid Fuels from Renewable Resources. *Chemie Ingenieur Technik* 2018; 90 (1-2): 99–112.
- [27] Lee S, Gogate M, Kulik CJ. Methanol-to-Gasoline VS. DME-to-Gasoline II. Process comparison and analysis. *Fuel Science and Technology International* 1995; 13 (8): 1039–57.
- [28] Sardesai A, Tartamella T, Gogate M, Lee S. Design and Operation of a Fluidized Bed Reactor Mini-Pilot Plant for Gasoline Synthesis. *Fuel Science and Technology International* 1995; 13 (8): 1059–80.
- [29] Minnie RO. Catalytic conversion of olefins to diesel and gasoline fuel (WO2006091986A1); 2006.
- [30] Walker F. Formaldehyde. 3rd ed. Huntington, N.Y: Krieger Pub Co; 1975.
- [31] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). Formaldehyde - Brief Profile. [geprüft: 11.01.2020]; Available from: <https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.000.002>.
- [32] Franz AW, Kronemayer H, Pfeiffer D, Pilz RD, Reuss G, Disteldorf W et al. Formaldehyde. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 2016: 1–34.*
- [33] Takagi K, Oka T. Millimeter Wave Spectrum of Formaldehyde. *Journal of the Physical Society of Japan* 1963; 18 (8): 1174–80.
- [34] Hibben JH. The Raman effect and its chemical applications. *Industrial and Engineering Chemistry, News Edition* 1939; 17 (16): 556.
- [35] Mao CF, Vannice MA. Formaldehyde Oxidation over Ag Catalysts. *Journal of Catalysis* 1995; 154 (2): 230–44.
- [36] Millar GJ, Collins M. Industrial Production of Formaldehyde Using Polycrystalline Silver Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017; 56 (33): 9247–65.
- [37] Hader RN, Wallace RD, McKinney RW. Formaldehyde from Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry* 1952; 44 (7): 1508–18.
- [38] Thomas MD. Preparation of Formaldehyde. *Journal of the American Chemical Society* 1920; 42 (5): 867–882.
- [39] Holstein WL, Machiels CJ. Inhibition of Methanol Oxidation by Water Vapor—Effect on Measured Kinetics and Relevance to the Mechanism. *Journal of Catalysis* 1996; 162 (1): 118–24.
- [40] Soares APV, Farinha Portela M, Kiennemann A, Hilaire L, Millet JMM. Iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation: Effects of Mo excess on catalytic behaviour. *Applied Catalysis A: General* 2001; 206 (2): 221–9.
- [41] Adkins H, Peterson WR. The oxidation of methanol with air over iron, molybdenum and iron-molybdenum oxides. *Journal of the American Chemical Society* 1931; 53 (4): 1512–20.
- [42] Heim LE, Konnerth H, Prechtl MHG. Future perspectives for formaldehyde: Pathways for reductive synthesis and energy storage. *Green Chemistry* 2017; 19 (10): 2347–55.
- [43] Bahmanpour AM, Hoadley A, Tanksale A. Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes. *Reviews in Chemical Engineering* 2014; 30 (6): 583–604.

- [44] Koberstein E, Müller K-P, Nonnenmacher G. Molekulargewichtsverteilung von Formaldehyd in wässrigen Lösungen. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1971; 75 (6): 549–53.
- [45] Skell P, Suhr H. Untersuchungen an wässrigen Formaldehydlösungen. *Chemische Berichte* 1961; 94 (12): 3317–27.
- [46] Hasse H, Maurer G. Kinetics of the poly(oxymethylene) glycol formation in aqueous formaldehyde solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1991; 30 (9): 2195–200.
- [47] Hahnenstein I, Hasse H, Kreiter CG, Maurer G. ¹H- and ¹³C-NMR-Spectroscopic Study of Chemical Equilibria in Solutions of Formaldehyde in Water, Deuterium Oxide, and Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1994; 33 (4): 1022–9.
- [48] Boyd RH. Some physical properties of polyoxymethylene dimethyl ethers. *Journal of Polymer Science* 1961; 50 (153): 133–41.
- [49] Lautenschütz L, Oestreich D, Seidenspinner P, Arnold U, Dinjus E, Sauer J. Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers. *Fuel* 2016; 173: 129–37.
- [50] Song Y-H, Hou X-M, Song J, Zhang Y, Wang J, Wei P-H et al. Three Binary Azeotropic Systems for 1-(Methoxymethoxy)-propane, 1-(Ethoxymethoxy)-propane, and Methoxy(methoxymethoxy)methane with Three Alcohols at 101.33 kPa: Experimental Data, Correlation, and Purification. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2017; 63 (1): 138–46.
- [51] Ghysels M. Contribution à l'étude des formals des alcools primaires. *Bulletin des Societes Chimiques Belges* 1924; 33: 57–78.
- [52] Taskinen E, Taskinen A. Proximity effects of oxygen atoms on the enthalpies of formation of simple diethers: A computational G3(MP2)//B3 study. *Journal of Physical Organic Chemistry* 2008; 21 (6): 449–56.
- [53] Boaz NW, Venepalli B. Applications of Diethoxymethane as a Versatile Process Solvent and Unique Reagent in Organic Synthesis. *Organic Process Research & Development* 2001; 5 (2): 127–31.
- [54] Lambiotte & Cie. Acetals. Brüssel; 2017.
- [55] Seiter M, Meyer C, Eigen H. Verwendung von Dietherverbindungen bei der chemischen Reinigung von Textil-, Leder- oder Pelzwaren (WO2010149521A1); 2010.
- [56] Pohlen A. Reinigungszusammensetzung für mit Wasser in Kontakt stehenden Anlagen (EP000003492653A1); 2018.
- [57] Degobert P, Gateau P, Guibet J-C, Stern R. New constituents of fuels for motor vehicle or diesel engines (FR000002544738A1); 1983.
- [58] Smeets D, Vaahs T. Polyoxymethylen (POM). *Kunststoffe* 2010; 10: 124–7.
- [59] Forschler B, Geiser C. Polyoxymethylen (POM). *Kunststoffe* 2007; 10: 112–4.
- [60] Kirner H-H, Fulya P. Polyoxymethylen (POM). *Kunststoffe* 2013; 10: 86–94.
- [61] Vogel AI. 129. Physical properties and chemical constitution. Part XII. Ethers and acetals. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1948; 616–24.
- [62] Brooks RE, Gresham WF. Preparation of polyformals (US000002449469A); 1944.
- [63] Patrini R, Marchionna M. A process for the selective production of dialkyl-polyformals (EP1505049A1); 2000.
- [64] Fischer E, Giebe G. Darstellung der Acetale. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 1897; 30 (3): 3053–9.
- [65] Haltenort P, Lautenschütz L, Arnold U, Sauer J. (Trans)acetalization Reactions for the Synthesis of Oligomeric Oxymethylene Dialkyl Ethers Catalyzed by Zeolite BEA25. *Topics in Catalysis* 2019; 62 (5-6): 551–9.
- [66] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). REACH registration data - Dipropoxymethane. [geprüft: 07.01.2020]; Available from: <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/25187/1>.
- [67] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). Dipropoxymethane - Brief Profile. [geprüft: 07.01.2020]; Available from: <https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.007.293>.
- [68] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). REACH registration data - 1,1'-[methylenebis(oxy)]dibutane. [January 04, 2020]; Available from: <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/11620/1>.

- [69] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). 1,1'-[methylenebis(oxy)]dibutane. [geprüft: 11.01.2020]; Available from: <https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.018.100>.
- [70] Palczewska-Tulińska M, Szafranski AM. Selected Physicochemical Properties of Dibutoxymethane. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2000; 45 (6): 988–90.
- [71] Staudinger H, Lüthy M. Hochpolymere Verbindungen. 3. Mitteilung. Über die Konstitution der Polyoxymethylene. *Helvetica Chimica Acta* 1925; 8 (1): 41–64.
- [72] Staudinger H, Singer R, Johner H, Lüthy M, Russidis WKD, Schweitzer O. Über hochpolymere Verbindungen. Über die Konstitution der Polyoxymethylene. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 1929; 474 (1): 145–275.
- [73] Lide DR. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition: Taylor & Francis; 2012.
- [74] Lautenschütz L, Oestreich D, Seidenspinner P, Arnold U, Dinjus E, Sauer J. Corrigendum to “Physicochemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers” [*Fuel* 173 (2016) 129–137]. *Fuel* 2017; 209 (Supplement C): 812.
- [75] Deutsch D, Oestreich D, Lautenschütz L, Haltenort P, Arnold U, Sauer J. High Purity Oligomeric Oxymethylene Ethers as Diesel Fuels. *Chemie Ingenieur Technik* 2017; 89 (4): 486–9.
- [76] Schmitz N, Friebel A, Harbou E von, Burger J, Hasse H. Liquid-liquid equilibrium in binary and ternary mixtures containing formaldehyde, water, methanol, methylal, and poly(oxymethylene) dimethyl ethers. *Fluid Phase Equilibria* 2016; 425: 127–35.
- [77] Dai F, Xin K, Song Y, Shi M, Yu Y, Li Q. Liquid-liquid equilibria for the ternary system containing 1-Butanol + methoxy(methoxymethoxy)methane + water at temperatures of 303.15, 323.15 and 343.15 K. *Fluid Phase Equilibria* 2016; 409: 466–71.
- [78] Li X, Cao J, Nawaz MA, Hu Y, Liu D. Experimental and Correlated Liquid-Liquid Equilibrium Data for Ternary Systems (Water + Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers + Toluene) at T = 293.15 and 303.15 K and p = 101.3 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2019; 64 (12): 5548–57.
- [79] Zhenova A, Pellis A, Milescu RA, McElroy CR, White RJ, Clark JH. Solvent applications of short-chain oxymethylene dimethyl ether oligomers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019; 7 (17): 14834–40.
- [80] Oestreich D, Lautenschütz L, Arnold U, Sauer J. Production of oxymethylene dimethyl ether (OME)-hydrocarbon fuel blends in a one-step synthesis/extraction procedure. *Fuel* 2018; 214: 39–44.
- [81] Arnold U, Lautenschütz L, Oestreich D, Sauer J. Verfahren zur Herstellung von Oxymethylendialkylethern und deren Verwendung (EP2987781 A1); 2016.
- [82] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). Dimethoxymethane - Brief Profile. [geprüft: 18.01.2020]; Available from: <https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.003.378>.
- [83] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). 2,4,6-Trioxaheptane - Summary of Classification and Labelling. [geprüft: 18.01.2020]; Available from: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/43122>.
- [84] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). 2,4,6,8-Tetraoxanonan - Substance Infocard. [geprüft: 11.04.2020]; Available from: <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.252.660>.
- [85] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). Dimethoxymethane - Registration Dossier Data. [geprüft: 18.01.2020]; Available from: <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/5159>.
- [86] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). Dimethoxymethane - Summary of Classification and Labelling. [geprüft: 18.01.2020]; Available from: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/83810>.
- [87] Ricardo H. *The high-speed internal-combustion engine*. London, Glasgow: Blackie & Son; 1935.
- [88] Wilke W. Methanol als Motortreibstoff. In: *2nd World Petroleum Congress*; 1937.
- [89] Ancillotti F, Fattore V. Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis. *Fuel Processing Technology* 1998; 57 (3): 163–94.
- [90] Reynolds RW, Smith JS, Steinmetz I. Methyl ethers as motor fuel components. *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry* 1975; 20 (1): 255–70.
- [91] Csikos R, Pallay I, Laky J, Radchenko ED, Englin BA, Robert JA. Low-lead fuel with MTBE and C4 alcohols. *Hydrocarbon Processing* 1976; 55 (7): 121–5.

- [92] Taniguchi B, Johnson RT. MTBE (methyl tert-butyl ether) for octane improvement. CHEMTECH 1979; 9 (8): 502–10.
- [93] Lahaye J, Prado G. Soot in Combustion Systems and Its Toxic Properties. Boston, MA: Springer; 1983.
- [94] Spreen KB, Ullman TL, Mason RL. Effects of Cetane Number, Aromatics, and Oxygenates on Emissions From a 1994 Heavy-Duty Diesel Engine With Exhaust Catalyst: Technical Paper 950250. SAE Technical Paper Series 1995.
- [95] Boenhoff K, Sausen E. Improving the ignition quality of dialkoxyalkanes, specifically 1,1-diethoxyethane used as diesel fuel (DE3136030A1); 1983.
- [96] Barnes I, Becker KH, Thuener L, Maurer T. Studies on oxygenated fuel additives, Bergische Universitaet-Gesamthochschule Wuppertal: Ethers and acetals; 1999.
- [97] Kajitani S, Chen ZL, Konno M, Rhee KT. Engine Performance and Exhaust Characteristics of Direct-injection Diesel Engine Operated with DME: Technical Paper 972973. SAE Technical Paper Series 1997.
- [98] McCandless JC, Li S. Development of a Novel Fuel Injection System (NFIS) for Dimethyl Ether-and Other Clean Alternative Fuels: Technical Paper 970220. SAE Technical Paper Series 1997.
- [99] Kapus P, Ofner H. Development of Fuel Injection Equipment and Combustion System for DI Diesels Operated on Dimethyl Ether: Technical Paper 950062. SAE Technical Paper Series 1995.
- [100] Gill D, Ofner H. DiMethyl Ether - a Clean Fuel for Transportation: Technical Paper 990059. SAE Technical Paper Series 1999.
- [101] Gill DW, Ofner H, Stoewe C, Wieser K, Winkhofer E, Kato M et al. An Investigation into the Effect of Fuel Injection System Improvements on the Injection and Combustion of DiMethyl Ether in a Diesel Cycle Engine: Technical Paper 2014-01-2658. SAE Technical Paper Series 2014.
- [102] Vertin KD, Ohi JM, Naegeli DW, Childress KH, Hagen GP, McCarthy C et al. Methylal and Methylal-Diesel Blended Fuels for Use In Compression-Ignition Engines. SAE special publication 1999-01-1508; 1999.
- [103] Maricq M, Chase R, Podsiadlik D, Siegl W, Kaiser E. The Effect of Dimethoxy Methane Additive on Diesel Vehicle Particulate Emissions: Technical Paper 982572. SAE Technical Paper Series 1998.
- [104] Vertin K, Chandler K, Letavec C, Goguen S, Keski-Hynnila D, Chatterjee S et al. Class 8 Trucks Operating On Ultra-Low Sulfur Diesel With Particulate Filter Systems - A Fleet Start-Up Experience: Technical Paper 2000-01-2821. SAE Technical Paper Series 2000.
- [105] Blanchard G, Colignon C, Griard C, Rigaudeau C, Salvat O, Seguelong T. Passenger Car Series Application of a New Diesel Particulate Filter System Using a New Ceria-Based Fuel-Borne Catalyst - From the Engine Test Bench to European Vehicle Certification: Technical Paper 2002-01-2781. SAE Technical Paper Series 2002.
- [106] Hagen GP, Spangler MJ. Preparation of polyoxymethylene dimethyl ether blending components by catalytic conversion of dimethyl ether with formaldehyde formed by the oxydehydrogenation of dimethyl ether (US 5959156); 1999.
- [107] Hagen GP, Spangler MJ. Preparation of Polyoxymethylene Diemthyl Ethers by reaction of Dimethylether with Formaldehyde over Heterogeneous Catalysts (WO0029364); 1998.
- [108] Hagen GP, Spangler MJ. Preparation of polyoxymethylene dimethyl ethers by catalytic conversion of formaldehyde and oxy-dehydrogenation of dimethyl ether to form a formaldehyde source (US 20030171534 A1); 2003.
- [109] Blagov S, Hasse H, Haunert A, Pinkos R, Schelling H, Ströfer E et al. Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers (WO002006045506A1); 2005.
- [110] Blagov S, Hasse H, Schelling H, Ströfer E. Method for the production of polyoxymethylene dialkyl ethers from trioxan and dialkylethers (WO002006134081A1); 2006.
- [111] Eiermann M, Haunert A, Karls J, Pinkos R, Schelling H, Ströfer E et al. Biodiesel fuel mixture containing polyoxymethylene dialkyl ether (WO002007000428A1).
- [112] Hackbarth K, Haltenort P, Arnold U, Sauer J. Recent Progress in the Production, Application and Evaluation of Oxymethylene Ethers. Chemie Ingenieur Technik 2018; 90 (1 - 2): 1520–8.
- [113] Naegli D. Fuel additives for smoke reduction in diesel engines: Southwest Research Institute. No. SWRI 03-130; 1992.

- [114] Sirman MB, Owens EC, Whitney KA. Emissions comparison of alternative fuels in an advanced automotive diesel engine. San Antonio, TX (United States); 1998.
- [115] Ren Y, Huang ZH, Jiang DM, Liu LX, Zeng K, Liu B et al. Engine performance and emission characteristics of a compression ignition engine fuelled with diesel/dimethoxymethane blends. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering 2005; 219 (7): 905–14.
- [116] Ren Y, Huang Z, Miao H, Jiang D, Zeng K, Liu B et al. Effect of the Addition of Diglyme in Diesel Fuel on Combustion and Emissions in a Compression-Ignition Engine. Energy & Fuels 2007; 21 (5): 2573–83.
- [117] Pellegrini L, Marchionna M, Patrini R, Beatrice C, Guido C (eds.). Combustion Behaviour and Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in a Light-Duty Diesel Engine. Warrendale, USA: Society of Automotive Engineers; 2012.
- [118] Pellegrini L, Marchionna M, Patrini R, Florio S (eds.). Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in an Old Light-Duty Diesel Car. Warrendale, Penn.: Society of Automotive Engineers; 2013.
- [119] Lumpf B, Rothe D, Pastötter C, Lämmermann R, Jacob E. Oxymethylenether als Dieselkraftstoffzusätze der Zukunft. MTZ Motortech Z 2011; 72 (3): 198–203.
- [120] Härtl M, Seidenspinner P, Wachtmeister G, Jacob E. Synthetischer Dieselkraftstoff OME1 - Lösungsansatz für den Zielkonflikt NOx-/Partikel-Emission. MTZ Motortech Z 2014; 75 (7): 68–73.
- [121] Härtl M, Gaukel K, Pélerin D, Wachtmeister G. Oxymethylenether als potenziell CO₂-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren Teil 1: Motorenuntersuchungen. MTZ - Motortechnische Zeitschrift 2017; 78 (2): 52–9.
- [122] Omari A, Heuser B, Pischinger S, Rüdinger C. Potential of long-chain oxymethylene ether and oxymethylene ether-diesel blends for ultra-low emission engines. Applied Energy 2019; 239: 1242–9.
- [123] Pélerin D, Gaukel K, Härtl M, Jacob E, Wachtmeister G. Potentials to simplify the engine system using the alternative diesel fuels oxymethylene ether OME1 and OME3–6 on a heavy-duty engine. Fuel 2020; 259: 116231–41.
- [124] Liu J, Wang H, Li Y, Zheng Z, Xue Z, Shang H et al. Effects of diesel/PODE (polyoxymethylene dimethyl ethers) blends on combustion and emission characteristics in a heavy duty diesel engine. Fuel 2016; 177: 206–16.
- [125] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Kraftstoffe –Dieselkraftstoff –Anforderungen und Prüfverfahren (DIN EN 590); 2017.
- [126] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Anforderungen an Polyoxymethylen dimethylether (OME): NA 062-06-32-06 AK. [geprüft: 26.05.2020]; Available from: <https://www.din.de/de/mitwirken/normenausschuesse/nmp/nationale-gremien/wdc-grem:din21:287758145>.
- [127] Held M, Tönges Y, Pélerin D, Härtl M, Wachtmeister G, Burger J. On the energetic efficiency of producing polyoxymethylene dimethyl ethers from CO₂ using electrical energy. Energy & Environmental Science 2019; 12: 1019–34.
- [128] Burger J, Ströfer E, Hasse H. Production process for diesel fuel components poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methane-based products by hierarchical optimization with varying model depth. Chemical Engineering Research and Design 2013; 91 (12): 2648–62.
- [129] Schmitz N, Ströfer E, Burger J, Hasse H. Conceptual Design of a Novel Process for the Production of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Formaldehyde and Methanol. Industrial & Engineering Chemistry Research 2017; 56 (40): 11519–30.
- [130] Haltenort P, Lautenschütz L, Oestreich D, Hackbarth K, Arnold U, Sauer J. Optimized Synthesis of Oxymethylene Dimethyl Ethers (OMEs) from Dimethoxymethane and Trioxane. In: Fuel Design Center, editor. Book of Abstracts; 2017, 69–71.
- [131] Schröder J, Görsch K. Storage Stability and Material Compatibility of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ether Diesel Fuel. Energy & Fuels 2019; 34 (1): 450–9.
- [132] Baranowski CJ, Bahmanpour AM, Kröcher O. Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): A review. Applied Catalysis B: Environmental 2017; 217: 407–20.

