

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

**Oxymethylenether (OME): Umweltfreundliche
Dieselkraftstoffadditive aus nachwachsenden
Rohstoffen**

Teilvorhaben 1: Synthese

Teilvorhaben 2: Verfahrenstechnik

Teilvorhaben 3: Motorische Nutzung

Zuwendungsempfänger:

**Sondervermögen Großforschung beim Karlsruher
Institut für Technologie (KIT)
Institut für Katalyseforschung und -technologie**

**Technische Universität Kaiserslautern
Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
Lehrstuhl für Thermodynamik**

**Technische Universität München
Fakultät für Maschinenwesen – Institut für
Energietechnik
Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen**

Förderkennzeichen:

22403814

22403914

22404014

Laufzeit:

01.10.2015 -31.03.2019

Monat der Erstellung:

01/2020

Datum der Veröffentlichung:

18.03.2020

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft**

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Schlussbericht

I. Ziele

Ziel der geplanten Arbeiten ist die Senkung von NO_x- und Partikelemissionen von Dieselmotoren im Hinblick auf die EU VI Norm. Um den sich stetig verschärfenden, gesetzlichen Abgasnormen gerecht zu werden, können prinzipiell drei Strategien verfolgt werden: 1. Eine möglichst ideale Verbrennung durch Optimierung von Parametern wie z.B. Abgasrückführung, Lade- oder Einspritzdruck. 2. Eine leistungsfähige Abgasnachbehandlung mit effizienten Filter- und SCR-Systemen. 3. Der Einsatz von Kraftstoffen bzw. Kraftstoffgemischen, die aufgrund ihrer chemischen Natur „sauber“ verbrennen und bereits im Verbrennungsstadium die Bildung von Schadstoffen unterbinden. Im Rahmen des Forschungsprojekts *Oxymethylenether (OME): Umweltfreundliche Dieselkraftstoffadditive aus nachwachsenden Rohstoffen* wurde der Schwerpunkt auf letztere Strategie gelegt, da sie vielfältige, noch weitgehend ungenutzte Potentiale bietet. Für die Realisierung dieses Vorhabens wird der Einsatz von Oxymethylenethern CH₃O-(CH₂O)_n-CH₃ (OME) mit kurzen Kettenlängen untersucht. Sie leiten sich formal vom Dimethylether (DME, n = 0) ab und liegen unter Normalbedingungen als Flüssigkeiten vor. Sie können, wie DME auch, aus Methanol hergestellt werden, welches seinerseits aus biomassestämmigem Synthesegas gewonnen werden kann und eignen sich als Beimischung zu konventionellem Dieselkraftstoff. Um eine ganzheitliche Betrachtung des Einsatzes von OME zu ermöglichen werden innerhalb des Vorhabens die Aspekte der Synthese, der Verfahrensentwicklung und der motorischen Testung berücksichtigt.

1. Aufgabenstellung

1.1 FKZ: 22403814 KIT-IKFT: Synthese

Das geplante Projekt soll direkt an die Aktivitäten zur Synthese und Weiterverarbeitung von DME und Methanol (MeOH) anknüpfen und ein effizienter Prozess zur OME-Synthese entwickelt werden. So ist beispielsweise bekannt, dass sich OME durch Reaktion von DME mit Trioxan als Formaldehydquelle herstellen lassen (Abbildung 1, Gleichung 2). DME kann seinerseits direkt aus bio-massestämmigem Synthesegas oder durch Dehydratisierung von Methanol (MeOH) gewonnen werden (Abbildung 1, Gleichungen 1). Darüber hinaus wird auch der direkte Einsatz von Methanol in solchen Reaktionen untersucht.

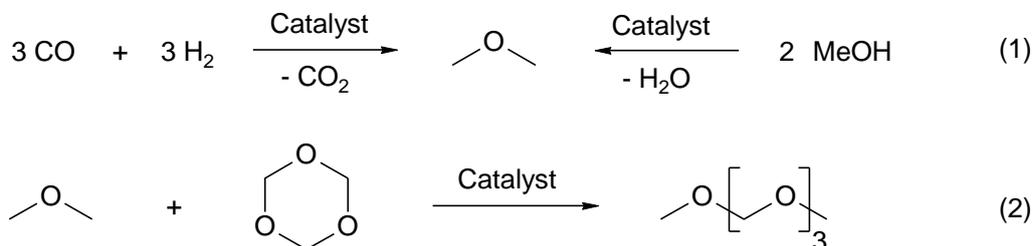


Abbildung 1. Direktsynthese von DME aus Synthesegas bzw. Dehydratisierung von Methanol zu DME (1) und Reaktion von DME mit Trioxan zu OME (2).

Allerdings sind die Umsätze und Selektivitäten der Reaktionen von Methanol bzw. DME mit unterschiedlichen Formaldehydquellen noch nicht befriedigend. Durch systematische Variation von Reaktionsparametern wie z.B. Druck, Temperatur, Stöchiometrie oder Katalysatorverweilzeit sollen hier, begleitet von einem umfassenden Katalysatorscreening, Fortschritte erzielt werden. Als Katalysatoren sollen insbesondere Feststoffsäuren wie z.B. Zeolithe, Mischoxide oder modifizierte Aluminiumoxide zum Einsatz kommen. Bei der Katalysatorwahl kann auf breite Erfahrungen, die im Rahmen der DME-Direktsynthese gemacht wurden, zurückgegriffen werden. Hinsichtlich Reaktionstechnik, werden die Versuche zunächst im Batchbetrieb durchgeführt und auf Basis der so gewonnenen Daten soll im nächsten Schritt eine kontinuierliche, heterogen katalysierte Synthese entwickelt werden.

Die Bereitstellung hochkonzentrierter Formaldehydströme zur Synthese von OME kann als wichtiger Aspekt zukünftiger OME-Produktionen angesehen werden. Die Darstellung dieser Ströme ohne die Verwendung von Intermediatverbindungen wie Trioxan erscheint hierbei erstrebenswert. Die Nutzung dieser integrierten Darstellung von Formaldehyd für die Synthese von OME soll im Rahmen des Vorhabens untersucht werden. Hierbei werden zunächst geeignete Strategien entwickelt und durch experimentelle Arbeiten validiert werden.

Neben diesen Aspekten wird an einem einfachen und kostengünstigen Verfahren zur Produkttrennung gearbeitet. Damit soll die übliche Aufarbeitung über mehrere Destillationsschritte weitestgehend vermieden

werden. Hierbei soll gemeinsam mit den Partnern ermittelt werden inwieweit Produktgemische als Kraftstoffadditive eingesetzt werden können, so dass weitere Kosten, wie sie bei der Herstellung von Reinstoffen anfallen, gespart werden können. In diesem Zusammenhang sollen auch Möglichkeiten zur Nachbehandlung von Reaktionsgemischen und Nebenprodukten untersucht werden, so dass diese konditioniert und dem Prozess wieder zugeführt werden können. Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist chemische Modifikation der OME, insbesondere eine Variation der Endgruppen und die nicht ausschließliche Verwendung von Methoxy-Endgruppen.

Der Verlauf des Projekts wird anhand des Zeitplans und der Arbeitspakete in Tabelle 1 erläutert. Die initialen Arbeiten erfolgen in den Arbeiten 1,2,3 und 4. Hierbei wird die Synthese von OME in satzweiser Reaktionsführung untersucht. Neben der Entwicklung eines effizienten Reaktionssystems werden hierbei ein Katalysatorscreening und Versuche zum Reaktionsmechanismus durchgeführt. Parallel zu diesen Synthesearbeiten werden Betrachtungen zur Modifikation und Produkttrennung initiiert. Anschließend werden Techniken und Versuchsapparate zur kontinuierlichen Synthese entwickelt. Dabei soll auch Darstellung integrierter Synthesetechniken in appliziert werden.

Tabelle 1: Arbeitsplan und Meilensteine des Teilverhabens FKZ: 22403814 (KIT-IKFT: Synthese).

Arbeitspakete		1. Jahr				2. Jahr				3. Jahr			
		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
1.	Synthese von OME aus MeOH/DME: Batchprozess												
2.	Synthese von OME aus MeOH/DME: Katalysator-Screening												
3.	Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus												
4.	Synthese von OME aus MeOH/DME: Kontinuierliches Verfahren												
5.	Untersuchungen zur Trennung der Produktgemische und Recycling; Chemische Modifikation der OME												
6.	Kontinuierliche und integrierte Direktsynthese von OME aus MeOH/DME												

1.2 FKZ: 22403914 TUKL-LTD: Verfahrenstechnik

Arbeiten am Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD) zielen auf die Entwicklung eines Verfahrens zur Synthese von OME aus Formaldehyd und Methanol in wässriger Lösung ab. Ein solches Verfahren kommt ohne die Produktion von teuren Zwischenprodukten, z.B. Trioxan und Methylal, aus. Jedoch sind wässrige Lösungen aus Formaldehyd, Methanol, Methylal und OME thermodynamisch schwierig zu beschreiben. Um einen modellbasierten Verfahrensentwurf durchführen zu können, wird ein belastbares Reaktions- und Stoffdatenmodell im System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal + OME + Trioxan) benötigt. Eigene Vorarbeiten stellen bereits Teilbereiche bereit. Allerdings sind insbesondere das Phasenverhalten, das chemische Gleichgewicht und die Reaktionskinetik in wässrigen Systemen mit OME nicht bekannt. Zur Aufklärung sind auch Messungen nötig, für die am LTD unter anderem ein NMR-Spektrometer mit Online-Messtechnik bereitsteht. Auf Basis der Messungen kann dann ein Prozessmodell erstellt werden, das die Grundlage für den Verfahrensentwurf darstellt. Ziel ist die Simulation und Optimierung eines großtechnischen Verfahrens zur Herstellung von OME aus Formaldehyd und Methanol in wässrigen Lösungen. Dafür wird aufbauend auf einer Reihe von experimentellen Untersuchungen, ein Modell zur Beschreibung des Phasenverhaltens, des chemische Gleichgewichts und der Reaktionskinetik entwickelt. Die Modelle dienen als Grundlage für die Simulation eines neuen OME Verfahrens.

1.3 FKZ: 22404014 TUM-LVK: Motorische Nutzung

Der Kraftstoff Oxymethylenether (OME) vereint zwei wichtige Funktionen, die gegenüber der Nutzung fossil basierter Destillatkraftstoffe zum Tragen kommen. Zum einen ist eine nachhaltige und CO₂-neutrale Herstellung ohne Nutzung fossiler CO₂-Quellen möglich, wobei Abfall-Biomasse als Rohstoff dient. Ein technologischer Übergang von der fossil basierten Industrie der Gegenwart gestaltet sich einfach, da Methanol als Ausgangsstoff der OME-Herstellung bereits in großem Umfang verfügbar ist – Rohstoff ist hier Methan in Form von Erdgas. In der Zukunft eröffnen sich durch Power-to-Liquid Verfahren potentiell weitere Herstellungsmöglichkeiten, wobei OME als Speicherform für volatil anfallenden Überschussstrom dient [1].

Zum anderen findet die motorische Verbrennung von OME unter deutlich geringerer Entstehung unerwünschter Schadstoffe statt. Insbesondere ist die Bildung von Rußpartikeln wesentlich geringer. Dies eröffnet die Möglichkeit, innermotorische Maßnahmen zur Reduktion von Stickoxiden (NO_x) in großem Umfang

umzusetzen, während bei herkömmlichem Diesel solche Maßnahmen (Abgasrückführung, Anpassung von Einspritzdruck und Einspritzzeitpunkt, etc.) stets in einem Zielkonflikt mit der Senkung der Partikelmasse (PM) und der Partikelanzahl (PN) stehen [2].

Bisher am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (LVK) der Technischen Universität München (TUM) durchgeführte Versuche haben gezeigt, dass mit einem technisch unveränderten Motorkonzept (Nutzfahrzeug-Dieselmotor) der Kraftstoff OME₁ in hervorragender Weise umgesetzt werden kann. So ließen sich dort Emissionswerte unterhalb des Niveaus der aktuellen Euro VI Norm [3] nach Oxidationskatalysator erreichen – also gänzlich ohne Dieselpartikelfilter und ohne SCR-System oder NO_x-Speicher-katalysator [4]. Arbeiten anderer Forschergruppen zeigen vergleichbar vielversprechende Resultate [5,6].

Während OME₁ als Kraftstoffkomponente bereits seit Jahren diskutiert wird, finden sich in der Fachliteratur nur sehr wenige Arbeiten zu den höhermolekularen OME mit den Ordnungszahlen $n = 2$ und höher (im Folgenden „OME _{$n > 1$} “). Diese OME _{$n > 1$} unterscheiden sich von OME₁ durch ihren höheren Siedepunkt und somit ihre geringere Flüchtigkeit und ihren höheren Flammpunkt sowie durch ihre deutlich bessere Zündwilligkeit. OME _{$n > 1$} sind jedoch bislang nur im Rahmen industrieller Forschungsprojekte hergestellt worden und somit nicht im für Motorexperimente erforderlichen Umfang auf dem Markt verfügbar gewesen. OME₁ ist in gewisser Weise also als Modellschubstanz der wesentlich besser für bestehende Kraftstofflogistik und existierende Motorentchnologie geeigneten OME _{$n > 1$} anzusehen. Mit zunehmender Kettenlänge steigt die Siedetemperatur der OME _{$n > 1$} wodurch sich Vorteile in der Handhabbarkeit im Vergleich zu OME₁ oder dem bei Umgebungsbedingungen gasförmigen Dimethylether (DME = OME₀) ergeben. Die notwendige Mindestschmierfähigkeit für Dieselmotorkraftstoffe ist nach EN 590 genormt und maßgebend für die Auslegung von kraftstoffgeschmierten Hochdruckeinspritzpumpen. Die von der Norm vorgegebenen 460 µm dürfen nicht überschritten werden, da eine Mangelschmierung zu Verschleiß des Hochdruckaggregats führt. Durch die verbesserten Schmiereigenschaften der OME _{$n > 1$} im Vergleich zu OME₁ sind nur geringe Mengen Additiv notwendig, um die nötigen Eigenschaften zu gewährleisten. Die Nachteile der schlechten Handhabbarkeit werden folglich umgangen, wenn OME _{$n > 1$} zum Einsatz kommen.

Als weitere Arbeitsfelder bei der motorischen Nutzung von OME haben sich die Frage nach der Materialverträglichkeit, die Vermeidung von Methanemissionen bei geringem Luftüberschuss und die Empfindlichkeit der niedrigen Partikelemissionen gegenüber bereits geringen Anteilen oder Verunreinigungen mit höhermolekularen Kohlenwasserstoffen – z. B. mit Dieselmotorkraftstoff – erwiesen [4]. Diesen Aspekten soll nun im vorliegenden Projekt durch gezielte Maßnahmen Rechnung getragen werden:

- OME₁ führt zum Aufquellen und Aufweichen von Elastomerdichtungen. Für OME _{$n > 1$} wurde daher vor ihrem Einsatz im Motor die Wirkung auf gängige Dichtungsmaterialien geprüft. Es ist zu erwarten, dass mit steigender Ordnungszahl und somit steigendem Molekulargewicht die Diffusionsgeschwindigkeit der OME-Moleküle in der Elastomermatrix abnehmen wird. Dies könnte zu einer geringeren Anfälligkeit der Dichtungsmaterialien für höhere OME führen.
- OME₁ erzeugt bei der Verbrennung unter stöchiometrischen und leicht mageren Bedingungen in geringem Umfang Methan, das in üblichen Katalysatoren nur unzureichend umgesetzt werden kann. Methan besitzt im Vergleich zu CO₂ eine um den Faktor 25 erhöhte Klimarelevanz. Eine Emission in die Umwelt ist daher zu vermeiden, obwohl derzeit noch kein expliziter Grenzwert für CH₄ besteht. Es wird erwartet, dass die Entstehung von Methan bei der Verbrennung von OME von dessen Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis abhängig ist. Je höher die Ordnungszahl der OME, desto geringer ist deren H/C-Verhältnis und deshalb vermutlich auch das Potential zur Bildung von Methan, das unter den Kohlenwasserstoffen das höchste H/C-Verhältnis von 4 aufweist. Bei OME _{$n > 1$} ist also zu erwarten, dass die Emission von Methan zurückgehen wird.
- OME₁ mit einer geringen Verunreinigung durch Dieselmotorkraftstoff (einstelliger Prozentbereich) zeigt das unerwünschte Zielkonfliktverhalten zwischen NO_x und Ruß / Partikelzahl. Hier sind also innermotorische Maßnahmen zur Stickoxidvermeidung nur eingeschränkt nutzbar. Im vorliegenden Projekt werden ausschließlich Reinkraftstoffe auf ihre motorischen Eigenschaften hin bewertet, ein solcher Effekt soll dadurch ausgeschlossen werden.

Am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (LVK) der Technischen Universität München (TUM) werden in diesem Forschungsvorhaben ausgewählte Oxygenatkraftstoffe der C1-Gruppe OME _{$n > 1$} in Reinform auf ihre Auswirkungen bei der motorischen Verbrennung hin untersucht. Die Zeitplanung und der Ablauf des Vorhabens sind in Tabelle 1 dargestellt.

2. Stand der Technik

2.1 OME als Oxygenatkraftstoff

Im Fall von Dieselmotoren haben Voruntersuchungen eindeutig ergeben, dass durch Beimischung sauerstoffhaltiger Komponenten, sogenannter Oxygenate, die Partikelemission (Particulate Matter, PM) deutlich gesenkt werden kann [1]. Aufgrund ihrer günstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften sind OME mit $n = 3$ und 4 besonders geeignet (Tabelle 1) [2,3]. Beispielsweise liegen ihre Siedepunkte bei 156 bzw. 201 °C, die Sauerstoffgehalte sind hoch (47 bzw. 48%) und sie weisen hohe Cetanzahlen von 70 bzw. 90 auf. Darüber hinaus sind sie ungiftig, nicht korrosiv und mit Diesel beliebig mischbar. Allerdings stellt die selektive Synthese solcher OME ohne eine sich anschließende, aufwändige Trennung des Produktgemischs immer noch eine Herausforderung dar, die im Rahmen dieses Projekts intensiv bearbeitet werden soll. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass die Anzahl an Patenten und sonstigen Veröffentlichungen zum Thema OME (z.B. [4]) in den letzten Jahren sprunghaft angestiegen ist und dieser Trend unvermindert anhält. Dabei ist, weltweit betrachtet, ein Schwerpunkt im asiatischen Raum zu beobachten.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von OME ($n = 3, 4$) im Vergleich.

Eigenschaften	Methanol	DME	OME ($n = 3$)	OME ($n = 4$)	Diesel [EN 590]
Molekulargewicht [g/mol]	32	46	136	166	~233
Dichte, flüssig [kg/l, 15 °C]	0.80	0.67	0.96	1.02	0.84
Sauerstoffgehalt [%]	50	35	47	48	0
Heizwert H_i [MJ/kg, 15 °C]	20	28	20	19	43
Diesel-Äquivalent [l]	2.3	1.9	1.9	1.9	1
Flammpunkt [°C]	11	-41	54	54	> 55
Siedepunkt [°C]	65	-25	156	202	170-390
Cetanzahl	5	55	70	90	51
Quelle: [2]					

OME werden aktuell nicht großtechnisch hergestellt. Für die Herstellung aus Methylal und Trioxan wurde an der TU Kaiserslautern ein Verfahren ausgearbeitet [5]. Diese beiden Edukte können mit etablierten Verfahren vollständig aus Rohstoffen biologischen Ursprungs über die Wertschöpfungskette Methanol, Formaldehyd hergestellt werden [6–9]. Die Herstellung von OME über diese Route ist jedoch sehr energieintensiv [5]. Erstrebenswert sind Verfahren, die OME ohne die genannten Zwischenstufen direkt aus Formaldehyd und Methanol oder Dimethylether herstellen, und somit eine geringere Zahl an Prozessstufen von der Biomasse zum Tank benötigen.

Am LVK wurden im Rahmen des von der Bayerischen Forschungsstiftung finanzierten EREKA-Projekts (**E**missions-**R**eduktion durch **E**rneuerbare **K**raftstoff-**A**nteile) unterschiedliche Oxygenate hinsichtlich ihres Rußminderungspotentials untersucht. In einem umfangreichen Screening wurde die Tauglichkeit sauerstoffhaltiger Additive zunächst an Einzylinder- und im nächsten Schritt an Vollmotoren ermittelt. Den Schwerpunkt bilden hierbei Oxygenate auf Basis von Polyethylenglykolethern, womit eine deutliche Abgrenzung aber auch sinnvolle Ergänzung zum hier beantragten Projekt, das sich auf OME konzentriert, gegeben ist. OME ($n=1$) wurde als Modellkraftstoff am LVK mit guten Ergebnissen am Motor untersucht, da OME mit $n = 3$ und 4 nicht zur Verfügung standen. Es wird erwartet, dass die dabei beobachteten Methanemissionen bei OME höherer Kettenlänge deutlich zurückgehen werden [10].

Literatur

- [1] Y. Ren, Z. Huang, H. Miao, Y. Di, D. Jiang, K. Zeng, B. Liu, X. Wang, Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends, *Fuel* 87 (12) (2008) 2691–2697. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.017>.
- [2] B. Lump, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob, Oxymethylenether als Dieselmotorkraftstoffzusätze der Zukunft, *MTZ Motortech Z* 72 (3) (2011) 198–203. <https://doi.org/10.1365/s35146-011-0049-8>.
- [3] W. Maus, E. Jacob, M. Härtl, P. Seidenspinner, G. Wachtmeister, Synthetische Kraftstoffe - OME1: Ein potenziell nachhaltig hergestellter Dieselmotorkraftstoff, 2014.
- [4] L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini, S. Florio, Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in an Old Light-Duty Diesel Car, *Society of Automotive Engineers*, Warrendale, Penn., 2013.
- [5] J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, 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* 91 (12) (2013) 2648–2662.

- <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.05.023>.
- [6] M. Arvidson, M.E. Fakley, M.S. Spencer, Lithium halide-assisted formation of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and formaldehyde, *Journal of Molecular Catalysis* 41 (3) (1987) 391–393. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(87\)80118-9](https://doi.org/10.1016/0304-5102(87)80118-9).
- [7] R. Patrini, M. Marchionna (Snamprogetti S.p.A.).
- [8] C. Chen, H. Song, C. Xia, Z. Li (Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences).
- [9] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts, *Fuel* 89 (11) (2010) 3315–3319. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.014>.
- [10] M. Härtl, P. Seidenspinner, G. Wachtmeister, E. Jacob, Synthetischer Dieselkraftstoff OME1 – Lösungsansatz für den Zielkonflikt NOx-/Partikel-Emission, *MTZ Motortech Z* 75 (7) (2014) 68–73. <https://doi.org/10.1007/s35146-014-0392-7>.

2.2 OME-Herstellungsverfahren

Nach dem Stand der Technik werden OME der Kettenlängen $n = 3 - 5$, welches die bevorzugten Kettenlängen für Kraftstoffanwendungen sind [Lum11], über die teuren Zwischenprodukte Trioxan und Methylal hergestellt [Bur13]. Trioxan und Methylal werden ausgehend von Formaldehyd und Methanol hergestellt [Gru07,Wei17]. Ein Fließbild des aufwendigen Verfahrens zur Synthese von OME über die Zwischenprodukte Trioxan und Methylal ist in Abbildung 1 gezeigt.

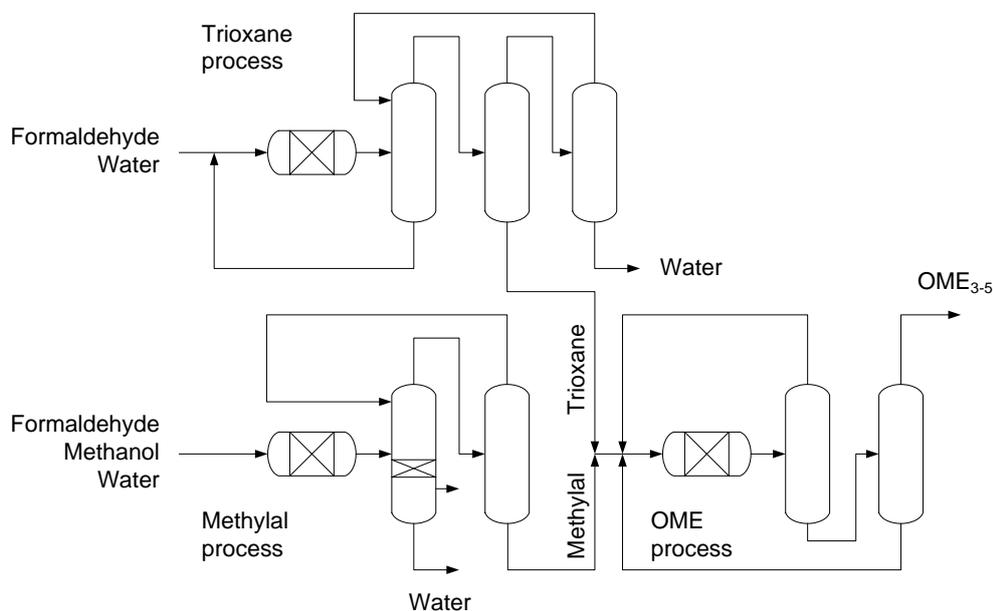


Abbildung 1: Fließbild zur Herstellung von OME über die Zwischenprodukte Trioxan und Methylal [Gru07,Wei17,Bur13].

Aufgrund der Vielzahl und Reaktoren und komplex verschalteten Destillationskolonnen, ist das Verfahren sehr aufwendig und energieintensiv. Für die nachhaltige Produktion von OME, ist daher ein Verfahren wünschenswert, welches OME ausgehend von Formaldehyd und Methanol in wässrigen Lösungen ohne die Herstellung von Zwischenprodukten (wie z.B. Trioxan und Methylal) produziert.

Für die Prozesssynthese und Auslegung des Verfahrens, ist ein Modell zur Beschreibung der Phasengleichgewichte und der chemischen Reaktionen (Gleichgewicht und Reaktionskinetik) im System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal + OME + Trioxan) von essentieller Bedeutung. Aus Vorarbeiten gibt es Modelle für die Systeme (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal) [Kuh06] und (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal + Trioxan) [Alb98]. Der Einfluss von OME auf das Phasenverhalten, sowie die chemischen Reaktionen der OME Bildung, waren zu Beginn des Projektes jedoch unbekannt und mussten daher experimentell untersucht und modelliert werden.

Literatur

- [Alb98] M. Albert: Thermodynamische Eigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen, Dissertation, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, 1998.
- [Bur13] J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse: Production process for diesel fuel components poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methane-based products by hierarchical optimization with varying model depth, *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 2648–2662. doi:10.1016/j.cherd.2013.05.023.
- [Gru07] T. Grützner, H. Hasse, N. Lang, M. Siegert, E. Ströfer: Development of a new industrial process for trioxane production, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5613–5620. doi:10.1016/j.ces.2007.01.047.
- [Kuh06] C. Kuhnert, M. Albert, S. Breyer, I. Hahnenstein, H. Hasse, G. Maurer: Phase equilibrium in formaldehyde containing multicomponent mixtures: Experimental results for fluid phase equilibria of (formaldehyde + (water or methanol) + methylal) and (formaldehyde + water + methanol + methylal) and comparison with predictions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5155–5164. doi:10.1021/ie060131u.
- [Lum11] B. Lumpp, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob: Oxymethylene ethers as diesel fuel additives of the future, *MTZ* 72 (2011) 34–38. doi:10.1365/s38313-011-0027-z.
- [Wei17] J.O. Weidert, J. Burger, M. Renner, S. Blagov, H. Hasse: Development of an integrated reaction–distillation process for the production of methylal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 575–582. doi:10.1021/acs.iecr.6b03847.

2.3 Motorischer Einsatz von OME

Der Einsatz von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen (Oxygenaten) als Reinkraftstoffe oder Beimischkomponenten für Destillat-Diesel zum Einsatz in selbstzündenden Verbrennungsmotoren (Dieselmotoren) ist ein bekannter Forschungsgegenstand, siehe z. B. [1] oder [2]. Dies ist ein Ansatz, um die Rohemissionen nicht nur durch etablierte innermotorische Maßnahmen oder Abgasnachbehandlung zu begrenzen, sondern nun auch die chemische Zusammensetzung des Kraftstoffs gezielt in Richtung sauberer Verbrennung zu beeinflussen [3]. Insbesondere wurde vielfach festgestellt, dass in den Kraftstoffmolekülen enthaltener Sauerstoff zu einer Absenkung der Konzentration und Masse an Rußpartikeln beiträgt, wobei dieser Effekt mit steigendem Sauerstoffgehalt zunimmt; die Stickoxidemissionen werden dabei gemäß bekannter Literatur nicht wesentlich verändert [4,5]. In der hierzu erschienenen Literatur zeigen sich jedoch deutliche Differenzen in der quantitativen Ausprägung dieser Effekte, die wohl auf die unterschiedlichen verwendeten Motortypen oder verschieden gewählten Versuchsbedingungen zurückzuführen sind. So wurde festgestellt, dass die Einflüsse einer abweichenden Strategie bei der Betriebspunktwahl ähnlich große Unterschiede in den NO_x-Emissionen bewirken können wie der Kraftstoff selbst [6]. Neben dem Sauerstoffgehalt ist auch ein Einfluss der Molekülstruktur des Kraftstoffs auf die Rohemissionen bekannt. Ether beispielsweise zeigen bei hohen Lasten eine geringere Rußneigung als Alkohole [7].

Dimethoxymethan (= OME₁) zeigt in Experimenten an Brennerflammen völlig rußfreie Verbrennung [8]. Dieses Verhalten konnte in [9] über einen Rußbildungsmechanismus rechnerisch reproduziert und mit dem Verhalten von Dimethylether (= DME oder OME₀) verglichen werden. Hierbei zeigte OME₁ eine geringere Rußneigung als DME, beide jedoch einen deutlichen Vorteil gegenüber einem Diesel-Vergleichskraftstoff.

Die chemische Struktur von OME₁ ist dahingehend ähnlich zu DME, dass es sich bei beiden Stoffen um C1-Ether handelt, die keine C-C Bindungen in ihren Molekülen aufweisen. Die allgemeine Strukturformel der homologen Reihe der OME mit der Ordnungszahl n lautet:



Während OME₁ einen niedrigen Siedepunkt von 42 °C und niedrige Zündwilligkeit (Cetanzahl 30 [10] bzw. 38 [11]) aufweist, besitzen die OME mit $n > 1$ zunehmend dieselähnliche Eigenschaften und günstige Cetanzahlen. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit existieren bislang nur wenige motorische Untersuchungen zum Verhalten von OME_{n>1} bei der Verbrennung, siehe dazu [12–14]. Dabei wurde in [14] eine Mischung mit Dieselkraftstoff untersucht. In [12] wurde ein PKW mit Euro 2 Emissionsstandard auf den Betrieb mit reinen OME ($n = 3, 4, 5$) umgerüstet. Im Ergebnis zeigte sich ein Rückgang der Partikelemissionen um 77 %.

Der noch sehr lückenhafte Kenntnisstand zur motorischen Nutzung von OME_{n>1} ist Gegenstand des vorliegenden Projektes. Zur Einordnung der angestrebten Erkenntnisse ist es jedoch hilfreich, die vorliegenden Ergebnisse von Experimenten mit OME₁ mit einzubeziehen, da es sich bei OME₁ in gewisser Weise um eine Modellsubstanz für die höheren OME_{n>1} handelt, die in der Literatur bereits untersucht wurde. So zeigt Abbildung 1 eine Übersicht der bislang verfügbaren Ergebnisse von Motorversuchen mit OME₁ und OME_{n>1}.

Versuche mit einer Beimischung von 30 % OME₁ in Diesel (ca. 11 % Sauerstoffgehalt) führten beispielsweise zu einer Reduktion der Partikelmasse (PM) von lediglich 35 % [15,16]. Eine Beimischung von 2 % bzw. 4 % (Sauerstoffgehalt < 2 %) genügte in einer anderen Untersuchung bereits, um die Rußmasse um 46 % bzw. 57 % zu vermindern [17,18]. Ähnliche Resultate werden in [19,20] vorgestellt. In [10] wurde mit einer Beimischung zwischen 0 und 50 % eine Reduktion des Rauchwertes um bis zu 80 % ermittelt. Reines OME₁ wurde in [21] untersucht. Mittels AGR wurde dort eine stöchiometrische Verbrennung realisiert, so dass ein Dreiwegekatalysator eingesetzt werden konnte; dabei wurde eine rußfreie Verbrennung bei geringen NO_x-Emissionen realisiert. Ähnliche Untersuchungen wurden von [22] durchgeführt, wobei die eingesetzte Abgasanalytik die Entstehung von Methanemissionen bei stöchiometrischer Verbrennung zeigte. Einflüsse des Einspritzsystems wurden dort ebenfalls näher betrachtet; so ist bei der Verwendung von OME der geringere Heizwert (geringere Energiedichte) im Vergleich zu Diesel (Faktor ca. 1,8) bei der Auslegung von Einspritzstrategie und Düsenkonfiguration zu berücksichtigen.

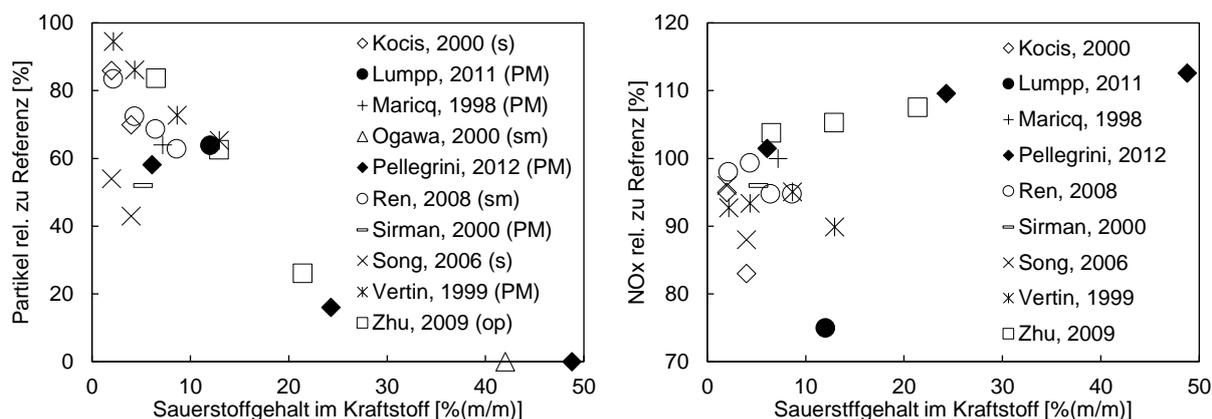


Abbildung 1: Übersicht: relative Änderung von Ruß und NO_x-Emissionen durch Beimischung von OME₁ (keine Füllung) oder OME (n=3,4,5) (ausgefüllt) zu Diesel. (s)=Rußmasse, (PM)=Partikelmasse, (sm)=Schwärzungszahl, (op)=Opazität. Siehe: [2,10,13-15, 17-19,21,23].

Literatur

- [1] M. A. González D. *et al.*, „Oxygenates screening for Advanced Petroleum-Based Diesel Fuels: Part 2. The Effect of Oxygenate Blending Compounds on Exhaust Emissions“, *SAE Technical Paper*, 2001-01-3632, 2001.
- [2] M. B. Sirman, E. C. Owens und K. A. Whitney, „Emissions Comparison of Alternative Fuels in an Advanced Automotive Diesel Engine“, *SAE Technical Paper*, 2000-01-2048, 2000.
- [3] E. Jacob, „Dieselkraftstoffe im technologischen Übergang zum postfossilen Zeitalter“ in 33. *Internationales Wiener Motorensymposium: 26. - 27. April 2012 = 33rd International Vienna Motor Symposium*, 2012, S. 274–293.
- [4] M. D. Boot, P. J.M. Frijters, R. J.H. Klein-Douwel und R. S.G. Baert, „Oxygenated Fuel Composition Impact on Heavy-Duty Diesel Engine Emissions“, *SAE Technical Paper*, 10.4271/2007-01-2018, 2007.
- [5] M. Natarajan *et al.*, „Oxygenates for Advanced Petroleum-Based Diesel Fuels: Part 1. Screening and Selection Methodology for the Oxygenates“, *SAE Technical Paper*, 2001-01-3631, 2001.
- [6] C. J. Mueller, A. L. Boehman und G. C. Martin, „An Experimental Investigation of the Origin of Increased NO_x Emissions When Fueling a Heavy-Duty Compression-Ignition Engine with Soy Biodiesel“, *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Jg. 2, Nr. 1, S. 789–816, 2009.
- [7] A. Schönborn, N. Ladommatos, J. Williams, R. Allan und J. Rogerson, „The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion“, *Combustion and Flame*, Jg. 156, Nr. 7, S. 1396–1412, 2009.
- [8] K. I. Svensson, M. J. Richards, A. J. Mackrory und D. R. Tree, „Fuel Composition and Molecular Structure Effects on Soot Formation in Direct-Injection Flames Under Diesel Engine Conditions“, *SAE Technical Paper*, 2005-01-0381, 2005.
- [9] T. Kitamura, T. Ito, J. Senda und H. Fujimoto, „Mechanism of smokeless diesel combustion with oxygenated fuels based on the dependence of the equivalence ration and temperature on soot particle formation“, *International Journal of Engine Research*, Jg. 3, Nr. 4, S. 223–248, 2002.
- [10] R. Zhu *et al.*, „Performance and Emission Characteristics of Diesel Engines Fueled with Diesel-Dimethoxymethane (DMM) Blends“, *Energy Fuels*, Jg. 23, Nr. 1, S. 286–293, 2009.

- [11] M. Härtl, P. Seidenspinner, G. Wachtmeister und E. Jacob, „Synthetischer Dieseldieselkraftstoff OME1 – Lösungsansatz für den Zielkonflikt NOx-/Partikel-Emission“, *MTZ Motortech Z*, Jg. 75, Nr. 7, S. 68–73, 2014.
- [12] B. Lumpp, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann und E. Jacob, „Oxymethylenether als Dieseldieselkraftstoff-zusätze der Zukunft“, *MTZ Motortech Z*, Jg. 72, Nr. 3, S. 198–203, 2011.
- [13] L. Pellegrini *et al.*, „Combustion Behaviour and Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in a Light-Duty Diesel Engine“, *SAE Technical Paper*, 2012-01-1053, 2012.
- [14] L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini und S. Florio, „Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in an Old Light-Duty Diesel Car“, *SAE Technical Paper*, 2013-01-1035, 2013.
- [15] A. S. Cheng, R. W. Dibble und B. A. Buchholz, „The Effect of Oxygenates on Diesel Engine Particulate Matter“, *SAE Technical Paper*, 2002-01-1705, 2002.
- [16] K. D. Vertin *et al.*, „Methylal and Methylal-Diesel Blended Fuels for Use in Compression-Ignition Engines“, *SAE Technical Paper*, 1999-01-1508, 1999.
- [17] K. H. Song und T. A. Litzinger, „Effects of Dimethoxymethane blending into diesel fuel on soot in an optically accessible DI diesel engine“, *Combustion Science and Technology*, Jg. 178, Nr. 12, S. 2249–2280, 2006.
- [18] D. Kocis, K. Song, H. Lee und T. Litzinger, „Effects of Dimethoxymethane and Dimethylcarbonate on Soot Production in an Optically-accessible DI Diesel Engine“, *SAE Technical Paper*, 2000-01-2795, 2000.
- [19] Z. H. Huang *et al.*, „Combustion and emission characteristics of a compression ignition engine fuelled with Diesel–dimethoxy methane blends“, *Energy Conversion and Management*, Jg. 47, 11-12, S. 1402–1415, 2006.
- [20] Y. Ren *et al.*, „Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends“, *Fuel*, Jg. 87, Nr. 12, S. 2691–2697, 2008.
- [21] H. Ogawa, N. Nabi, M. Minami, N. Miyamoto und K. Bong-Seock, „Ultra Low Emissions and High Performance Diesel Combustion with a Combination of High EGR, Three-Way Catalyst, and a Highly Oxygenated Fuel, Dimethoxy Methane (DMM)“, *SAE Technical Paper*, 2000-01-1819, 2000.
- [22] Härtl, „Emissionsreduktion bei Dieselmotoren durch den Einsatz sauerstoffhaltiger Kraftstoffe“. Dissertation, Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen, Technische Universität München, München, 2015.
- [23] M. M. Maricq, R. E. Chase, D. H. Podsiadlik, W. O. Siegl und E. W. Kaiser, „The Effect of Dimethoxy Methane Additive on Diesel Vehicle Particulate Emissions“, *SAE Technical Paper*, Nr. 982572, 1998.

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Verbundprojekts „Verbund Oxymethylenether (OME): Umweltfreundliche Dieselkraftstoff-additive aus nachwachsenden Rohstoffen“ fanden im halbjährlichen Rhythmus Projekttreffen statt um den Fortschritt des Projektes zu diskutieren. Dadurch erfolgte eine Vernetzung zwischen der Anwendung (TU München, Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen) und der Herstellung von OME (KIT Karlsruhe, Institut für Katalyseforschung und –technologie sowie TU Kaiserslautern, LTD).

Durch die Aktualität des Vorhabens kam es zu zahlreichen Anfragen. Im Rahmen des Berichtszeitraums ergaben sich Kontakte zu den folgenden akademischen Einrichtungen und Unternehmen:

- Bruker Optik GmbH
- Institut für Physikalische Chemie (KIT)
- Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ)
- Fraunhofer IWM
- ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
- Institut für Chemie und Biochemie (FU Berlin)
- OWI Oel-Waerme-Institut gGmbH

Im Rahmen des Projektes erfolgte eine Zusammenarbeit mit der Analytik-Service Gesellschaft mbH, die seit Jahren als Importeur für OME tätig ist und maßgeblich am Normungsarbeitskreis „Anforderungen an Polyoxymethyldimethylether (OME)“ des DIN (NA 062-06-32-06) beteiligt ist. Diese Normungstätigkeit ist die Voraussetzung für eine spätere Einführung von OME-Kraftstoff in Feld und steht in engem Zusammenhang mit den Verbrennungs- und Emissionseigenschaften der einzelnen OME_n sowie ihren physikalischen Eigenschaften abhängig von der Kettenlänge n (Tieftemperaturstabilität, Siedelinie). Von Seiten des Projektes erfolgte eine Teilnahme an den Normungssitzungen mit Beiträgen zu den im Projekt erzielten Erkenntnissen.

Eine weitere Zusammenarbeit erfolgte mit dem Dichtungshersteller Wallstabe und Schneider, der sein Labor für die Untersuchung von Elastomeren unter OME-Einwirkung zur Verfügung gestellt und wertvolle Informationen zum Festigkeitsverhalten von Dichtungen kostenfrei zur Verfügung gestellt und somit die Umbauarbeiten am Motorenprüfstand unterstützt hat.

Innerhalb des Projektes ist die Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie KIT und der TU Kaiserslautern hervorzuheben, die durch die Versorgung mit OME für die Motorenversuche an der TUM die experimentellen Arbeiten ermöglicht haben. Durch die Firma OME-Technologies, ein Spin-off der TU Kaiserslautern, wurden ausreichende Mengen an Versuchskraftstoff an das TUM-Motorenlabor geliefert, die Versuchsergebnisse sind im Folgenden in diesem Bericht beschrieben.

II. Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

1.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

1.1.1. FKZ: 22403814 KIT-IKFT: Synthese

AP1 - Synthese von OME aus MeOH/DME: Batchprozess

OME-Synthese aus Methylal und Trioxan

Die Herstellung von OME durch eine säurekatalysierte Umsetzung von Methylal (OME 1) und Trioxan entsprach dem Stand der Technik zu Beginn des FNR-Projekts [1]. Lautenschütz et al. [2] zeigten, dass die Geschwindigkeit der OME-Synthese durch die Zugabe von Wasser beeinflusst werden kann. Im Rahmen des FNR-Projekts wurde dieses Kriterium für großtechnisch verfügbares OME 1 (Ineos Paraform, Solvalid 100) untersucht. Hierdurch sollte der Einfluss der verfügbaren OME 1-Qualität auf die Skalierbarkeit einer OME-Herstellung aus OME 1 und Trioxan abgeschätzt werden. Eine Gegenüberstellung der Reaktionsverläufe erfolgt in Abbildung 1. Im Rahmen einer Synthese mit technischem OME 1 kann anhand von Abbildung 1 (A) eine deutliche Inhibierungsphase zu Beginn des Versuchs identifiziert werden. Der TRI-Umsatz X_{TRI} nach 2.5 min beträgt 10%. Erst nach ca. 25 min liegt das System im Gleichgewicht vor ($X_{\text{TRI}} = 95\%$). Die Untersuchung des großtechnisch verfügbarem OME 1 nach erfolgter Trocknung durch CaH_2 zeigt nach ca. 2.5 min einen Umsatz von $X_{\text{TRI}} = 30\%$. Dieses System befindet sich bereits nach ca. 10 min im Gleichgewicht ($X_{\text{TRI}} = 95\%$). Die Erhöhung der Synthesegeschwindigkeit durch eine zusätzliche Trocknung erfolgt hierbei in Übereinstimmung mit den Beobachtungen durch Lautenschütz et al. [2].

Werden die beobachteten Reaktionszeiten zur Einstellung einer konstanten Produktverteilung zur Berechnung von Weight Hourly Space Velocity (*WHSV*)-Werten verwendet, ergeben sich 800 h^{-1} für den Einsatz von industriell verfügbarem OME 1 und 2000 h^{-1} für getrocknetes OME 1. Diese Betriebsparameter können für die Abschätzung der Investitionskosten von Synthesereaktoren genutzt werden (Festbettporosität: 0.4) [3]. Bei gleichem Durchmesser und einer Produktionsleistung von 10 t/h OME-Synthesegemisch ergibt sich bei Einsatz einer Trocknung eine Verringerung der Investitionskosten für den Reaktor von ca. 45%. Bei 8000 Betriebsstunden im Jahr und einem 10-jährigen Anlagenbetrieb würden sich anhand der eingesparten Investitionskosten für den Reaktor jedoch maximale spezifische Trocknungskosten von $0.04 \text{ €/t}_{\text{OME-Feed}}$ ergeben. Ob eine chemische Trocknung zu diesen Konditionen technisch realisiert werden kann, ist fraglich. Der Einsatz einer chemischen Trocknung kann daher zur Darstellung hochreiner Produkte im Labormaßstab dienen. Für eine industrielle Produktion von OME erscheinen die bereits verfügbaren OME 1-Qualitäten bereits vielversprechend und ökonomisch vorteilhaft.

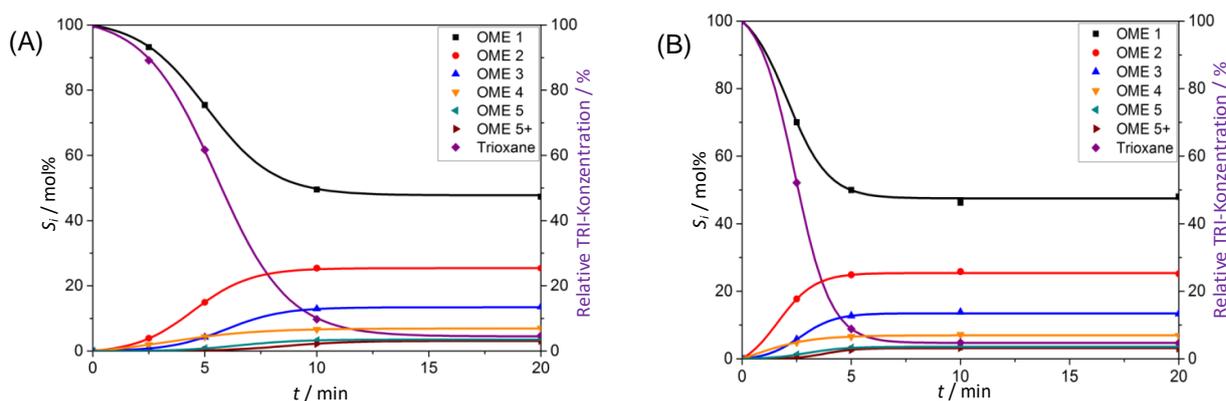
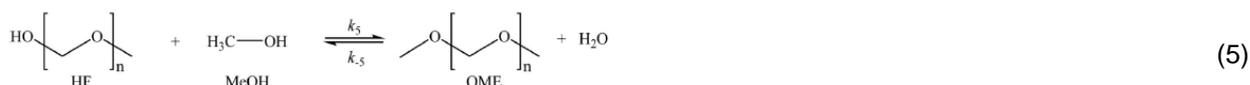
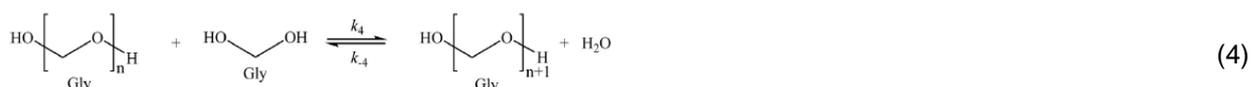


Abbildung 1: Kinetische Untersuchung der OME-Synthese mittels großtechnisch verfügbarem DMM (A) ohne Trocknung (B) mit Trocknung, Selektivität S_i über der Reaktionszeit t , Reaktionsbedingungen: $\vartheta = 25 \text{ °C}$, molekulares Verhältnis $\text{DMM/TRI} = 3$, Katalysator H-BEA 25 (0.3 m%).

OME-Synthese aus Methanol und Paraformaldehyd

Die OME-Synthese aus Methanol und Paraformaldehyd (p-FA) ermöglicht die Herstellung der Oxygenatverbindungen aus günstigen Basischemikalien. Die Herstellung von OME ist durch die Wahl der Edukte jedoch mit der Bildung des Koppelprodukts Wasser verbunden. Wasser erweitert das vorliegende Reaktionsnetzwerk durch die Bildung von Halbacetalen und Glykolen. Das vollständige Reaktionsnetzwerk einer OME-Herstellung aus Methanol und p-FA wird durch die Reaktionsgleichungen (1) bis (8) dargestellt. Die Reaktionen (1) und (2) stehen hierbei für die Umsetzung von FA und Wasser bzw. Methanol zu den initialen Glykol- (1) und Halbacetalverbindungen (2). Die Reaktionen (3) und (4) beschreiben das Kettenwachstum von Glykol- und Halbacetaloligomeren durch die Aufnahme von FA aus Methoxymethanol (3) und Methylenglycol (4). Reaktion (5) beschreibt die Bildung eines Vollacetals durch Reaktion eines Halbacetals mit Methanol. Reaktion (6) steht für das Kettenwachstum von OME durch Aufnahme von FA. Reaktion (7) stellt die Bildung des Nebenproduktes Methylformiat durch Reaktion von FA-Molekülen dar und durch Reaktion (8) wird das Gleichgewicht zwischen FA und Trioxan beschrieben.



Die Beeinflussung der chemischen Gleichgewichtslage durch die Wahl geeigneter Reaktionsparameter ist ein elementarer Bestandteil der Charakterisierung eines Reaktionssystems. Die Erhebung der Daten erfolgte in einer Reihe von Experimenten, wobei satzweise Versuche mit dem System Methanol und p-FA in einem Syntheseautoklaven durchgeführt wurden. Der schematische Aufbau des verwendeten Autoklaven ist in Abbildung 2 dargestellt.

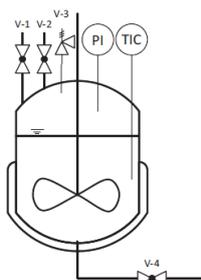


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des Syntheseautoklaven zur Untersuchung der OME-Synthese aus MeOH und p-FA.

Für die experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtszustände wird zunächst ein Gemisch aus Methanol und *p*-FA durch das Ventil V-1 in den Autoklaven überführt. Anschließend wird im Autoklaven die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt. Die chemische Umsetzung wird durch die Zugabe des Katalysators durch Ventil V-2 initiiert. Der Reaktionsverlauf und die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes konnte durch konsekutive Probenahme über das Ventil V-4 beobachtet werden. Hierbei zeigen die untersuchten Systeme eine Einstellung von 99% des Gleichgewichtsumsatzes innerhalb von 3 h. Zur sicheren Bestimmung der Gleichgewichtslage erfolgt die Analyse des Produktgemisches im Gleichgewichtszustand nach 24 h. Die analytische Erfassung der OME-Oligomere und Methanol erfolgte durch GC-FID-Analyse. Die Bestimmung von Wasser konnte durch Karl-Fischer-Titration realisiert werden. Die pauschale FA-Konzentration wurde durch Na₂SO₃-Titration ermittelt. Die Bestimmung von Hemiformalen und Glycolen war durch die eingesetzten analytischen Methoden nicht möglich und mussten durch bereits publizierte Gleichgewichtsdaten abgeschätzt werden [4-6].

Mit Hilfe der erhobenen experimentellen Daten erfolgte die Berechnung von Gleichgewichtskonstanten nach Gleichung (9). Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wurde durch die Anpassung der van't Hoff-Parameter *A* und *B* an die experimentellen Daten nach Gleichung (10) ausgeführt. Die ermittelten van't Hoff-Parameter der untersuchten Reaktionen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

$$K_j(T) = \prod_{i=1}^n x_i^{v_i} \quad (9)$$

$$\ln(K_j(T)) = A + \frac{B}{T(K)} \quad (10)$$

Tabelle 1: Van't Hoff-Parameter der Gleichgewichtskonstanten in der Synthese von OME aus Methanol und *p*-FA.

Reaktion	Kettenlänge	A	B
(5)	n = 1	-0.7576	875.6
(5)	n = 2	-0.9705	908.3
(5)	n = 3	-1.1832	941.0
(5)	n = 4	-1.3961	973.8
(5)	n = 5	-1.6088	1006.4
(5)	n = 6	-1.8217	1039.1
(5)	n = 7	-2.0345	1071.8
(5)	n = 8	-2.2472	1104.5
(5)	n = 9	-2.4600	1137.2
(5)	n = 10	-2.6728	1169.9
(6)	n > 0	-2.4624	3041.5
(8)	-	-6.8289	8252.0

Neben der Ermittlung der chemischen Gleichgewichtslage der OME-Synthese aus Methanol und *p*-FA, erfolgte die Anfertigung einer kinetischen Beschreibung des Reaktionssystems. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_j(T)$ wurden durch Anpassung der experimentellen Daten mittels der Software Presto Kinetics V 4.8. vorgenommen. Hierbei wurden hyperbolische kinetische Ansätze genutzt. Für die Reaktionen von Formaldehyd mit Wasser und Methanol zur Bildung der initialen Glykole (1) und Halbacetalstruktur (2) werden Gleichung (11) und (12) verwendet. Die Beschreibung des Kettenwachstums der Halbacetale (3) und Glykole (4) erfolgt durch die Gleichungen (13) und (14). Gleichung (5) beschreibt die Bildung des Vollacetals bei Umsetzung eines Halbacetals mit Methanol. Die Formulierung des entsprechenden kinetischen Ausdrucks ist durch Gleichung (15) gegeben. Das Kettenwachstum der OME-Oligomere nach Gleichung (6) wird durch Gleichung (16) beschrieben. Die Bildung der Nebenprodukte Methylformiat (7) und Trioxan (8) werden den Ausdrücken (17) und (18) entsprechend abgebildet. Die Temperaturabhängigkeit der kinetischen Konstanten nach Arrhenius ist durch Gleichung (19) gegeben. Im Rahmen der Modellbildung wurde ein Inhibierungsverhalten der chemischen Reaktion festgestellt. Die Beschreibung des Inhibierungsverhaltens erfolgte durch

die Einführung eines Inhibierungsparameters β nach Gleichung (20). Dabei wurden die Inhibierungs-konstanten h_i der Komponente i durch Modellanpassung ermittelt. Für die Inhibierungskonstanten wurden die Werte 1, 0.9 und 0.2 für Wasser, Methanol und OME ermittelt.

$$r_1 = k_1(T) \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{FA}} - \frac{k_1(T)}{K_1(T)} \cdot c_{\text{Gly}_1} \quad (11)$$

$$r_2 = k_2(T) \cdot c_{\text{MeOH}} \cdot c_{\text{FA}} - \frac{k_2(T)}{K_2(T)} \cdot c_{\text{HF}_1} \quad (12)$$

$$r_{3_n} = k_{3_n}(T) \cdot c_{\text{HF}_n} \cdot c_{\text{HF}_1} - \frac{k_{3_n}(T)}{K_{3_n}(T)} \cdot c_{\text{HF}_{n+1}} \cdot c_{\text{MeOH}} \quad (13)$$

$$r_{4_n} = k_{4_n}(T) \cdot c_{\text{Gly}_n} \cdot c_{\text{Gly}_1} - \frac{k_{4_n}(T)}{K_{4_n}(T)} \cdot c_{\text{Gly}_{n+1}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (14)$$

$$r_{5_n} = c_{\text{Cat}} \cdot \beta_{\text{Inh}} \cdot \left[k_{5_n}(T) \cdot c_{\text{HF}_n} \cdot c_{\text{MeOH}} - \frac{k_{5_n}(T)}{K_{5_n}(T)} \cdot c_{\text{OME}_n} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \right] \quad (15)$$

$$r_{6_n} = c_{\text{Cat}} \cdot \beta_{\text{Inh}} \cdot \left[k_{6_n}(T) \cdot c_{\text{OME}_n} \cdot c_{\text{FA}} - \frac{k_{6_n}(T)}{K_{6_n}(T)} \cdot c_{\text{OME}_{n+1}} \right] \quad (16)$$

$$r_7 = c_{\text{Cat}} \cdot \beta_{\text{Inh}} \cdot [k_7(T) \cdot c_{\text{FA}}^2] \quad (17)$$

$$r_8 = c_{\text{Cat}} \cdot \beta_{\text{Inh}} \cdot \left[k_8(T) \cdot c_{\text{FA}}^3 - \frac{k_8(T)}{K_8(T)} \cdot c_{\text{Tri}} \right] \quad (18)$$

$$k_j(T) = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (19)$$

$$\beta_{\text{Inh}} = \frac{1}{(1 + h_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + h_{\text{MeOH}} \cdot c_{\text{MeOH}} + h_{\text{OME}} \cdot \sum_{n=1}^{10} c_{\text{OME}_n})^2} \quad (20)$$

Die im Rahmen der Arbeit neu ermittelten Parameter k_0 und E_A der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{5_n} und k_{6_n} sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Parameter k_0 und E_A für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{5_n} bis k_{6_n} (19) der OME-Synthese aus Methanol und p-FA, bezogen auf die Reaktionsgleichungen (11) bis (20).

Reaktions- geschwindigkeitskonstante	k_0 ((l/mol) ⁿ ·s ⁻¹)	E_A (J/mol)
k_{5_1}	$8.06 \cdot 10^4$	$4.73 \cdot 10^4$
k_{5_2}	$6.58 \cdot 10^4$	$4.63 \cdot 10^4$
k_{5_3}	$1.53 \cdot 10^5$	$4.93 \cdot 10^4$
k_{5_4}	$3.57 \cdot 10^5$	$5.23 \cdot 10^4$
k_{5_5}	$8.32 \cdot 10^5$	$5.54 \cdot 10^4$
k_{5_6}	$1.94 \cdot 10^6$	$5.84 \cdot 10^4$
k_{5_7}	$4.51 \cdot 10^6$	$6.14 \cdot 10^4$
k_{5_8}	$1.05 \cdot 10^7$	$6.45 \cdot 10^4$
k_{5_9}	$2.45 \cdot 10^7$	$6.75 \cdot 10^4$
$k_{5_{10}}$	$5.71 \cdot 10^7$	$7.05 \cdot 10^4$
k_{6_1}	$3.99 \cdot 10^{-1}$	$5.72 \cdot 10^3$
k_{6_2}	$2.29 \cdot 10^1$	$1.98 \cdot 10^4$
k_{6_3}	$1.31 \cdot 10^3$	$3.40 \cdot 10^4$
k_{6_4}	$7.53 \cdot 10^4$	$4.81 \cdot 10^4$
k_{6_5}	$4.32 \cdot 10^6$	$6.22 \cdot 10^4$
k_{6_6}	$2.48 \cdot 10^8$	$7.63 \cdot 10^4$
k_{6_7}	$1.42 \cdot 10^{10}$	$9.04 \cdot 10^4$
k_{6_8}	$8.15 \cdot 10^{11}$	$1.05 \cdot 10^5$
k_{6_9}	$4.68 \cdot 10^{13}$	$1.19 \cdot 10^5$
$k_{6_{10}}$	$2.68 \cdot 10^{15}$	$1.33 \cdot 10^5$

Die kinetische Beschreibung eines Reaktionssystems ist eine wichtige Voraussetzung für die Auslegung technischer Reaktoren und ist damit eine elementare Grundlage für die Skalierung eines chemischen Prozesses. Die hier ermittelten kinetischen Parameter können nun für die Auslegung eines entsprechenden Verfahrens herangezogen werden. Zusätzlich konnten durch die Anpassung der Inhibierungsparameter h_i wichtige Limitierungen des kinetischen Systems identifiziert werden. Demnach wirken sich hohe Konzentrationen an Wasser, Methanol, aber auch OME selbst nachteilig auf die Reaktionsgeschwindigkeiten aus (siehe Gleichung (20)). Diese Erkenntnis kann als wichtiges Kriterium für nachfolgende Reaktionsoptimierungen angesehen werden. Der Einsatz von Reaktivtrenntechniken könnte demnach durch gezielte Entfernung von OME-Oligomeren der Inhibierung des Katalysators entgegenwirken. Die Gleichgewichtsdaten und die kinetischen Parameter wurden in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht [7].

OME-Synthese aus Dimethylether und Trioxan

Die Entwicklung neuartiger Syntheserouten ermöglicht die Etablierung neuartiger Wertschöpfungsketten und eröffnet die Nutzung ökonomischer und ökologischer Potenziale. Eine OME-Synthese aus Dimethylether (DME) und Trioxan (TRI) stellt eine entsprechende Synthesemöglichkeit dar [8] und wurde durch experimentelle Arbeiten untersucht. Die Nutzung von DME für eine OME-Synthese stellt hierbei vor dem Hintergrund einer biomassetämmigen OME-Produktion einen besonderen Anreiz dar. Dies basiert auf der Nutzung von DME als Intermediat zu Herstellung von Kraftstoffen aus Biomasse durch das bioliq®-Verfahren am Karlsruher Institut für Technologie. Hierbei wird Biomasse durch Pyrolyse in Synthesegas umgewandelt und anschließend in DME überführt. Durch einen Dimethylether-to-Gasoline (DTG)-Reaktor wird anschließend hochoktaniges Benzin erzeugt. Die Demonstration einer OME-Synthese aus DME könnte demnach die Integration einer OME-Herstellung in eine bestehende Biomasse-Plattform ermöglichen.

Zur experimentellen Umsetzung wurde zunächst ein Versuchsaufbau entworfen und realisiert. Es handelt sich bei der Apparatur um einen Syntheseautoklaven aus Edelstahl. Eine schematische Darstellung des Apparates ist in Abbildung 3 gezeigt.

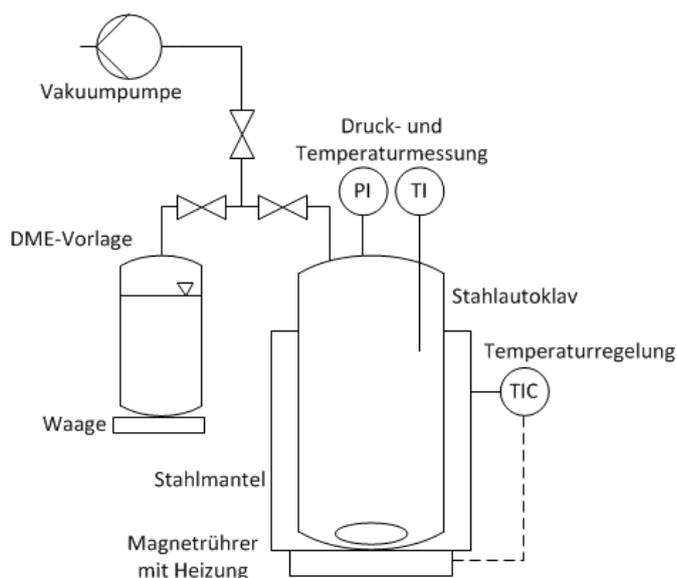


Abbildung 3: Versuchsaufbau zur Synthese von OME aus DME und TRI.

Der Syntheseautoklav ist mit einem Stahlmantel versehen und wird auf einer Magnetührplatte mit Heizung gelagert. Die Innentemperatur wird mit einem NiCr-Ni-Thermoelement gemessen. Der Innendruck des Apparates kann an einem Membran-Manometer abgelesen werden. Die Temperaturkontrolle erfolgt über die Bestimmung der Stahlmantel-Temperatur durch ein Pt-100 Thermometer. Der Messwert des Thermometers wird als Führungsgröße für die Heizung des Magnetührers verwendet. Zur Befüllung des Autoklaven kann der Deckel vom Rest des Apparates getrennt werden. Die Dichtung erfolgt hierbei über O-Ringe aus FFKM. Der Deckel verfügt über einen Anschluss zu einer Vakuumpumpe und einer DME-Vorlage. Die DME-Vorlage ist auf einer Waage gelagert, so dass während des Überführens von DME in den Autoklaven die überführte Menge ermittelt werden kann. Zur Durchführung der Synthese von OME aus DME und Trioxan wurde eine präparative Methode entwickelt. Das entsprechende Syntheseprotokoll ist schematisch in Abbildung 4 skizziert.

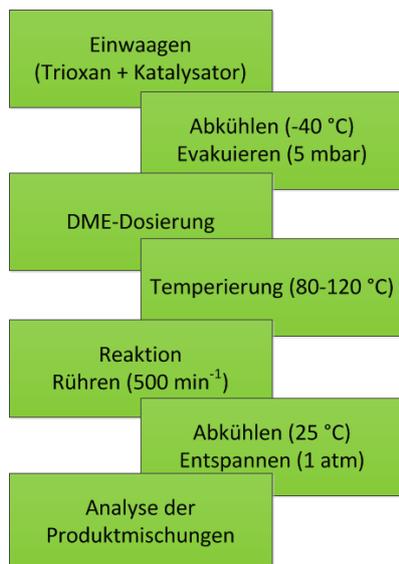


Abbildung 4: Schematische Darstellung der präparativen Methode zur Synthese von OME aus DME und TRI.

Die experimentelle Durchführung beginnt mit der Einwaage von Trioxan und einem beliebigen Katalysator in den Autoklaven. Anschließend erfolgt eine Abkühlung durch die Platzierung des Autoklaven in einem Bad aus flüssigem Stickstoff. Die Innentemperatur des Autoklaven wird durch dieses Vorgehen auf -40 °C abgesenkt. Zeitgleich erfolgt die Evakuierung des Systems durch das Anlegen eines Absolutdrucks von 5 mbar mittels einer Vakuumpumpe. Anschließend erfolgt die Dosierung von DME. Hierzu wird das Anschlussventil zur Vakuumpumpe geschlossen und das Ventil am Kopf der DME-Vorlage geöffnet. Gasförmiges DME entweicht dann aus dem Vorlagebehälter und kondensiert im Autoklaven. Die zugeführte Menge des DME kann über die Waage, auf welcher die DME-Vorlage gelagert ist, ermittelt werden. Anschließend erfolgte die Temperierung des Autoklaven auf die gewünschte Synthesetemperatur. Bei Erreichen der gewünschten Synthesetemperatur erfolgt die Inbetriebnahme des Rührers und somit der Beginn der Versuchszeit. Nach dem Ablauf der Versuchszeit erfolgt die Abkühlung des Autoklaven. Um Veränderungen der chemischen Zusammensetzung aufgrund des Abkühlvorgangs zu vermeiden, wird dieser Schritt der präparativen Methode durch die Platzierung des Autoklaven in einem Bad aus flüssigen Stickstoff beschleunigt. Der Abkühlvorgang kann hierdurch innerhalb von 10 min realisiert werden. Die Innentemperatur wird auf 25 °C abgesenkt. Anschließend erfolgt die Entspannung des Autoklaveninhalts durch kopfseitige Entlüftung des DMEs. Sollte es im Rahmen der chemischen Umsetzung zur Bildung von OMEs gekommen sein, wird im Autoklaven eine flüssige Produktphase vorgefunden, die durch GC-FID-Analytik untersucht werden kann. Die beschriebene Technik konnte erfolgreich zur Demonstration einer OME-Synthese aus DME und Trioxan genutzt werden und die erhobenen experimentellen Daten sind in einer Fachzeitschrift veröffentlicht [9]. Im Rahmen der Synthesversuche erfolgten Variationen der Versuchszeit, der Reaktionstemperatur und der Stöchiometrie. In Abbildung 5 sind die Massenanteile der OME-Oligomere in der flüssigen Produktphase ($w_{i,PP}$), die gemäß der oben beschriebenen experimentellen Prozedur erhalten wurden, gezeigt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h ist ein geringfügiges Maximum in der Massenverteilung der OME-Produkte für OME 3 zu erkennen. Mit zunehmender Reaktionszeit steigt der Anteil der kurzkettigen OME-Oligomere OME 1 und OME 2. Der Gehalt der höheren OME-Oligomere OME 3, OME 4 und OME 5 nimmt hingegen ab. Für eine Reaktionszeit von 48 h konnte kein OME 5 mehr im System nachgewiesen werden. Für OME 4 trifft dies nach 72 h zu.

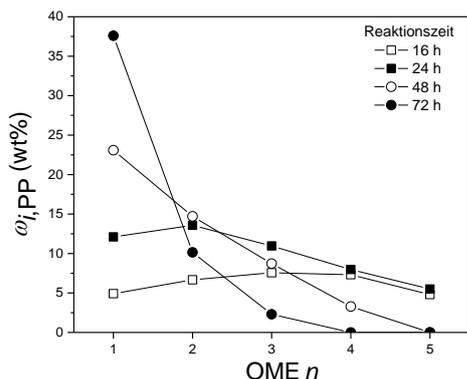


Abbildung 5: Massenanteil von OME-Oligomeren in der flüssigen Produktphase der Autoklavensynthese aus DME und Trioxan (Reaktionsbedingungen: 353 K, $n_{\text{Trioxan}} / n_{\text{DME}} = 0.25, 0.4$ wt% H-BEA 25) [9].

Danach wurde die Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, wobei der Reaktionsmischung ein interner Standard zur Quantifizierung der Reaktionsprodukte zugegeben wurde. Damit wurden eduktbezogene Ausbeuten $Y_{i,\text{Edukte}}$ der Komponente i aus der nachgewiesenen Menge in der Produktmischung m_i und den initialen Einwaagen von Trioxan $m_{\text{Trioxan},0}$ und DME $m_{\text{DME},0}$ nach Gleichung (21) bestimmt.

$$Y_{i,\text{Edukte}} = \frac{m_i}{m_{\text{Trioxan},0} + m_{\text{DME},0}} \cdot 100 \text{ wt\%} \quad (21)$$

Die Versuche zeigten eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung, die in Abbildung 6 wiedergegeben ist. Bei einer Temperatur von 353 K liegt OME 3 mit 3.1 wt% als Hauptprodukt vor. In Analogie zur Reaktionszeitstudie wird eine Abnahme des Gehalts an OME 3, OME 4 und OME 5 mit zunehmender Reaktionstemperatur beobachtet. Gleichzeitig nimmt der Gehalt an den kurzkettigen Oligomeren OME 1 und OME 2 zu.

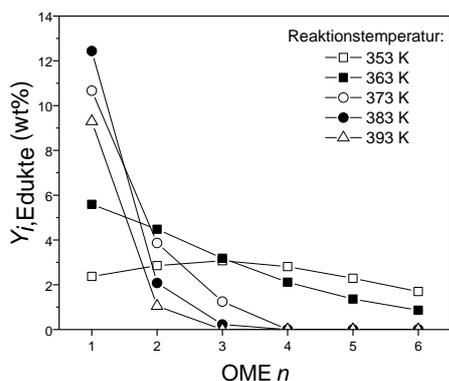
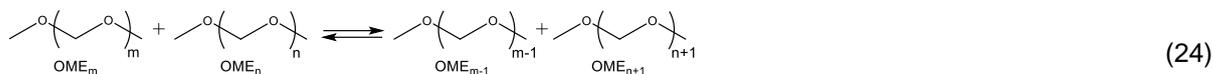


Abbildung 6: Eduktbezogene Ausbeuten $Y_{i,\text{Edukte}}$ von OME-Oligomeren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Reaktionsbedingungen: 16 h, $n_{\text{Trioxan}} / n_{\text{DME}} = 0.25, 0.4$ wt% H-BEA 25) [9].

Die beobachtete Verschiebung der Produktverteilungen mit zunehmender Reaktionszeit und -temperatur weist auf das Ablufen von Folgereaktionen hin. Hierbei könnte zunächst eine Bildung von OME durch Einbau von Trioxan in DME entsprechend (22) oder die Insertion von FA nach (23) erfolgen. Nach der Bildung der OME-Struktur erfolgt dann die Aufnahme von FA-Einheiten durch die OME-Verbindungen nach Reaktion (6) und der Austausch von FA-Monomereinheiten zwischen OME-Molekülen nach (23). Dies führt zur Bildung von OME-Produktverteilungen gemäß (24).



Die Einstellung der beobachteten Produktverteilungen mit hohen Anteilen an kurzkettigen Oligomeren wird auf das Ablaufen von Nebenreaktionen zurückgeführt. Hierbei kann angenommen werden, dass Reaktion (23) im Anschluss an Reaktion (6) erfolgt. Hierbei wird zunächst ein FA-Molekül durch ein OME-Oligomer freigesetzt, welches der Rückreaktion in (6) entspricht. Anschließend wird dieses FA-Molekül durch ein anderes OME-Oligomer aufgenommen, welches der Hinreaktion von (6) entspricht. Da die beobachtete Kettenlänge der Reaktionssysteme mit zunehmender Temperatur und Reaktionszeit abnimmt, muss von einer Entfernung von FA aus dem Reaktionssystem ausgegangen werden. Eine mögliche Erklärung hierfür stellt die Umsetzung von zwei FA-Molekülen zu Methylformiat nach Reaktion (7) dar. Eine graphische Darstellung hierfür ist in Abbildung 7 gezeigt. In der Auftragung werden der Umsatz von DME (X_{DME}) und die Ausbeute für Methylformiat ($Y_{\text{Methylformiat, RE}}$) für eine Variation der Versuchstemperatur dargestellt. Für Reaktionstemperaturen von 353 bis 373 K erfolgt eine Zunahme des DME-Umsatzes. Der maximale DME-Umsatz beträgt 13.9 wt%. Der Umsatz ist für Temperaturen oberhalb von 373 K rückläufig. Dies beruht auf der zunehmenden Bildung von Methylformiat gemäß der beschriebenen Reaktionsabfolge. Hierbei bewirkt eine schnellere Gleichgewichtsumwandlung von Trioxan zu FA nach (8) die rasche Bildung von Methylformiat. Da FA und Trioxan hierdurch aus dem Reaktionssystem entfernt werden, stehen sie nicht mehr für eine OME-Synthese zur Verfügung.

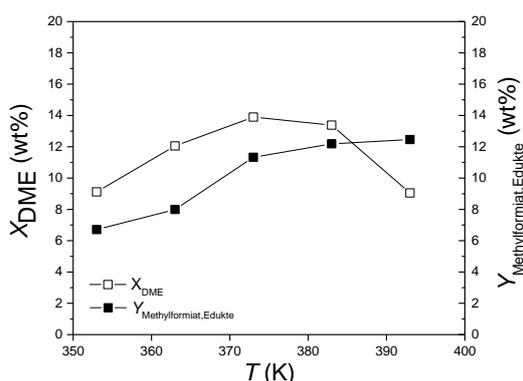


Abbildung 7: DME-Umsatz (X_{DME}) und eduktbezogene Ausbeute an Methylformiat ($Y_{\text{Methylformiat, RE}}$) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Reaktionsbedingungen: 16 h, $n_{\text{Trioxan}} / n_{\text{DME}} = 0.25$, 0.4 wt% H-BEA 25) [9].

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle sagen, dass eine effiziente OME-Synthese aus DME und Trioxan prinzipiell möglich ist, was bislang noch nicht experimentell nachgewiesen wurde. Damit wurde auch gezeigt, dass eine biomassestämmige OME-Herstellung auf Basis der Plattformchemikalie DME erfolgen kann. Eine Integration in bestehende Nutzungskonzepte von Biomasse zur Herstellung von Energieträgern wäre damit realisierbar. Die Wahl des Reaktionspartners Trioxan für diese Untersuchung basierte auf seinen günstigen physikalischen Eigenschaften als Modelkomponente. Der Einsatz von Trioxan aus Biomasse erscheint allerdings eher ungünstig. Dies beruht auf den relativ hohen Kosten dieser Verbindung und der aufwändigen Herstellung (siehe Bericht zu Teilvorhaben 2). So können FA-Oligomere in Form wässriger FA-Lösungen zu ca. 30 €/kmol_{FA} bezogen werden [10], wohingegen für Trioxan Kosten von ca. 90 €/kmol_{FA} anzusetzen wären [11]. Die Substitution von Trioxan im Rahmen einer Weiterentwicklung der OME-Synthese aus DME erscheint daher wünschenswert.

OME-Synthese aus DME und wässriger Formaldehydlösung

Die Verwendung von wässriger FA-Lösung wird als Weiterentwicklung der OME-Synthese aus DME angesehen. Für die Einstellung günstiger Reaktionsparameter erfolgte zunächst eine Potenzialabschätzung. Das Reaktionskonzept basiert auf der Einkopplung von DME in das OME-Reaktionsnetzwerk von Methanol und p-FA, das weiter oben bereits beschrieben wurde und im Rahmen dieses Projekts von TUKL ausführlich bearbeitet und weiterentwickelt wurde. Als initiale Reaktion dieses Ansatzes soll die Hydratisierung von DME zu Methanol gemäß (25) genutzt werden. Das anschließende Reaktionsnetzwerk entspricht den oben beschriebenen Reaktionen (1) bis (8).



Das chemische Gleichgewicht von Reaktion (25) wurde im Rahmen der Methanol-Dehydratisierung zu DME durch Diep et al. [12] beschrieben. Bei der Hydratisierung von DME handelt es sich um eine endotherme Reaktion, welche bei hohen Temperaturen vorteilhafte Gleichgewichtslagen aufweist. Für die Kombination der DME-Hydratisierung mit einer OME-Synthese wird dieses Phänomen jedoch durch die maximale Temperatur des Kettenwachstums von OME auf 400 K beschränkt [13]. Gleichzeitig sollten die beobachtete Methylformiat-Bildung und die Gleichgewichtslagen der Halbacetal- und Glykolsysteme (siehe Reaktionen (1) bis (4)) berücksichtigt werden. Eine Voraussage über die Interaktion der DME-Hydratisierung mit den Reaktionen des OME-Reaktionsnetzwerkes ist daher wichtig für eine Abschätzung eines geeigneten Reaktionsfensters. Die Identifikation von geeigneten Reaktionsparametern erfolgte daher durch prädiktive Simulation. Hierfür wurde das Modell eines Gleichgewichtsreaktors in ASPEN Plus erstellt. Eine vereinfachte Darstellung des Modells ist in Abbildung 8 gezeigt.

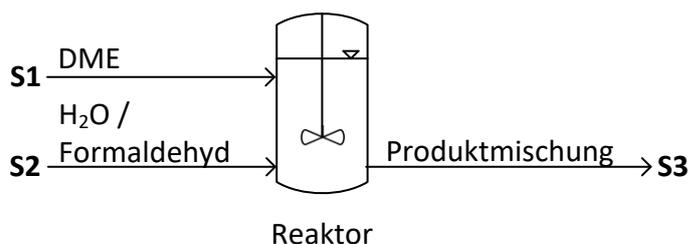


Abbildung 8: Schema des Reaktionsmodells zur Abschätzung von Reaktionsparametern in der OME-Synthese aus DME und wässriger FA-Lösung.

Für die Simulation wird eine Reaktionsführung bei 100 bar in der flüssigen Phase betrachtet. Für Reaktion (25) wurden die Gleichgewichtslagen durch eine prädiktive Minimierung der Gibbs-Enthalpie ermittelt. Die restlichen Gleichgewichtsparameter stammen aus den Arbeiten des Projektpartners TUKL [14].

Mittels des simulierten Gleichgewichtsreaktors wurden Parameterstudien zur Identifikation von vielversprechenden Reaktionsparametern durchgeführt. Der Umsatz von DME entsprechend den Massenströmen von DME $\dot{m}_{j,\text{DME}}$ des Prozessstroms j nach Gleichung (26) wurde hierbei als Zielparameter gewählt. Abbildung 9 zeigt die Ergebnisse von Berechnungen des DME-Umsatzes X_{DME} in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und des Reaktanden-Verhältnisses R_{Re} nach Gleichung (27). Die Zusammensetzung des Eduktstroms S2 beträgt hierbei 70% H₂O und 30% FA.

$$X_{\text{DME}} = \frac{\dot{m}_{\text{S1,DME}} - \dot{m}_{\text{S3,DME}}}{\dot{m}_{\text{S1,DME}}} \quad (26)$$

$$R_{\text{Re}} = \frac{\dot{m}_{\text{S1}}}{\dot{m}_{\text{S2}}} \quad (27)$$

Aus Abbildung 9 kann entnommen werden, dass eine Reaktionsführung bei $R_{\text{Re}} < 2$ und Temperaturen oberhalb von 360 K vielversprechend erscheint. Durch die maximale Temperatur des Kettenwachstums der OME-Komponenten wird eine optimale Reaktionsführung bei ca. 400 K erwartet.

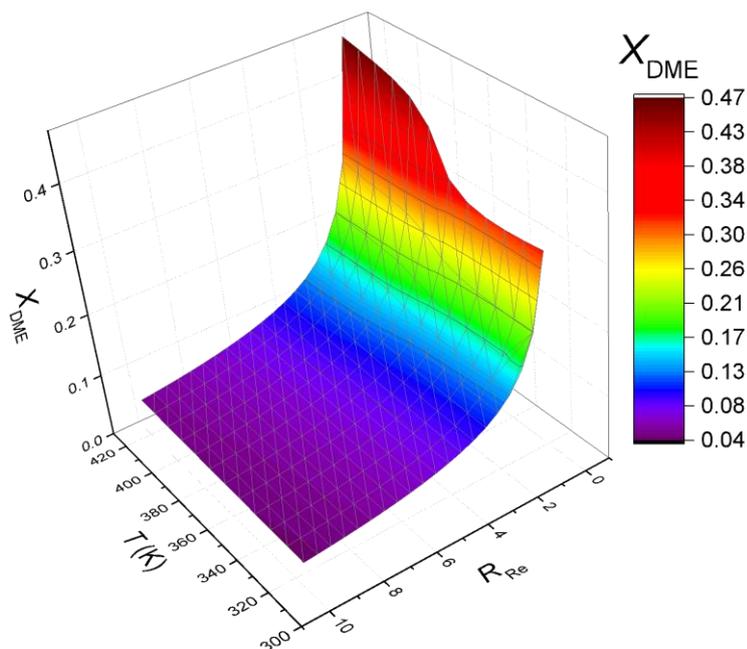


Abbildung 9: Abschätzung optimaler Reaktionsbedingungen für die Synthese von OME aus DME und Formaldehydlösung, Untersuchung von Reaktionstemperatur und Reaktandenverhältnis.

In einer weiteren Untersuchung wurde ein Reaktanden-Verhältnis von $R_{Re} = 1$ gewählt und der Massenanteil von FA (w_{FA}) im Strom S2 variiert. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 10 gezeigt. Für Werte von $w_{FA} < 0.3$ und $w_{FA} > 0.6$ ergeben sich DME-Umsätze von $X_{DME} > 0.28$. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass FA-Wasser-Mischungen mit $w_{FA} > 0.3$ nicht stabil sind und zur Bildung von FA-Niederschlägen neigen. Eine FA-Wasser-Mischung mit $w_{FA} \leq 0.3$ erscheint daher als geeignetes Reaktionssystem für eine experimentelle Darstellung von OME. Eine steigende Reaktionstemperatur verspricht zunächst höhere DME-Umsätze. Hierbei ist jedoch die bereits vorgestellte Limitierung auf 400 K zu berücksichtigen.

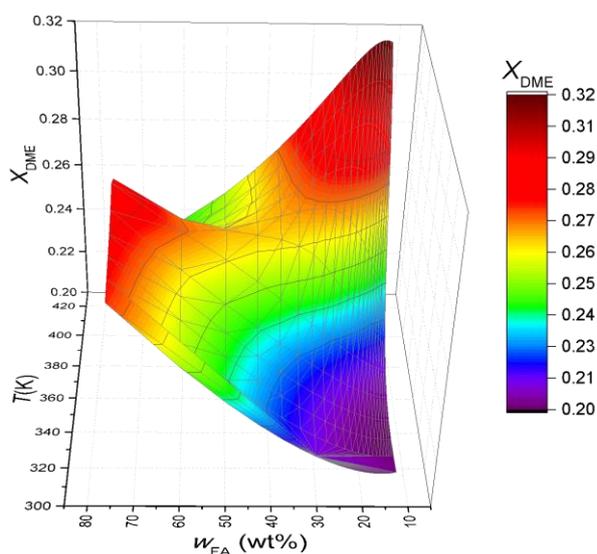


Abbildung 10: Abschätzung optimaler Reaktionsbedingungen für die Synthese von OME aus DME und Formaldehydlösung, Untersuchung von Reaktionstemperatur und Formaldehydkonzentration.

Die durchgeführten Betrachtungen zur Umsetzung von DME mit wässrigen FA-Lösung zeigen, dass eine Realisierung dieser Reaktionsführung als vielversprechend betrachtet werden kann. Bevor weiterführende theoretische Untersuchungen erfolgen, sollte zunächst die experimentelle Demonstration des Reaktionskonzeptes angestrebt werden. Dies erfolgte durch Batchsynthesen im bereits vorgestellten Versuchsaufbau (Abbildung 3). Während der Versuchsdurchführung wird die Einwaage von Trioxan durch die Zugabe von wässriger FA-Lösung (30 wt% FA in H_2O) ersetzt. Im Rahmen eines initialen Parameter- und Katalysator-screenings für diese Reaktion wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Experimente durchgeführt. Die Versuche

erfolgten bei einem konstanten Reaktandenverhältnis. Eine Variation der Versuchsparameter erfolgte hinsichtlich Reaktionstemperatur und Katalysatorbeladung. Das Reaktionssystem wurde mit einem bifunktionalen Katalysatorsystem versehen. Hierdurch sollten die Reaktionen (1) bis (8) für die OME-Synthese und die DME-Hydratisierung (24) ermöglicht werden. Als Synthese-Katalysator (Syn-Kat) für die Reaktionen (1) bis (8) wurden saure Ionentauscher-Harze eingesetzt. Diese wurden im Rahmen der Arbeiten zu AP2 als hochaktive Katalysatoren identifiziert. Die Umsetzung von DME zu Methanol sollte in Anwesenheit eines Hydratisierungskatalysators (DME-Kat) erfolgen, wobei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und ZrO_2 herangezogen wurden.

Tabelle 3: Versuchsübersicht des Screenings zur OME-Synthese aus DME und wässriger FA-Lösung, Aufführung von Synthese-Katalysator (Syn-Kat), Katalysator zur DME-Aktivierung (DME-Kat), Katalysatorbeladungen L, Temperatur T und Molenbrüchen X der initialen Einwaagen, Reaktionsdauer: 16 h.

Versuch	Syn-Kat	DME-Kat	$L_{\text{Syn-Kat}}$ (g _{Kat} /g _{RM})	$L_{\text{DME-Kat}}$ (g _{Kat} /g _{RM})	T (K)	X_{FA} (wt%)	X_{DME} (wt%)	$X_{\text{H}_2\text{O}}$ (wt%)
V1	Amberlyst 16	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.005	0.005	383	0.16	0.20	0.64
V2	Amberlyst 36	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.005	0.005	383	0.16	0.20	0.64
V3	Amberlyst 36	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.005	0.005	353	0.16	0.20	0.64
V4	Dowex 50WX2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.005	0.005	353	0.16	0.20	0.64
V5	Amberlyst 16	ZrO_2	0.005	0.005	353	0.16	0.20	0.64
V6	Amberlyst 36	ZrO_2	0.005	0.005	373	0.16	0.20	0.64
V7	Amberlyst 36	ZrO_2	0.016	0.016	373	0.16	0.20	0.64
V8	Amberlyst 36	ZrO_2	0.016	0.016	393	0.16	0.20	0.64
V9	Dowex 50WX2	ZrO_2	0.005	0.005	353	0.16	0.20	0.64
V10	Dowex 50WX2	ZrO_2	0.005	0.005	373	0.16	0.20	0.64

Im Rahmen der durchgeführten Versuche konnte für V1, V2, V6, V7, V8 und V10 die Bildung von OME-Oligomeren nachgewiesen werden. Die Möglichkeit der OME-Synthese mit diesem System ist damit gegeben. Für Temperaturen < 373 K wurden keine signifikanten Mengen an OME nachgewiesen. Eine zunehmende Katalysatormenge wirkt sich erwartungsgemäß positiv aus. Weiterführende Arbeiten mit dem Ziel eines besseren Verständnisses für dieses Reaktionssystem werden angestrebt.

In den Versuchen V1 bis V4 wurden Octan und Nitrobenzol als interne analytische Standards zugesetzt. Die erhaltenen Produktmischungen zeigten Phasentrennungen auf. Es wurde vermutet, dass die Oberphase aus organischen Verbindungen besteht und die Unterphase hauptsächlich aus der wässrigen Ausgangslösung. Zur Strukturaufklärung wurde GC-MS-Analytik angewendet. In Abbildung 11 ist ein Chromatogramm der Oberphase gezeigt. Die drei dominanten Peaks bei 2.75, 5.5 und 9.0 min können Tetrahydrofuran (THF), Octan und Nitrobenzol zugeordnet werden. Bei einer Retentionszeit von 2 min wird unverbrauchtes DME detektiert. Weiterhin können auch die OME-Komponenten OME 1 (2.1 min) und OME 2 (3.7 min) in der organischen Oberphase identifiziert werden. Es werden mehrere Spezies identifiziert, welche keine oligomeren C1-Strukturen aufweisen. Vorschläge zur Identifizierung der Produkte wurden über einen Software-Datenbankabgleich mit bekannten Massenspektren erhalten. Die meisten Verbindungen zeigten Fragmentierungen verzweigter Kohlenwasserstoffe. Der Siedebereich kann anhand der Siedepunkte von Octan (126 °C) und Nitrobenzol (211 °C) grob abgeschätzt werden. Für Alkane würde dies einer Kettenlänge von C₈- bis C₁₂-Komponenten entsprechen, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Datenbankabgleichs steht. Die Bildung der Kohlenwasserstoffe und der OME-Oligomere können hierbei als konkurrierende Reaktionen bei der Umsetzung von DME angesehen werden. Das Vorliegen eines Carbon-Pool-Mechanismus [15] könnte hierbei das Produktspektrum erklären. Die Wirkungsweise dieses Mechanismus kann durch den Aufbau von Kohlenwasserstoffen durch methylierte aromatische Verbindungen an Säurezentren beschrieben werden. In den Versuchen V1 bis V4 liegen durch den aromatischen GC-Standard Nitrobenzol alle für einen Carbon-Pool notwendigen Komponenten vor. Die Funktionalität eines sauren Katalysators ist dabei durch die Anwesenheit des Syn-Kats vorhanden. DME kann als Methylierungsmittel angesehen werden. Die signifikante Bildung von Kohlenwasserstoffen als Nebenprodukte einer OME-Synthese wurde bisher noch nicht beschrieben. Die Beobachtung zeigt jedoch, dass zumindest im Rahmen der Syntheseführung aus DME und wässriger FA-Lösung aromatische Verunreinigungen vermieden werden sollten. Ist dies nicht gewährleistet, bilden sich aus DME auch unerwünschte Nebenprodukte.

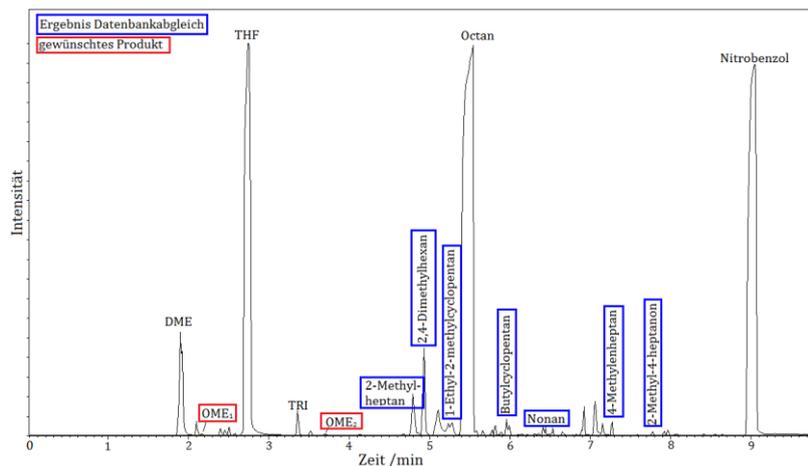


Abbildung 11: GC-MS-Chromatogramm der Oberphase von V2 mit Peak-Zuordnung und Kennzeichnung von gewünschten Reaktionsprodukten (rot) und den Ergebnissen eines Datenbankabgleichs von bekannten Massenspektren (blau).

Basierend auf den Erkenntnissen der Versuche V1 bis V4 wurde bei den nachfolgenden Experimenten auf eine Zugabe von GC-Standards in die Synthesemischung verzichtet. Für diese Systeme erfolgte keine Phasentrennung. Im Chromatogramm (GC-MS, Abbildung 12) konnten Spuren von OME 2 bei 2.7 min und OME 3 bei 6.8 min identifiziert werden. Anhand eines Vergleichs mit dem Chromatogramm in Abbildung 11 kann eine Abnahme der gebildeten Kohlenwasserstoffe festgestellt werden.

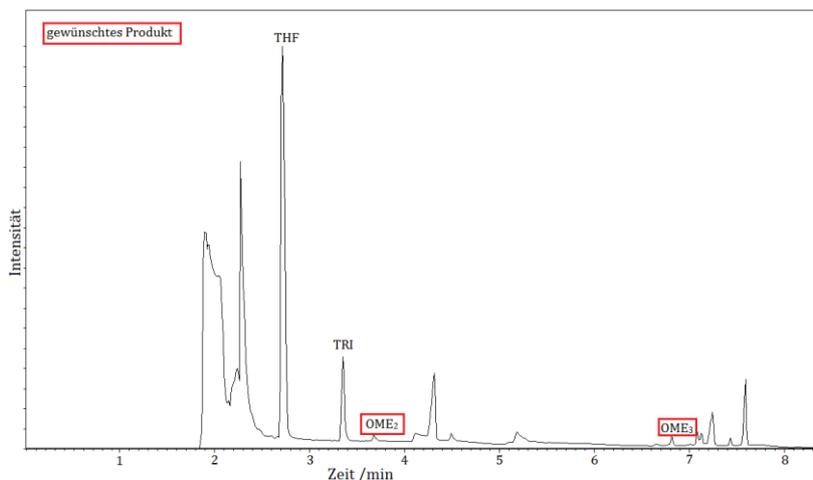


Abbildung 12: GC-MS-Chromatogramm des Produktgemischs nach der OME-Synthese mit FA-Lösung und DME (Reaktionsbedingungen: 16 h; 373 K; $n_{FA} / n_{DME} = 0.8$; 0.5 wt% Amberlyst 36; 0.5 wt% ZrO_2).

Im Rahmen der durchgeführten Experimente konnte für die Versuche V1, V2, V6, V7, V8 und V10 die Bildung von OME-Oligomeren beobachtet werden. Damit ist gezeigt, dass eine solche Synthesvariante für OME prinzipiell machbar ist, sofern Katalysatoren für die OME-Synthese und Katalysatoren für die DME-Hydratisierung kombiniert werden. Die nachgewiesenen OME-Mengen sind jedoch sehr gering und im Größenbereich der Nachweisgrenze. Eine Optimierung dieser Synthese wäre daher für eine technische Realisierung zwingend notwendig. Die durchgeführten Arbeiten liefern hierfür wichtige Anhaltspunkte, so wurde z.B. für Temperaturen < 373 K keine OME-Bildung beobachtet. Desweiteren sollten aromatische Verbindungen im Reaktionssystem vermieden werden, um unerwünschte Nebenreaktionen einzuschränken.

AP2 - Synthese von OME aus MeOH/DME: Katalysator-Screening

OME-Synthese aus Methanol und Paraformaldehyd

Das Katalysatorscreening für die wässrige OME-Synthese wurde mit einer Reaktandenmischung aus 40 wt% Methanol und 60 wt% *p*-FA durchgeführt. Eine Übersicht der getesteten Katalysatoren befindet sich in Tabelle 4. Hierbei wurden Katalysatoren mit unterschiedlicher Struktur und chemischer Beschaffenheit untersucht. Diese waren saure Ionenaustauscher (IR-120, Dowex50Wx8, Dowex50Wx2, Amberlyst 36), Zeolithe (H-BEA 25, H-MFI 90, H-MFI 400, CBV 720, H-MOR 30) oder silicatische Feststoffe (MCM-41).

Tabelle 4: Untersuchte Katalysatoren zur Synthese von OME aus Methanol und *p*-FA.

Katalysator	Strukturtyp	Porenstruktur	Porengröße (Å)	Modul (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Oberfläche (m ² /g)
IR-120	Ionenaustauscher	---	---	---	---
Dowex50Wx8	Ionenaustauscher	---	---	---	---
Dowex50Wx2	Ionenaustauscher	---	---	---	---
H-BEA 25	Beta	3-D	7	25	500
H-MFI 90	Pentasil	3-D	6	80-100	300
H-MFI 400	Pentasil	3-D	6	400	300
CBV 720	Faujasit	3-D	24	30	780
H-MOR 30	Mordenit	1-D	7	30	400
Amberlyst 36	Ionenaustauscher	---	240	---	33
MCM-41	Hexagonal, mesoporös	1-D	45-48	---	1000

Eine Umsetzung von Methanol mit gelöstem *p*-FA zu OME erfolgt bei allen getesteten Katalysatoren. Für die Quantifizierung der katalytischen Aktivität wird die Vergleichszeit t_N eingeführt. Die Größe t_N beschreibt die Reaktionszeit t bis zur Einstellung eines OME 2 Massenanteils $\omega_{\text{OME}2}$ von 9 wt%. Für die Berechnung von t_N wird die Gesamtmasse eines Synthesegemischs m_{Syn} und die Menge des eingesetzten Katalysators m_{Kat} berücksichtigt. Die Berechnung von t_N erfolgt nach Gleichung (28).

$$t_N = \frac{t \cdot m_{\text{Kat}}}{m_{\text{Syn}}} \quad (28)$$

Durch die Entnahme von Proben kommt es zu einer Verminderung der Reaktionslösung. Dies wird durch eine Erweiterung von Gleichung (28) zu Gleichung (29) korrigiert.

$$t_N = \frac{t \cdot m_{\text{Kat}}}{m_{\text{Syn}} - \sum_{j=1}^{n(t)} m_j} \quad (29)$$

Hierbei wird die Masse der Reaktionslösung durch die Berücksichtigung der $n(t)$ entnommenen Proben (jeweils m_j) bis zur Reaktionszeit t ermittelt. Die Ergebnisse des Katalysatorscreenings werden in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Untersuchte Katalysatoren und deren Partikeldurchmesser d_p , Vergleich der Katalysatoraktivitäten anhand von t_N , Massenanteile ω_i der Komponente i für $\omega_{\text{OME } 2} = 9 \text{ m\%}$, $m_{p\text{-FA}} \cdot m_{\text{MeOH}}^{-1} = 1.5$ bei $\vartheta = 80 \text{ °C}$.

Katalysator	$d_p / \mu\text{m}$	t_N / min	$\omega_{\text{DMM}} / \text{m\%}$	$\omega_{\text{OME } 2} / \text{m\%}$	$\omega_{\text{OME } 3} / \text{m\%}$	$\omega_{\text{OME } 4} / \text{m\%}$	$\omega_{\text{OME } 5} / \text{m\%}$
IR-120	Pulver	350	14	9	4.5	1.9	0.8
Dowex50Wx8	37 - 74	28	13.3	9	4.4	1.8	0.8
Dowex50Wx8	149 - 297	66	13.5	9	4.5	1.9	0.8
Dowex50Wx2	37 - 74	14	11.5	9	5	2.4	1.1
H-BEA 25	Pulver	104	9.2	9	4.8	2.9	1.7
H-MFI 90	Pulver	80	10.6	9	5	3.2	1.8
H-MFI 400	Pulver	$> 10^3$	---	---	---	---	---
CBV 720	Pulver	860	10.2	9	5.4	3	1.4
H-MOR 30	Pulver	$> 10^3$	---	---	---	---	---
Amberlyst 36	600 – 850	125	13.1	9	4.4	2.0	0.8
MCM-41	Pulver	---	---	---	---	---	---

Der saure Ionentauscher Dowex50Wx2 zeigt durch seine Vergleichszeit t_N von 14 min die höchste Aktivität der untersuchten Katalysatoren. Als weitere hochaktive Katalysatoren können H-MFI 90 und Dowex50Wx8 mit $t_N < 100 \text{ min}$ identifiziert werden. Die Zeolithe H-MFI 400 und H-MOR 30 zeigen eine nur sehr geringe Aktivität. Der silicatische Feststoff MCM-41 zeigt keine Aktivität zur Bildung von OME für die eingesetzten Screeningparameter. Im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen wurde Dowex50Wx2 als hochaktiver Katalysator gefunden. Ein besonderer Vorteil dieses Katalysators ist, dass er kommerziell verfügbar ist. Damit kann im Fall einer technischen OME-Produktion direkt auf diesen vielversprechenden Katalysator zurückgegriffen werden. In Kombination mit der in AP1 vorgestellten Reaktionskinetik für Dowex50Wx2, wurde eine wichtige Grundlage zur Auslegung technischer Synthesereaktoren für die Prozessentwicklung geschaffen.

OME-Synthese aus Dimethylether und Trioxan

Im Rahmen der OME-Synthese aus DME und Trioxan wurde ein Screening von Katalysatortypen zur Identifikation von hochaktiven Kandidaten durchgeführt. Innerhalb eines initialen Screenings wurden saure Zeolithe (H-Form) als besonders geeignet identifiziert. Es wird vermutet, dass die katalytische Aktivität der H-Zeolithe auf Brönsted-Acidität beruht. Diese Art von Acidität besteht ebenfalls bei sauren Kationentauschern und Schwefelsäure, welche als zusätzliche Kandidaten in das Katalysatorscreening aufgenommen wurden. Das Katalysatorscreening erfolgte bei definierten Reaktionsparametern, um eine Vergleichbarkeit der Resultate zu gewährleisten. Die Ergebnisse des Katalysatorscreenings sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Bildung einer flüssigen OME-Produktphase wurde bei keinem der verwendeten Katalysatoren beobachtet. Die im Rahmen von AP1 vorgestellten experimentellen Ergebnisse der Umsetzung von DME und Trioxan wurden mit dem Zeolithkatalysator H-BEA 25 erhalten. Dieser Katalysator weist eine herausragende Aktivität in der Umsetzung von DME zu OME auf.

Tabelle 6: Ergebnisse des Katalysatorscreenings zur Umsetzung von DME mit Trioxan.

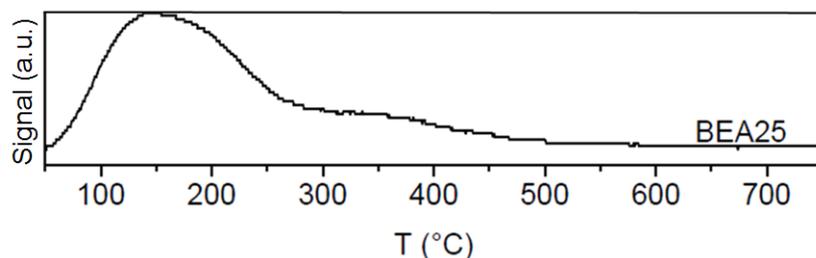
$n_{\text{TRI}}/n_{\text{DME}}$ (mol/mol)	T (K)	p (bar)	t (h)	Flüssige Produktphase	Katalysator	Anbieter (Produktnummer)
0.25	353	18	16	Nein	Amberlyst 36	Sigma Aldrich (436712)
0.25	353	18	16	Nein	H-BEA 38	Zeolyst International (CP814C)
0.25	353	19	16	Nein	H-Y 30	Zeolyst International (CBV720)
0.23	353	18	16	Nein	H ₂ SO ₄ (aq.)	Merck (1.00731.1000)
0.25	353	18	16	Nein	Dowex 50WX2	Sigma Aldrich (217476)

Durch die Untersuchung struktureller Eigenschaften von H-BEA 25 wurde im nächsten Schritt versucht, Struktur-Wirkungsbeziehungen bezüglich der katalytischen Aktivität zu ermitteln. Hierzu wurden zunächst ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)-Messungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einem 720/725-Emissionsspektrometer mit CCD-Detektor der Firma Agilent Technologies. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Der experimentell bestimmte Wert des SiO₂/Al₂O₃-Verhältnisses von 25.9 stimmt in guter Näherung mit der Angabe des Herstellers (25.0) überein.

Tabelle 7: Ergebnisse der ICP-OES-Messungen von H-BEA 25.

Si-ICP ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Al-ICP ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
266	17.4	25.9

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Katalysators stellt die chemische Natur der vorhandenen Säurezentren dar. Eine Charakterisierung der sauren Zentren eines Zeolithkatalysators ist daher von besonderem Interesse. Eine experimentelle Technik zur qualitativen Unterscheidung der Säurezentren und der Beurteilung der physikalischen Adsorption stellt die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) dar. Die Messung wurde mit dem Gerät AutoChem 2950 HP der Firma Micrometrics GmbH durchgeführt. Für die Messung wurde Ammoniak als Adsorbtiv verwendet. Die Detektion des freigesetzten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgte mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD). Das Ergebnis der Messung für H-BEA 25 ist in Abbildung 13 gezeigt. Aus der Darstellung ist eine verstärkte Desorption von NH₃ bis 250 °C ersichtlich. Hierbei liegen jedoch Überlagerungen von physikalisch adsorbiertem NH₃ und durch schwache Säurezentren gebundenen Molekülen vor. Bei Temperaturen bis 500 °C erfolgt die Desorption von NH₃, das an starke Säurezentren gebunden ist. Aus der Integration der Detektionsfläche kann eine massenspezifische Quantifizierung der Adsorptionszentren erfolgen. Eine daraus resultierende Abschätzung ergibt, dass desorbierter NH₃ zu 27.6% physikalisch, zu 67.6% an schwachen Säurezentren und zu 4.8% an starken Säurezentren gebunden war. Die katalytische Aktivität von H-BEA 25 könnte daher auf einer großen Anzahl schwacher Säurezentren beruhen.

Abbildung 13: WLD-Signal der NH₃-TPD-Messung an H-BEA 25.

Ein bestehendes Hindernis für ein besseres Verständnis der OME-Synthese aus DME und Trioxan liegt in der fehlenden Vergleichbarkeit der katalytischen Aktivität von H-BEA 25 mit anderen Katalysatoren. Dies beruht auf einer zu geringen Produktbildung, welche im DME-freien Zustand nicht mehr in der Lage ist, das Reaktionssystem zu solvatisieren. Als Folge wird keine flüssige Produktphase erhalten und die Ableitung quantitativer Aussagen zur katalytischen Aktivität kann nicht mehr durchgeführt werden (siehe Tabelle 6). Diese Einschränkung wurde durch Solvatisierung des Reaktionssystems aufgehoben, wobei Methylformiat als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Abbildung 14 zeigt die Auftragung des Edukt-zu-Produkt-Verhältnisses D_{TRI} in der Produktphase einer OME-Synthese aus DME und Trioxan für unterschiedliche Katalysatoren. Der Deskriptor D_{TRI} ergibt sich hierbei nach Gleichung (30).

$$D_{\text{TRI}} = \frac{m_{\text{TRI}}}{\sum_{j=1}^5 m_{\text{OME}_j}} \quad (30)$$

Die Auftragung von D_{TRI} in Abbildung 14 erfolgt über strukturelle Parameter von Zeolith-Katalysatoren. Hierbei wurden das Si/Al-Verhältnis als Maß für die Acidität und das zugängliche Porenvolumen (V_{zeo}) als geometrisches Maß der Zeolithporenstruktur verwendet. Anhand von solvatisierten Syntheseversuchen konnte für den Einsatz von BEA-Zeolithen ein Trend bezüglich der Acidität identifiziert werden. Die Zunahme der Produktmenge mit steigender Acidität entspricht den initialen Beobachtungen des Katalysatorscreenings. Bezüglich des zugänglichen Katalysatorvolumens kann kein eindeutiger Trend gesehen werden. Die Anordnung der sauren Zentren in der Porenstruktur und deren Interaktion mit den Edukten könnte daher für die herausragende katalytische Aktivität von H-BEA 25 verantwortlich sein.

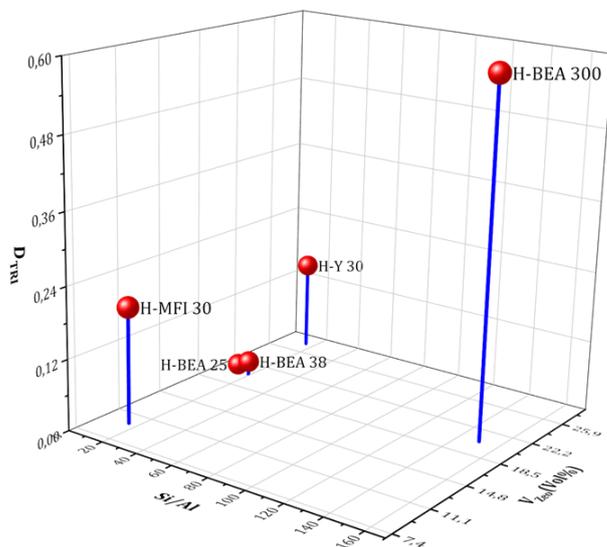


Abbildung 14: Katalysatorscreening der OME-Synthese aus DME und Trioxan, Auftragung des Deskriptors D_{TRI} über das Si/Al-Verhältnis und das zugängliche Porenvolumen V_{Zeo} , Reaktionsparameter: $n_{TRI}/n_{DME} = 0.25$, 2 wt% Katalysator, 373 K, 16 h, Methylformiat (40 wt%), 500 rpm.

Durch die Identifikation von H-BEA 25 als hochaktiver Katalysator ergeben sich technisch und wissenschaftlich relevante Rückschlüsse. Anhand des Katalysatorscreenings in Anwesenheit eines Lösungsmittels konnte gezeigt werden, dass die hohe Aktivität von H-BEA 25 nicht durch einfache Strukturparameter erklärt werden kann. Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung könnte das Auftreten von Stabilisierungseffekten durch die elektronische Beschaffenheit des Katalysators sein. Die hohe Aktivität von H-BEA 25 könnte daher vor allem auf den folgenden Katalysatoreigenschaften beruhen:

- gute Zugänglichkeit des Porensystems des Zeolithen durch 12-Ring-Poren ($\approx 7 \text{ \AA}$),
- hohe Acidität durch ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 25 und
- Stabilisierungseffekte durch die Katalysatorstruktur.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bezüglich des Einsatzes von H-BEA 25 als Katalysator, ist die weiter oben bereits erwähnte kommerzielle Verfügbarkeit des Zeolithen. Eine Skalierung der OME-Synthese aus DME und Trioxan wäre diesbezüglich also nicht limitiert.

AP3 - Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

OME-Synthese aus Dimethylether und Trioxan

Bisherige Arbeiten zur Synthese von OME haben gezeigt, dass im Gleichgewichtszustand der Reaktion die Oligomerverteilung im Gemisch der Schulz-Flory-Verteilung entspricht [2,16]. Die Verteilung basiert auf einer statistischen Kettenspaltung und -verknüpfung durch Transacetalisierungsreaktionen. Prozesstechnisch bedingt die erhaltene Oligomerverteilung eine trenntechnische Aufarbeitung des Produktgemisches. Zusätzlich werden große Rückführströme benötigt, um die hohe Atomeffizienz der Herstellung zu gewährleisten. Die Möglichkeit einer Selektivitätssteuerung der Oligomerverteilung wäre daher von besonderem Interesse. Ein Mechanismus, welcher theoretisch zu einer Abkehr von der Schulz-Flory-Verteilung führen könnte, stellt die Direktinsertion von Trioxan dar. Hierbei wird die Ringstruktur von Trioxan aufgelöst und in einen Reaktionspartner inseriert. Für den Direkteinbau von Trioxan in OME 1 formulierte Lautenschütz [17] einen Reaktionsmechanismus. Goncalves et al. untersuchten diesen Mechanismus mit Hilfe von DFT-Rechnungen und befanden ihn als vorteilhaft gegenüber einer initialen Spaltung von Trioxan zu FA [18]. Für die Verwendung von DME als Endgruppenquelle wurde dieses Verhalten bisher nicht beschrieben. OME 3 entspricht hierbei dem Reaktionsprodukt einer Direktinsertion von Trioxan in DME. Eine Direktsynthese von OME 3 wäre von besonderem Interesse, da dies eine Möglichkeit zur kinetischen Selektivitätssteuerung der Reaktion darstellt. Dies könnte den nachgelagerten Trennaufwand der Produktgemische deutlich reduzieren und eine effektivere Prozessführung ermöglichen.

Ein Einbau von FA in DME zum Reaktionsprodukt OME 1 konnte in den bisherigen Arbeiten nicht eindeutig nachgewiesen werden. Der Nachweis einer FA-Insertion sollte hierbei mittels einer wasserfreien FA-Quelle erfolgen. Trioxan muss dabei durch seine vermutete Direktinsertion als Edukt ausgeschlossen werden. Ein mögliches Reaktionskonzept stellt die Nutzung von OME als FA-Quelle dar. In einer initialen Phase würde ein FA-Transfer aus den OME-Molekülen, entsprechend der Rückreaktion von Gleichgewichtsreaktion (6) vorliegen. Anschließend könnte die Insertion in DME erfolgen. Dieses Reaktionskonzept kann wasserfrei realisiert werden und ermöglicht eine Aussage zur FA-Insertion in DME. Im Rahmen experimenteller Untersuchungen wurden Versuche nach diesem Reaktionsansatz durchgeführt. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Als Katalysatoren für diese Untersuchungen wurden H-BEA 25 und H-Y 30 ausgewählt. Abbildung 15 zeigt die Ausbeute der vorhandenen Produktspezies am Ende des Versuchs. Hierbei wurde die Einstellung einer Produktverteilung mit Tendenz zur Schulz-Flory-Verteilung beobachtet. Dies basiert auf der Transacetalisierung der eingesetzten OME-Spezies.

Tabelle 8: Versuchsparameter der Transacetalisierungsversuche zur Aktivierung von DME.

Versuch	ϑ (°C)	p (bar)	D (h)	m_{DME} (g)	$m_{\text{FA-Quelle}}$ (g)	FA-Quelle	Katalysator	X_{DME} (%)
V1	80	18	16	36.1	20.0	OME3	H-BEA 25	0.60
V2	80	20	16	37.3	10.0	OME5	H-BEA 25	0.31
V3	120	39	16	37.1	10.1	OME5	H-Y 30	0.05

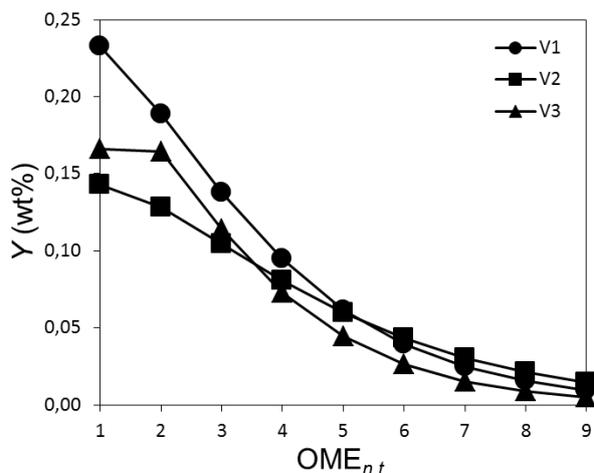


Abbildung 15: OME-Verteilung der Transacetalisierungsversuche.

Der DME-Umsatz innerhalb der Insertions-Versuche muss die Bildung der unterschiedlichen OME-Oligomere berücksichtigen. Die Quantifizierung erfolgt daher nach Gleichung (31). Die DME-Umsätze X_{DME} können Tabelle 8 entnommen werden. Die bestimmten Werte sind kleiner als 1%. Da die Quantifizierung einer Einzelkomponente durch den verwendeten Gaschromatographen einen relativen Fehler von 3 wt% aufweist, kann bei den vorliegenden DME-Umsätzen keine FA-Insertion nachgewiesen werden.

$$X_{\text{DME}} = \frac{\sum n_{\text{OME},t} - n_{\text{OME},0}}{n_{\text{DME},0}} \quad (31)$$

Die durchgeführten Arbeiten zeigen, dass die Aktivierung von DME für eine OME-Synthese bisher nur durch den Einsatz von Trioxan als FA-Quelle demonstriert werden konnte. Als Grund hierfür wird eine Direktinsertion von Trioxan vermutet. Die beobachteten Produktverteilungen wären dementsprechend das Resultat schnell ablaufender Folgereaktionen. Hierbei erfolgt eine Verteilung der Oligomere durch Transacetalisierung und eine parallele Synthese von Methylformiat. Basierend auf den experimentellen Beobachtungen konnte die Formulierung eines Reaktionsnetzwerkes erfolgen, das im folgenden Kapitel beschrieben ist. Hierbei werden neben dem Aufbau der OME auch die Bildung möglicher Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte berücksichtigt.

Postulat zum Reaktionsnetzwerk

Ein Schema des postulierten Reaktionsnetzwerkes ist in Abbildung 16 dargestellt. Die Umsetzungen betreffen DME, Trioxan und FA. Das Reaktionsnetzwerk wird hierbei durch die beobachteten Pauschalreaktionen beschrieben.

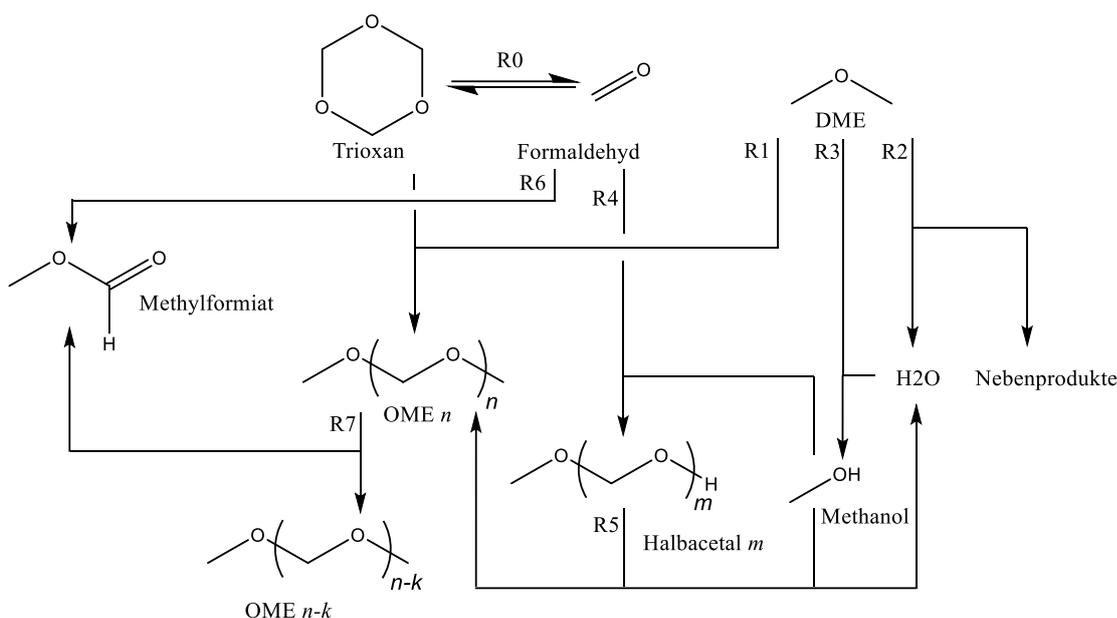


Abbildung 16: Reaktionsnetzwerk der OME-Synthese aus Trioxan, FA und DME.

In Gegenwart saurer Katalysatoren stehen Trioxan und FA hierbei im Gleichgewicht gemäß Reaktion R0. Die Bildung von OME aus DME und Trioxan wird durch Reaktion R1 dargestellt. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen als Nebenreaktion erfolgt durch R2. Dies trifft insbesondere zu, wenn sich aromatische Komponenten im Reaktionssystem befinden (siehe AP1). Wasser würde hierbei als Koppelprodukt einer Kohlenwasserstoffbildung entstehen. Auch in der wasserfreien Synthese aus DME und Trioxan konnte Methanol nachgewiesen werden [9]. Methanol könnte hierbei entsprechend Reaktion R3 durch Hydrolyse von DME entstanden sein. Eine Halbacetalbildung kann durch Reaktion R4 von Methanol mit FA erfolgen. Durch die Reaktion von Halbacetalen mit Methanol ist eine sekundäre OME-Bildung durch Acetalisierung gemäß R5 möglich. Dies zeigt, dass nicht nur die direkte Umsetzung von DME zu OME möglich ist. Das Konzept dieser sekundären OME-Bildung wurde anhand der Reaktionen von DME mit wässriger FA-Lösung demonstriert. Die Bildung des

Nebenprodukts Methylformiat aus FA erfolgt nach R6. Die Entstehung von Methylformiat steht dabei in Konkurrenz zur OME-Bildung. Wird FA durch die Synthese von Methylformiat abgebaut, kann dies durch die Abgabe von FA-Einheiten der OME-Oligomere ausgeglichen werden. Als formale Beschreibung kann eine Verkürzung von OME-Ketten mit einer gekoppelten Entstehung von Methylformiat nach R7 angenommen werden.

Die Arbeiten des AP3 können als wichtiger Beitrag für ein vertieftes Systemverständnis der katalytischen Umsetzung von DME zu OME betrachtet werden. Ferner können aufgrund der gemachten Beobachtungen wichtige Anforderungen für eine effektive Produktion von OME aus DME formuliert werden. Eine technische Synthese gemäß Reaktion R1 in Abbildung 16 benötigt demnach einen hochaktiven Katalysator für die Insertion von Trioxan in DME. Für eine indirekte OME-Synthese über Hydrolyse von DME durch R3, R4 und R5 wird ein hochaktiver Hydrolysekatalysator benötigt. Für beide Reaktionspfade bestehen hohe Anforderungen an die Reinheit der eingesetzten Feedströme und es konnte gezeigt werden, dass aromatische Bestandteile zur Entstehung von Nebenprodukten führen. Bei Nutzung einer biomassestämmigen DME-Plattform sind daher entsprechende Aufreinigungsschritte vorzusehen. Ferner muss die Vermeidung oder Reduzierung von Methylformiat ein Gegenstand weiterer Syntheseoptimierungen darstellen. Hierbei könnten unterschiedliche Strategien zur Anwendung kommen. Sollte eine zufriedenstellende Reduzierung nicht möglich sein, müsste die Möglichkeiten einer Rezyklierung von Methylformiat in den Stoffkreislauf der OME-Prozesskette in Betracht gezogen werden. Eine alternative Strategie könnte jedoch auch in einer technischen Verwendung von Methylformiat liegen. Methylformiat zeigt günstige Eigenschaften als Oxygenatkraftstoff für Ottomotoren [19]. Dementsprechend könnte eine parallele Herstellung von OME und Methylformiat angestrebt werden.

AP4 - Synthese von OME aus MeOH/DME: Kontinuierliches Verfahren

Langzeitaktivität von Dowex-Katalysatoren in der Synthese von OME aus MeOH und p-FA

Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung eines Reaktionssystems bezüglich seiner technischen Umsetzbarkeit besteht in der Langzeitaktivität des Katalysators. Diese Eigenschaft bestimmt die Dauer der Betriebsintervalle eines technischen Reaktors und wirkt sich damit direkt auf dessen Produktivität aus. In den durchgeführten Arbeiten wurde die Langzeitaktivität des Katalysators Dowex50Wx2 untersucht. Dieser Ionenaustauscher zeigte besonders hohe Aktivitäten im Rahmen des durchgeführten Katalysatorscreenings und ist daher von besonderem Interesse. In einem diesbezüglich durchgeführten Versuch wurde der Dowex50Wx2-Katalysator für 17.4 Tage kontinuierlich getestet. Das Reaktionssystem wurde für eine Umsetzung von ca. 90% des Gleichgewichtsumsatzes konzipiert und zeigte nach einer kurzen Initiierungsphase annähernd konstante Aktivität. Nach der Versuchsdauer von 17.4 Tagen wurde eine Verringerung der katalytischen Aktivität von etwa 10% ermittelt. Der Verlust dieser katalytischen Aktivität könnte in einem technischen Prozess durch Anhebung der Reaktionstemperatur ausgeglichen werden. Abbildung 17 beinhaltet die graphische Darstellung der erhaltenen OME-Massenanteile in der Produktmischung während des Langzeitversuches. Die Auftragung zeigt, dass die Versuchsdauer keinen Einfluss auf die Produktverteilung der OME-Oligomere hat [7].

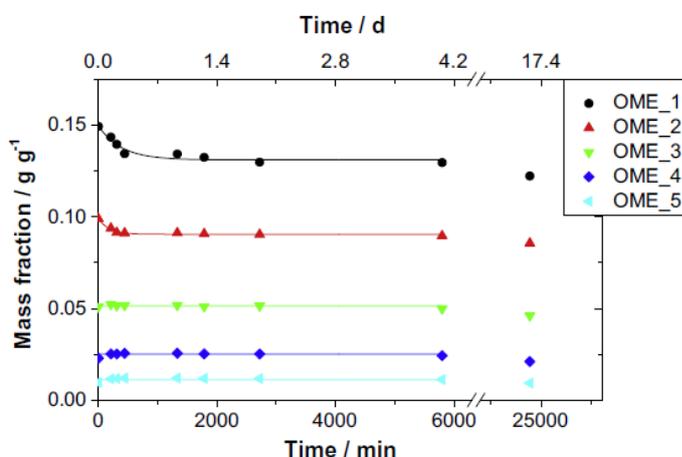


Abbildung 17: Auftragung des Massenanteils von OME₁₋₅ im Produktstrom einer kontinuierlichen Synthese von OME aus MeOH und p-FA bei 40 °C und p-FA:MeOH = 1.5 g/g.

Eine Interpretation der Langzeitaktivität des Dowex50Wx2-Katalysators kann erfolgen, wenn die katalysatorbedingte Anlagenverfügbarkeit A_K nach Gleichung (32) betrachtet wird. Hierbei fließt die Katalysatorstandzeit t_K und die zum Katalysatorwechsel notwendige Zeit t_w ein. Die Betrachtung wird auf ein jährliches Betriebsfenster von 8000 h bezogen.

$$A_K = \frac{t_0 - t_w \cdot \left(\frac{t_0}{t_K + t_w} \right)}{t_0} \cdot 100 \% \quad (32)$$

Eine Auftragung von A_K gegen die Zeit ist in Abbildung 18 dargestellt. Hierbei werden drei unterschiedliche Wechselzeiten des Katalysators t_w betrachtet. Die Werte entsprechen Schätzungen für den Wechselvorgang einer Laboranlage (72 h), Miniplant (120 h) und Pilotanlage (240 h). Da kontinuierlich operierende Syntheseeinrichtungen im Schichtbetrieb betrieben werden, erfolgt keine Berücksichtigung von Arbeitsintervallen. Die Auftragung erfolgt hierbei über der Katalysatorstandzeit t_K . Wird die nachgewiesene Standzeit des Dowex50Wx2-Katalysators in eine entsprechende Betrachtung einbezogen (siehe Abbildung 18), können Verfügbarkeiten von 85% (Laboranlage), 78% (Miniplant) und 64% (Pilotanlage) ermittelt werden. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass im Rahmen der betrachteten Langzeituntersuchung keine wesentliche Deaktivierung erfolgte. Die technisch mögliche Standzeit des Dowex50Wx2-Katalysators könnte daher noch deutlich höher sein. Die vorliegenden Daten indizieren jedoch bereits eine hohe resultierende Verfügbarkeit.

Zusätzlich erscheint die Darstellung von technisch relevanten Verfügbarkeiten $A_k > 90\%$ durch Katalysator- und Reaktionsoptimierung durchaus realistisch.

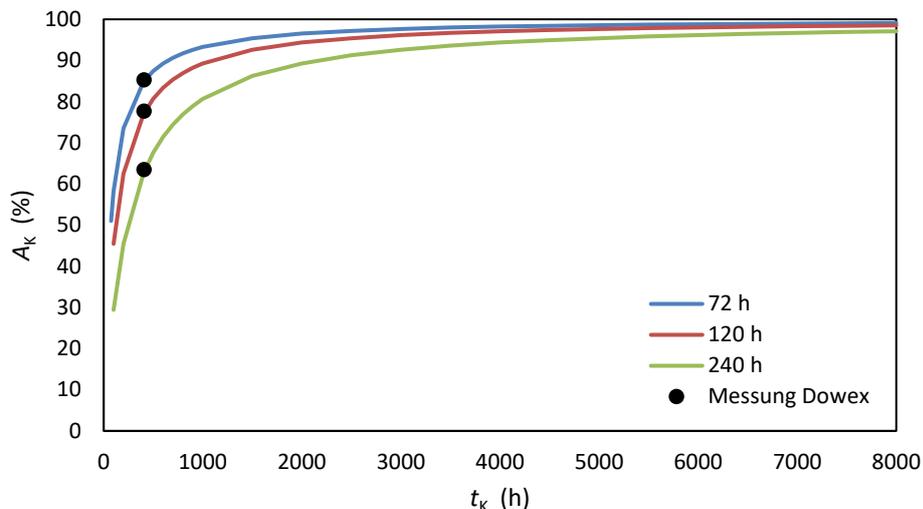


Abbildung 18: Katalysatorbedingte Anlagenverfügbarkeit A_k über der Standzeit t_k eines Katalysators, mit der experimentell nachgewiesenen Standzeit des Dowex50Wx2-Katalysators; Darstellung für Wechselzeiten t_w des Katalysators von 72, 120 und 240 h.

Anlagenentwicklung zur kontinuierlichen Flüssigphasensynthese von OME aus DME

Aufbauend auf den Synthesearbeiten zur Batchsynthese von OME aus DME wurde ein Synthesearbeit für eine kontinuierliche Syntheseführung entwickelt. Die fundamentale Herausforderung der Apparateentwicklung beruht auf dem niedrigen Entwicklungsstand der angestrebten Synthese. Das Apparatekonzept mußte daher die folgenden Voraussetzungen erfüllen:

- Einsatz variabler Feed-Zusammensetzungen und Feedkomponenten,
- Abbildung eines weiten Spektrums von Reaktorbetriebspunkten,
- robustes Reaktordesign gegenüber der Bildung von polymeren oder gasförmigen Nebenprodukten,
- Syntheseführung in flüssiger Reaktionsphase und
- die Gewährleistung eines sicheren Anlagenbetriebs.

Insbesondere die Berücksichtigung variabler Feed-Zusammensetzungen erwies sich als herausfordernd in der Konzeptionsphase des Apparates. Im Hinblick auf die Erkenntnisse der Batchsynthesen wurde eine Solvatisierung des Reaktionssystems als geeignete Maßnahme befunden, um die Bildung polymerer Nebenprodukte wie *p*-FA zu unterbinden. Eine apparative Maßnahme zur Berücksichtigung variabler Feed-Komponenten besteht daher in der Entkopplung der Feed-Darstellung vom Reaktionsteil des Apparates. Durch den Einsatz serieller Festbettreaktoren wird ein Reaktorbetrieb in einem weiten Bereich von Betriebspunkten ermöglicht. Hierdurch können Messungen hoher initialer Reaktionsgeschwindigkeiten und der Einstellung chemischer Gleichgewichtskonzentrationen im selben Reaktionsapparat vorgenommen werden. Durch die Anfertigung des Reaktorteils mit den Rohrquerschnitten $\frac{1}{4}$ " und $\frac{1}{2}$ " besitzt das System eine konstruktive Toleranz gegenüber der Bildung polymerer Nebenprodukte. Die Implementierung einer Druckerhaltung mit Inertgas (He) ermöglicht die vollständige Prozessführung in flüssiger Phase. Durch den Einsatz von Überströmventilen existiert eine mechanische Druckabsicherung. Zusätzlich werden regelungstechnische Maßnahmen zur Absicherung der Anlage ergriffen.

Aufbau einer Versuchsanlage zur kontinuierlichen Synthese von OME aus DME

Ein Schema der Versuchsanlage ist in Abbildung 19 gezeigt. Im vorgesehenen Konzept werden die Feed-Mischungen aus den Pumpenvorlagen B201 und B202 durch die Pumpe P201 in den Reaktionsteil der Anlage gefördert. Die Reaktoren werden in einem mit Öl gefüllten Thermostat-Gefäß B205 gelagert. Im Reaktionsteil durchfließt die Feedmischung zunächst einen Verweiler. Innerhalb des Verweilers erfolgt die Vorwärmung des Feeds. Die Eduktmischung wird anschließend in eine Kaskade der Reaktoren R201 bis R206 eingeleitet. Die abreagierte Reaktionsmischung wird abschließend im Behälter B206 gesammelt. Die Mischung kann in den

druckfreien Auffangbehälter B207 überführt werden. Noch vorhandenes DME kann in das Abluftsystem abgelassen werden. Zur sicheren Druckhaltung im Apparat wird Inertgas (He) aus der Gasflasche B200 auf die Pumpenvorlagen und den Auffangbehälter B206 beaufschlagt. Die Druckhaltung wird durch das Druckhalteventil V202 gewährleistet. Zur Entnahme von Proben kann der Probenahme-Behälter B208 an die Entnahmeventile V216 bis V222 angeschlossen werden. Um Druckschwankungen während der Probenahme zu verhindern, kann der Behälter B208 über das Ventil V229 an die Druckhaltung angeschlossen werden. Die Temperierung des Dewar-Gefäßes B202 erfolgt durch den Thermostat W201. Dieser betreibt einen Kreislauf mit Thermo-Öl und beheizt über den Wärmetauscher W202 das Wärmeträgermedium im Behälter B202. Zum Anfahren und Spülen der Anlage können Lösungsmittel über die HPLC-Pumpe P202 dosiert werden.

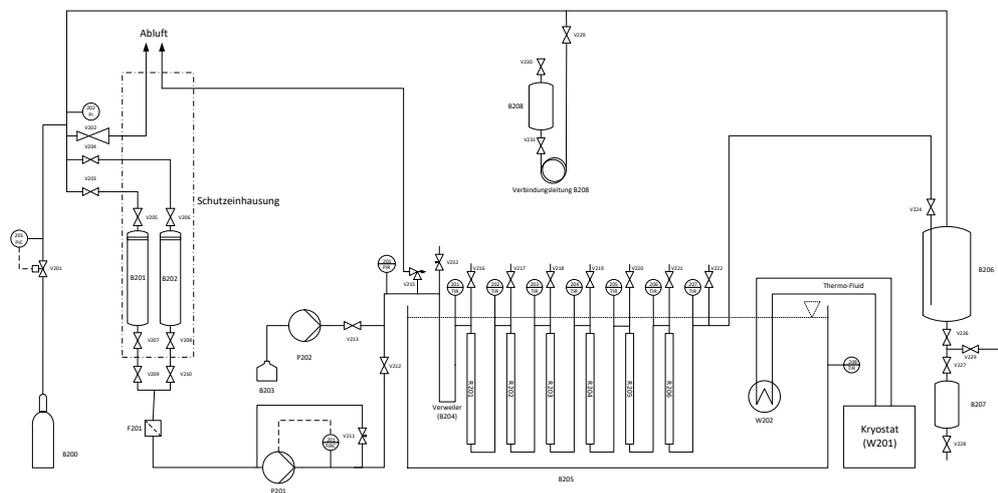


Abbildung 19: Schema der Versuchsanlage zur Flüssigphasensynthese von OME aus DME.