- [133] Grünert A, Losch P, Ochoa-Hernández C, Schmidt W, Schüth F. Gas-phase synthesis of oxymethylene ethers over Si-rich zeolites. *Green Chemistry* 2018; 20 (20): 4719–28.
- [134] Zhang J, Fang D, Liu D. Evaluation of Zr–Alumina in Production of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers from Methanol and Formaldehyde: Performance Tests and Kinetic Investigations. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014; 53 (35): 13589–97.
- [135] Zhang J, Shi M, Fang D, Liu D. Reaction kinetics of the production of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde with acid cation exchange resin catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2014; 113 (2): 459–70.
- [136] Schmitz N, Homberg F, Berje J, Burger J, Hasse H. Chemical Equilibrium of the Synthesis of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Formaldehyde and Methanol in Aqueous Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2015; 54 (25): 6409–17.
- [137] Schmitz N, Burger J, Hasse H. Reaction Kinetics of the Formation of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Formaldehyde and Methanol in Aqueous Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2015; 54 (50): 12553–60.
- [138] Oestreich D, Lautenschütz L, Arnold U, Sauer J. Reaction kinetics and equilibrium parameters for the production of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from methanol and formaldehyde. *Chemical Engineering Science* 2017; 163: 92–104.
- [139] Arvidson M, Fakley ME, Spencer MS. Lithium halide-assisted formation of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and formaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis* 1987; 41 (3): 391–3.
- [140] Peter A, Fehr SM, Dybbert V, Himmel D, Lindner I, Jacob E et al. Towards a Sustainable Synthesis of Oxymethylene Dimethyl Ether by Homogeneous Catalysis and Uptake of Molecular Formaldehyde. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2018; 57 (30): 9461–4.
- [141] Burger J, Siegert M, Ströfer E, Hasse H. Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts. *Fuel* 2010; 89 (11): 3315–9.
- [142] Burger J, Ströfer E, Hasse H. Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Methylal and Trioxane. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012; 51 (39): 12751–61.
- [143] Zheng Y, Tang Q, Wang T, Liao Y, Wang J. Synthesis of a Green Fuel Additive Over Cation Resins. *Chemical Engineering & Technology* 2013; 36 (11): 1951–6.
- [144] Wu Q, Wang M, Hao Y, Li H, Zhao Y, Jiao Q. Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers Catalyzed by Brønsted Acid Ionic Liquids with Alkanesulfonic Acid Groups. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014; 53 (42): 16254–60.
- [145] Wang L, Wu W-T, Chen T, Chen Q, He M-Y. Ion-Exchange Resin–Catalyzed Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers: A Practical and Environmentally Friendly Way to Diesel Additive. *Chemical Engineering Communications* 2014; 201 (5): 709–17.
- [146] Wu J, Zhu H, Wu Z, Qin Z, Yan L, Du B et al. High Si/Al ratio HZSM-5 zeolite: an efficient catalyst for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and trioxymethylene. *Green Chemistry* 2015; 17 (4): 2353–7.
- [147] Li H, Song H, Zhao F, Chen L, Xia C. Chemical equilibrium controlled synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers over sulfated titania. *Journal of Energy Chemistry* 2015; 24 (2): 239–44.
- [148] Zheng Y, Tang Q, Wang T, Wang J. Kinetics of synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from paraformaldehyde and dimethoxymethane catalyzed by ion-exchange resin. *Chemical Engineering Science* 2015; 134: 758–66.
- [149] Gornay J, Secordel X, Tesquet G, Menorval B de, Cristol S, Fongarland P et al. Direct conversion of methanol into 1,1-dimethoxymethane: remarkably high productivity over an FeMo catalyst placed under unusual conditions. *Green Chemistry* 2010; 12 (10): 1722–5.
- [150] Thavornprasert KA, Capron M, Jalowiecki-Duhamel L, Gardoll O, Trentesaux M, Mamede A-S et al. Highly productive iron molybdate mixed oxides and their relevant catalytic properties for direct synthesis of 1,1-dimethoxymethane from methanol. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014; 145: 126–35.

- [151] Liu H, Iglesia E. Selective One-Step Synthesis of Dimethoxymethane via Methanol or Dimethyl Ether Oxidation on H₃+nVnMo₁₂-nPO₄ Keggin Structures. *The Journal of Physical Chemistry B* 2003; 107 (39): 10840–7.
- [152] Guo H, Li D, Xiao H, Zhang J, Li W, Sun Y. Methanol selective oxidation to dimethoxymethane on H₃PMo₁₂O₄₀ /SBA-15 supported catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2009; 26 (3): 902–6.
- [153] Zhao H, Bennici S, Shen J, Auroux A. Nature of surface sites of catalysts and reactivity in selective oxidation of methanol to dimethoxymethane. *Journal of Catalysis* 2010; 272 (1): 176–89.
- [154] Fu Y, Shen J. Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane under mild conditions over V₂O₅/TiO₂ with enhanced surface acidity. *Chemical Communications* 2007; 21: 2172–4.
- [155] Thenert K, Beydoun K, Wiesenthal J, Leitner W, Klankermayer J. Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Dialkoxymethane Ethers Utilizing Carbon Dioxide and Molecular Hydrogen. *Angewandte Chemie* 2016; 128 (40): 12454–7.
- [156] Schieweck BG, Klankermayer J. Tailor-made Molecular Cobalt Catalyst System for the Selective Transformation of Carbon Dioxide to Dialkoxymethane Ethers. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2017; 56 (36): 10854–7.
- [157] Siebert M, Seibicke M, Siegle AF, Kräh S, Trapp O. Selective Ruthenium-Catalyzed Transformation of Carbon Dioxide: An Alternative Approach toward Formaldehyde. *Journal of the American Chemical Society* 2019; 141 (1): 334–41.
- [158] Ahmad W, Chan FL, Chaffee AL, Wang H, Hoadley A, Tanksale A. Dimethoxymethane Production via Catalytic Hydrogenation of Carbon Monoxide in Methanol Media. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2020; 8 (4): 2081–92.
- [159] Zhang Q, Tan Y, Yang C, Han Y. MnCl₂ modified H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ catalysts for catalytic oxidation of dimethyl ether to dimethoxymethane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007; 263 (1–2): 149–55.
- [160] Wang W, Zhang Q, Gao X, Zhang Z, Gu Y, Han Y et al. VO_x Modified H-Beta Zeolite for Dimethyl Ether Direct Oxidation to Polyoxymethylene Dimethyl Ethers. *Chemical Sciences Journal* 2016; 7 (2): 124–9.
- [161] Zhang Q, Wang W, Zhang Z, Han Y, Tan Y. Low-Temperature Oxidation of Dimethyl Ether to Polyoxymethylene Dimethyl Ethers over CNT-Supported Rhenium Catalyst. *Catalysts* 2016; 6 (3): 43–55.
- [162] Ströfer E, Schelling H, Hasse H. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenalkylethern aus Trioxan und Dialkylether (DE102005027690A1); 2006.
- [163] Gao X-J, Wang W-F, Gu Y-Y, Zhang Z-Z, Zhang J-F, Zhang Q-D et al. Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers from Dimethyl Ether Direct Oxidation over Carbon-Based Catalysts. *ChemCatChem* 2018; 10 (1): 273–9.
- [164] Ströfer E, Schelling H, Hasse H, Blagov S. Method for the production of polyoxymethylene dialkyl ethers from trioxan and dialkylethers (WO2006134081A1); 2006.
- [165] Zhao Y, Xu Z, Chen H, Fu Y, Shen J. Mechanism of chain propagation for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers. *Journal of Energy Chemistry* 2013; 22 (6): 833–6.
- [166] Zheng Y, Tang Q, Wang T, Wang J. Molecular size distribution in synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers and process optimization using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 2015; 278: 183–9.
- [167] Levenspiel O. *The chemical reactor omnibook*. Morrisville, SC (United States); 2013.
- [168] Froment GF, Bischoff KB, Wilde J de. *Chemical reactor analysis and design*. 3rd ed. Hoboken, NJ: Wiley; 2011.
- [169] Elvers B, Hawkins S, Schulz G, Ullmann F. *Principles of chemical reaction engineering and plant design*. 5th ed. Weinheim, Basel, Cambridge, New York: VCH; 1992.
- [170] Unlu E, Faller JF. Geometric mean vs. Arithmetic mean in extrusion residence time studies. *Polymer Engineering & Science* 2001; 41 (5): 743–51.
- [171] Zhongxi C, Goungang S, Jiao J, Zheng Y, Bing G, Mingxian S. Gas flow behavior and residence time distribution in a rough-cut cyclone. *Chemical Engineering Journal* 2005; 106 (1): 43–52.

- [172] Song J, Sun G, Chao Z, Wei Y, Shi M. Gas flow behavior and residence time distribution in a FCC disengager vessel with different coupling configurations between two-stage separators. *Powder Technology* 2010; 201 (3): 258–65.
- [173] Slinn WGN. Estimates for the long-range transport of air pollution. *Water, Air, and Soil Pollution* 1982; 18 (1-3): 45–64.
- [174] Mears DE. Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 1971; 10 (4): 541–7.
- [175] Kraume M. *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen*. 2nd ed. Berlin: Springer Vieweg; 2012.
- [176] Baranowski C, Fovanna T, Roger M, Signorile M, McCaig J, Bahmanpour AM et al. Water inhibition of oxymethylene dimethyl ether synthesis over zeolite H-Beta: a combined kinetic and in situ ATR-IR study. *ACS Catalysis* 2020; 10 (15): 8106–19.
- [177] Leão TP, Tuller M. Relating soil specific surface area, water film thickness, and water vapor adsorption. *Water Resources Research* 2014; 50 (10): 7873–85.
- [178] Atkins PW, Paula J de, Bär M, Schleitner A, Heinisch C. *Physikalische Chemie*: Wiley; 2006.
- [179] Berger S, Braun S. *200 and more NMR experiments: A practical course*. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2011.
- [180] Günther H. *NMR-Spektroskopie: Eine Einführung ; 42 Tabellen, 40 Aufgaben mit Lösungen*. Stuttgart: Thieme; 1973.
- [181] Jakoby W. *Qualitätsmanagement für Ingenieure: Ein praxisnahes Lehrbuch für die Planung und Steuerung von Qualitätsprozessen*. 1st ed; 2019.
- [182] Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM): JGCM 100:2008; 2008*.
- [183] Baerlocher C, Olson D, McCusker LB, Meier WM. *Atlas of zeolite framework types*. 6th ed. Amsterdam, Boston: Elsevier; 2007.
- [184] Kennedy RM, Sagenkahn M, Aston JG. The heat capacity and entropy, heats of fusion and vaporization, and the vapor pressure of dimethyl ether. The density of gaseous dimethyl ether. *Journal of the American Chemical Society* 1941; 63: 2267–72.
- [185] Sick V, Armstrong K, Cooney G, Cremonese L, Eggleston A, Faber G et al. The Need for and Path to Harmonized Life Cycle Assessment and Techno-Economic Assessment for Carbon Dioxide Capture and Utilization. *Energy Technology* 2019; 8 (11): 1901034–41.
- [186] Abbati de Assis C, Greca LG, Ago M, Balakshin MY, Jameel H, Gonzalez R et al. Techno-Economic Assessment, Scalability, and Applications of Aerosol Lignin Micro- and Nanoparticles. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018; 6 (9): 11853–68.
- [187] Thomassen G, van Dael M, van Passel S, You F. How to assess the potential of emerging green technologies?: Towards a prospective environmental and techno-economic assessment framework. *Green Chemistry* 2019; 21 (18): 4868–86.
- [188] Buchner GA, Zimmermann AW, Hohgräve AE, Schomäcker R. Techno-economic Assessment Framework for the Chemical Industry—Based on Technology Readiness Levels. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018; 57 (25): 8502–17.
- [189] Zimmermann AW, Wunderlich J, Müller L, Buchner GA, Marxen A, Michailos S et al. Techno-Economic Assessment Guidelines for CO₂ Utilization. *Frontiers in Energy Research* 2020; 8: 5.
- [190] Wessel HJ. How to Estimate Costs in a Hurry. *Chemical Engineering* 1953; 168–200.
- [191] Williams R. Six-tenths factor' aids III approximating costs. *Chemical Engineering* 1947; 54 (12): 124–5.
- [192] Chilton CH. Six tenths factor' applies to complete plant costs. *Chemical Engineering* 1950; 57 (4): 112–4.
- [193] Towler GP, Sinnott RK. *Chemical engineering design: Principles, practice and economics of plant and process design*. 2nd ed. Amsterdam, London: Butterworth-Heinemann; 2013.
- [194] Lang HJ. Cost relationships in preliminary cost estimation. *Chemical Engineering* 1947; 54 (10): 117–21.
- [195] Zevnik FC, Buchanan RL. Generalized correlation of process investment. *Chemical Engineering Progress* 1963; 59 (2): 70–7.

- [196] Gore WH: University of Aston. M.Sc. Thesis; 1969.
- [197] Stallworthy EA. The viewpoint of a large chemical manufacturing company. *The Chemical Engineer* 1970; 06: 182–9.
- [198] Wilson GT. Capital investment for chemical plants. *British Chemical Engineering and Process Technology* 1971; 16 (10):931–4.
- [199] Allen DH, Page RC. Revised technique for pre-design cost estimating. *Chemical Engineering* 1975; 82 (5): 142–50.
- [200] Bridgwater AV. The Functional unit Approach to Rapid Cost Estimation. *AACE bulletin* 1976; 18 (5): 153–64.
- [201] Bridgwater AV. Step counting methods for preliminary capital cost estimating. *Cost Engineering* 1981; 23 (5): 293–302.
- [202] Taylor JH. The 'process step scoring' method for making quick capital cost estimates. *Engineering and Process Economics* 1977; 2 (4): 259–67.
- [203] Timms SR: Aston University. M. Phil. Thesis; 1980.
- [204] Klumpar IV, Brown RF, Fromme JW. Rapid capital estimation based on process modules. *Process Economics International* 1988; 7: 5–10.
- [205] Petley GJ: Loughborough University. PhD Thesis; 1997.
- [206] Christensen P, Dysert LR. AACE - Cost estimation classification system - As applied in engineering, procurement, and construction for the process industries; 2005.
- [207] Peters MS, Timmerhaus KD, West RE. *Plant design and economics for chemical engineers*. 5th ed. Boston: McGraw-Hill; 2004.
- [208] Coker AK, Ludwig EE. *Ludwig's applied process design for chemical and petrochemical plants: Distillation, packed towers, petroleum fractionation, gas processing and dehydration*. 4th ed. Oxford: Gulf Professional; 2010.
- [209] Tsagkari M, Couturier J-L, Kokossis A, Dubois J-L. Early-Stage Capital Cost Estimation of Biorefinery Processes: A Comparative Study of Heuristic Techniques. *ChemSusChem* 2016; 9 (17): 2284–97.
- [210] Lange J-P. *Fuels and Chemicals Manufacturing; Guidelines for Understanding and Minimizing the Production*. CATTECH 2001; 5: 82–95.
- [211] Deutsche Bundesbank. *Jährliche Entwicklung des Wechselkurses des Euro gegenüber dem US-Dollar von 1999 bis 2019*. [geprüft: 26.05.2020]; Available from: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/200194/umfrage/wechselkurs-des-euro-gegenueber-dem-us-dollar-seit-2001/>.
- [212] Qi W, Sathre R, Morrow III WR, Shehabi A. *Unit price scaling trends for chemical products*. Berkley: Ernest Orlando Lawrence Berkley National Laboratory; 2015.
- [213] Webster I. U.K. inflation rate in 1975: Inflation Calculator. U.S. Official Inflation Data; Available from: <https://www.in2013dollars.com/UK-inflation-rate-in-1975>.
- [214] Webster I. U.S. inflation rate in 1975: Inflation Calculator. U.S. Official Inflation Data; Available from: <https://www.in2013dollars.com/inflation-rate-in-1975>.
- [215] Nelson AC. *System Development Charges for Water, Wastewater, and Stormwater Facilities*. 1st ed. Bosa Roca: CRC Press; 1995.
- [216] Aspen Technology Inc. *ASPEN Plus*. Bedford, MA; 2016.
- [217] Hans-Böckler-Stiftung. *Vergütungstabelle 2017 - Chemische Industrie*. [geprüft: 26.05.2020]; Available from: <https://www.wsi.de/de/verguetungstabellen-2017-15319.htm>.
- [218] Anderson J. *Determining Manufacturing Costs*. CEP 2009; 01:27–31.
- [219] Burger J. *OME Technology made in Germany*. [geprüft: 26.08.2020]; Available from: https://www.ome-technologies.de/fileadmin/omet/OMETechnologiesGmbH_Jan2017.pdf.
- [220] Breikopf A. *Gaspreise für Gewerbe- und Industriekunden in Deutschland in den Jahren 2010 bis 2020*. [geprüft: 28.02.2021]; Available from: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/168528/umfrage/gaspreise-fuer-gewerbe--und-industriekunden-seit-2006/>.
- [221] Diep BT, Wainwright MS. Thermodynamic equilibrium constants for the methanol-dimethyl ether-water system. *Journal of Chemical & Engineering Data* 1987; 32 (3): 330–3.

- [222] Wang M, Jaegers NR, Lee M-S, Wan C, Hu JZ, Shi H et al. Genesis and Stability of Hydronium Ions in Zeolite Channels. *Journal of the American Chemical Society* 2019; 141 (8): 3444–55.
- [223] Eckstein S, Hintermeier PH, Zhao R, Baráth E, Shi H, Liu Y et al. Influence of Hydronium Ions in Zeolites on Sorption. *Angewandte Chemie International Edition* 2019; 58 (11): 3450–5.
- [224] International Zeolite Association. Database of Zeolite Structures. [geprüft: 11.04.2021]; Available from: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [225] Rastegar SF, Sadovska G, Pilar R, Moravkova J, Kaucky D, Brabec L et al. Analysis of decisive structural parameters of zeolites for alkylation of benzene with ethylene. *Applied Catalysis A: General* 2019; 591: 117379–88.
- [226] VDI GVU. VDI-Wärmeatlas. Berlin: Springer; 2013.
- [227] Çarpınlioğlu MÖ, Özahi E, Gündoğdu MY. Determination of laminar and turbulent flow ranges through vertical packed beds in terms of particle friction factors. *Advanced Powder Technology* 2009; 20 (6): 515–20.
- [228] Bohl W, Elmendorf W. Technische Strömungslehre. 13th ed. Würzburg: Vogel; 2005.
- [229] Goncalves TJ, Arnold U, Plessow PN, Studt F. Theoretical Investigation of the Acid Catalyzed Formation of Oxymethylene Dimethyl Ethers from Trioxane and Dimethoxymethane. *ACS Catalysis* 2017; 7 (5): 3615–21.
- [230] Roh K, Bardow A, Bongartz D, Burre J, Chung W, Deutz S et al. Early-stage evaluation of emerging CO₂ utilization technologies at low technology readiness levels. *Green Chemistry* 2020; 5: 3842–59.
- [231] Fogler HS. Elements of chemical reaction engineering. 4th ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Education International/Prentice Hall PTR; 2006.
- [232] Herndl G. Suspendieren. *Fortschritt der Verfahrenstechnik* 1982; 20: 137–62.
- [233] INWL Institut für nachhaltige Wirtschaft und Logistik inwl gemeinnützige GmbH. Potenzialanalyse Methanol in der Schifffahrt und Energiewirtschaft Potenzialanalyse Methanol als emissionsneutraler Energieträger für Schifffahrt und Energiewirtschaft; 2018.
- [234] Prabowo B, Yan M, Syamsiro M, Hendroko Setyobudi R, Kunta Biddinika M. State of the Art of Global Dimethyl Ether Production and Its Potential Application in Indonesia. *Pakistan Academy of Sciences: B. Life and Environmental Sciences* 2017; 54 (1): 29–39.
- [235] Decision Databases. Global Methylal Market 2020 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2025; Available from: <https://www.decisiondatabases.com/ip/14330-methylal-market-analysis-report>.
- [236] Methanol Pricing - Europe and USGC. MMSA Methanol Market Weekly 2019, 2019.
- [237] CEIC Data. China: Market Price: Monthly Avg: Organic Chemical Material: Dimethyl Ether: 99.0% or Above. [geprüft: 21.06.2021]; Available from: <https://www.ceicdata.com/en/china/china-petroleum--chemical-industry-association-petrochemical-price-organic-chemical-material/cn-market-price-monthly-avg-organic-chemical-material-dimethyl-ether-990-or-above>.
- [238] Formaldehyd / Formalin - Bester Tagespreis 02.05.2019. [geprüft: 02.05.2019]; Available from: <https://www.alibaba.com/>.
- [239] Paraformaldehyd - Bester Tagespreis 02.05.2019. [geprüft: 02.05.2019]; Available from: <https://www.alibaba.com/>.
- [240] Trioxan - Bester Tagespreis 02.05.2019. [geprüft: 02.05.2019]; Available from: <https://www.alibaba.com/>.

10. Anhang

10.1. Daten zur satzweise Transacetalisierung

10.1.1. Versuchsdaten

Tabelle 34: Versuchsdaten der satzweisen Versuche (TB) zur Transacetalisierung von DBM und DPM, Temperatur T, initiale Konzentration $C_{\text{DBM},0}$ (DPM äquimolar), pauschale Wasserkonzentration $C_{\text{C}_2\text{O},\text{pau}}$ und Katalysatorbeladung β_{Kat} .

Versuch	T (K)	$C_{\text{DBM},0}$ (mol/L)	$C_{\text{C}_2\text{O},\text{pau}}$ (mol/L)	β_{Kat} (g/L _R)
TB01	323	2.73	0.37	4.1
TB02	303	2.83	0.00	4.2
TB03	313	2.78	0.00	4.2
TB04	323	2.75	0.00	4.1
TB05	308	2.81	0.00	4.2
TB06	323	2.80	0.12	4.2
TB07	323	2.80	0.20	4.1
TB08	313	2.78	0.19	4.2
TB09	308	2.79	0.31	4.3
TB10	313	2.77	0.31	4.2
TB11	313	2.76	0.41	5.6
TB12	313	2.77	0.20	2.8
TB13	303	2.83	0.13	4.3
TB14	313	2.74	0.77	4.2
TB15	323	2.74	0.18	4.1
TB16	323	2.71	0.79	4.1
TB17	308	2.77	0.76	4.2
TB18	313	2.74	0.91	4.1
TB19	313	2.76	0.19	4.2
TB20	323	2.70	0.94	4.1
TB21	303	2.82	0.20	4.2
TB22	303	2.77	0.37	4.1
TB23	313	2.77	0.35	4.1
TB24	323	2.73	0.35	4.1
TB25	303	2.81	0.54	4.3
TB26	313	2.76	0.54	4.2
TB27	313	2.78	0.16	4.2
TB28	323	2.75	0.16	4.2
TB29	303	2.83	0.02	4.1
TB30	308	2.80	0.02	4.1
TB31	313	2.78	0.02	4.1
TB32	323	2.75	0.02	4.0
TB33	303	2.81	0.06	4.1
TB34	308	2.80	0.06	4.1
TB35	313	2.78	0.06	4.1
TB36	323	2.74	0.06	4.0

Tabelle 35: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB01 bis TB06 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U .

Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB01	0	0.000	0.000	TB04	0	0.000	0.000
	1	0.008	0.000		1	0.426	0.010
	1	0.007	0.000		1	0.425	0.010
	3	0.114	0.004		3	0.484	0.010
	48	0.479	0.010		3	0.484	0.010
	48	0.479	0.010		24	0.484	0.010
	72	0.475	0.010		24	0.484	0.010
	72	0.467	0.010		48	0.484	0.010
	96	0.478	0.010		48	0.484	0.010
	96	0.476	0.010		72	0.484	0.010
				72	0.484	0.010	
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB02	0	0.000	0.000	TB05	0	0.000	0.000
	1	0.092	0.003		1	0.196	0.006
	1	0.091	0.003		1	0.199	0.007
	3	0.273	0.008		3	0.397	0.010
	3	0.274	0.008		3	0.397	0.010
	24	0.484	0.010		24	0.485	0.010
	24	0.484	0.010		24	0.485	0.010
	48	0.486	0.010		48	0.473	0.010
	48	0.485	0.010		48	0.485	0.010
	72	0.485	0.010		72	0.485	0.010
	72	0.485	0.010		72	0.485	0.010
	96	0.485	0.010		96	0.485	0.010
				96	0.485	0.010	
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB03	0	0.000	0.000	TB06	0	0.000	0.000
	1	0.254	0.008		1	0.013	0.001
	1	0.253	0.008		1	0.013	0.001
	3	0.452	0.010		3	0.073	0.003
	3	0.431	0.010		3	0.073	0.003
	24	0.484	0.010		24	0.442	0.010
	24	0.484	0.010		24	0.442	0.010
	48	0.484	0.010		48	0.480	0.010
	48	0.484	0.010		48	0.480	0.010
	72	0.485	0.010		72	0.483	0.010
72	0.484	0.010	72	0.483	0.010		
				96	0.482	0.010	
				96	0.483	0.010	

Tabelle 36: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB07 bis TB12 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM,(XXVIII)}}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U .

Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM,(XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM,(XXVIII)}}$	Z_U
TB07	0	0.000	0.000	TB10	0	0.000	0.000
	1	0.000	0.000		1	0.012	0.001
	1	0.000	0.000		1	0.012	0.001
	3	0.022	0.001		3	0.036	0.001
	3	0.022	0.001		3	0.036	0.001
	24	0.322	0.009		24	0.357	0.009
	24	0.322	0.009		24	0.357	0.009
	48	0.439	0.010		48	0.457	0.010
	48	0.439	0.010		48	0.457	0.010
	72	0.471	0.010		72	0.480	0.010
	72	0.471	0.010		72	0.479	0.010
	96	0.480	0.010		96	0.481	0.010
96	0.480	0.010	96	0.482	0.010		
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM,(XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM,(XXVIII)}}$	Z_U
TB08	0	0.000	0.000	TB11	0	0.000	0.000
	1	0.035	0.001		1	0.000	0.000
	1	0.035	0.001		1	0.017	0.001
	3	0.116	0.004		3	0.047	0.002
	3	0.118	0.004		3	0.047	0.002
	24	0.460	0.010		24	0.298	0.009
	24	0.460	0.010		24	0.298	0.009
	48	0.483	0.010		48	0.422	0.010
	48	0.483	0.010		48	0.424	0.010
	72	0.484	0.010		72	0.465	0.010
	72	0.484	0.010		72	0.465	0.010
	96	0.484	0.010		96	0.477	0.010
96	0.484	0.010	96	0.478	0.010		
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM,(XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM,(XXVIII)}}$	Z_U
TB09	0	0.000	0.000	TB12	0	0.000	0.000
	1	0.000	0.000		1	0.015	0.001
	1	0.000	0.000		1	0.015	0.001
	3	0.014	0.001		3	0.047	0.002
	3	0.014	0.001		3	0.046	0.002
	24	0.182	0.006		24	0.376	0.010
	24	0.182	0.006		24	0.377	0.010
	48	0.325	0.009		48	0.466	0.010
	48	0.325	0.009		72	0.483	0.010
	72	0.399	0.010		72	0.482	0.010
	72	0.399	0.010		96	0.483	0.010
	96	0.442	0.010		96	0.482	0.010
96	0.441	0.010					

Tabelle 37: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB13 bis TB18 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U .

Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB13	0	0.000	0.000	TB16	0	0.000	0.000
	1	0.000	0.000		1	0.000	0.000
	1	0.000	0.000		1	0.000	0.000
	3	0.000	0.000		3	0.015	0.001
	3	0.012	0.000		3	0.015	0.001
	24	0.245	0.008		24	0.273	0.008
	24	0.246	0.008		24	0.273	0.008
	48	0.388	0.010		48	0.447	0.010
	48	0.388	0.010		48	0.441	0.010
	96	0.467	0.010		96	0.486	0.010
96	0.462	0.010	96	0.477	0.010		
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB14	0	0.000	0.000	TB17	0	0.000	0.000
	1	0.000	0.000		1	0.000	0.000
	1	0.000	0.000		1	0.000	0.000
	3	0.000	0.000		3	0.000	0.000
	3	0.000	0.000		3	0.000	0.000
	24	0.094	0.004		24	0.044	0.002
	24	0.094	0.004		24	0.045	0.002
	48	0.247	0.008		48	0.104	0.004
	48	0.247	0.008		48	0.104	0.004
	96	0.390	0.010		72	0.156	0.005
96	0.392	0.010	72	0.156	0.005		
				96	0.207	0.007	
				96	0.203	0.007	
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB15	0	0.000	0.000	TB18	0	0.000	0.000
	1	0.233	0.007		1	0.000	0.000
	1	0.236	0.007		3	0.000	0.000
	3	0.388	0.010		3	0.000	0.000
	3	0.390	0.010		24	0.051	0.002
	24	0.478	0.010		24	0.051	0.002
	24	0.484	0.010		48	0.118	0.004
	48	0.475	0.010		48	0.120	0.004
	48	0.476	0.010		72	0.210	0.007
	96	0.476	0.010		72	0.215	0.007
96	0.484	0.010	96	0.283	0.008		
				96	0.283	0.008	

Tabelle 38: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB19 bis TB24 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U .

Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB19	0	0.000	0.000	TB22	0	0.000	0.000
	1	0.068	0.003		1	0.001	0.000
	1	0.069	0.003		1	0.001	0.000
	3	0.194	0.006		3	0.002	0.000
	3	0.195	0.006		3	0.002	0.000
	24	0.479	0.010		24	0.121	0.004
	24	0.480	0.010		24	0.121	0.004
	48	0.484	0.010		48	0.164	0.006
	48	0.484	0.010		48	0.164	0.006
	72	0.476	0.010		72	0.133	0.005
	72	0.483	0.010		72	0.133	0.005
	96	0.484	0.010		96	0.202	0.007
96	0.484	0.010	96	0.201	0.007		
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB20	0	0.000	0.000	TB23	0	0.000	0.000
	1	0.000	0.000		1	0.002	0.000
	1	0.000	0.000		1	0.002	0.000
	3	0.015	0.001		3	0.020	0.001
	3	0.015	0.001		3	0.020	0.001
	24	0.201	0.007		24	0.326	0.009
	24	0.201	0.007		24	0.326	0.009
	48	0.365	0.009		48	0.428	0.010
	48	0.365	0.009		48	0.429	0.010
	72	0.445	0.010		72	0.475	0.010
	72	0.445	0.010		72	0.474	0.010
	96	0.472	0.010		96	0.498	0.010
96	0.472	0.010					
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB21	0	0.000	0.000	TB24	0	0.000	0.000
	1	0.001	0.000		1	0.004	0.000
	1	0.001	0.000		1	0.004	0.000
	3	0.006	0.000		3	0.006	0.000
	3	0.006	0.000		3	0.006	0.000
	24	0.242	0.008		24	0.479	0.010
	24	0.242	0.008		24	0.479	0.010
	48	0.369	0.010		48	0.526	0.010
	48	0.369	0.010		48	0.526	0.010
	72	0.426	0.010		72	0.526	0.010
	72	0.427	0.010		72	0.527	0.010
	96	0.474	0.010		96	0.527	0.010
96	0.474	0.010	96	0.527	0.010		

Tabelle 39: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB25 bis TB30 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U .

Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB25	0	0.000	0.000	TB28	0	0.000	0.000
	1	0.001	0.000		1	0.249	0.008
	1	0.001	0.000		1	0.248	0.008
	3	0.001	0.000		3	0.390	0.010
	3	0.001	0.000		3	0.391	0.010
	24	0.015	0.001		24	0.523	0.010
	24	0.019	0.001		24	0.486	0.010
	48	0.069	0.003		48	0.527	0.010
	48	0.069	0.003		48	0.527	0.010
	72	0.139	0.005		72	0.527	0.010
	72	0.138	0.005		72	0.526	0.010
	96	0.111	0.004		96	0.526	0.010
	96	0.111	0.004		96	0.526	0.010
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB26	0	0.000	0.000	TB29	0	0.000	0.000
	1	0.001	0.000		1	0.050	0.002
	1	0.001	0.000		1	0.049	0.002
	3	0.008	0.000		3	0.154	0.005
	3	0.008	0.000		3	0.154	0.005
	24	0.250	0.008		24	0.458	0.010
	24	0.225	0.007		48	0.458	0.010
	48	0.350	0.009		48	0.485	0.010
	48	0.349	0.009		72	0.487	0.010
	72	0.425	0.010		72	0.487	0.010
	72	0.425	0.010		96	0.488	0.010
	96	0.437	0.010		96	0.488	0.010
	96	0.438	0.010				
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB27	0	0.000	0.000	TB30	0	0.000	0.000
	1	0.018	0.001		1	0.144	0.005
	1	0.018	0.001		1	0.147	0.005
	3	0.086	0.003		3	0.322	0.009
	3	0.086	0.003		3	0.322	0.009
	24	0.452	0.010		24	0.478	0.010
	24	0.526	0.010		24	0.478	0.010
	48	0.524	0.010		48	0.487	0.010
	48	0.523	0.010		48	0.487	0.010
	72	0.527	0.010		72	0.487	0.010
	72	0.527	0.010		72	0.488	0.010
	96	0.526	0.010		96	0.487	0.010
	96	0.526	0.010		96	0.488	0.010

Tabelle 40: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB31 bis TB36 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U .

Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB31	0	0.000	0.000	TB34	0	0.000	0.000
	1	0.255	0.008		1	0.049	0.002
	1	0.261	0.008		1	0.049	0.002
	3	0.402	0.010		3	0.141	0.005
	3	0.402	0.010		3	0.141	0.005
	24	0.473	0.010		24	0.458	0.010
	24	0.473	0.010		24	0.458	0.010
	48	0.477	0.010		48	0.485	0.010
	48	0.477	0.010		48	0.485	0.010
	72	0.478	0.010		72	0.486	0.010
	72	0.478	0.010		72	0.488	0.010
	96	0.478	0.010		96	0.487	0.010
96	0.478	0.010	96	0.487	0.010		
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB32	0	0.000	0.000	TB35	0	0.000	0.000
	1	0.418	0.010		1	0.118	0.004
	1	0.421	0.010		1	0.119	0.004
	3	0.476	0.010		3	0.260	0.008
	3	0.475	0.010		3	0.260	0.008
	24	0.477	0.010		24	0.477	0.010
	24	0.476	0.010		24	0.477	0.010
	48	0.477	0.010		48	0.486	0.010
	48	0.477	0.010		48	0.486	0.010
	72	0.478	0.010		72	0.485	0.010
	72	0.477	0.010		72	0.485	0.010
	96	0.478	0.010		96	0.487	0.010
96	0.478	0.010	96	0.487	0.010		
Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U	Versuch	t (h)	$U_{\text{DBM, (XXVIII)}}$	Z_U
TB033	0	0.000	0.000	TB36	0	0.000	0.000
	1	0.019	0.001		1	0.369	0.010
	1	0.019	0.001		1	0.369	0.010
	3	0.058	0.002		3	0.453	0.010
	3	0.058	0.002		3	0.453	0.010
	24	0.390	0.010		24	0.486	0.010
	24	0.390	0.010		24	0.486	0.010
	48	0.469	0.010		48	0.487	0.010
	48	0.469	0.010		48	0.488	0.010
	72	0.483	0.010		72	0.488	0.010
	72	0.483	0.010		72	0.487	0.010
	96	0.486	0.010		96	0.488	0.010
96	0.486	0.010	96	0.488	0.010		

10.1.2. Untersuchung von Diffusionslimitierung

Zur Untersuchung von Stofftransportlimitierungen wird der molekulare Stofftransportkoeffizient D_{DBM} von DBM durch die Einstein-Stokes-Gleichung nach Gleichung (74) abgeschätzt. Die Berechnung berücksichtigt die Boltzmann-Konstante k_B , die Temperatur T , die dynamische Viskosität ν_{DBM} und den hydrodynamischen molekularen Durchmesser d_{DBM} . Die Untersuchung des Stofftransportes soll dabei für den Grenzfall einer reinen DBM-Phase erfolgen. Die Daten zur temperaturabhängigen dynamischen Viskosität und Dichte von DBM werden aus der Literatur [70] entnommen. Die Abschätzung von $r_{0,\text{DBM}}$ erfolgt durch das Vergleichssystem einer kubisch dichtesten Kugelpackung (KDK) nach Gleichung (75). Hierbei wird die molekulare Masse von DBM M_{DBM} , der Hohlraumanteil der kubisch-dichteste Kugelpackung ε_{KDK} , die Dichte von DBM ρ_{DBM} und die Avogadro-Konstante N_A berücksichtigt.

$$D_{\text{DBM}} = \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \nu_{\text{DBM}} \cdot d_{\text{DBM}}} \quad (74)$$

$$d_{\text{DBM}} = 2 \cdot \left(\frac{3 \cdot M_{\text{DBM}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{KDK}})}{4 \cdot \rho_{\text{DBM}} \cdot N_A \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (75)$$

Basierend auf dem molekularen Diffusionskoeffizienten erfolgt die Abschätzung des effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{\text{eff,DBM}}$ nach Gleichung (76). Dieser beschreibt den Stofftransport innerhalb einer porösen Struktur. Als Diffusionsparameter werden der Hohlraumanteil der Porenstruktur ε_{Por} , der Einschnürungsfaktor f_σ und der Tortuositätsfaktor f_{Tor} berücksichtigt [231]. Für H-BEA 25-E wird ε_{Por} als zugängliches Volumen der Zeolithstruktur BEA betrachtet und der IZA-Datenbank entnommen [224]. Durch die gleichmäßige dreidimensionale Ausprägung des Porensystems werden Effekte der Tortuosität und struktureller Einschnürungen in einer vereinfachten Betrachtung vernachlässigt. Für die Faktoren wird daher $f_\sigma = 1$ und $f_{\text{Tor}} = 1$ gewählt.

$$D_{\text{eff,DBM}} = \frac{D_{\text{DBM}} \cdot \varepsilon_{\text{Por}} \cdot f_\sigma}{f_{\text{Tor}}} \quad (76)$$

Anschließend wird das Thiele-Modul ϕ ermittelt. Für sphärische Katalysatorpartikel mit dem Radius r_p und einer Reaktion 2. Ordnung erfolgt dies nach Gleichung (77)[231].

$$\phi = r_p \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{FW,(XXVIII),eff}} \cdot \beta_{\text{Kat}} \cdot C_{\text{DBM},0}}{D_{\text{eff}}}} \quad (77)$$

Die Untersuchung des Reaktionssystems hinsichtlich externer Diffusionslimitierungen erfolgt durch das Mears-Kriterium nach Gleichung (78). Dabei wird die initiale Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{DBM,(XXVIII),Ini}}$, der Partikeldurchmesser d_p , die Reaktionsordnung ψ und die initiale DBM-Konzentration $C_{\text{DBM},0}$ berücksichtigt.

$$\Omega = \frac{r_{\text{DBM,(XXVIII),Ini}} \cdot d_p \cdot \psi}{2 \cdot k_{\text{TR,DBM}} \cdot C_{\text{DBM},0}} \quad (78)$$

Für die Verwendung des Kriteriums nach Mears wird zunächst der Stofftransportkoeffizienten $k_{\text{TR,DBM}}$ durch die Anwendung einer Sherwood-Korrelationen ermittelt. Diese empirischen Korrelationen sind von dem gewählten Versuchsaufbau abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wird Gleichung (79) nach Herndl verwendet [232]. Die Sherwood Zahl Sh wird hierbei durch die Rührerleistung P , den Partikeldurchmesser d_p , die Masse des Reaktionssystems m_R , die kinetische Viskosität ν_{DBM} und die Schmidt-Zahl Sc

beschrieben. Das Verhältnis P/m_R kann dabei nach Gleichung (80) abgeschätzt werden [175]. Die hierzu notwendigen Größen sind die Rührerdrehzahl g , der Rührerdurchmesser d_M und die Newtonzahl Ne .

$$Sh = \frac{k_{T,DBM} \cdot d_P}{D_{DBM}} = 2 + 0.46 \cdot \left(\frac{P \cdot d_P^4}{m_R \cdot \nu_{DBM}^3} \right)^{\frac{2}{9}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (79)$$

$$\frac{P}{m_R} = \frac{Ne \cdot g^3 \cdot d_M^5}{V_R} \quad (80)$$

$$Re_M = \frac{g \cdot d_M}{\nu_{DBM}} \quad (81)$$

Die Bestimmung Ne wird Standardmäßig durch eine Rührercharakteristik als Funktion der Reynoldszahl für Rührvorgänge Re_M vorgenommen. Die Definition von Re_M erfolgt dabei nach Gleichung (81). Da der betrachtete Rührvorgang innerhalb eines Rundkolbens jedoch keiner standardisierten Rührergeometrie entspricht, wird eine Fallunterscheidung zur Festlegung von Ne verwendet. Dabei erfolgt eine Anlehnung an den Wertebereich bekannter Rührercharakteristiken [175].

10.2. Daten zur Verweilzeitmodellierung

Die Beschreibung der Verweilzeitdichteverteilung E_τ durch die logarithmische Normalverteilung erfolgt nach Gleichung (82).

$$E_\tau = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot w_{VZ} \cdot \tau} \cdot e^{\left(-\frac{(\ln(\tau) - x_{VZ})^2}{2 \cdot w_{VZ}^2} \right)} \quad (82)$$

Tabelle 41: Versuche zur Ermittlung von Verweilzeitverteilungen, Höhe der Katalysatorpackung H , Volumenstrom v_{St} (bei 298 K), Skalenparameter x_{VZ} , und Verteilungsparameter w_{VZ} .

Versuch	H (cm)	v_{St} (mL/min)	x_{VZ}	w_{VZ}
VV01	10	2	6.048	0.258
VV02	10	4	5.337	0.270
VV03	10	6	4.967	0.441
VV04	10	8	4.744	0.372
VV05	20	6	5.493	0.308
VV06	20	8	5.343	0.337
VV07	30	2	6.873	0.139
VV08	30	4	6.344	0.313
VV09	30	6	6.007	0.338
VV10	30	8	5.744	0.278
VV11	40	2	7.114	0.139
VV12	40	4	6.490	0.242
VV13	40	6	6.141	0.276
VV14	40	8	5.833	0.229

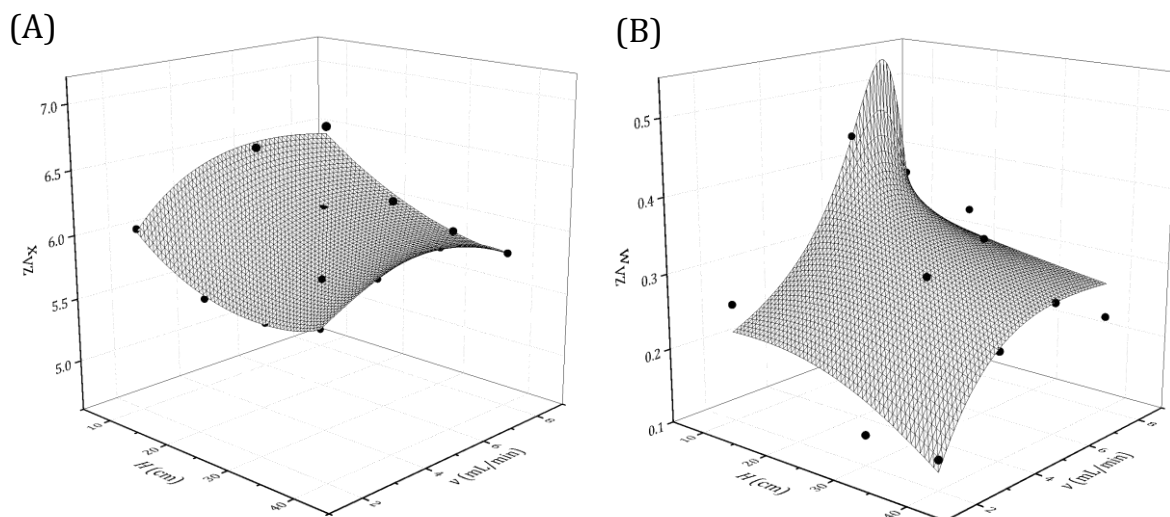


Abbildung 73: Graphische Darstellung der Ebenen-Anpassung zur Beschreibung von (A) x_{VZ} und (B) w_{VZ} als Funktionen der Höhe des Katalysatorbettes H und des Volumenstroms v .

10.3. Daten zur kontinuierliche Transacetalisierung

10.3.1. Versuchsdaten

Tabelle 42: Versuchsdaten zur kontinuierlichen Transacetalisierung (TK) von DBM und DPM, mit den initialen Konzentrationen $C_{\text{DBM},0}$ ($= C_{\text{DPM},0}$), Volumenstrom v_{St} (bei 298 K), Höhe der Katalysatorpackung H , Wasserkonzentration $C_{\text{H}_2\text{O}}$, Katalysatorbeladung β_{Kat} , Umsatz $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ und Unsicherheit des Umsatzes Z_U .

Versuch	T (K)	v_{St} (mL/min)	H (cm)	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol/L)	β_{Kat} (g/l_R)	$C_{\text{DBM},0}$ (mol/L)	$U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$	Z_U
TK01	303	4	40	0.000	461.1	2.82	0.451	0.010
TK02	303	6	40	0.000	461.1	2.82	0.433	0.010
TK03	303	8	40	0.000	461.1	2.82	0.406	0.010
TK04	307	4	40	0.000	461.1	2.81	0.472	0.010
TK05	307	6	40	0.000	461.1	2.81	0.471	0.010
TK06	307	8	40	0.000	461.1	2.81	0.420	0.010
TK07	311	4	40	0.000	461.1	2.80	0.485	0.010
TK08	311	6	40	0.000	461.1	2.80	0.477	0.010
TK09	311	8	40	0.000	461.1	2.80	0.460	0.010
TK10	303	4	40	0.018	461.1	2.82	0.424	0.010
TK11	303	6	40	0.018	461.1	2.82	0.352	0.009
TK12	303	8	40	0.018	461.1	2.82	0.282	0.008
TK13	307	4	40	0.018	461.1	2.81	0.471	0.010
TK14	307	6	40	0.018	461.1	2.81	0.444	0.010
TK15	308	8	40	0.018	461.1	2.81	0.401	0.010
TK16	312	4	40	0.018	461.1	2.79	0.483	0.010
TK17	312	6	40	0.018	461.1	2.79	0.473	0.010
TK18	312	8	40	0.018	461.1	2.79	0.458	0.010
TK19	304	4	40	0.151	461.1	2.83	0.197	0.007
TK20	308	4	40	0.151	461.1	2.81	0.267	0.008
TK21	308	6	40	0.151	461.1	2.81	0.199	0.007
TK22	308	8	40	0.151	461.1	2.81	0.164	0.006
TK23	312	4	40	0.150	461.1	2.80	0.390	0.010
TK24	312	6	40	0.150	461.1	2.80	0.316	0.009
TK25	312	8	40	0.150	461.1	2.80	0.259	0.008

10.3.2. Integration des kinetischen Ansatzes

Für die Bestimmung von η_G erfolgt die Integration des kinetischen Ausdrucks nach Gleichung (24). Zur integralen Darstellung wird der Reaktionsumsatzes $U_{\text{DBM,XXVIII}}$ nach Gleichung (83) verwendet [167]. Hierbei gelten die Annahmen: $C_{\text{DBM}} = C_{\text{DPM}}$ und $C_{\text{BPM}} = 0 \text{ mol/L}$. Die Abbildung des Reaktionsgleichgewichts erfolgt durch den Gleichgewichtsumsatz $U_{\text{Eq,(XXVIII)}}$. Der Hilfstern f_τ wird nach Gleichung (84) definiert und beruht auf der Approximation, dass Reaktions- und Verweilzeit identisch sind ($t = \tau$). Dies entspricht der Definition von τ nach der entwickelten Verweilzeitverteilung aus Kapitel 4.4.

$$U_{\text{DBM,(XXVIII),kin}} = \frac{f_\tau \cdot U_{\text{Eq,(XXVIII)}} - U_{\text{Eq,(XXVIII)}}}{-2 \cdot U_{\text{Eq,(XXVIII)}} + f_\tau + 1} \quad (83)$$

$$f_\tau = e^{2 \cdot k_{\text{FW,(XXVIII)}} \cdot \beta_{\text{Kat}} \cdot I \cdot \frac{1}{U_{\text{Eq,(XXVIII)}} - 1} \cdot \tau \cdot C_{\text{DBM,0}} \cdot \eta_G} \quad (84)$$

10.4. Daten zur satzweisen OME-Synthese aus DME und TRI

10.4.1. Versuchsdaten

Tabelle 43: Parameter der satzweisen Versuche zur Synthese von OME aus DME und TRI, nach Kapitel 3.5; Versuchstemperatur T , Versuchszeit t , Molares Verhältnis von TRI zu DME $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}}$, ausgewähltes Lösungsmittel (LM) und Katalysator (Kat) und deren Gewichtsanteile ω_{LM} bzw. ω_{Kat} ; Deskriptoren DE_{TRI} und DE_{OME} .