Kontinuierlicher Anlagenbetrieb zur Synthese von OME aus DME und Trioxan

Mittels der Versuchsanlage kann eine kontinuierliche OME-Synthese aus DME und Trioxan durchgeführt werden. Die Abbildungen 20 und 21 zeigen die Konzentrationsprofile der Produkte und Edukte. Der Syntheseverlauf erfolgt hierbei in den Diagrammen von rechts (Feed) mit abnehmender $WHSV$ nach links.

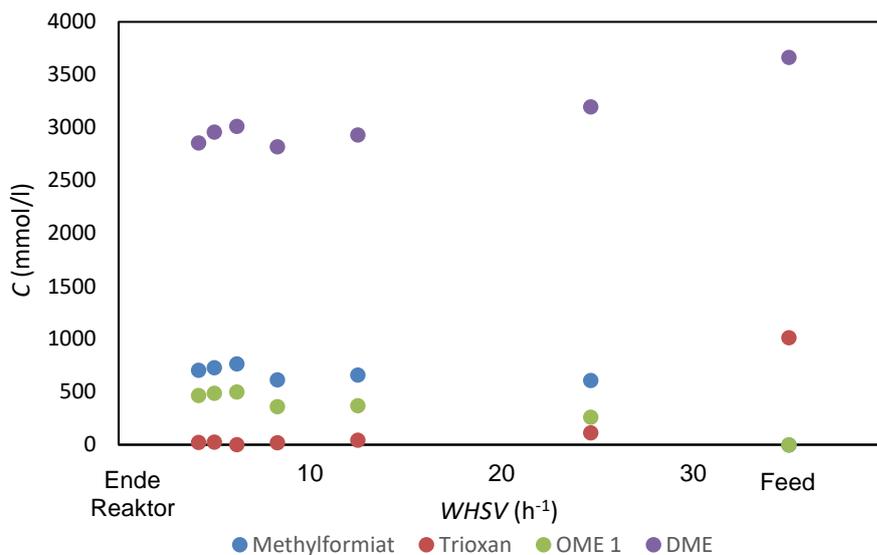


Abbildung 20: Reaktionsverlauf der Flüssigphasensynthese von OME für DME, Trioxan, OME 1 und Methylformiat, Parameter: 85 °C, Feed: 6 g/min.

Anhand der dargestellten Versuchsdaten kann ein initiales Voliegen von DME und Trioxan im Feed nachvollzogen werden. Nach dem Durchlaufen des ersten Reaktors ($WHSV = 24.6 \text{ h}^{-1}$) kann eine deutliche Abnahme der Konzentration von DME nachgewiesen werden. Eine entsprechende Beobachtung kann für Trioxan vermerkt werden. Es erfolgt die Bildung von Methylformiat und OME 1. Die Abnahme der Edukte und die Zunahme der Produkte am Ausgang des zweiten Reaktors ($WHSV = 12.5 \text{ h}^{-1}$) erscheint deutlich geringer. Der weitere Verlauf für die Reaktoren 3 ($WHSV = 8.3 \text{ h}^{-1}$), 4 ($WHSV = 6.2 \text{ h}^{-1}$), 5 ($WHSV = 5.0 \text{ h}^{-1}$) und 6 ($WHSV = 4.2 \text{ h}^{-1}$) zeigt keinen eindeutigen Trend für DME und Trioxan auf. Für OME 1 und Methylformiat liegt eine leichte Zunahme vor. Der DME-Umsatz dieses Versuchs liegt am Reaktorausgang bei 22 %. Für Trioxan liegt eine vollständige Umsetzung vor. Die Messdaten für die höheren Oligomere OME 2, OME 3, OME 4 und OME 5 sind in Abbildung 21 dargestellt. Zusätzlich erfolgt die Angabe der Methanol-Konzentration. Eine Zunahme der OME-Konzentrationen erfolgt am Ausgang des ersten Synthesereaktors. Am Ausgang des zweiten Reaktors erfolgt eine Zunahme für OME 2, keine Änderung für OME 3 und eine Abnahme für OME 4 und OME 5. Im weiteren Verlauf erfolgt eine Abnahme der Konzentrationen aller OME-Oligomere. Gleichzeitig steigt die Konzentration von Methanol. Die maximale Selektivität für OME 3-5 liegt mit 24.1 % am Ausgang des ersten Synthesereaktors vor. Im weiteren Verlauf der Reaktorkaskade nimmt diese Selektivität aufgrund der abnehmenden Produktkonzentrationen ab. Da gleichzeitig eine Zunahme der OME 1-Konzentration vorliegt, entspricht diese Beobachtung den Ergebnisinterpretationen von AP1. Hierbei erfolgt zunächst die Bildung von OME-Oligomeren, welche aufgrund der gemessenen Trioxan-Konzentrationen vorrangig in den Reaktoren 1 und 2 erfolgt. Anschließend führen subsequente Umlagerungsreaktionen zu einer OME-Verteilung unter Bildung von Methylformiat.

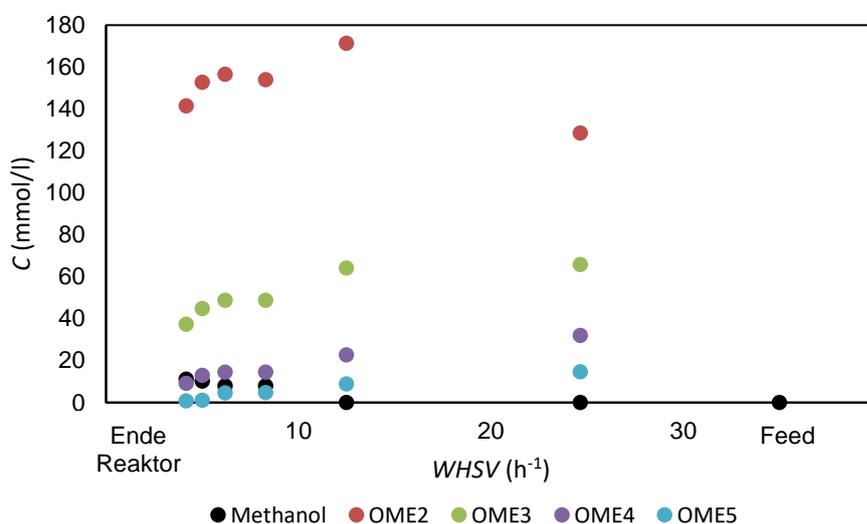


Abbildung 21: Reaktionsverlauf der Flüssigphasensynthese von OME für Methanol, OME 2, OME 3, OME 4 und OME 5, Parameter: 85 °C, Feed: 6 g/min.

Die durchgeführte Demonstration einer kontinuierlichen OME-Synthese kann als wichtiger Schritt zu einer technischen Realisierung einer OME-Synthese aus DME verstanden werden. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, eine kinetische Beschreibung für das vorliegende Reaktionssystem vorzunehmen. Hierdurch werden die Skalierung und die Optimierung des Reaktionssystems ermöglicht. Eine wichtige experimentelle Beobachtung bezüglich der Reaktionsführung kann bereits in diesem frühen Stadium identifiziert werden. Aufgrund der prädiktierten Bildung von Methylformiat unter Abnahme des FA-Gehalts des Reaktionssystems, erscheint der Betrieb eines Gleichgewichtsreaktors für diese Synthese ungeeignet. Gleichzeitig konnte am ersten Reaktorausgang ($WHSV = 24.6 \text{ h}^{-1}$) die höchste OME 3-5 Selektivität beobachtet werden. Ein optimierter Synthesereaktor könnte daher mit hoher Feedbelastung und entsprechend kurzen Kontaktzeiten hohe Selektivitäten erzielen. Dies stellt aus technischer und ökonomischer Perspektive einen deutlichen Vorteil dar und wird im Rahmen weiterführender Forschungsarbeiten evaluiert.

AP5 - Untersuchungen zur Trennung der Produktgemische und Recycling: Chemische Modifikation der OME*Aufbau und Inbetriebnahme einer Laborkolonnen*

Die Erhebung von Stoffdaten benötigt eine effektive Trenntechnik zur Gewinnung einzelner OME-Oligomere aus Synthesegemischen. Hierfür wurde eine präparative Laborkolonnen aufgebaut und in Betrieb genommen. Der Apparat ist in Abbildung 22 dargestellt. Zur Trennung wird eine Laborkolonnen nach Hempel (50 cm) verwendet, welche mit einer 8-mm Raschig-Ring-Packung (40 cm) versehen ist. Der Kopf der Kolonnen ist mit einem Destillatteil ausgestattet und ermöglicht den Betrieb der Kolonnen unter Abfuhr von Destillat und im totalen Rücklauf. Zur Reduzierung der thermischen Belastung der Proben während der Destillation, kann am Kopf der Kolonnen ein Vakuum-System angeschlossen werden. Die aktuelle Modifikation des Apparates sieht einen Betrieb von 1 bis 1013 mbar Absolutdruck vor. Der Sumpfkolben der Kolonnen wird während der Trennung in einem Ölbad positioniert. Der Wärmeeintrag am Kolonnensumpf wird durch einen Magnetrührer mit Heizfunktion realisiert.

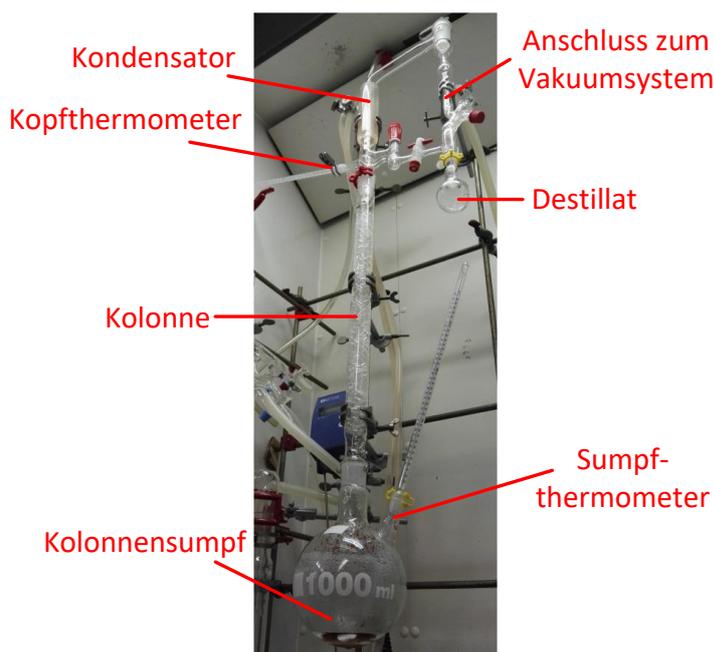


Abbildung 22: Laborkolonnen zur destillativen Trennung von OME.

In Tabelle 9 sind die experimentell ermittelten Destillationsparameter zum Erhalt der OME-Oligomere OME 3, OME 4 und OME 5 aufgeführt. Die betriebene Laborkolonnen ermöglicht eine Aufreinigung von OME-Oligomeren bis zu einer Reinheit von >99.9 wt% bei einem Destillatstrom von ca. 100 ml/h.

Tabelle 9: Parameter zur Gewinnung reiner OME-Oligomere bei der destillativen Trennung von OME-Gemischen.

OME _n	p / mbar	ϑ_{Kopf} / °C	ϑ_{Sumpf} / °C	ϑ_{Bad} / °C
OME 3	< 65	75-79	86-91	125
OME 4	< 40	80-83	90-95	130
OME 5*	< 13	70-78	98-110	135

* Für einen stabilen Destillatfluss werden 20 cm der Kolonnenschüttung mit einer zusätzlichen Isolierung versehen.

Die Auftrennung von OME-Oligomeren stellt einen wichtigen Gegenstand für die Verfügbarkeit von Standardmaterialien und Kraftstoffmustern dar. Dies gilt im speziellen für die Bestimmung von Reinstoffeigenschaften, da höhere OME-Oligomere in entsprechenden Reinheiten (> 99.8 wt%) derzeit nicht kommerziell erhältlich sind. Mittels des vorgestellten Aufbaus kann die Trennung der OME ohne aufwändige Destillierapparate realisiert werden.

Darstellung und Charakterisierung von hochreinem OME 2

Die Gewinnung einzelner OME-Reinstoffe kann durch die Synthese aus OME 1 und Trioxan realisiert werden. Die Darstellung von hochreinem OME 2 (> 99.9 wt%) ist dabei als präparative Herausforderung anzusehen. Die Trennung der OME-Oligomere erfolgt durch Destillation. Für die Darstellung von hochreinem OME 2 ergibt sich eine Herausforderung bei der Trennung von OME 2 und Trioxan. Mit klassischen präparativen Labor Kolonnen kann eine entsprechende Trennung nicht realisiert werden. Daher wurde für die Gewinnung von hochreinem OME 2 eine modifizierte OME-Synthese entwickelt. Hierbei wird die Abhängigkeit des Gleichgewichtsumsatzes vom stöchiometrischen Verhältnis von Trioxan zu OME 1 genutzt. Abbildung 23 untermauert diese Synthesestrategie. Mit abnehmendem Trioxananteil im Reaktionssystem erfolgt eine Zunahme des Gleichgewichtsumsatzes der Reaktion. Für ein molares Verhältnis < 0.1 kann eine vollständige Umsetzung von Trioxan realisiert werden.

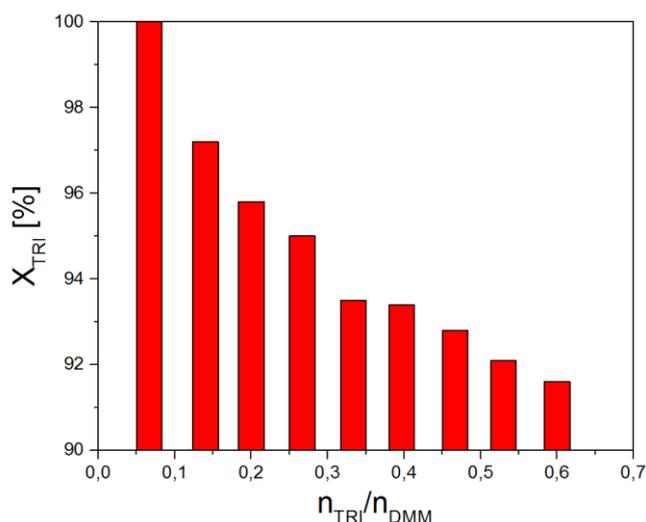


Abbildung 23: Trioxan-Umsatz in Abhängigkeit des Verhältnisses von Trioxan (TRI) und OME 1 (DMM), Reaktionsparameter: 40 °C, 1 atm, Katalysator: 0.3 wt% Amberlyst 36.

Durch die vollständige Umsetzung entfällt die kritische Trennung von OME 2 und Trioxan. Die entwickelte Methode konnte zur präparativen Darstellung von hochreinem OME 2 eingesetzt werden. Anschließend wurden physikochemische Eigenschaften und Kraftstoffdaten ermittelt und publiziert [20].

Extraktive Aufreinigung von OME

Ein alternatives Trennverfahren ist die extraktive Abtrennung von OME aus dem Synthesegemisch. Diese Methode eignet sich besonders für die Abtrennung von OME aus wasserhaltigen Synthesegemischen. Hierbei wird ein Extraktionsmittel zum Synthesegemisch gegeben, welches keine Mischbarkeit mit Wasser aufweist.

Eine Quantifizierung der Trennleistung erfolgt durch die Berechnung des Verteilungskoeffizienten $K(i)$ der Komponente i . Die Berechnung von $K(i)$ erfolgt nach Gleichung (33).

$$K(i) = \frac{\omega_{i, \text{aq}}}{\omega_{i, \text{Ext}}} \quad (33)$$

Hierbei beschreibt $\omega_{i, \text{aq}}$ den Massenanteil der Komponente i in der wässrigen Phase und $\omega_{i, \text{Ext}}$ den Massenanteil der Komponente i im organischen Extraktionsmittel. In Tabelle 10 sind die Verteilungskoeffizienten $K(i)$ der OME-Oligomere bei der Verwendung von Dodecan als Extraktionsmittel zusammengefasst. Die Daten zeigen, dass die kurzkettigen OME-Oligomere bevorzugt in die organische Phase übergehen. Langkettige OME-Oligomere zeigen eine Affinität zur wässrigen Phase. Eine Produkttrennung mit Selektivität bezüglich der Kettenlängen eröffnet verfahrenstechnisches Optimierungspotenzial. So können gezielt kurzkettige Oligomere in eine Extraktphase überführt werden.

Tabelle 10: Verteilungskoeffizienten $K(i)$ der OME-Oligomere in einem Extraktionsversuch mit Dodecan (Massenverhältnis: $m_{\text{Syn}}/m_{\text{Dodecan}} = 1$ bei $\vartheta = 80$ °C).

Komponente i	$K(i)$
OME 1	1.46
OME 2	2.09
OME 3	2.81
OME 4	3.87
OME 5	4.33
OME 6	7.19

Untersuchungen zur Lagerungsstabilität von OME

Im Rahmen des AP5 erfolgte die Durchführung normierter Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit von OME-Kraftstoffen. Abbildung 24 zeigt die Resultate zur Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit durch den PetroOxy- und Rancimat-Test. Die Untersuchungen sind hierbei an die genormten Methoden DIN EN 16091 und DIN EN 15751 angelehnt. Als Vergleichsgrößen der Messmethoden werden Zeitangaben t_{Abbruch} verwendet, welche zum Erreichen eines Abbruchkriteriums benötigt werden. Für den PetroOxy-Test entspricht dies einer definierten Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks in einer Messzelle durch Oxidationsvorgänge in einer anwesenden Kraftstoffprobe. Im Rahmen des Rancimat-Tests wird das Abbruchkriterium anhand der Leitfähigkeit einer Wäscherlösung definiert, welche mit dem Gasstrom einer oxidativen Alterungszelle für Kraftstoffe beaufschlagt wird. Generell können hohe Werte für t_{Abbruch} als Indiz für eine hohe oxidative Beständigkeit angesehen werden. Um eine direkte Vergleichbarkeit der OME-Messwerte mit konventionellen Kraftstoffen zu ermöglichen, wurden Dieselmotorkraftstoff und hydrierte Pflanzenöle (HVO) als Referenzkraftstoffe untersucht. Ein Vergleich der PetroOxy-Ergebnisse führt zur folgenden Abfolge für t_{Abbruch} : OME₅ > OME₄ > Diesel > HVO > OME₃. Nach dem PetroOxy-Test zeigen OME₄ und OME₅ eine deutlich höhere Stabilität als die Referenzkraftstoffe. OME₃ hingegen scheint eine geringere Oxidationsstabilität aufzuweisen. Für den Rancimat-Test ergibt sich bezüglich t_{Abbruch} die folgende Abfolge: HVO > Diesel > OME₄ > OME₅ > OME₃. Nach diesen Ergebnissen scheinen die OME-Oligomere eine geringere Oxidationsstabilität als die Referenzkraftstoffe zu besitzen. Für OME₃ wurde erneut die geringste Stabilität festgestellt. Die Aussagen zur Oxidationsstabilität hinsichtlich des Vergleichs mit Referenzkraftstoffen für OME₄ und OME₅ aus den erhobenen Daten erscheinen zunächst widersprüchlich. Die Interpretation der erhobenen Daten im Hinblick auf die Anwendbarkeit der verwendeten Untersuchungstechniken ist daher geboten.

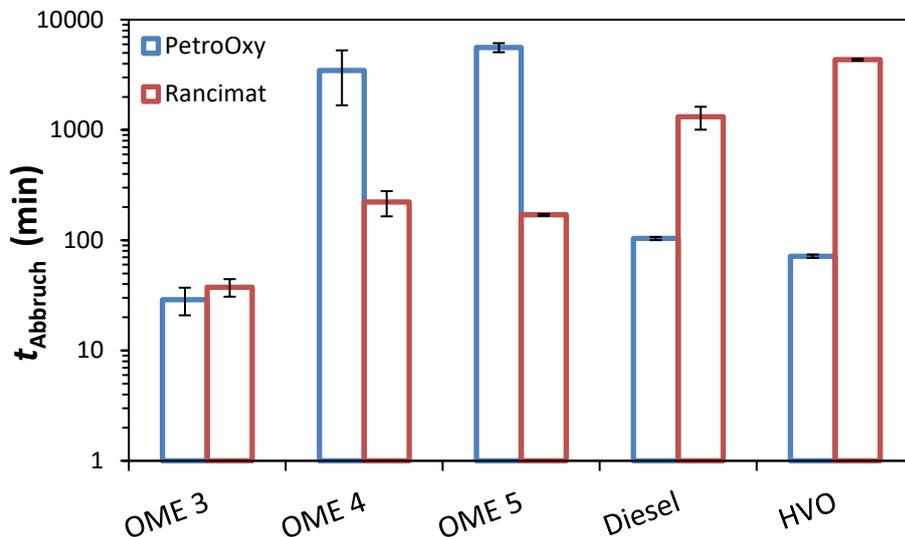


Abbildung 24: Ergebnisse zur Oxidationsstabilität von OME und Referenzkraftstoffen durch PetroOxy- und Rancimatmessung, Messgröße: Zeit bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums t_{Abbruch} der Analysemethoden.

Die durchgeführten Untersuchungen zur Oxidationsstabilität durch den PetroOxy-Test deuten auf hohe oxidative Stabilitäten für OME₄ und OME₅ hin. Für OME₅ wurden jedoch auffällige Beobachtungen nach Abbruch der PetroOxy-Messung gemacht. Hierbei wurden gelbe Feststoffsedimente in der PetroOxy-Messzelle vorgefunden (Abbildung 25 (A)). Die Sedimente konnten mit einem Spatel abgelöst werden und zeigten eine feinpulvrige Charakteristik (Abbildung 25 (B)). Die Bildung eines entsprechenden Sediments wird durch die Messgröße des PetroOxy-Tests nicht abgebildet, kann jedoch applikationstechnischen Einfluss haben. Eine ausschließliche Interpretation von t_{Abbruch} erscheint daher unzureichend und kann das Oxidationsverhalten nicht umfassend beschreiben.

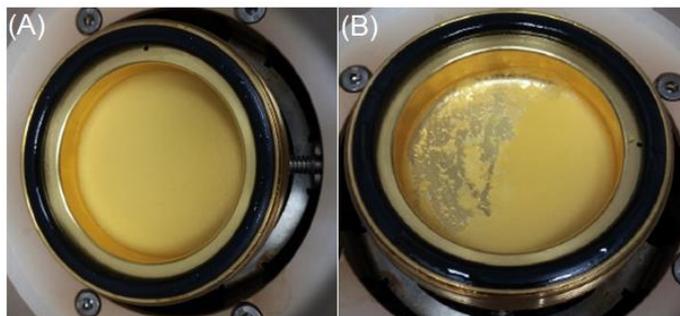


Abbildung 25: Sedimente einer OME₅-Probe als Rückstand nach einem PetroOxy-Test: (A) Rückstand nach direkter Öffnung der Messzelle und (B) abgelöste Sedimente mit feinkörnigem Charakter.

Die Ergebnisse des Rancimat-Tests für OME-Oligomere deuten auf eine geringe Oxidationsstabilität hin. Durch die Beschaffenheit des Rancimat-Tests kann das Abbruchkriterium auch durch leichtflüchtige Komponenten innerhalb der Kraftstoffprobe erfüllt werden. Dies könnten niedermolekulare Verunreinigungen sein, welche bereits vor der oxidativen Belastung vorliegen. Weiterhin könnte die Anwesenheit gelöster Gase einen Einfluss haben. Schappals et al. identifizierten OME-Oligomere als vielversprechende Absorptionsmittel für CO₂ [21]. CO₂ kann in der Wäscherlösung in Hydrogencarbonat-Form überführt werden und damit die Leitfähigkeit beeinflussen. Die Aussagekraft der Rancimatmessungen muss daher durch erweiterte Untersuchungen validiert werden. Als Fazit zur Untersuchung der Oxidationsstabilität kann festgestellt werden, dass die existierenden Standardmethoden aktuell keine finale Aussage zur Beständigkeit ermöglichen. Experimentelle Beobachtungen indizieren komplexe chemische und physikochemische Interaktionen von OME-Oligomeren

mit den angewandten Messverfahren. Kennwerte konventioneller Kraftstoffe können daher nicht direkt übertragen werden. Es muss weiterhin angemerkt werden, dass die eingesetzten OME-Oligomere ohne chemische Stabilisierung untersucht wurden. Die Ergebnisse sind daher als Datenbasis zum späteren Abgleich mit stabilisierten Kraftstoffformulierungen zu betrachten.

Nach den Untersuchungen zur Oxidationsstabilität erfolgten Versuche zur thermischen Stabilität und zur Lagerstabilität. Hierfür wurden Testmethoden nach DIN 51371 und DIN 51471 eingesetzt. Für beide Untersuchungen werden Kraftstoffproben in einem geschlossenen Kreislauf zirkuliert. Für die thermische Stabilität wird die Versuchseinrichtung auf 100 °C beheizt. Die Versuchsanordnung zur Lagerstabilität sieht den Einsatz eines Lichtkastens vor und dient zur Abschätzung des Lichteinflusses auf die Stabilität von Kraftstoffproben. Für beide Untersuchungen wird der Testkraftstoff zusätzlich mit einem Kupferdraht in Kontakt gebracht. Hierdurch können katalytische Phänomene bei Kontakt des Kraftstoffes mit qualitativ hochwertigen Werkstoffen ermittelt werden. Die Messgröße beider Untersuchungen ist die abfiltrierbare Sedimentmasse m_s , welche nach 16 h für die thermische Stabilität und 24 h für die Lagerstabilität vorliegt. Ein geringer Wert für m_s indiziert hierbei eine hohe Lagerungsbeständigkeit. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 26 dargestellt. Hierbei kann für die thermische Beständigkeit nachfolgende Abfolge für m_s identifiziert werden: HVO > Diesel > OME₅ > OME₃ > OME₄. Als generelle Beobachtung für die thermische Stabilität kann eine höhere Stabilität der OME-Oligomere im Vergleich zu den Referenzkraftstoffen identifiziert werden. Die kleinste Sedimentmenge wurde für OME₄ festgestellt. Die Unterschiede zwischen den Oligomeren können jedoch als marginal angesehen werden, wenn berücksichtigt wird, dass mit der Filtration und Trocknung der Sedimente präparativ bedingte Schwankungen bei der Erhebung von m_s vorliegen könnten. Für die Untersuchung der Lagerstabilität ergibt sich für m_s die Abfolge: HVO > Diesel > OME₄ > OME₅ > OME₃. Die Ergebnisse zeigen ein analoges Verhalten zur thermischen Lagerstabilität auf. Die bestimmten Sedimentmassen der OME-Oligomere sind deutlich kleiner als die der Referenzkraftstoffe. Das Sedimentverhalten der unterschiedlichen OME-Oligomere kann aufgrund der geringen Sedimentmengen nicht tiefergehend interpretiert werden.

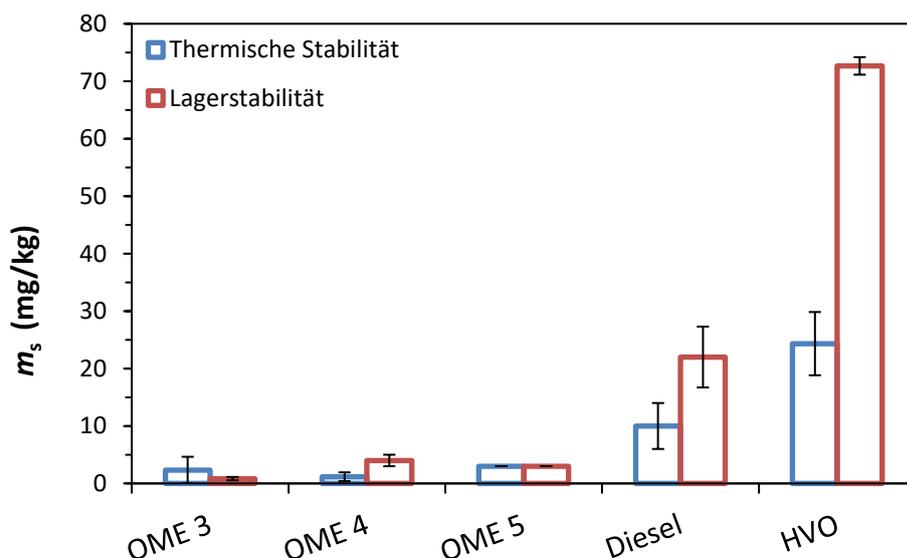


Abbildung 26: Ergebnisse zur Langzeitbeständigkeit von OME durch thermische Stabilitäts- und Lagerstabilitätstests, Messgröße: Spezifische abfiltrierbare Sedimentmasse m_s .

Die OME-Oligomere zeigen bei der alleinigen Interpretation der Vergleichsgröße m_s eine höhere Stabilität als die untersuchten Referenzkraftstoffe. Eine Alterung kann jedoch bei optischer Betrachtung der OME-Proben nach den Stabilitätsuntersuchungen erkannt werden. Abbildung 27 zeigt die OME-Proben nach der Durchführung der thermischen Stabilitätstests. Für OME₃ (Abbildung 27 (A)) kann hierbei eine bläuliche Verfärbung gesehen werden. Für OME₄ (Abbildung 27 (B)) und OME₅ (Abbildung 27 (C)) liegt dieses Phänomen nicht vor. Eine Ursache für das Auftreten der Farbänderung könnte die Bildung von Abbauprodukten von OME₃ sein. Eine genaue Identifizierung der farbgebenden Spezies konnte bisher nicht erfolgen. Als wichtige Aussage kann jedoch festgehalten werden, dass das bestehende Messverfahren zur Bewertung der thermischen Stabilität diese Abbaubauerscheinung von OME nicht standardmäßig berücksichtigen würde und daher nur über eine eingeschränkte Aussagekraft verfügt.

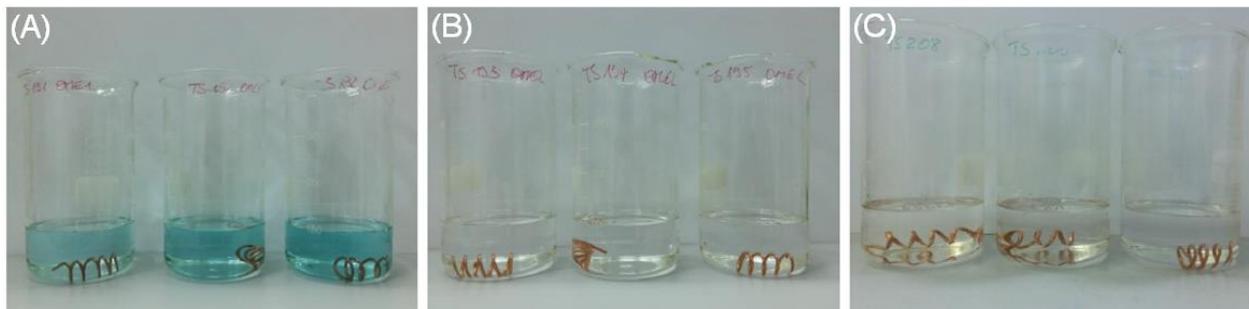


Abbildung 27: OME-Proben nach Durchführung der Untersuchungen zur thermischen Stabilität: (A) OME₃, (B) OME₄ und (C) OME₅.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Lagerstabilität zeigte eine der OME₃-Proben eine bläuliche Färbung (Abbildung 28 (A)). Für OME₄ (Abbildung 28 (B)) und OME₅ (Abbildung 28 (C)) konnten keine Farbänderungen festgestellt werden. Analog zur der Betrachtung der thermischen Stabilität wird diese offensichtliche Alterungserscheinung nicht unmittelbar durch das Messverfahren berücksichtigt. Eine Interpretation der Ergebnisse sollte daher nicht ausschließlich auf Basis der erhobenen Messgröße m_s erfolgen.



Abbildung 28: OME-Proben nach Durchführung der Untersuchungen zur Lagerstabilität: (A) OME₃, (B) OME₄ und (C) OME₅.

Die vorgestellten Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen lassen erste Rückschlüsse auf die Stabilität von OME-Kraftstoffen zu. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, dass die untersuchten Muster keinerlei Komponenten zur Stabilisierung enthielten. Ferner wurde gezeigt, dass die Anwendung bestehender Untersuchungsmethoden zur Stabilitätsbeurteilung nur bedingt aussagekräftig ist und gegebenenfalls hinterfragt werden muss. Die Entwicklung neuer Analysemethoden zur oxidativen Stabilität und Langzeitbeständigkeit für OME-Kraftstoffe sollte im Rahmen weiterer Forschungsarbeiten berücksichtigt werden. Zusammenfassend lässt sich aber feststellen, dass OME nicht sonderlich empfindlich auf oxidative und thermische Beanspruchung reagiert.

AP6 - Kontinuierliche und integrierte Direktsynthese von OME aus MeOH/DME

Darstellung von Halbacetalen zur FA-Erzeugung

Der Ansatz der integrierten Direktsynthese basiert auf der Darstellung von monomerem FA zur anschließenden Synthese von OME. Die Halbacetale werden durch Reaktion eines Alkohols mit FA gebildet. Werden hierbei Alkohole eingesetzt, welche nicht mit Wasser mischbar sind, kann die Synthese der Halbacetale als Reaktivextraktion durchgeführt werden. Hierdurch werden die gebildeten Halbacetale in der organischen Phase des Alkohols vom Wasser der FA-Quelle abgetrennt.

Für das untersuchte Modellsystem zur Reaktivextraktion wurde der Alkohol 1-Decanol gewählt. Dieser Alkohol schien, aufgrund seiner Struktur, ein geeigneter Reaktionspartner für eine Reaktivextraktion zu sein und zeigte im Rahmen aller durchgeführten Extraktionsversuche mit FA-Lösungen eine schnelle und stabile flüssig-flüssig Phasentrennung. Eine wesentliche Herausforderung in der quantitativen Untersuchung der gebildeten Halbacetale bestand zunächst in einer analytischen Methodenentwicklung. Als geeignete Analysetechnik wurde die NMR-Spektroskopie gewählt.

Zum Nachweis von Halbacetalen in der organischen Phase einer Reaktivextraktion werden 2-dimensionale NMR-Techniken angewandt. Abbildung 29 zeigt ein entsprechendes HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence)-Spektrum. Die Signale in diesem Spektrum können der Interaktion eines Kohlenstoff-Atomkerns mit einem daran gebundenen Wasserstoffkern zugeordnet werden. In Abbildung 30 ist die hierbei interessierende H-C-Kopplung am Molekül des Halbacetals hervorgehoben (blaue Pfeile). Die Alkylkette des Decanols wird dabei als Rest (R) dargestellt.

Der Identifizierungsnachweis der bestehenden C-H-Kopplung in einem HSQC-Spektrum bedingt die Existenz eines Kopplungssignals mit hoher chemischer Verschiebung der ^1H ($\delta_{1\text{H}}$) und ^{13}C ($\delta_{13\text{C}}$)-Resonanzfrequenz. Ein passendes Signal wurde in Abbildung 31 durch eine blaue Markierung hervorgehoben. Ein zusätzliches Indiz für die vorhandene Strukturannahme ist die Orientierung des Signals des zugehörigen Peaks im ^{13}C -Spektrum (vertikales Spektrum). Das korrespondierende Spektrum wurde im 135° DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)-Modus aufgenommen. Die Orientierung des Peaks (nach rechts in dieser Darstellung) zeigt die Resonanz eines Kohlenstoffkerns mit zwei gebundenen H-Atomen an. Dies unterstützt die angenommene Strukturvorstellung. Für eine Quantifizierung der Komponenten ist die Integration der korrespondierenden Signale im Spektrum notwendig. Im ^1H -Spektrum von Abbildung 29 (horizontales Spektrum) liegt eine Überlagerung des markierten Signals mit anderen Resonanzsignalen vor. Eine fehlerfreie Bestimmung der Signalfäche erscheint daher schwierig. Als alternative Strategie könnte das H-Atom der Hydroxygruppe der Halbacetalgruppe zu Quantifizierung herangezogen werden. Einem entsprechenden Signal im Spektrum müsste dazu die Nachbarschaft zur CH_2 -Gruppe des Halbacetals nachgewiesen werden. Dies wird durch Abbildung 31 schematisch dargestellt (grüner Pfeil).

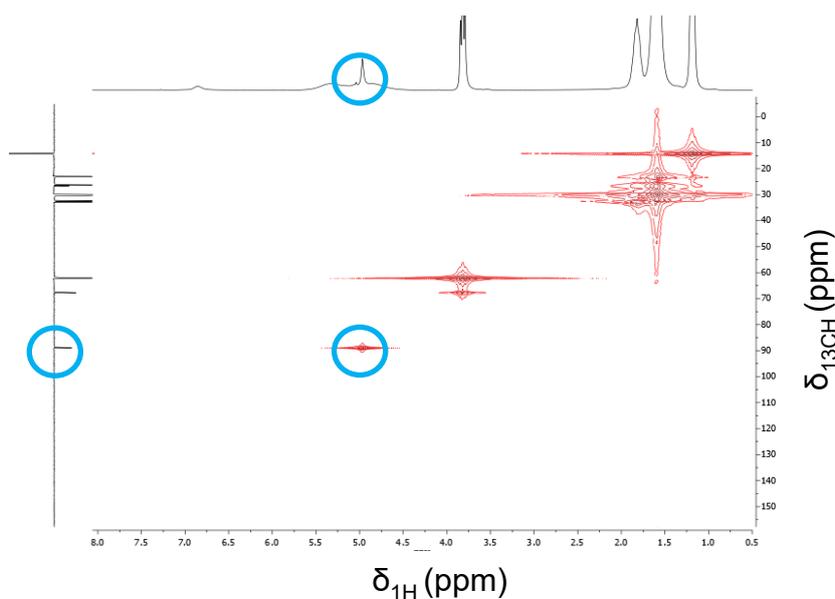


Abbildung 29: HSQC-Spektrum der organischen Phase einer Reaktivextraktion von Formaldehyd aus einer Formaldehyd-Wasser-Mischung mittels Decanol.

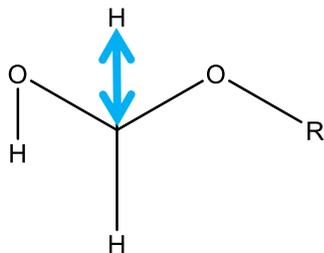


Abbildung 30: Darstellung der C-H-Kopplung, welche zum Nachweis der Halbacetalgruppe mittels HSQC-NMR-Spektroskopie genutzt werden kann.

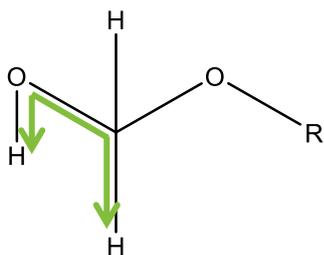


Abbildung 31: Darstellung der H-H-Kopplung, welche zum Nachweis von Halbacetalgruppen mittels ^1H - ^1H -NMR-Korrelationsspektroskopie genutzt werden kann.

Eine geeignete spektroskopische Technik zum Nachweis einer benachbarten Stellung zweier Wasserstoffkerne in einem Molekül stellt die ^1H - ^1H -Korrelationsspektroskopie dar. Das Spektrum der organischen Phase nach einer Reaktivextraktion ist in Abbildung 32 gezeigt. Die Signale innerhalb des 2-dimensionalen Spektrums stellen Kopplungen benachbarter ^1H -Kerne dar. Abbildung 32 kann entnommen werden, dass das Signal der Halbacetalgruppe ($\delta_{1\text{H}} = 5$ ppm) eine Kopplung mit einem Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{1\text{H}} = 7$ ppm aufweist (grüne Markierungen). Da dieses Signal nicht von Überlagerungen betroffen ist, kann es zur quantitativen Erfassung des Decanol-Halbacetals genutzt werden.

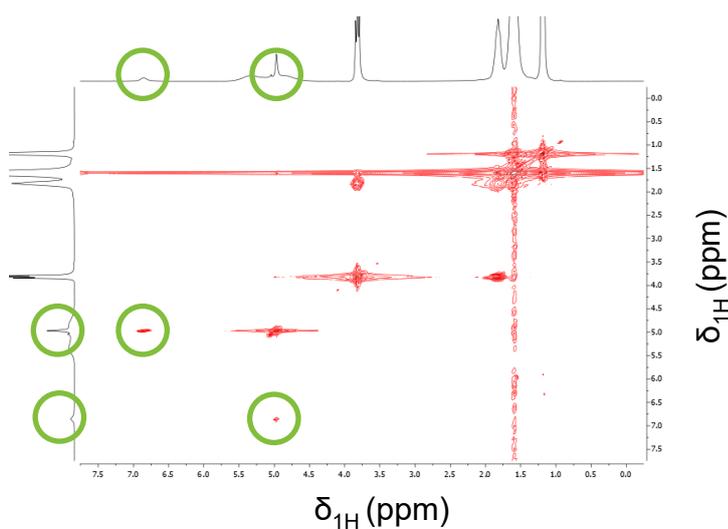


Abbildung 32: ^1H - ^1H -Korrelationsspektrum der organischen Phase einer Reaktivextraktion von Formaldehyd aus einer Formaldehyd-Wasser-Mischung mittels Decanol.

Für die Quantifizierung des Halbacetals wird Benzol als interner Standard verwendet. Benzol zeigt Signale mit chemischen Verschiebungen $\delta_{1H} > 7$ ppm. Es bestehen daher keine Signalüberlagerungen. Zusätzlich erfolgt die Zugabe von Dioxan als Lösungsmittel, um eine Phasentrennung der Probe nach der Zugabe des internen Standards zu vermeiden.

Die entwickelte analytische Methode wurde im Folgenden verwendet, um die zeitlich abhängige Bildung von Decanol-Halbacetalen in der organischen Phase einer Reaktivextraktion zu untersuchen. Versuchsdaten dieser Untersuchungen sind in Abbildung 33 in Form der Molalität des Halbacetals b_{HF} über der Versuchszeit aufgetragen.

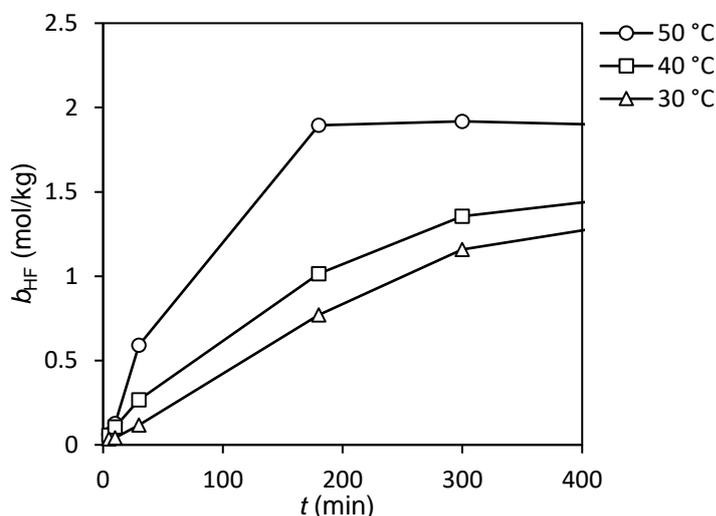


Abbildung 33: Reaktionsverlauf anhand der Molalität des Decanol-Halbacetals (b_{HF}) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (t), m_{DeOH}/m_{FA} -Lösung = 0.23, Phasengrenzfläche: 19.6 cm^2 .

Durch die beschriebenen Untersuchungen konnte die Darstellung von Decanol-Halbacetalen in einer organischen Matrix demonstriert werden. Durch die Ausgestaltung der Reaktionsführung als Reaktivextraktion erfolgte eine gleichzeitige Trennung von Wasser und FA. Eine solche Vorgehensweise stellt einen deutlichen Fortschritt bezüglich der Herstellung von monomerem FA dar und sollte in nachfolgenden Arbeiten weiterentwickelt werden.

Zersetzung von Halbacetalen und Synthese von OME aus monomerem FA

Gegenstand des AP6 sind Techniken zur Integration der OME-Vorstufenchemie in die Erzeugung von höheren OME-Oligomeren (OME 3-5). Hierdurch können verkürzte Prozessketten für hocheffiziente OME-Produktionen realisiert werden. Die Spaltung von Halbacetal-Komponenten zur Erzeugung hochkonzentrierter FA-Ströme erscheint hierfür geeignet. Die Synthese der Halbacetale durch Reaktivextraktion ermöglicht die Separation von Wasser und FA, was deutliche Vorteile in den sich anschließenden Syntheseschritten bringen kann. Im Rahmen dieser Strategie erfolgte die Demonstration einer gezielten Halbacetal-spaltung und eine sich anschließende OME-Synthese. Hierfür wurde ein Versuchsaufbau entsprechend Abbildung 34 verwendet. Es handelt sich hierbei um zwei Apparaturen welche in einem sequentiellen Verfahren genutzt werden. Beide Konfigurationen bestehen aus einem Mehrhalskolben, welcher in einem Ölbad gelagert wird. Durch einen Magnetrührer mit Heizfunktion erfolgt die Temperierung des Aufbaus. Für die Temperaturregelung kann die Temperatur im Inneren des Glaskolbens (Abbildung 34 (A)) oder die Temperatur des Ölbad (Abbildung 34 (B)) genutzt werden. Für die Zersetzung des Halbacetals wird die Produktlösung einer Reaktivextraktion in den Glaskolben überführt und unter Rühren erhitzt. Erfolgt eine Zersetzung der Halbacetale mit Freisetzung von FA, so kann dieser in einen angeschlossenen Kühler entweichen. Der Kühler enthält eine Absorptionspackung, welche mittels eines Doppelmantels konstant temperiert wird. Als Absorptionspackung werden in zwei Demonstrationsversuchen inertes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und der Synthesekatalysator H-BEA 25 verwendet. Die Temperatur in der Flüssigphase des Halbacetalgemischs wird stufenweise erhöht und es werden dabei Proben genommen. Die Proben werden durch die zuvor beschriebene NMR-Analysentechnik hinsichtlich ihres Halbacetalgehaltes (hier b_{HF} (mol/kg)) untersucht. Nach Erreichen einer entsprechenden Zieltemperatur ($127 \text{ }^\circ\text{C}$) erfolgt der Umbau des Versuchsaufbaus. Anschließend erfolgt der Betrieb der Apparatur zur Synthese von höheren OME-Oligomeren (Abbildung 34 (B)). Der Rundkolben der Halbacetal-mischung wird hierbei durch einen Rundkolben mit OME 1 ausgetauscht, welchem eine geringe Menge an

Zeolithkatalysator (H-BEA 25) beigesetzt wurde. Für die Verwendung von H-BEA25 als Absorptionspackung entfällt die Katalysatorzugabe in den Glaskolben. Durch die Temperierung des Ölbad auf 80 °C wird OME 1 aus der Flüssigphase des Glaskolbens verdampft und im Kühler bei 28 °C kondensiert. Das Kondensat läuft über die Absorptionspackung zurück in den Glaskolben. Hierbei wird der zuvor absorbierte FA durch das kondensierende OME 1 gelöst und in die flüssige Phase des Glaskolbens überführt. Durch den Kontakt von OME 1, FA und Zeolithkatalysator erfolgt die Synthese höherer OME-Oligomere. Durch deren Siedepunkt werden die höheren Oligomere in der flüssigen Phase akkumuliert und können durch Analyse der Reaktionsmischung quantifiziert werden.

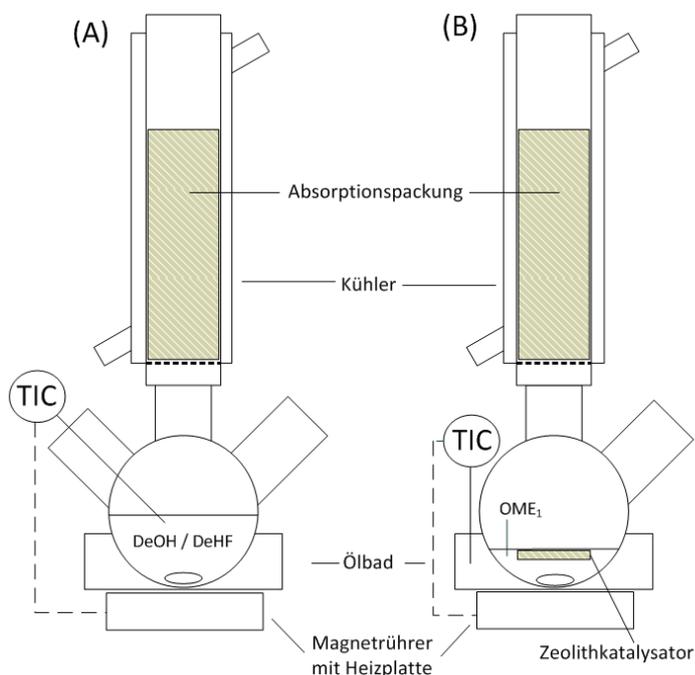


Abbildung 34: Versuchsaufbau zur Demonstration einer integrierten Direktsynthese: (A) Zersetzung von Halbacetalen und (B) OME-Synthese durch intermediär gebundenen monomeren Formaldehyd.

Abbildung 35 zeigt den Verlauf der Hemiformal-Molalität innerhalb der flüssigen Phase während der Erhöhung der Temperatur ϑ im Versuchsaufbau (siehe Abbildung 34 (A)). Die Molalität der Halbacetale erscheint bis zu einer Temperatur von 115 °C annähernd konstant. Bei einer weiteren Erhöhung wurde eine vermehrte Blasenbildung in der flüssigen Phase beobachtet. Es wurden daher Proben bei 120 °C entnommen und anschließend für 1 h eine konstante Temperatur gehalten. Anhand von Abbildung 35 kann nachvollzogen werden, dass die Halbacetal-Molalität während dieser Zeit abnahm. Mittels der eingesetzten Rührplatten konnte eine maximale Flüssigphasentemperatur von 127 °C erreicht werden. Die entsprechenden Lösungen zeigten eine erneute Abnahme der Halbacetale. Für die Freisetzung von FA durch Halbacetalspaltung wird den gemessenen Daten entsprechend eine minimale Zersetzungstemperatur von ca. 120 °C benötigt.

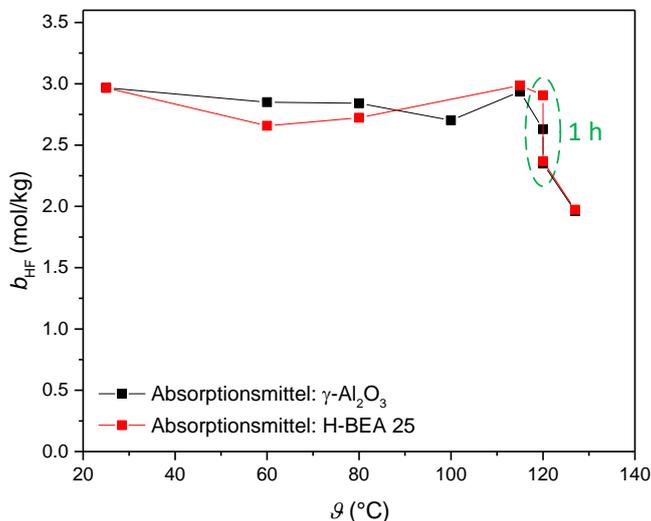


Abbildung 35: Stoffmengenverhältnisse von OME-Oligomeren im Sumpf des Syntheseaufbaus (siehe Abbildung 34 (B)) bei Verwendung von γ -Al₂O₃ und H-BEA 25 als Adsorptionspackung.

Abbildung 36 beschreibt die Synthese von höheren OME-Oligomeren durch die Umsetzung von OME 1 mit FA im Versuchsaufbau nach Abbildung 34 (B). Die Auftragung erfolgt über die Versuchszeit des Siedens von OME 1 im Glaskolben. Für beide eingesetzten Adsorbensmittel kann die Bildung von OME 2 als nächsthöheres Oligomer nachgewiesen werden. Für den Einsatz von H-BEA 25 als Adsorbensmittel kann auch OME 3 identifiziert werden. Der Einsatz des Katalysators als Adsorbensmittel und gleichzeitig als Synthesekatalysator erscheint daher im Rahmen dieser Demonstration vorteilhaft.

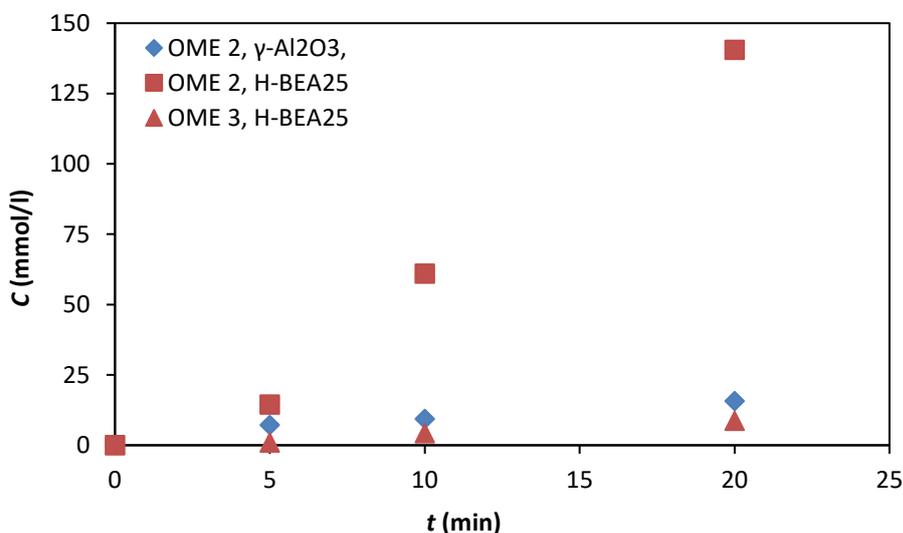


Abbildung 36: Stoffmengenverhältnisse von OME-Oligomeren im Sumpf des Syntheseaufbaus (Abbildung 7,B) bei Verwendung von γ -Al₂O₃ und H-BEA 25 als Adsorptionspackung.

Die vorgestellten Versuche zeigen, dass die angestrebte thermische Spaltung der Halbacetale zur Freisetzung von monomerem FA und eine anschließende OME-Synthese erfolgreich durchgeführt werden konnten. Das erarbeitete Konzept kann daher im Rahmen einer hochintegrierten OME-Synthesetechnik angewendet werden. Die Entwicklung effektiver Reaktionssysteme zur gasförmigen Übertragung von FA kann als vielversprechender Gegenstand für nachfolgende Untersuchungen angesehen werden.

Literatur

- [1] J. Burger, A novel process for the production of diesel fuel additives by hierarchical design / von Jakob Burger. [Technische Universität Kaiserslautern, Laboratory of Engineering Thermodynamics], Techn. Univ., Laboratory of Engineering Thermodynamics, Kaiserslautern, 2012.
- [2] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Haltenort, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, Efficient synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethoxymethane and trioxane over zeolites, *Fuel Processing Technology* 165 (2017) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.05.005>.
- [3] G.P. Towler, R.K. Sinnott, *Chemical engineering design. Principles, practice and economics of plant and process design* (2013) 2nd ed. Amsterdam, London: Butterworth-Heinemann.
- [4] I. Hahnenstein, H. Hasse, C.G. Kreiter, G. Maurer, 1H- and 13C-NMR-Spectroscopic Study of Chemical Equilibria in Solutions of Formaldehyde in Water, Deuterium Oxide, and Methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (4) (1994) 1022–1029. <https://doi.org/10.1021/ie00028a033>.
- [5] I. Hahnenstein, M. Albert, H. Hasse, C.G. Kreiter, G. Maurer, NMR Spectroscopic and Densimetric Study of Reaction Kinetics of Formaldehyde Polymer Formation in Water, Deuterium Oxide, and Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (2) (1995) 440–450. <https://doi.org/10.1021/ie00041a003>.
- [6] M.I. Siling, B.Y. Aksel'rod, Determination of the equilibrium constants of hydration and protonation of formaldehyde by a spectrophotometric method, *Zh. Fiz. Khim.* 42 (1968) 2780–2786.
- [7] D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, Reaction kinetics and equilibrium parameters for the production of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from methanol and formaldehyde, *Chemical Engineering Science* 163 (2017) 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.12.037>.
- [8] E. Ströfer, H. Schelling, H. Hasse, Verfahren zur Herstellung von Polyoxomethylendialkylethern aus Trioxan und Dialkylether (2006) DE102005027690A1.
- [9] P. Haltenort, K. Hackbarth, D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, Heterogeneously catalyzed synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethyl ether and trioxane, *Catalysis Communications* 109 (2018) 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.02.013>.
- [10] *Formalin Alibaba Angebot*, https://www.alibaba.com/product-detail/super-purity-formalin-37-40-60461172539.html?spm=a2700.7724838.2017115.11.143630_eb0JSpiQ&s=p, 15.01.2020.
- [11] *Trioxan Alibaba Angebot*, https://www.alibaba.com/product-detail/Factory-supply-Purity-99-1-3_60728462518.html?spm=a2700.7724838.2017115.37.40a2_13_47TCdUEX, 15.01.2020.
- [12] B.T. Diep, M.S. Wainwright, Thermodynamic equilibrium constants for the methanol-dimethyl ether-water system, *J. Chem. Eng. Data* 32 (3) (1987) 330–333.
- [13] K. Weissermel, E. Fischer, K. Gutweiler, H.D. Hermann, H. Cherdron, Polymerisation von Trioxan, *Angewandte Chemie* 79 (11) (1967) 512–520.
- [14] C.F. Breitkreuz, N. Schmitz, E. Ströfer, J. Burger, H. Hasse, Design of a Production Process for Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Dimethyl Ether and Trioxane. In: *Chemie Ingenieur Technik* 90 (10) (2018) 1489-1496.
- [15] J. Haw, D.M. Marcus, Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis. *Top Catal* 34 (1) (2005) 41–48.
- [16] Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, J. Wang Jinfu, Molecular size distribution in synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers and process optimization using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 278 (2015) 183–189.
- [17] L.P. Lautenschütz, *Neue Erkenntnisse in der Syntheseoptimierung oligomerer Oxymethylendimethyl-ether aus Dimethoxymethan und Trioxan* (2015) Universität Heidelberg.
- [18] T.J. Goncalves, U. Arnold, P.N. Plessow, F. Studt, Theoretical Investigation of the Acid Catalyzed Formation of Oxymethylene Dimethyl Ethers from Trioxane and Dimethoxymethane, *ACS Catal.* 7 (5) (2017) 3615–3621.
- [19] H. Tschöke, R. Marohn, E. Jacob, M. Stark, M. Härtl, G. Wachtmeister, Georg, C1-Oxygenate als zukünftige Kraftstoffe. (2019) 11. Tagung Einspritzung und Kraftstoffe 2018. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.
- [20] D. Deutsch, D. Oestreich, L. Lautenschütz, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, High Purity Oligomeric Oxymethylene Ethers as Diesel Fuels, *Chemie Ingenieur Technik* 89 (4) (2017) 486–489. <https://doi.org/10.1002/cite.201600158>.
- [21] M. Schappals, T. Breug-Nissen, K. Langenbach, J. Burger, H. Hasse, Solubility of Carbon Dioxide in Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers, *J. Chem. Eng. Data* 62 (11) (2017) 4027–4031.

1.1.2. FKZ: 22403914 TUKL-Verfahrenstechnik

AP 1 - Modellierung Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

Ausgangslage

Aus Vorarbeiten von Kuhnert et al. [Kuh06] und Albert [Alb98] sind Modelle des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts (VLE) in den Systemen (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal) und (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Trioxan) verfügbar. Die Modelle werden in dieser Arbeit kombiniert und um die Komponente OME ergänzt

Modellierung

Für die Prozesssimulation eines neuen OME Verfahrens wurde ein Modell des VLE im System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal + OME + Trioxan) entwickelt. Mit dem Modell wird ebenfalls das Flüssig-flüssig Gleichgewicht (LLE) (siehe AP3) beschrieben. Ein Schema des Modells ist in Abbildung 1 gezeigt. Das Modell ist eine Erweiterung des Modells von Kuhnert et al. [Kuh06], der das System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal) beschreibt. Die chemischen Reaktionen von Formaldehyd mit Wasser und Methanol zu Poly(oxymethylen) glykolen und Poly(oxymethylen) hemiformalen werden explizit berücksichtigt. Da das VLE und das LLE in nicht-saurer Umgebung modelliert wird, verhalten sich Methylal, OME und Trioxan inert [Alb 98].

In dem Modell wird die Nicht-Idealität in der flüssigen Phase über ein UNIFAC-basiertes Aktivitätskoeffizientenmodell beschrieben. Für die Beschreibung der OME, wird in dieser Arbeit eine neue Strukturgruppe hinzugefügt. Diese Gruppe heißt $(\text{CH}_2\text{O})_{\text{OME}}$. Für diese Gruppe wurden in dieser Arbeit Wechselwirkungsparameter angepasst oder durch Analogien ermittelt. Die Komponente Trioxan wurde hinzugefügt, indem Wechselwirkungsparameter von Albert [Alb98] übernommen wurden, der das System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Trioxan) beschreibt.

Aus der Arbeit von Song et al. [Son15] sind VLE Messungen in den Systemen (Methanol + OME_2) und (Methylal + OME_2) bekannt. In dieser Arbeit wurden zusätzlich VLE Messungen in den Systemen (Formaldehyd + Wasser + OME_2) und (Formaldehyd + Wasser + Methanol + OME_2) mit einem Dünnschichtverdampfer durchgeführt. Das System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + OME_2) wurde bei kleinen Konzentrationen von Wasser (pauschaler Massenanteil < 0.027 g/g) untersucht. Ein Schema des verwendeten Dünnschichtverdampfers ist in Abbildung 2 gezeigt. Er ist speziell geeignet um das VLE in reaktiven Systemen zu messen. Dies ist aufgrund der langen Verweilzeit der Mischung auf der Drehwendel (3) gewährleistet.

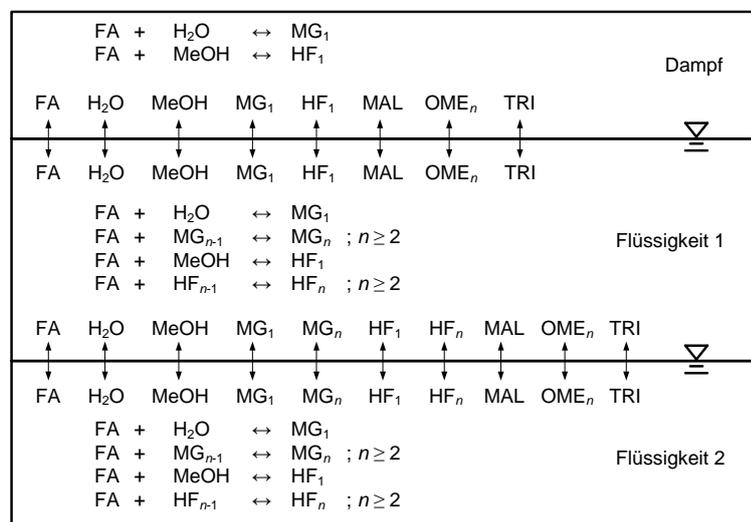


Abbildung 1: Schema des Modells zur Beschreibung des VLE und des LLE in dem System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal + OME + Trioxan).

Für die Parametrierung der Wechselwirkungsparameter der Gruppe $(\text{CH}_2\text{O})_{\text{OME}}$ wurden sowohl die VLE Messungen aus der Literatur als auch die eigenen Messungen verwendet. Die Parametrierung ist detailliert in der Fachliteratur beschrieben [Sch16, Sch18a], die in diesem Projekt veröffentlicht wurde. In diesem Bericht wird daher nur der Vergleich zwischen Experiment und entwickeltem Modell gezeigt. Der Vergleich ist in Abbildung 3 für das System (Methylal + OME_2), Abbildung 4 (Methanol + OME_2), Abbildung 5 (Formaldehyd + Wasser + OME_2) und in Abbildung 7 (Formaldehyd + Wasser + Methanol + OME_2) gezeigt. Man erkennt in allen Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell. Das VLE Modell kann daher für die Prozesssimulation verwendet werden.

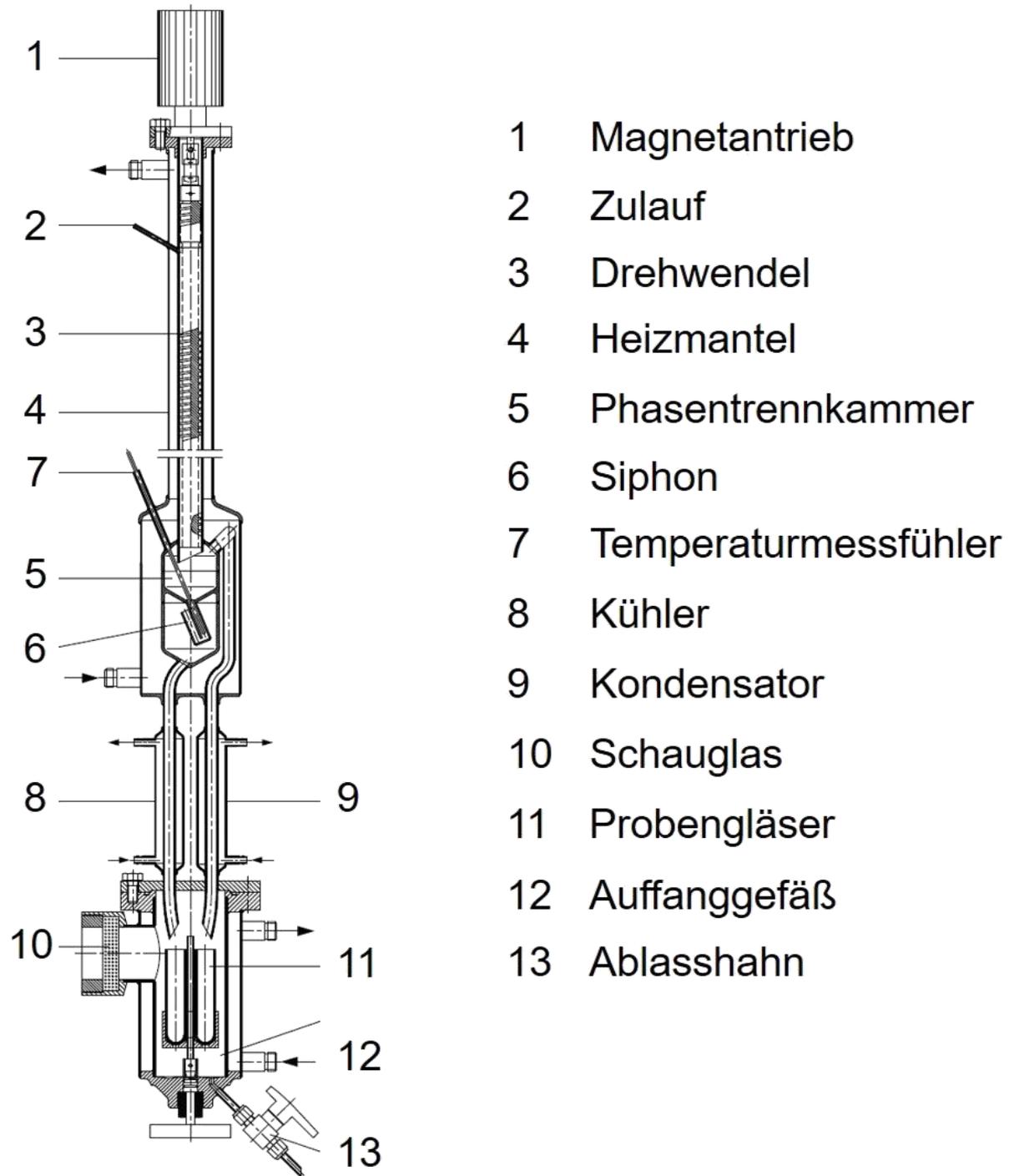


Abbildung 2: Dünnschichtverdampfer zur Messung des VLE in reaktiven Systemen. Durch die hohe Verweilzeit an der Drehwendel wird die Einstellung des VLE gewährleistet.