T (K)	t (h)	$n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}}$	Lösungsmittel	ω_{LM}	Katalysator	ω_{Kat}	DE_{TRI}	DE_{OME}
353	16	0.25	-	-	H-BEA 25	0.004	0.520	0.630
353	24	0.23	-	-	H-BEA 25	0.004	0.349	0.488
353	48	0.25	-	-	H-BEA 25	0.004	0.000	0.241
353	72	0.25	-	-	H-BEA 25	0.004	0.000	0.046
353	16	0.25	-	-	H-BEA 25	0.004	0.273	0.610
363	16	0.22	-	-	H-BEA 25	0.004	0.042	0.398
373	16	0.24	-	-	H-BEA 25	0.004	0.000	0.079
383	16	0.25	-	-	H-BEA 25	0.004	0.000	0.015
393	16	0.25	-	-	H-BEA 25	0.004	0.000	0.000
353	16	0.14	-	-	H-BEA 25	0.004	0.131	0.551
353	16	0.27	-	-	H-BEA 25	0.004	0.276	0.573
373	16	0.25	Methylformiat	0.40	H-BEA 25	0.02	0.010	0.126
353	16	0.25	Methylformiat	0.40	H-BEA 25	0.02	0.149	0.456
373	16	0.25	Methylformiat	0.40	H-BEA 25	0.02	0.300	0.449
373	16	0.25	Methylformiat	0.40	H-MFI 30	0.02	0.140	0.302
373	16	0.25	Methylformiat	0.40	Amberlyst 36	0.02	0.149	0.378
373	16	0.25	Methylformiat	0.40	H-BEA 38	0.02	0.018	0.171
373	16	0.25	Methylformiat	0.40	H-Y30	0.02	0.107	0.404
353	16	0.22	Propylacetat	0.65	H-BEA 25	0.03	1.397	0.212
373	16	0.22	Propylacetat	0.65	H-BEA 25	0.03	1.343	0.234
363	16	0.22	Propylacetat	0.65	H-BEA 25	0.03	1.641	0.331
363	16	0.22	Butylacetat	0.65	H-BEA 25	0.03	3.680	0.487
373	16	0.22	Butylacetat	0.65	H-BEA 25	0.03	1.571	0.396
353	16	0.22	Butylacetat	0.65	H-BEA 25	0.03	10.287	0.313
363	16	0.22	Butylacetat	0.65	H-BEA 25	0.03	2.912	0.397
363	16	0.22	Diethylether	0.65	H-BEA 25	0.02	0.954	0.227
373	16	0.22	Diethylether	0.65	H-BEA 25	0.02	2.475	0.342
353	16	0.22	Diethylether	0.65	H-BEA 25	0.03	4.571	0.357
363	16	0.22	Diethylether	0.65	H-BEA 25	0.06	1.639	0.523
363	16	0.22	Diethylether	0.65	H-BEA 25	0.03	5.511	0.270

Tabelle 44: Parameter der satzweisen Versuche zur Synthese von OME aus DME und TRI, nach Kapitel 3.5; Versuchstemperatur T , Versuchszeit t , Molares Verhältnis von TRI zu DME $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}}$, ausgewähltes Lösungsmittel (LM) und Katalysator (Kat) und deren Gewichtsanteile ω_{LM} bzw. ω_{Kat} ; Deskriptoren DE_{TRI} und DE_{OME} .

T (K)	t (h)	$n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}}$	Lösungsmittel	ω_{LM}	Katalysator	ω_{Kat}	DE_{TRI}	DE_{OME}
363	16	0.22	Dimethylcarbonat	0.65	H-BEA 25	0.03	5.516	0.345
353	16	0.22	Dimethylcarbonat	0.65	H-BEA 25	0.03	24.206	0.302
373	16	0.22	Dimethylcarbonat	0.65	H-BEA 25	0.03	4.571	0.357
363	16	0.22	Dimethylcarbonat	0.65	H-BEA 25	0.03	3.197	0.098
363	16	0.22	Dimethylcarbonat	0.65	H-BEA 25	0.03	20.784	0.468
363	16	0.22	Dimethylcarbonat	0.65	H-BEA 25	0.03	4.172	0.709
363	16	0.22	Dimethylcarbonat	0.65	H-MFI 27	0.03	28.538	0.595
363	16	0.22	Dimethylcarbonat	0.65	H-BEA 25	0.03	3.610	0.227
353	16	0.22	Dimethylcarbonat	0.65	H-BEA 25	0.03	4.189	0.459
363	16	0.22	Dodecan	0.56	H-BEA 25	0.03	0.036	0.202
353	16	0.22	Dodecan	0.56	H-BEA 25	0.03	0.056	0.249
373	16	0.22	Dodecan	0.56	H-BEA 25	0.03	0.000	0.104

Die nachfolgende Abbildung zeigt eine graphische Darstellung des gesamten Wertebereichs für DE_{TRI} und DE_{OME} . Im Vergleich zu Abbildung 43 ($0 \leq DE_{\text{TRI}} \leq 0.6$ und $0 \leq DE_{\text{OME}} \leq 0.6$) ist ersichtlich, dass der Wertebereich der Deskriptoren eine weite Streuung aufweist. Diese Beobachtung kann mit dem Ablaufen von Nebenreaktionen begründet werden. Zusätzlich erscheint ein Einfluss des Lösungsmittels auf die Aktivität der Katalysatoren vorzuliegen.

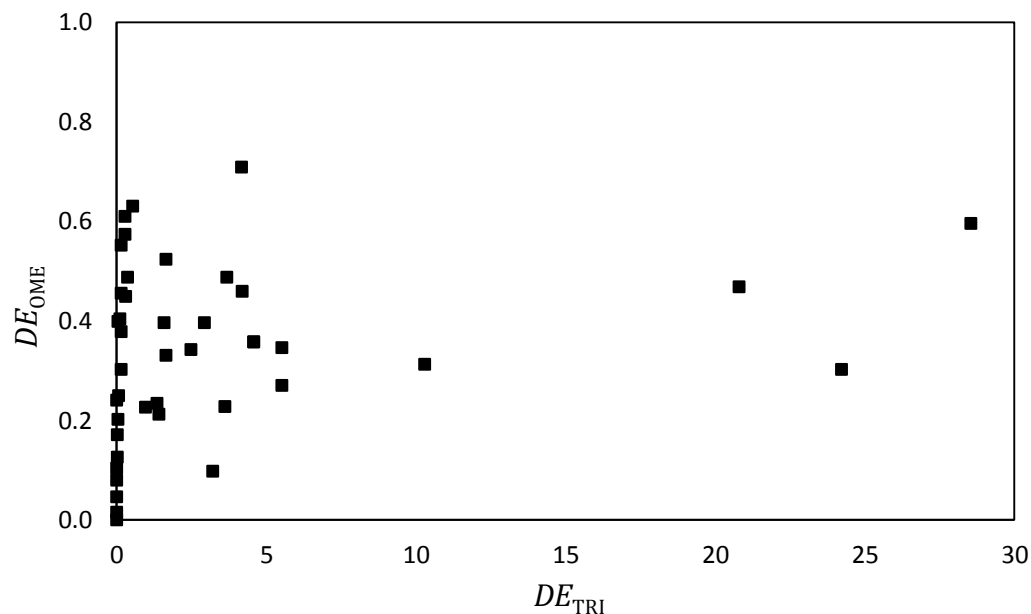


Abbildung 74: Daten der satzweisen Syntheseversuche zur Synthese von OME aus DME und TRI als Deskriptorwerte DE_{OME} und DE_{TRI} .

10.5. Daten zur kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI

10.5.1. Versuchsdaten

Tabelle 45: Versuchsdaten zu kontinuierlichen Synthese (K-01 bis K-04) aus DME und TRI, Angabe der Zapfenstelle, mittlere Versuchstemperatur T_m , Massenstrom \dot{m} , Weight Hourly Space Velocity (WHSV), Einwaagen von Octan (m_{Oct}), Toluol (m_{Tol}) und Diethoxymethan (m_{DEM}).

	Zapfenstelle	T_m (K)	\dot{m} (g/min)	WHSV	m_{Oct} (g)	m_{Tol} (g)	m_{DEM} (g)
K-01-01	R06	386	6	4.2	0.57	0.61	0.0
K-01-02	R05	386	6	5.0	0.46	0.49	0.0
K-01-03	R04	386	6	6.2	0.42	0.45	0.0
K-01-04	R03	386	6	8.3	0.44	0.47	0.0
K-01-05	R02	386	6	12.3	0.41	0.43	0.0
K-01-06	R01	386	6	24.0	0.40	0.42	0.0
K-01-07	Feed	386	6	-	0.43	0.45	0.0
K-02-01	R06	371	6	4.2	0.39	0.39	0.0
K-02-02	R05	371	6	5.0	0.46	0.46	0.0
K-02-03	R04	371	6	6.3	0.41	0.41	0.0
K-02-04	R03	371	6	8.3	0.39	0.39	0.0
K-02-05	R02	371	6	12.5	0.47	0.47	0.0
K-02-06	R01	371	6	25.4	0.46	0.46	0.0
K-02-07	R00	371	6	-	0.41	0.41	0.0
K-02-08	Feed	371	6	-	0.35	0.35	0.0
K-03-01	R06	361	6	4.2	0.39	0.40	0.0
K-03-02	R05	361	6	5.0	0.37	0.37	0.0
K-03-03	R04	361	6	6.2	0.40	0.40	0.0
K-03-04	R03	361	6	8.3	0.36	0.36	0.0
K-03-05	R02	361	6	12.5	0.38	0.38	0.0
K-03-06	R01	361	6	24.7	0.38	0.38	9.4
K-03-07	R00	361	6	-	0.39	0.39	8.4
K-03-08	Feed	361	6	-	0.39	0.39	0.0
K-04-01	R06	386	8	4.1	0.41	0.41	0.0
K-04-02	R05	386	8	4.9	0.40	0.40	0.0
K-04-03	R04	386	8	6.2	0.51	0.51	0.0
K-04-04	R03	386	8	8.2	0.47	0.47	0.0
K-04-05	R02	386	8	16.5	0.43	0.44	0.0
K-04-06	R01	386	8	32.9	0.42	0.43	9.0
K-04-07	R00	386	8	-	0.40	0.40	8.7
K-04-08	Feed	386	8	-	0.63	0.63	8.6

Tabelle 46: Versuchsdaten zu kontinuierlichen Synthese (K-05 bis K-06) aus DME und TRI, Angabe der Zapfenstelle, mittlere Versuchstemperatur T_m , Massenstrom \dot{m} , Weight Hourly Space Velocity (WHSV), Einwaagen von Octan (m_{Oct}), Toluol (m_{Tol}) und Diethoxymethan (m_{DEM}).

	Zapfenstelle	T_m (K)	\dot{m} (g/min)	WHSV	m_{Oct} (g)	m_{Tol} (g)	m_{DEM} (g)
K-05-01	R06	366	8	4.1	0.48	0.53	0.0
K-05-02	R05	366	8	4.9	0.42	0.46	0.0
K-05-03	R04	366	8	6.1	0.37	0.40	0.0
K-05-04	R03	366	8	8.1	0.44	0.49	0.0
K-05-05	R02	366	8	16.3	0.45	0.50	0.0
K-05-06	R01	366	8	32.2	0.47	0.51	7.7
K-05-07	R00	366	8	-	0.48	0.52	7.9
K-05-08	Feed	366	8	-	0.50	0.55	8.3
K-06-01	R06	391	8	4.0	0.48	0.48	0.0
K-06-02	R05	391	8	4.8	0.51	0.51	0.0
K-06-03	R04	391	8	6.0	0.44	0.44	0.0
K-06-04	R03	391	8	8.0	0.46	0.46	0.0
K-06-05	R02	391	8	16.2	0.45	0.45	0.0
K-06-06	R01	391	8	32.2	0.46	0.46	8.0
K-06-07	R00	391	8	-	0.51	0.51	8.1
K-06-08	Feed	391	8	-	0.44	0.44	8.2

Tabelle 47: Versuchsdaten zu kontinuierlichen Synthese (K-01 bis K-06), Konzentration C_i der Komponente i .

	C_{MeOH} (mol/L)	$C_{\text{OME 1}}$ (mol/L)	$C_{\text{OME 2}}$ (mol/L)	$C_{\text{OME 3}}$ (mol/L)	$C_{\text{OME 4}}$ (mol/L)	$C_{\text{OME 5}}$ (mol/L)	C_{DME} (mol/L)	C_{TRI} (mol/L)	C_{Mefo} (mol/L)
K-01-01	0.007	0.242	0.006	0.004	0.000	0.000	2.932	0.043	0.589
K-01-02	0.007	0.255	0.004	0.001	0.000	0.000	2.867	0.000	0.644
K-01-03	0.009	0.205	0.003	0.001	0.000	0.000	2.792	0.000	0.556
K-01-05	0.015	0.209	0.003	0.001	0.000	0.000	2.609	0.000	0.552
K-01-06	0.022	0.225	0.003	0.001	0.000	0.000	2.810	0.000	0.556
K-01-07	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.089	0.688	0.000
K-02-01	0.000	0.440	0.102	0.020	0.004	0.000	2.789	0.008	0.743
K-02-02	0.007	0.473	0.048	0.001	0.008	0.000	2.863	0.001	0.737
K-02-03	0.016	0.491	0.025	0.001	0.001	0.000	3.016	0.000	0.765
K-02-04	0.016	0.531	0.025	0.001	0.000	0.000	2.786	0.000	0.842
K-02-05	0.020	0.497	0.021	0.001	0.000	0.000	2.732	0.000	0.754
K-02-06	0.024	0.508	0.020	0.004	0.000	0.000	2.946	0.000	0.789
K-02-08	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.019	1.036	0.000
K-03-01	0.011	0.456	0.142	0.037	0.009	0.001	2.797	0.021	0.690
K-03-02	0.010	0.440	0.153	0.045	0.013	0.001	2.880	0.023	0.658
K-03-03	0.008	0.443	0.157	0.049	0.014	0.005	2.873	0.000	0.677
K-03-04	0.008	0.419	0.154	0.049	0.014	0.005	3.253	0.024	0.709
K-03-05	0.000	0.389	0.171	0.064	0.023	0.009	3.068	0.047	0.690
K-03-06	0.000	0.255	0.129	0.066	0.032	0.015	3.341	0.112	0.593
K-03-07	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	3.891	0.875	0.042
K-03-08	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.891	1.078	0.000
K-04-01	0.029	0.370	0.009	0.001	0.000	0.000	3.076	0.000	0.942
K-04-04	0.015	0.385	0.012	0.001	0.001	0.000	2.694	0.000	0.909
K-04-05	0.013	0.388	0.014	0.001	0.000	0.000	3.064	0.000	0.973
K-04-06	0.002	0.468	0.029	0.003	0.002	0.000	2.778	0.007	0.954
K-04-08	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.567	0.955	0.000
K-05-01	0.019	0.416	0.118	0.026	0.006	0.001	2.402	0.000	0.714
K-05-02	0.016	0.455	0.117	0.025	0.006	0.001	2.747	0.000	0.749
K-05-03	0.015	0.441	0.121	0.027	0.007	0.001	2.599	0.000	0.578
K-05-04	0.011	0.425	0.133	0.034	0.009	0.002	2.696	0.014	0.748
K-05-05	0.007	0.375	0.149	0.047	0.015	0.005	2.740	0.031	0.714
K-05-06	0.000	0.290	0.145	0.064	0.028	0.011	2.993	0.082	0.628
K-05-07	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.601	1.064	0.000
K-06-01	0.032	0.272	0.006	0.000	0.000	0.000	2.786	0.000	0.820
K-06-02	0.024	0.267	0.005	0.000	0.000	0.000	2.798	0.000	0.770
K-06-03	0.015	0.237	0.006	0.001	0.000	0.000	2.750	0.000	0.693
K-06-04	0.018	0.274	0.005	0.001	0.000	0.000	2.633	0.000	0.733
K-06-05	0.018	0.316	0.006	0.001	0.001	0.000	2.927	0.000	0.801
K-06-06	0.011	0.364	0.014	0.002	0.001	0.000	2.771	0.007	1.009
K-06-08	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.329	0.600	0.000

10.5.2. Verkokung von Katalysatoren

Im Rahmen der Demonstrationsversuche zur Synthese von OME aus DME und TRI wurde eine optische Veränderung der Katalysatoren bemerkt, siehe nachfolgende Abbildung. Gegenüber dem frischen Katalysator, zeigten die gebrauchten Katalysatoren eine deutliche Verfärbung auf. Dabei liegt ein Einfluss der Reaktorpositionen vor. Der Katalysator aus Reaktor R01 besitzt eine dunkle Verfärbung. Die restlichen Katalysatoren weisen lediglich eine leichte Farbänderung auf, welche von R02 bis R06 abnimmt. Für den anströmseitigen Bereich der Reaktorkaskade erscheint daher eine besondere Interaktion mit dem Reaktionssystem vorzuliegen.

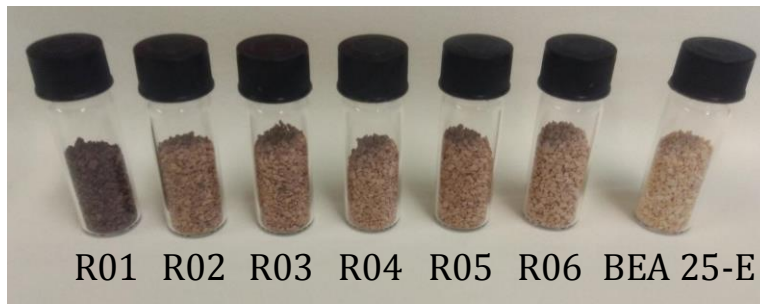


Abbildung 75: Gebrauchte Katalysatoren einer OME-Synthese aus DME und TRI aus verschiedenen Reaktoren der Reaktorkaskade und Vergleich mit frischem Katalysator, Reaktionsparameter: 391 K, 8 g/min, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0.18$, $\beta_{\text{Kat}} = 461.3 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{L}_R$, H-BEA 25-E.

Die gebrauchten Katalysatoren wurden durch die Anwendung einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) charakterisiert. Die Quantifizierung der Koksablagerung erfolgt durch den Koksanteile des gebrauchten Katalysators ω_{Koks} . Während einer TGA unter Luft erfolgte eine Oxidation dieser Komponenten zwischen 350 bis 700 °C. Die TGA-Ergebnisse werden durch ω_{Koks} in einer Heatmap über der angewandten Reaktionstemperatur und der *WHSV* dargestellt. Der Heatmap kann entnommen werden, dass Koksanteile von 0.4 wt% bis 3.4 wt% (R01, 386 K, 32.9 h⁻¹) für die betrachteten Katalysatoren vorliegen. Für einen frischen H-BEA 25-E wurde hierbei ein Offset-Wert von $\omega_{\text{Koks}} = 0.04 \text{ wt}\%$ ermittelt. Bezüglich der aufgetragenen Betriebsparameter können Trends für ω_{Koks} identifiziert werden. Für große *WHSV*-Werte und hohe Reaktionstemperaturen erscheinen daher hohe Koksbelastungen vorzuliegen. Dies stellt eine Übereinstimmung mit der optischen Betrachtung der Katalysatoren dar.

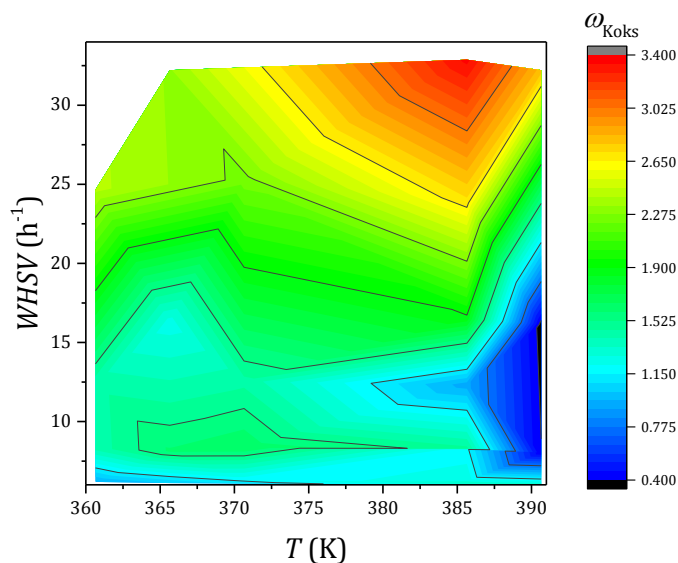


Abbildung 76: Heatmap der Koksablagung an Katalysatoren einer kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI; Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse als Koks-Massenanteil (ω_{Koks}).