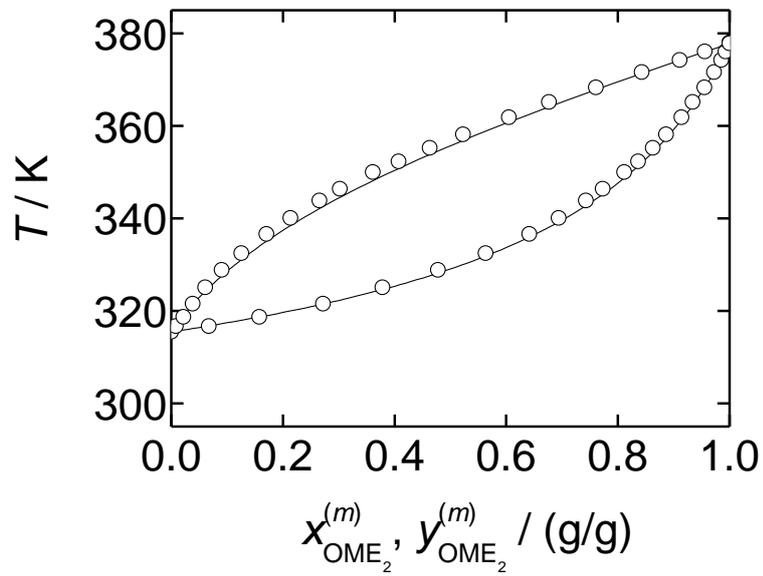


Abbildung 3: VLE im System (Methylal + OME₂) bei 1.013 bar. (○) Exp. Daten Song et al [Son15] (-) Modell (diese Arbeit)

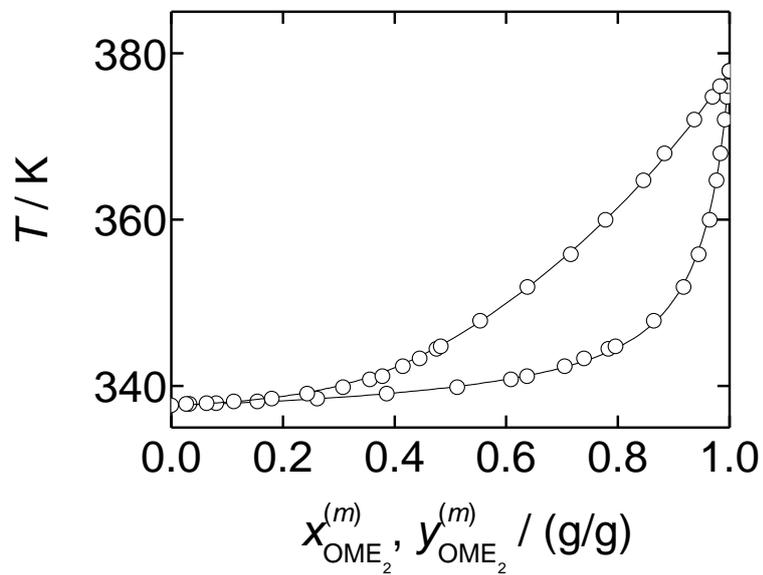


Abbildung 4: VLE im System (Methanol + OME₂) bei 1.013 bar. (○) Exp. Daten Song et al [Son15] (-) Modell (diese Arbeit)

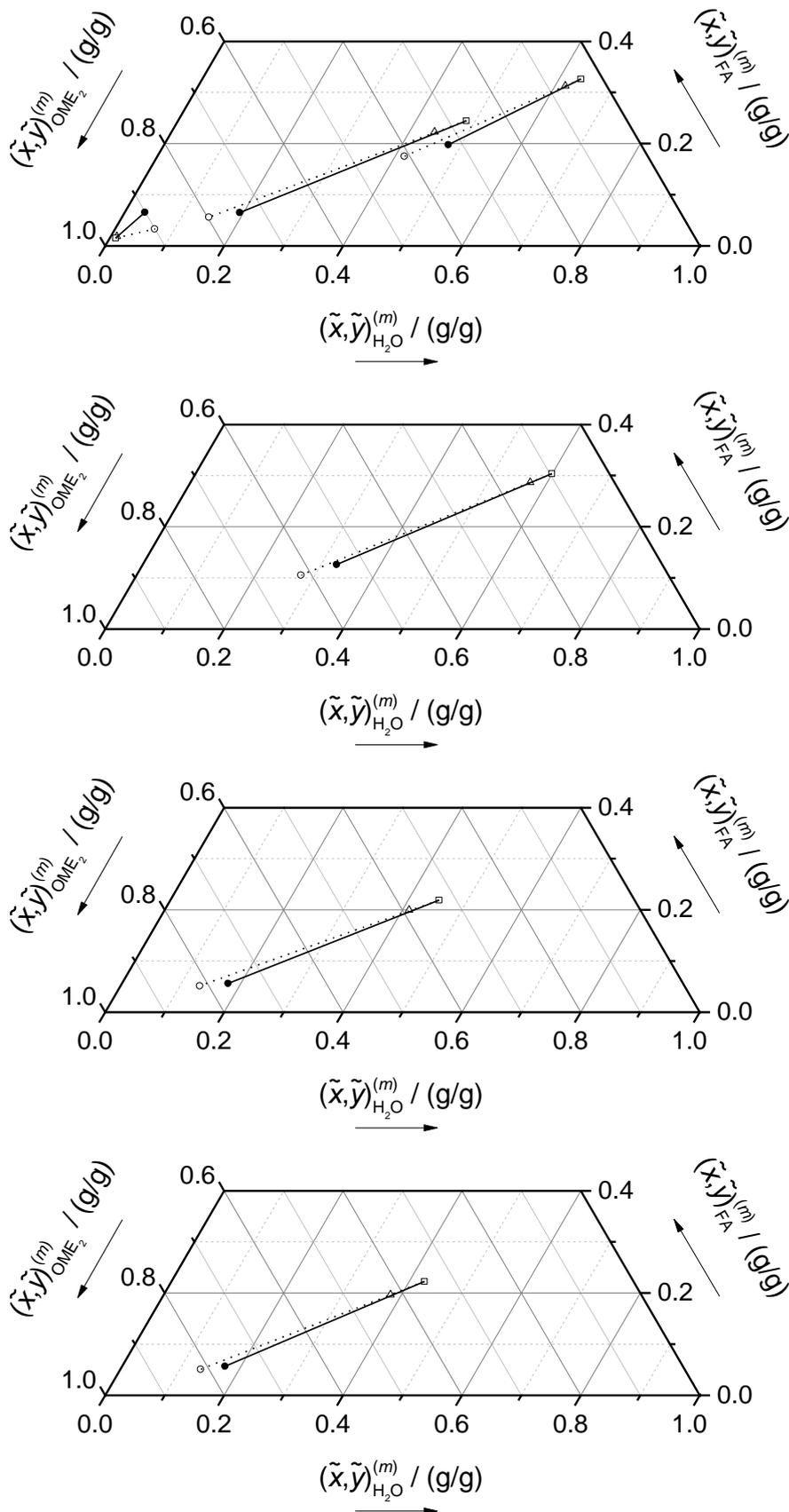


Abbildung 5: VLE im System (Formaldehyd + Wasser + OME₂) bei 950 mbar. (□) Exp. Flüssigphase. (○) Exp. Dampfphase. (●) Modell Dampfphase (Rechnung bei gegebenem Druck und pauschaler Zusammensetzung der Flüssigphase. (△) Feed. Die Temperatur beträgt zwischen 358 K und 367 K. Die Konoden sind zur Übersichtlichkeit in vier Diagrammen dargestellt.

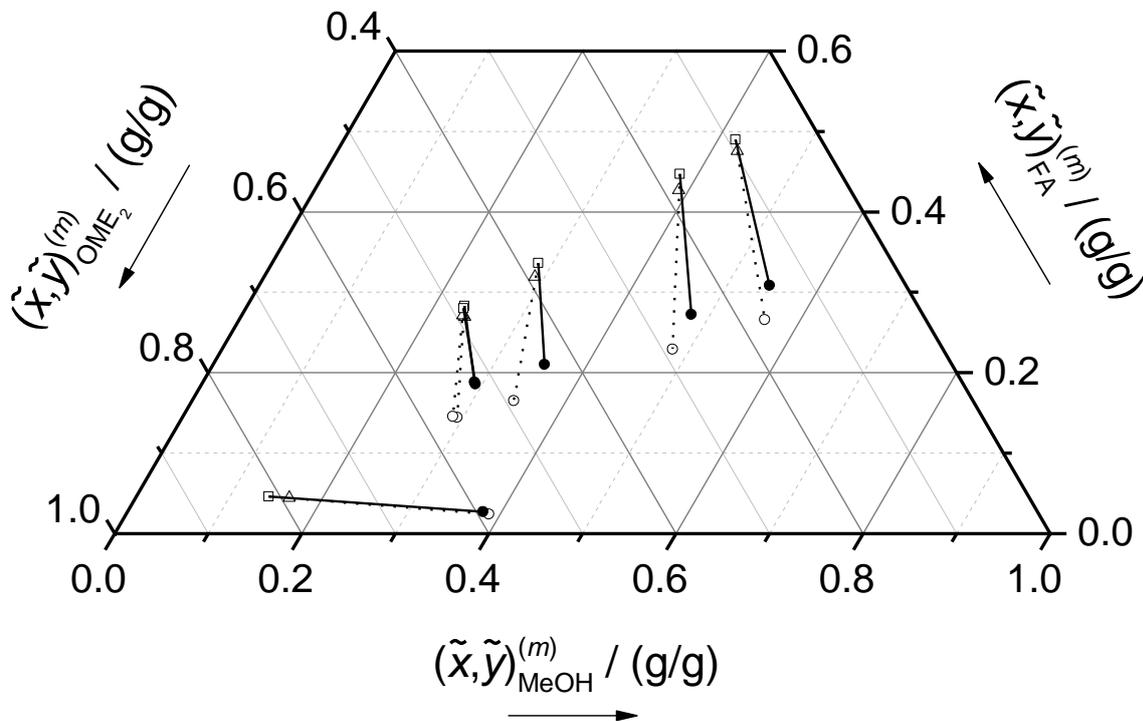


Abbildung 6: VLE im System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + OME₂) bei 950 mbar. Der pauschale Massenanteil von Wasser ist für alle Konoden kleiner als 0.027 g/g. Für die Übersichtlichkeit der graphischen Darstellung wurden die pauschalen Konzentrationen mittels proportionaler Gewichtung in das ternäre System (Formaldehyd + Methanol + OME₂) projiziert. Wasser wurde sowohl in der Analyse als auch der Modellrechnung berücksichtigt. (□) Exp. Flüssigphase. (○) Exp. Dampfphase. (●) Modell Dampfphase (Rechnung bei gegebenem Druck und pauschaler Zusammensetzung der Flüssigphase. (△) Feed. Die Temperatur beträgt zwischen 350 K und 364 K.

AP 2 - Experimente und Modellierung chemische Reaktionen

Ausgangslage

Die chemischen Gleichgewichte und die Kinetik der chemischen Reaktionen von Formaldehyd und mit Wasser und Methanol in einer nicht-sauren Umgebung sind aus der Literatur bekannt [Hah95], vgl. auch das VLE Modell in AP1. Formaldehyd (FA, CH₂O) reagiert mit Wasser (H₂O) und Methanol (MeOH, CH₃OH) zu Poly(oxymethylen) glykolen (MG_n, HO-(CH₂O)_n-H) und Poly(oxymethylen) hemiformalen (HF_n, HO-(CH₂O)_n-CH₃) entsprechend der Reaktionen (I) bis (IV).

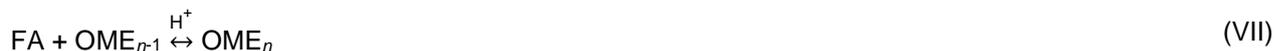


In Lösungen mit den Komponenten Formaldehyd, Wasser, und Methanol, werden die Actetale Methylal und OME durch Zugabe eines sauren Katalysators gebildet. Die chemischen Gleichgewichte und die Kinetik dieser Reaktionen werden in dieser Arbeit untersucht

OME Reaktionen

Reaktion (V) beschreibt die Bildung von Methylal (MAL, H₃C-O-(CH₂O)-CH₃). OME der Kettenlängen $n \geq 2$ werden über zwei verschiedene Mechanismen gebildet. Es findet sowohl ein Kettenwachstum durch Einbau von Formaldehyd (Reaktionen (VI) und (VII)), als auch eine Acetalisierung (Reaktion (VIII)) statt.





Für die Beschreibung des chemischen Gleichgewichts genügen die linear unabhängigen Reaktionen (V) bis (VII). Für die Beschreibung der Kinetik wird zudem Reaktion (VIII), die eine Linearkombination der Reaktionen (V) bis (VII) ist, benötigt.

Experimente und Modellierung zum chemischen Gleichgewicht

Die Experimente zur Untersuchung des chemischen Gleichgewichts wurden in einem Batchreaktor durchgeführt. Der Reaktor ist in Abbildung 7 abgebildet.



Abbildung 7: Batchreaktor zur Synthese von OME

Als saurer Katalysator wurde stets das saure Ionenaustauscherharz Amberlyst 46 verwendet. Proben des Reaktionsgemisches wurden über eine Steigleitung gezogen. Die Analyse der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches erfolgte mit Hilfe eines Gaschromatographen und mittels Titration. Es wurden die Parameter Temperatur (zwischen 333 und 378 K) und Zusammensetzung der Edukte entsprechend Abbildung 8 variiert. Die Experimente decken einen großen Konzentrationsbereich ab.

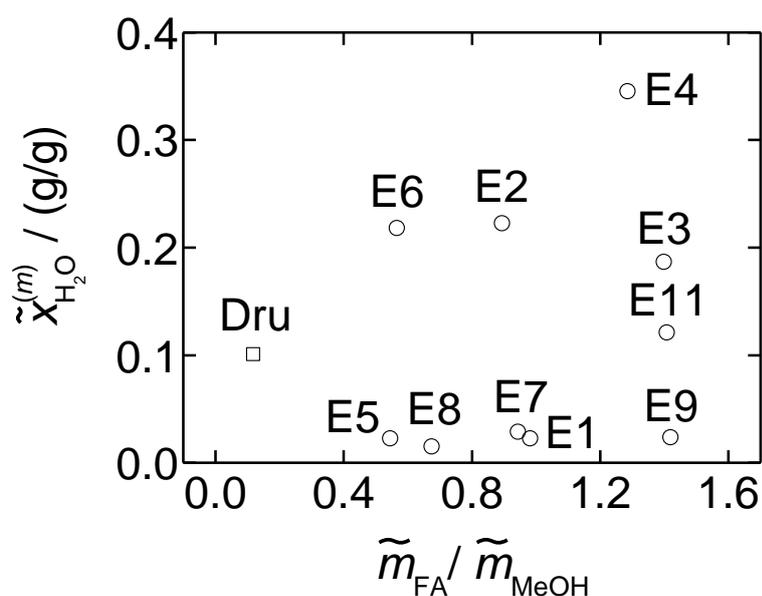


Abbildung 8: Pauschales Massenverhältnis von Formaldehyd zu Methanol und pauschaler Massenanteil Massenanteil der Eduktmischungen E1 bis E11 in den Experimenten zur Untersuchung des chemischen Gleichgewichts.

Aus den experimentellen Daten und den aus der Literatur bereits bekannten molanteilbasierten Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (I) bis (IV) [Hah95] wurden in dieser Arbeit die molanteilbasierten Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (V) bis (VII) bestimmt. Wie bereits erwähnt, wird Reaktion (VIII) für die Beschreibung des chemischen Gleichgewichts nicht benötigt. Die Gleichgewichtskonstanten sind in einer Auftragung nach Van't Hoff in Abbildung 9 (Reaktion (V)) und Abbildung 10 (Reaktion (VI) und (VII)) dargestellt. Die in dieser Arbeit entwickelte Korrelation der Gleichgewichtskonstanten beschreibt die experimentellen Daten mit guter Genauigkeit.

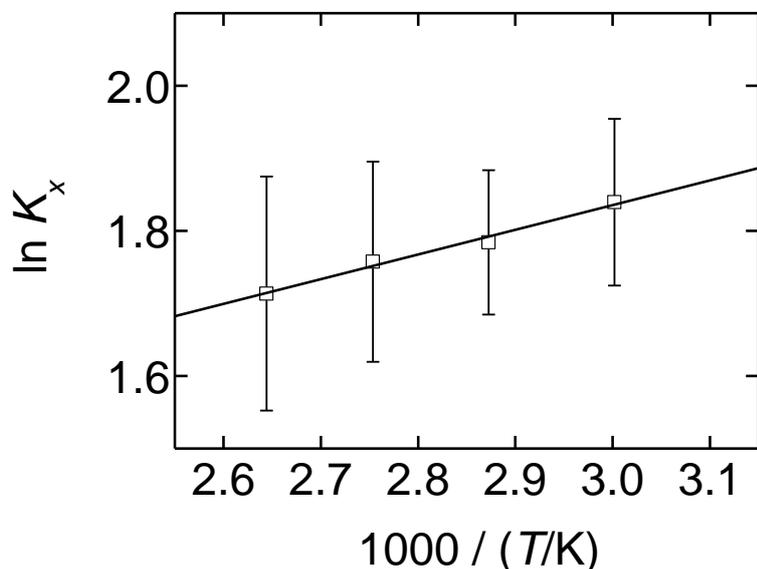


Abbildung 9: Experimentell bestimmte molanteilbasierte Gleichgewichtskonstante $K_{x,V}$ für die Bildung von Methylal (\square) in einer logarithmischen Darstellung über der inversen Temperatur. (-) Korrelation.

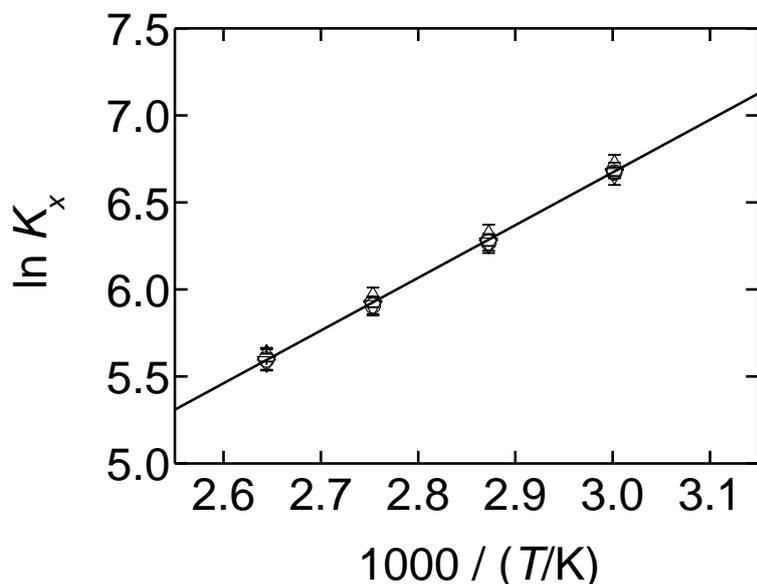


Abbildung 10: Experimentell bestimmte molanteilbasierte Gleichgewichtskonstanten $K_{x,VI}$ und $K_{x,VII}$ für die Bildung von OME_2 (Δ), OME_3 (\circ) und OME_4 (∇) in einer logarithmischen Darstellung über der inversen Temperatur. (-) Korrelation unabhängig von der Kettenlänge für OME_n .

Zur Validierung der molanteilbasierten Gleichgewichtskonstanten $K_{x,V}$, $K_{x,VI}$ und $K_{x,VII}$, die in dieser Arbeit ermittelt wurden, werden die experimentell ermittelten pauschalen Gleichgewichtszusammensetzungen mit den berechneten pauschalen Gleichgewichtszusammensetzungen verglichen. Abbildung 11 zeigt den Vergleich exemplarisch für ein Experiment bei 60 °C.

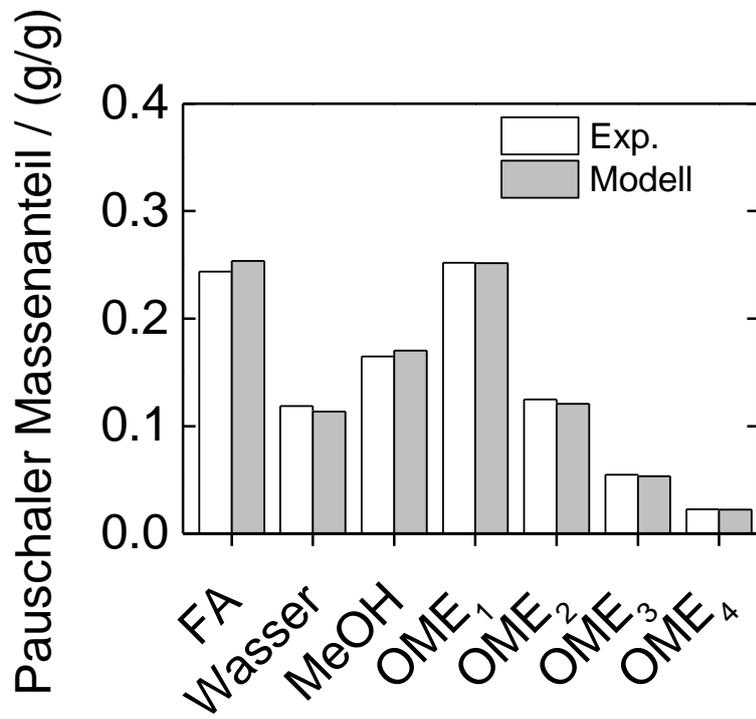


Abbildung 11: Pauschale Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht (Experiment und Modell) für Experiment E9 bei 60 °C.

Abbildung 12 zeigt Paritätsdiagramme für den Vergleich zwischen Experiment und Modell für alle durchgeführten Experimente. Man erkennt in allen Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell.

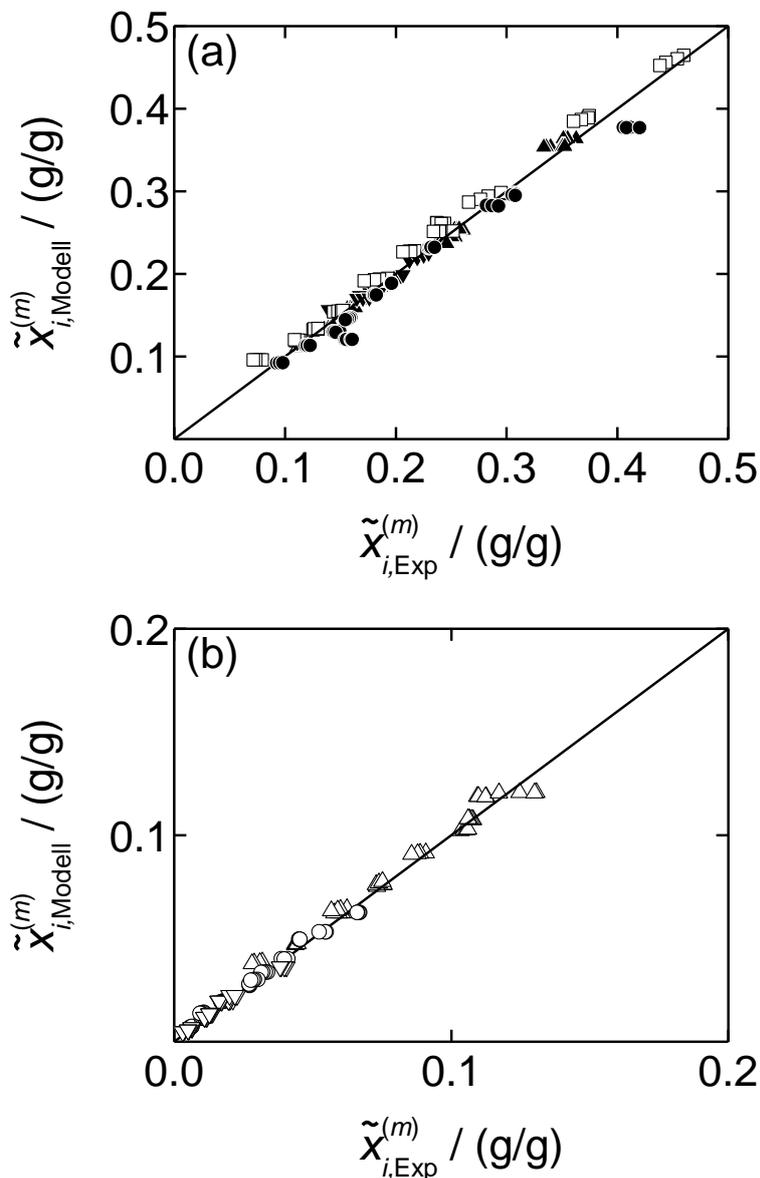


Abbildung 12: Paritätsdiagramme für die pauschalen Massenanteile aller Komponenten im chemischen Gleichgewicht für alle durchgeführten Experimente. a) Formaldehyd (▲), Wasser (●), Methanol (▼), Methylal (◻). b) OME₂ (△), und (b) OME₃ (○), OME₄ (▽).

Experimente und Modellierung zur Reaktionskinetik

Die Experimente zur Untersuchung wurden ebenfalls in dem Batchreaktor durchgeführt, der in Abbildung 7 gezeigt ist. Analog zu den Experimenten zur Untersuchung des chemischen Gleichgewichts wurde Amberlyst 46 als heterogener Katalysator verwendet. Es wurden insgesamt 11 kinetische Experimente durchgeführt. Dabei wurde die Eduktzusammensetzung und die Temperatur (303 K, 333 K, 363 K) variiert. Bei der Eduktzusammensetzung wurden neben dem pauschalen Massenverhältnis von Formaldehyd zu Methanol, und dem pauschalen Massenanteil von Wasser (analog zu den Experimenten für das chemische Gleichgewicht), auch der pauschale Massenanteil von Methylal variiert. Dies hat den Grund, dass in einem Verfahren zur Herstellung von OME aus Formaldehyd und Methanol, Methylal und OME unerwünschter Kettenlängen vor den Reaktor zurückgeföhren werden, um die Ausbeute des Prozesses zu erhöhen. Dies ist möglich, da alle Reaktionen reversibel sind.

Aufbauend auf den experimentellen Daten wurde ein pseudohomogenes kinetisches Modell zur Beschreibung der Kinetik entwickelt. Das Modell berücksichtigt alle Reaktionen (I) bis (VIII). Es ist konsistent zu dem Modell zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichts. Im Folgenden wird der Vergleich zwischen Experiment und Modell für alle Versuche bei 363 K gezeigt.

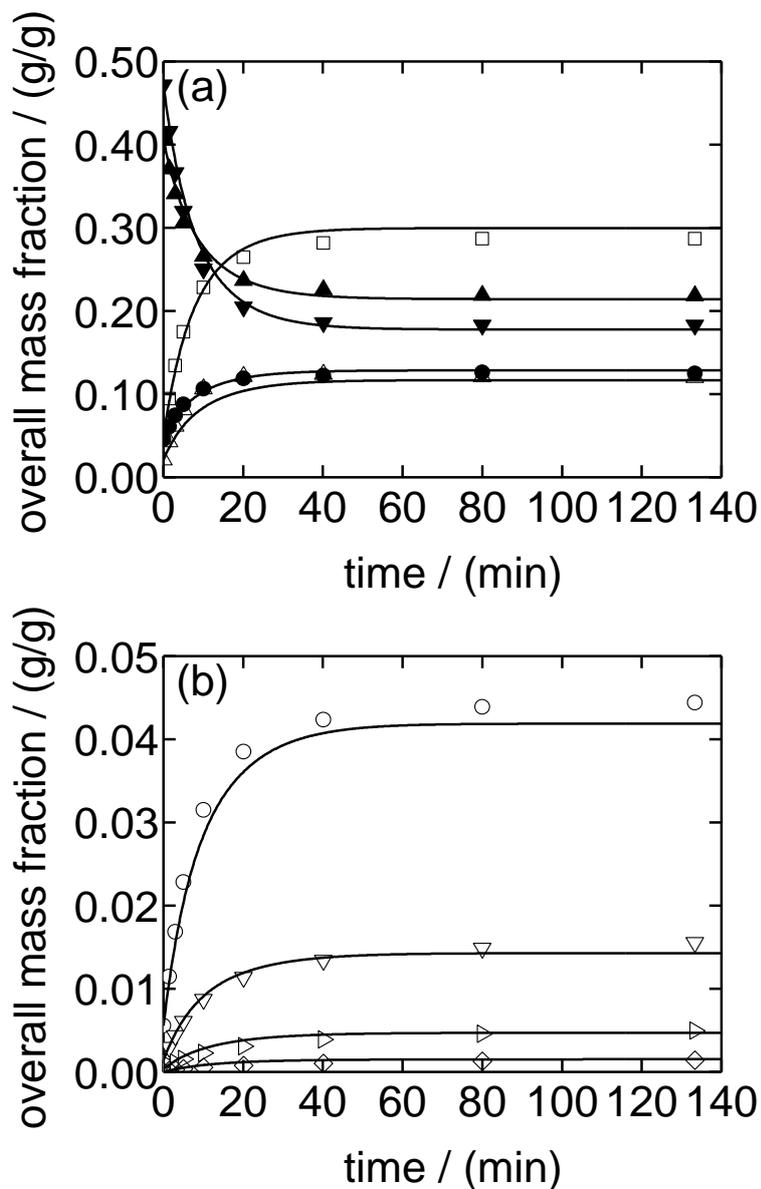


Abbildung 13: Konzentrationsprofil eines kinetischen Experiments bei 363 K und einer Eduktmischung mit einem pauschalen Massenverhältnis Formaldehyd zu Methanol von 0.86 g/g, und initialem pauschalem Massenanteil von Wasser und Methylal von jeweils von 0.05 g/g. (a) Formaldehyd (▲), Wasser (●), Methanol (▼), Methylal (□), OME₂ (Δ), und (b) OME₃ (○), OME₄ (▽), OME₅ (▷), OME₆ (◇). (-) Pseudohomogenes Modell.

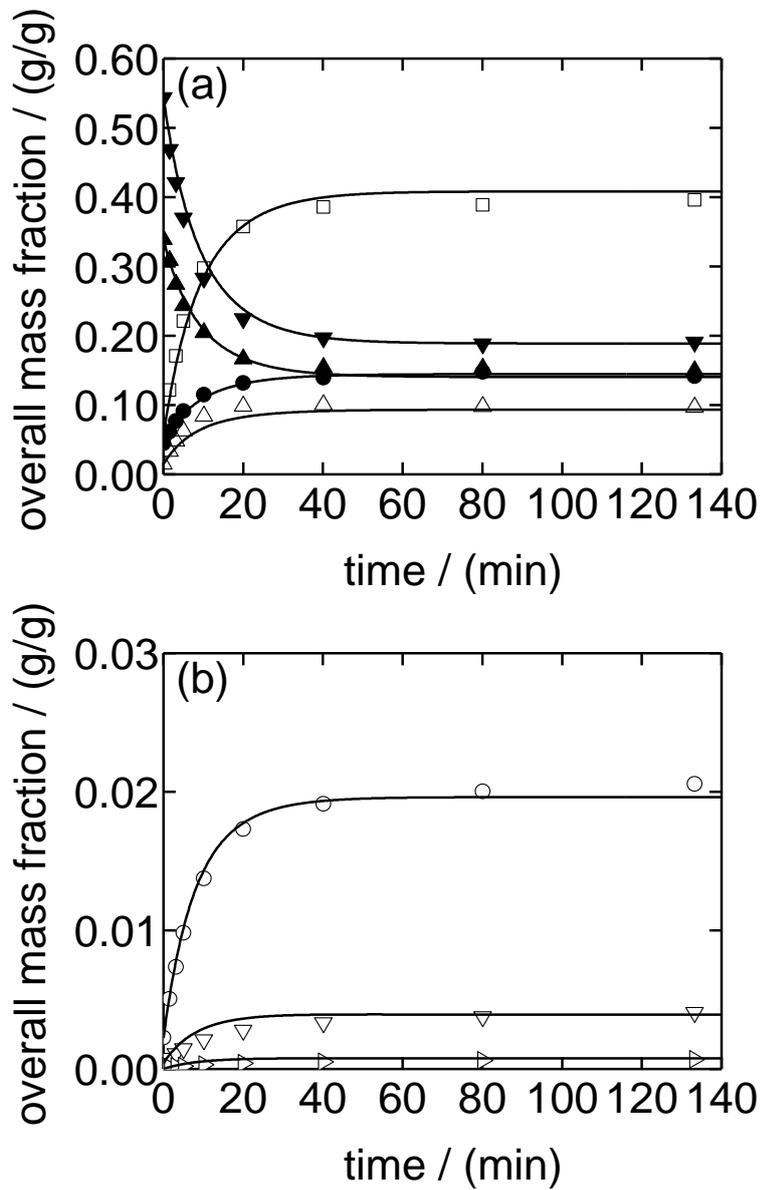


Abbildung 14: Konzentrationsprofil eines kinetischen Experiments bei 363 K und einer Eduktmischung mit einem pauschalen Massenverhältnis Formaldehyd zu Methanol von 0.62 g/g, initialem pauschalem Massenanteil von Wasser von 0.04 g/g und initialem pauschalem Massenanteil von Methylal von 0.05 g/g (a) Formaldehyd (▲), Wasser (●), Methanol (▼), Methylal (□), OME₂ (Δ), und (b) OME₃ (○), OME₄ (▽), OME₅ (♠). (-) Pseudohomogenes Modell.

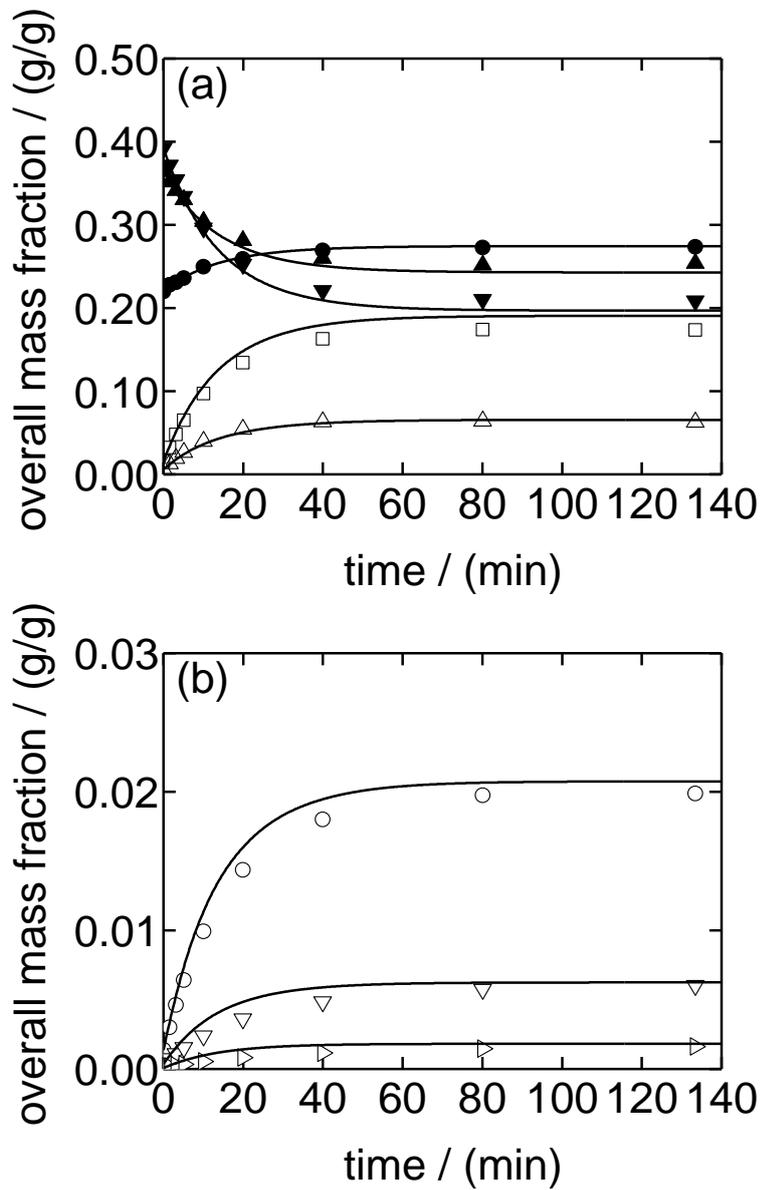


Abbildung 15: Konzentrationsprofil eines kinetischen Experiments bei 363 K und einer Eduktmischung mit einem pauschalen Massenverhältnis Formaldehyd zu Methanol von 0.92 g/g, initialem pauschalem Massenanteil von Wasser von 0.22 g/g und initialem pauschalem Massenanteil von Methylal von 0.02 g/g (a) Formaldehyd (▲), Wasser (●), Methanol (▼), Methylal (□), OME₂ (△), und (b) OME₃ (○), OME₄ (▽), OME₅ (▷). (-) Pseudohomogens Modell.

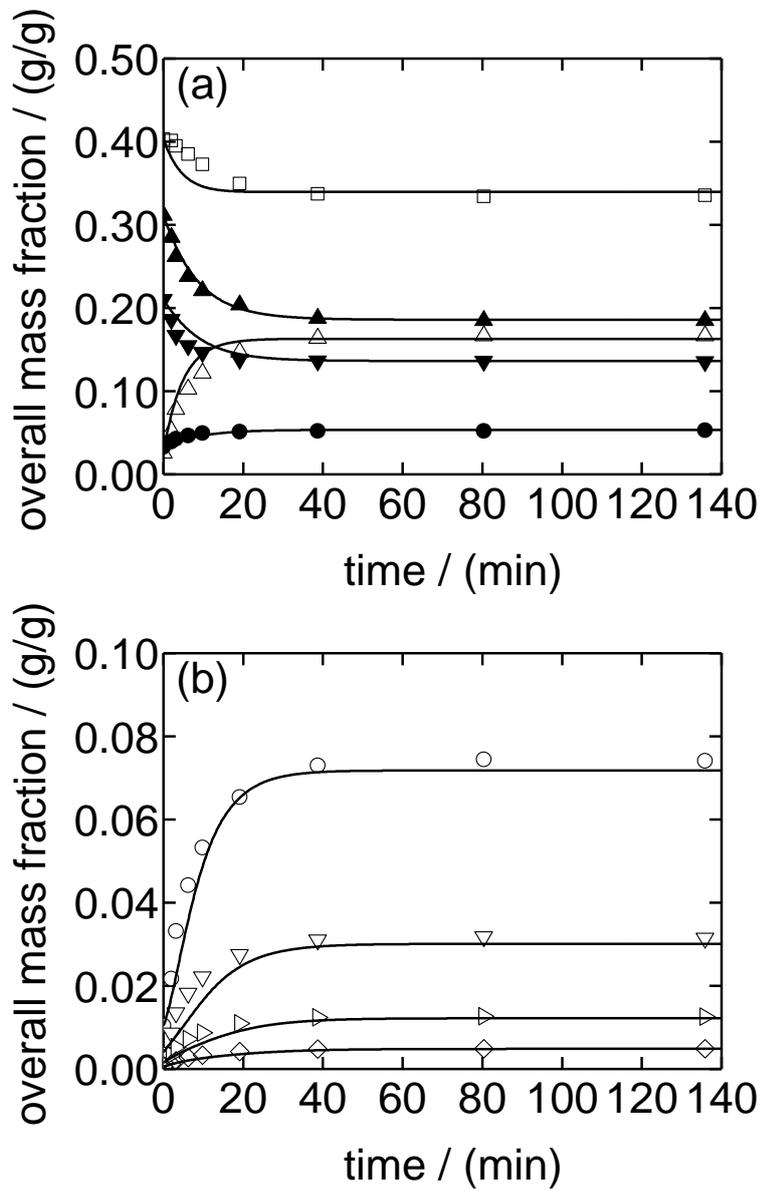


Abbildung 16: Konzentrationsprofil eines kinetischen Experiments bei 363 K und einer Eduktmischung mit einem pauschalen Massenverhältnis Formaldehyd zu Methanol von 1.48 g/g, initialem pauschalem Massenanteil von Wasser von 0.03 g/g und initialem pauschalem Massenanteil von Methylal von 0.40 g/g (a) Formaldehyd (▲), Wasser (●), Methanol (▼), Methylal (□), OME₂ (△), und (b) OME₃ (○), OME₄ (▽), OME₅ (▷), OME₆ (◁). (-) Pseudohomogenes Modell.

In allen Fällen (Abbildung 13, Abbildung 14, Abbildung 15 und Abbildung 16) zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell.

AP 3 - Experimente und Modellierung Phasenerfall

Ausgangslage

Es existiert aus Vorarbeiten ein Modell zur Beschreibung des Phasenerfalls im System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal) [Kuh06]. Der Einfluss von OME auf den Phasenerfall war unbekannt und ist untersucht worden.

Experimente zur Untersuchung des Phasenerfalls

Die experimentelle Untersuchung des Phasenerfalls erfolgte hauptsächlich in temperierten Doppelmantelgefäßen. Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 17 gezeigt.

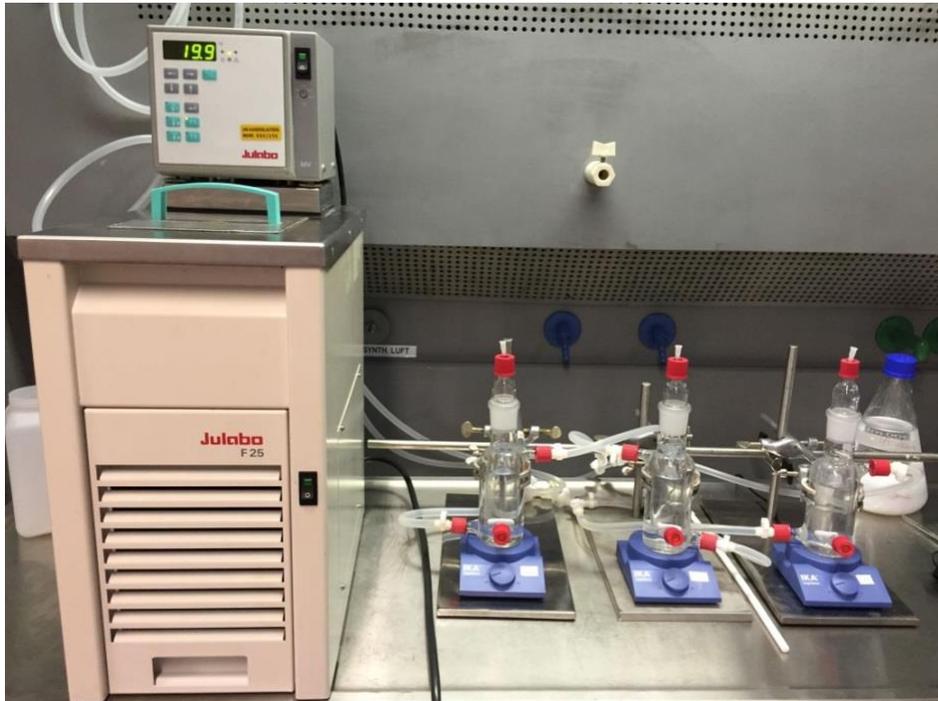


Abbildung 17: Versuchsaufbau zur experimentellen Untersuchung des Phasenerfalls

Bei den Versuchen wird eine flüssige Mischung in die Doppelmantelgefäße mittels Spritze eingefüllt. Die flüssigen Mischungen werden für 1h mit einem magnetischen Rührer gerührt. Dann wird der Rührer ausgeschaltet und es bilden sich zwei flüssige Phasen, siehe Abbildung 18.



Abbildung 18: Phasenerfall im System (Wasser + OME)

Aus beiden Phasen wird eine Probe gezogen und die Zusammensetzung der Proben wird chromatographisch- und titrimetrisch untersucht.

Für einige Systeme wurde der Phasenzерfall zusätzlich mittels Mittelfeld NMR Spektroskopie untersucht. Durch Höhenanpassung des NMR Röhrchens im Spektrometer wird von beiden flüssigen Phasen ein Spektrum erhalten, welches ohne Kalibration die Zusammensetzung der Phasen liefert. Abbildung 19 zeigt das Prinzip dieser Untersuchungen.

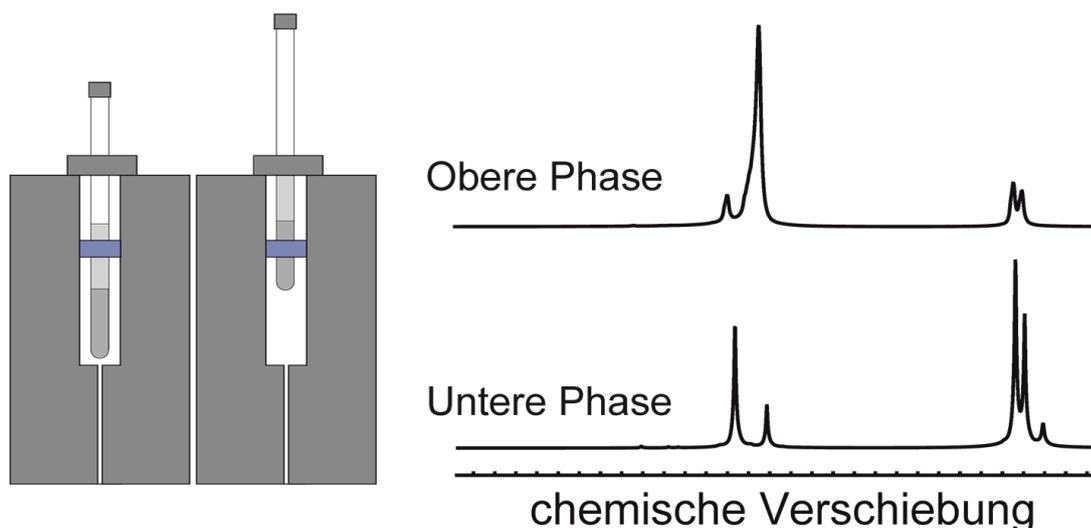


Abbildung 19: Untersuchung des Phasenzерfalls mittels Mittelfeld NMR Spektroskopie. Links: Experimentelles Vorgehen. Rechts: Spektren aus beiden Phasen

Experimentelle Ergebnisse und Modellvalidierung

Abbildung 20 zeigt die experimentellen Ergebnisse und die Modellierung für die binären Systeme (Wasser + Methylal), (Wasser + OME₂), (Wasser + OME₃) und (Wasser + OME₄). Für das System (Wasser + Methylal) zeigt sich eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten aus diesem Projekt mit bereits veröffentlichten Daten [Bou24, Alb01]. Diese Experimente wurden zur Validierung der entwickelten Messmethode durchgeführt. Für die binären Systeme (Wasser + OME_n) existierten zuvor keine experimentellen Daten. Man erkennt außerdem eine gute Übereinstimmung zwischen beiden verwendeten Messmethoden (Doppelmantelgefäße und NMR). Abbildung 21 zeigt zusätzlich, dass das entwickelte Modell die experimentellen Daten gut wiedergibt.

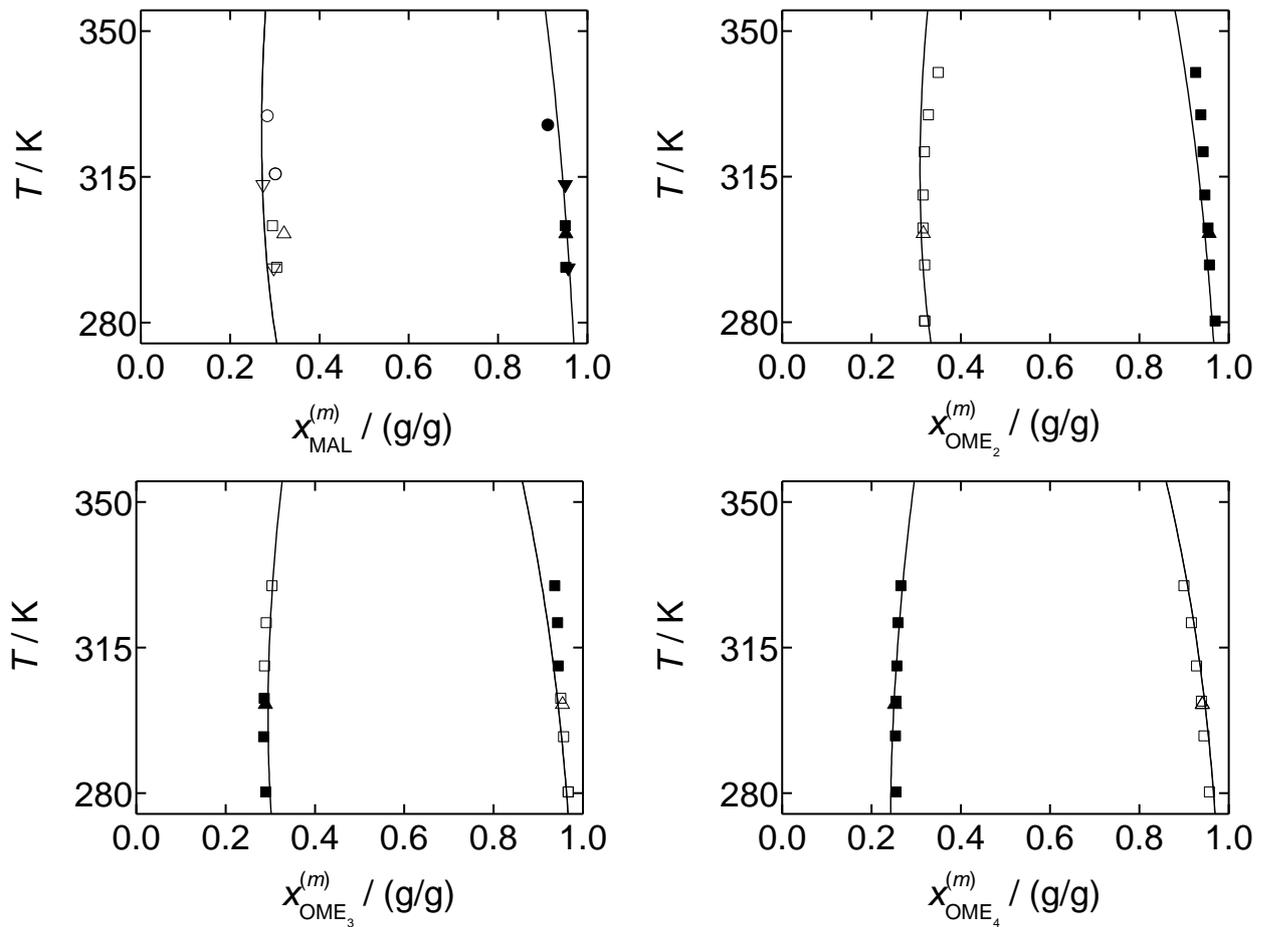


Abbildung 20: LLE in den Systemen (Wasser + Methylal), (Wasser + OME₂), (Wasser + OME₃) und (Wasser + OME₄). (\blacktriangledown) [Alb01] obere Phase, (\blacktriangledown) [Alb01] untere Phase, (\bullet) [Bou24] obere Phase, (\circ) [Bou24] untere Phase, (\blacksquare) diese Arbeit DoppelmantelgefäÙe obere Phase, (\square) diese Arbeit DoppelmantelgefäÙe untere Phase, (\blacktriangle) diese Arbeit NMR obere Phase, (\triangle) diese Arbeit NMR untere Phase. (-) Modell.

Abbildung 21 zeigt die experimentellen Ergebnisse und die Modellvorhersage für das System (Wasser + Methanol + OME₂) und Abbildung 22 zeigt die Ergebnisse für das System (Wasser + Methanol + OME₃). Für beide Systeme besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellvorhersage.

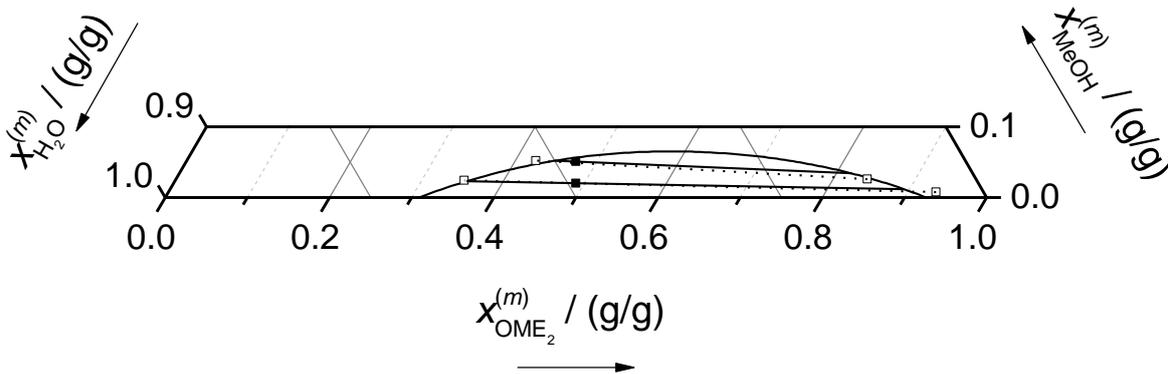
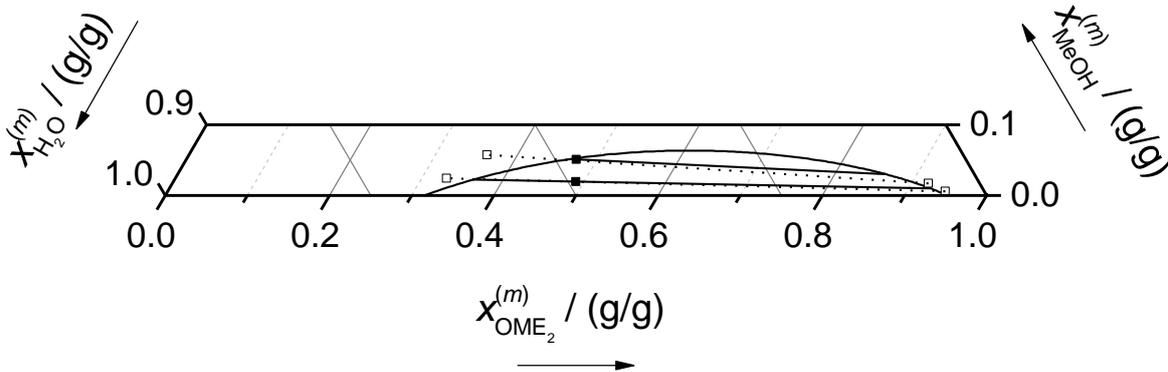


Abbildung 21: LLE im System (Wasser + Methanol + OME₂). Oben: T = 293.15 K. Unten: T = 321.35 K. □--□ Experimentelle Konoden. (■) Feed. (-) Modell.

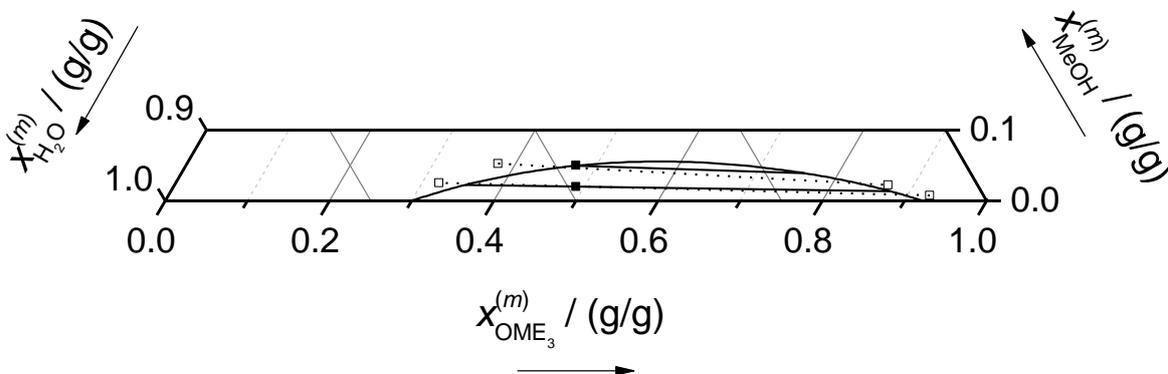
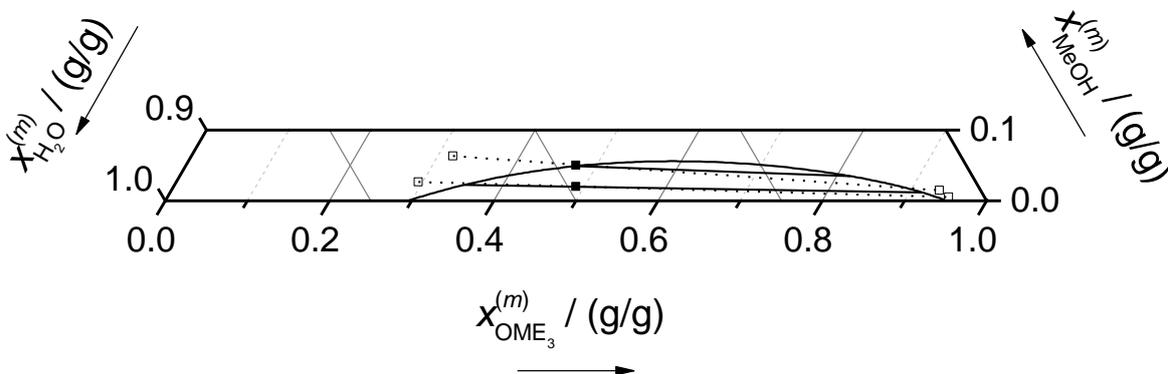


Abbildung 22: LLE im System (Wasser + Methanol + OME₃). Oben: T = 293.75 K. Unten: T = 320.05 K. □--□ Experimentelle Konoden. (■) Feed. (-) Modell.

Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse für das reaktive System (Formaldehyd + Wasser + OME₂). Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse für das reaktive System (Formaldehyd + Wasser + OME₃). Diese Systeme sind reaktiv, da Formaldehyd mit Wasser zur Poly(oxymethylen) glykolen reagiert. Für diese Systeme besteht eine gute

Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellvorhersage, insbesondere die Steigung der Konoden wird durch das Modell sehr gut wiedergegeben.

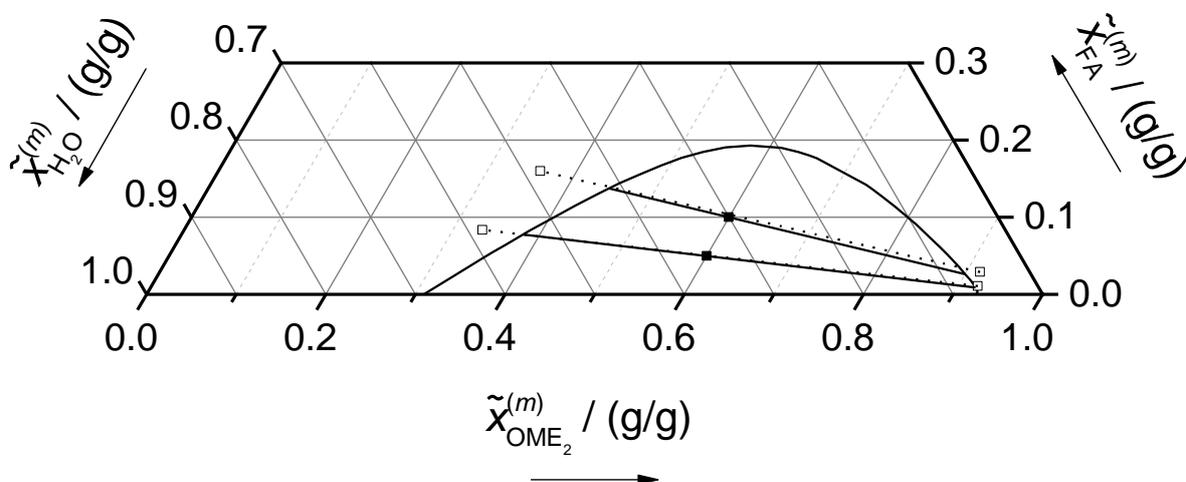
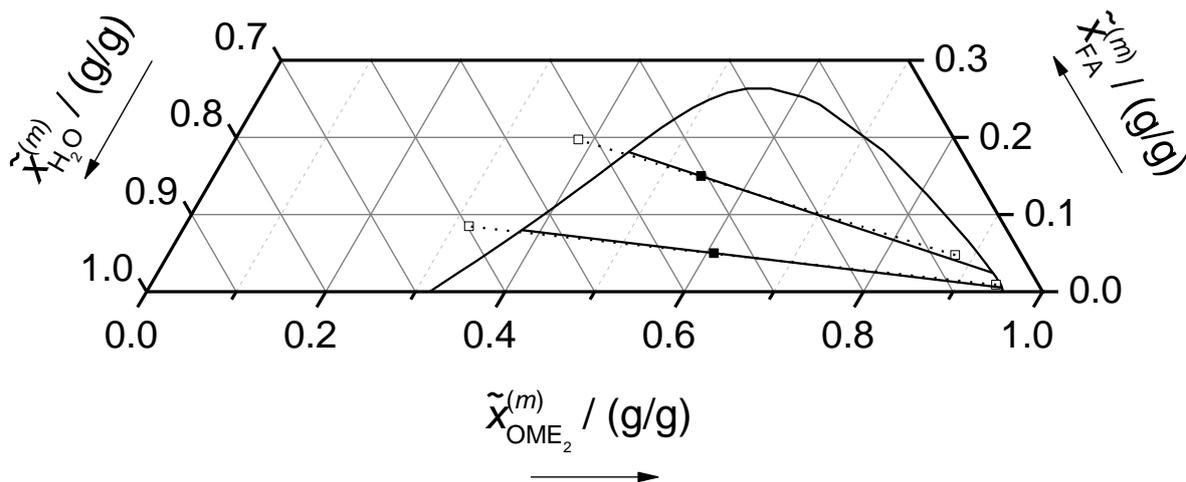


Abbildung 23: LLE im reaktiven System (Formaldehyd + Wasser + OME₂). Oben: $T = 293.15 \text{ K}$. Unten: $T = 322.25 \text{ K}$. □--□ Experimentelle Konoden. (■) Feed. (-) Modell.

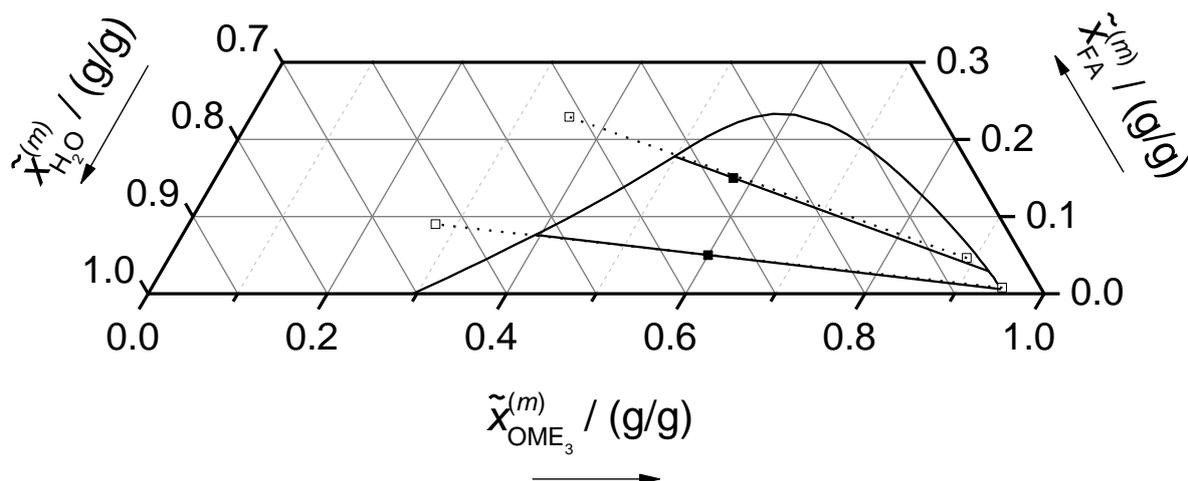


Abbildung 24: LLE im reaktiven System (Formaldehyd + Wasser + OME₃). $T = 293.15 \text{ K}$. □--□ Experimentelle Konoden. (■) Feed. (-) Modell.

Abbildung 25 zeigt die Ergebnisse für das System (Wasser + Methylal + OME₂). Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen beiden verwendeten Messmethoden. Die experimentellen Ergebnisse werden durch das Modell ebenfalls sehr gut vorhergesagt. Im Gegensatz zu den Systemen (Wasser + Methanol + OME) und (Formaldehyd + Wasser + OME), welche eine geschlossene Mischungslücke aufweisen, weist das System (Wasser + Methylal + OME₂) eine offene Mischungslücke auf.

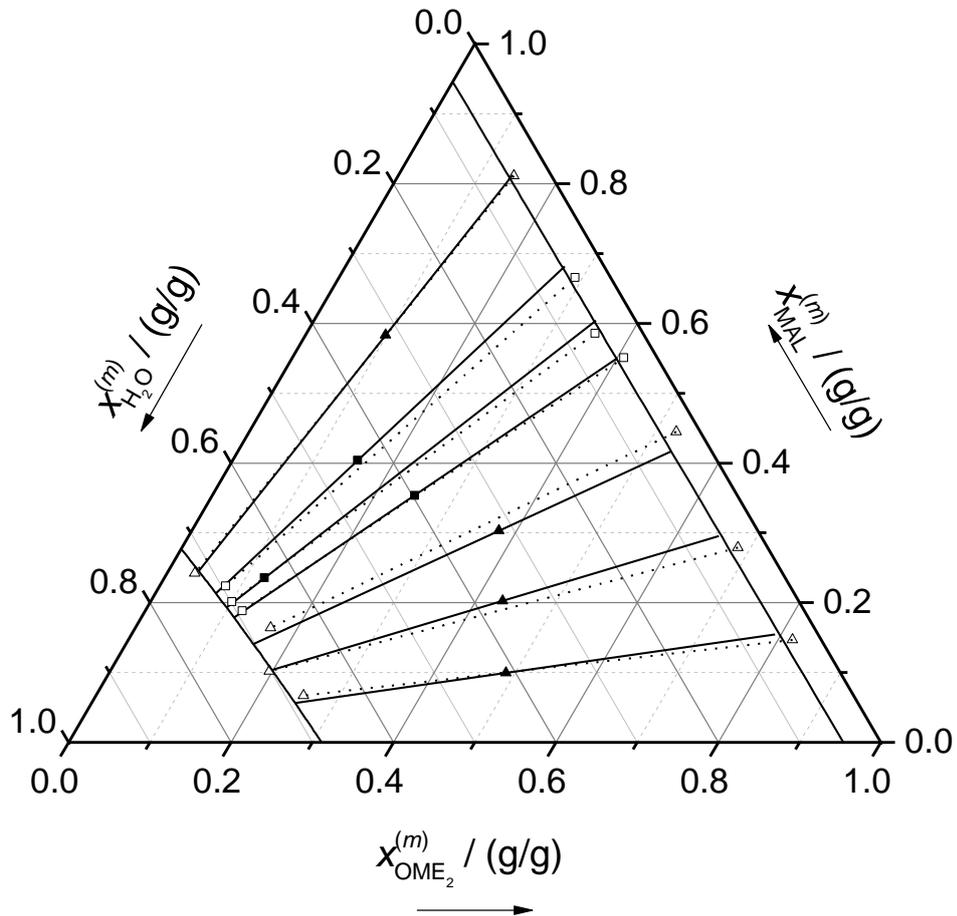


Abbildung 25: LLE im System (Wasser + Methylal + OME₂). T = 301.65 K. □--□ Experimentelle Konoden Doppelmantelgefäße. T = 301.35 K. Δ--Δ Experimentelle Konoden Doppelmantelgefäße (■,▲) Feed. (-) Modell.

AP 4 - Prozessmodell und Validierung

Ausgangslage

Die Stoffdatenmodelle aus AP 1, AP 2, und AP 3 stehen zur Verfügung und müssen für die Prozesssimulation zusammengeführt und in eine Prozesssimulationssoftware implementiert werden. Die Validierung für die Prozesssimulation erfolgt durch Versuche an der Labordestillationskolonne.

Modellimplementierung

Für die Simulation des neuen OME Verfahrens wird ein Stoffdatenmodell benötigt, das sowohl das VLE, als das LLE zuverlässig beschreibt. Dazu wurden das Modell aus AP 1 (VLE) und AP 3 (LLE) in eine Prozesssimulationssoftware implementiert. Das Modell zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionskinetik aus AP 2 wurde ebenfalls in eine Prozesssimulationssoftware implementiert.

Entwicklung eines Prozessmodells

Ein Fließbild des neuen Verfahrens zur Synthese von OME aus Formaldehyd und Methanol ist in Abbildung 26 gezeigt. Der Zulaufstrom 1 enthält Formaldehyd und Methanol in wässriger Lösung und wird mit den Rücklaufströmen 7 und 9 gemischt (Strom 2). Strom 2 wird in einen heterogen katalysierten Reaktor R gefahren, indem die OME gebildet werden. Der Reaktorausstrag (Strom 3) enthält die Komponenten Formaldehyd, Wasser, Methanol, Methylal, und OME. In der Destillationskolonne C1 wird als Sumpfprodukt ein Strom enthaltend OME der Kettenlängen $n \geq 3$ erhalten (Strom 5). In der Destillationskolonne C2 werden als Kopfprodukt OME der Kettenlängen $n = 3 - 5$ erhalten (Strom 6). Strom 6 ist der Produktstrom des OME Verfahrens. Das Sumpfprodukt der Destillationskolonne C2 enthält OME der Kettenlängen $n \geq 6$ (Strom 7). Strom 7 wird vor den Reaktor zurückgeführt. Aus dem Kopfprodukt der Destillationskolonne C1 wird in einer Membrantrennung M Wasser entfernt. Durch die Verwendung einer hydrophilen Membran wird Wasser als Permeat (Strom 8) gewonnen. Das Retentat (Strom 9) wird vor den Reaktor zurückgeführt.

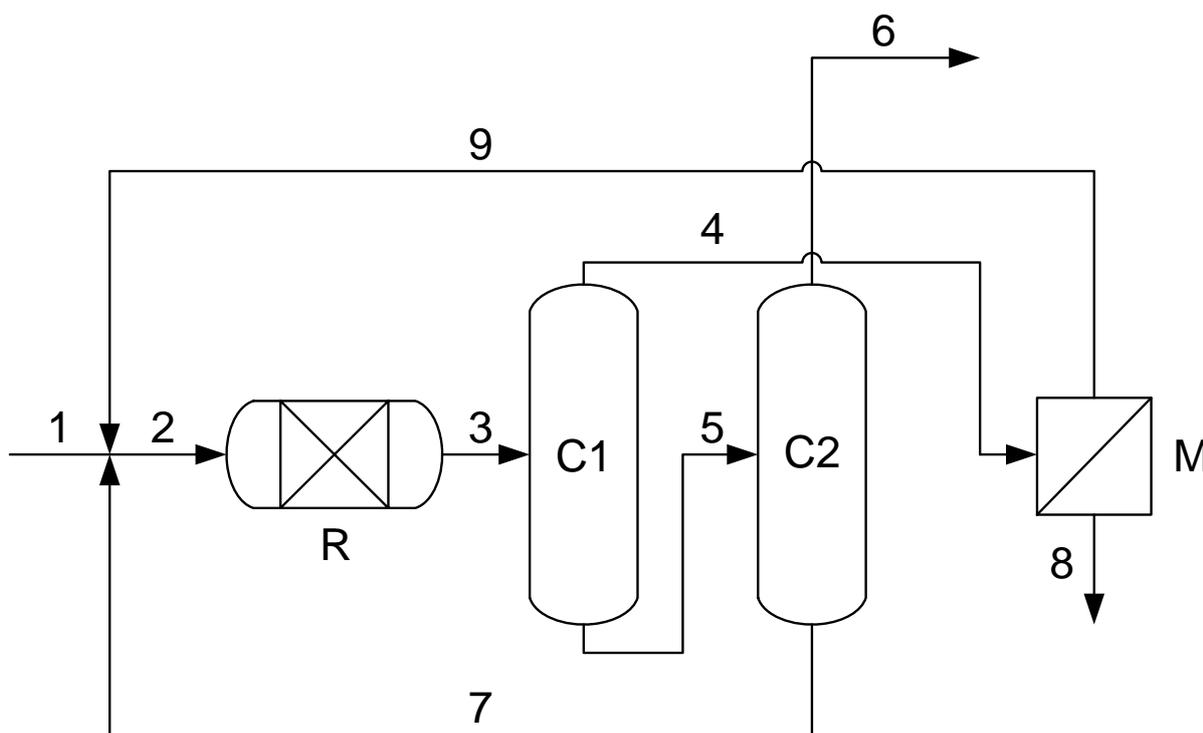


Abbildung 26: Fließbild eines Verfahrens zur Synthese von OME aus Formaldehyd und Methanol in wässriger Lösung. R: Reaktor. C1, C2: Destillationskolonnen. M: Membrantrennung.

Für die Simulation und Optimierung des OME Prozesses wurde ein vereinfachtes Prozessmodell entwickelt, welches die Massenbilanzen und die thermodynamischen Grenzen berücksichtigt. Es wird angenommen, dass der Reaktorausstrag im chemischen Gleichgewicht ist. Für die beiden Destillationskolonnen wird angenommen, dass sowohl der Rücklauf als auch die Stufenzahl unendlich ist. Dadurch sind scharfe Trennungen in den Destillationskolonnen möglich, die nur durch thermodynamische Grenzen (Azeotrope, Destillationsgrenzen) limitiert sind [Pet71, Ry112]. Für die Berechnung des chemischen Gleichgewichts wird das Modell aus AP 1 verwendet, für die Berechnung der Azeotrope und Destillationsgrenzen wird das kombinierte Stoffdatenmodell, siehe Abbildung 2, aus AP 1 und AP 3 verwendet.

In Abbildung 27 sind beispielhaft die Azeotrope und Destillationsgrenzen in den beiden Systemen (Formaldehyd + Wasser + OME_n) und (Formaldehyd + Methanol + OME_n) für $n=2$ und $n=3$ bei $p=1$ bar dargestellt. Es wird deutlich, dass das Destillationsverhalten aufgrund zahlreicher Azeotrope und Destillationsgrenzen sehr komplex ist. Für das System (Formaldehyd + Wasser + OME_n) ist die Topologie identisch für $n=2$ und $n=3$. Für das System (Formaldehyd + Methanol + OME_n) ergeben sich jedoch topologische Unterschiede.

Für die Berechnung der Membrantrennung wird angenommen, dass Wasser (Strom 8) scharf aus dem Strom 4 abgetrennt wird. Mit Hilfe dieses in AP 4 entwickelten vereinfachten Prozessmodells können in AP 5 robuste Optimierungsstudien durchgeführt werden.

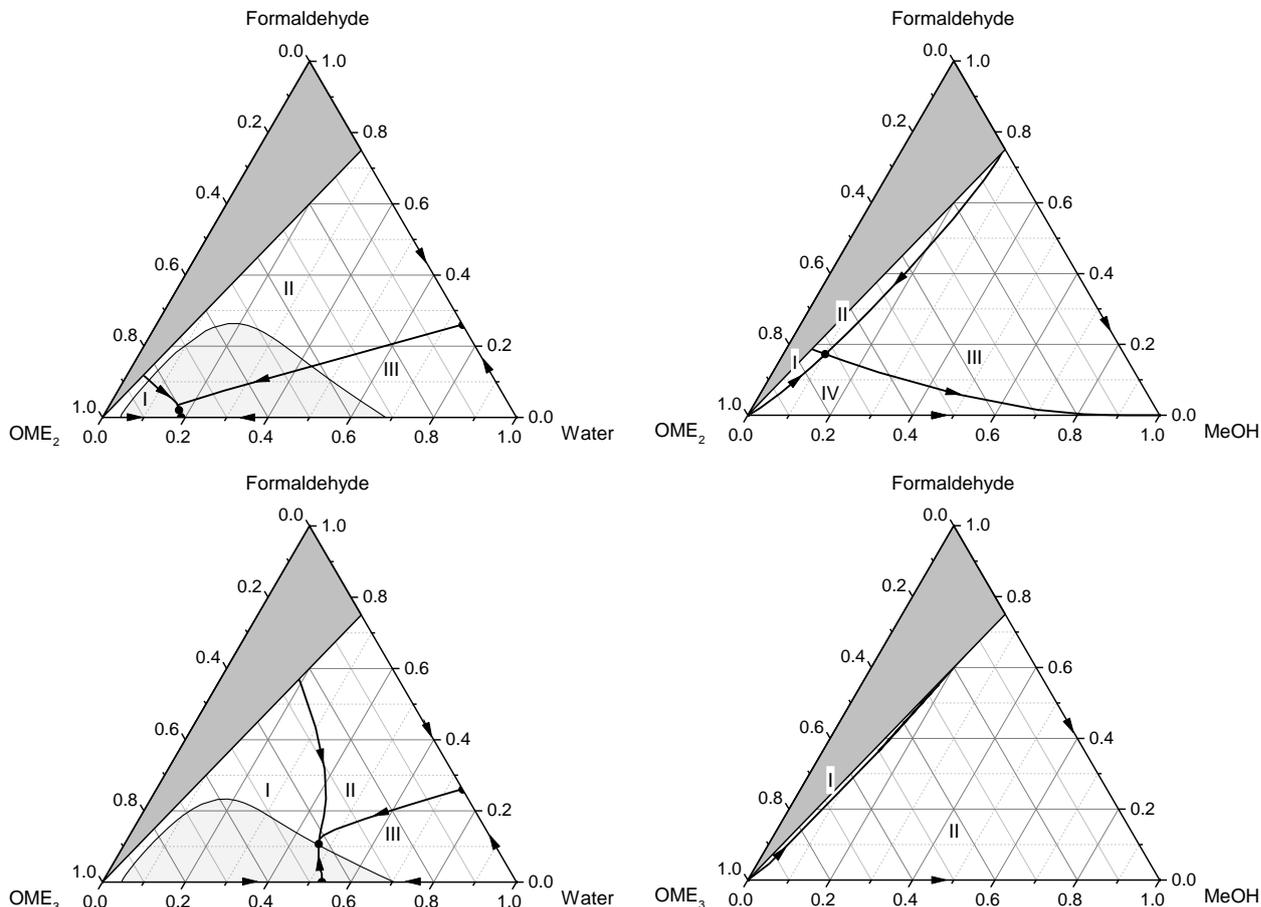


Abbildung 27: Azeotrope und Destillationsgrenzen in den Systemen (Formaldehyd + Wasser + OME_n) und (Formaldehyd + Methanol + OME_n) für $n=2$ (oben) und $n=3$ (unten) bei $p=1$ bar. (●): Azeotrope. Linien: Destillationsgrenzen. Hellgrauer schattierter Bereich: Flüssig-flüssig Mischungslücke bei $t=20$ °C. Dunkelgrauer schattierter Bereich: Feststoffausfall (qualitativ). Pauschale Konzentrationen in g/g.

Validierung Destillation

Die Trennung in der Destillationskolonne C1 ist für das neue OME Verfahren von entscheidender Bedeutung. Daher wurde die Trennung auch in einer Labordestillationskolonne experimentell überprüft. Dazu wurde eine am LTD bereits existierende Labordestillationskolonne umgebaut und ein Mess- und Regelkonzept für die Durchführung der Trennung in der Kolonne entwickelt. Die Umbauten an der Kolonne umfassten die Anpassung der Zulaufhöhe, die Verlegung von neuen Leitungen, die Kalibrierung von Thermometern, sowie die Instandsetzung des elektronischen Schaltkastens. Das neue Regelkonzept wurde in ein Labview-basiertes Prozessleitsystem implementiert. Die verwendete Labordestillationskolonne ist in Abbildung 28 gezeigt. Es handelt sich um eine Glaskolonne mit elektrischem Naturumlaufverdampfer und ca. 3 m Packungshöhe. Die Kolonne wurde mit der strukturierten Packung Sulzer CY ausgestattet.



Abbildung 28: Labordestillationskolonne

Die Profile der pauschalen Massenanteile in der flüssigen Phase und das Temperaturprofil eines Destillationsversuchs sind in Abbildung 29 gezeigt. Die Stromleiste des Destillationsversuchs ist in Tabelle 1 gegeben. Es ist zu erkennen, dass OME_3 quantitativ von allen anderen Komponenten als reines Sumpfprodukt abgetrennt wurde. Damit wurde gezeigt, dass die Trennung in der Kolonne C1 aus dem neuen OME Verfahren, siehe Abbildung 26, grundsätzlich möglich ist. Die Trennung in der Kolonne C1 ist ein kritischer Schritt in dem neuen OME Verfahren.

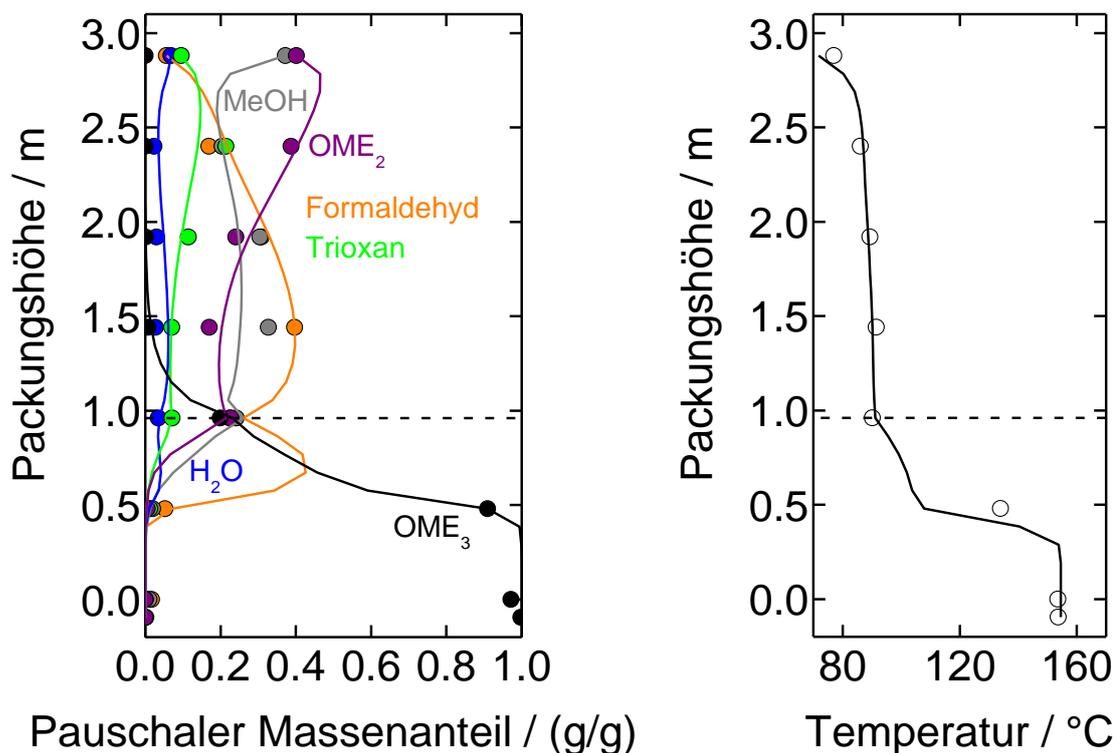


Abbildung 29: Profile der pauschalen Massenanteile und der Temperatur des Destillationsexperiments. Kopfdruck: 977 mbar. Symbole: Experimentelle Daten. Linien: Simulation mit dem Gleichgewichts-stufenmodell, in welcher pauschale Massenanteil von Formaldehyd bei 0.48 m und 1.44 m Packungshöhe spezifiziert wurden. Gestrichelte Linie: Zulaufposition.

Tabelle 1: Stromleiste des Destillationsexperiments. Kopfdruck: 977 mbar. Druckverlust über die Kolonnenhöhe: 9 mbar. Rücklaufverhältnis: 1.05 g/g. Verdampferleistung: 892 W.

	Zulauf	Kopfprodukt	Sumpfprodukt
Massenfluss / (g/min)	25.0	16.8	6.9
Temperatur / (°C)	68.0	77.1	153.7
Pauschaler Massenanteil / (g/g)			
Formaldehyd	0.040	0.056	0.002
Wasser	0.048	0.069	0.000
Methanol	0.261	0.372	0.000
Methylal	0.004	0.005	0.000
OME ₂	0.284	0.402	0.000
OME ₃	0.296	0.000	0.998
Trioxan	0.067	0.096	0.000

In Abbildung 29 ist neben den experimentellen Daten auch eine Simulation der Kolonnenprofile mit dem Gleichgewichtsstufenmodell dargestellt. Dabei wird angenommen, dass sich auf jeder theoretischen Stufe auch das chemische Gleichgewicht einstellt. Die Berechnung des VLE und des chemische Gleichgewicht erfolgt mit den Stoffdatenmodellen aus AP 1 und AP 3. Für die Simulation wurde ein HETP-Wert von 0.1 m für die Sulzer CY Packung angenommen. Bei komplett spezifiziertem Zulaufstrom und Kolonnendruck, müssen zwei weitere Freiheitsgrade zur Simulation der Profile spezifiziert werden. In diesem Fall wurden die pauschalen Massenanteile von Formaldehyd bei 0.48 m und 1.44 m spezifiziert. Man erkennt in Abbildung 30, dass dadurch eine sehr gute Übereinstimmung, zwischen den experimentellen- und den simulierten Kolonnenprofilen erreicht wird. Dadurch wird deutlich, dass die entwickelten Stoffdatenmodelle aus AP 1 und AP 3, sowie das Prozessmodell aus AP 4, hervorragend geeignet sind, um detaillierte Simulationen des neuen OME Verfahrens durchzuführen. Dies ist für die industrielle Anwendung des neuen OME Verfahrens von entscheidender Bedeutung.

Validierung Membranverfahren

Für die Abtrennung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch wird in dem neuen OME Verfahren ein Membranverfahren mit einer hydrophilen Membran verwendet, siehe Abbildung 26. In diesem Projekt wurde experimentell überprüft ob diese Membrantrennung machbar ist. Dazu wurde vom Zuwendungsempfänger eine Membranversuchsanlage beschafft. Die Anlage ist in Abbildung 30 gezeigt.



Abbildung 30: Membranversuchsanlage für die Durchführung von Pervaporationsversuchen.

Es wurden verschiedene keramische und polymere Membranen getestet. Im Folgenden wird das Verhalten der beiden vielversprechendsten Membranen diskutiert. Dies sind die kommerziellen verfügbaren Membranen PERVAP 4100 und PERVAP 4101 (DeltaMem AG). Diese sind hydrophile Flachmembranen aus Polyvinylalkohol (PVA). Nach Herstellerangaben ist die Membran PERVAP 4100 weniger stark quervernetzt als die Membran PERVAP 4101. Bei den Versuchen wurde als Zulauf jeweils ein Strom gewählt, dessen Zusammensetzung ähnlich der Zusammensetzung im neuen OME Verfahren ist, d.h. der Zulauf umfasste die Komponenten Formaldehyd, Wasser, Methanol, Methylal, und OME₂. Die Zusammensetzung der untersuchten Mischungen für beide Membran ist in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2: Pauschale Massenanteile der Mischungen in den Pervaporationsversuchen. (N: ▷) Start eines Experiments mit neuer Membran. (N: ◻) Ende eines Experiments mit neuer Membran. (R: ▷) Start eines Reproduktionsversuchs mit benutzter Membran. (R: ◻) Ende eines Reproduktionsversuchs mit benutzter Membran.

		Pauschaler Massenanteil / (g/g)				
		Formaldehyd	Wasser	Methanol	Methylal	OME ₂
PERVAP 4101	N: ▷	0.1298	0.2578	0.1050	0.3297	0.1776
	N: ◻	0.1750	0.0064	0.1410	0.4324	0.2452
	R: ▷	0.1695	0.1551	0.1361	0.3421	0.1972
	R: ◻	0.1994	0.0139	0.1569	0.3973	0.2324
PERVAP 4102	N: ▷	0.1728	0.1794	0.1337	0.3183	0.1958
	N: ◻	0.2107	0.0071	0.1598	0.3802	0.2422
	R: ▷	0.1573	0.1822	0.1449	0.3283	0.1873
	R: ◻	0.1936	0.0060	0.1720	0.3948	0.2335

Die Membrananlage im Pervaporationsmodus betrieben, d.h. der Zulauf war flüssig und wasserreiche Permeat war dampfförmig. Die Ergebnisse für die Membran PERVAP 4100 sind in Abbildung 31 gezeigt und die Ergebnisse für die Membran PERVAP 4101 sind in Abbildung 32 gezeigt.

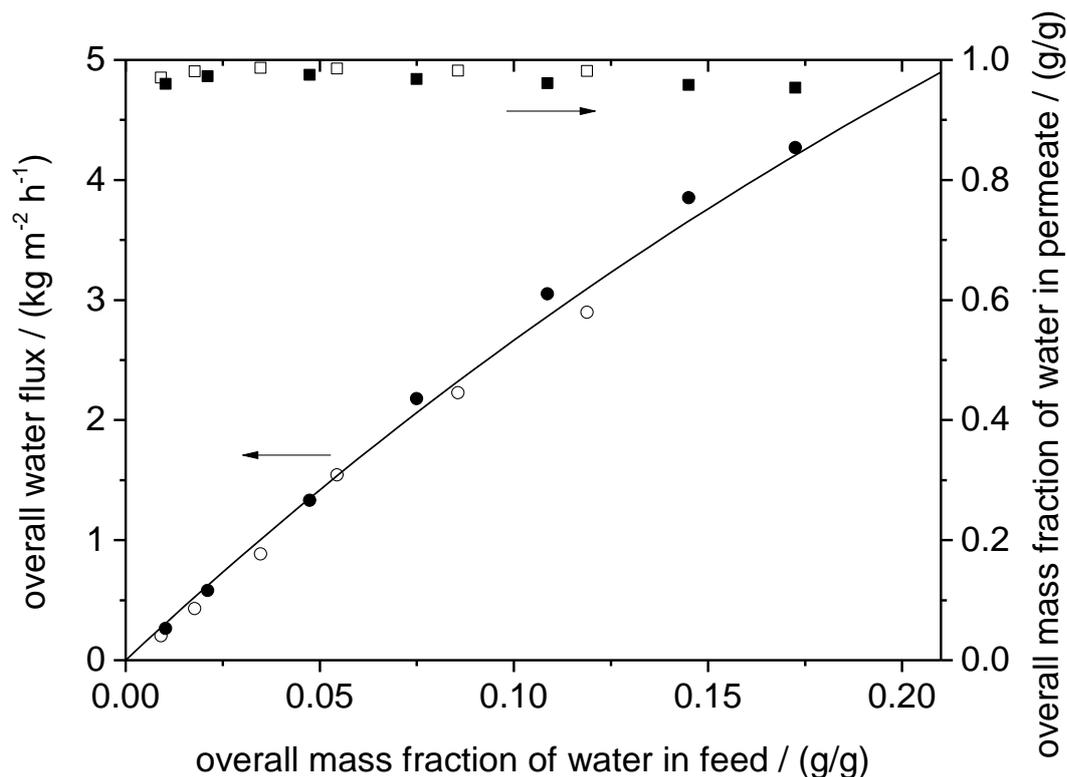


Abbildung 31: Experimentelle pauschale Wasserflüsse (\circ, \bullet) und pauschale Massenanteile von Wasser im Permeat (\square, \blacksquare) bei Verwendung der polymeren Membran PERVAP 4100 für die Pervaporation. Offene Symbole: Verwendung einer neuen Membran. Geschlossene Symbole: Reproduktion durch Verwendung einer benutzten Membran. Die Temperatur ist 80 °C. Der Permeatdruck ist 7 mbar. Die volumetrische Flussrate ist 80 l/h. (-) Korrelation der pauschale Wasserflüsse.

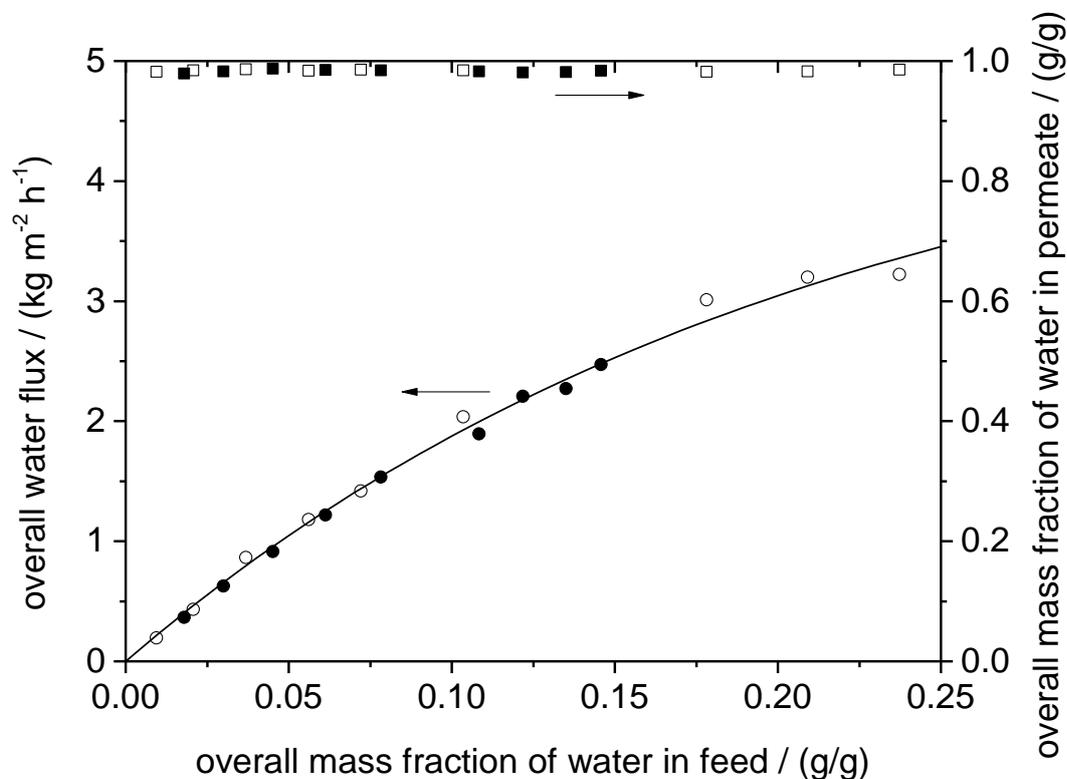


Abbildung 32: Experimentelle pauschale Wasserflüsse (\circ, \bullet) und pauschale Massenanteile von Wasser im Permeat (\square, \blacksquare) bei Verwendung der polymeren Membran PERVAP 4100 für die Pervaporation. Offene Symbole: Verwendung einer neuen Membran. Geschlossene Symbole: Reproduktion durch Verwendung einer benutzten Membran. Die Temperatur ist 80 °C. Der Permeatdruck ist 7 mbar. Die volumetrische Flussrate ist 80 l/h. (-) Korrelation der pauschale Wasserflüsse.

Man erkennt, dass beide Membranen prinzipiell für Abtrennung von Wasser in dem neuen OME Verfahren geeignet sind. Der Wasserfluss für die Membran PERVAP 4100 ist höher als für die Membran PERVAP 4101. Für die Membran PERVAP 4100 ist der pauschale Massenanteil von Wasser im Permeat > 0.95 g/g, für die Membran PERVAP 4101 > 0.97 g/g. Der niedrigere Wasserfluss und der höhere pauschale Massenanteil von Wasser für die Membran PERVAP 4101 lassen sich durch den höheren Grad der Quervernetzung der Membran PERVAP 4101 im Vergleich zur Membran 4100 erklären. In dem OME Verfahren, siehe Abbildung 26, kann also mittels Pervaporation Wasser mit hoher Reinheit aus dem abgetrennt werden kann.

Sowohl die Membran PERVAP 4100 (siehe Abbildung 32) also auch die Membran PERVAP 4101 (Abbildung 32) sind in einem Reproduktionsversuch stabil. Es wird jedoch für zukünftige Arbeiten empfohlen, die Langzeitstabilität der Membranen hinsichtlich Mischungen enthaltend Formaldehyd, Wasser, Methanol, Methylal, und OME zu untersuchen.

AP 5 - Verfahrensauslegung und Optimierung

Ausgangspunkt

Das in AP 4 entwickelte Prozessmodell steht für die Optimierung des neuen OME Verfahrens mittels mehrkriterieller Optimierung zur Verfügung.

Mehrkriterielle Optimierung

Für die Verfahrensauslegung und Optimierung wurde das in AP 4 entwickelte vereinfachte Prozessmodell verwendet. In dieser frühen Phase der Verfahrensentwicklung sind noch keine Kostenfunktionen verfügbar, so dass in dieser Arbeit ein mehrkriterielles Optimierungsproblem formuliert wird. Dieses Konzept wurde von Burger et al. [Bur16] entwickelt. Aus dem vereinfachten Prozessmodell aus AP 4 werden die Massenströme der Rückführströme (Ströme 7 und 9) als zu minimierende Zielgrößen definiert. Aufgrund der Einfachheit des verwendeten Prozessmodells muss lediglich der Zusammensetzungsvektor des Zulaufstroms festgelegt werden (Designparameter).

Die Lösung eines mehrkriterielles Optimierungsproblem erfolgt durch die Berechnung von Pareto Fronten. Diese enthalten Lösungen des Problems, in denen die Verbesserung in einer Zielgröße nur durch die Verschlechterung in mindestens einer anderen Zielgröße erreicht werden kann. Die Pareto Fronten für das Optimierungsproblem in dieser Arbeit sind in Abbildung 33 abgebildet.

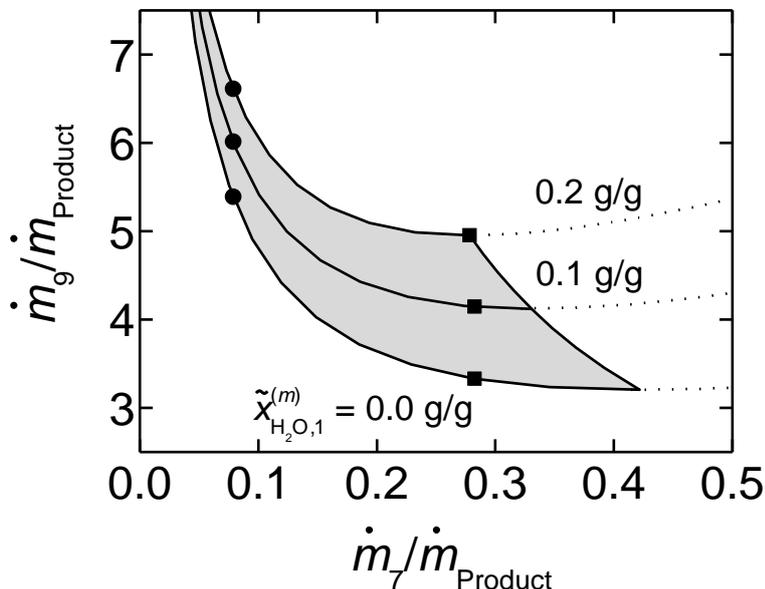


Abbildung 33: Höhenlinien von Pareto Fronten für die Rücklaufströme des neuen Verfahrens zur Synthese von OME ausgehend von Formaldehyd und Methanol in wässriger Lösung. Auf jeder Höhenlinie (durchgezogene Linie) ist der pauschale Massenanteil von Wasser im Zulaufstrom 1 konstant. Die gestrichelten Linien repräsentieren dominierte Lösungen, die nicht Teil der Pareto Front sind. Auf jeder Höhenlinie sind die Lösungen, die einem Verhältnis von Formaldehyd zu Methanol im Zulaufstrom 1, von 1.60 g/g (●) und 1.69 g/g (■), entsprechen, markiert. Der grau-schattierte Bereich enthält alle Pareto-optimale Lösungen, bei denen der pauschale Massenanteil von Wasser im Zulaufstrom 1 kleiner als 0.2 g/g ist.

In Abbildung 33 sind die beiden Zielgrößen *Massenstrom Strom 7* und *Massenstrom Strom 9* auf den Achsen für verschiedene pauschale Massenanteile von Wasser im Zulaufstrom 1 aufgetragen. Man erkennt, dass die Massenströme (und damit der Energiebedarf des OME Verfahrens) mit steigendem Massenanteil von Wasser im Zulaufstrom 1 steigen. Da Wasser ein stöchiometrisches Koppelprodukt der OME Synthese aus Formaldehyd und Methanol ist, wird die OME Ausbeute im Reaktor durch einen steigenden Wasseranteil

gesenkt, wodurch sich die Rückführströme erhöhen. Auf Grundlage der Pareto Fronten in Abbildung 33, können nun vorteilhafte Betriebspunkte des neuen OME Verfahrens identifiziert werden. Dadurch ist auch die Integration des neuen Verfahrens in die C1-Wertschöpfungskette, die für den wirtschaftlichen Erfolg des neuen Verfahrens von entscheidender Bedeutung ist, untersucht. So kann z.B. identifiziert werden, ob der Zulaufstrom mit existierender Formaldehyd Technologie bereitgestellt werden kann.

Literatur

- [Alb98] M. Albert: Thermodynamische Eigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen, Dissertation, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, 1998.
- [Alb01] M. Albert, I. Hahnenstein, H. Hasse, G. Maurer: Vapor-liquid and liquid-liquid equilibria in binary and ternary mixtures of water, methanol, and methylal, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 897–903. doi:10.1021/je000352l.
- [Bur16] J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse: Process design in World 3.0 - challenges and strategies to master the raw material change, *Chem. Eng. Technol.* 39 (2016) 219–224. doi:10.1002/ceat.201500196.
- [Bou24] A. Bourgoin: Contribution à l'étude du méthylal comme solvant, *Bull. Soc. Chim. Bel.* 33 (1924) 101–115.
- [Hah95] I. Hahnenstein, M. Albert, H. Hasse, C.G. Kreiter, G. Maurer: NMR spectroscopic and densimetric study of reaction kinetics of formaldehyde polymer formation in water, deuterium oxide, and methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 440–450. doi:10.1021/ie00041a003.
- [Kuh06] C. Kuhnert, M. Albert, S. Breyer, I. Hahnenstein, H. Hasse, G. Maurer: Phase equilibrium in formaldehyde containing multicomponent mixtures: Experimental results for fluid phase equilibria of (formaldehyde + (water or methanol) + methylal) and (formaldehyde + water + methanol + methylal) and comparison with predictions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5155–5164. doi:10.1021/ie060131u.
- [Pet71] F. Petlyuk, V. Avet'yan: Investigation of the rectification of three-component mixtures with infinite reflux, *Theor. Found. Chem. Eng.* 5 (1971) 499–507.
- [Ryl12] O. Ryll, S. Blagov, H. Hasse: ∞/∞ -analysis of homogeneous distillation processes, *Chem. Eng. Sci.* 84 (2012) 315–332. doi:10.1016/j.ces.2012.08.018.
- [Sch16] Schmitz, N., Friebel, A., von Harbou, E., Burger, J., Hasse H.: Liquid-liquid equilibrium in binary and ternary mixtures containing formaldehyde, water, methanol, methylal, and poly(oxyethylene) dimethyl ethers. *Fluid Phase Equilib.* 2016, 425, 127-135
- [Sch18a] Schmitz N, Breitzkreuz C.F. Ströfer E, Burger J, Hasse H. Vapor-liquid equilibrium and distillation of mixtures containing formaldehyde and poly(oxyethylene) dimethyl ethers. *AIChE Journal* (submitted) (2018)
- [Son15] Y. Song, Q. Li, D. Jianfei, Z. Haipeng, L. Xuefeng, S. Xiang: Vapor-liquid equilibrium for methanol-methylal-poly methoxy methylal ($n = 2$) system, *Chemical Engineering (China)* 43 (2015).

1.1.3. FKZ: 22404014 TUM-LVK: Motorische Nutzung

Am LVK wurden in diesem Forschungsvorhaben ausgewählte OME_{n>1} auf ihre Auswirkungen bei der motorischen Verbrennung hin untersucht. Dabei wurden experimentelle und simulative Methoden eingesetzt. Zu Projektbeginn wurde ein Messsystem entwickelt und in Betrieb genommen, das die Untersuchung geringer Kraftstoffmengen im Maßstab einiger Liter an einem Forschungsmotor erlaubt. Im bestehenden Aufbau ist zwar ein Kraftstoffwechsel während des Betriebs zum Vergleich eines Oxygenatkraftstoffs mit einem Referenzkraftstoff (z.B. Diesel) möglich, erfordert jedoch Spülmengen von 5 bis 10 Liter. Da verschiedene im Labormaßstab erzeugte OME-Mischungen untersucht werden sollten, wurde das Kraftstoffsystem so modifiziert, dass der Testkraftstoff im laufenden Betrieb direkt am Injektor kurzzeitig umgeschaltet werden kann, so dass der Spülvorgang fast vollständig entfällt. Die OME_{n>1} wurden hierfür durch die neu aufgebaute Hochdruckeinheit mit geringen Totvolumina auf den erforderlichen Einspritzdruck von bis zu 2000 bar gebracht.

Die Aufwärm- und Stabilisierungsphase des Motors, während der bis zu 10 l Kraftstoff verbraucht werden, kann nach der Umrüstung mit Diesel oder mit einer in größeren Mengen verfügbaren OME-Referenzmischung (OME₂₋₆) durchgeführt werden, so dass auch hierfür keine Reinstoffe OME_n verbraucht werden müssen. Ebenfalls mit Projektbeginn wurden die zu untersuchenden Kraftstoffproben in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner (IKFT) definiert. Hierbei wurden die OME mit n = 2, 3, 4 und 5 als Reinstoffe einbezogen. Anschließend wurde die nötige Zugabe von Additiven festgelegt, die zur Erreichung einer ausreichenden Zündwilligkeit und Schmierfähigkeit der Kraftstoffe erforderlich ist. Die physikochemischen Eigenschaften der OME_{n>1} wurden durch die Projektpartner rechnerisch oder experimentell charakterisiert, um die nötigen Eingangsgrößen für die thermodynamische Auswertung der Experimente und die Bedatung der Simulationsmodelle zu erhalten.

Mit dem zu Projektbeginn entwickelten Messsystem wurden die hergestellten Reinkraftstoffe im Motorbetrieb untersucht und mit dem hochreinen Dieselreferenzkraftstoff HVO (hydrated vegetable oil, HVO) und der verfügbaren OME-Mischung OME₂₋₆ verglichen. Während zunächst nur kleine Mengen der OME-Reinstoffe für stichprobenartige Versuche zur Verfügung standen, wurde gegen Projektende eine größere Menge um je 100 l verfügbar, so dass die Destillate an unterschiedlichen Betriebspunkten (Drehzahl, Last) und bei verschiedenen Betriebsstrategien (mager, stöchiometrisch) untersucht und hinsichtlich ihres Emissions- und Wirkungsgradverhaltens verglichen wurden. Der Einzylinder-Forschungsmotor des LVK zeichnet sich durch flexible Parametrierbarkeit aus und ermöglicht somit für ausgewählte Kraftstoffmischungen eine optimale Einstellung des Brennverfahrens. Innerhalb eines sinnvollen Versuchsraumes konnten Parameter der Aufladung, der Abgasrückführung, der Einspritzung und der Arbeitsprozessführung zur Optimierung variiert werden. Um den Versuchsaufwand möglichst niedrig zu halten sollen Methoden zur statistischen Versuchsplanung (Design of Experiments, DoE) zum Einsatz kommen. Die Anordnung der Messstellen am Forschungs-Einzylindermotor (Abbildung 11) ist so gewählt, dass ein Bezug zu Ergebnissen aus Serienmotoren hergestellt werden kann. Zur Bewertung der Kraftstoffmischungen werden die Abgasemissionen gemessen. Dies erfolgt über eine Gasanalyse mit der Abgasmessanlage AVL Sesam i60 und mit dem Ruß-Messgerät AVL Micro Soot Sensor, mit dem kontinuierlich während dem Versuchslauf die zu erwartende Partikelmasse (PM) gemessen wird. Zum Nachweis der Einhaltung der EU VI Abgasnorm ist neben der Partikelmasse auch die Anzahl der bei der Verbrennung entstehenden Partikel (PN) relevant. Um die Entstehung von Abgasemissionen zu quantifizieren wurden die Konzentrationen der Abgaskomponenten mittels FTIR-Gerät (AVL i60 Sesam FT SII) vermessen. Während der gesamten Projektlaufzeit und parallel zu den experimentellen Arbeiten wurde ein 3d-CFD-Simulationsmodell des Forschungsmotors aufgebaut. Damit werden Ladungswechsel, Ladungsbewegung, Einspritzvorgang, Spraybildung und Gemischbildung berechnet, um die experimentellen Ergebnisse zu deuten und Erkenntnisse für eine optimale Auslegung des Motors für den Betrieb mit OME zu gewinnen. Weiterhin können sich durch abweichende physikalische Kraftstoffkennwerte (Oberflächenspannung, Dichte, Verdampfungsenthalpie) Einflüsse auf die Ausbreitung des Sprays im Brennraum und die Verdampfung und Gemischbildung ergeben, die gegebenenfalls eine Anpassung der Einspritzstrategie, des Einspritzdrucks oder der Kolbengeometrie sinnvoll erscheinen lassen.

AP1 - Entwicklung Messsystem

Das ursprünglich verwendete Hochdruckeinspritzsystem (s. Abbildung 1, links) besteht aus Hochdruckerzeugungseinheit (Common-Rail System), Injektor und Tanksystem. Die Vorkonditionierung des Motors wurde mit Diesel durchgeführt, die Umschaltung für die Messkampagnen erfolgte durch eine niederdruckseitige Umschaltung in der Zulaufleitung der Hochdruckpumpe. Durch diese Art der Umschaltung entstanden große Spülmengen, welche nach dem Umschaltvorgang von Diesel auf OME zu einer bis zu 30-minütigen Einlaufphase führten. Im Teillastbetrieb resultiert dies in einem Kraftstoffverbrauch von ca. 5 kg OME. Erst nach dieser Einlaufphase und dem stationären Betrieb von Motor und Abgasmesstechnik konnten die eigentliche Messkampagnen durchgeführt werden.

Um diese Spülmengen zu reduzieren und den Motorbetrieb mit möglichst geringen Mengen $OME_{n>1}$ darzustellen, wurde das bestehende Hochdrucksystem um zweites Einspritzsystem erweitert (Abbildung 3, rechts). Die Kraftstoffumschaltung wird hochdruckseitig vor dem Injektor mittels Pneumatikventilen realisiert (Maximator 65V6H872-DN3,2). Die Leckagemengen des Injektors werden niederdruckseitig durch Universalventile in das entsprechende Tanksystem zurückgeleitet. Das dadurch entstehende Spülvolumen beträgt ca. 100 ml, die Einlaufphase nach der Hochdruckumschaltung ist damit deutlich verkürzt. Die Druckerzeugung und Kraftstoffförderung erfolgt durch eine kraftstoffgeschmierte 3-Stempel Radialkolbenpumpe (Bosch CP3.4). Die Entwicklung der Schmierfähigkeitsadditivierung wurde im laufenden Projekt erarbeitet, Ergebnisse sind im Abschnitt „Additivierungsentwicklung“ aufgeführt. Zur Regelung des Einspritzdrucks wird ein piezoresistiver Absolutdrucksensor mit einem Messbereich von 0 ... 3000 bar verwendet (Kistler Typ 4067E3000). Der Kraftstoffverbrauch wird durch einen Coriolis Massendurchflussmesser (Emerson CMF010M) mit einem Messbereich von 0 ... 30 kg/h aufgezeichnet. Die detaillierte Integration des Messsystems in die Prüfstands Umgebung wird in Abschnitt 3.3.2 beschrieben.

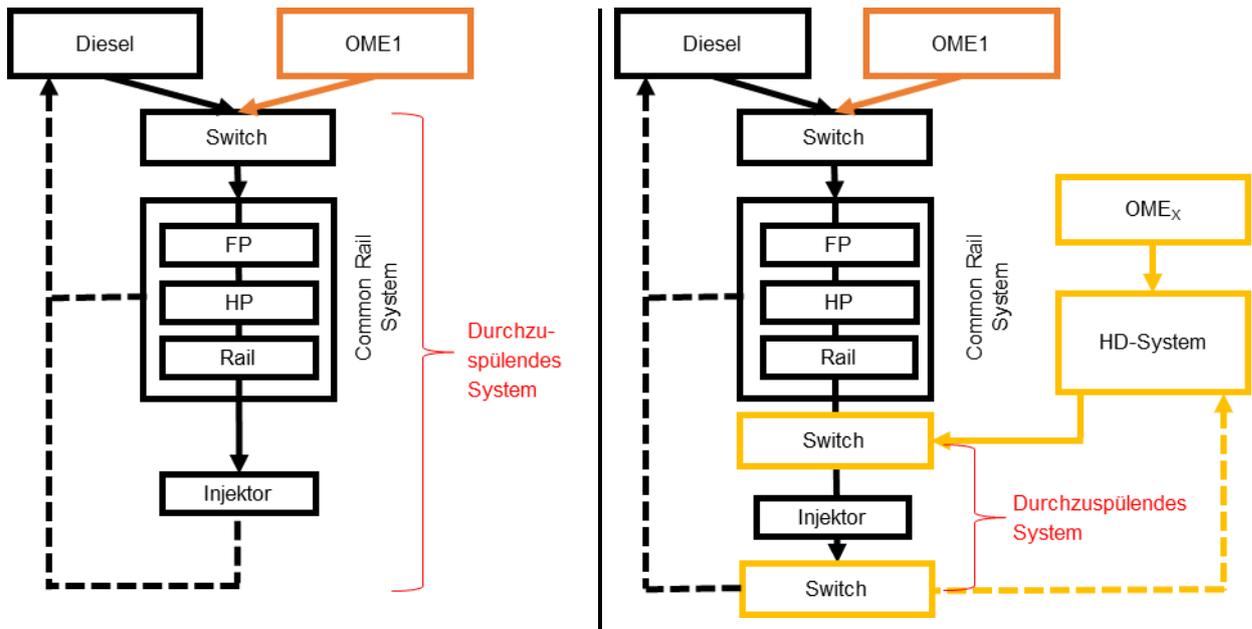


Abbildung 1: Ursprüngliches Hochdrucksystem (links) – Mindestmengeneinspritzsystem (rechts)

Weitere Anforderungen an das Mindestmengeneinspritzsystem sind

- Geringe Rohrlängen: Das OME-Mindestmengensystem wurde speziell dafür entwickelt, die Totvolumen zwischen Tank und Injektor zu minimieren. Konstruktiv werden Kraftstoffleitungen kurz ausgeführt.
- Medienbeständigkeit gegenüber OME und Diesel: Untersuchungen nach [1] haben gezeigt, dass für einen Zweistoffbetrieb lediglich Dichtungen aus Perfluorkautschuk (FFKM) oder Polytetrafluorethylen (PTFE) geeignet sind. Alle kraftstoffberührenden Werkstoffe sind entsprechend ausgelegt.

Innerhalb der Baugruppe Injektorrücklauf (Abbildung 2) wird der Kraftstoffzu- und rücklauf zwischen beiden Einspritzsystem niederdruckseitig geregelt. Zudem sind Absperr- und Umschaltventile integriert, um ein effizientes Spülen des Systems bei Kraftstoffwechsel zu ermöglichen.

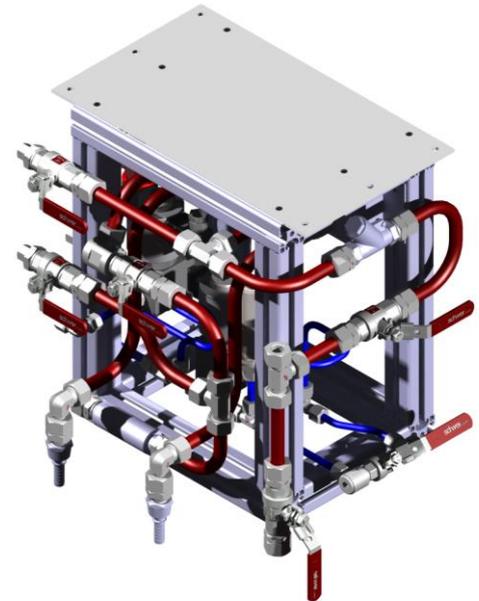
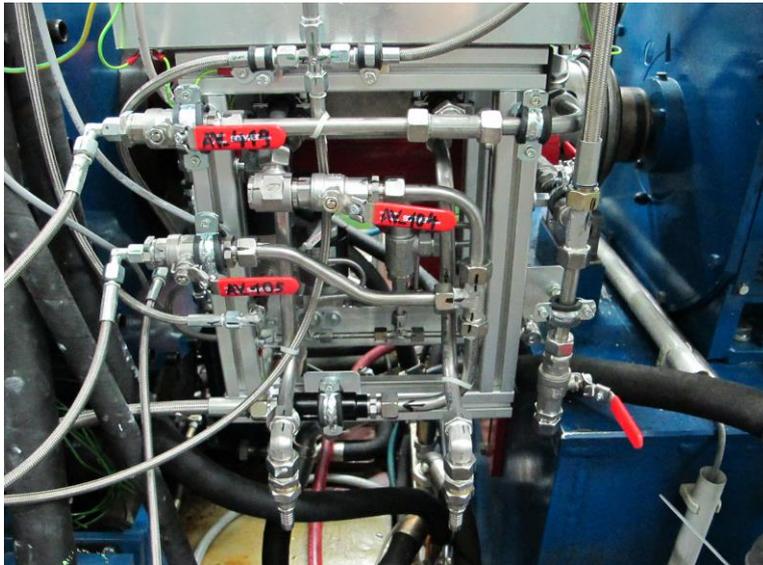


Abbildung 2: Baugruppe Injektorrücklauf

Die Hochdruckumschaltung ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Hochdruckventile stellen die Schnittstelle der beiden Einspritzsysteme dar. Ein Ventil öffnet den Pfad zwischen der entsprechenden Hochdruckpumpe und Injektor, das zweite Ventil sperrt. Somit ist immer nur ein Hochdrucksystem effektiv an der Einspritzung beteiligt während der Druck im zweiten System vorgehalten wird. Dadurch wird ein schnelles Umschalten ermöglicht und eine Reduzierung der Spülmengen erreicht.

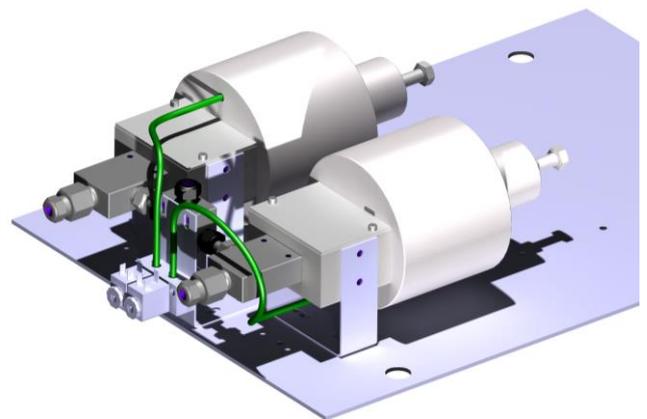
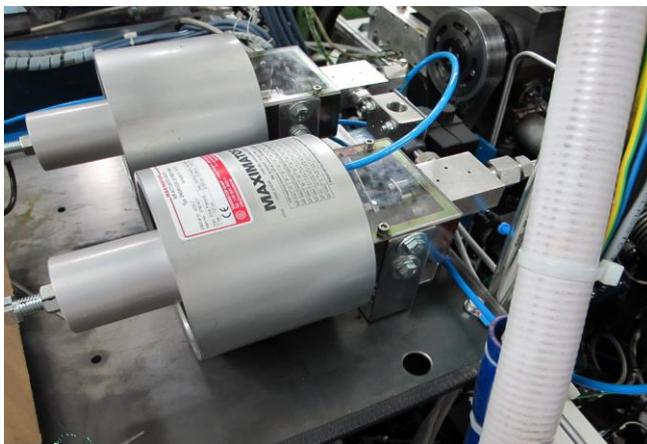


Abbildung 3: Baugruppe Hochdruckumschaltung

Die Hochdruckantrieb des Mindestmengeneinspritzsystems ist in der folgenden Abbildung 4 dargestellt. Aus der Baugruppe *Injektorrücklauf* wird der Kraftstoff OME über den Hauptfilter (1) zur Hochdruckpumpe (2) gefördert. Diese wird durch einen Niederspannungs-Asynchronmotor (3) angetrieben. Der Hauptfilter (Mahle PI 2005-060) ist mit PTFE-Dichtringen und einer medienbeständigen Epoxidharzverklebung ausgeführt um die Beständigkeit gegen OME zu gewährleisten. Die Hochdruckpumpe (Bosch CP3.4) verdichtet den Kraftstoff auf bis zu 3000 bar. Der 15 kW Asynchronmotor (EMK Typ HF160L) stellt die nötige Antriebsleistung zur Kompression und Förderung des Kraftstoffes bereit (Verdichtungsleistung der Hochdruckpumpe in Vollastbetrieb ca. 2 kW).

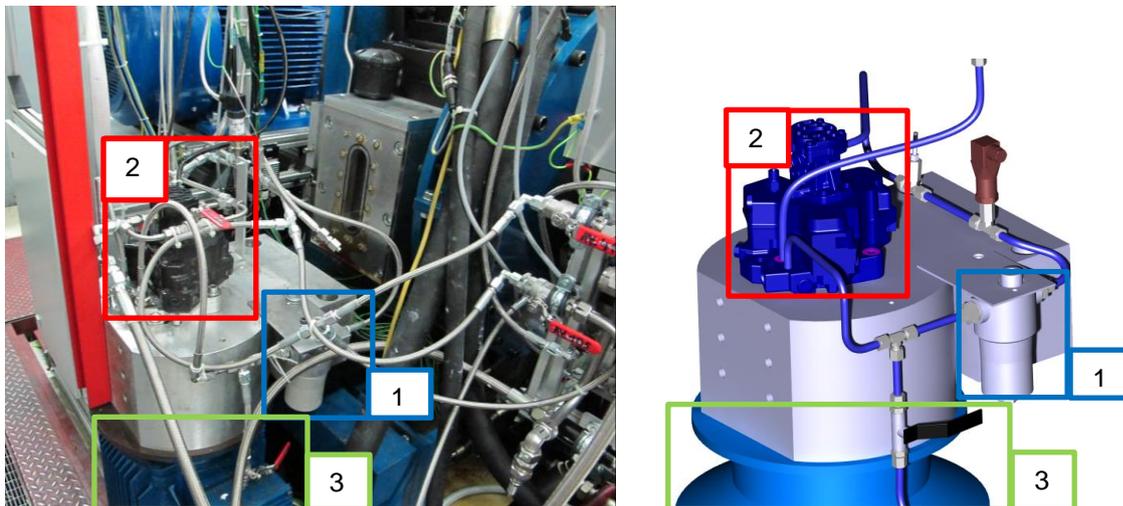


Abbildung 4: Baugruppe Hochdruckantrieb mit Kraftstofffilter (1), Hochdruckpumpe (2) und elektrischem Antriebsmotor (3)

AP2 - Bestimmung der Kraftstoffeigenschaften

Materialverträglichkeit / Quellversuche

Zur Vorbereitung der Common-Rail-Hochdruckpumpe für den Einsatz mit $\text{OME}_{n>1}$ wurden im Vorfeld Quellversuche mit OME_2 und herkömmlichem Diesel für verschiedene Dichtungsmaterialien durchgeführt. Das Ziel dabei ist es, einen günstigeren Ersatz für die seither verwendeten Dichtungen aus Perfluorkautschuk (FFKM) zu finden. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt Abbildung 5. Daraus geht hervor, dass Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) wegen seiner geringen Quellneigung für den Betrieb mit OME_2 geeignet wäre, in Diesel jedoch stark aufquillt. Da am Versuchsmotor beide Kraftstoffe verwendet werden, wurde weiterhin das Dichtungsmaterial FFKM verwendet. Diese haben sich in früheren Quellversuchen und auch beim Motorbetrieb mit OME_1 stabil verhalten (Gewichtszunahme nur 3,1 % nach 3 Tagen in OME_1) und gelten auch gegen Dieselmotorkraftstoff als äußerst beständig.

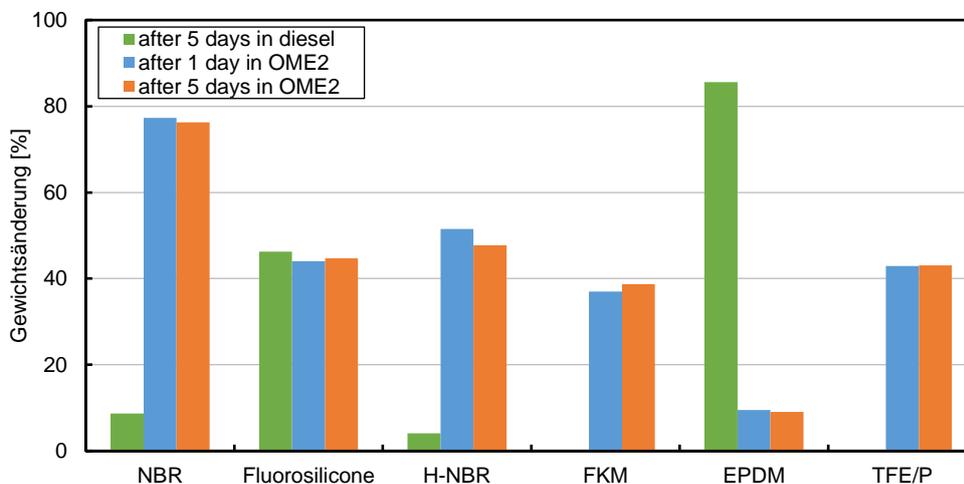


Abbildung 5: Quellversuche Dichtungsmaterialien in OME_2 und in Diesel

In Zusammenarbeit mit der Firma *Dichtungstechnik Wallstabe & Schneider GmbH & Co. KG* wurden weitere Materialverträglichkeitsuntersuchungen zur Vorbereitung des zweiten Hochdruckeinspritzsystems durchgeführt. Vorausgegangene Analysen haben gezeigt, dass der Zweistoffbetrieb mit Diesel und OME eine Herausforderung für die Einspritzanlage darstellt. Lediglich Dichtungen aus FFKM (dynamische Dichtstellen) und PTFE (statische Dichtungen) zeigten bei Quellversuchen und im Motorbetrieb mit OME_1 und OME_2 stabiles Verhalten.

Ziel dieser Untersuchung ist es, die Medienbeständigkeit von Fluorkautschuk (FKM) durch einen erhöhten Fluoranteil im Dichtwerkstoff zu verbessern um damit die kostenintensiven FFKM-Dichtungen zukünftig zu ersetzen. Die Ergebnisse werden in Abbildung 6 dargestellt. Hier ist die Änderung der mechanischen Kenngrößen über dem jeweiligen Fluoranteil des Dichtungsmaterials aufgetragen. Die Proben wurden drei Tage in OME_1 , OME_2 und die Referenzmischung OME_{2-6} eingelegt. Die Änderung der Materialkennwerte (Volumenänderung ΔV , Härteänderung ΔH , Zugfestigkeitsänderung ΔF , Änderung der Reißdehnung ΔD) wurde vor und nach der Einlagerung anhand von Normprüfstäben im Werkstofflabor bestimmt und ist ein Indiz für die Medienbeständigkeit bzw. chemische Resistenz der Werkstoffe.

Aus den Quellversuchen geht hervor, dass ein steigender Fluoranteil zu einer Verbesserung der Medienbeständigkeit führt. Dies belegt der sinkende Betrag der Änderungswerte aller mechanischen Kennwerte bei steigendem Fluorgehalt. Es ist jedoch festzuhalten, dass selbst bei einem hohen Fluorgehalt kein ausreichend stabiles Verhalten nachgewiesen werden konnte. Damit sind FKM-Dichtungen auch bei erhöhten Fluorgehalt für den Betrieb mit OME ungeeignet. Lediglich FFKM (mit einem Fluorgehalt > 72%) zeigte in den Voruntersuchen und im Motorbetrieb eine ausreichende Beständigkeit.

Die Ergebnisse zeigen zudem, dass OME mit höherer Kettenlänge schwächere Lösungsmittleigenschaften aufweist. Eine Einlagerung der Dichtungsmaterialien in OME₂₋₆ hat im Vergleich zu OME₁ und OME₂ geringere Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Dies kann durch die Kettenlänge der OME erklärt werden. Ein Hineindiffundieren der OME-Moleküle in die Dichtungswerkstoffe wird durch steigende Kettenlängen erschwert, weshalb OME₁ und OME₂ im Vergleich zu OME₂₋₆ stärkere Lösungseigenschaften aufweisen.

Dieser Trend wird in Abbildung 7 bestätigt. Hier wurde der Werkstoff Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) ähnlich den vorangegangenen FKM-Untersuchungen analysiert. EPDM zeigt mit allen OME-Diesel Mischungen ein extremes Aufquellen (Volumenänderung) und ist deshalb für den Betrieb mit Diesel ungeeignet. Jedoch ist der Einsatz für den monovalenten Betrieb mit höheren OME denkbar, da hier nur geringe Änderungen der mechanischen Eigenschaften auftreten ($\geq 10\%$). Damit stellt EPDM eine mögliche Alternative zu den FFKM-Dichtungen für den Betrieb mit reinem OME dar.

Die entwickelte Hochdruckeinheit ist für beide Kraftstoffe (OME und Diesel) ausgelegt um die Inbetriebnahme des Systems und Referenzmessungen mit Diesel zu ermöglichen, weshalb weiterhin Dichtungen aus FFKM und PTFE verwendet werden.

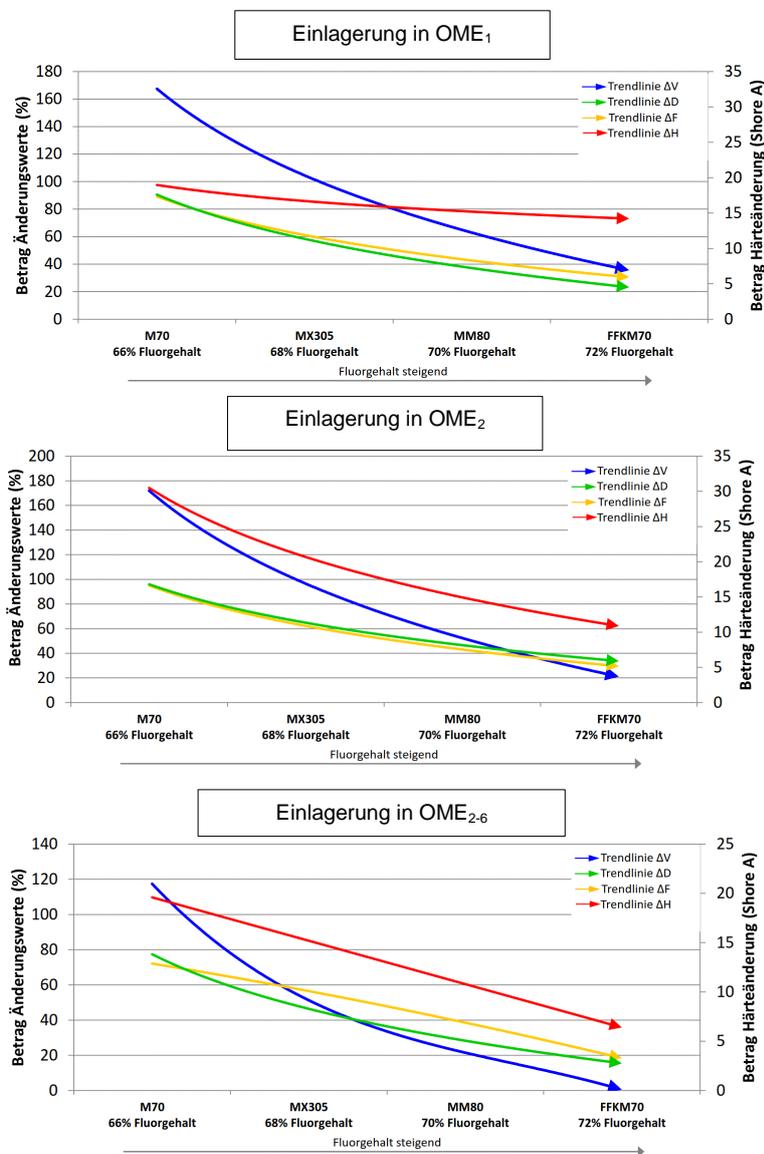


Abbildung 6: Quellversuche mit FKM - Einfluss des Fluorgehalts auf die Medienbeständigkeit

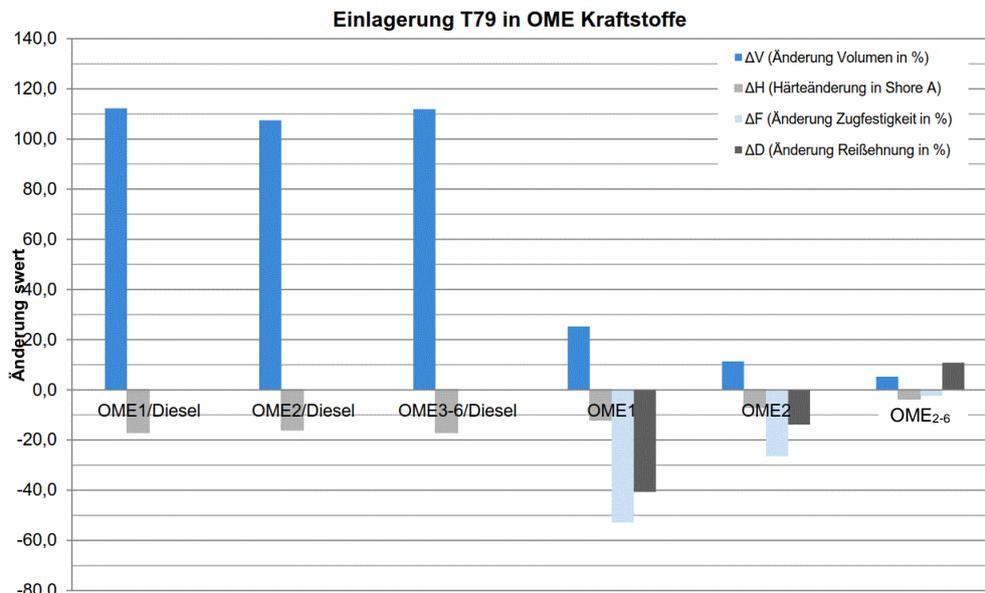


Abbildung 7: Quellversuche mit EPDM (T79) in einem OME-Diesel Gemisch und in OME (Reinstoff)

Additivierungsentwicklung

Die Normparameter von OME_{n>1} wurden in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern und durch experimentelle Untersuchungen bei der Firma *Analytik Service Gesellschaft (ASG)* festgestellt. Diese sind in Tabelle 1 aufgeführt. Ziel der Additivierungsentwicklung ist es, mit möglichst geringen Additivmengen die Schmiereigenschaft in den nach [2] genormten Bereich (HFRR < 460 μm) zu verschieben, um die Standfestigkeit der Einspritzkomponenten zu gewährleisten und Einflüsse der Additive auf die Verbrennung zu minimieren. Abbildung 8 zeigt die aktuellen Ergebnisse der Additivierungsuntersuchung für OME₃ und OME₄. Um belastbare Ergebnisse hinsichtlich der Schmierfähigkeit der einzelnen Kraftstoffe sowie der Effekte der jeweiligen Additive herauszuarbeiten wurden die Oxygenate im Rahmen der dargestellten Versuchsreihe von verschiedenen Quellen bezogen. OME_{3B} und OME_{4B} (Abbildung 8, orange) wurden vom Projektpartner (TUKL LTD) im Zuge der OME-Produktion bereitgestellt. OME₃ und OME₄ (Abbildung 8, rot) wurden von der ASG aus einem importierten Kraftstoffmix destillativ abgetrennt. Trotz der hohen Reinheit der bereitgestellten Oxygenate ist festzustellen, dass die Schmierfähigkeit stark vom Herstellungsverfahren und den damit verbundenen Verunreinigungsrestmengen abhängt. Solange kein standardisiertes Herstellungsverfahren etabliert ist, müssen die Kraftstoffchargen jeweils separat untersucht und die Notwendigkeit einer Additivierung neu evaluiert werden.