10.6. Präparative Techniken und Analytik

10.6.1. Erstellen von Reaktandenmischungen der OME-Synthese

Eine technische Herausforderung zur Untersuchung von kontinuierlichen Reaktionsführungen besteht in der definierten Dosierung von Reaktionsmischungen in Reaktoren. Dies trifft im Speziellen zu, wenn die eingesetzten Reaktanden unter Standardbedingungen in verschiedenen Aggregatzuständen vorliegen. Eine technische Lösung dieser Herausforderung besteht in der Anfertigung definierter homogener Reaktandenmischungen. Diese können dann mittels einfacher Förder- und Dosierkonzepte zugeführt werden. Die Formulierung der Reaktandemischung für die OME-Synthese aus DME und TRI wird in einem druckfesten Mischbehälter realisiert. Dieser wird durch B01 in der nachfolgenden Darstellung gezeigt. B01 kann auf der Magnetrührplatte A01 (Heidolph, MR Hei-Standard) gelagert werden. Der Behälter wird durch den Autoklavendeckel A02 verschlossen. Die Abdichtung von A02 und B01 erfolgt durch den O-Ring F01 aus PTFE. Der Autoklavendeckel verfügt über die Ventile V01, V02 und V03. V01 ist ein Überdruckventil und begrenzt den maximalen Druck innerhalb des Behälters auf 20 bar. V02 und V03 sind einfache Kugelhähne und werden für die Überführung von Reaktanden in B01 und der Reaktionsmischung aus B01 heraus verwendet. Das Ventil V03 ist mit einem Steigrohr in den Behälter B01 verbunden. Bei einer Präparation werden TRI und zusätzliche Lösungsmittel durch einfache Einwaagen (Mettler, PM 34-K Delta Range) in B01 vorgelegt. Zur Vermischung wird ein Magnetrührer beigefügt und der Behälter verschlossen. Anschließend kann flüssiges DME durch V03 und das Steigrohr zugegeben werden. Die hergestellte Mischung wird anschließend für 2 h gerührt und danach mit einem konstanten He-Druck von 12 bar beaufschlagt. Hierdurch kann die Mischung durch das Steigrohr in die Reaktandenvorlage des Versuchsapparates überführt werden.

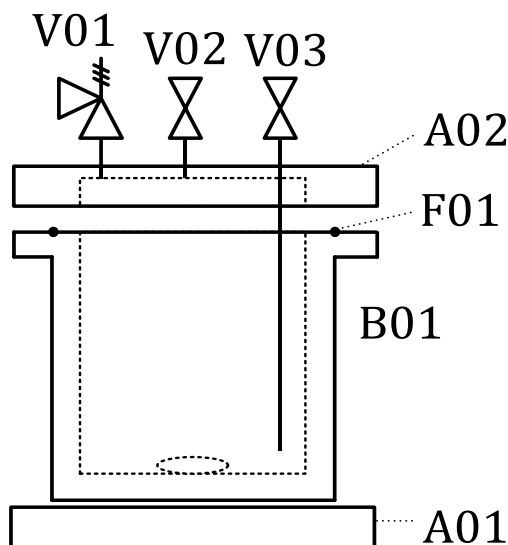


Abbildung 77: Schematische Darstellung des Mischbehälters zur Erstellung von DME-haltigen Reaktionsmischungen.

10.6.2. Hochdruckvolumetrie

Die Hochdruckvolumetrie (HDV) ermöglichte es, das Volumen einer Probe innerhalb der verwendeten Probenahmebehälter zu ermitteln. Dafür wurden die Proben auf Raumtemperatur (298 K) abgekühlt und gewogen (Sartorius, 1403 – 6100 g). Anschließend erfolgte die HDV, welche in einer nachfolgenden Abbildung gezeigt wird. Der gefüllte Probenahmebehälter B01 wurde an das T-Stück B02 angeschlossen. Oberhalb der flüssigen Probe befindet sich dabei gasförmiges He aus dem Druckhaltesystem des Versuchsapparats. Wird das obere Verschlussventil von B01 geöffnet, kann der in anliegende He-Druck durch den Drucksensor PI bestimmt werden. Bei Öffnung von V01 wird das Gasvolumen durch das Rohr B03 vergrößert. Diese Expansion wird als Druckabnahme von PI erfasst. Durch den Verschluss von V01 und die Entlüftung von B03 durch V02, kann der Entspannungsversuch wiederholt werden. Nach einer dreifachen Durchführung der Entspannung, wird der Behälterdruck von B01 durch schrittweises Entlüften auf 5 bar abgesenkt.

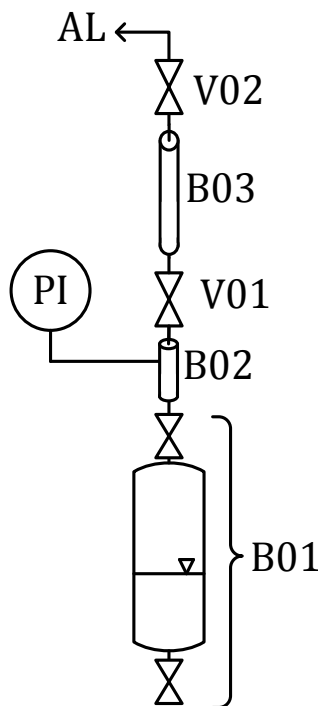


Abbildung 78: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Hochdruckvolumetrie.

Da das Leervolumen (V_{B01}) von B01 bekannt ist und keine signifikante Gaslöslichkeit von He in den Proben vorliegt, ist die Ermittlung des Probenvolumens V_{Probe} möglich. Hierzu wird Gleichung (85) verwendet. Die Volumina der Teilstücke B02 (V_{B02}) und B03 (V_{B03}) betragen 0,53 und 3,83 mL. Die Bestimmung des Probenvolumens erfolgt durch die Drücke vor (p_1) und nach (p_2) der Gasentspannung. Es erfolgen Korrekturen durch den Umgebungsdruck p_0 , das DEM-Volumen und das Volumen des Standards. Die Volumenkorrekturen ergeben sich aus den jeweiligen Einwaagen und Dichten (m_{DEM} , ρ_{DEM} , m_{St} und ρ_{St}).

$$V_{\text{Probe}} = \frac{(p_1 - p_2) \cdot (V_{B01} + V_{B03}) - p_2 \cdot V_{B02} + p_0 \cdot V_{B02}}{p_1 - p_2} - \frac{m_{\text{DEM}}}{\rho_{\text{DEM}}} - \frac{m_{\text{St}}}{\rho_{\text{St}}} \quad (85)$$

10.6.3. Probenpräparation für die NMR-Spektroskopie

Die Druckreduktion am Ende der HDV ermöglicht eine Überführung der Probe in druckfeste NMR-Messrohre, siehe nachfolgende Darstellung. Hierbei wird der Probenahmebehälter B01 mit seinem bodenseitigen Ventil an das Ventil V01 angeschlossen. Dieses verfügt über einen Anschluss an eine 1/16"-Stahlkapillare, an deren Gegenseite das PEEK-Fitting A01 angebracht ist. An A01 kann der Ventilsitz A02 des druckfesten NMR-Messrohrs B02 (Wilmad 524-QPV-7) angeschraubt werden. Die Abdichtung zwischen A02 und dem Glasrohr B02 erfolgt durch die Schraubkappe A03. Diese übt durch eine Verschraubung mit B02 einen Kraftschluss auf die Dichtungen F01 und F02 aus. Während der Überführung wird B02 innerhalb der durchsichtigen Schutzeinhausung A04 positioniert. A02 verfügt über eine Bohrung, welche einen Flussweg durch den Ventilsitz darstellt. Wird das Bodenventil von B01 und V01 geöffnet, kann die flüssige Phase aus B01 in das Messrohr B02 überführt werden. Wird A03 anschließend weiter gegen B02 verschraubt, erfolgt eine Abdichtung durch das konische Ende von A02 gegen die Verjüngung von B02. Die Ventile können dann geschlossen und die Schraubverbindung von A01 gelöst werden. Die Überführung erfolgt ausschließlich aufgrund des in B01 vorliegenden Drucks. Im Rahmen der durchgeführten Präparationen wurde vor der Probenüberführung deuteriertes Toluol (Toluol-D8) in B02 vorgelegt. Dieses Lösungsmittel wird als Bezugssubstanz für die nachfolgenden NMR-Untersuchungen verwendet.

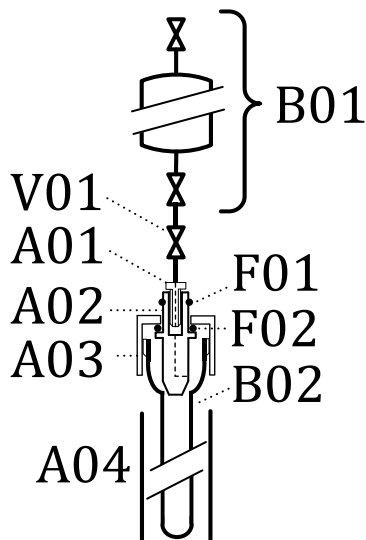


Abbildung 79: Schematischer Aufbau zur Überführung von Reaktionsmischungen in druckfeste NMR-Probenrohre.

10.6.4. Entspannung von Probenahmebehältern

Nach der Überführung einer Probe in ein druckfestes NMR-Messrohr wird das restliche Probenmaterial zur weiteren Analyse vorbereitet. Hierbei sollen die flüssigen OME-Oligomere durch GC-Analytik erfasst werden. Der Dampfdruck von DME erweist sich für diese Präparationen jedoch als ungünstig. Es erfolgt daher eine gezielte Entfernung von DME durch eine Entspannungsverdampfung. Hierfür wird der nachfolgend gezeigte Versuchsaufbau verwendet. Der gefüllte Probenahmebehälter B01 wird durch sein oberes Ventil mit der 1/16"-Stahlkapillare A01 verbunden. Bei geöffnetem Ventil können gasförmige Komponenten aus B01 durch A01 in den Entspannungsteil B02 entweichen. Hierbei handelt es sich um ein 1/2"-Rohr mit einem T-Stück. Am oberen Ende von B02 wird ein Silikonschlauch angeschlossen, welcher das austretende Gas durch den Blasenzähler B03 in das Abluftsystem (AL) des Labors transferiert. Durch die Blasenbildung in B03 kann nachvollzogen werden, ob ein Gasfluss vorliegt.

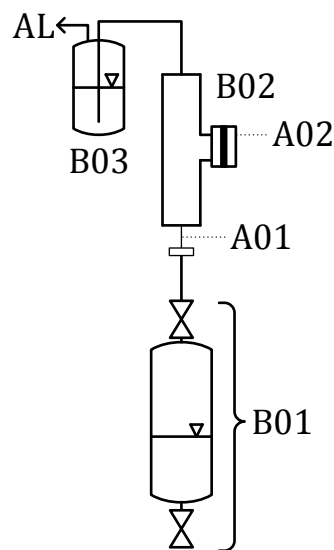


Abbildung 80: Schematischer Versuchsaufbau zur Entspannung der Reaktionsmischung und Entnahme von Proben aus dem entweichenden Abgas.

Am T-Stück von B02 befindet sich der Anschluss A02 mit Septum A02. Entsprechend des Dampfdrucks der vorliegenden Komponenten wird DME als dominierende Spezies bei der Entspannung angesehen. Um den Austritt weiterer Komponenten abzuschätzen, erfolgt die Untersuchung des Entspannungsgases innerhalb von B02. Hierfür wird durch das Septum von A02 mit einer gasdichten Spritze (Hamilton, TLLCH 2.5 ml SYR) eine Gasprobe entnommen. Diese Probe wird direkt in einen Gaschromatographen injiziert, welcher sich in unmittelbarer Nähe zum Versuchsapparat befindet.

10.6.5. Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten

Die HDV bestimmt Probenvolumina bei Raumtemperatur (298 K). Da die Syntheseveruche jedoch nicht bei dieser Temperatur erfolgten, müssen die ermittelten Konzentrationen durch eine Dichtekorrektur angepasst werden. Hierfür wird die thermische Dichteänderung untersucht. Diese Betrachtungen erfolgen in einem druckfesten NMR-Probenrohr, welches nachfolgend dargestellt ist.

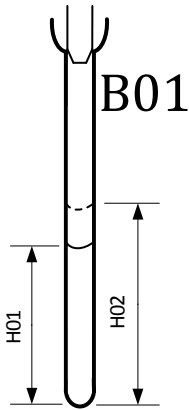


Abbildung 81: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten γ .

Zunächst wird eine Markierung des Flüssigkeitsmeniskus (H01) an der Außenwand des verschlossenen Probenrohrs B01 vorgenommen. Danach kann das verschlossene Messrohr senkrecht in einem Trockenschrank positioniert werden. Im Trockenschrank wird eine stufenweise Temperaturerhöhung durchgeführt. Erreicht der Trockenschrank die jeweilige Solltemperatur, erfolgt ein Isothermer Betrieb für 1 h. Anschließend wird der Trockenschrank geöffnet und auf Höhe des eingestellten Flüssigkeitsmeniskus eine Markierung (H02) angebracht. Die Höhendifferenz der angebrachten Markierungen kann anschließend zur Bestimmung eines linearen Ausdehnungskoeffizienten herangezogen werden.

10.6.6. Betriebsdaten der Gaschromatographen

Tabelle 48: Betriebsparameter der verwendeten Gaschromatographen zur Charakterisierung der Transacetalisierung von DBM und DPM und der OME-Synthese aus DME und TRI.

Parameter (Einheit)	Betriebsparameter der eingesetzten Gaschromatographen				
	Agilent 7820A	Agilent 6890N (MS)	Agilent 6890N	Agilent 6890N	Agilent 6890N
Trägergas	He	He	He	N ₂	He
Injektion	Flüssig (AS)	Flüssig (MI)	Flüssig (AS)	Gasförmig (MI)	Flüssig (AS)
Injektionsvolumen (µl)	1	0.1 - 1	1	1000	2
Injektor – Temperatur (°C)	280	305	290	200	290
Injektor – Gasfluss (ml/min)	104.6	59	189	135	189
Injektor – Split-Verhältnis	100:1	60	100:1	50:1	100:1
Trennsäule – Länge (m)	30	30	30	30	30
Trennsäule – Durchmesser (µm)	250	250	250	320	250
Trennsäule – Filmdicke (µm)	0.25	0.25	0.25	5	0.25
Trennsäule – Trägergas (ml/min)	1	0.9	1.9	2.6	1.9
Detektor	FID	MS	FID	WLD	FID
Detektor – Temperatur (°C)	300		315	100	315
Detektor – H ₂ -Fluss (ml/min)	35		35		35
Detektor – Luft-Fluss (ml/min)	350		400		400
Detektor – N ₂ -Make-Up (ml/min)	41.95		15	10 (Referenz)	15
Detektor – Abtastrate (Hz)	20		20		20
Analytische Fragestellung	Transacetalisierung DBM und DPM	OME-Synthese (Strukturaufklärung)	OME-Synthese (Satzweise)	OME-Synthese (DME-Entspannung)	OME-Synthese (Kontinuierlich)
Injektion: (AS)...Autosampler (MI)...Manuelle Injektion		Detektor: FID...Flammenionisationsdetektor WLD...Wärmeleitfähigkeitsdetektor		MS...Massenspektrometrie	

10.6.7. Betriebsdaten der NMR-Analytik

In der nachfolgenden Tabelle werden die Betriebsparameter der verwendeten NMR-Experimente aufgeführt. Die Messungen erfolgten an einem Bruker Avance 250 MHz Spektrometer mit einem 5 mm Probenkopf (5 mm TXI 13C Z-grad Z5757/ 0001). Als Lock-Standard wurde Toluol-D8 verwendet. Zur Prozessierung der Spektren erfolgte eine manuelle Phasenkorrektur und Basislinienkorrektur durch den Whittaker-Smoother (full auto mode). Zur Apodisierung wurde eine Exponentialfunktion mit einem *line broadening factor* von 0.1 Hz verwendet.

Tabelle 49: Betriebsdaten des verwendeten NMR-Spektrometers für die verwendeten Anregungsexperimente.

Parameter (Einheit)	Anregungsexperiment			
	¹ H	135-DEPT	HH-COSY	HSQC
Anzahl der Scans (-)	128	1024	16	32
Verstärkungsverhältnis (-)	14	16384	45	4096
Relaxationszeit (s)	1.0	2.0	0.4	1.43
Pulslänge (µs)	7.4	17.5	7.4	7.4
Spektrometer Frequenz (MHz)	250.03	62.88	(250.03, 250.03)	(250.03, 62.87)
Spektralband (Hz)	3491	12562.8	(2003.2, 2000.2)	(1893.9, 10414.5)
Datenpunkte Akquisition (-)	32768	16384	(512, 128)	(512, 128)
Datenpunkte Spektrum (-)	32768	32768	(512, 1024)	(1024, 1024)

10.6.8. Signalaufklärung der NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektroskopie wird im Rahmen dieser Arbeit zur Quantifizierung von DME und TRI für Versuche zur kontinuierlichen OME-Synthese eingesetzt. Da eine quantitative NMR-Analytik anfällig für das Vorliegen systematischer Fehler durch Signalüberlagerungen ist, erfolgte eine Untersuchung zur eindeutigen Signalaufklärung. Dies wird nachfolgend für die Probe einer OME-Synthese aus DME und TRI gezeigt. Die signifikanten Signale für DME (3.06 ppm), OME 1 (4.35 ppm) und MeFo (7.75 ppm) wurden dabei gekennzeichnet. Das Spektrum zeigt kein TRI-Signal bei 4.75 ppm, welches auf einen vollständigen Umsatz dieses Edukts hinweist. Die Signale von OME 1 und MeFo können einschränkungsfrei integriert und somit analytisch erfasst werden. Für DME liegt eine leichte Überschneidung mit einem Signal bei 3.12 ppm vor. Diese Beobachtung wird den Methyl-Protonen von OME 1 zugeordnet und soll durch eine Korrektur des OME 1 Signals (■) berücksichtigt.

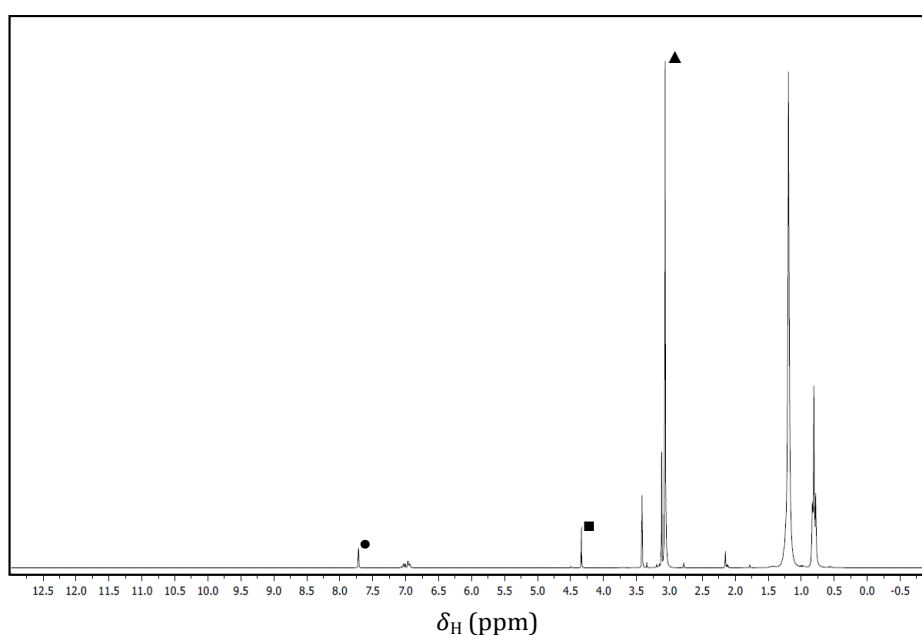


Abbildung 82: ^1H -NMR-Spektrum einer Synthesemischung der OME-Synthese aus DME und TRI, Kennzeichnung der charakteristischen Signale für DME (▲), OME 1 (■) und MeFo (●), Reaktionsparameter: 391 K, 8 h $^{-1}$, 8 g/min, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0.27$.

Das vorgefundene ^1H -Spektrum enthält die erwarteten NMR-Signale der Edukte und Produkte. Die Eindeutigkeit der Analytensignale wird durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie untersucht. Ein entsprechendes HH-COSY-Spektrum ist nachfolgend dargestellt. Die vorliegenden Signale indizieren das Vorliegen geminaler oder vicinaler Protonenkopplungen. Die geminalen Kopplungen werden durch eine diagonale Linie gekennzeichnet und nicht weiter betrachtet. Ein vicinales Kopplungssignal liegt bei S01 (1.19 ppm, 0.82 ppm) mit dem Gegensignal S01* (0.77 ppm, 1.19 ppm) vor. Das Signal kann durch eine Kopplung von Methyl- und Methylengruppen in DD erklärt werden. Da keine weiteren Signale vorliegen, kann eine Präsenz von Komponenten mit vicinalen Protonenkopplungen ausgeschlossen werden. Es befinden sich daher keine Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit $\text{CH}_a\text{-CH}_b$ -Gruppen, mit $a > 0$ und $b > 0$, in Reaktionsmischung. Eine Beeinflussung der quantitativen ^1H -Analytik durch diese Komponenten kann damit ausgeschlossen werden.

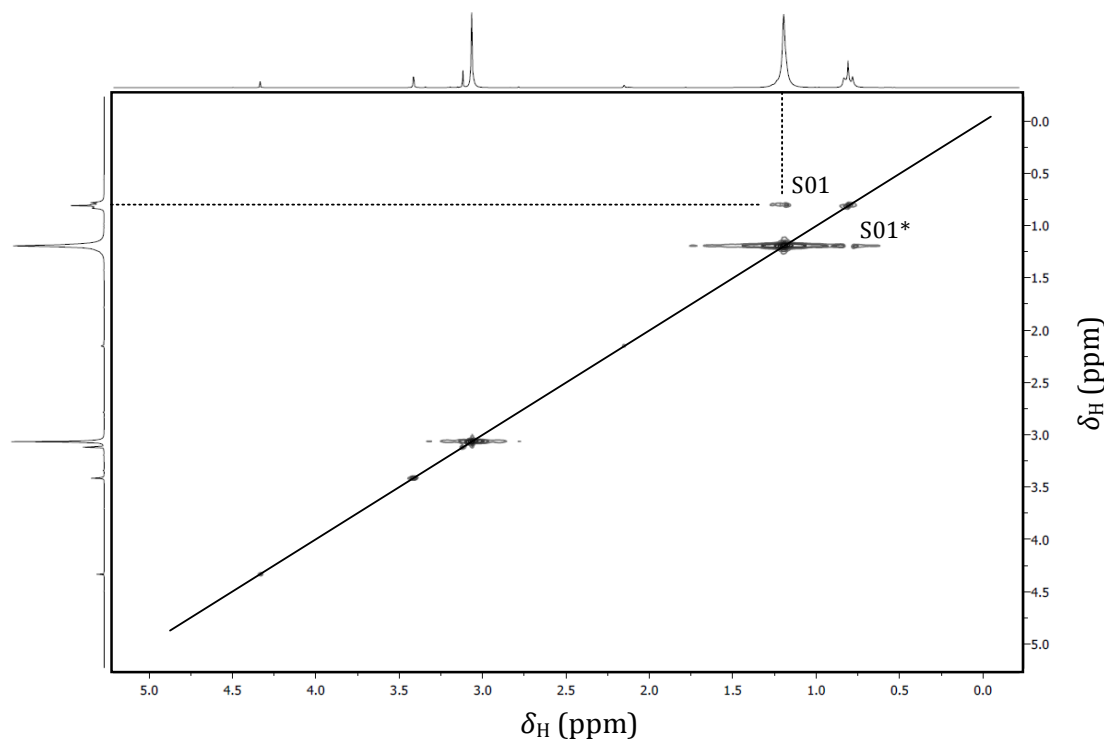


Abbildung 83: HH-COSY-Spektrum einer Synthesemischung der OME-Synthese aus DME und TRI, Kennzeichnung der geminalen Kopplungssignale (Linie), Markierung der vicinalen Kopplung S01 und des Gegensignals S01*, Reaktionsparameter: 391 K, 8 h⁻¹, 8 g/min, n_{TRI}/n_{DME} = 0.27.