Abbildung 8 verdeutlicht, dass Stearinsäure (C₁₈H₃₆O₂) und Palmitinsäure (C₁₆H₃₂O₂) bereits in kleinsten Mengen zu einer deutlichen Verbesserung der Schmierfähigkeit führen. Im Vergleich zu weiteren Additiven zeigen diese bereits bei einer Additivkonzentration von 100 ppm einen ausreichend positiven Effekt auf die nach [3] vermessene Schmierfähigkeit. Eine Additivierung von 100 ppm Palmitinsäure wurde aufgrund der kürzeren C-Kettenlänge für die experimentellen Versuchsreihen mit OME₃ und OME₄ vorgesehen.

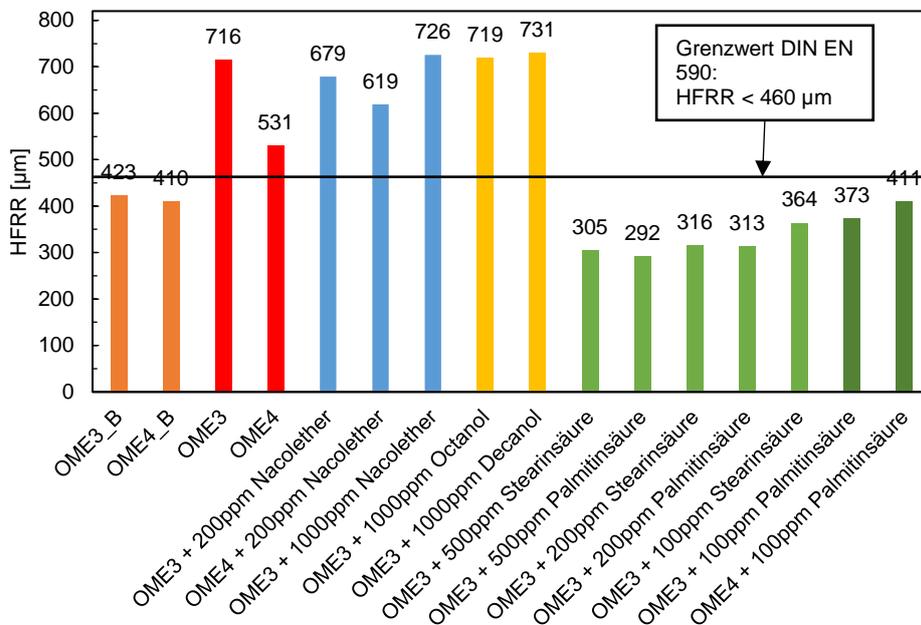


Abbildung 8: Kraftstoffadditivierung von OME_{n>2} für eine verbesserte Schmierfähigkeit (High Frequency Reciprocating Rig, HFRR)

Kraftstoffeigenschaften reiner OME

Oxymethylenether zeigen entlang der homologen Reihe (Tabelle 1) mit steigender Kettenlänge einen reduzierten Heizwert (aufgrund des zusätzlichen Sauerstoffs) sowie steigende Dichte unter Normbedingungen. Die Kombination dieser Eigenschaften (\cong volumetrisches Energieäquivalent) gibt Aufschluss darüber, wieviel OME-Kraftstoff im Vergleich zur herkömmlichen Dieselerbrennung dem Brennraum zugeführt werden muss, um einen identischen Lastpunkt darstellen zu können. Das volumetrische Energieäquivalent zum Referenzkraftstoff HVO wird entsprechend folgender Formel berechnet:

$$HVO - \ddot{A}q. = \frac{Dichte_{HVO} * Heizwert_{HVO}}{Dichte_{OME_n} * Heizwert_{OME_n}}$$

Die folgenden Daten wurden in [4] veröffentlicht.

Tabelle 1: Kraftstoffeigenschaften der homologen OME-Reihe

	HVO	OME ₁	OME ₂	OME ₃	OME ₄	OME ₅	OME ₂₋₆ **
CAS-Nr.	68334-28-1	109-87-5	628-90-0	13353-03-2	13352-75-5	13352-76-6	-
Summenformel	-	C ₃ H ₈ O ₂	C ₄ H ₁₀ O ₃	C ₅ H ₁₂ O ₄	C ₆ H ₁₄ O ₅	C ₇ H ₁₆ O ₆	-
O-Gehalt [m.-%]	0,0	42,1	45,2	47,0	48,1	48,9	46,3
Siedepunkt [°C]	210-302	42	105	156	202	242	260
Flammpunkt [°C]	76	-32	12	54	88	115	68
Schmelzpunkt [°C]	k.A.	-105	-70	-43	-10	18	k.A.
HFRR [µm]	343	759***	420***	534	465	437	350
Cetanzahl [-]	70	29	63	67	76	90	74,1
unterer Heizwert [MJ/kg]	43,7	22,4	20,6	19,4	18,7	18,1	19,2
Dichte [kg/m ³]	0,78	0,86	0,98	1,03	1,07	1,11	1,07
HVO-Äquivalent [m ³ /m ³]	1	1,74	1,69	1,69	1,69	1,69	1,73
H/C Verhältnis [-]	1,86	2,67	2,50	2,40	2,33	2,29	2,38
O/C Verhältnis [-]	0,0	0,67	0,75	0,8	0,83	0,86	0,79
Mindestluftbedarf [kg/kg]	14,41	7,30	6,54	6,12	5,85	5,66	6,11
CO ₂ [g/kWh]*	264,6	274,6	289,8	299,7	306,7	311,8	304,7
H ₂ O [g/kWh]*	100,7	149,9	148,3	147,2	146,5	145,9	146,7

* Verbrennungsprodukte bei vollständiger Verbrennung

** Referenzmischung: 0,15% OME₂, 47,11% OME₃, 29,48% OME₄, 16,7% OME₅, 5,56% OME₆, 1% Rest

*** Prüftemperatur 20 °C aufgrund des niedrigen Siedepunkts. Normprüftemperatur: 40 °C

AP3 - Motorenversuche Einzylinder

Einführung experimentelle Untersuchungen

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oxymethylenether wurden bereits diskutiert und sind zudem in der Fachliteratur [4–6] veröffentlicht. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle speziell auf die Eigenschaften eingegangen welche für die folgenden Anwendungsfälle relevant sind. Die Dieselreferenzmessungen wurden mit hydriertem Pflanzenöl (Hydrogenated Vegetable Oil, HVO) durchgeführt, da HVO tendenziell als wenig rußender Dieselkraftstoff gilt und damit eine passende Vergleichsbasis (best-case-Diesel) darstellt.

Oxymethylenether zeigen entlang der homologen Reihe (Tabelle 1) mit steigender Kettenlänge einen reduzierten Heizwert (aufgrund des zusätzlichen Sauerstoffs) sowie steigende Dichte unter Normbedingungen. Die Kombination dieser Eigenschaften ($\hat{=}$ volumetrisches Dieseläquivalent) gibt Aufschluss darüber, wieviel OME-Kraftstoff im Vergleich zur herkömmlichen Dieselverbrennung dem Brennraum zugeführt werden muss, um einen identischen Lastpunkt darstellen zu können.

Entlang der homologen OME-Reihe ist das Dieseläquivalent nahezu konstant, wodurch eine ähnliche Bestromungsdauer des Kraftstoffinjektors für alle Oxygenate benötigt wird, um eine konstante Last darzustellen. Entscheidende Auswirkung auf den Verbrennungsprozess hat die Siedetemperatur. Ein schnelles Verdampfen der Kraftstoffe begünstigt eine schnelle Verbrennung und somit hohe Brennraumtemperaturen. Diese Spitzentemperaturen sind nachteilig hinsichtlich Stickoxidemissionen (NO_x). Die Auswirkung der Oxygenatkettenlänge in Bezug auf NO_x- und weitere Emissionen wird in Abschnitt „Ergebnisse: Experimentelle Vermessung der Oxygenate verschiedener Kettenlängen“ erläutert. Unter der Annahme einer vollständigen Verbrennung der Kraftstoffe entstehen mit steigender Kettenlänge zunehmend CO₂-Emissionen. Diese bewirken durch die zusätzliche Wärmekapazität der Brennraumladung einen kühlenden Effekt, ähnlich der Abgasrückführung bei Dieselmotoren. Beide Effekte führen mit steigender Oxygenatkettenlänge zu reduzierten Stickoxidemissionen.

Als Referenzkraftstoff für die Untersuchung der reinen Oxygenate wird der in großen Mengen verfügbare Kraftstoffmix OME₂₋₆ verwendet. Dessen physikochemische Eigenschaften erlauben einen dieselähnlichen Betrieb (hinsichtlich Handhabbarkeit, Zündwilligkeit sowie Flammpunkt gemäß [2]). Zudem benötigt der Kraftstoff aufgrund seiner hohen Siedetemperatur im Vergleich zu OME₁ keine Vorverdichtung im Kraftstoffsystem, wodurch das Injektoröffnungs- und Einspritzverhalten nicht beeinträchtigt wird.

Versuchsaufbau der experimentellen Untersuchung am Einzylinder-Forschungsmotor

Die experimentellen Untersuchungen wurden an einem Einzylinder-Forschungsmotor mit Hochdruck-AGR durchgeführt (Abbildung 9). Die Geometrie des Brennraums entspricht einem MAN D20 Dieselmotor (Hubvolumen 1.75 l, Bohrung 120 mm, Verdichtungsverhältnis 17:1). Der Verbrennungsschwerpunkt und die Motorlast werden elektronisch kontrolliert. Die Ladeluft wird durch einen externen Schraubenverdichter bereitgestellt und auf eine definierte Ladelufttemperatur konditioniert. Dabei werden Ölabscheider und Aktivkohlefilter eingesetzt, um einen maximalen Reinheitsgrad der Ladeluft zu gewährleisten. In der Abgasstrecke stellt eine Drosselklappe einen definierten Abgasgegendruck ein und simuliert so den realistischen Gegendruck einer Abgasturbolader Turbine. Wie bereits in Abschnitt „Entwicklung Messsystem“ beschrieben ist der Motor mit zwei Hochdruckeinspritzsystemen ausgerüstet. Diese ermöglichen das schnelle Umschalten zwischen Konditionierungskraftstoff (Referenzkraftstoffe HVO, OME₂₋₆) und Betriebskraftstoff (OME_n in Reinform). Die Kraftstofftemperatur wird auf 15 °C im Zulauf der Hochdruckpumpen konditioniert. Ein Injektor mit vergrößertem Düsendurchmesser kompensiert den reduzierten Heizwert der OME-Kraftstoffe.

Tabelle 2: Spezifikation des Versuchsmotors

Hubraum [dm ³]	1,75
Verdichtungsverhältnis	17:1
Hub [mm]	155
Bohrung [mm]	120
Pleuelstichmaß [mm]	251
Injektor	9-Loch Magnetventil-Injektor, stat. Durchfluss: 2800 ccm/min

Die Drücke in Brennraum, Einlass- und Auslasskanal werden im Abstand von 0.1 °KW aufgezeichnet und für die weiterführende Analyse der Brennverläufe verwendet. Temperaturen, Drücke in Hydraulik- und Ladeluftsystemen sowie Emissionskonzentrationen werden mit einer Frequenz von 10 Hz gemessen. In beiden Kraftstoffsystemen werden die Kraftstoffverbräuche durch Coriolis-Massendurchflussmesser (MDM) ermittelt. Diese werden zur Berechnung der indizierten Motorkenngrößen verwendet (z.B. indizierter Motorwirkungsgrad).

Tabelle 3 zeigt die verwendete Abgasmesstechnik. Ein Flammenionisationsdetektor (FID) identifiziert unverbrannte Kohlenwasserstoffe (total hydrocarbons, THC), ein paramagnetischer Detektor (PMD) misst den Sauerstoffgehalt des Abgases. Ein speziell kalibriertes Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) identifiziert die unterschiedlichen Abgaskomponenten wie z.B. OME, CH₄, CH₂O, NO, NO₂. Die CO₂ Konzentration in der Ladeluft wird mittels Infrarotdetektor bestimmt und anschließend zur Berechnung der AGR-Rate verwendet. Die Partikelanzahl im Abgas wird mittels Kondensationspartikelzähler (condensation particle counter, CPC) in Kombination mit einem Solid Particle Counting System (SPCS) bestimmt.

Tabelle 3: Abgasmesstechnik

Abgaskomponenten	Messgerät
O ₂ , CO, CO ₂ , NO, NO ₂ , N ₂ O, THC, CH ₄ , CH ₂ O	AVL i60 Sesam FT SII
Partikelzahl – 10 nm & 23 nm Cutt-Off	Horiba MEXA SPCS-2100, TSI CPC-3772 & CPC-100
Rußmasse	AVL 483 Micro Soot Sensor

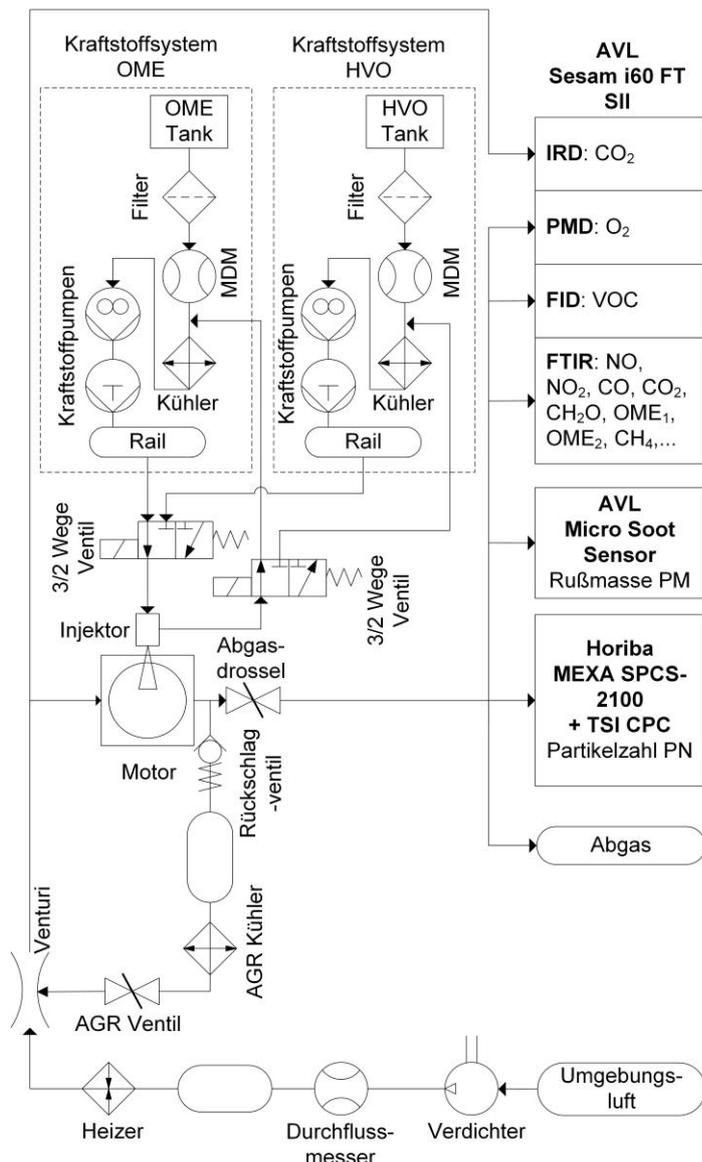


Abbildung 9: Schematischer Versuchsaufbau

Ergebnisse: Experimentelle Vermessung der Oxygenate verschiedener Kettenlängen

Die Entstehung von Stickoxidemissionen ist maßgeblich von hohen lokal Brennumtemperaturen begünstigt. Bei einer dieselmotorischen, diffusiven Verbrennung entstehen lokale Inhomogenitäten im Kraftstoff-Luftgemisch. Diese führen zu Temperaturspitzen, welche in Kombination mit dem großen Sauerstoffüberschuss der mageren Verbrennung zur Stickoxidbildung führen. Eine effektive Möglichkeit zur NO_x -Reduktion bietet entsprechend die Kühlung des Brennumraums durch Abgasrückführung (AGR). Das inerte und gekühlte Abgas bedingt durch dessen hohe Wärmekapazität eine drastische Reduktion der NO_x -Emissionen.

Abbildung 10 zeigt den typischen Einfluss der Abgasrückführung (AGR) auf die NO_x -Rohemissionen. Durch eine zunehmende AGR wird die Brennumladung angefüllt, das Verbrennungsluftverhältnis λ sinkt. Das zusätzliche Abgas senkt die Brennumtemperatur und reduziert die NO_x -Bildung. Dieser Effekt ist kraftstoffunabhängig für HVO und OME gleichermaßen ausgeprägt.

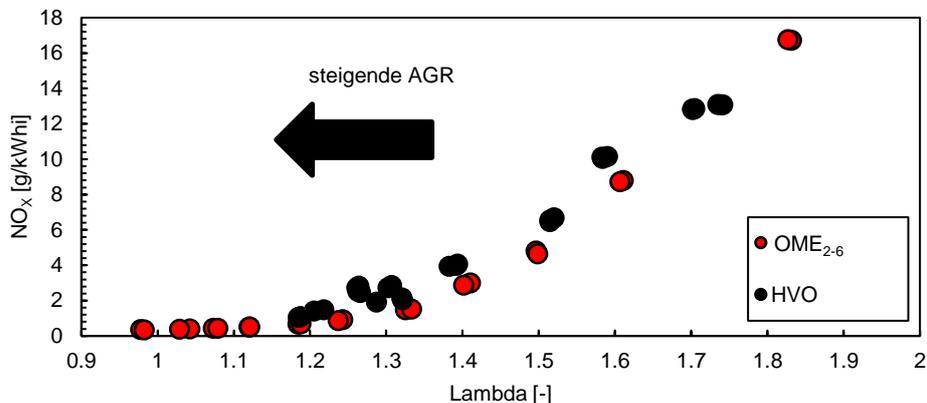


Abbildung 10: Stickoxidemissionen bei variablem Verbrennungsluftverhältnis λ

Die Absenkung des Verbrennungsluftverhältnisses bedingt gleichermaßen einen Anstieg der Partikel- und Rußemissionen, da lokale Inhomogenitäten der Brennraumladung zunehmen. Zudem hemmt die reduzierte Brennraumtemperatur und das sinkende Sauerstoffangebot die Nachoxidation der Rußpartikel. Ein exponentieller Anstieg der Partikelemissionen ist bei herkömmlichem Diesel bzw. HVO die Folge. Abbildung 11 verdeutlicht den Effekt der Partikelreduktion der Oxygenatkraftstoffe aufgrund des zusätzlichen Sauerstoffs und der fehlenden C-C-Bindungen mit dem Kraftstoffmix OME₂₋₆.

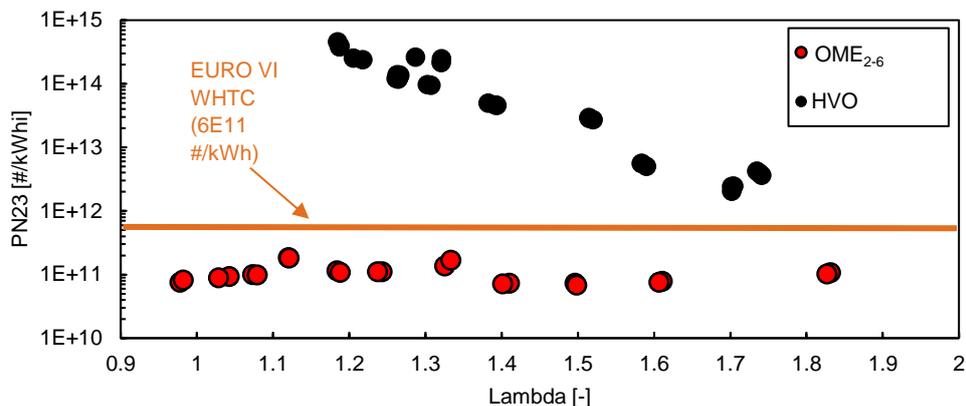


Abbildung 11: Roh-Partikelemissionen (23nm-Cutoff) für HVO und den Referenzkraftstoff OME₃₄₅₆

Dieser Effekt der Partikelreduktion löst den dieseltypischen Ruß-NO_x-Trade-Off und ermöglicht neue Betriebsstrategien wie z.B. einen stöchiometrischen ($\lambda = 1$) oder leicht mageren Motorbetrieb ($1 < \lambda < 1,15$). In beiden Betriebsstrategien lässt sich durch hohe AGR-Raten eine starke Reduktion der NO_x-Emissionen erzielen (s. Abbildung 12). Zudem ist im stöchiometrischen Betrieb die Nutzung eines 3-Wege-Katalysators denkbar. Beide Betriebsstrategien gehen jedoch mit ausgeprägtem Wirkungsgradverlusten (η_i) einher. Zudem steigen in den genannten Betriebsbereichen die Kohlenmonoxid- und Methan -Emissionen aufgrund des abnehmenden Sauerstoffangebots.

OME-Kraftstoffe lösen somit den typischen NO_x-Ruß-Trade-Off, jedoch bewirken innermotorische Maßnahmen, wie z.B. hohe Abgasrückführungsraten, einen hohen Wirkungsgradverlust und eine zunehmend unvollständige Verbrennung. Abbildung 12 verdeutlicht den Trade-Off zwischen NO_x- und CH₄-Emissionen über den gesamten Bereich des Verbrennungsluftverhältnis. Bei stöchiometrischer Verbrennung sinkt der Wirkungsgrad aufgrund der verschleppten Verbrennung drastisch. Zudem steigen die Rohemissionen CH₄ und CO durch die zunehmend unvollständige Verbrennung an. In diesem Bereich ist eine Anwendung der Oxygenatkraftstoffe nicht sinnvoll, da der Motorwirkungsgrad stark abfällt und Rohemissionen steigen, welche weder durch einen Oxidationskatalysator noch durch einen 3-Wege-Katalysator konvertierbar sind. Dieser Betriebsbereich muss zwingend vermieden werden. Für die dieselmotorische Anwendung wird der magere Bereich ($\lambda > 1,15$) vorgezogen. Hier herrscht aufgrund des großen Luftüberschusses eine nahezu vollständige Verbrennung bei geringen CH₄- und CO-Emissionen sowie hohem Wirkungsgrad. Die damit einhergehenden NO_x-Emissionen müssen in zukünftigen Anwendungen durch Abgasnachbehandlungssysteme (z.B. NO_x-Speicherkat) oder weitere innermotorische Maßnahmen reduziert werden.

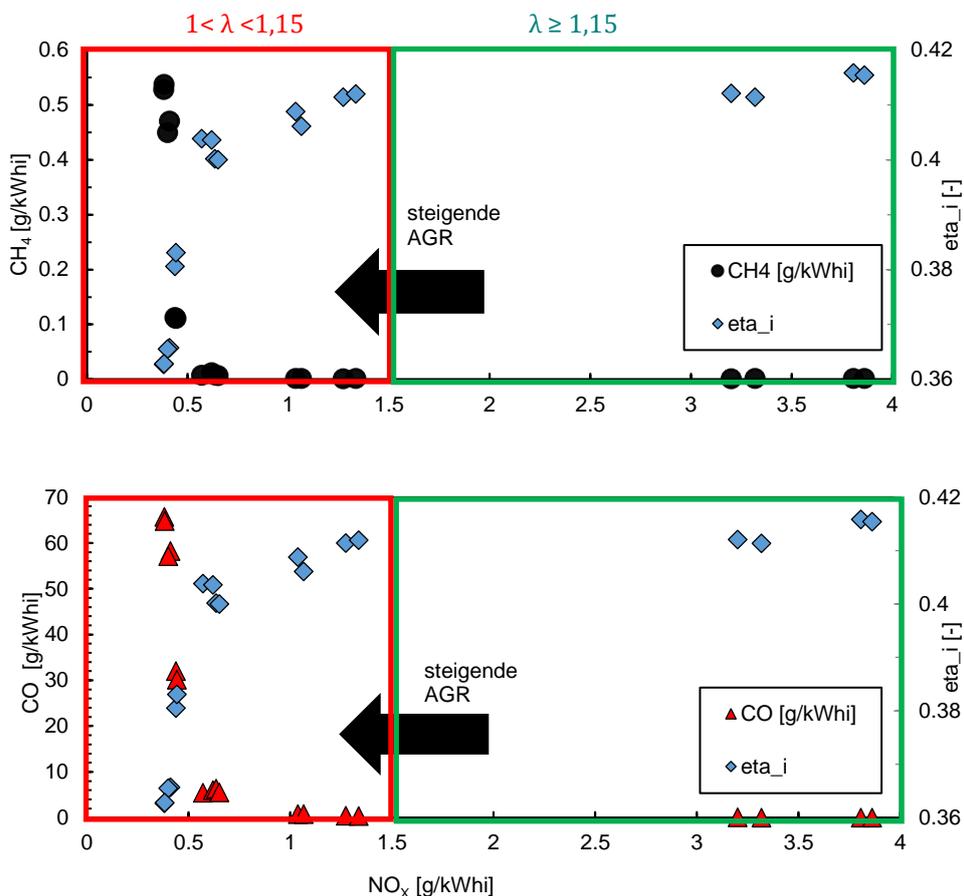


Abbildung 12 oben: CH_4 -Emissionen und indizierter Motorwirkungsgrad über NO_x . Unten: CO -Emissionen und indizierter Motorwirkungsgrad über NO_x

Im folgenden Abschnitt wird detailliert auf Möglichkeiten der innermotorischen NO_x -Reduktion durch Methoden der Motorapplikation am Beispiel des Referenzkraftstoffes OME_{2-6} eingegangen. Im Anschluss wird der Effekt der Oxygenatkettenlänge auf die Stickoxidbildung, den Motorwirkungsgrad weitere Euro VI reglementierte Emissionskomponenten dargestellt.

Innermotorische Maßnahmen zur NO_x -Reduktion - AGR

Im Folgenden werden Methoden zur innermotorischen NO_x -Reduktion dargestellt und verglichen. Als Referenzkraftstoff dient OME_{2-6} . Zur Vergleichbarkeit der Methoden werden Betriebspunkte einheitlich anhand eines maximal 1 % Wirkungsgradverlustes gegenüber den Rohemissionen ohne innermotorische Maßnahme (Punkt 1) ausgewählt.

Abbildung 13 zeigt den extremen Einfluss der Abgasrückführung auf die NO_x -Emissionen im Teillastbetrieb (13 bar indizierter Mitteldruck). Punkt 1 stellt den Betriebspunkt ohne Abgasrückführung dar. In Punkt 2 wurde eine AGR-Rate von 18 % gewählt. Das zusätzliche Abgas bewirkt eine NO_x -Reduktion von 93,5 % sowie einen Wirkungsgradverlust von 1 %P aufgrund der verschleppte und weniger intensiven Verbrennung (s. Tabelle 4).

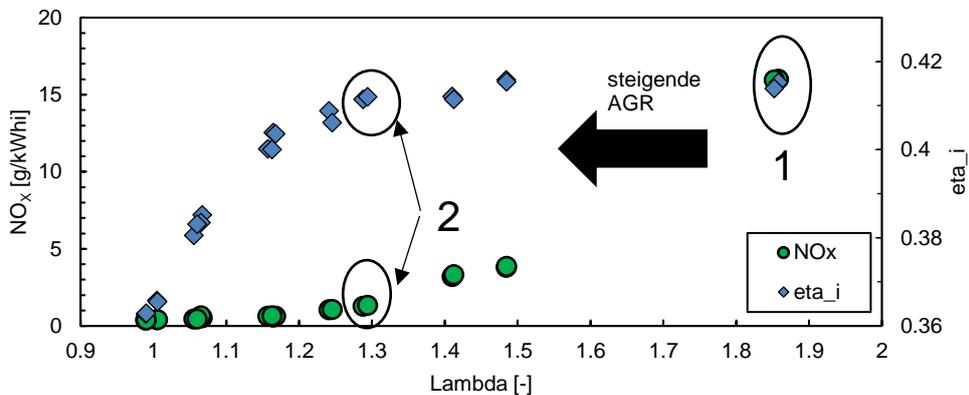


Abbildung 13: Einfluss der AGR-Rate auf die NO_x und indizierten Wirkungsgrad

Tabelle 4: Vergleich der NO_x-Emissionen und des Wirkungsgradverlusts bei Erhöhung der AGR-Rate

	NO _x [g/kWh]	Delta NO _x [%]	eta _i [-]	Delta eta _i [%P]
Punkt 1	16	- 93,5	41,5	- 1,0
Punkt 2	1,03		40,5	

Innere motorische Maßnahmen zur NO_x-Reduktion - Raildruckanpassung

Der Effekt der Raildruckvariation ist maßgeblich von den eingesetzten Injektoren abhängig. Für die Untersuchung der Oxygenatkraftstoffe kommt am LVK-Forschungsmotor ein Bosch CRIN3-Dieselinjektor mit 1,8-fachem Durchflussfaktor gegenüber einem Basisinjektor zum Einsatz (2800 cc/min, Lochzahl 9, einreihig).

Eine Absenkung des Raildrucks (s. Abbildung 14) führt zu einer erhöhten Düsenöffnungsdauer und im diffusiven Brennverfahren zu einer verschleppten, weniger intensiven Verbrennung. Bei einer Reduzierung des Raildrucks um 1000 bar (Punkt 1 → Punkt 2) sinken die NO_x-Emissionen infolgedessen um ca. 16 % (Tabelle 5). Ein Wirkungsgradverlust ist nicht erkennbar, weshalb der Motorbetrieb hinsichtlich NO_x-Emissionen und Wirkungsgrad bei 1000 bar Raildruck sinnvoll ist. In Vollmotoranwendungen würde dies zusätzlich eine Erhöhung des effektiven Wirkungsgrads bedeuten, da ein geringerer Energieaufwand zum Verdichten des Kraftstoffs benötigt wird.

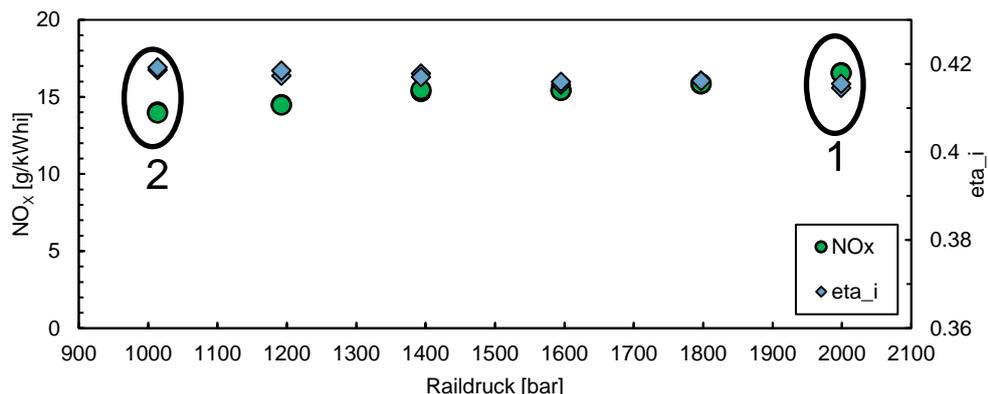


Abbildung 14: Einfluss des Raildrucks auf die NO_x und indizierten Wirkungsgrad

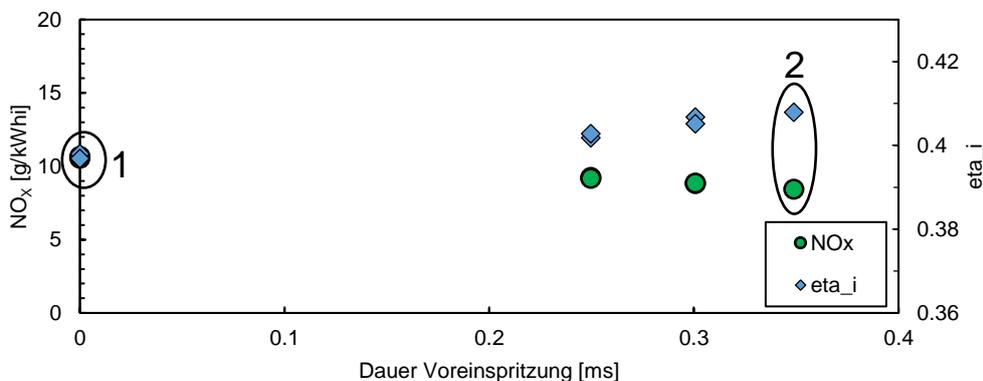
Tabelle 5: Vergleich der NO_x-Emissionen und des Wirkungsgradverlusts bei Variation des Raildrucks

	NO _x [g/kWhi]	Delta NO _x [%]	eta _i [-]	Delta eta _i [%P]
Punkt 1	16,6	- 16,3	41,5	≈ 0,0
Punkt 2	13,9		41,5	

Innermotorische Maßnahmen zur NO_x-Reduktion – Voreinspritzung

Eine Voreinspritzung wird im Niedrig- und Teillastbereich genutzt, um das dieseltypische Nageln aufgrund niedriger Brennraumtemperaturen zu verhindern. Durch eine nagelnde Verbrennung steigt die Bauteilbelastung bedingt durch hohe Druckgradienten während der Entflammung. Zudem ist die Geräuschemission erheblich und störend.

Abbildung 15 zeigt den Effekt der Voreinspritzung auf die NO_x-Emissionen in einem Niedriglastpunkt (5 bar ind. Mitteldruck). Durch die längere Dauer der Voreinspritzung sinkt der Anteil der vorgemischten Verbrennung, wodurch die Brennraumtemperatur und NO_x-Emissionen sinken. Der entstehende Wirkungsgradvorteil ist auf eine vollständigere Verbrennung zurückzuführen.

Abbildung 15: Einfluss der Voreinspritzungsdauer auf die NO_x und indizierten Wirkungsgrad

Durch eine Voreinspritzungsdauer von 0,35 ms sinken die NO_x-Emissionen um ca. 20 %, während der indizierte Wirkungsgrad um 1%P steigt (Tabelle 6). Eine entsprechende Voreinspritzungsdauer ist hinsichtlich Wirkungsgrad und NO_x-Emissionen optimal.

Tabelle 6: Vergleich der NO_x-Emissionen und des Wirkungsgradverlusts bei Variation der Voreinspritzung

	NO _x [g/kWhi]	Delta NO _x [%]	eta _i [-]	Delta eta _i [%P]
Punkt 1	10,55	- 20,2	39,79	+ 1,0
Punkt 2	8,42		40,78	

Außermotorische Maßnahmen zur NO_x-Reduktion – Variation der Oxygenatkettenlänge

Die physikochemischen Eigenschaften (Tabelle 1) der OME beeinflussen den Sprayaufbruch, das Verdampfungsverhalten und die Verbrennung maßgeblich. Vor allem die Siedetemperatur der Oxygenate hat einen entscheidenden Effekt auf die Verbrennungsintensität und die NO_x-Bildung. Abbildung 16 veranschaulicht den Einfluss der OME-Kettenlänge auf Wirkungsgrad und Emissionen.

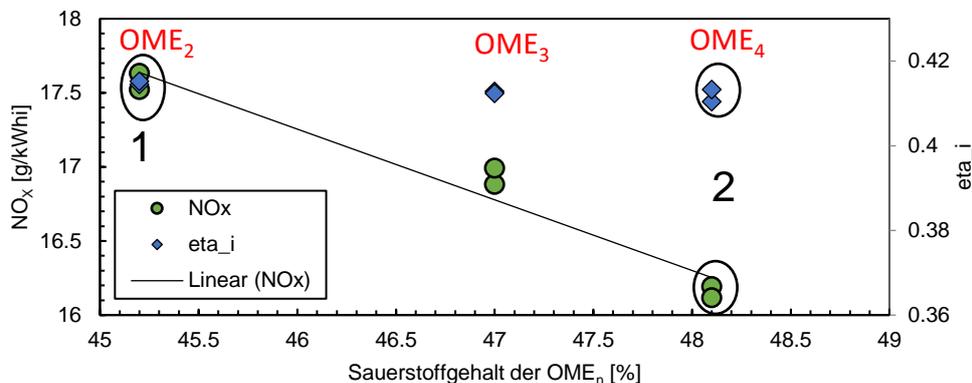


Abbildung 16: Einfluss der OME-Kettenlänge auf die NO_x und indizierten Wirkungsgrad

Mit hoher OME-Kettenlänge steigt die Siedetemperatur der Kraftstoffe. Damit verlangsamt sich die Gemischaufbereitung (Zerstäubung, Verdampfung, Transport in die Flammenzone), wodurch die Verbrennung langsamer und weniger intensiv verläuft. Dies resultiert in geringeren NO_x-Rohemissionen. Aus Abbildung 16 kann eine nahezu lineare Proportionalität der NO_x-Emissionen zum Sauerstoffgehalt der OME abgeleitet werden. Im Teillastbetrieb (13 bar ind. Mitteldruck) entspricht dies einer NO_x-Reduktion von ca. 8 % bei einer Erhöhung der OME-Kettenlänge von zwei auf vier (Tabelle 7). Der indizierte Motorwirkungsgrad bleibt hingegen konstant.

Tabelle 7: Vergleich der NO_x-Emissionen und des Wirkungsgradverlusts bei Variation der Kraftstoffkettenlänge bzw. des Sauerstoffgehalts

	Sauerstoffgehalt [%]	Delta Sauerstoff [%]	NO _x [g/kWh]	Delta NO _x [%]	eta _i [-]	Delta eta _i [%P]
Punkt 1	45,2	6,03	17,5	- 8,7	41,1	≈ 0,0
Punkt 2	48,1		16,1		41,1	

Abbildung 17 veranschaulicht den Einfluss der verschiedenen Oxygenate auf das mittels CFD-Simulation errechnete Verdampfungsverhalten. Mit steigender Kettenlänge sinkt die Verdampfungsrate merklich, wodurch die Brenndauer ansteigt und die NO_x-Emissionen sinken. Dieser Effekt kann durch eine Druckverlaufsanalyse bestätigt werden (Abbildung 18). Mit steigender OME-Kettenlänge steigt die Brenndauer aufgrund der höheren Siedetemperatur und verlangsamt Gemischaufbereitung. Zudem ist die maximale Wärmefreisetzung geringer, weshalb die Spitzentemperaturen und NO_x-Emissionen sinken.

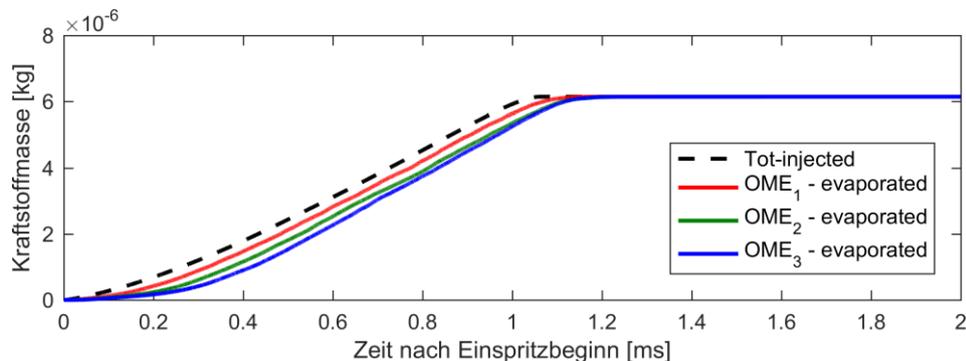


Abbildung 17: Verdampfungsrate der Oxygenatkraftstoffe

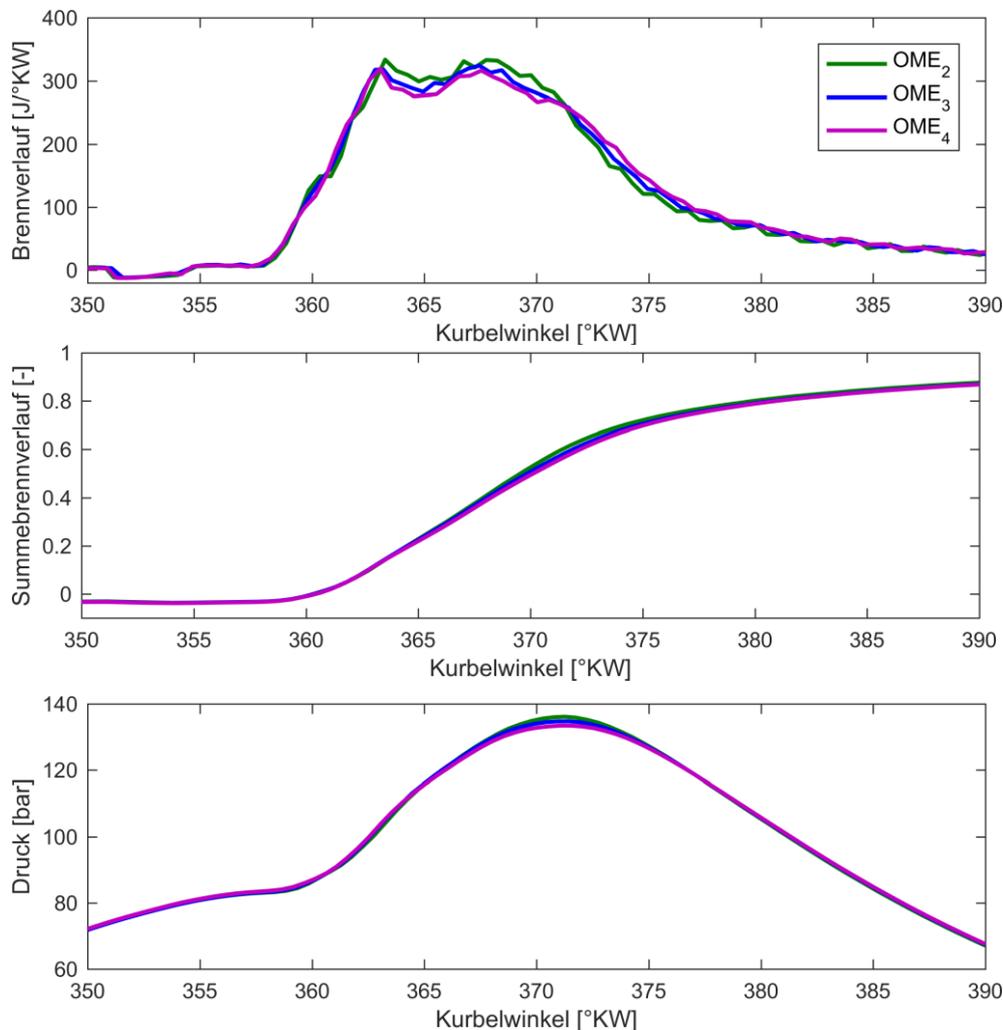


Abbildung 18: Brennvorgang, Summenbrennvorgang und Brennraumdruck der verschiedenen OME

Abbildung 19 veranschaulicht den Einfluss der OME-Kettenlänge auf weitere Abgasemissionen. Die Partikelmasse (PM) scheint eine steigende Tendenz mit zunehmendem Sauerstoffgehalt aufzuweisen. Jedoch sind die PM-Emissionen aller OME_n weit unterhalb der Euro VI Grenzwerte (10 mg/kWh) und an der unteren Nachweisgrenze des PM-Messgerätes. Ein exakter Zusammenhang zwischen PM und OME-Kettenlänge (bzw. Sauerstoffgehalt) kann deshalb nicht festgestellt werden. Die CO Emissionen sind im mageren Motorbetrieb ebenfalls weit unterhalb der EURO VI (1,5 mg/kWh im WHSC Fahrzyklus), zeigen jedoch mit zunehmendem Sauerstoffgehalt einen linearen Abfall. Eine Korrelation zwischen CO und OME-Kettenlänge ist wahrscheinlich und wird in folgenden Auswertungen (in Form weiterer Veröffentlichungen, s. Erfolgskontrollbericht) in weiteren Motorbetriebspunkten analysiert werden. Gemäß der bereits angedeuteten, veränderten Stöchiometrie der Kraftstoffe (Tabelle 1) steigen die CO₂ Emissionen linear mit der OME-Kettenlänge.

Die Partikelzahl (PN10 und PN23) zeigt einen leichten Anstieg mit zunehmender Kettenlänge. Die Entstehung von Partikeln wird generell in zwei parallel ablaufende Mechanismen aufgeteilt: Partikelbildung (durch Pyrolyse $\hat{=}$ Kraftstoffzersetzung bei hohen Temperaturen) und Partikeloxidation. Untersuchungen mit Oxygenaten zeigen, dass mit zunehmendem Sauerstoffgehalt des Kraftstoffes lokal magerere Verbrennungsbedingungen herrschen [7–10] und sowohl Partikelformation [11,12] als Partikeloxidation [13,14] beeinflusst werden. Dies führt in der bekannten Literatur zu erheblichen Partikelreduktionen im Vergleich zu regulärem Dieselkraftstoff. Jedoch wurde in bekannten Untersuchungen der Einfluss von Oxygenat-Blends (Diesel oder andere fossile Energieträger) untersucht, die vorliegende Auswertung reiner OME-Destillate wurde bisher nicht durchgeführt. Die erhöhten Partikelemissionen können durch den zunehmend diffusiven Anteil der verlangsamten Verbrennung erklärt werden. Das sinkende PN10 / PN23 Verhältnis deutet einen erniedrigten Anteil kleiner Partikel an. Diese Phänomene werden ebenfalls anhand weiterer Betriebspunkte und Messung von Partikelgrößenverteilungen in geplanten Veröffentlichungen im Detail diskutiert. Zudem wird die Integration der OME₅-Messungen in die Auswertung erfolgen.

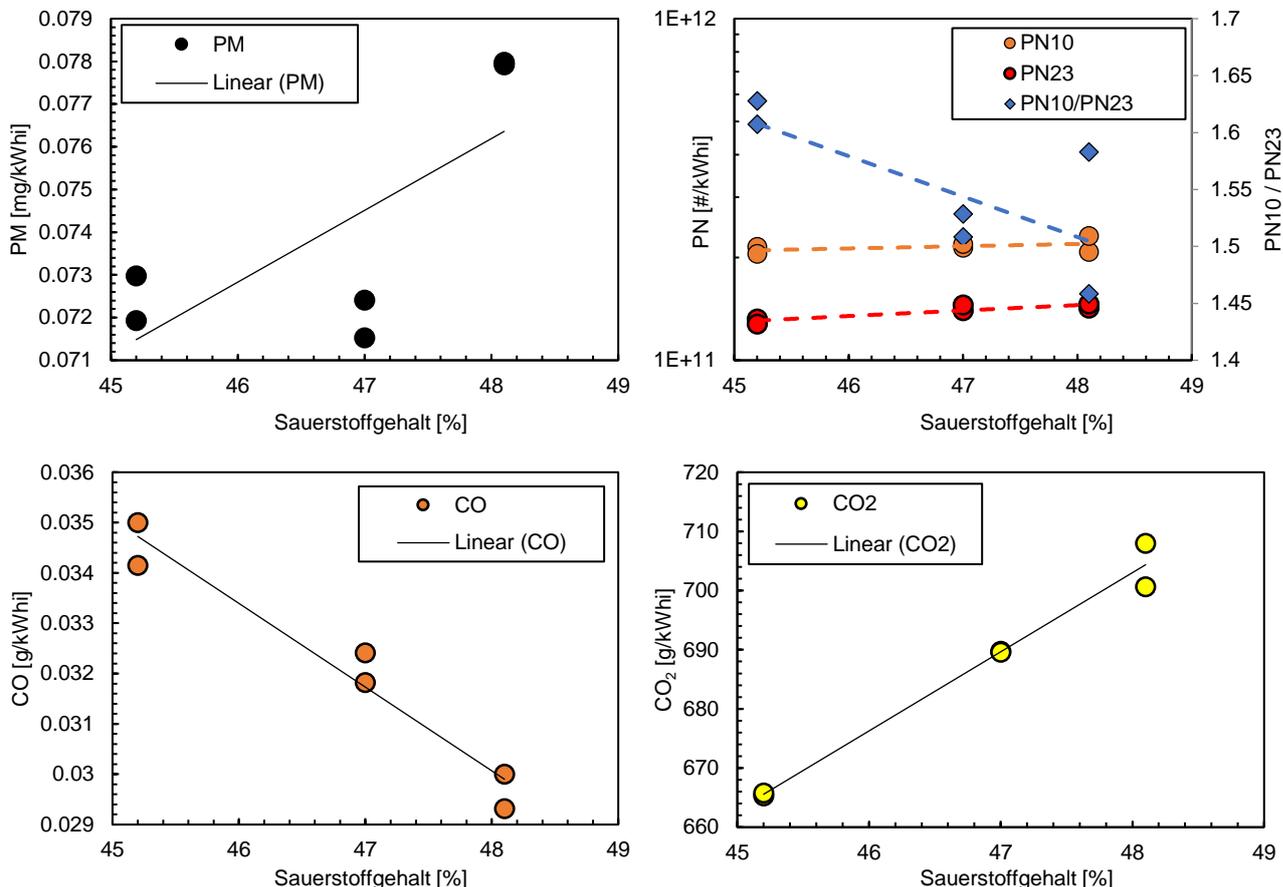


Abbildung 19: Einfluss der OME-Kettenlänge auf Euro VI reglementierte Emissionen (PM, PN23, CO) sowie CO₂ und PN10

Die motorischen Untersuchungen der einzelnen Oxygenate (OME₂, OME₃, OME₄, OME₅) sind abgeschlossen. Der Kraftstoff OME₅ wurde aufgrund der Verfügbarkeit und Lieferproblemen erst Ende März 2019 erprobt und analysiert. Die vollumfängliche Auswertung aller genannten Oxygenate sowie definierter Mischungen dieser hinsichtlich Wirkungsgrad und Emissionen wird in Form von Veröffentlichungen präsentiert.

AP4 - Simulation physikalisch

Einführung Simulation 3D-CFD – Spraysimulation / Gemischbildung und Ladungswechsel

Die Methodik des CFD-Arbeitspaketes ist in Abbildung 20 dargestellt. In Zusammenarbeit mit dem am LVK laufenden Projekt *xME-Diesel* wurde ein kraftstoffunabhängiges Ladungswechselmodell mit dem Softwarepaket Star-CD (Siemens / CD-adapco) erstellt und mittels experimentell ermittelter Schleppdruckkurven validiert. Um den Einfluss der Kraftstoffeigenschaften auf den Sprayaufbruch und die Gemischbildung darzustellen wurde ein Sprayaufbruchsmodell mit OME-spezifischen Stoffeigenschaften parametrisiert und durch Spraykammernmessungen im Rahmen des *xME-Diesel* Projektes validiert. Der Sprayaufbruch gibt Aufschlüsse über die Gemischbildung und das lokale Kraftstoff-Luft-Verhältnis unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Mindestluftbedarfs. So können die Oxygenate untereinander hinsichtlich ihres Rußbildungspotenzials verglichen werden.

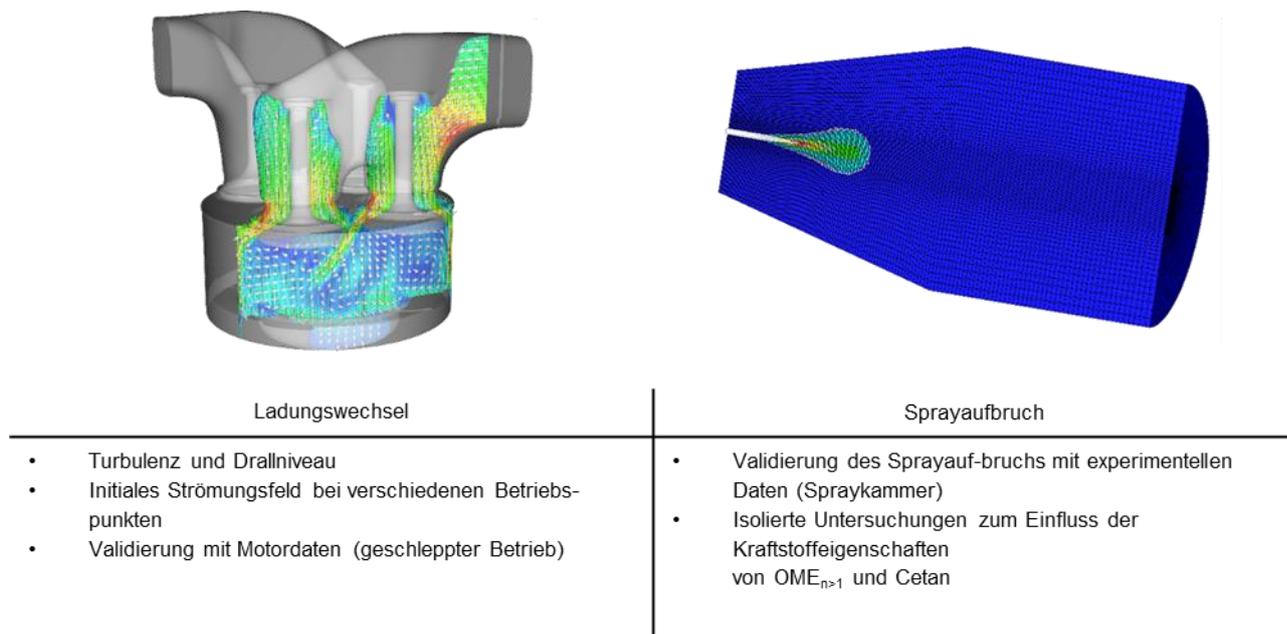


Abbildung 20: Arbeitsschritte der CFD-Simulation

Simulationssetup Ladungswechsel

Bei der Modellierung des Ladungswechsels wird jeweils der vollständige Zylinder sowie ein Teil der Einlass- und Auslasskanäle bis zu den Druckmessstellen modelliert. Auf diese Weise können asymmetrische Effekte berücksichtigt werden. Hierbei kann es sich beispielsweise um Turbulenz handeln, die immer dreidimensional und asymmetrisch verläuft. Des Weiteren wird erst durch die Modellierung der Ein- und Auslasskanäle eine umfassende Ladungswechselrechnung möglich, da auf diese Weise die durch die Ventilbewegungen verursachten Druckschwingungen abgebildet werden können. Abbildung 21 zeigt das abgeleitete Negativvolumen des Einlass- und Auslasskanals sowie das Brennraumvolumen (der Kolben befindet sich in der Grafik im oberen Totpunkt). Die Randbedingungen (Temperatur und Druck jeweils in Einlass- und Auslasskanal) wurden experimentell ermittelt und dem Simulationsmodell an den Ein- bzw. Ausströmrändern aufgeprägt.

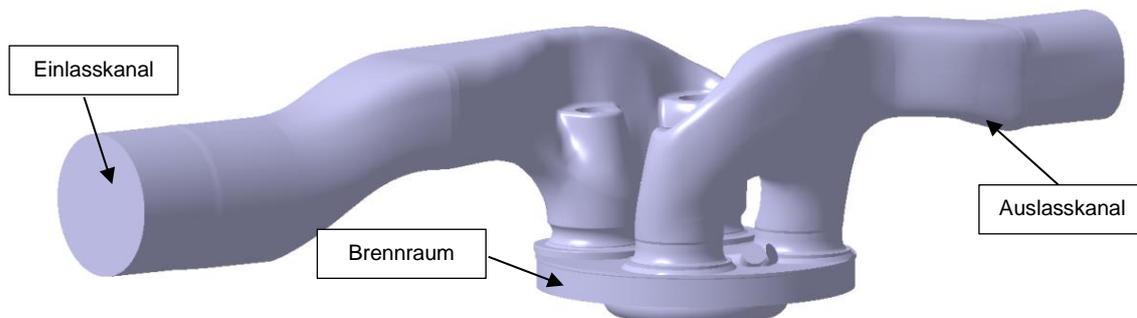


Abbildung 21: Abgeleitetes Negativvolumen der CAD-Geometrie des Prüfstandsmotors

Das CFD-Ladungswechselmodell wurde durch die Anpassung folgender Parameter kalibriert:

- Reduzierung des Verdichtungsverhältnisses durch zusätzliches Volumen im Feuersteg. ($\varepsilon_{Motor} = 16,989$; $\varepsilon_{angepasst} = 16,35$).
- Implementierung eines Submodells für Blow-By-Verluste (am Kolbenringpaket in das Kurbelgehäuse vorbeistreichendes Arbeitsgas)

Beide Anpassungen führen zu einer guten Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentell ermittelten Schleppdruckkurven. Die Simulationsergebnisse des validierten Modells sind im folgenden Abschnitt dargestellt.

Simulationsergebnisse Ladungswechsel

Der Ladungswechsel wurde entsprechend dem Betriebspunkt der Stichversuche validiert (Tabelle 8). In Abbildung 22 wird der simulierte Zylinderdruckverlauf vor und nach der Kalibrierung dem Messsignal gegenübergestellt. Der erste Teil des Ladungswechsels bleibt im Vergleich zum Ausgangsmodell unbeeinflusst und korreliert weiterhin gut mit den Messwerten. Es ist lediglich ein leichter Phasenversatz kurz nach $360^\circ KW$ festzustellen. Dies scheint jedoch offensichtlich auf den weiteren Verlauf keine Auswirkungen zu haben, da der simulierte Druck anschließend dem Messsignal entspricht. In der Kompressionsphase und im Spitzendruck konnte durch die Kalibrierung eine Übereinstimmung erzielt werden. Der maximale Druck weicht lediglich um circa ein bar vom Messwert ab. Dieser Effekt ist in etwa zu zwei Dritteln auf das reduzierte Verdichtungsverhältnis zurückzuführen. Es ist eine leichte Phasenverschiebung im oberen Totpunkt auszumachen, die allerdings weniger als ein Grad Kurbelwinkel beträgt. Die Expansionsphase verläuft aufgrund des reduzierten Spitzendrucks ebenfalls ähnlich zur Messung. Um sicherzustellen, dass das Ladungswechselmodell seinen Gültigkeitsbereich ebenfalls in anderen Betriebspunkten besitzt, wurden zusätzlich zwei weitere Betriebspunkte analysiert (Abbildung 22, rechts). Auch hier sind sehr gute Übereinstimmungen von Simulation und Messung zu erkennen, die maximale Abweichung im Spitzendruck beträgt ca. 1,5 bar.

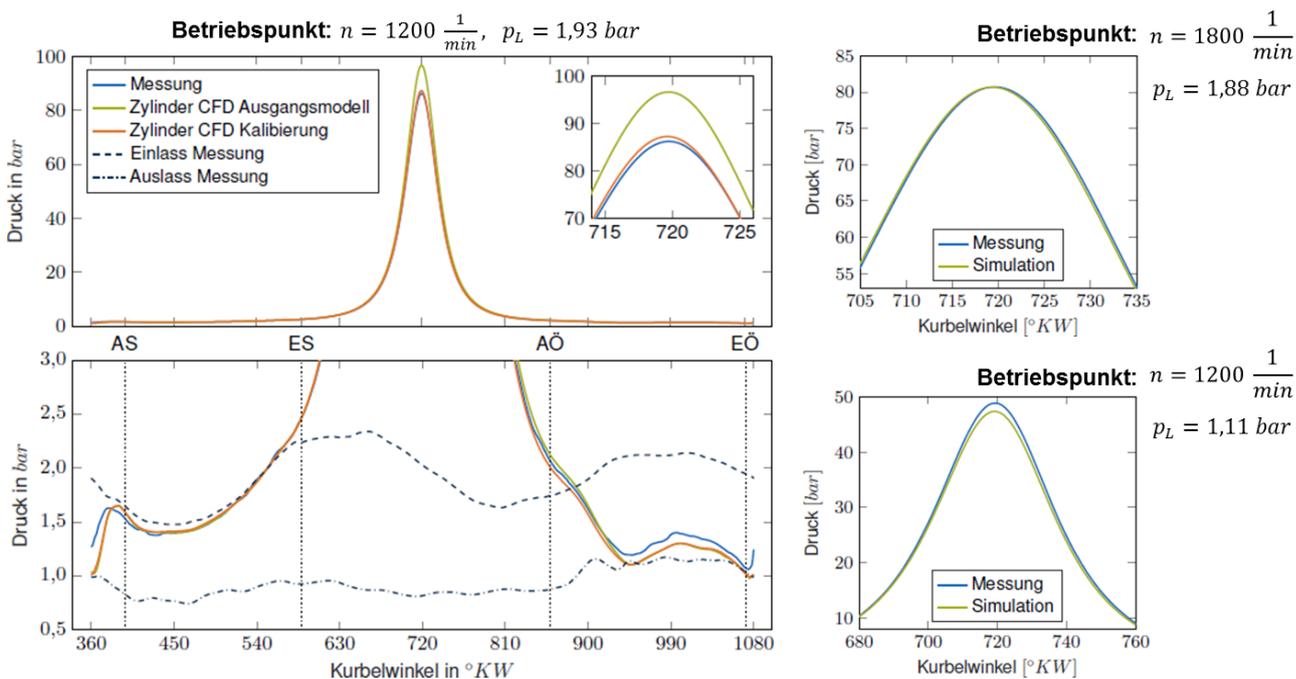


Abbildung 22: Zylinderdruckverlauf des kalibrierten CFD-Ladungswechselmodells

Tabelle 8: Randbedingungen Stichversuche

		HVO	OME ₁ *	OME _{1b} **	OME ₂ ***
Düsendurchmesser	µm	198	198	313	313
Raildruck	bar	1800	1800	1000	1000
Last (ind. Mitteldruck)	bar			13	
Drehzahl	1/min			1200	
Lambda (Verbrennungsluftverhältnis)	-			1,0-2,0	
Ladedruck	bar			1,93	
Ladelufttemp.	°C			40	
Einspritzstrategie	-			VE + HE	
Verbrennungsschwerpunkt	°KW nach ZOT			8	
Turboladerwirkungsgrad	%			60	

* 200 ppm Additiv (Nacolether 10)

** 3 % Additiv zur Cetanzahl- und Schmierfähigkeitsverbesserung (Synalox C)

*** kein Additiv

Schlussfolgerungen und weiteres Vorgehen - Ladungswechselsimulation

Das erstellte Simulationsmodell zeigt nach den beschriebenen Anpassungen sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Druckverläufen der Ladeluft- und Abgasstrecke sowie im Zylinder. Auf Basis dieses Ladungswechselmodells findet anschließend eine Integration eines validierten Einspritzmodells statt.

Simulationssetup Spray / Gemischbildung

Im Rahmen des Projektes *xME-Diesel* wird das Verhalten von DME und OME₁ während des Einspritzvorgangs anhand numerischer Simulationen untersucht. Innerhalb dieses Forschungsvorhabens wurde das Einspritzmodell erweitert und mit den kraftstoffspezifischen, physikochemischen Stoffeigenschaften der homologen OME-Reihe parametrisiert, um den Einspritzvorgang und die Gemischbildung der Oxygenatkraftstoffe simulativ aufzuarbeiten. Die Stoffdaten für die Parametrisierung wurden von den Projektpartnern (KIT IKFT, TUKL LTD) gesammelt und bereitgestellt. Validiert wurde das Modell für den Kraftstoff OME₁ anhand experimenteller Spraykammermessungen welche innerhalb des *xME-Diesel* Projekt bereitgestellt wurden.

Für die Simulation des Sprays der OME_{n>1} wurde der Düsendurchmesser auf 171 µm entsprechend den experimentellen Validierungsversuchen festgelegt. Der Einspritzdruck beträgt 1800 bar. Weitere Randbedingungen sind Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Randbedingungen der Spraysimulation

Einspritz- und Umgebungsbedingungen		
Kraftstofftemperatur	[K]	360
Raildruck	[bar]	1800
Zylindertemperatur	[K]	840
Zylinderdruck	[bar]	50
Düsendurchmesser	[µm]	171

Simulationsergebnisse 3D-CFD – Spray und Gemischbildung

Abbildung 23 zeigt den Vergleich der zur Verfügung gestellten Validierungsmessungen (links) sowie die Simulationsergebnisse (rechts) für OME₁. Die Simulation gibt neben der Eindringtiefe der Flüssigphase (Liquid Penetration Length – LPL) und Gasphase (Gas Penetration Length – GPL) zusätzlich Aufschluss über die Kraftstoffverteilung im Spray, wobei ξ das Verhältnis von Kraftstoff zur Gesamtmasse darstellt ($\xi_{Kr} = m_{Kraftstoff} / m_{Gesamt}$). Der stöchiometrische Mindestluftbedarf der OME_{n>1} berechnet sich aus deren Sauerstoffanteil und sinkt mit steigender Kettenlänge durch den prozentual ansteigenden Anteil an Sauerstoff im Molekül (Tabelle 1).

Der Mindestluftbedarf der $OME_{n>1}$ wurde auf dieses Kraftstoffverhältnis umgerechnet. Hieraus ergibt sich die maximale, lokale Anfettung der Kraftstoffe in Abhängigkeit der Kraftstoffverteilung im Spray und des Mindestluftbedarfs der Oxygenate. Überschreitet die Massenverteilung im Spray (hauptsächlich im Spraykern) das berechnete Kraftstoffverhältnis gelten diese Zonen als fett. In den mageren Bereichen (Massenverteilung $\text{Spray} < \text{Kraftstoffverhältnis}$) bildet sich ein brennbares Gemisch, welches am Rand des Sprays zur Zündung führen würde.

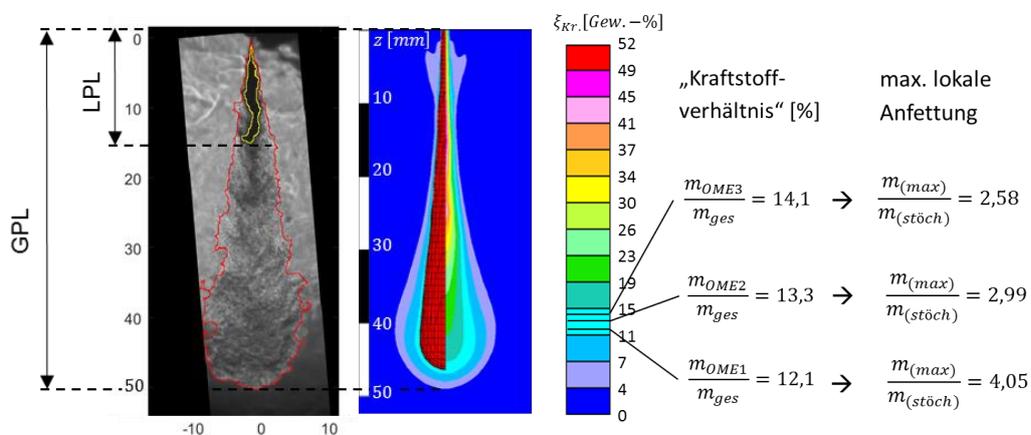


Abbildung 23: Spraysimulation - Spraykammermessung (links) und Simulation (rechts) im Vergleich

Die Spraysmessungen wurden im Zeitraum einer Millisekunde in diskreten 0,1 ms-Schritten aufgezeichnet. Die Validierung der Simulation wurde anhand der GPL durchgeführt, da sich in der Gasphase das brennbare Gemisch bildet und die Randzonen dieser Phase maßgeblich die Verbrennung beeinflussen.