In einer anschließenden Betrachtung erfolgt die Analyse eines HMQC-Korrelationsspektrums. Dieses wird nachfolgend dargestellt. Hierbei ist auf der ¹³C-Achse ein 135-DEPT-Spektrum aufgetragen. Eine Peakausrichtung nach links indiziert hierbei X = 1 oder X = 3 für signalgebende CH_X-Gruppen. Durch S01 (0.80 ppm, 13.67 ppm) wird ein Kopplungssignal für X = 1 oder X = 3 identifiziert. Anhand der Position und der DEPT-Auslenkung kann dieses Signal den Methylgruppen von DD zugeordnet werden. Die Signale S02 (1.19 ppm, 22.13 ppm), S03 (1.19 ppm, 29.44 ppm) und S04 (1.19 ppm, 32.02 ppm) werden Methylengruppen zugeordnet. Da sie sich im Bereich der chemischen Verschiebung von DD befinden, können diese Kopplungssignale Methylene-Gruppen mit unterschiedlicher Position in der Kettenstruktur von DD zugeordnet werden. Der GC-Standard Oktan und das Lösungsmittel DD verfügen über identische Molekülgruppen. Es ist daher anzunehmen, dass die Signale der beiden Spezies Überlagerungen aufzeigen. Auf die NMR-Analytik hat dies jedoch keinen Einfluss. Die Kopplung S05 (2.15 ppm, 20.63 ppm) indiziert eine schwache Kopplung eines Signals mit X = 1 oder X = 3. Dieses Signal wird nicht-deuterierten Methylprotonen des NMR-Lösungsmittels Toluol-D₈ zugeordnet. Die Kopplung S06 (3.42 ppm, 49.17 ppm) zeigt die chemische Verschiebung der Methylgruppe von MeFo auf und wird durch die Orientierung des DEPT-Signals bestätigt. Das Signal S07 (3.11 ppm, 53.79 ppm) kann entsprechend der Signalposition und DEPT-Ausrichtung als Methylgruppen-Signal von OME 1-Signal identifiziert werden. Das Signal S08 (3.06 ppm, 59.24 ppm) wird den DME-Methylgruppen zugerechnet. Bei S09 (4.33 ppm, 96.96 ppm) handelt es sich um eine Methylengruppe. Das Signal kann daher als OMe-Gruppe von OME 1 identifiziert werden. Die HMQC-Untersuchung kann alle vorhandenen C-H-Kopplung zuordnen. Demnach liegen keine unbekanntes Analyten in den Produktmischungen vor. Mit Ausnahme der Alkan-Signale S02, S03 und S04 wurden keine Signalüberlagerungen der ¹H-Spektroskopie durch die HMQC-Untersuchung identifiziert. Es bestehen daher keine systematischen Fehler der quantitativen ¹H-NMR-Spektroskopie durch Überlagerungen.

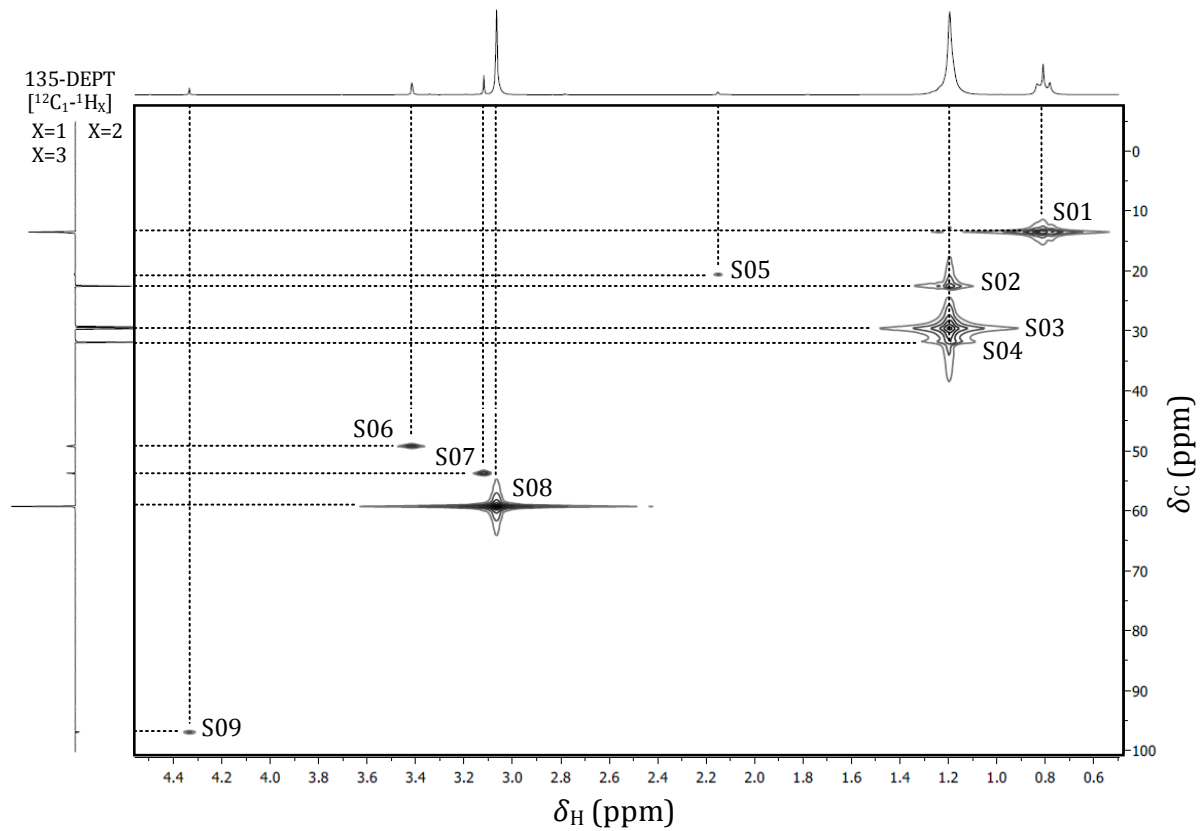


Abbildung 84: HMQC-Spektrum einer Synthesemischung der OME-Synthese aus DME und TRI, Kennzeichnung der Signale von [^{13}C - ^1H]-Kopplungen, Darstellung eines 135 DEPT-Spektrums gegenüber der ^{13}C -Achse, Reaktionsparameter: 391 K, 8 h $^{-1}$, 8 g/min, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0.27$.

10.6.9. Parameter zur Fehlerabschätzung

Tabelle 50: Parameter $a_{E,y}$, $b_{E,y}$, $c_{E,y}$ und $d_{E,y}$ zur Abschätzung von relativen Fehlern nach Gleichung (42).

Größe	$a_{E,y}$	$b_{E,y}$	$c_{E,y}$	$d_{E,y}$
C_{DBM}	0.0378	-0.0118	0	0
C_{DPM}	0.0378	-0.0118	0	0
C_{BPM}	0.0418	-0.0073	0	0
U_{DBM}	0.0413	-0.0420	0	0
D_{TRI}	0.1210	-0.0007	0	0
D_{OME}	0.1422	-0.1688	0	0
C_{DME}	0	0	0.1592	-0.0748
C_{TRI}	0	0	0.1592	-0.0748
C_{OME1}	0	0	0.1592	-0.0748
C_{OME2}	0	0	0.1592	-0.0748
C_{OME3}	0	0	0.1592	-0.0748
C_{OME4}	0	0	0.1592	-0.0748
C_{OME5}	0	0	0.1592	-0.0748
C_{MeOH}	0	0	0.1592	-0.0748
U_{DME}	1.9869	-5.1743	0	0
U_{TRI}	0.2397	-0.2400	0	0

10.7. Daten der ökonomischen Potenzialanalyse

10.7.1. Parameter der ökonomischen Potenzialanalyse

In den nachfolgenden Tabellen werden die verwendeten Standardwerte der Parameter der ökonomischen Potenzialanalyse aufgeführt. Darüber hinaus werden die Eingruppierungen des Anlagenpersonals, die weltweiten Produktionskapazitäten und die ermittelten Referenzpreise vorgestellt.

Tabelle 51: Parameter der ökonomischen Potenzialanalyse, für die Schätzung von Investitionsausgaben: Währungsfaktor f_{Curr} , Faktor zur Berücksichtigung des ENR-Index f_{ENR} , Faktor des CEPCI-Index f_{CEPCI} , Materialfaktor f_{M} und Standortfaktor f_{Loc} ; Größen zur Charakterisierung der Kapitalkosten: jährlicher Zinssatz z und die Anzahl der Rückzahlungsperioden N_{Per} (Jahre).

Parameter	Wert
f_{Curr}	2.2
f_{ENR}	1.7
f_{CEPCI}	3.1
f_{M}	0.9
f_{Loc}	1.09
z	15 %
N_{Per}	20

Tabelle 52: Einordnung der Betriebspersonals in die Entgeltgruppen (Standort: Baden-Württemberg) nach Vergütungstabellen der chemischen Industrie [217].

Personalgruppe	Einordnung
Betriebsleiter	120000 €/a
Ingenieur	EG11 (>6 Jahre)
Techniker	EG10 (>6 Jahre)
Laborant	EG7 (>6 Jahre)
Schichtleiter	EG8 (>6 Jahre)
Betriebsmannschaft	EG6 (>6 Jahre)

Tabelle 53: Jährliche weltweite Produktionskapazität $\dot{m}_{i,\text{Ref}}$ der betrachteten Reaktanden mit Angabe des Basisjahrs der Erhebung.

Edukt	$\dot{m}_{i,\text{Ref}}$ (t/a)	Basisjahr*	Referenz
Methanol	85500000	2015	[233]
Dimethylether	7000000	2015	[234]
Dimethoxymethan	481696	2019	[235]
Formaldehyd	18000000	2011	[32]
Paraformaldehyd	1080000	2011	[32]
Trioxan	1400000	2011	[32]

*...Für die Abschätzung der weltweiten Produktionskapazität für das verwendete Basisjahr 2017 wird eine jährliche Steigerung von 2 % angesetzt.

Tabelle 54: Ermittelter Referenzpreis $P_{i,\text{Ref}}$ der betrachteten Reaktanden.

Edukt	$P_{i,\text{Ref}}$ (\$/t)	Referenz
Methanol	300	[236]
Dimethylether	495	[237]
Dimethoxymethan	1038	[235]
Formaldehyd	380	[238]
Paraformaldehyd	700	[239]
Trioxan	1000	[240]

10.7.2. Scale-up-Betrachtung der ökonomischen Potenzialanalyse

Tabelle 55: Ergebnisse der Scale-up-Betrachtung für OME-Synthesen aus MeOH + *p*-FA, OME 1 + TRI, DME + TRI, DME + *p*-FA und das entwickelte Reaktorsystems dieser Arbeit (DME + TRI).

\dot{m}_Q	SEB (€/kg)				Entwickeltes Reaktorsystem (DME + TRI)
	MeOH + <i>p</i> -FA	OME 1 + TRI	DME + TRI	DME + <i>p</i> -FA	
10	0.031	-0.03	-0.090	-0.008	-2.578
50	0.484	0.412	0.362	0.450	-2.064
100	0.547	0.472	0.425	0.515	-1.978
500	0.610	0.528	0.487	0.582	-1.872
1000	0.623	0.538	0.499	0.596	-1.844
5000	0.642	0.552	0.517	0.617	-1.794

Tabelle 56: Ergebnisse der Optimierungsstudie als Scale-up-Betrachtung für das entwickelte Reaktorsystem (siehe Kapitel 5.3.5).

\dot{m}_Q	SEB (€/kg)			
	Up-Stream Optimierung	Down-Stream Optimierung	Katalysatoroptimierung Ausbeute	Katalysatoroptimierung Selektivität
10	-2.595	-0.386	-2.419	-1.445
50	-2.071	0.088	-1.911	-0.950
100	-1.981	0.159	-1.827	-0.871
500	-1.867	0.237	-1.725	-0.778
1000	-1.836	0.255	-1.698	-0.754
5000	-1.781	0.284	-1.651	-0.714

10.7.3. Sensitivitätsanalyse der ökonomischen Potenzialanalyse

Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse erfolgte eine Betrachtung der internen Prozessselektivität s , der Investitionsausgaben Inv , des Zinssatzes z , der Anzahl der Rückzahlungsperioden (Jahre) N_{Per} , den operativen Arbeitskosten S_{OpArb} , dem Blendanteil von OME im hergestellten Kraftstoff des Szenarios ω_{OME} , der ermittelte Referenzpreis der Endgruppenquelle $P_{EG,Ref}$ und der Referenzpreis der OME-Quelle $P_{OMe,Ref}$.

Tabelle 57: Ergebnisse der Sensitivitätsbetrachtung für die Herstellung von OME aus MeOH und *p*-FA.

Größe Sensitivitätsanalyse	SEB (€/kg)			
	-10 %	-50 %	+10 %	+50 %
s	-0.004	-0.028	0.004	0.011
Inv	0.010	0.038	-0.010	-0.038
z	0.006	0.023	-0.006	-0.027
N_{Per}	-0.002	-0.017	0.001	0.002
S_{OpArb}	0.005	0.021	-0.005	-0.021
ω_{OME}	-0.009	-0.052	0.008	0.025
$P_{EG,Ref}$	0.011	0.043	-0.011	-0.043
$P_{OMe,Ref}$	0.020	0.078	-0.020	-0.078

Tabelle 58: Ergebnisse der Sensitivitätsbetrachtung für die Herstellung von OME aus OME 1 und TRI.

Größe Sensitivitätsanalyse	SEB (€/kg)			
	-10 %	-50 %	+10 %	+50 %
<i>s</i>	-0.003	-0.019	0.003	0.007
<i>Inv</i>	0.006	0.025	-0.006	-0.025
<i>z</i>	0.004	0.015	-0.004	-0.018
<i>N</i> _{Per}	-0.001	-0.011	0.001	0.002
<i>S</i> _{OpArb}	0.005	0.021	-0.005	-0.021
ω_{OME}	-0.017	-0.100	0.016	0.049
<i>P</i> _{EG,Ref}	0.015	0.061	-0.015	-0.061
<i>P</i> _{OMe,Ref}	0.026	0.104	-0.026	-0.104

Tabelle 59: Ergebnisse der Sensitivitätsbetrachtung für die Herstellung von OME aus DME und TRI.

Größe Sensitivitätsanalyse	SEB (€/kg)			
	-10 %	-50 %	+10 %	+50 %
<i>s</i>	-0.004	-0.027	0.004	0.011
<i>Inv</i>	0.009	0.037	-0.009	-0.037
<i>z</i>	0.006	0.022	-0.006	-0.026
<i>N</i> _{Per}	-0.002	-0.016	0.001	0.002
<i>S</i> _{OpArb}	0.005	0.021	-0.005	-0.021
ω_{OME}	0.032	0.128	-0.032	-0.128
<i>P</i> _{EG,Ref}	0.011	0.044	-0.011	-0.044
<i>P</i> _{OMe,Ref}	-0.015	-0.079	0.013	0.042

Tabelle 60: Ergebnisse der Sensitivitätsbetrachtung für die Herstellung von OME aus DME und *p*-FA.

Größe Sensitivitätsanalyse	SEB (€/kg)			
	-10 %	-50 %	+10 %	+50 %
<i>s</i>	-0.005	-0.034	0.004	0.013
<i>Inv</i>	0.011	0.045	-0.011	-0.045
<i>z</i>	0.007	0.028	-0.008	-0.032
<i>N</i> _{Per}	-0.002	-0.020	0.001	0.003
<i>S</i> _{OpArb}	0.005	0.021	-0.005	-0.021
ω_{OME}	-0.010	-0.057	0.009	0.029
<i>P</i> _{EG,Ref}	0.012	0.049	-0.012	-0.049
<i>P</i> _{OMe,Ref}	0.020	0.079	-0.020	-0.079

Tabelle 61: Ergebnisse der Sensitivitätsbetrachtung für die Herstellung von OME aus DME und TRI durch das entwickelte Reaktorsystem.

Größe Sensitivitätsanalyse	SEB (€/kg)			
	-10 %	-50 %	+10 %	+50 %
<i>s</i>	-0.014	-0.088	0.012	0.035
<i>Inv</i>	0.030	0.119	-0.030	-0.119
<i>z</i>	0.020	0.072	-0.020	-0.083
<i>N</i> _{Per}	-0.005	-0.054	0.004	0.007
<i>S</i> _{OpArb}	0.005	0.021	-0.005	-0.021
ω_{OME}	-0.092	-0.506	0.083	0.264
<i>P</i> _{EG,Ref}	0.058	0.231	-0.058	-0.231
<i>P</i> _{OMe,Ref}	0.205	0.820	-0.205	-0.820

11. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbole I

Symbol	Beschreibung
A	Ausbeute, Integralfläche, Korrelationsparameter
B	Korrelationsparameter
C	Konzentration
CEPCI	<i>Chemical-engineering-plant-cost</i> -Index
E	Verweilzeitdichteverteilung
ENR	<i>Engineering-news-record</i> -Kostenindex
E_p	Elektrodenpotenzial
F	Verweilzeitverteilung, Faktor
GHSV	<i>Gas Hourly Space Velocity</i>
H	Enthalpie, Höhe einer Katalysatorschüttung
Inv	Investitionsausgaben
K	Gleichgewichtskonstante
\bar{K}	Konzentrationsmatrix
M	Molare Masse
N	Zählparameter
Ne	Newton-Zahl
P	Preis
\bar{P}	Produktmatrix
Q	Produktionskapazität in Langtonnen
R	Molekularverhältnis
\bar{R}	Reaktionsmatrix
Re	Reynolds-Zahl
RF	Kalibrierfaktor
S	Selektivität, Oberflächenbedeckung, Finanzmittelfluss
SEB	Spezifisches Energiebudget
T	Temperatur in der Kelvin-Skala
U	Umsatz
V	Volumen
WHSV	<i>Weight Hourly Space Velocity</i>
Y	Stoffmengenanteil einer Gasphase
Z	Unsicherheit, Optimierungsbeitrag der ökonomischen Potenzialanalyse
a	Korrelationsparameter, spezifische Oberfläche
b	Korrelationsparameter, Faktor des Signifikanzbereichs
d	Durchmesser
f	Faktor
j	Zählparameter
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Zählparameter, Koeffizient
m	Masse, Zählparameter
\dot{m}	Massenstrom
n	Stoffmenge, Zählparameter
\dot{n}	Stoffmengenstrom
p	Druck
q	Kettenlänge
r	Komponentenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion
s	Prozesselektivität
t	Reaktionszeit
u	Degressionsexponent
v	Volumenstrom
w	Verteilungsparameter von statistischen Verteilungen
x	Skalenparameter von statistischen Verteilungen, allgemeine Einflussgröße
y	Generische Größe
z	Relative Unsicherheit, Zinssatz

Griechische Symbole

Symbol	Beschreibung
ζ	Kostenanteil
ϕ	Thiele-Modul
β	Beladung
γ	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
δ	Chemische Verschiebung
η	Wirkungsgrad
ϑ	Temperatur in der Grad-Celsius-Skala
θ	Relative Verweilzeit, Beugungswinkel der Röntgendiffraktometrie
λ	Wellenlänge, Sauerstoffverhältnis
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung
τ	Hydrodynamische Verweilzeit
ν	Stöchiometrischer Faktor, dynamische Viskosität
ν	Kinematische Viskosität
ω	Massenanteil

Hochgestellte Indices

Symbol	Beschreibung
DEM	Größe basierend auf Diethoxymethan
Evap	Größe eines Verdampfungsvorgangs
GC	Größe basierend auf Gaschromatografie
H	Protonenspezifische Größe
NMR	Größe basierend auf NMR-Spektroskopie
OME 1	Größe basierend auf OME 1

Tiefgestellte Indices I

Symbol	Beschreibung
0	Indizierung von Dampfdrücken, initialen Reaktionszuständen oder der Totzeit
Ads	Adsorptionsgröße
Adm	Administrationsspezifische Größe
An	Anlagenspezifische Größe
Annu	Annuitätsspezifische Größe
AG	Arbeitgeberanteil
App	Apparate
Arb	Arbeitskosten
BG	Bruttogewinn
BET	Größe basierend auf einer BET-Messung
BW	Rückreaktion einer Gleichgewichtsreaktion
Br	Brönsted
CEPCI	Größe bezogen auf den <i>Chemical-engineering-plant-cost</i> -Index
Curr	Währungsbezogene Größe
DBM	Indizierung für DBM
DPM	Indizierung für DPM
DME	Indizierung für DME
EG	Endgruppe
En	Energiebezogene Größe
ENR	Größe bezogen auf den <i>Engineering-news-record</i> -Kostenindex
Exp	Abgeleitete Größe aus experimentellen Betrachtungen