Die Validierung der Spraysimulation konnte lediglich für OME_1 durchgeführt werden, da für $OME_{n>1}$ keine experimentellen Vergleichsdaten vorliegen. Die Ergebnisse der Validierung sind in Abbildung 24 anhand der Zeitpunkte $t = 0,2$ ms und $t = 1,0$ ms (Zeit nach Einspritzungsbeginn) dargestellt. Der Vergleich von Simulation (OME_1 -GPL-CFD) mit der experimentell ermittelten Eindringtiefe (OME_1 -GPL-Shadowg.) zeigt für alle Kraftstoffe eine gute Übereinstimmung. Die Kraftstoffe OME_2 und OME_3 zeigen trotz höherer Siedetemperatur ein sehr ähnliches Spraybild. Die lokale Anfettung ist für die $OME_{n>1}$ aufgrund des niedrigeren stöch. Luftbedarfs geringer und lässt auch eine geringere Rußneigung während der Verbrennung schließen.

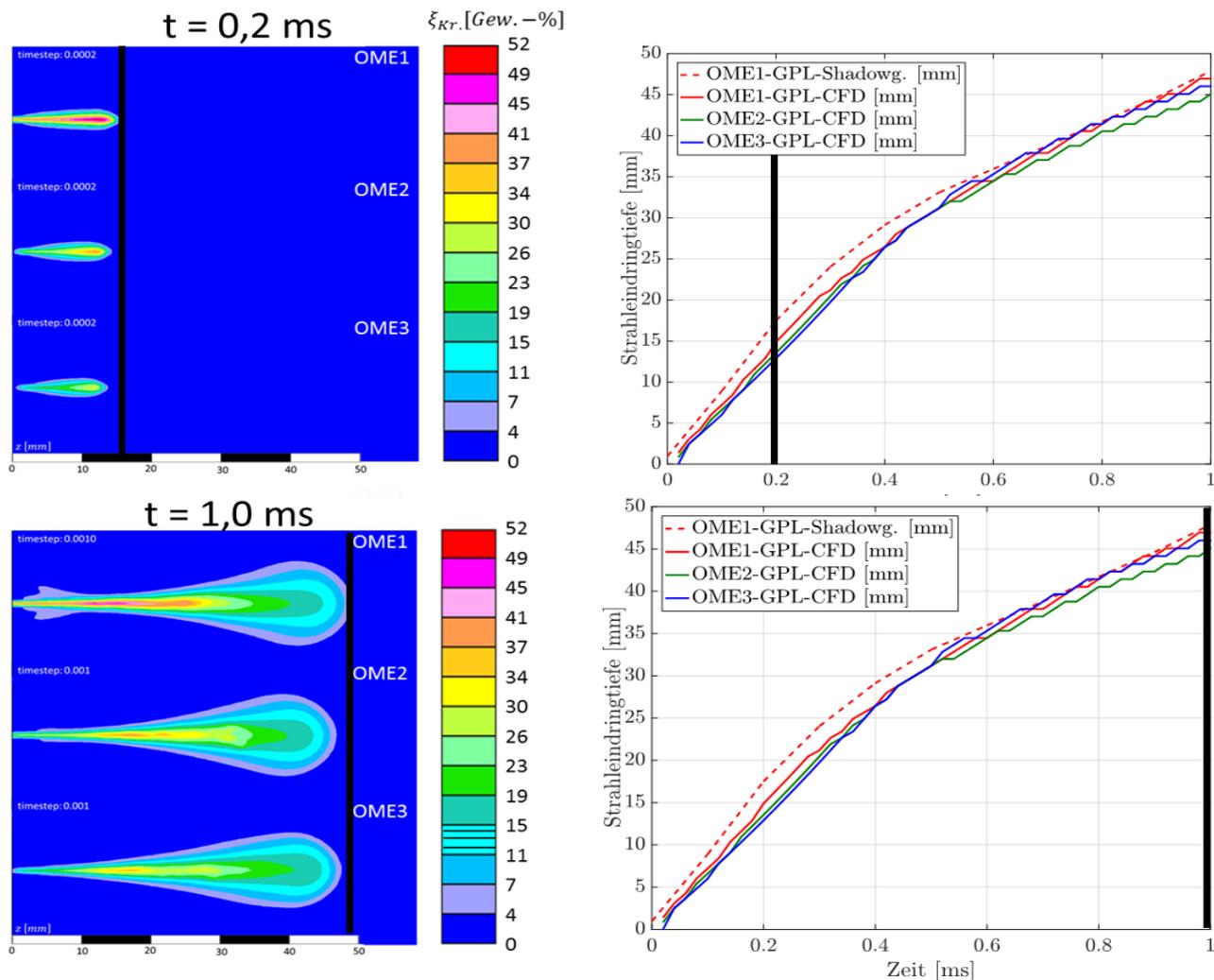


Abbildung 24: Sprayvalidierung für OME₁, Auswertung der Eindringtiefen für OME₂ und OME₃

Schlussfolgerungen der 3D-CFD Simulation

Zunächst wurde das vorliegende Simulationsmodell für OME₁ angepasst. Der Fokus lag hierbei auf der Annäherung der GPL an die experimentellen Spraykammermessungen. Anhand des validierten Simulationsmodells (OME₁) wurden daraufhin die Kraftstoffdaten für OME₂ und OME₃ implementiert und ausgewertet. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Gasphase unabhängig von der Kettenlänge der Kraftstoffe nahezu identisch ausbreitet und somit bis zur Zündung des Kraftstoffs eine ähnliche Gemischaufbereitung gewährleistet ist. Die geringere lokale Anfettung mit steigender Kettenlänge ist auf den reduzierten stöch. Luftbedarf zurückzuführen.

Literatur

- [1] K. Gaukel *et al.*, Hg., *Der Kraftstoff OME2: Ein Beispiel für den Weg zu emissionsneutralen Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor*, 2016.
- [2] *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieseldieselkraftstoff - Anordnungen und Prüfverfahren*, 590, 2014.
- [3] *Dieseldieselkraftstoff - Methode zur Bestimmung der Schmierfähigkeit unter Verwendung eines Schwingungverschleiß-Prüfstandes (HFRR)*, 12156-1.
- [4] W. Maus, Hg., *Zukünftige Kraftstoffe*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019.
- [5] L. Lautenschütz *et al.*, „Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers“, *Fuel*, Jg. 173, S. 129–137, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116000740>, 2016.
- [6] L. Lautenschütz *et al.*, „Corrigendum to “Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers” [Fuel 173 (2016) 129–137]“, *Fuel*, Jg. 209, Supplement C, S. 812, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117309456>, 2017.
- [7] H. J. Curran *et al.*, „Detailed Chemical Kinetic Modeling of Diesel Combustion with Oxygenated Fuels“, *SAE Technical Paper*, 2001-01-0653, 2001.

- [8] A. Omari, B. Heuser, S. Pischinger und C. Rüdinger, „Potential of long-chain oxymethylene ether and oxymethylene ether-diesel blends for ultra-low emission engines“, *Applied Energy*, Jg. 239, S. 1242–1249, 2019.
- [9] G. Valentino und S. Iannuzzi, „Effect of Different Fuels Properties on Emissions and Performance of a Light Duty Four-Cylinder Diesel Engine Under Premixed Combustion“, *SAE Technical Paper*, 2014-01-2674, 2014.
- [10] H. Liu *et al.*, „Performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE3-4)/ diesel blends“, *Energy*, Jg. 88, S. 793–800, 2015.
- [11] K. I. Svensson, M. J. Richards, A. J. Mackrory und D. R. Tree, „Fuel Composition and Molecular Structure Effects on Soot Formation in Direct-Injection Flames Under Diesel Engine Conditions“, *SAE Technical Paper*, 2005-01-0381, 2005.
- [12] H. Kitagawa, T. Murayama, S. Tosaka und Y. Fujiwara, „The Effect of Oxygenated Fuel Additive on the Reduction of Diesel Exhaust Particulates“, *SAE Technical Paper*, 2001-01-2020, 2001.
- [13] L. Pellegrini *et al.*, „Combustion Behaviour and Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in a Light-Duty Diesel Engine“, *SAE Technical Paper*, 2012-01-1053, 2019.
- [14] L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini und S. Florio, „Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in an Old Light-Duty Diesel Car“, *SAE Technical Paper*, 2013-01-1035, 2013.
- [15] S. E. Iannuzzi, C. Barro, K. Boulouchos und J. Burger, „POMDME-diesel blends: Evaluation of performance and exhaust emissions in a single cylinder heavy-duty diesel engine“, *Fuel*, Jg. 203, S. 57–67, 2017.
- [16] J. Liu *et al.*, „Investigation on partially premixed combustion fueled with gasoline and PODE blends in a multi-cylinder heavy-duty diesel engine“, *Fuel*, Jg. 193, S. 101–111, 2017.
- [17] H. Song *et al.*, „A comparative study of using diesel and PODEn as pilot fuels for natural gas dual-fuel combustion“, *Fuel*, Jg. 188, S. 418–426, 2017.

1.1.4. Gemeinsame Arbeitspakete

FKZ: 22403814 KIT-IKFT: Synthese

FKZ: 22403914 TUKL-LTD: Verfahrenstechnik

FKZ: 22404014 TUM-LVK: Motorische Testung

AP7 - Ökonomische und ökologische Bewertung

Das KIT-IKFT konzentrierte sich bei der Betrachtung von ökonomischen und ökologischen Aspekten einer OME-Herstellung auf die Nutzung von Biomasse als Rohstoff. Hierzu erfolgte eine Zusammenarbeit mit einem externen akademischen Partner (University of Alberta), welcher über eine ausgewiesene Expertise im Bereich der Biomassenutzung verfügt.

Als Vorarbeit der Betrachtungen innerhalb des FNR-Projektzeitraums wurde eine thermodynamische Analyse der Umwandlung von Biomasse in OME durchgeführt [1]. Als Rohstoff wurden Holzhackschnitzel betrachtet. Eine Charakterisierung des Einsatzstoffes, entsprechend ECN Phyllis findet sich in Tabelle 1.

Tabelle 1: Charakterisierung des betrachteten Eingangsstoffs (Holzhackschnitzel) für die OME-Herstellung [1].

Analyse	Parameter	Wert
Proximative Analyse (wt% Trockenmasse)	Feuchtigkeit	40
	Kohlenstoff	39.3
	Volatile Anteile	59.8
	Asche	0.9
Vollständige Analyse (wt% Trockenmasse)	Asche	0.9
	Kohlenstoff	48.6
	Wasserstoff	6.0
	Stickstoff	0.14
	Chlor	0.005
	Schwefel	0.02
	Sauerstoff	44.335
Kalorimetrie Biomasse (MJ/kg)	Heizwert (LHV)	8.73

Die Prozesskette der Untersuchung beinhaltete die Teilschritte der Biomassetrocknung, Vergasung, Gasreinigung, Synthesegasformulierung, der Methanolsynthese und der OME-Synthese. Im Rahmen der mehrstufigen Konvertierung werden hierbei 3.21 kg Biomasse unter Luftzufuhr in 0.64 kg höhere OME umgesetzt. Die Ausbeute der Zieloligomere OME₃₋₅ beträgt demnach 10.3%, bezogen auf die eingesetzte Biomasse.

Die vorgestellte Arbeit wurde im Rahmen einer detaillierten Prozessentwicklung weiterentwickelt [2]. Hierzu wurde ein genau definiertes apparatives Konzept entwickelt. Der Prozess wurde zur Durchführung von umfangreichen Prozessanalysen in eine Aspen Plus Simulation übertragen. Das Verfahrensflißbild der Prozesskette ist in Abbildung 1 dargestellt. Als Eingangsstoff wurden die in Tabelle 1 beschriebenen Holzhackschnitzel verwendet. Die Feuchtigkeit der Biomasse (H_D) wurde hierbei als variabler Parameter gestaltet. Innerhalb des Prozesses erfolgt zunächst eine Trocknung $S1$ der Holzhackschnitzel. Die hierfür notwendige Energie wird durch eine partielle Verbrennung der Biomasse $S2$ bereitgestellt. Die initiale Feuchtigkeit von 40 bis 50 wt% wird hierdurch auf 28 wt% abgesenkt. Anschließend erfolgt eine Pyrolyse $S3$, welche zur Entstehung von Pyrolysegasen, Teeren und festen Pyrolyseprodukten führt. Die festen Rückstände der Pyrolyse werden einer weiteren Vergasung $S4$ zugeführt. Die Umwandlung der anfallenden Teere in gasförmige Komponenten mit weniger als 10 C-Atomen erfolgt durch Cracken $S5$. Die drei resultierenden Gasströme der Pyrolyse werden vereinigt und der Gasreinigung zugeführt. Als Wärmeträgermedium wird heißer Sand verwendet, welcher durch Abtrennung in einem Zyklon $S6$ innerhalb der Vergasungseinheit zirkuliert wird.

In der nachfolgenden Systemeinheit erfolgt die Aufreinigung und Justierung des hergestellten Synthesegases. Hierzu wird zunächst eine Reformierung $S7$ der teerstämmigen Kohlenwasserstoffe in CO und H₂ durchgeführt. Die anschließenden Operationen dienen der Senkung der Synthesegastemperatur $S8$ für die folgende Abschneidung von Stäuben mittels Schlauchfilter $S9$. Das staubfreie Synthesegas wird einem Wasser-Gas-Shift-Reaktor $S10$ zugeführt, um ein H₂:CO-Verhältnis von 2:1 herzustellen. Die Erhöhung des Drucks auf

5.2 MPa S11 und die Abscheidung von CO₂ S12 schließen die Prozessstufe ab. Druck und Zusammensetzung des Synthesegases wurden somit für die nachfolgende Methanolsynthese S13 optimiert. Hierdurch kann bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C ein hochselektiver Synthesegasumsatz von 99% angenommen werden. Das erhaltene Methanol wird der nachfolgenden Herstellung von Formaldehyd S14 und OME S15 zugeführt. Für die Bildung von Formaldehyd werden 60% des Methanols verwendet und durch die Zufuhr von Luft einer Partialoxidation unterzogen. Der OME-Synthesereaktor wurde durch die ermittelten Gleichgewichtsparameter des IKFT beschrieben (siehe AP1).

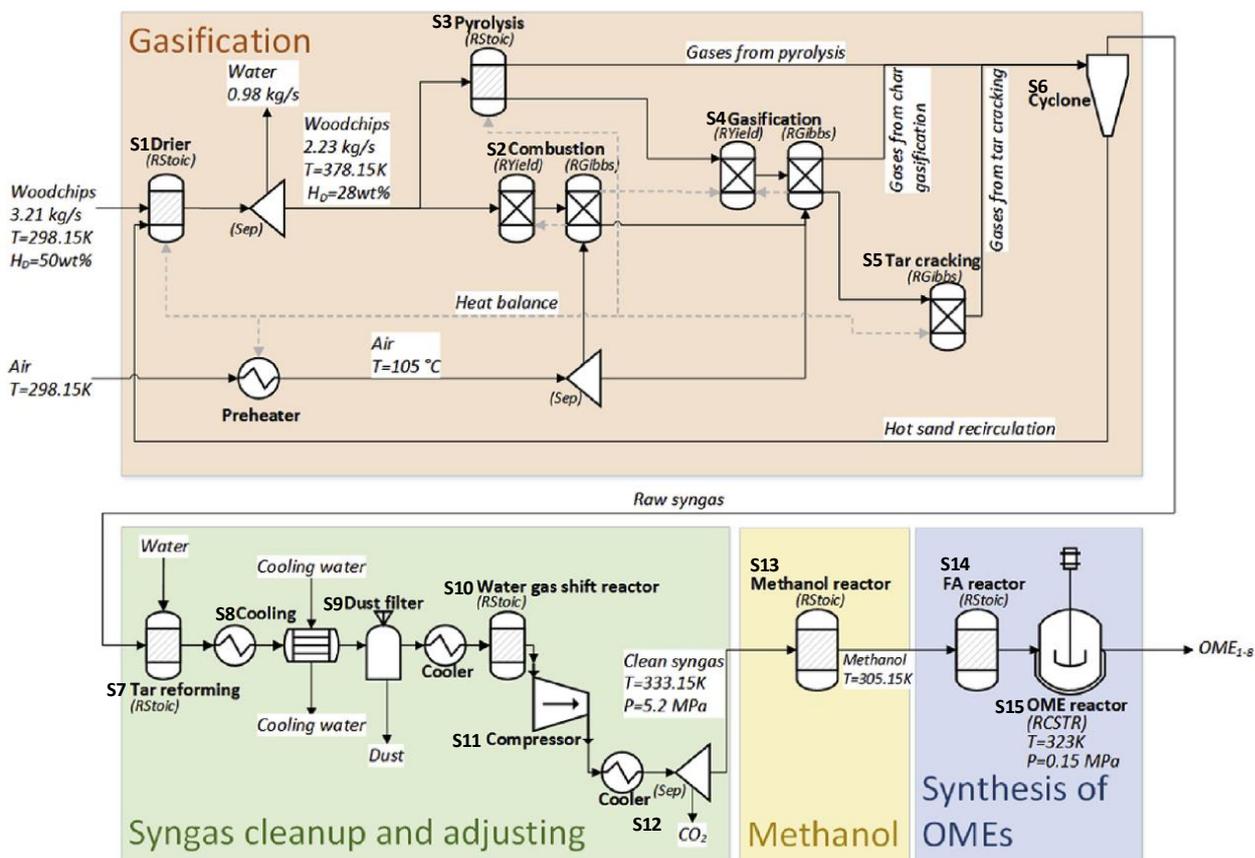


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Prozessmodells der OME-Herstellung aus Biomasse mit Unterteilung der Teilprozesse und Indizierung der verfahrenstechnischen Operationen S1-S15 [2].

Die Anwendung einer Sensitivitätsbetrachtung zeigte eine besondere Bedeutung des Sauerstoffäquivalenzverhältnisses λ der Vergasung in S4. Eine Erhöhung von λ führt hierbei zur vollständigen Oxidation der Pyrolyserückstände. Die Exothermie der Oxidation bewirkt dann eine Zunahme der Vergasertemperatur nach Abbildung 2. Da das resultierende CO₂ die Materialbilanz hinsichtlich einer OME-Herstellung negativ beeinflusst, resultiert eine Abnahme der produzierbaren OME-Menge. Wird ein zu geringes Luftverhältnis gewählt, resultiert eine Abnahme des entstehenden CO. Hierdurch nimmt die Menge der produzierbaren OME ebenfalls ab. Die Luftzufuhr stellt daher eine Regelgröße für eine OME-Produktion aus Biomasse dar. Die durchgeführten Simulationen zeigen eine optimale Prozessführung bei $\lambda = 0.27$.

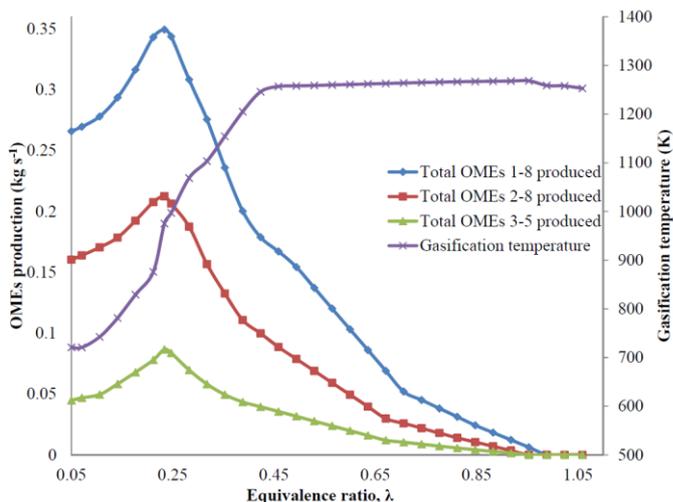


Abbildung 2: Einfluss des Luft-Verhältnisses λ auf die Temperatur der Vergasereinheit und die produzierbare OME-Kapazität an den entsprechenden Vergaserbetriebspunkten [2].

Die Herstellung von Methanol aus Synthesegas kann als Kopplung der Biomassekonversion mit den FA-basierten Synthesetechniken der OME-Herstellung betrachtet werden. Eine optimale Reaktionsführung in diesem Teilprozess kann daher zu einer hohen Gesamteffizienz beitragen. Im Rahmen von Sensitivitätsbetrachtungen erfolgte eine Untersuchung der Synthesegaszusammensetzung als Feed der Methanolsynthese. Das hierbei relevante molare H_2 :CO-Verhältnis wird durch die vorgeschaltete Wasser-Gas-Shift-Reaktion definiert. Abbildung 3 ist eine Visualisierung des molaren H_2 :CO-Verhältnisses und der resultierenden OME-Produktion in Abhängigkeit von der Umsatzrate in $S10$. Ein Maximum der darstellbaren OME-Produktionsmenge wird für ein H_2 :CO-Verhältnis von 2:1 identifiziert, welches einer Umsatzrate von 0,227 entspricht. Eine Erhöhung des H_2 :CO-Verhältnisses bewirkt hierbei eine Reduzierung des darstellbaren Methanols durch einen Mangel an verfügbarem CO. Analoges gilt für eine Absenkung des H_2 :CO-Verhältnisses, welches zu einem stöchiometrischen CO-Überschuss führt. Eine optimierte Reaktionsführung im Wasser-Gas-Shift-Reaktor einer OME-Synthese aus Biomasse kann daher als wichtiges Kriterium für eine optimierte Prozessführung gelten. Dies trifft im Speziellen zu, wenn durch wechselnde Feed-Qualitäten oder Zusammensetzungen ein variables H_2 :CO-Verhältnis der eingesetzten Biomasse auftritt.

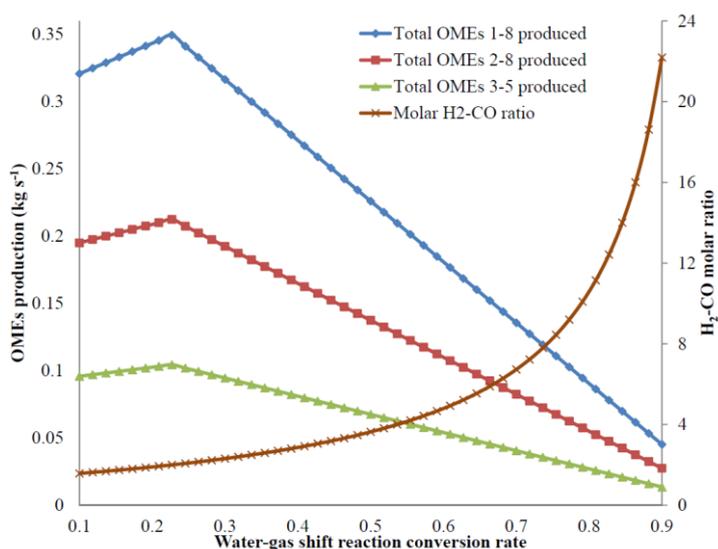


Abbildung 3: Einfluss der Wasser-Gas-Shift-Umsatzrate auf das resultierende molare H_2 :CO-Verhältnis und die damit produzierbare OME-Kapazität [2].

Die entwickelte Systembetrachtung ermöglicht neben der Identifikation wichtiger Prozessgrößen auch eine Betrachtung der Materialbilanz des Gesamtprozesses. Bei einem Einsatz von 277.34 t/d Holzhackschnitzeln und einer optimierten Luftzufuhr von 285.95 t/d können 79.08 t/d Methanol und in Folge dessen 30.20 t/d OME 1-8 hergestellt werden. Wird eine einfache Gleichgewichtssynthese betrachtet, würde dies einer Produktion von 9.02 t/d OME 3-5 entsprechen. Bezogen auf die eingesetzte Biomasse ergibt sich somit ein Umwandlungsverhältnis von $0.0325 \text{ kg}_{\text{OME3-5}}/\text{kg}_{\text{Biomasse}}$.

Eine ökologische Betrachtung des vorgestellten Prozessvorschlags erfolgte durch ein nachfolgendes Life Cycle Assessment (LCA) durch Mahbub et al. [3]. Der Gegenstand der Untersuchung war hierbei eine Well-to-Wheel-Evaluierung von OME-Prozessketten basierend auf der Verwertung von Forstabfällen und gefällten Bäumen. Der Betrachtungsraum umschließt hierbei die Produktion von Biomasse, deren Transport, den Aufbau und Betrieb von chemischen Konvertierungsanlagen analog zum Prozessschema nach Abbildung 1, sowie den Kraftstofftransport und die Distribution. Zusätzlich werden die Abnutzung von Arbeitsmaschinen, motorische Verbrennungen und Materialermüdungen berücksichtigt. Die Betrachtungsebenen des LCA werden bezüglich der Energieintensität der Teilprozesse, der Treibhausgasemissionen und der Emission von Vorläuferverbindungen für saure Niederschläge und oberflächennahes Ozon definiert. Als Bezugsgröße wird 1 MJ thermische Energie einer OME 3-5 Mischung definiert. Die Betrachtung ist für einen Produktionsstandort in Alberta (Kanada) gewählt und für einen Zeithorizont von 100 Jahren bezüglich der Wirkung von Treibhausgasemissionen konzipiert.

Die Betrachtung der Energieintensität einer OME-Herstellung aus Biomasse ist in Abbildung 4 visualisiert. Da für beide Biomassetypen der OME-Transport und die chemische Konvertierung analog erfolgen, kann kein Unterschied festgestellt werden. Die energetischen Aufwendungen beim Biomassetransport sind jedoch im Fall der Holzernte (0.03 GJ/MJ) höher als beim Einsatz von Forstabfällen (0.02 GJ/MJ). Dies ist auf die Notwendigkeit des Straßenbaus und die Anlegung von Waldwegen, welche für den Abtransport von ganzen Bäumen benötigt werden, zurückzuführen. Der höhere Energiebedarf der Holzernte bei der Biomasseproduktion ist eine Folge des Einsatzes zahlreicher Arbeitsmaschinen zum Fällen, Entasten und Häckseln der Bäume. Für die Betrachtung der Forstabfälle spielt hingegen nur das Häckseln eine Rolle.

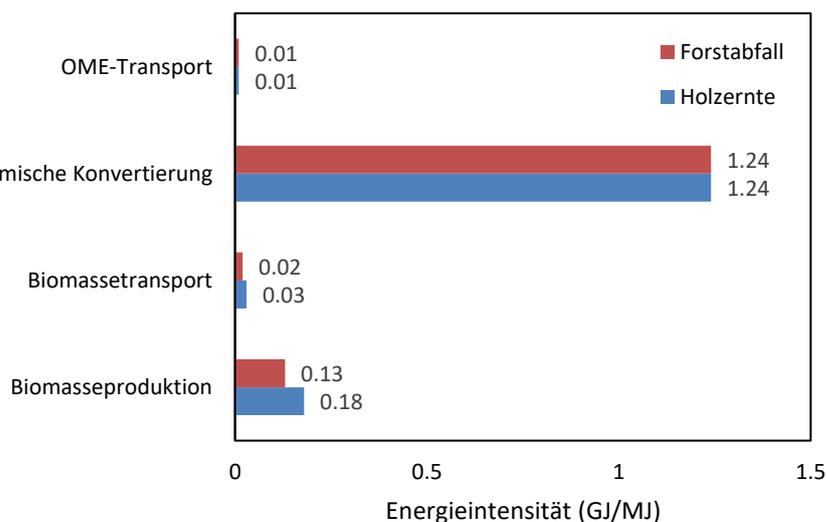


Abbildung 4: Spezifische Energieintensität für die Teilprozesse einer OME-Herstellung aus Forstabfällen und geerntetem Holz [3].

Wie bereits erwähnt wurde unterscheidet sich die Energieintensität der chemischen Konvertierung beider Biomassetypen nicht. Bezogen auf die Prozesskette der Herstellung besteht in diesem Prozessschritt jedoch der höchste Energiebedarf. Entsprechend dem Verfahrenskonzept nach Abbildung 1 kann eine energetische Zuordnung für die Teilprozesse erfolgen. Für die Strategie der Holzernte sind die entsprechenden Ergebnisse in Tabelle 2 gezeigt. Daraus ist ersichtlich, dass die Synthesegasreinigung den Teilprozess mit der höchsten Energieintensität darstellt, gefolgt von der OME-Synthese. Diese Einordnung sollte jedoch ausschließlich innerhalb des entwickelten Verfahrens betrachtet werden. In den Teilprozessen der Synthesegasreinigung (z.B. in S8) und der OME-Synthese (z.B. in S14) werden in Vorbereitung auf die nachfolgenden Apparate größere Wärmemengen aus dem Prozess abgeführt. Die Nutzung dieser Wärme durch Wärmeintegration könnte demnach eine deutliche Verbesserung der gesamten Energieeffizienz bewirken.

Tabelle 2: Aufstellung der energetischen Aufwendungen der chemischen Konvertierung einer OME-Herstellung nach Teilprozessen [3].

Teilprozess	Anteil Energieintensität (%)
Synthesegasreinigung und H ₂ :CO-Einstellung	31
OME-Synthese	28
Vergasung	23
Methanol-Synthese	18

Ähnlich wie bei der benötigten Energie zur OME-Herstellung können nur marginale Unterschiede der Treibhausgas-Emissionen für den OME-Transport und die chemische Konvertierung festgestellt werden. Eine graphische Darstellung ist in Abbildung 5 gezeigt. Die geringfügig höheren Emissionen der chemischen Konvertierung von Forstabfällen können auf den höheren Aschegehalt von Forstabfällen gegenüber geernteten Bäumen zurückgeführt werden. Aufgrund der Anlegung von Straßen und Waldwegen mit den dafür notwendigen Maschinen kann für die Strategie der Holzernte ein deutlich höherer spezifischer Emissionswert für den Biomassetransport festgestellt werden. Hierzu ähnlich verhält sich die Produktion von Biomasse. Da hierbei für die Strategie der Holzernte ein höherer Aufwand bezüglich der eingesetzten Maschinen zur Entnahme von Bäumen besteht, resultieren höhere Emissionen. Die in Abbildung 5 dargestellten Treibhausgasemissionen berücksichtigen nicht die motorische Verbrennung von OME in den Fahrzeugen. Wird dieser Aspekt berücksichtigt, so entfallen 77% der Treibhausgasemissionen auf diesen Teilschritt. Wird hierbei ein reiner OME-Kraftstoff eingesetzt, kann dies durch die Herstellung aus Biomasse als CO₂-neutral angesehen werden. Bei OME-Blends hingegen können relevante Treibhausgasemissionen verzeichnet werden.

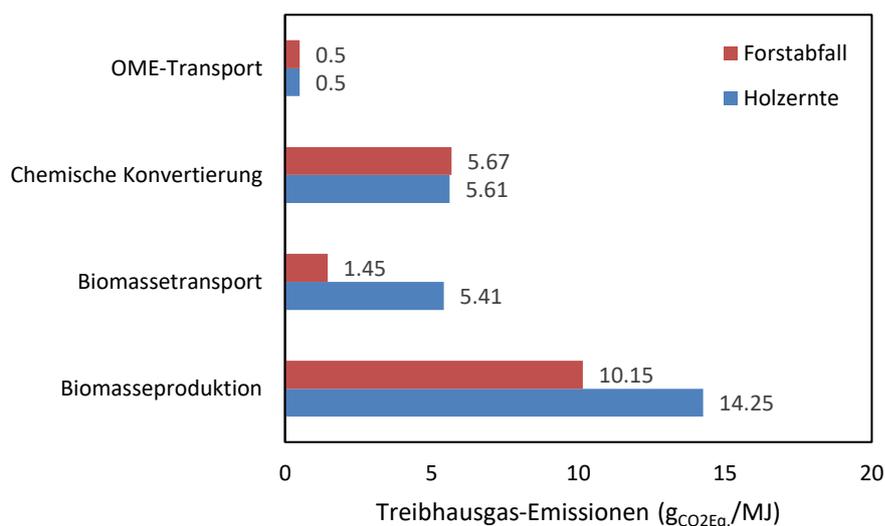


Abbildung 5: Spezifische Treibhausgasemissionen einer OME-Herstellung aus Forstabfällen und geerntetem Holz bezogen auf die Teilprozesse der OME-Herstellung [3].

Die Darstellung der Emissionen von Präkursoren für sauren Regen (A) und Ozon (B) ist in Abbildung 6 dargestellt. Beide Emissionsarten zeigen gleichartige Verteilungen bezüglich ihrer Abfolge innerhalb einer Biomassestrategie und beim Vergleich zwischen Forstfall und Holzernte. Für den OME-Transport werden die niedrigsten spezifischen Emissionen festgestellt. Die Emissionen des Biomassetransportes einer Holzernte ist für beide Emissionstypen höher, als bei Verwendung von Forstabfällen. Entsprechend den Betrachtungen zu Energieeinsatz und Treibhausgasemissionen, ist dies auf die Schaffung einer Infrastruktur für die Holzernte zurückzuführen. Gleiches gilt für die Emissionen im Rahmen der Biomasseproduktion.

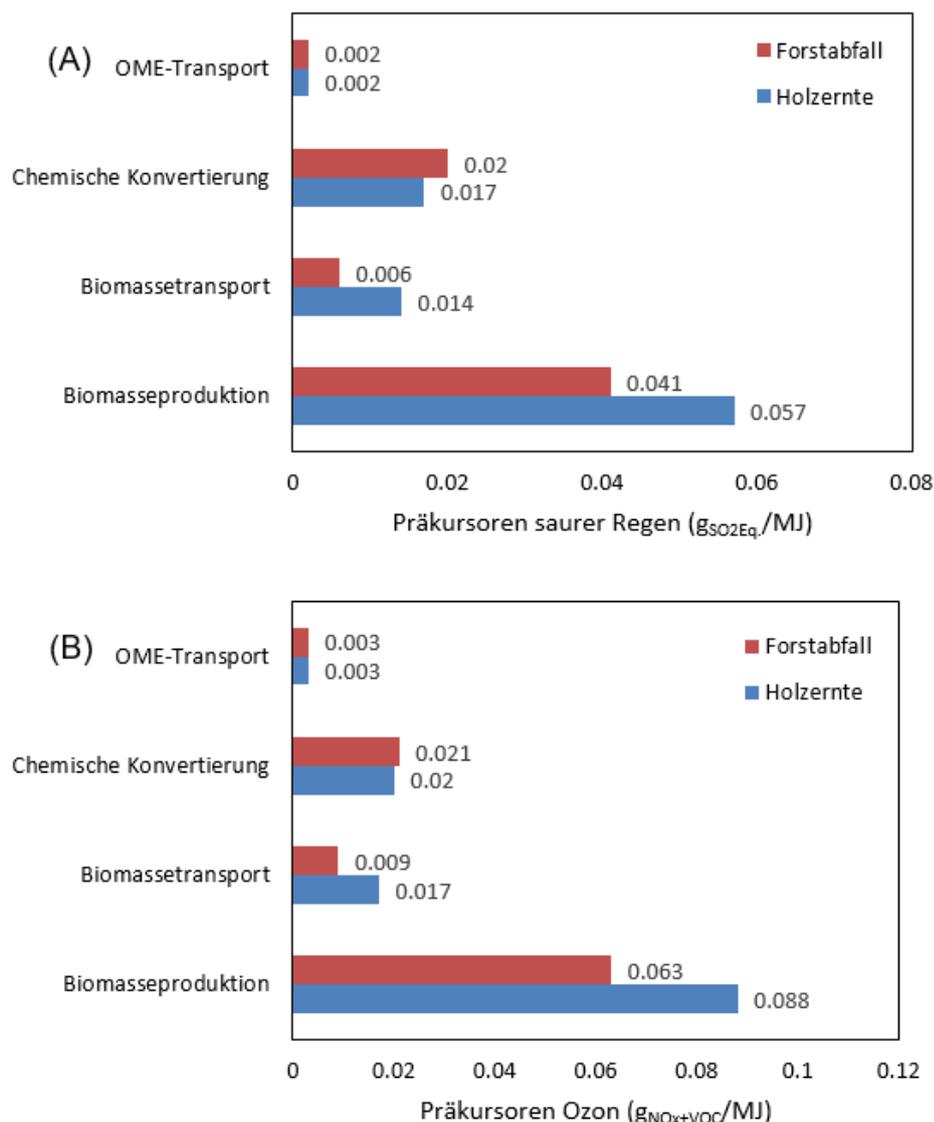


Abbildung 6: Spezifische Emissionen einer OME-Herstellung aus Forstabfällen und geerntetem Holz von (A) Präkursoren für sauren Regen und (B) Präkursoren für oberflächennahes Ozon [3].

Wird die Herstellung von OME aus geerntetem Holz und Forstabfällen in den Kontext eines Fahrzeugbetriebs mit konventionellem Diesel gesetzt, so kann die Emissionsreduzierung von Treibhausgasen und Schadstoffen bewertet werden. Bei einer Holzernte kann ein 10%iger OME-Blend zu einer Treibhausgasreduzierung von 5.0% beitragen. Ein vergleichbarer Blend mit OME aus Forstabfällen bewirkt eine Reduzierung von 5.35% gegenüber einer ausschließlichen Nutzung von Dieseldieselkraftstoff. Wird hingegen ein 100%iger OME-Kraftstoff verwendet, erfolgt für die Holzernte eine Reduzierung um 79.5% und 86% bei der Herstellung aus Forstabfällen. Die Betrachtungen zeigen daher, dass der Einsatz von OME bereits in kleinen Blendverhältnissen signifikant zur Senkung von Treibhausgasemissionen beitragen kann. Zukünftige Optimierungen sollten sich vorrangig auf die Bereiche der Biomasseproduktion und der chemischen Konvertierung konzentrieren. Dies gilt im Speziellen für die Optimierung der Synthesegasbeschaffenheit und der OME- bzw. Formaldehyd-Synthese.

In einer nachfolgenden Arbeit veröffentlichten Mahbub et al. ein Life Cycle Sustainability Assessment [4]. Hierbei erfolgte eine Erweiterung der bestehenden Betrachtung um ökonomische und soziale Aspekte. Zusätzlich wird die ökologische Perspektive um eine Nachhaltigkeitsbetrachtung erweitert. Analog zu den Ergebnissen der vorhergehenden Studie erscheint die Herstellung von OME aus Forstabfällen als bevorzugte Strategie. Hierbei liegen ökonomische und ökologische Vorteile gegenüber der Verwertung bestehender Waldbestände vor. Ein besonderes ökologisches Potential wird im Blend-Verhältnis von OME in den betrachteten OME-Dieselmischungen gesehen, wobei der Einsatz von OME-Diesel-Blends mit hohen Anteilen an OME vorteilhaft erscheint.

Zur Betrachtung der ökonomischen Aspekte einer OME-Herstellung aus Biomasse erarbeitete KIT-IKFT gemeinsam mit der University of Alberta eine Kostenschätzung für die OME-Herstellung aus Biomasse [5]. Der Gegenstand der Arbeit entspricht dem in Abbildung 1 vorgestellten Prozesskonzept. Als Rohstoff für die OME-Erzeugung werden 500 t/d Biomasse aus einer Holzernte, Forstabfällen und Weizenstroh untersucht. Die Betrachtung erfolgt für eine Betriebsdauer von 20 Jahren mit einer Betriebszeit von 8000 h/a. Die Anlageninvestition wird mit einem internen Zinsfuß von 10% und einer linearen Abschreibung versehen. Standortfaktoren und variable Kosten werden für einen Anlagenstandort in Alberta (Kanada) betrachtet.

Die ermittelten Investitions- und Betriebskosten der unterschiedlichen OME-Herstellungen sind in Abbildung 7 dargestellt. Die gefundenen Unterschiede sind hauptsächlich auf die Biomasse-Trocknung und die dazu notwendigen Apparate und Prozessenergien zurückzuführen. Die Strategie der Holzernte weist hierbei die höchsten Kosten auf, da zusätzliche Kosten für die Infrastruktur der Holzernte anfallen und das geerntete Holz eine hohe Restfeuchte aufweist.

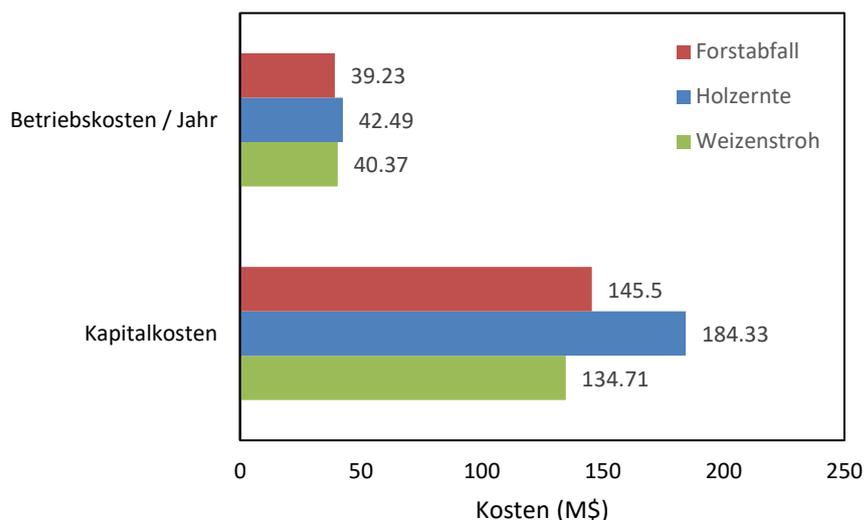


Abbildung 7: Betriebs- und Kapitalkosten einer Produktionsanlage und -infrastruktur für die Herstellung von OME aus unterschiedlichen Biomassetypen für eine Anlagenkapazität von 500 t/d [5].

Die spezifischen OME-Herstellungskosten finden sich in Tabelle 3. Wie bei den Betriebskosten werden die niedrigsten OME-Herstellungskosten für den Einsatz von Weizenstroh gefunden. Die höchsten Kosten ergeben sich bei der Holzernte. Die höchsten Kostenanteile entfallen hierbei auf Kapital-, Biomasse- und Energiekosten.

Tabelle 3: Herstellungskosten von OME aus unterschiedlichen Biomassetypen für eine Anlagenkapazität von 500 t/d [5].

Biomasse	OME-Herstellungskosten (\$/L)
Forstabfall	1.67
Holzernte	1.92
Weizenstroh	1.65

Ein wichtiger Aspekt für die ökonomische Beurteilung von OME stellt eine Variation der Anlagengröße dar. Durch die Vergrößerung des Anlagenequipments ergeben sich höhere Investitionskosten, wobei die spezifischen Kosten einer Produktionskapazität abnehmen. Zusätzlich erhöhen sich die Transportwege der Biomasse, da durch die gesteigerte Anlagenkapazität ein größerer Einzugsradius für Biomasse resultiert. Im Rahmen einer Anlagenvergrößerung wurde eine optimale Biomassekapazität von 4000 t/d identifiziert. Die niedrigsten Herstellungskosten (0.89 \$/l) konnten für die Holzernte ermittelt werden. Dies basiert auf der Absenkung der spezifischen Investitionen im Rahmen dieser Strategie und der hohen Flächendichte von Biomasse des bewirtschafteten Forsts. Die Verwendung von Forstabfällen führt aufgrund ihrer niedrigen Flächendichte zu sehr hohen Transportaufwendungen und weist Herstellungskosten von 0.91\$/l auf. Weizenstroh erscheint aufgrund seiner niedrigen Feuchtigkeitsgehalt als idealer Ausgangsstoff für eine OME-Synthese aus

Biomasse. Die Entnahme von Weizenstroh von Feldern, würde jedoch zu einer Abnahme der verfügbaren Pflanzennährstoffe führen. Ein Ausgleich hierfür erfordert den Einsatz von Düngern, welcher durch einen höheren Biomassepreis kompensiert werden müsste. Bei einer Skalierung der OME-Herstellungsanlage auf eine Kapazität von 4000 t/d ergibt sich durch den hohen Preis von Weizenstroh ein Herstellungspreis von 1.01\$/l.

Um die hochskalierten Herstellungskosten mit einer Dieselproduktion vergleichen zu können, wird eine einheitliche Bezugsgröße benötigt. In Tabelle 4 werden daher die Herstellungskosten von OME und Diesel auf das energetische Äquivalent bezogen. Dies erfolgt analog zur Definition der Bezugsgrößen für Emissionen und Energieintensität nach [3]. Die Kosten der Energieäquivalente der OME-Herstellungen zeigen den gleichen Trend wie die spezifischen Herstellungskosten. Bei einem Vergleich mit Dieselmotorkraftstoff kann jedoch ein deutlicher Unterschied gefunden werden. Demnach ist ein Energieäquivalent OME aus Biomasse mindestens 98% teurer als konventioneller Diesel.

Tabelle 4: Herstellungskosten energetischer Äquivalente von OME aus unterschiedlichen Biomassetypen für eine Anlagenkapazität von 4000 t/d und Herstellungskosten für Diesel [5].

Kraftstoff	Herstellungskosten (\$/MJ)
OME - Forstabfall	0.0453
OME - Holzernte	0.0443
OME - Weizenstroh	0.0502
Diesel	0.0175-0.0229

In einer abschließenden Betrachtung erfolgte eine Sensitivitätsstudie für die ermittelten Herstellungskosten. Als wichtige Einflussgrößen konnten demnach der interne Zinsfuß, die Kapitalkosten und die OME-Ausbeute identifiziert werden. Eine Absenkung des internen Zinsfußes von 10 auf 5% bewirkt demnach eine Reduzierung der Herstellungskosten um 13-15%. Die Variation von $\pm 30\%$ der Kapitalkosten bewirkt eine Veränderung der Herstellungskosten um $\pm 9\%$. Eine weitere wichtige Einflussgröße stellt die OME-Ausbeute dar. Eine Erhöhung der Ausbeute um 10% bewirkt hierbei eine Abnahme der Herstellungskosten um 9%, unabhängig vom eingesetzten Biomassetyp.

Die absoluten Angaben der vorgestellten Untersuchungen bezüglich der ökologischen [3] und ökonomischen [5] Aspekte einer OME-Herstellung aus Biomasse müssen jedoch im Kontext der eingesetzten Prozesstechnologie betrachtet werden. So wird die OME-Synthese nach Abbildung 1 als reine Einstellung des chemischen Gleichgewichts betrachtet. Wird entsprechend dem Verfahrensvorschlag des Projektpartners TUKL eine OME-Synthese mit Rückführströmen realisiert, kann eine vollständige Umsetzung des zugeführten Methanols mit FA zu den gewünschten Zieloligomeren erfolgen. Bei Anwendung eines Verhältnisses von FA zu Methanol von 1.5, würde dann ein OME 3-5-Strom von 67.22 t/d resultieren. Das Konvertierungsverhältnis wird somit auf $0.2424 \text{ kg}_{\text{OME3-5}}/\text{kg}_{\text{Biomasse}}$ erhöht. Dies entspricht einer Zunahme der OME-Produktion um den Faktor 7.5. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine entsprechende Prozessoptimierung trotz höherem Aufwand bezüglich der Apparate und Energie eine beachtliche Verbesserung der ökonomischen und ökologischen Vergleichsgrößen bewirkt.

Der Projektpartner TUKL-LTD ermittelte im Rahmen einer umfangreichen Studie die Herstellungskosten von OME 3-5 basierend auf einer Synthese aus Methylal und Trioxan [6]. Die Herstellung dieser Intermediate erfolgte hierbei aus Methanol. Dieses Verfahren beschrieb in der initialen Phase des Vorhabens den Stand der Technik. Eine Visualisierung der erwarteten OME-Produktionskosten abhängig vom Methanolpreis ist in Abbildung 8 dargestellt. Im weiteren Verlauf des Projekts wurden die ermittelten Herstellungskosten genutzt, um die ökonomischen Vorteile eines neuartigen OME-Herstellungsverfahrens aus Methanol und Paraformaldehyd zu evaluieren [7].

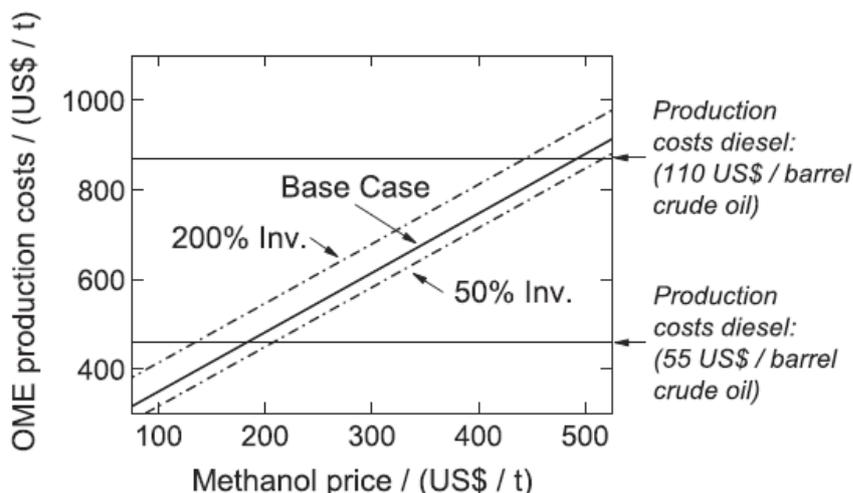


Abbildung 8: Darstellung von OME-Herstellungskosten in Abhängigkeit vom Methanolpreis [6].

Die Wahl einer ökonomischen Betrachtung ausgehend von Methanol erscheint vor dem Hintergrund einer Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen und erneuerbarer Energien zutreffend. Dabei wird von einer guten Verfügbarkeit von „grünem Methanol“ als zertifizierte Plattformchemikalie ausgegangen. Die Biomasseproduktion und die OME-Herstellung könnten dabei durch den Transport von Methanol räumlich entkoppelt werden. Hierdurch könnte ein globaler Ausgleich von Angebot und Nachfrage zu ökonomischen Vorteilen führen. Eine Berücksichtigung der ökologischen Folgen von Transport und Verteilung von grünem Methanol müsste berücksichtigt werden. Als Kosten für grünes Methanol werden 560 bis 670 \$/t angenommen [8]. Bei Anwendung der Kostenkorrelation aus [6] ergibt sich dann ein OME-Preis von 0.91 bis 1.05 \$/l, welcher mit den Ergebnissen des IKFT [5] vergleichbar ist. Mit zunehmender Größe des Marktes kann eine Absenkung der spezifischen Kosten erwartet werden.

Zusätzlich hierzu bewerteten die Partner TUKL-LTD und TUM-LVK die ökologischen Potentiale einer OME-Herstellung durch Betrachtungen zur energetischen Effizienz von Produktionsverfahren [9]. Hierbei wurden Synthesestrategien basierend auf Methylal und Trioxan bzw. Methanol und Paraformaldehyd untersucht. Die notwendige Energie wird den Teilverfahren in Form von Elektrizität zugeführt. Als Kohlenstoffquelle der Syntheseverfahren wurde CO₂ aus unterschiedlichen Ressourcen (Reingas, Luftwäsche und Punktquelle) betrachtet. Für beide Synthesestrategien konnten Effizienzen von 29.2 - 36.7%, bezogen auf den unteren Heizwert, bestimmt werden. Das im Rahmen des FNR-Projekts entwickelte Verfahren ausgehend von Methanol und Paraformaldehyd erscheint hierbei vorteilhaft, da es ökonomische Vorteile und einen reduzierten Aufwand für die Wärmeintegration aufweist.

AP8 - Vergleichende Bewertung mit anderen Biokraftstoffen

Die Durchführung von ökologischen und ökonomischen Betrachtungen zur OME-Herstellung erfolgte in Arbeitspaket AP7 des Vorhabens. Die hierbei erhobenen Kennzahlen können für die Einordnung von OME-Kraftstoffen im Vergleich zu alternativen (Bio)Kraftstoffen genutzt werden. Dabei muss jedoch der Entwicklungsstand der Kraftstofftechnologien berücksichtigt werden. Da der Einsatz von OME als vergleichsweise junge Technologie noch mit hohen Unwägbarkeiten behaftet ist und eventuell noch unbekanntes Potentiale aufweist, muss dies im Rahmen von Systembewertungen berücksichtigt werden. Dementsprechend sind die bisher verfügbaren Ergebnisse kompetitiver Bewertungen von OME gegenüber anderen Kraftstoffen stets perspektivenabhängig [10-16].

Im Rahmen des Projekts wurden vergleichende Betrachtungen zu unterschiedlichen (Bio)Kraftstoffen durchgeführt, wobei zunächst eine umfangreiche Recherche zu vergleichenden Studien erfolgte. Die umfangreichsten sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Dabei ist zwischen biomassebasierten Prozessketten und solchen die von CO₂ im Rahmen von Power-to-X-Konzepten ausgehen zu unterscheiden. Die Studien und ihre wesentlichen Aussagen sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

In einer vergleichsweise frühen Studie, die von Mitarbeitern der Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH erstellt und im Jahr 2013 von der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) veröffentlicht wurde, wird die OME-Synthese aus CO₂ und H₂ via Methanol betrachtet (Tabelle 5, Eintrag 1). Im Verlauf der Prozesskette wird das klassische Verfahren über OME 1 (Methylal, Dimethoxymethan) und Trioxan herangezogen, das allerdings nicht mehr den Stand-der-Technik darstellt. Es wird darauf hingewiesen, dass es sich um eine erste Abschätzung handelt und noch umfangreicher Forschungsbedarf besteht.

In einer jüngeren, von der FVV im Jahr 2018 herausgegebenen, Studie zur Defossilisierung des Transportsektors werden OME, Methan, Methanol, DME und über die Fischer-Tropsch-Synthese gewonnene Kohlenwasserstoffe (Benzin, Dieselmotorkraftstoff und Flüssiggas) betrachtet (Tabelle 5, Eintrag 2). Für die Herstellung von OME wird ein vergleichsweise schlechter Wirkungsgrad ermittelt, wobei allerdings von CO₂ ausgegangen wird, das aus der Luft abgeschieden wird.

Als Ergebnis des Kopernikus-Projekts „P2X: Erforschung, Validierung und Implementierung von „Power-to-X“ Konzepten“ wurde in 2019 die sogenannte zweite Roadmap veröffentlicht, die ausschließlich strombasierte Ansätze zur Kraftstoffherstellung behandelt (Tabelle 5, Eintrag 3). Im Rahmen dieser Studie wird ein Vergleich zwischen OME, Wasserstoff, Methan, Methanol, Benzin aus Methanol sowie Kerosin und Diesel, die über die Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt werden, angestellt. Ein Vorteil der Studie ist, dass mehrere Synthesvarianten für OME berücksichtigt werden. Ihre Aussagekraft ist jedoch eingeschränkt, da sich die beschriebenen Technologien, insbesondere die direkte Reduktion von CO₂ mit H₂ zu OME bzw. die direkte Dehydrierung von Methanol zu OME in einem frühen Entwicklungsstadium befinden und die Möglichkeit einer baldigen technischen Realisierung gegenwärtig noch nicht erkennbar ist. Hinzu kommt, dass die Verfahren nahezu ausschließlich OME 1 liefern. Für die Anwendung als Dieselmotorkraftstoff ist die Fraktion OME 3-5 jedoch weit besser geeignet.

Im Jahr 2017 wurde von Mitarbeitern des Forschungszentrums Jülich ein umfangreicher Übersichtsartikel, der ausschließlich alternative Dieselmotorkraftstoffe zum Gegenstand hat, veröffentlicht (Tabelle 5, Eintrag 4). Die Studie konzentriert sich auf strombasierte Verfahren, ausgehend von CO₂, und die Produkte DME, OME 3-5 sowie Fischer-Tropsch-Diesel. Die Technologischen Reifegrade (Technology Readiness Level, TRL) der Herstellmethoden werden diskutiert und im Fall von DME und Fischer-Tropsch-Diesel mit 9 angegeben. Der entsprechende Wert für OME wird auf 4 geschätzt, wenn das von Burger et al. weiterentwickelte Verfahren zur OME-Synthese aus Methanol und Formaldehyd [17] zugrunde gelegt wird. Eine vergleichende Bewertung der drei Kraftstofftypen anhand der Kriterien Sicherheit, Kraftstoffinfrastruktur, Blendfähigkeit, Motorenkompatibilität, Emissionsminderung und motorische Effizienz zeigt, dass OME 3-5 deutliche Vorteile bieten kann. Als Nachteil wird auf den hohen Sauerstoffgehalt hingewiesen, der einen niedrigen Heizwert zur Folge hat.

Als weitere relevante Veröffentlichung ist im Jahr 2018 eine Kraftstoffstudie zu biomassestämmigen Ethern erschienen (Tabelle 5, Eintrag 5). Diese konzentriert sich auf Dibutylether und OME, die im strengen Sinn keine Ether darstellen, sondern Acetale. Die Herstellpfade aus Lignocellulose wurden analysiert, wobei die Energieeffizienz der Herstellverfahren, die Produktionskosten, die Reduktion von Treibhausgasemissionen im Herstellprozess und die Investitionskosten ermittelt wurden. Die Ergebnisse wurden mit den entsprechenden Daten für FAME verglichen und es wurde ein sehr hohes Potential zur Einsparung von Treibhausgasemissionen aufgezeigt.

Tabelle 5: Vergleichende Studien zu OME und alternativen Kraftstoffen.

Titel	Autoren und Institutionen	Referenz
1. FVV-Kraftstoffstudie I: Zukünftige Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren und Gasturbinen	Ludwig Bölkow Systemtechnik (LBST): U. Albrecht, P. Schmidt, W. Weindorf, R. Wurster, W. Zittel	[10]
2. FVV-Kraftstoffstudie III: Defossilisierung des Transportsektors	U. Kramer, Ford-Werke GmbH F. Ortloff, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI) des KIT S. Stollenwerk, innogy SE R. Thee, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen (FVV) e.V.	[11]
FVV-Kraftstoffstudie III, Kurzfassung: Energiepfade für den Straßenverkehr der Zukunft		[12]
3. 2. Roadmap des Kopernikus-Projektes „Power-to-X“: Flexible Nutzung erneuerbarer Ressourcen (P2X), Optionen für ein nachhaltiges Energiesystem mit Power-to-X Technologien	DECHEMA: F. Ausfelder, H. Dura	[13]
4. Power-to-fuel as a key to sustainable transport systems – An analysis of diesel fuels produced from CO ₂ and renewable electricity	Forschungszentrum Jülich GmbH: S. Schemme, R.C. Samsun, R. Peters, D. Stolten	[14]
5. Biogenous ethers: production and operation in a diesel engine	Institute for Powertrains and Automotive Technology, Vienna University of Technology, Vienna, Austria: A. Damyanov, P. Hofmann, B. Geringer Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology, Graz University of Technology, Graz, Austria: N. Schwaiger, T. Pichler, M. Siebenhofer	[15]
6. IEA Bioenergy Task 39, Commercialization of conventional and advanced liquid biofuels from biomass: Survey on Advanced Fuels for Advanced Engines	Hochschule Coburg: N. Grope, O. Schröder, J. Krahl DBFZ: F. Müller-Langer, J. Schröder, E. Mattheß	[16]

Neben der Auswertung externer Studien, deren Zahl gegenwärtig rapide ansteigt, wurden auch eigene Arbeiten zum Vergleich von OME mit anderen Kraftstoffen durchgeführt. Im Rahmen des Carbon2Chem-Projekts [18] wurde diesbezüglich ein Übersichtsartikel mit dem Titel „Recent Progress in the Production, Application and Evaluation of Oxymethylene Ethers“ verfasst, in dem verschiedene Arbeiten zur Bewertung zusammengefasst sind [19]. Darüber hinaus ist der von „IEA Bioenergy Task 39“ in Auftrag gegebene Bericht „Survey on Advanced Fuels for Advanced Engines“, der von Mitarbeitern der Hochschule Coburg und des DBFZ verfasst wurde (Tabelle 5, Eintrag 6), zu nennen. Der Bericht wurde von KIT-IKFT überarbeitet, insbesondere das Kapitel zu OME, und stellvertretend von KIT-IKFT beim „IEA Bioenergy Task 39 Business Meeting, Commercialization of conventional and advanced liquid biofuels from biomass“ vorgestellt. Das Treffen fand vom 07. bis 09.04.2018 an der „Beijing University of Chemical Technology (BUCT)“ statt und die Beteiligung von deutscher Seite wurde von FNR/BMEL finanziert.

Die betrachteten Kraftstoffe bzw. Technologien sind HVO und verwandte Kraftstoffe, BTL-Kraftstoffe mit Schwerpunkt Fischer-Tropsch-Produkte, DME, OME, Alkohole mit Schwerpunkt Methanol und Ethanol aus Lignocellulose, verflüssigtes Erdgas und FAME. Für die wichtigsten Vertreter dieser Kraftstoffe werden nicht nur ihre Eigenschaften diskutiert, sondern auch Angaben zu Rohstoffen und typischen Herstellprozessen, Technologieanbietern, TRL, Produktionskosten, Treibhausgasemissionen auf Basis von well-to-tank-Szenarien gemacht sowie Vorteile, Nachteile und Potentiale betrachtet. Neben diesen Informationen werden auch regulatorische Aspekte, Lagerstabilitäten bei thermischer, chemischer und oxidativer Beanspruchung sowie das Emissionsverhalten der Kraftstoffe und die damit einhergehenden Gesundheitsrisiken berücksichtigt.

Im Hinblick auf OME wird auf die gegenwärtig noch schlechte Verfügbarkeit größerer Mengen und stark schwankende Qualitäten hingewiesen. Dieses Problem besteht gegenwärtig immer noch und kann vor allem auf den ausgeprägten Einfluss von Verunreinigungen und Schwankungen bezüglich der Kettenlänge der OME-Oligomere zurückgeführt werden. Mengen von über einer Tonne werden gegenwärtig noch aus China bezogen. Diese enthalten üblicherweise Verunreinigungen, die mittlerweile genau identifiziert werden konnten und aus den im Herstellungsprozess verwendeten Hilfsstoffen stammen. Das TRL von OME wird auf 3-4 geschätzt und ist somit im Vergleich zu alternativen Dieselmotorkraftstoffen wie HVO (TRL 9), Fischer-Tropsch-Diesel (TRL 5-6), DME (TRL 4-6) und FAME (TRL 9) erwartungsgemäß am niedrigsten. Als Nachteil wird der mit dem hohen Sauerstoffgehalt einhergehende niedrige Heizwert diskutiert. Der deutlichste Vorteil von OME ist das im Vergleich zu allen anderen Dieselmotorkraftstoffen sehr günstige Emissionsverhalten mit extrem niedrigen Partikel- und NO_x-Emissionen. Dieser Sachverhalt wird im Rahmen der Studie detailliert erläutert. Eine

Analyse der Produktionskosten und Treibhausgasemissionen zeigt, dass sich die betrachteten Dieselmotoren, was diese Kriterien betrifft, ähneln.

Ein Vergleich des ökonomischen Aspektes einer OME-Herstellung mit anderen Biokraftstoffen kann mit Hilfe der in AP7 ermittelten Kennzahlen für eine OME-Produktion erfolgen. Vergleichswerte für Biokraftstoffe aus unterschiedlichen Biomassetypen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Entsprechend dem Vergleich mit Dieselmotoren erfolgt hierbei eine Normierung auf die Heizwerte der Kraftstoffe.

Tabelle 6: Herstellungskosten von Biokraftstoffen aus unterschiedlichen Biomassetypen und Anlagenstandorten.

Kraftstoff	Biomasse	Anlagenstandort	Herstellungskosten (\$/GJ)	Referenz
OME	Forstabfall	Kanada	45.3	[5]
OME	Holzernte	Kanada	44.3	[5]
OME	Weizenstroh	Kanada	50.2	[5]
Methanol	Forstabfall	Kanada	25.5	[20]
DME	Forstabfall	Kanada	26.7	[20]
Fischer-Tropsch Benzin	Forstabfall	Kanada	38.4	[20]
Benzin	Lignocellulose	Deutschland (Karlsruhe)	58.1	[21]
Benzin	Holzernte	USA (Golden)	18.1	[22]
LPG	Holzernte	USA (Golden)	18.1	[22]

Bei der Betrachtung von Biokraftstoffen haben die standortabhängigen Aspekte zur Biomasseverfügbarkeit, -produktion und -transport einen großen Einfluss. Dies wurde anhand der ökologischen [3] und ökonomischen [5] Analyse einer OME-Herstellung aus unterschiedlichen Biomassetypen in Kanada demonstriert. Es erfolgt daher zunächst eine Betrachtung unterschiedlicher Biokraftstoffe für einen Anlagenstandort in Kanada. Hierbei werden OME mit Methanol, DME und Fischer-Tropsch-Benzin verglichen. Zunächst kann festgestellt werden, dass die Herstellungskosten aller Biokraftstoffe in der gleichen Größenordnung zwischen 25.5 bis 50.2 \$/GJ liegen. Die günstigsten Optionen stellen hierbei Methanol (25.5 \$/GJ) und DME (26.7 \$/GJ) dar. Die Herstellung von Fischer-Tropsch (FT)-Benzin aus Forstabfällen wäre mit 38.4 \$/GJ etwas teurer, allerdings noch günstiger als eine OME-Herstellung mit Holzernte (44.3 \$/GJ). Die Produktion von OME als Biokraftstoff erscheint daher bei diesem einfachen Vergleich zunächst unvorteilhaft. Werden die Anwendungsvorteile von OME in Hinblick auf Toxizität, Handhabung und Emissionsverhalten gegenüber den Vergleichskraftstoffen berücksichtigt, ergeben sich jedoch beachtliche Potentiale für OME-Kraftstoffe. Eine Monetarisierung dieser Vorteile konnte im Rahmen dieses Arbeitspakets nicht durchgeführt werden. Als mögliche Vergleichszahlen für die Herstellung von Biokraftstoffen in Deutschland können Literaturangaben für eine Benzinherstellung herangezogen werden [21]. Die spezifischen Kosten liegen hierbei über den Werten einer kanadischen OME-Produktion.

Im Rahmen der ökonomischen Betrachtungen für OME zeigte sich, dass bei einer deutlichen Erhöhung der Produktionskapazität die Nutzung einer Holzernte zur Biomasseproduktion vorteilhaft erscheint [5]. Als Kennzahlen einer hochkapazitiven Biokraftstoffproduktion mit einem bereits applizierbaren Stand der Technik wurden daher Herstellungskosten für Benzin und LPG für einen Produktionsstandort in den USA herangezogen [22]. Die hierbei realisierten Herstellungskosten von 18.1 \$/GJ wären in der gleichen Größenordnung wie die des Referenzdiesels nach Tabelle 4 (17.5-22.9 \$/GJ). Hierdurch zeigt sich, dass Biokraftstoffe tendenziell mit ähnlichen Herstellungskosten produziert werden können. Entsprechendes könnte auch für eine OME-Herstellung auf hohem Technologiestand mit einem günstigen Anlagenstandort erwartet werden.

Für die Betrachtung des motorischen Einsatzes von OME konnte der Projektpartner TUM-LVK interessante Potentiale identifizieren. Hierbei wurde aufgezeigt, dass OME den Soot-NO_x-Trade-Off des Dieselmotors durch seine Verbrennungseigenschaften auflösen kann [23]. Dies stellt einen deutlichen Vorteil gegenüber herkömmlichen Biokraftstoffen (z.B. FAME, HVO oder Fischer-Tropsch-Diesel) dar. Innerhalb der Oxygenatstoffklasse erarbeitete der Projektpartner TUM-LVK ein umfassendes Screening unterschiedlicher Kraftstoffkandidaten. Hierbei zeigte OME 1 eine besondere Eignung durch seine hohe Emissionsminderung und gleichzeitig gute motorische Performance. Für höhere OME-Verbindungen, welche nicht Gegenstand dieser Untersuchung waren, wurden aussichtsreiche Potentiale identifiziert. Ein weiterer Anwendungsvorteil von OME 3-5-Kraftstoffen basiert auf ihren physikochemischen Eigenschaften, welche eine hohe Ähnlichkeit zu konventionellem Dieselmotoren aufweisen. Entsprechende Stoffdaten wurden durch KIT-IKFT bestimmt, mit Kohlenwasserstoffen verglichen und publiziert [24,25].