Tiefgestellte Indices II

Symbol	Beschreibung
Feret	Indizierung eines Durchmessers nach Feret
FW	Hinreaktion einer Gleichgewichtsreaktion
G	Globaler Parameter
H	Wasserstoffkerne in der NMR-Spektroskopie
H ₂ O	Indizierung für Wasser
I	Inhibierung
In	Erlöseinnahmen
Ini	Initiale Größe ($t = 0$ s)
Int	Interne Limitierung
Ist	Instandhaltung
Kat	Katalysator
KCl	Indizierung für Kaliumchlorid
Loc	Standortbezogene Größe
M	Faktor für Konstruktionsmaterialien
Mat	Indizierung von Materialkosten
NB	Nebenprodukte
OK	Operative Betriebskosten
OME	Allgemeine Indizierung einer OME-bezogenen Größe
OME 1	Indizierung für OME 1
OME 2	Indizierung für OME 2
OME 3	Indizierung für OME 3
OME 4	Indizierung für OME 4
OME 5	Indizierung für OME 5
OME n	Indizierung einer unbestimmten OME-Komponente mit $n > 1$
OME-Blend	Indizierung eines OME-Blends
OpArb	Operative Arbeitskosten
P	Partikel
Per	Indizierung von Rückzahlungsintervallen
Pers	Personalbezogene Größe
Pot	Elektrisches Potenzial
Probe	Eigenschaft einer Probe unbekannter Zusammensetzung
R	Reaktionsgröße
REF	Abgeleitete Größe aus einem Referenzdatensatz
RPr	Indizierung Reaktorprodukt
RFd	Indizierung Reaktorfeed
SoArb	Sonstige Arbeitskosten
S	Sonstige Kosten
Szenario	Größe basierend auf der Szenariobetrachtung
T	Indizierung einer temperaturbezogenen Größe
TRI	Trioxan
Var	Indizierung einer Größe mit Parametervariation
VZ	Verweilzeitbezogene Größe
eff	Effektive gemessene Größe
eq	Gleichgewichtsgröße
h	Indizierung eines Produkts h
hyd	Hydratisierung
i	Innenabmessung
i	Zählindex, Indizierung einer Verbindung i
j	Indizierung der Reaktion j
nOpArb	Nichtoperative Arbeitskosten
m	Angabe einer mittlere Größe
max	Maximale Größe eines Parameters

Tiefgestellte Indices III

Symbol	Beschreibung
o	Außenabmessung
p	Indizierung einer druckbezogenen Größe
y	Eigenschaft einer generischen Größe y
θ	Größe basierend auf der normierten Verweilzeit
τ	Größe basierend auf der hydrodynamische Verweilzeit
ρ	Dichtebezogene Größe

Konstanten

Symbol	Beschreibung
R	Ideale Gaskonstante

Abkürzungen I

Abkürzung	Beschreibung
AACE	<i>Association for the Advancement of Cost Engineering</i>
AGR	Abgasrückführung
BET	N_2 -Physisorption nach Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Messung nach Barrett, Joyner und Halenda
BPM	Butoxy-Propoxy-Methan
CAS	<i>Chemical Abstract Service</i>
COD	<i>Catalytic-Olefins-to-Diesel</i>
CNT	<i>Carbon Nano Tubes</i>
DD	Dodekan
DBM	Dibutoxymethan
DME	Dimethylether
GC	Gaschromatografie
GUM	<i>Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement</i>
DPM	Dipropoxymethan
DTG	<i>DME to Gasoline</i>
DTO	<i>DME to Olefines</i>
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
FID	Flammenionisationsdetektor
Fo	Formaldehyd
FTP	<i>Federal Test Procedure</i>
HFRR	<i>High Frequency Reciprocating Rig</i>
MS	Massenspektrometrie
ICCT	<i>International Council on Clean Transportation</i>
IER	<i>Ion Exchange Resin</i>
ISBL	<i>Inside Battery Limits</i>

Abkürzungen II

Abkürzung	Beschreibung
NO _x	Stickoxide
NMR	Nuklearmagnetresonanz
MeFo	Methylformiat
MeOH	Methanol
MTBE	Methyl-tertiär-butylether
MTG	<i>Methanol to Gasoline</i>
MTO	<i>Methanol to Olefines</i>
OME	Oxymethylendimethylether
OMe	Oxymethylen
OMDAE	Oxymethylendialkylether
PDF	<i>Paraffinic Diesel Fuel</i>
PM	<i>Particulate Matter</i>
POM	Polyoxymethylenether
<i>p</i> -Fo	Paraformaldehyd
TEA	<i>Techno-Economic Assessment</i>
THC	<i>Total Hydro Carbons</i>
THG	Treibhausgas
THF	Tetrahydrofuran
TRI	Trioxan
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

12. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: THG-Emissionen der Sektoren Energiewirtschaft, Verkehr und Industrie von 1990 bis 2017 als CO₂-Äquivalent (Daten aus [3]). 1
- Abbildung 2: Maximale Emissionsgrenzwerte für PM und NO_x entsprechend den europäischen Abgasnormen Euro 3 bis Euro 6 [11] und dem amerikanischen Standard US-EPA Tier2-Bin5 (full useful life) [12]. 2
- Abbildung 3: Strukturformel von DME. 4
- Abbildung 4: Dampfdruck p_0 von DME in Abhängigkeit von der Temperatur ϑ [17]. 4
- Abbildung 5: Strukturformel von monomerem Formaldehyd (Fo). 5
- Abbildung 6: Allgemeine Strukturformel von OMDAE-Verbindungen. 7
- Abbildung 7: Strukturformel von Dipropoxymethan (DPM). 8
- Abbildung 8: Strukturformel von Dibutoxymethan (DBM). 9
- Abbildung 9: Allgemeine Strukturformel für OME-Verbindungen mit n OMe-Einheiten. 9
- Abbildung 10: Gefahrenkennzeichnung für OME 1 im CLP-Inventar der ECHA [86] und Gefahrenklassifizierung von Verunreinigungen aus dem REACH-Dossier [85]. 11
- Abbildung 11: Darstellung des Ruß-NO_x-Zielkonflikts für Paraffindiesel (PDF), OME 1 mit 3 % Polyether-Additiv und OME 3-6; entnommen aus [121]. 13
- Abbildung 12: Strukturformel von OME mit Unterteilung in OMe-Einheiten und Endgruppen. 15
- Abbildung 13: Massenanteile von OME n in der Produktmischung einer OME-Synthese aus TRI und DME bei 80 °C, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0.25$, 0.4 wt% H-BEA 25 [14]. 18
- Abbildung 14: Versuchsaufbau zur Durchführung von satzweisen Versuchen zur Transacetalisierung von DBM und DPM. 24
- Abbildung 15: Aufbau zur Bestimmung von Verweilzeitverteilungen durch Sprungversuche mit KCl-Lösungen. 28
- Abbildung 16: Schematischer Versuchsaufbau für kontinuierliche Versuche zur Transacetalisierung von DBM und DPM. 30
- Abbildung 17: Versuchsaufbau für satzweise Versuche zur OME-Synthese aus DME und TRI. 32
- Abbildung 18: Schematische Darstellung der Sichtzelle zur optischen Untersuchung von Reaktionsmischungen. 34
- Abbildung 19: Schematische Darstellung der Dosierungs- und Druckhalteeinrichtungen des Apparats zur kontinuierlichen Synthese von OME aus DME und TRI. 36
- Abbildung 20: Schematische Darstellung des Reaktionsteils der Versuchsanlage zur kontinuierlichen Synthese von OME aus DME und TRI. 37
- Abbildung 21: Chromatogramm einer Reaktionsmischung der Transacetalisierung (Indizierung der Analyten DBM, BPM und DPM des Lösungsmittels THF und weitere Messsignale S01 und S02). 41
- Abbildung 22: Auftragung der relativen Partikelanzahl $N_{\text{P,rel}}$ von Proben über dem Feret-Durchmesser von feinpulvrigen H-BEA 25-E Katalysatoren. 45
- Abbildung 23: Konzept zur reaktionstechnischen Beschreibung der OME-Synthese aus DME und TRI durch ein vierstufiges Verfahren: 1. die Anfertigung von Batch-Kinetiken der Transacetalisierung von DBM und DPM, 2. die Entwicklung eines Verweilzeitmodells für die verwendeten Festbettreaktoren, 3. die Bestimmung des globalen Katalysatorwirkungsgrads η_G als charakteristische Reaktorgröße und 4. die Demonstration und kinetische Anpassung der OME-Synthese. 46
- Abbildung 24: Konzentrationsprofil der Transacetalisierung von DBM und DPM; Reaktionsparameter: 313.15 K, $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $C_{\text{H}_2\text{O,pau}} = 0$ mol/L, $\beta_{\text{Kat}} = 4.193$ g/L_R, 500 rpm. 47

- Abbildung 25: Umsatzprofil der Transacetalisierung von DBM und DPM bei Variation der Reaktionstemperatur; Reaktionsparameter: $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $C_{\text{H}_2\text{O,pau}} = 0$ mol/L, $\beta_{\text{Kat}} \approx 4.1 - 4.2$ g/LR, 500 rpm..... 48
- Abbildung 26: Umsatzprofil der Transacetalisierung von DBM und DPM bei Variation der pauschalen Wasserkonzentration $C_{\text{H}_2\text{O,pau}}$; Reaktionsparameter: 308. 15 K, $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $\beta_{\text{Kat}} \approx 4.1 - 4.2$ g/L_R, 500 rpm..... 49
- Abbildung 27: Arrhenius-Auftragung von logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Transacetalisierung $k_{\text{FW,(XXVIII),eff}}$ über der inversen Temperatur; Reaktionsparameter: $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $\beta_{\text{Kat}} \approx 4.1 - 4.2$ g/L_R, 500 rpm..... 49
- Abbildung 28: Auftragung des internen Katalysatorwirkungsgrads η_{Int} über dem Thiele-Modul ϕ für satzweise Versuche zur Transacetalisierung von DBM und DPM, $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $\beta_{\text{Kat}} \approx 4.1 - 4.2$ g/L_R, 500 rpm, Symbole für Versuchsdaten, Linie nach Gleichung (12)..... 50
- Abbildung 29: Darstellung des Mears-Kriteriums Ω über der Temperatur T für die Transacetalisierung von DBM und DPM; Fallunterscheidung bezüglich der Rührercharakteristik in $Ne = 0.1$ (■) und $Ne = 10$ (□), $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $\beta_{\text{Kat}} \approx 4.1 - 4.2$ g/L_R, 500 rpm..... 51
- Abbildung 30: Van't-Hoff-Auftragung der logarithmierten Gleichgewichtskonstanten zur Ermittlung von Gleichgewichtsparametern durch lineare Regression..... 52
- Abbildung 31: Arrhenius-Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitsparameters $k_{\text{FW,(XXIX)}}$ in L·L_R/(g·mol·h) über der inversen Temperatur..... 52
- Abbildung 32: Logarithmische Adsorptionskonstante $\ln(K_{\text{Ads}})$ von Wasser an H-BEA 25-E in Abhängigkeit der inversen Temperatur T , lineare Regression zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit..... 53
- Abbildung 33: Auftragung von k_1 über $S_{\text{H}_2\text{O}}$ und Darstellung der quadratischen Trendlinie zur Beschreibung nach Gleichung (18)..... 54
- Abbildung 34: Vergleich von Modellkurven und experimentellen Messdaten für Versuche der Transacetalisierung unter Variation der pauschalen Wasserkonzentration $C_{\text{H}_2\text{O,pau}}$ (Angabe in mol/L) und der Temperatur..... 55
- Abbildung 35: Versuchsdaten zur Bestimmung von Verweilzeitverteilungen durch Schrittversuche im Versuchsaufbau nach Abbildung 15, Darstellung der Verweilzeitverteilung F_τ über der Verweilzeit τ für die experimentellen Daten (Exp) und die Anpassung der logarithmischen Normalverteilung (Fit)..... 56
- Abbildung 36: Vergleich experimenteller und simulierter Verweilzeitverläufe F_τ zur Validierung des erstellten Modells der Verweilzeitverteilung durch die logarithmische Normalverteilung..... 57
- Abbildung 37: Auftragung des internen Wirkungsgrads η_{Int} über dem Thiele-Modul ϕ für die durchgeführten Versuche zur kontinuierlichen Reaktionsführung der Transacetalisierung (Symbole), Darstellung des allgemeinen Korrelationsverlaufs entsprechend Gleichung (12). 58
- Abbildung 38: Umsatz der kontinuierlichen Transacetalisierung von DBM und DPM bei Variation der Reaktionstemperatur und des Volumenstroms bei Standardbedingungen v_{St} ; $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $\beta_{\text{Kat}} \approx 461.1$ g/L, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ mol/L, $H = 40$ cm 59
- Abbildung 39: Umsatz der kontinuierlichen Transacetalisierung von DBM und DPM für unterschiedliche Wasserkonzentrationen $C_{\text{H}_2\text{O}}$ und des Volumenstroms bei Standardbedingungen v_{St} ; $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $\beta_{\text{Kat}} \approx 461.1$ g/L, $T = 307$ K, $H = 40$ cm..... 59
- Abbildung 40: Auftragung des Modellumsatzes $U_{\text{DBM,(XXVIII)}}$ aus der Kombination von Batch-Kinetik und Verweilzeitverhalten als Funktion von η_G ; Darstellung des experimentellen Umsatzes $U_{\text{DBM,(XXVIII)}}$ zur Bestimmung von η_G , Angabe des Fehlerbandes $U_{\text{DBM,(XXVIII)}} \pm Z(U_{\text{DBM,(XXVIII)}}$ zur Darstellung des Einflusses des experimentellen Fehlers von $U_{\text{DBM,(XXVIII)}}$ auf die Bestimmung von η_G ; Versuchsparameter: $v_{\text{St}} = 8$ mL/min, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0.151$ mol/L, $n_{\text{DBM}}/n_{\text{DPM}} = 1$, $\beta_{\text{Kat}} \approx 461.1$ g/L, $T = 312$ K, $H = 40$ cm..... 60

- Abbildung 41: Auftragung des globalen Katalysatorwirkungsgrads η_G über der initialen Reaktionsgeschwindigkeit $r_{DBM,(XXVIII),ini}$, lineare Regression der Messdaten, Fehlerindikator mit Pfeil: Obere Fehlergrenze konnte nicht ermittelt werden. 61
- Abbildung 42: Chromatogramm der flüssigen Produktmischung einer satzweisen Synthese von OME aus DME und TRI, Reaktionsparameter: 363 K, 10 bar, $\omega_{Kat} = 2.6$ wt% H-BEA 25, $m_{Butylacetat}/(m_{TRI} + m_{DME}) = 1.5$, $n_{TRI}/n_{DME} = 0.22$, Indizierung bekannter Analyten entsprechend einem Datenbankabgleich (NIST, Stand: 2005) und Kennzeichnung von Signalen mit charakteristischer Fragmentierung. 62
- Abbildung 43: Auftragung der Deskriptoren DE_{OME} und DE_{TRI} des erhobenen Datensatzes zur Synthese von OME aus DME und TRI durch satzweise Versuche; Reaktionsparameter: $n_{TRI}/n_{DME} = 0.25$, 16 h; Versuche ohne Lösungsmittel: $\omega_{Kat} = 0.4$ wt% H-BEA 25; Katalysatorscreening in Lösungsmittel MeFo: $\omega_{Kat} = 2$ wt%, $\omega_{MeFo} = 40$ wt%, 373 K; Lösungsmittel DD: $\omega_{Kat} = 2$ wt% H-BEA 25, $\omega_{DD} = 56$ wt% 64
- Abbildung 44: Auftragung temperaturabhängigen Drucks der Reaktionsmischung (56 wt% DD, 30 wt% DME und 14 wt% TRI), Darstellung des kritischen Punkts von DME [18], Dampfdruck von DME nach Antoine [184] und Betriebsgrenzen (unterbrochene Linien) des kontinuierlichen Syntheseapparats zur OME-Synthese, siehe Abschnitt 3.7. 65
- Abbildung 45: Darstellung einer Reaktionsmischung aus 56 wt% DD, 30 wt% DME und 14 wt% TRI bei (A) 303 K und 5.6 bar und (B) 373 K und 14.4 bar. 65
- Abbildung 46: Konzentrationsverlauf einer kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI für die Spezies DME, TRI, MeFo und OME 1; Reaktionsparameter: 361 K, 6 g/min, $n_{TRI}/n_{DME} = 0.28$, $\beta_{Kat} = 461.3$ g/L_R, H-BEA 25-E. 66
- Abbildung 47: Konzentrationsverlauf einer kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI für die Spezies OME 2, OME 3, OME 4, OME 5 und MeOH; Reaktionsparameter: 361 K, 6 g/min, $n_{TRI}/n_{DME} = 0.28$, $\beta_{Kat} = 461.3$ g/L_R, H-BEA 25-E. 67
- Abbildung 48: Auftragung der Umsätze von DME (U_{DME}) und TRI (U_{TRI}) sowie den Ausbeuten von OME 1-5 ($A_{OME\ 1-5}$) und OME 3-5 ($A_{OME\ 3-5}$) aus kontinuierlichen Syntheserversuchen zur OME-Synthese aus DME und TRI über der mittleren OME-Kettenlänge n ; $A_{OME\ 1-5}$ und $A_{OME\ 3-5}$ werden bezüglich des DME-Umsatzes definiert. 68
- Abbildung 49: Konzentrationsverhältnis $C_{MeFo}/C_{OME\ 1-5}$ über der mittleren OME-Kettenlänge n aus kontinuierlichen Syntheserversuchen zur OME-Synthese aus DME und TRI, Lösungsmittel: DD. 69
- Abbildung 50: Kennfeld einer OME-Synthese aus DME und TRI als Funktion der angewandten Reaktionstemperatur T und der $WHSV$ für die mittlere OME-Kettenlänge \bar{n} ; Kennzeichnung der Reaktionsbereiche (A) Kraftstoffsynthese, (B) Übergangsbereich und (C) Konversionsbereich. 70
- Abbildung 51: Arrhenius-Auftragung der logarithmierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{(XXIX)}$ und $k_{(XXX)}$ 71
- Abbildung 52: Vergleich von experimentellen und modellierten Daten der Umsetzung von DME und TRI in der OME-Synthese, Reaktionsparameter: 361 K, 6 g/min, $n_{TRI}/n_{DME} = 0.28$, $\beta_{Kat} = 461.3$ g/L_R, H-BEA 25-E. 72
- Abbildung 53: Überprüfung der globalen Wirkungsgrade $\eta_{G,j}$, berechnet nach Gleichung (26) aus der initialen Reaktionsgeschwindigkeit $r_{i,j,ini}$ von Reaktion (XXIX) und (XXX) durch Gegenüberstellung des Anpassungsbereichs für die Ermittlung von Gleichung (26). 73
- Abbildung 54: Ablaufschema eines TEA, modifiziert nach [186]. 74
- Abbildung 55: Schematisches Szenario der ökonomischen Potenzialanalyse mit OME-Anlage, Distribution, Formulierung und Verbrauch. 79
- Abbildung 56: Konzeptionelles Fließbild zur Abschätzung der Prozessselektivität s eines Verfahrens mit chemischer Umsetzung im Reaktor R01 und Trennung in der Separationseinheit SEP01. 82
- Abbildung 57: Referenzverfahren zur Herstellung von OME aus (A) OME 1 und TRI, (B) MeOH und p -Fo, (C) DME und TRI und (D) DME und p -Fo. 84

- Abbildung 58: Ökonomische Potenzialanalyse - *SEB* für eine *Scale-up*-Betrachtung mit $P_{\text{OME}} = 1 \text{ €/kg}$; Darstellung für die Referenzprozesse: OME 1 und TRI, MeOH und *p*-Fo, DME und TRI, DME und *p*-Fo; Kennzeichnung von $SEB = 0 \text{ €/kg}$ für unterschiedliche OME-Preise (unterbrochene Linien)..... 87
- Abbildung 59: Darstellung der Kostenanteile ζ für Reaktanden, Arbeitskosten, Instandhaltung, sonstige Kosten und jährliche Annuität einer OME-Herstellung aus MeOH und *p*-Fo. 88
- Abbildung 60: Sensitivitätsstudie des *SEB* für die OME-Herstellung aus (A) OME 1 und TRI, (B) MeOH und *p*-Fo, (C) DME und TRI, und (D) DME und *p*-Fo; Veränderung des *SEB* (ΔSEB) gegenüber einer Variation von Modellgrößen um $\pm 10 \%$ und $\pm 50 \%$ 90
- Abbildung 61: Konzeptionelles Verfahren der OME-Herstellung aus DME und TRI, basierend auf den experimentellen Ergebnissen des Reaktorarbeitspunkts nach Tabelle 26..... 91
- Abbildung 62: *Scale-up*-Untersuchung von OME-Herstellungsverfahren aus DME und TRI für das Referenzverfahren (Ref) und ein Verfahren mit dem entwickelten Reaktorsystem (Exp). 92
- Abbildung 63: Sensitivitätsstudie des *SEB* für die entwickelte OME-Herstellung auf Basis experimenteller Untersuchungen nach Abbildung 61; Variation von Modellgrößen um $\pm 10 \%$ und $\pm 50 \%$ 92
- Abbildung 64: *Scale-up*-Untersuchung von OME-Herstellungsverfahren aus DME und TRI durch das Referenzverfahren (Ref), den Verfahrensvorschlag mit dem entwickelten Reaktorsystem (Exp) und dessen Optimierungen (Opt) durch die Verdopplung der Ausbeuten von OME 1-5 ($2 \cdot A_{\text{OME}1-5}$) und OME 3-5 ($2 \cdot A_{\text{OME}3-5}$). 94
- Abbildung 65: Konzeptionelles Verfahren einer *Up-stream*-Optimierung des entwickelten Syntheseverfahrens durch eine interne Darstellung von DME durch Dehydratisierung von MeOH. 94
- Abbildung 66: Konzeptionelles Verfahren einer *Down-stream*-Optimierung eines OME-Herstellungsverfahrens unter Nutzung des entwickelten Reaktorsystems durch einen nachgeschalteten OME-Prozess zur Konvertierung von OME 1, OME 2 und TRI zu OME 3-5..... 95
- Abbildung 67: *Scale-up*-Untersuchung von OME-Herstellungsverfahren aus DME und TRI durch das Referenzverfahren (Ref), den Verfahrensvorschlag des entwickelten Reaktorsystems (Exp) und dessen verfahrenstechnische Modifikationen (Opt) durch einen *Up-stream*- und *Down-stream*-Prozess..... 96
- Abbildung 68: Darstellung des Optimierungspotenzials Z_{Opt} der entwickelten Synthesetechnik von OME aus DME und TRI für (A) Verdopplung von $A_{\text{OME}1-5}$, (B) Verdopplung von $A_{\text{OME}3-5}$, (C) *Up-stream*-Optimierung durch DME-Synthese aus MeOH und (D) *Down-stream*-Optimierung durch Konvertierung von OME 1, OME 2 und TRI zu OME 3-5. 97
- Abbildung 69: Vorschlag zum Mechanismus der Transacetalisierung: (A) Darstellung eines möglichen katalytischen Zyklus, (B) erweiterte Darstellung des Übergangszustands E02 mit möglichen Produkten..... 98
- Abbildung 70: Darstellung des dimensionslosen Inhibierungsfaktors f_i über der Sättigung der Brönsted-Zentren S_{Br} , Einzeichnung der vollständigen Sättigung der Brönsted-Zentren $S_{\text{Br}} = 1$ und der Mischungsgrenze für das System DBM / DPM / H₂O mit $S_{\text{Br}} \approx 2.7$ 101
- Abbildung 71: Vergleich von Messdaten eines Sprung-Versuchs (Exp) zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung mit dem Modell eines laminaren Rohrreaktors. 102
- Abbildung 72: Reaktionsschema der OME-Synthese aus DME und TRI..... 104
- Abbildung 73: Graphische Darstellung der Ebenen-Anpassung zur Beschreibung von (A) x_{VZ} und (B) w_{VZ} als Funktionen der Höhe des Katalysatorbetts H und des Volumenstroms v 129
- Abbildung 74: Daten der satzweisen Syntheseveruche zur Synthese von OME aus DME und TRI als Deskriptorwerte DE_{OME} und DE_{TRI} 133
- Abbildung 75: Gebrauchte Katalysatoren einer OME-Synthese aus DME und TRI aus verschiedenen Reaktoren der Reaktorkaskade und Vergleich mit frischem Katalysator, Reaktionsparameter: 391 K, 8 g/min, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0.18$, $\beta_{\text{Kat}} = 461.3 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{L}_R$, H-BEA 25-E. 137

- Abbildung 76: Heatmap der Koksbildung an Katalysatoren einer kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und TRI; Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse als Koks-Massenanteil (ω_{Koks}). 137
- Abbildung 77: Schematische Darstellung des Mischbehälters zur Erstellung von DME-haltigen Reaktionsmischungen. 138
- Abbildung 78: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Hochdruckvolumetrie..... 139
- Abbildung 79: Schematischer Aufbau zur Überführung von Reaktionsmischungen in druckfeste NMR-Probenrohre. 140
- Abbildung 80: Schematischer Versuchsaufbau zur Entspannung der Reaktionsmischung und Entnahme von Proben aus dem entweichenden Abgas. 141
- Abbildung 81: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten γ 142
- Abbildung 82: ^1H -NMR-Spektrum einer Synthesemischung der OME-Synthese aus DME und TRI, Kennzeichnung der charakteristischen Signale für DME (\blacktriangle), OME 1 (\blacksquare) und MeFo (\bullet), Reaktionsparameter: 391 K, 8 h⁻¹, 8 g/min, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0.27$ 145
- Abbildung 83: HH-COSY-Spektrum einer Synthesemischung der OME-Synthese aus DME und TRI, Kennzeichnung der geminalen Kopplungssignale (Linie), Markierung der vicinalen Kopplung S01 und des Gegensignals S01*, Reaktionsparameter: 391 K, 8 h⁻¹, 8 g/min, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0.27$ 146
- Abbildung 84: HMQC-Spektrum einer Synthesemischung der OME-Synthese aus DME und TRI, Kennzeichnung der Signale von [^{12}C - ^1H]-Kopplungen, Darstellung eines 135 DEPT-Spektrums gegenüber der ^{13}C -Achse, Reaktionsparameter: 391 K, 8 h⁻¹, 8 g/min, $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}} = 0.27$ 147

13. Tabellenverzeichnis

– Tabelle 1: Stoffeigenschaften von Dipropoxymethan.....	8
– Tabelle 2: Stoffeigenschaften von Dibutoxymethan.....	9
– Tabelle 3: Molekulare Struktureigenschaften von OME-Oligomeren.....	10
– Tabelle 4: Physikochemische Stoffeigenschaften von OME-Oligomeren.....	10
– Tabelle 5: CAS-Nummern und Gefahrenklassifikation entsprechend der Datenbank der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) für OME 1 bis OME 5.....	11
– Tabelle 6: Kraftstoffdaten der OME-Oligomere im Vergleich mit der bestehenden Dieselnorm EN 590.....	14
– Tabelle 7: Übersicht über Werte der mittlerem OME-Kettenlänge \bar{n} und deren Kontext.....	14
– Tabelle 8: Übersicht über Publikationen zu OME-Synthesen mit Aufführung der Synthesepfade, der eingesetzten Katalysatoren und der Bereiche der Reaktionsparameter Druck und Temperatur.....	16
– Tabelle 9: Übersicht über die Publikationen zu OME-Synthesen mit einer <i>in-situ</i> -Bildung von Fo mit Aufführung der Synthesepfade, der eingesetzten Katalysatoren und der Bereiche der Reaktionsparameter Druck und Temperatur.....	16
– Tabelle 10: Reaktionsdaten zur oxidativen Synthese von OME aus DME mit jeweils maximalem Umsatz U_{DME} der Untersuchung für $p = 1$ bar mit $\lambda = n_{O_2}/n_{DME}$	17
– Tabelle 11: Eingesetzte Chemikalien mit Angabe der Spezifikation und des Lieferanten.....	22
– Tabelle 12: Eingesetzte Katalysatoren mit Angabe der physikalischen Form, der Produktbezeichnung und des Herstellers.....	23
– Tabelle 13: Charakteristische Signalpositionen δ_H von DME, TRI, OME 1, DEM und MeFo; der Protonenfaktor F_i^H entspricht der Anzahl der rotationssymmetrischen Protonen des entsprechenden Signals.....	40
– Tabelle 14: Ergebnisse der N_2 -Physisorption an H-BEA 25-E zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode und des spezifischen Porenvolumens nach der BJH-Methode.....	44
– Tabelle 15: Parameter der Dichtefunktion nach Gleichung (5) für Reaktionsmischungen der Transacetalisierung aus DBM und DPM.....	47
– Tabelle 16: Van't-Hoff-Parameter der Gleichgewichtskonstanten $K_{eq,(XXVIII)}$	51
– Tabelle 17: Parameter der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{FW,(XXVIII)}$ nach Gleichung (2). 52	52
– Tabelle 18: Korrelationsparameter nach Gleichung (15) zur Beschreibung der logarithmischen Adsorptionskonstante $\ln(K_{Ads})$	53
– Tabelle 19: Korrelationsparameter a_l und b_l zur Beschreibung von k_l nach Gleichung (18).	54
– Tabelle 20: Kalibrierparameter A_{Pot} und B_{Pot} der Kalibrierfunktion (19) zur Bestimmung der KCl-Konzentration C_{KCl} während eines Sprungversuchs.....	55
– Tabelle 21: Parameter zur Beschreibung von x_{VZ} durch die Versuchsparameter H (cm) und v (mL/min) nach Gleichung (21).	56
– Tabelle 22: Parameter zur Beschreibung von w_{VZ} durch die Versuchsparameter H (cm) und v (mL/min) nach Gleichung (22).	57
– Tabelle 23: Regressionsparameter zur Bestimmung des Katalysatorwirkungsgrads η_G	61
– Tabelle 24: Linearer Ausdehnungsparameter γ der Synthesemischung der OME-Synthese aus DME und TRI im Lösungsmittel DD nach Gleichung (29).....	66
– Tabelle 25: Reaktionsbereiche der OME-Synthese aus DME und TRI mit deren Definition durch die mittlere OME-Kettenlänge \bar{n} und dem charakteristischen Beobachtungen bezüglich der Reaktanden und der Produkte.....	69

- Tabelle 26: Reaktionsparameter, Umsätze, Selektivitäten und Konzentrationsverhältnis $C_{\text{MeFo}}/C_{\text{OME}}$ 1-5 für eine OME-Synthese aus DME und TRI im Reaktionsbereich der Kraftstoffsynthese; Lösungsmittel: DD, Katalysator: H-BEA 25-E..... 71
- Tabelle 27: Korrelationsparameter nach Gleichung (2) zur Beschreibung von $\ln(k_{(\text{XXX})})$ und $\ln(k_{(\text{XXX})})$ 72
- Tabelle 28: Klassifikation von Kostenschätzungen nach der *Association for the Advancement of Cost Engineering* (AACE), nach [206]. 77
- Tabelle 29: Übersicht über die Parameter und deren Variation in der Sensitivitätsanalyse. 85
- Tabelle 30: Spezifikationsparameter der Referenzprozesse für die Schätzung der Investitionsausgaben nach Gleichung (58). 86
- Tabelle 31: Spezifikationsparameter einer OME-Herstellung nach Abbildung 61. 91
- Tabelle 32: Darstellung der Produktbildungsmöglichkeiten bei Interaktion der aktiven Zentren E01 oder E03 mit DBM, DPM oder BPM; Angabe der Anzahl möglicher Produkte durch Kombination der vorliegenden Endgruppen; Darstellung der Reaktionsmöglichkeiten als Reaktionsmatrix \bar{R} 99
- Tabelle 33: Übertragungsrisiken der ökonomischen Potenzialanalyse. 105
- Tabelle 34: Versuchsdaten der satzweisen Versuche (TB) zur Transacetalisierung von DBM und DPM, Temperatur T , initiale Konzentration $C_{\text{DBM},0}$ (DPM äquimolar), pauschale Wasserkonzentration $C_{\text{H}_2\text{O},\text{pau}}$ und Katalysatorbeladung β_{Kat} 120
- Tabelle 35: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB01 bis TB06 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U 121
- Tabelle 36: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB07 bis TB12 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U 122
- Tabelle 37: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB13 bis TB18 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U 123
- Tabelle 38: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB19 bis TB24 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U 124
- Tabelle 39: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB25 bis TB30 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U 125
- Tabelle 40: Versuchsergebnisse der satzweisen Versuche TB31 bis TB36 der Transacetalisierung von DBM und DPM; Versuchszeit t , Umsatz $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ und absolute Unsicherheit des Umsatzes Z_U 126
- Tabelle 41: Versuche zur Ermittlung von Verweilzeitverteilungen, Höhe der Katalysatorpackung H , Volumenstrom v_{St} (bei 298 K), Skalenparameter x_{VZ} , und Verteilungsparameter w_{VZ} 129
- Tabelle 42: Versuchsdaten zur kontinuierlichen Transacetalisierung (TK) von DBM und DPM, mit den initialen Konzentrationen $C_{\text{DBM},0}$ ($= C_{\text{DPM},0}$), Volumenstrom v_{St} (bei 298 K), Höhe der Katalysatorpackung H , Wasserkonzentration $C_{\text{H}_2\text{O}}$, Katalysatorbeladung β_{Kat} , Umsatz $U_{\text{DBM},(\text{XXVIII})}$ und Unsicherheit des Umsatzes Z_U 130
- Tabelle 43: Parameter der satzweisen Versuche zur Synthese von OME aus DME und TRI, nach Kapitel 3.5; Versuchstemperatur T , Versuchszeit t , Molares Verhältnis von TRI zu DME $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}}$, ausgewähltes Lösungsmittel (LM) und Katalysator (Kat) und deren Gewichtsanteile ω_{LM} bzw. ω_{Kat} ; Deskriptoren DE_{TRI} und DE_{OME} 132
- Tabelle 44: Parameter der satzweisen Versuche zur Synthese von OME aus DME und TRI, nach Kapitel 3.5; Versuchstemperatur T , Versuchszeit t , Molares Verhältnis von TRI zu DME $n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}}$,

ausgewähltes Lösungsmittel (LM) und Katalysator (Kat) und deren Gewichtsanteile ω_{LM} bzw. ω_{Kat} ; Deskriptoren DE_{TRI} und DE_{OME}	133
– Tabelle 45: Versuchsdaten zu kontinuierlichen Synthese (K-01 bis K-04) aus DME und TRI, Angabe der Zapfenstelle, mittlere Versuchstemperatur T_m , Massenstrom m , Weight Hourly Space Velocity (WHSV), Einwaagen von Octan (m_{Oct}), Toluol (m_{Tol}) und Diethoxymethan (m_{DEM}).....	134
– Tabelle 46: Versuchsdaten zu kontinuierlichen Synthese (K-05 bis K-06) aus DME und TRI, Angabe der Zapfenstelle, mittlere Versuchstemperatur T_m , Massenstrom m , Weight Hourly Space Velocity (WHSV), Einwaagen von Octan (m_{Oct}), Toluol (m_{Tol}) und Diethoxymethan (m_{DEM}).....	135
– Tabelle 47: Versuchsdaten zu kontinuierlichen Synthese (K-01 bis K-06), Konzentration C_i der Komponente i	136
– Tabelle 48: Betriebsparameter der verwendeten Gaschromatographen zur Charakterisierung der Transacetalisierung von DBM und DPM und der OME-Synthese aus DME und TRI.....	143
– Tabelle 49: Betriebsdaten des verwendeten NMR-Spektrometers für die verwendeten Anregungsexperimente.....	144
– Tabelle 50: Parameter $a_{E,y}$, $b_{E,y}$, $c_{E,y}$ und $d_{E,y}$ zur Abschätzung von relativen Fehlern nach Gleichung (42).....	148
– Tabelle 51: Parameter der ökonomischen Potenzialanalyse, für die Schätzung von Investitionsausgaben: Währungsfaktor f_{Curr} , Faktor zur Berücksichtigung des ENR-Index f_{ENR} , Faktor des CEPCI-Index f_{CEPCI} , Materialfaktor f_M und Standortfaktor f_{Loc} ; Größen zur Charakterisierung der Kapitalkosten: jährlicher Zinssatz z und die Anzahl der Rückzahlungsperioden N_{Per} (Jahre).....	149
– Tabelle 52: Einordnung der Betriebspersonals in die Entgeltgruppen (Standort: Baden-Württemberg) nach Vergütungstabellen der chemischen Industrie [217].....	149
– Tabelle 53: Jährliche weltweite Produktionskapazität $m_{i,Ref}$ der betrachteten Reaktanden mit Angabe des Basisjahrs der Erhebung.....	149
– Tabelle 54: Ermittelter Referenzpreis $P_{i,Ref}$ der betrachteten Reaktanden.....	149
– Tabelle 55: Ergebnisse der <i>Scale-up</i> -Betrachtung für OME-Synthesen aus MeOH + <i>p</i> -FA, OME 1 + TRI, DME + TRI, DME + <i>p</i> -FA und das entwickelte Reaktorsystems dieser Arbeit (DME + TRI) .	150
– Tabelle 56: Ergebnisse der Optimierungsstudie als <i>Scale-up</i> -Betrachtung für das entwickelte Reaktorsystem (siehe Kapitel 5.3.5).....	150
– Tabelle 57: Ergebnisse der Sensitivitätsbetrachtung für die Herstellung von OME aus MeOH und <i>p</i> -FA.....	150
– Tabelle 58: Ergebnisse der Sensitivitätsbetrachtung für die Herstellung von OME aus OME 1 und TRI.....	151
– Tabelle 59: Ergebnisse der Sensitivitätsbetrachtung für die Herstellung von OME aus DME und TRI.....	151
– Tabelle 60: Ergebnisse der Sensitivitätsbetrachtung für die Herstellung von OME aus DME und <i>p</i> -FA.....	151
– Tabelle 61: Ergebnisse der Sensitivitätsbetrachtung für die Herstellung von OME aus DME und TRI durch das entwickelte Reaktorsystem.....	151

14. Publikationen

Fachzeitschriften

- P. Haltenort, O. Lösch, B. Schäfer, J. Sauer (2020) *Energieeffizienz in der Prozessindustrie – Technologieoptionen des Forschungsnetzwerks Energie in Industrie und Gewerbe*. Chemie - Ingenieur - Technik, 92 (9), 1268.
- P. Haltenort, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer (2019) *(Trans)acetalization Reactions for the Synthesis of Oligomeric Oxymethylene Dialkyl Ethers Catalyzed by Zeolite BEA 25*. Topics in Catalysis, 62 (5-6), 551-559.
- P. Haltenort, K. Hackbarth, D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer (2018) Heterogeneously catalyzed synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethyl ether and trioxane. Catalysis Communications, 109, 80-84.
- K. Hackbarth, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer (2018) *Recent Progress in the Production, Application and Evaluation of Oxymethylene Ethers*. Chemie - Ingenieur - Technik, 90 (10), 1520-1528.
- B. Niethammer, S. Wodarz, M. Betz, P. Haltenort, D. Oestreich, K. Hackbarth, U. Arnold, T. Otto, J. Sauer (2018) *Alternative Liquid Fuels from Renewable Resources*. Chemie - Ingenieur - Technik, 90 (1-2), 99-112.
- D. Deutsch, D. Oestreich, L. Lautenschütz, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer (2017) *High Purity Oligomeric Oxymethylene Ethers as Diesel Fuels*. Chemie - Ingenieur - Technik, 89 (4), 486-489.
- L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Haltenort, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer (2017) *Efficient synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethoxymethane and trioxane over zeolites*. Fuel processing technology, 165, 27-33.
- C. Carucci, P. Haltenort, M. Salazar, A. Salis, E. Magner (2015) *Hofmeister Phenomena in Bioelectrochemistry. The Supporting Electrolyte Affects the Response of Glucose Electrodes*. ChemElectroChem, 2 (5), 659-663.

Buchkapitel

- U. Arnold, P. Haltenort, K. Herrera Delgado, B. Niethammer, J. Sauer (2019) *Die Rolle von Dimethylether (DME) als Schlüsselbaustein synthetischer Kraftstoffe aus erneuerbaren Rohstoffen*. In: *Zukünftige Kraftstoffe - Energiewende des Transports als ein weltweites Klimaziel*, Hrsg: Maus W. Springer, Berlin, 532-561.

Präsentationen

- P. Haltenort, A. Weyand, M. Weigold, J. Sauer (2021) *Energy Efficiency and Additive Manufacturing – Evaluation Approaches for the Process Industry*, Achema Pulse, 16.06.2021, online.
- P. Haltenort, L. Lautenschütz, D. Oestreich, K. Hackbarth, U. Arnold, J. Sauer (2017) *Optimized Synthesis of Oxymethylene Dimethyl Ethers (OMEs) from Dimethoxymethane and Trioxane*, 5th International Conference: Tailor-Made Fuels from Biomass (TMFB), 20-22.07.2017, Aachen.
- P. Haltenort, D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer (2017) *Production of oxymethylene dimethyl ethers (OMEs): Process development by reactive system studies*, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2017, 22-24.05.2017, Würzburg.
- P. Haltenort, B. Niethammer, M. Betz. (2016) *Alternative Kraftstoffe: Was kommt morgen in den Tank?*, Lange Nacht der Wissenschaft, 28.10.2016, Karlsruhe.

Poster

- U. Arnold, M. Betz, K. Hackbarth, P. Haltenort, G. Klein, B. Niethammer, J. Sauer, *From renewable resources to fuels – the role of alcohols*, 12th International Colloquium Fuels - Conventional and Future Energy for Automobiles, 25. bis 26. Juni 2019, Ostfildern.
- P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, *Potentials of Zeolite-catalyzed Transacetalization Reactions of Oxymethylene Dialkyl Ethers*, 14th EuropaCat - European Congress on Catalysis, 18. bis 23. August 2019, Aachen.
- P. Haltenort, K. Malzew, U. Arnold, J. Sauer, *Catalyst screening and reactive studies for the synthesis of oxymethylene ethers (OME) from dimethyl ether*, 52. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13. bis 15. März 2019, Weimar.

U. Arnold, M. Betz, P. Haltenort, G. Klein, J. Sauer, *Catalytic Synthesis of Alternative Fuels via Alcohols*, 5th International Congress on Catalysis for Biorefineries 2019 (CatBior V, 2019), 23. bis 27. September 2019, Turku.

P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, *Aspekte und Beurteilung der sicheren verbrennungsmotorischen Anwendung von Oxymethylenethern (OME)*, 3. Tagung der Fuels Joint Research Group vom 20. bis 21. September 2018, Braunschweig.

P. Haltenort, D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, *Oxymethylenether (OME): Nachhaltige und emissionsarme Dieselkraftstoffadditive*, 6. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, 02. Juni 2017, Karlsruhe.

J. Sauer, D. Oestreich, L. Lautenschütz, P. Haltenort, U. Arnold, *Catalytic Processes for the Production of Oxymethylene Ethers (OME)*, 25th North American Catalysis Society Meeting, 04. bis 09. Juni 2017, Denver.

P. Haltenort, D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, *Synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethyl ether and trioxane*, DECHEMA Infotag „Oxymethylenether“, 05. April 2017, Frankfurt.

P. Haltenort, L. Lautenschütz, D. Oestreich, U. Arnold, J. Sauer, *Synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OMEs): soot reducing diesel additives from renewable resources*, 2. Tagung der Fuels Joint Research Group am 01. bis 02. Juni 2016, Bad Staffelstein.

Konferenzbeiträge

U. Arnold, M. Betz, K. Hackbarth, P. Haltenort, G. Klein, B. Niethammer, J. Sauer (2019) *From renewable resources to fuels – the role of alcohols*, In: 12th International Colloquium Fuels - Conventional and Future Energy for Automobiles, TAE Esslingen, Ostfildern, 167-177.

P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer (2019) *Potentials of Zeolite-catalyzed Transacetalization Reactions of Oxymethylene Dialkyl Ethers*, In: Book of Abstracts - 14th EuropaCat - European Congress on Catalysis, DECHEMA, Frankfurt, 724-725.

P. Haltenort, K. Malzew, U. Arnold, J. Sauer (2019) *Catalyst screening and reactive studies for the synthesis of oxymethylene ethers (OME) from dimethyl ether*, In: Book of Abstracts - 52. Jahrestreffen, Deutscher Katalytiker, DECHEMA, Frankfurt, 414-415.

P. Haltenort, K. Hackbarth, U. Arnold, J. Sauer (2018) *Aspekte und Beurteilung der sicheren verbrennungsmotorischen Anwendung von Oxymethylenethern (OME)*, In: Kraftstoffe für die Mobilität von Morgen, Cuvillier Verlag, Göttingen, 149-150.

D. Oestreich, P. Haltenort, K. Hackbarth, U. Arnold, J. Sauer (2018) *Synthese von Oxymethylenether (OME)*, In: Wissenschaftliche Beiträge des KIT zu den Jahrestagungen 2014, 2016 und 2017 des KIT-Zentrums Energie, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 107-113.

D. Oestreich, K. Hackbarth, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer (2017) *Fuels from Renewable Raw Materials: OME Synthesis and Properties*, In: Preprints of the DGMK-Conference „Petrochemistry and Refining in a Changing Raw Materials Landscape“, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK), Hamburg, 47-52.

P. Haltenort, L. Lautenschütz, D. Oestreich, K. Hackbarth, U. Arnold, J. Sauer (2017) *Optimized Synthesis of Oxymethylene Dimethyl Ethers (OMEs) from Dimethoxymethane and Trioxane*, In: Book of Abstracts – 5th International Conference: Tailor-Made Fuels from Biomass (TMFB), Fuel Design Center, Aachen, 69-71.

P. Haltenort, L. Lautenschütz, D. Oestreich, U. Arnold, J. Sauer (2016) *Synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OMEs): soot reducing diesel additives from renewable resources*, In: Kraftstoffe für die Mobilität von morgen - 2. Tagung der Fuels Joint Research Group, Cuvillier Verlag, Göttingen, 95-96.