AP9 - Implementierungsplan zur Markteinführung

Wichtige Maßnahmen zur Unterstützung der Markteinführung waren die Formulierung von OME-Mischungen für Kraftstoffapplikationen, die Entwicklung eines Sicherheitsdatenblatts und die Teilnahme an Aktivitäten zur Kraftstoffnormung, die gegenwärtig noch andauern und die Grundlage für marktrelevante Entwicklungen darstellen. Besonders zu erwähnen ist der DIN-Normungsausschuss „Anforderungen an Polyoxymethylendimethylether (OME)“. Eine weitere wichtige Grundlage sind Untersuchungen zur Toxikologie. Entsprechende Studien liegen im Industriesektor bereits vor, sind aber nicht öffentlich zugänglich. Auf Basis dieser Informationen muss im nächsten Schritt eine REACH-Zertifizierung angestrebt werden. Eine weitere wichtige Frage, die gegenwärtig intensiv diskutiert wird, ist, in welcher Form OME in den Markt gebracht wird. Eine Drop-in-Strategie wäre in vielerlei Hinsicht wünschenswert. Allerdings konzentrieren sich viele Arbeiten noch auf die Reinstoffe, so dass im Bereich von Kraftstoffmischungen, noch viele Fragen offen sind. Im Fall von OME/Diesel-Mischungen trifft dies insbesondere auf Motoren- und Materialkompatibilitäten, Fragen zur Kraftstofflogistik und -stabilität, Toleranzen bezüglich der Kraftstoffzusammensetzungen und -eigenschaften sowie das Phasenverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur zu. Diese Fragestellungen werden gegenwärtig intensiv untersucht und werden, neben ökonomischen und ökologischen Kriterien, eine Markteinführung maßgeblich beeinflussen.

Als wichtige technische Fragestellung kann die Zusammensetzung eines möglichen OME-Kraftstoffs betrachtet werden. Hierbei können durch die Mischung der OME-Oligomere physikochemische Eigenschaften und Kraftstoffparameter eingestellt werden. Dies ermöglicht eine hohe anwendungsspezifische Anpassbarkeit eines OME-Kraftstoffsystems, führt jedoch einen zusätzlichen Freiheitsgrad in die Kraftstoffnormung ein. Als Diskussionsgrundlage zu diesem Thema erarbeitete das IKFT zwei mögliche Kraftstoffformulierungen und führte eine vollständige Charakterisierung dieser Gemische durch. Die Eigenschaften der Formulierungen OME_{Syn} und OME_{Mix} sind zusammen mit den Angaben zur bestehenden Dieselnorm EN 590 in Tabelle 7 wiedergegeben. Flammpunkt und Cetanzahl der Kraftstoffe entsprechen hierbei der Dieselnorm. Die Werte für Dichte und Viskosität sind nicht im Rahmen der Norm, sind aber vorteilhaft für eine motorische Nutzung. Die Aspekte der Schmierfähigkeit (HFRR), des Schmelzpunktes und des Siedepunktes entsprechen nicht den gegenwärtigen Vorgaben für Diesel. Die technische Ausgestaltung dieser Eigenschaften ist daher Gegenstand des gegenwärtigen Normungsverfahrens.

Tabelle 7: Kraftstoffdaten zu OME, Zusammensetzung in wt% (OME 3 / OME 4 / OME 5 / Andere): OME_{Syn} (53.2 / 29.9 / 16.7 / 0.2) OME_{Mix} (33.3 / 33.3 / 33.3 / 0).

Kraftstoff	Flamm- punkt (°C)	Cetan- zahl	Dichte 15 °C (kg/m ³)	Viskosität 40 °C (mm ² /s)	HFRR 60 °C (µm)	Schmelz- punkt (°C)	Siede- punkt (°C)
EN 590	> 55	> 51	820-845	2.0-4.5	< 460	< -20	>180
OME _{Syn}	62	79	1061	1.106	558	-29	156
OME _{Mix}	70	84	1076	1.630	514	-16	156

Durch das deutlich gestiegene Interesse an OME als alternativem Kraftstoff, welches maßgeblich durch die Arbeiten und Erkenntnisse des Vorhabens gefördert wurde, werden Bestrebungen zur Markteinführung nicht mehr ausschließlich durch akademische Institutionen vorgebracht. Demnach wurden parallel zum geförderten Vorhaben und im Anschluss daran Initiativen zur Vorbereitung einer Markteinführung für OME-Kraftstoffe gestartet (siehe Tabelle 8). Da die Arbeiten hierbei in unmittelbarer Zusammenarbeit mit Industriepartnern erfolgen, kann mit einer umfassenden Bewertung der Potentiale von OME-Kraftstoffen und einer technischen Realisierung gerechnet werden.

Tabelle 8: Initiativen zur Untersuchung, Normung und technischen Realisierung von OME-Technologien als Folgeprojekte des FNR-Forschungsvorhabens.

Initiative	Dauer	Referenz
Carbon2Chem – L6: Oxymethylenether, gefördert durch BMBF	01.08.2016- 31.12.2017	[18]
Kopernikus-Projekt P2X, Cluster B3 Oxymethylenether als Kraft- & Kunststoffe auf Basis von CO ₂ und H ₂ , gefördert durch BMBF	01.09.2016- 31.08.2019	[26]
Verbundprojekt: NAMOSYN - Nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe, Cluster 1B OME für Dieselmotoren, gefördert durch BMBF	01.04.2019- 31.03.2022	[27]
Normungsausschuss: Anforderungen an Polyoxymethyldimethylether (OME), NA 062-06-32-06 AK	05/2018-	[28]

AP10 - Öffentlichkeitsarbeit

Im Rahmen des Fördervorhabens erfolgten zahlreiche öffentlichkeitswirksame Auftritte und Beiträge der Projektpartner. Hierdurch wurde die öffentliche Wahrnehmung der Forschungsaktivitäten intensiviert und das Interesse an der OME-Thematik gesteigert.

KIT-IKFT:

- Sauer J., „Sauber aber noch nicht klimaneutral - Designerkraftstoffe“, Deutschlandfunk, 17.05.2017, Interview.
- Haltenort P., Niethammer B., Betz M. Alternative Kraftstoffe: Was kommt morgen in den Tank?, 2. Nacht der Wissenschaft, Karlsruhe, 28. Oktober, 2016.
- Research to Business, 03/2015, (September 2015) S. 5, *Technologieangebot 580 - Sauberer Diesel*
- KIT NEULAND 2015, (Januar 2016) S.12, *Synthetisches im Tank*
- LookKIT – THE MAGAZINE FOR RESEARCH, TEACHING, INNOVATION, 04/2015 (Dezember 2015) S. 46, ISSN 1869-2311, *Diesel Optimization - Researchers develop fuel additive*
- Pressemitteilung vom 11.02.2016: *Kraftstoffe, die keine schädlichen Abgase produzieren*
- Autobild, 08/2016, (Februar 2016) S. 13, *OME – Diesel aus Biomasse*

TUKL-LTD:

- Artikel in der Stuttgarter Zeitung vom 17. Juli 2017
- Radiobeitrag im SWR1 in der Sendung „Arbeitsplatz“ im August 2017
- Artikel in der ADAC Motorwelt im September 2017
- Fernsehbeitrag im SAT1 Regionalmagazin „17:30 Live“ vom 13. September 2017
- Fernsehbeitrag im ARD Morgenmagazin vom 16. November 2017
- Fernsehbeitrag in der SWR Wissenschaftssendung „odysso“ vom 7. Dezember 2017

TUM-LVK:

- Gaukel, K.; Dworschak, P.; Härtl, M.; Wachtmeister, G.: Combustion process optimization for oxymethylene ether fuels in a heavy-duty application. 6. Internationaler Motorenkongress, 2019, Wien.
- Burger, J.; Härtl, M.; Dworschak, P.; Wachtmeister, G.; Schmitz, N.; Hasse, H.: Advances in OME fuel technology by combining the designs of engine combustion and chemical processes. *Chemie Ingenieur Technik* 90 (9), 2018, 1155-1156.
- Härtl, M.; Pélerin, D.; Dworschak, P.; Maier, Th.; Stadler, A.; Blochum, S.; Gaukel, K.; Jacob, E.; Wachtmeister, G.: Potential of the Sustainable C1-Fuels OME, DMC, and MeFo for Particulate Free Combustion in DI and SI Engines. 5th International Engine Congress Baden-Baden, 2018.
- Härtl, M.; Pélerin, D.; Dworschak, P.; Stadler, A.; Blochum, S.; Gaukel, K.; Wachtmeister, G.: Methanol Based PtL Fuels for Particulate Free Combustion in DI and SI Engines. *Perspectives on Power-to-Liquids and Power-to-Chemicals 2018*, Freiburg im Breisgau.
- Härtl, M.; Pélerin, D.; Dworschak, P.; Stadler, A.; Wachtmeister, G.: Combustion and Emissions of synthetic C1-Fuels for DI and SI Engines. *Engine 2018*, Moskau.

Literatur

- [1] X. Zhang, A. Kumar, U. Arnold, J. Sauer, Biomass-derived Oxymethylene Ethers as Diesel Additives. A Thermodynamic Analysis, *Energy Procedia* 61 (0) (2014) 1921-1924.
- [2] X. Zhang, A.O. Oyedun, A. Kumar, D. Oestreich, U. Arnold, J. Sauer, An optimized process design for oxymethylene ether production from woody-biomass-derived syngas, *Biomass and Bioenergy* 90 (2016) 7-14.
- [3] N. Mahbub, A.O. Oyedun, A. Kumar, D. Oestreich, U. Arnold, J. Sauer, A life cycle assessment of oxymethylene ether synthesis from biomass-derived syngas as a diesel additive, *Journal of Cleaner Production* 165 (2017) 1249-1262.
- [4] N. Mahbub, A.O. Oyedun, H. Zhang, A. Kumar, W.-R. Poganietz, A life cycle sustainability assessment (LCSA) of oxymethylene ether as a diesel additive produced from forest biomass, *Int J Life Cycle Assess* 24 (5) (2019) 881-899.
- [5] A.O. Oyedun, A. Kumar, D. Oestreich, U. Arnold, J. Sauer, The development of the production cost of oxymethylene ethers as diesel additives from biomass, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 12(4) (2018) 694-710.
- [6] N. Schmitz, J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, From methanol to the oxygenated diesel fuel poly(oxymethylene) dimethyl ether: An assessment of the production costs, *Fuel* 185 (2016) 67-72.
- [7] N. Schmitz, E. Ströfer, J. Burger, H. Hasse, Conceptual Design of a Novel Process for the Production of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Formaldehyde and Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56(40) (2017) 11519-11530.
- [8] Maritime Knowledge Centre, TNO and TU Delft (Hg.), Public final report-Methanol as an alternative fuel for vessels (2018) Netherlands Maritime Land and Ministry of Economic Affairs.
- [9] M. Held, Y. Tönges, D. Pélerin, M. Härtl, G. Wachtmeister, J. Burger, On the energetic efficiency of producing polyoxymethylene dimethyl ethers from CO₂ using electrical energy, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 1019-1034.
- [10] https://www.fvv-net.de/fileadmin/user_upload/medien/materialien/FVV-Kraftstoffstudie_LBST_2013-10-30.pdf, FVV, Heft 1031 – 2013.
- [11] https://www.fvvnet.de/fileadmin/user_upload/medien/materialien/FVV_Kraftstoffe_Studie_Defossilisierung_R586_final_v.3_2019-06-14_DE.pdf, FVV, Ausgabe R586, 2018.
- [12] https://www.fvv-net.de/fileadmin/user_upload/medien/materialien/FVV_Kraftstoffe_Studie_Energiepfade_final_v.3_2018-10-01_DE.pdf, FVV, 09/2018.
- [13] https://www.kopernikus-projekte.de/lw_resource/datapool/systemfiles/elements/files/91CCA671751B049BE0539A695E86710C/live/document/P2X_Roadmap_2.pdf, DECHEMA, 31.08.2019, Frankfurt am Main, 1. Auflage, ISBN: 978-3-89746-218-2
- [14] S. Schemme, R.C. Samsun, R. Peters, D. Stolten, Power-to-fuel as a key to sustainable transport systems – An analysis of diesel fuels produced from CO₂ and renewable electricity, *Fuel* 205 (2017) 198-221.
- [15] A. Damyanov, P. Hofmann, B. Geringer, N. Schwaiger, T. Pichler, M. Siebenhofer, Biogenous ethers: production and operation in a diesel engine, *Automotive and Engine Technology* 3 (2018) 69-82.
- [16] http://task39.sites.olt.ubc.ca/files/2018/10/Survey-on-Advanced-Fuels-for-Advanced-Engines-IEA_Bioenergy_T39_AFAE_DBFZ.pdf, IEA Bioenergy Task 39, October 2018.
- [17] J. Burger, Large-Scale Production of OME - State of the Art, in: OME Infotag DECHEMA, Frankfurt, 2017.
- [18] <https://www.bmbf.de/de/mit-abgas-das-klima-retten-3044.html>, Link geprüft: 02.12.2019.
- [19] K. Hackbarth, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, Recent Progress in the Production, Application and Evaluation of Oxymethylene Ethers, *Chemie Ingenieur Technik* 90(10) (2018) 1520-1528.
- [20] S. Sarkar, A. Kumar, A. Sultana, Biofuels and biochemical production from forest biomass in Western Canada, *Energy* 36 (2011) 6251-6262.
- [21] F. Trippe, M. Fröhling, F. Schultmann, R. Stahl, E. Henrich, A. Dalai, Comprehensive techno-economic assessment of dimethylether (DME) synthesis and Fischer–Tropsch synthesis as alternative process steps within biomass-to-liquid production, *Fuel Process. Technol.* 106 (2013) 577-586.
- [22] S.D. Phillips, J.K. Tarud, M.J. Bidy, A. Dutta, Gasoline from woody biomass via thermochemical gasification, methanol synthesis, and methanol-to-gasoline technologies: a techno economic analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 11734-11745.
- [23] M. Härtl, P. Seidenspinner, G. Wachtmeister, E. Jacob, Synthetic Diesel Fuel OME1 A Pathway Out of the Soot-NOx Trade-Off, *MTZ Worldw* 75(7) (2014) 48-53.
- [24] D. Deutsch, D. Oestreich, L. Lautenschütz, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, High Purity Oligomeric Oxymethylene Ethers as Diesel Fuels, *Chemie Ingenieur Technik* 89(4) (2017) 486-489.
- [25] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Seidenspinner, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers, *Fuel* 173 (2016) 129-137.
- [26] <https://www.kopernikus-projekte.de/>, Link geprüft: 04.12.2019.
- [27] <http://namosyn.de/>, Link geprüft: 02.12.2019.
- [28] <https://www.din.de/de/mitwirken/normenausschuesse/nmp/nationale-gremien/wdc-grem:din21:287758145>, Link geprüft: 02.12.2019.

2. Verwertung

2.1. FKZ: 22403814 KIT-IKFT: Synthese

Das IKFT konnte im Rahmen des Teilvorhabens die Optimierung bestehender Synthesetechniken und die Demonstrationen neuartiger Reaktionsführungen darstellen. Hierdurch können Synthesekonzepte (z.B. OME₁ und Trioxan) eingesetzt werden, welche die Möglichkeit zur Darstellung höherer Produktqualitäten gegenüber den aktuell verfügbaren chinesischen OME-Produkten aufweisen. Ferner konnte durch die Demonstration neuer Synthesetechniken die Vorwärtsintegration in hocheffiziente Prozessketten aufgezeigt werden. Die prozesstechnische Umsetzung der Synthesekonzepte wurde durch den Projektpartner TU Kaiserslautern ausgearbeitet. Im Vergleich zum Projektstart, stehen für eine kommerzielle Herstellung von OME nach aktuellem Stand eine Vielzahl von denkbaren Herstellverfahren zur Verfügung. Durch die Aktivitäten des IKFT konnten hochaktive Katalysatoren für die Herstellung von OME durch ausgewählte Syntheserouten identifiziert werden.

Für KIT-IKFT erfolgt nach Abschluß des FNR-Projekts zum 31.03.2019 die Bearbeitung eines Folgeprojekts ab dem 01.04.2019. Im Verbundvorhaben NAMOSYN werden neuartige Ansätze zu Darstellung und Bewertung synthetischer Kraftstoffe untersucht. Das Verbundvorhaben schließt 38 Partner aus Industrie und Akademia ein und bearbeitet ein Themenspektrum, welches sich von elementarer Grundlagenforschung bis zur Vorbereitung von Marktzugängen erstreckt. Das IKFT ist hierbei mit Forschungsvorhaben zu neuartigen Reaktionsführungen der FA-Synthese und der Entwicklung eines mobilen Synthesemoduls betraut. Zusätzlich erfolgen computergestützte theoretische Betrachtungen hochintegrierter Synthesekonzepte. Begleitende Forschungsarbeiten beinhalten die Darstellung hochreiner Muster und sich anschließende Untersuchungen, z.B. zur Materialkompatibilität, zur Lagerungsstabilität und zur Logistik.

Durch Lehrveranstaltungen wurden die Forschungstätigkeiten am IKFT auch für die Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses genutzt. Im Rahmen des Förderzeitraumes erfolgte die Anfertigung der folgenden Abschlussarbeiten:

- Untersuchung zur Lagerbeständigkeit von Oxymethyldimethylethern (OME) für Kraftstoffanwendungen (2017)
- Modellierung und techno-ökonomische Bewertung der Herstellung von Oxymethylenethern (OME) aus Methanol (2018)
- Experimentelle Untersuchungen zur heterogen-katalysierten Synthese von Oxymethylenethern (OME) aus Dimethylether (2019)
- Untersuchung reaktiver Systeme zur Synthese von Oxymethylenethern (OME) aus Dimethylether (2019)

2.2. FKZ: 22403914 TUKL: Verfahrenstechnik

Die im Rahmen des Projekts gewonnenen wissenschaftlichen Ergebnisse sind in zahlreiche Veröffentlichungen und zwei Promotionen am LTD eingeflossen. Ferner haben sie Lehrveranstaltungen zum Thema Verfahrensentwicklung und Synthetische Kraftstoffe bereichert. Die im Rahmen der Arbeiten validierten neuen Methoden zur Messung von Flüssig-flüssig Gleichgewichten basierend auf Magnetresonanzspektroskopie und zur Verfahrensoptimierung durch mehrkriterieller Optimierung werden auch bei anderen Systemen eingesetzt.

Die wirtschaftliche Nutzung von OME ist aus jetziger Sicht in zwei Bereichen möglich: zum einen als Kraftstoff, zum anderen als Lösungsmittel. Vor einer wirtschaftlichen Nutzung als Lösungsmittel müsste eine Markteinführung erfolgen und eine Anlage zur Produktion der benötigten Mengen, die im Bereich von einigen 1000 Jahrestonnen liegen könnten, errichtet werden. Es gibt mehrere Firmen, die eine solche Option prüfen. Eine Produktion von Lösungsmittel nach dem hier untersuchten Verfahren sollte wirtschaftlich möglich sein. Im Bereich der Nutzung als Kraftstoff stellen sich höhere Hürden. Positiv ist, dass es mit dem BMBF Projekt Namosyn ein Folgeprojekt gibt, in dem das hier untersuchte Verfahren pilotiert werden wird. In einem nächsten Schritt wäre dann die Errichtung einer kleinen Produktionsanlage erforderlich, auch um ausreichend OME für Flottenversuche zu erhalten. Zusätzlich müssten vor einer Markteinführung politische Rahmenbedingungen geeignet gesetzt sein. Die Erfolgsaussichten auf dieser Schiene lassen sich aus heutiger Sicht nicht sicher beurteilen.

2.3. FKZ: 22404014 TUM-LVK: Motorische Testung

An der TUM erfolgt die Verwertung der Projektergebnisse vornehmlich im wissenschaftlichen Umfeld. Zunächst fließen die Ergebnisse in die universitäre Lehre ein, z.B. direkt in der Ausbildung von Studierenden im Rahmen der betreuten Bachelor-, Semester- und Masterarbeiten. In der Vorlesung „Energieträger für mobile Anwendungen“ wurden Projektergebnisse integriert und gestalten nun maßgeblich eine Lerneinheit zum Thema synthetische Kraftstoffe. Im Rahmen von Fachvorträgen zum Thema emissionsneutrale Kraftstoffe wurden mehrfach Projektergebnisse genutzt, bzw. haben Eingang in wissenschaftliche Artikel gefunden, siehe auch das Kapitel 7 (Veröffentlichungen). Projektergebnisse wurden und werden aktuell zur Erstellung der DIN-SPEC-Norm für OME Mischkraftstoffe (Normungsarbeitskreis NA 062-06-32-06) eingesetzt, um einen offiziellen Industriestandard für zukünftige Anwendungen zu schaffen.

Auf Basis der Projektarbeiten konnte das Thema synthetische C1-Kraftstoffe deutlich stärker in der deutschen Forschungslandschaft etabliert werden. Allein die TUM ist über eine BMWi-Initiative zur Sektorenkopplung an zwei Großprojekten mit OME-relevanten Inhalten beteiligt (Projekt „E2FUELS“ und Projekt „Methquest“). Aufgrund der vielversprechenden Resultate wurden auch Aktivitäten im Bereich der Ottokraftstoffe begonnen, um ein OME-Äquivalent im Fremdzündungsbereich zu identifizieren. Diese Arbeiten sind in dem BMBF-Großprojekt „namosyn“ angesiedelt, wo neben OME auch die klopffesten C1-Kraftstoffe Dimethylcarbonat und Methylformiat untersucht werden.

Im industriellen Bereich hat sich aufgrund unserer Arbeiten eine verstärkte Nachfrage nach Feldversuchen ergeben (Öffentliche Verkehrsbetriebe, Abfallentsorgungsunternehmen), mit dem Ziel, den OME-Einsatz an Flottenfahrzeugen zu demonstrieren. Die Vorbereitungen zu solchen Vorhaben laufen derzeit, stehen jedoch noch unter dem Vorbehalt einer Finanzierung. Es ist davon auszugehen, dass unter idealen (förder)politischen Rahmenbedingungen ein Markthochlauf von OME-Kraftstoffen realistisch wäre. Als wesentliches Hindernis ist derzeit die Tank-to-Wheel-Bewertung von CO₂-Emissionen am Fahrzeug zu sehen, die den Vorteil von CO₂-neutralen Flüssigkraftstoffen gegenüber fossilen Kraftstoffen nicht berücksichtigt.

3. Erkenntnisse von Dritten

3.1. FKZ: 22403814 KIT-IKFT: Synthese

Thenert et al. [1] veröffentlichten eine chemische Grundlagenarbeit zur Herstellung von OME1 aus CO₂, H₂ und Methanol an einem homogenen Ruthenium-Katalysator. Die Arbeiten eröffnen die Möglichkeit der Darstellung von OME1 ohne die direkte Verwendung einer FA-Quelle. Die gleichzeitige Nutzung von CO₂ als Edukt stellt einen bedeutenden Vorteil im Rahmen einer Vorwärtsintegration von Prozessketten dar. Diese Arbeit kann damit als wichtige Grundlagenarbeit angesehen werden. Die vorgestellten Umsetzungen (TONOME1 = 4 - 214) zeigen jedoch, dass das Reaktionssystem in Hinblick eine technische Anwendung weiterer Optimierung bedarf. Wang et al. [2] und Zhang et al. [3] untersuchten in ihren Arbeiten die direkte Synthese von OME durch die Partialoxidation von DME. Ein entsprechendes Verfahren würde durch die Verwendung eines einzelnen Eduktes prozesstechnische Vorteile vorweisen. Die erzielten Umsätze von Wang et al. [2] lagen zwischen 13.0 bis 21.4 mol% DME. Der Umsatz der Untersuchungen von Zhang et al. [3] liegt im Bereich 4.2 bis 15.0 mol% DME. Da im genutzten Reaktionsnetzwerk beider Untersuchungen DME sowohl Quelle der Methyl-Endgruppen von OME und nach Partialoxidation auch FA-Donor ist, konnten durch die erhobenen experimentellen Daten nur geringe Ausbeuten von OME verzeichnet werden. Hierbei ist anzumerken, dass keine der beiden Arbeiten OME3 oder andere höhere-molekulare OME-Oligomere erzeugen konnte. Wu et al. [4] publizierten eine Arbeit zur OME-Synthese aus OME1 und TRI. Ein Fokus der Arbeit liegt hierbei auf der Präparation und Charakterisierung von Katalysatoren aus immobilisierten ionischen Flüssigkeiten. Die präparierten Katalysatoren zeigte Aktivität in der Synthese von OME. Durch die Immobilisierung der aktiven Katalysatorspezies wird eine Verfahrensführung ohne zusätzlichen Trennschritt zur Entfernung des Katalysators möglich. Diese Option würde einen verfahrenstechnisch optimierten Einsatz homogener Katalysatoren ermöglichen. Wang et al. [5] fertigten Untersuchungen zum Abbau von OME an. Hierbei wurden reine Proben von OME2, OME3, OME4 und OME5 mit Salz- oder Phosphorsäure versetzt und der zeitliche Abbau des reinen OME-Oligomer betrachtet. Die Versuche wurden bei Temperaturen von 50 bis 80 °C durchgeführt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des IKFTs wurden Abbauerscheinungen identifiziert. Wang et al. formulierten für den vorliegenden Abbau einen kinetischen Ansatz. Die Möglichkeit zur chemischen Stabilisierung wird im Gegensatz zu den Arbeiten am IKFT noch nicht in Betracht gezogen. Die vorliegende Publikation ist eine der Ersten, welche sich gezielt mit dem Abbau von OME beschäftigt. Sie stellt damit einen wichtigen Referenzdatensatz dar, welcher zur Diskussion eigener Ergebnisse herangezogen werden kann. Baranowski et al. publizierten einen Über-sichts-artikel zum aktuellen Stand der Technik im Bereich der OME-Synthese [6]. Weiterhin führten sie eine systematische Kategorisierung der unterschiedlichen Syntheserouten für OME ein. Die Arbeiten der chinesischen Arbeitsgruppe um Gao et al. zielten auf eine selektive partielle Oxidation von Dimethylether ab [7]. Die Besonderheit dieser Arbeit liegt in der nebenproduktfreien Führung der Oxidation. Bei einem DME-Umsatz bis 9.2% wurden ausschließlich OME1, OME2 und Formaldehyd als Produkte identifiziert. Weitere Arbeiten zur OME-Synthese mittels ionischer Flüssigkeiten zeigen das hohe wissenschaftliche Interesse auf diesem Gebiet durch Publikationen von Song et al. [8] und Wang et al [9]. Eine grundlegende Betrachtung zu den ökologischen Aspekten von OME aus biomassebasiertem Synthesegas wurde durch das Life Cycle Assessment von Mahbub et al. durchgeführt [10]. Hierbei konnte aufgezeigt werden, dass OME neben der Reduzierung lokal-wirkender Schadstoffe auch zu einer Verminderung der Treibhausgasemissionen beitragen kann. Die hierbei betrachtete Wertschöpfungskette beinhaltet die Biomasseproduktion, Biomassegewinnung und chemische Prozessschritte. Hoffmann et al. [11] führten experimentelle Untersuchungen zur Oligomerisierung von Trioxan durch. Hierfür nutzten die Autoren Acetanhydrin als Endgruppenquelle zur Darstellung von Oxymethylendiacetaten. Der Fokus der Untersuchungen bestand in der Fragestellung nach der initialen Oligomerspezies der Oligomerisierung. In der Arbeit konnte ein direkter Einbau von Trioxan in Acetanhydrin nachgewiesen werden. Dies zeigt mechanistische Parallelen zu den aktuellen Vorstellungen einer OME-Synthese bei Verwendung von Trioxan als FA-Quelle auf. Mahbub et al. [12] veröffentlichten ein life cycle sustainability assessment. In der Arbeit erfolgten ökonomische und ökologische Betrachtungen zur Herstellung von OME aus Biomasse. Als Ergebnis der Analyse bevorzugen die Autoren die Herstellung von OME aus Forstabfällen. Hierbei liegen ökonomische und ökologische Vorteile gegenüber der Verwertung bestehender Waldbestände vor. Als einflussreichstes ökologisches Potential wird das Blend-Verhältnis von OME in den betrachteten OME-Dieselmischungen identifiziert. Eine möglichst hohe Beimischung wirkt sich hierbei vorteilhaft aus. Die Darstellung einer OME-Synthese mittels monomerem FA wurde durch Peter et al. demonstriert [13]. Eine thematisch relevante Publikation zur Synthesetechnik von OMEs erfolgte durch Zhang et al. [14]. Mit der Präparation von hydrophilen oder hydrophoben Katalysatormatrices untersuchten die Autoren die Möglichkeit einer Selektivitätssteuerung für die wässrige OME-Synthese aus Methanol und Paraformaldehyd. Eine zunehmend hydrophobe Katalysatormatrix wirkte sich hierbei positiv auf die Bildung höherer OME-Oligomere aus. Die Kettenlängen der Oligomere verteilen sich jedoch in Anlehnung an die erwartete Schulz-Flory-Verteilung. Die Einflußmöglichkeit dieser Katalysatormodifikation könnten jedoch zur Optimierung katalytischer Systeme genutzt werden. Dies trifft im Besonderen zu, wenn die thermodynamischen Gleichgewichtslagen der Synthesen durch hohe Wasseranteile ungünstig erscheinen. Oyedun et al. [15] veröffentlichten eine Publikation zur Kostenschätzung der Herstellung von OME aus Biomasse durch Syntheseverfahren des KIT-IKFT. Als Besonderheit Ihrer Arbeit wurden Sensitivitätsstudien

der ökonomischen Rahmenbedingungen auf die OME-Synthese und Effekte der Maßstabsvergrößerungen (Economy-of-Scale) verwendet.

Literatur

- [1] Thenert K, Beydoun K, Wiesenthal J, Leitner W, Klankermayer J., *Angew. Chem.* 2016; 128(40): 12454–7.
- [2] Wang W, Zhang Q, Gao X, Zhang Z, Gu Y, Han Y, Tan Y., *Chem Sci J* 2016; 7(2).
- [3] Zhang Q, Wang W, Zhang Z, Han Y, Tan Y, *Catalysts* 2016; 6(3): 43.
- [4] Wu Y, Li Z, Xia C, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016; 55(7): 1859–65.
- [5] Wang H, Shen J., *Catalysis Today* 2017, 298, 263-268.
- [6] Baranowski CJ, Bahmanpour AM, Kröcher O, *Applied Catalysis B: Environmental* 2017; 217: 407–20.
- [7] Gao XJ, Wang WF, Gu YY, Zhang ZZ, Zhang JF, Zhang QD, Tsubaki N, Han YZ, TanYS, *ChemCatChem* 2018; 10 (1): 273–9.
- [8] Song H, Kang M, Jin F, Wang G, Li Z, Chen J, *Chinese Journal of Catalysis* 2017; 38 (5): 853–61.
- [9] Wang D, Zhao F, Zhu G, Xia C, *Chemical Engineering Journal* 2018; 334: 2616–24.
- [10] Mahbub N, Oyedun AO, Kumar A, Oestreich D, Arnold U, Sauer J, *Journal of Cleaner Production* 2017; 165: 1249–62.
- [11] M. Hoffmann, C. Bizzarri, W. Leitner, T. E. Müller, *Catal. Sci. Technol.* 2018, 8 (21), 5594 – 5603.
- [12] N. Mahbub, A. O. Oyedun, H. Zhang, A. Kumar, W.-R. Poganietz, *Int J Life Cycle Assess* 2018, 28 (3), 603.
- [13] A. Peter, S. M. Fehr, V. Dybbert, D. Himmel, I. Lindner, E. Jacob, M. Ouda, A. Schaadt, R. J. White, H. Scherer, I. Krossing, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 2018.
- [14] J. Zhang, D. Liu, *Int J Energy Res* 2018, 42 (3), 1237 – 1246. DOI: 10.1002/er.3924.
- [15] A. O. Oyedun, A. Kumar, D. Oestreich, U. Arnold, J. Sauer, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2018, 89 (11), 3315.

3.2. FKZ: 22403914 TUKL: Verfahrenstechnik

Seit Antragstellung erschienen zahlreiche Publikationen zum Thema OME. Hier wird nur auf Arbeiten mit Bezug zur verfahrenstechnischen Herstellung der OME eingegangen.

Es gibt zahlreiche Arbeiten, überwiegend aus China, die sich mit der Katalyse der OME Bildung beschäftigen. In den meisten Arbeiten werden jedoch andere Edukte als die im Teilvorhaben verwendeten Formaldehyd und Methanol verwendet. Hier werden als Beispiel genannt: OME aus Trioxan und Methylal [Wu15], sowie OME aus Paraformaldehyd und Methylal [Zhe15].

Die Literatur zur Aufreinigung der OME (relevant für AP 3-5) ist nur spärlich vorhanden. Auf dem Feld der Stoffdaten ist auf diesem Feld nur eine Publikation zum LLE im System (Wasser + OME + 1-Butanol) [Dai16] sowie eine Publikation zum VLE in den binären Systemen (Methanol + OME₂) und (Methylal+OME₂) [Son15] bekannt. Beide Publikationen stehen nicht in Konkurrenz zu diesem Vorhaben. In diesem Teilvorhaben wurde das LLE im System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal + OME) vermessen, welches aus Sicht des Zuwendungsempfängers relevanter für ein zukünftiges OME-Verfahren ist, als das System (Wasser + OME + 1-Butanol). Die VLE Messdaten aus der Publikation von Song et al. [Son15] konnten in diesem Projekt erfolgreich zur Validierung des Modells aus AP 1 genutzt werden, siehe Abbildung 4 und Abbildung 5.

Zur Verfahrensmodellierung und Verfahrenssynthese sind weiterhin bislang keine signifikanten Arbeiten bekannt. Lediglich in den Arbeiten von Ouda et al. [Oud16,Oud18] werden Modelle zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichts und des Phasengleichgewichts im untersuchten System beschrieben. Es handelt sich bei den Modellen jedoch um eine Nachimplementierung der Modelle, die in diesem Projekt entwickelt und bereits publiziert wurden. Insgesamt lässt sich sagen, dass keine Ergebnisse bekannt geworden sind, die für das Vorhaben und das Erreichen der Projektziele unmittelbar relevant sind.

3.3. FKZ: 22404014 TUM-LVK: Motorische Testung

Die Anwendung von OME_{n>1} als Blend (5 % und 10 % Beimischung) in Dieselkraftstoffen zur Reduktion der Rußemissionen wurde in [1] untersucht. Hier konnten positive Effekte auf Rußemissionen festgestellt werden, jedoch zeigen die bereits angeführten Untersuchungen mit reinen OME weitaus höheres Rußminderungspotenzial.

In [2] wird ein OME_{n>1}-Mix zu 10 % bzw. 20 % Benzin beigemischt um Partikelemissionen in PPC (Partially Premixed Combustion) Otto-Brennverfahren zu reduzieren. In [3] wird ein OME_{n>1}-Mix als Zündöl in Dual-Fuel-Gasmotoren verwendet, ebenfalls um Rußemissionen zu reduzieren. Diese Anwendungen zeigen, dass OME auch abseits des klassischen Dieselmotors aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes und der hervorragenden Zündeigenschaften Anwendung findet.

In [4] wurden OME-Destillate (OME₁, OME₂, OME₃, OME₄) als Diesel-Blend (35% OME-Beimischung) hinsichtlich Emissionsreduktionpotential untersucht. Hierbei zeigt sich, dass die OME-Kettenlänge bei einer Nutzung als Diesel-Blend unerheblich ist.

Untersuchungen reiner OME-Destillate wurden von anderen Forschungsstellen nicht veröffentlicht.

- [1] S. E. Iannuzzi, C. Barro, K. Boulouchos und J. Burger, „POMDME-diesel blends: Evaluation of performance and exhaust emissions in a single cylinder heavy-duty diesel engine“, *Fuel*, Jg. 203, S. 57–67, 2017.
- [2] J. Liu et al., „Investigation on partially premixed combustion fueled with gasoline and PODE blends in a multi-cylinder heavy-duty diesel engine“, *Fuel*, Jg. 193, S. 101–111, 2017.
- [3] H. Song et al., „A comparative study of using diesel and PODEn as pilot fuels for natural gas dual-fuel combustion“, *Fuel*, Jg. 188, S. 418–426, 2017
- [4] H. Liu *et al.*, „Performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE3-4)/ diesel blends“, *Energy*, Jg. 88, S. 793–800, 2015.

4. Veröffentlichungen

4.1. FKZ: 22403814 KIT-IKFT: Synthese

Im Rahmen der Forschungstätigkeiten des IKFT erfolgten im Berichtszeitraum mehrere Veröffentlichungen und Vorträge. Eine Übersicht ist im Folgenden aufgelistet:

Artikel in Fachzeitschriften:

- Oestreich D, Lautenschütz L, Arnold U, Sauer J., Chem. Eng. Sci. 163, 2017, 92-104.
- Deutsch D, Oestreich D, Lautenschütz L, Haltenort P, Arnold U, Sauer J., Chem. Ing. Tech. 89, 2017, 486-489.
- Zhang X, Oyedun A, Kumar A, Oestreich D, Arnold U, Sauer J., Biomass Bioenergy 90, 2016, 7-14.
- Lautenschütz L, Oestreich D, Haltenort P, Arnold U, Dinjus E, Sauer J, Fuel Proc. Tech., 165, 2017, 27–33.
- Niethammer B, Wodarz S, Betz M, Haltenort P, Oestreich D, Hackbarth K, Arnold U, Otto T, Sauer J, Chemie Ingenieur Technik, 90 (1-2), 2018; 99–112.
- Oestreich D, Lautenschütz L, Arnold U, Sauer J, Fuel, 214, 2018, 39–44.
- Haltenort P, Hackbarth K, Oestreich D, Lautenschütz L, Arnold U, Sauer J, Catalysis Communications 109, 2018, 80–4.
- Hackbarth K, Haltenort P, Arnold U, Sauer J, Chem Ing. Tech., 90 (1 - 2), 2018 1520-1528.
- Haltenort P, Lautenschütz L, Arnold U, Sauer J, Top. Cat. 62 (5-6), 2019 551-559.

Konferenzbeiträge und Vorträge:

- Oestreich D, Arnold U, Lautenschütz L, Herrera Delgado K, Sauer J., 24th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Minneapolis, USA, 2016.
- Oestreich D, Lautenschütz L, Arnold U, Sauer J., 16th International Congress on Catalysis, Beijing, China, 2016.
- Sauer J, Arnold U, Dahmen N., Internationaler Motorenkongress 2016 (Eds.: J. Liebl, C. Beidl), Springer Vieweg, Wiesbaden, 2016, 489-504. ISBN 978-3-658-12917-0.
- Oestreich D, Arnold U, Sauer J., Proceedings of the Jahrestreffen Reaktionstechnik 2016, Würzburg, Germany, 02-04 Mai, 2016.
- Haltenort P, Lautenschütz L, Oestreich D, Arnold U, Sauer J., 2. Tagung der Fuels Joint Research Group, 01-02 Juni 2016 in Kloster Banz / Bad Staffelstein, Kraftstoffe für die Mobilität von morgen (Herausgeber: Jürgen Krahl, Axel Munack, Peter Eilts, Jürgen Bünger) Band 19, Cuvillier Verlag, Göttingen, 2016, 95-96.
- Sauer J, 3rd Methanol Technology and Policy Commercial Congress (MTPCC), Methanol Market Services Asia (MMSA), Frankfurt, 29 November-01 Dezember, 2016.
- Oestreich D, Arnold U, Sauer J., Proceedings of the 50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Germany, 15-17 März, 2017.
- Haltenort P, Oestreich D., Lautenschütz L, Arnold U, Sauer J, Jahrestreffen Reaktionstechnik 2017, Würzburg, Deutschland, 22.-24.05.2017.
- Oestreich D, Haltenort P, Hackbarth K, Arnold U, Sauer J, 6. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, 02.06.2017.
- Haltenort P, Oestreich D, Lautenschütz L, Arnold U, Sauer J, 6. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, 02.06.2017, Poster.
- Haltenort P, Lautenschütz L, Oestreich D, Hackbarth K, Arnold U, Sauer J, 5th TMFB International Conference, Aachen, Deutschland, 20.-22.06.2017.
- Arnold U, Lautenschütz L, Haltenort P, Niethammer B, Oestreich D, Sauer J, 11th International Colloquium Fuels - Conventional and Future Energy for Automobiles, TAE Esslingen, Ostfildern, Deutschland, 27.-29.06.2017.
- Oestreich D, Lautenschütz L, Haltenort P, Hackbarth K, Arnold U, Sauer J, tcbiomass2017 - The International Conference on Thermochemical Conversion Science, Chicago, USA, 19.-21.09.2017, Poster.
- Sauer J, Future of Energy Conference, University of Alberta, Edmonton, Kanada, 21.-22.09.2017.
- Oestreich D, Hackbarth K, Haltenort P, Arnold U, Sauer J, German Society for Petroleum and Coal Science and Technology (DGMK), Conference "Petrochemistry and Refining in a Changing Raw Materials Landscape", Dresden, Deutschland, 09.-11.10.2017.
- Haltenort, P, Hackbarth, K, Arnold, U, Sauer, J, 3.Tagung der Fuels Joint Research Group, 20. - 21.09.2018, Braunschweig. (Prämierung des Beitrags im Posterwettbewerb der FNR)
- Haltenort P, Malzew K, Arnold U, Sauer J, 13.-15.03.2019, 52. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar.

- Sauer J, Arnold U, Haltenort P, Niethammer B, 13.12.2018, Sonderkolloquium "Mobilität der Zukunft im Lichte von Luftqualität und Klimawandel: Eine Chance für den Diesel?", Frankfurt.
- Haltenort P, Hackbarth K, Arnold U, Sauer J (2018) . Krafstoffe für die Mobilität von morgen. Hrsg. Krahl J, 149–150, Cuvillier Verlag, Göttingen.

Neben der Präsentation vor Fachpublikum erfolgte auch die Nutzung öffentlicher Medien zur Steigerung der Wahrnehmung von OME-Kraftstoffen:

- Sauer J., „Sauber aber noch nicht klimaneutral - Designerkraftstoffe“, Deutschlandfunk, 17.05.2017, Interview.
- Haltenort P, Niethammer B, Betz M. Alternative Kraftstoffe: Was kommt morgen in den Tank?, 2. Nacht der Wissenschaft, Karlsruhe, 28 Oktober, 2016.
- Research to Business, 03/2015, (September 2015) S. 5, *Technologieangebot 580 - Sauberer Diesel*
- KIT NEULAND 2015, (Januar 2016) S.12, *Synthetisches im Tank*
- LookKIT – THE MAGAZINE FOR RESEARCH, TEACHING, INNOVATION, 04/2015 (Dezember 2015) S. 46, ISSN 1869-2311, *Diesel Optimization - Researchers develop fuel additive*
- Pressemitteilung vom 11.02.2016: *Kraftstoffe, die keine schädlichen Abgase produzieren*
- Autobild, 08/2016, (Februar 2016) S. 13, *OME – Diesel aus Biomasse*

Buchbeiträge:

- Arnold U., Haltenort P, Herrera Delgado K., Niethammer B., Sauer J., Die Rolle von Dimethylether (DME) als Schlüsselbaustein synthetischer Kraftstoffe aus erneuerbaren Rohstoffen, in *Zukünftige Kraftstoffe Energiewende des Transports als ein weltweites Klimaziel*, Springer Berlin Heidelberg, 2019, ISBN: 978-3-662-58005-9

4.2. FKZ: 22403914 TUKL: Verfahrenstechnik

Die Ergebnisse des Zuwendungsempfängers wurden in folgenden Fachartikeln veröffentlicht:

- [Sch15] Schmitz, N., Burger, J., Hasse H.: Reaction kinetics of the formation of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from formaldehyde and methanol in aqueous solutions. *Ind Eng Chem Res.* 2015 54(50), 12553-12560
- [Sch16] Schmitz, N., Friebel, A., von Harbou, E., Burger, J., Hasse H.: Liquid-liquid equilibrium in binary and ternary mixtures containing formaldehyde, water, methanol, methylal, and poly(oxymethylene) dimethyl ethers. *Fluid Phase Equilib.* 2016, 425, 127-135
- [Sch17] 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. *Ind Eng Chem Res.* 2017, 56(40), 11519–11530.
- [Sch18a] Schmitz N, Breitzkreuz C.F. Ströfer E, Burger J, Hasse H. Vapor-liquid equilibrium and distillation of mixtures containing formaldehyde and poly(oxymethylene) dimethyl ethers. *AIChE Journal* (submitted) (2018)
- [Sch18b] Schmitz N, Breitzkreuz C.F. Ströfer E, Burger J, Hasse H. Separation of water from mixtures containing formaldehyde, water, methanol, methylal, and poly(oxymethylene) dimethyl ethers by pervaporation. *Journal of Membrane Science* (submitted) (2018)

Im Rahmen des Projekts wurde außerdem eine Dissertationsschrift verfasst:

- [Sch18c] Schmitz, N: Produktion of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from formaldehyde and methanol, Dissertation, TU Kaiserslautern, 2018

Zusätzlich beteiligte sich der Zuwendungsempfänger mit zahlreichen Fachvorträgen an der wissenschaftlichen Diskussion zum Thema OME:

- ProcessNet Jahrestagung, 12.-15. September 2016, Aachen
- Société Française de Génie des Procédés (SFGP), German-French Day, 12. Juli 2017, Nancy
- Thermodynamik Kolloquium, 28. September 2017, Dresden
- DGMK Conference Petrochemistry and Refining in a Changing Raw Materials Landscape, 10. Oktober 2017, Dresden
- Tag der Verfahrenstechnik, 16. Oktober 2017, Kaiserslautern

- Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik sowie Werkstoffe, Konstruktion, Lebensdauer, 21. November 2017, Würzburg
- Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik, Membrantechnik und Mischvorgänge, 27. Februar 2018, München Unterhaching

Der Zuwendungsempfänger beteiligte sich über den Förderungszeitraum an der Öffentlichkeitsarbeit zum Thema OME:

- Artikel in der Stuttgarter Zeitung vom 17. Juli 2017
- Radiobeitrag im SWR1 in der Sendung „Arbeitsplatz“ im August 2017
- Artikel in der ADAC Motorwelt im September 2017
- Fernsehbeitrag im SAT1 Regionalmagazin „17:30 Live“ vom 13. September 2017
- Fernsehbeitrag im ARD Morgenmagazin vom 16. November 2017
- Fernsehbeitrag in der SWR Wissenschaftssendung „odysso“ vom 7. Dezember 2017

4.3. FKZ: 22404014 TUM-LVK: Motorische Testung

Artikel:

- Burger J, Härtl M, Dworschak P, Wachtmeister G, Schmitz N, Hasse H: Advances in OME fuel technology by combining the designs of engine combustion and chemical processes. *Chemie Ingenieur Technik* 90 (9), 2018, 1155-1156
- Härtl M, Pélerin D, Gaukel K, Dworschak P, Wachtmeister G: OME als Reinstoff: Emissionsreduktion bei Dieselmotoren durch sauerstoffhaltige synthetische Kraftstoffe. In (Maus, W. Ed.): *Zukünftige Kraftstoffe. Energiewende des Transports als ein weltweites Klimaziel*. Springer, Berlin, 2019, 799–813
- Gaukel K, Dworschak P, Härtl M, Wachtmeister G: Combustion process optimization for oxymethylene ether fuels in a heavy-duty application. Conference paper for the 6. International Engine Congress, Baden-Baden, 2019, Tagungsband
- Härtl M, Pélerin D, Dworschak P, Stadler A, Wachtmeister G: Combustion and Emissions of synthetic C1-Fuels for DI and SI Engines. Engine Conference at the Bauman Moscow State Technical University, Moscow (Russia), 2018, Tagungsband
- Härtl M, Pélerin D, Dworschak P, Maier Th, Stadler A, Blochum S, Gaukel K, Jacob E, Wachtmeister G: Potential of the Sustainable C1-Fuels OME, DMC, and MeFo for Particulate Free Combustion in DI and SI Engines. Conference paper for the 5. International Engine Congress, Baden-Baden, 2018, Tagungsband

Vorträge:

- Härtl M, Pélerin D, Dworschak P, Stadler A, Wachtmeister G: Combustion and Emissions of synthetic C1-Fuels for DI and SI Engines. Engine Conference at the Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 2018
- Härtl M, Pélerin D, Dworschak P, Stadler A, Blochum S, Gaukel K, Wachtmeister G: Methanol Based PtL Fuels for Particulate Free Combustion in DI and SI Engines. *Perspectives on Power-to-Liquids and Power-to-Chemicals*, Freiburg im Breisgau, 2018
- Härtl M, Pélerin D, Dworschak P, Maier Th, Stadler A, Blochum S, Gaukel K, Jacob E, Wachtmeister G: Potential of the Sustainable C1-Fuels OME, DMC, and MeFo for Particulate Free Combustion in DI and SI Engines. 5. International Engine Congress, Baden-Baden, 2018

Geplante Veröffentlichungen (im Einreichungsprozess, peer-review-Verfahren):

- *Particle size distribution measurements and emission characteristics of neat and water-emulsified polyoxymethylene ethers* in SAE World Congress 2020
- *Neat polyoxymethylene ethers OME_n: Investigation of chain length influence on combustion end emission characteristics in a single-cylinder diesel engine* in SAE World Congress 2020

ANHANG

Teilvorhaben

FKZ: 22403814 KIT-IKFT: Synthese

Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Die Arbeiten am Institut für Katalysatorforschung und Technologie (IKFT) erfolgten mit der Zielstellung, neuartige Synthesemöglichkeiten für die Darstellung von Oxymethendimethylethern (OME) zu entwickeln. Hierbei wurde die Verwendung von Methanol und Dimethylether (DME) als Ausgangsstoffe der OME-Synthese bevorzugt. Methanol stellt den interessanten Aspekt einer günstigen Basischemikalie dar. DME gilt im Kontext des bioliq®-Verfahrens als biobasierte Plattformchemikalie und kann beispielsweise aus biomassestämmigem Synthesegas erzeugt werden. Die Darstellungsmöglichkeit von DME aus CO₂ im Kontext von Power-to-X Konzepten erweckt ein besonderes Interesse an der Nutzung von DME für eine OME-Synthese.

Die Entwicklungsstrategie des IKFT basiert auf einer heuristischen Vorgehensweise, welche zunächst die Demonstration neuartiger Synthesen in satzweiser Reaktionsführung beinhaltet. Anschließend wurde die Identifizierung hochaktiver Katalysatoren angestrebt und durch gezielte Systemmodifikation ein mechanistisches Verständnis entwickelt. Als wichtiger technologischer Schritt kann die Überführung der entwickelten Reaktionskonzepte von einer satzweisen in eine kontinuierliche Reaktionsführung betrachtet werden. Die erfolgreiche Demonstration einer kontinuierlichen OME-Synthese aus DME und Trioxan stellt dabei eine wichtige Errungenschaft dar. Arbeiten zur Aufreinigung und Modifikation von OME vertieften das Verständnis zum chemischen Verhalten der OME hinsichtlich ihrer thermischen Beständigkeit, Lagerungsstabilität und der Auftrennung von Synthesemischungen. Die Möglichkeit einer integrierten Darstellung von Formaldehyd für eine OME-Synthese weist aus prozesstechnischer Sicht eine hohe Attraktivität auf. Die Gewinnung von Formaldehyd wurde hierbei durch den Einsatz innovativer Reaktivtrenntechniken angestrebt. Im Rahmen des Projekts erfolgte die Entwicklung eines entsprechenden Systems zur Darstellung hochkonzentrierter Formaldehydströme und dessen Nutzung für Synthesezwecke.

Bearbeitete Arbeitspakete

AP1 - Synthese von OME aus MeOH/DME: Batchprozess

Für die Entwicklung eines neuartigen Reaktionssystems wird zunächst die Identifizierung von geeigneten Reaktionsparametern und aktiven Katalysatoren benötigt. Diese Kombinationen sollen durch ein breites Spektrum von experimentellen Arbeiten ermittelt werden. Hierfür werden Versuche mit den Ausgangsstoffen DME, Trioxan und wässriger methanolfreier Formaldehydlösung durchgeführt. Gleichzeitig sollen der Einfluss wichtiger Reaktionsparameter auf bereits bekannte OME-Syntheserouten identifiziert werden. Im Rahmen des AP1 werden daher experimentelle Arbeiten zur Synthese von OME aus Dimethoxymethan (OME 1), Trioxan, Methanol und Paraformaldehyd durchgeführt.

Für die Synthese aus OME 1 und Trioxan erfolgten Untersuchungen bezüglich der bereits verfügbaren Eduktqualitäten von OME 1. Für die Umsetzung von Methanol und Paraformaldehyd erfolgte die Anfertigung einer kinetischen Beschreibung des Reaktionsverlaufs. Für die Synthese aus DME, Formaldehyd und Trioxan erfolgte hierbei eine erste Demonstration dieser Syntheseführungen. Für den Einsatz von DME mussten hierfür ein experimentelles Setup und eine Versuchsprozedur entwickelt werden.

AP2 - Synthese von OME aus MeOH/DME: Katalysator-Screening

Die Durchführung eines Katalysatorscreenings erfolgte vor dem Hintergrund der Identifizierung hochaktiver Katalysatoren für die unterschiedlichen Syntheserouten. Das Screening von Katalysatoren erfolgte hierbei für jede Syntheseroute mit einer individuellen Auswahl von Katalysatoren. Für die Synthese von OME aus Methanol und Paraformaldehyd steht hierbei der Einsatz von sauren Ionenaustauschern im Vordergrund. Die Synthese von OME aus DME und Trioxan konnte zunächst nur mit dem Zeolithkatalysator H-BEA 25 erfolgreich demonstriert werden. Durch die Solvatisierung des Reaktionssystems erfolgte die Auflösung dieser Limitierung. Hierdurch konnten Struktur-Wirkungs-Beziehungen zur katalytischen Aktivität untersucht werden.

AP3 - Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Die Arbeiten zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus fokussierten sich im Rahmen des AP3 auf die Umsetzung von DME mit Trioxan. Durch die Neuheit dieser Synthese musste zunächst ein grundlegendes Verständnis für die ablaufenden Teilreaktionen des Reaktionsnetzwerkes erfolgen. Dies wurde durch gezielte Modifikationen des Reaktionssystems realisiert und konnte zur Bildung eines allgemeinen Systemverständnisses beitragen.

AP4 - Synthese von OME aus MeOH/DME: Kontinuierliches Verfahren

Die Darstellung einer kontinuierlichen OME-Synthese stellt die Grundlage sämtlicher Produktionskonzepte dar. Im Rahmen des AP4 wurden Untersuchungen am Reaktionssystem aus Methanol und Paraformaldehyd durchgeführt. Hierbei sollte die Eignung eines vielversprechenden Katalysators aus AP2 für einen Langzeitbetrieb abgeschätzt werden. Für die Synthese aus DME und Trioxan wurde ein neuartiges Reaktorkonzept entwickelt und zur Demonstration einer kontinuierlichen Synthese genutzt.

AP5 - Untersuchungen zur Trennung der Produktgemische und Recycling; Chemische Modifikation der OME

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes erfolgte die Entwicklung von Trenntechniken für die Gewinnung von OME aus Synthesemischungen. Zusätzlich erfolgten Untersuchungen zur thermischen Beständigkeit und der Lagerungsstabilität von OME.

AP6 - Kontinuierliche und integrierte Direktsynthese von OME aus MeOH/DME

Die prozessinterne Darstellung von Formaldehyd und dessen Nutzung für die Synthese von OME sind die Betrachtungsgegenstände dieses Arbeitspaketes. Die Realisierung dieser Strategie konnte durch eine innovative Technik zur Darstellung hochkonzentrierter Formaldehydströme erfolgen.

Wesentliche Ergebnisse des TeilvorhabensAP1 - Synthese von OME aus MeOH/DME: Batchprozess

Für die Synthese aus OME 1 und Trioxan konnte die Nutzung von OME 1 aus großtechnischer Herstellung erfolgreich demonstriert werden. Mittels dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, dass die vorhandenen industriellen Qualitäten von OME 1 für eine großtechnische OME-Herstellung nutzbar wären. Im Rahmen eines schnellen Produktionshochlaufs wären die notwendigen Eduktqualitäten damit unmittelbar verfügbar und würden keine zusätzliche Entwicklungszeit in den notwendigen Vorstufenprozessen benötigen. Die Darstellung der Intermediatverbindungen würde für die Gesamtbetrachtung der entsprechenden Prozesskette jedoch weiterhin ein Nachteil bedeuten. Die Synthese von OME aus den Basischemikalien Methanol und Paraformaldehyd erscheint daher vorteilhaft und wurde im Rahmen dieses Arbeitspakets erfolgreich bearbeitet. Mithilfe von Parametervariationen wurde die Erhebung des chemischen Gleichgewichtes und die Anfertigung einer kinetischen Beschreibung für einen ausgewählten Katalysator ermöglicht. Für die Synthese aus DME und Trioxan erfolgte eine erste erfolgreiche Demonstration darüber hinaus konnte eine vorteilhafte Produktverteilung im Rahmen des initialen Reaktionsverlaufes identifiziert werden. Diese Beobachtung indizierte eine Möglichkeit zur Selektivitätssteuerung für diese OME-Synthese, welche als interessante Produktionsstrategie betrachtet wurde. Als Herausforderung wurde hierbei die Bildung des Nebenproduktes Methylformiat identifiziert. Als entsprechende Folge sinkt der DME-Umsatz des Reaktionssystems, da weniger geeignete Reaktionspartner zur Verfügung stehen. Als Weiterentwicklung der Umsetzung von DME zu OME kann die Verwendung von wässriger Formaldehydlösung angesehen werden. Hierdurch wird die teure Intermediatverbindung Trioxan ersetzt. Dies würde beachtliche ökonomische Vorteile für eine technische Produktion bedeuten. Es erfolgte zunächst eine Abschätzung geeigneter Reaktionsparameter und die Entwicklung einer Reaktionsstrategie mit dem Einsatz einer bifunktionalen Katalyse. Anschließend konnte eine erfolgreiche experimentelle Demonstration der OME-Synthese aus DME und wässriger Formaldehydlösung erfolgen. Dies kann als wichtiger Schritt für die Entwicklung einer entsprechenden technischen Synthese angesehen werden. Im Rahmen des AP 1 konnten daher wichtige Erkenntnisse zur Skalierung vorhandener Synthesetechniken gewonnen werden und gleichzeitig neuartige Syntheseführungen demonstriert werden.

AP2 - Synthese von OME aus MeOH/DME: Katalysator-Screening

Bei Einsatz der Reaktanden Methanol und Paraformaldehyd konnte der saure Ionentauscher Dowex50Wx8 als hochaktiver Katalysator identifiziert werden. Durch seine kommerzielle Verfügbarkeit, könnte diese Erkenntnis direkt in die technische Realisierung einer OME-Synthese einfließen. Für die Umsetzung von DME und Trioxan wurde H-BEA 25 als aktiver Katalysator identifiziert. Die Durchführung von Screening-Experimenten in solvatisierten Reaktionssystemen zeigte hierbei, dass die herausragenden katalytischen Eigenschaften auf der Struktur von H-BEA zu beruhen scheint. Darüber hinaus indizieren die NH_3 -Desorptionmessungen, dass H-BEA über schwache Säurezentren verfügt, welche in Kombination mit der Zeolithstruktur zu den hervorragenden Katalyseeigenschaften führt. Für die Anzahl der sauren Zentren konnte hierbei anhand des Si/Al-Verhältnisses ein Trend identifiziert werden. Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen daher eine gezielte Weiterentwicklung von Katalysatoren für eine höhere Aktivität in der Umsetzung von DME zu OME.

AP3 - Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Die Arbeiten zum Reaktionsmechanismus konnten die initiale Aktivierung von DME innerhalb einer OME-Synthese identifizieren. Anhand der vorliegenden Indikationen kann bei dieser Synthese von einer Insertion von Trioxan in DME ausgegangen werden. Hierdurch wird initial OME 3 gebildet. Die erhaltenen Produktverteilungen basieren auf subsequenten Umsetzungen von OME 3. Die ablaufende Bildung von Methylformiat, welche monomeres Formaldehyd aus dem Systemgleichgewicht entfernt, trägt hierbei zur

Abnahme der Kettenlänge bei. Gezielte Versuche zum Einbau von Formaldehyd in DME zeigten keine signifikante Aktivität. Diese Beobachtung sollte bei der Konzeption neuartiger Syntheseansätze für die Aktivierung von DME zu OME berücksichtigt werden. Die erhaltenen Erkenntnisse und die phänomenologischen Beobachtungen des AP1 wurden anschließend zum Postulat eines Reaktionsnetzwerkes verwendet.

AP4 - Synthese von OME aus MeOH/DME: Kontinuierliches Verfahren

Die Darstellung eines kontinuierlichen Betriebs des Katalysators Dowex50Wx8 konnte anhand der OME-Synthese aus Methanol und Paraformaldehyd dargestellt werden. Der Versuch hatte eine Dauer von 17.4 Tagen und zeigt keine besondere Deaktivierung auf. Hierdurch wurde der Nachweis einer Langzeitaktivität des hochaktiven OME-Synthesekatalysators erbracht.

Die Darstellung eines kontinuierlichen Synthesebetriebs für die OME-Synthese aus DME und Trioxan konnte in diesem Projekt erstmals realisiert werden. Hierdurch werden nachfolgende Untersuchungen zur Effizienz und einer möglichen kinetischen Steuerung dieses Syntheseansatzes ermöglicht.

AP5 - Untersuchungen zur Trennung der Produktgemische und Recycling: Chemische Modifikation der OME

Die Möglichkeit zur extraktiven Aufreinigung von OME aus wässrigen Synthesemischungen wurde erfolgreich aufgezeigt. Hierbei wurden die Verteilungskoeffizienten für die OME-Oligomere bei einer Extraktion mit Dodecan bestimmt. Eine bevorzugte Orientierung der kurzkettigen Oligomere in die organische Phase konnte festgestellt werden. Das Trennverfahren könnte eine gute Ergänzung zur Reaktivdestillation des Projektpartners TUKL darstellen.

Die Entwicklung einer modifizierten Synthese ermöglicht eine hochreine Bemusterung von OME 2. Hierdurch konnten Kraftstoffkenndaten und physikochemische Größen bestimmt werden. Die zusätzlich entwickelte diskontinuierliche Destillationstechnik ermöglicht die Darstellung von Mustermengen und analytischen Standards. Die eingesetzte Hempel-Kolonnen kann als „Standard-Bauteil“ kostengünstig bezogen werden. Mit Hilfe des beschriebenen Trennapparates und den bestimmten Destillationsparametern können hochreine OME-Materialien in chemischen Laboren dargestellt werden.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität und Lagerbeständigkeit zeigen, dass OME-Verbindungen durch die Anwendung bestehender Prüfverfahren nur bedingt charakterisiert werden können. So zeigen die Anwendung von PetrOxy- und Rancimat-Test widersprüchliche Aussagen bei dem Vergleich mit einer Dieselreferenz auf. Die Entwicklung eigener Beurteilungsverfahren für OME erscheint daher notwendig.

AP6 - Kontinuierliche und integrierte Direktsynthese von OME aus MeOH/DME

Eine neuartige Technik zur Darstellung hochkonzentrierter Formaldehyd-Ströme zur OME-Synthese konnte im Rahmen des Projektes entwickelt werden. Hierbei wurde Formaldehyd aus einer wässrigen Formaldehydlösung mittels Reaktivextraktion in Halbacetale überführt. Die anschließende thermische Zersetzung der Halbacetale konnte zur gezielten Freisetzung von Formaldehyd genutzt werden. Der freiwerdende Formaldehyd konnte anschließend für eine OME-Synthese eingesetzt werden. Hiermit wurde ein neues Konzept für die Erzeugung von hochkonzentriertem gasförmigem Formaldehyd entwickelt.

Teilvorhaben

FKZ: 22403914 TUKL: Verfahrenstechnik

Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Die Arbeiten am Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD) zielen auf die Entwicklung eines Verfahrens zur Synthese von OME aus Formaldehyd und Methanol in wässriger Lösung ab. Ein solches Verfahren kommt ohne die Produktion von teuren Zwischenprodukten, z.B. Trioxan und Methylal, aus. Jedoch sind wässrige Lösungen aus Formaldehyd, Methanol, Methylal und OME thermodynamisch schwierig zu beschreiben. Um einen modellbasierten Verfahrensentwurf durchführen zu können, wird ein belastbares Reaktions- und Stoffdatenmodell im System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal + OME + Trioxan) benötigt. Eigene Vorarbeiten stellen bereits Teilbereiche bereit. Allerdings sind insbesondere das Phasenverhalten, das chemische Gleichgewicht und die Reaktionskinetik in wässrigen Systemen mit OME nicht bekannt. Auf Basis von Messungen kann dann ein Prozessmodell erstellt werden, das die Grundlage für den Verfahrensentwurf darstellt. Ziel ist die Simulation und Optimierung eines großtechnischen Verfahrens zur Herstellung von OME aus Formaldehyd und Methanol in wässrigen Lösungen.

Bearbeitete Arbeitspakete

Insgesamt wurden im Rahmen des Projekts durch den LTD 5 Arbeitspakete behandelt. Im Nachfolgenden werden die einzelnen Arbeitspakete kurz beschrieben. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf den vollständigen Bericht verwiesen.

AP1 - Modellierung Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

Für die Prozesssimulation eines neuen OME Verfahrens wurde ein Modell des VLE im System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal + OME + Trioxan) entwickelt. Mit dem Modell wird ebenfalls das Flüssig-flüssig Gleichgewicht (LLE) (siehe AP3) beschrieben. Das Modell ist eine Erweiterung des Modells von Kuhnert et al. [Kuh06], der das System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal) beschreibt. Die chemischen Reaktionen von Formaldehyd mit Wasser und Methanol zu Poly(oxymethylen) glykolen und Poly(oxymethylen) hemiformalen werden explizit berücksichtigt. Da das VLE und das LLE in nicht-saurer Umgebung modelliert wird, verhalten sich Methylal, OME und Trioxan inert [Alb 98].

In dem Modell wird die Nicht-Idealität in der flüssigen Phase über ein UNIFAC-basiertes Aktivitätskoeffizientenmodell beschrieben. Für die Beschreibung der OME, wird in dieser Arbeit eine neue Strukturgruppe hinzugefügt. Diese Gruppe heißt $(\text{CH}_2\text{O})_{\text{OME}}$. Für diese Gruppe wurden in dieser Arbeit Wechselwirkungsparameter angepasst oder durch Analogien ermittelt. Die Komponente Trioxan wurde hinzugefügt, indem Wechselwirkungsparameter von Albert [Alb98] übernommen wurden, der das System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Trioxan) beschreibt.

AP2 - Experimente und Modellierung chemische Reaktionen

Die chemischen Gleichgewichte und die Kinetik der chemischen Reaktionen von Formaldehyd und mit Wasser und Methanol in einer nicht-sauren Umgebung sind aus der Literatur bekannt [Hah95]. In Lösungen mit den Komponenten Formaldehyd, Wasser, und Methanol, werden die Actetale Methylal und OME durch Zugabe eines sauren Katalysators gebildet. Die chemischen Gleichgewichte und die Kinetik dieser Reaktionen wurden in dieser Arbeit untersucht. Die Experimente zur Untersuchungen wurden in einem Batchreaktor durchgeführt. Als saurer Katalysator wurde stets das saure Ionenaustauscherharz Amberlyst 46 verwendet. Es wurden die Parameter Temperatur (zwischen 333 und 378 K) und Zusammensetzung der Edukte variiert. Die Experimente decken einen großen Konzentrationsbereich ab. Aufbauend auf den experimentellen Daten wurde ein pseudohomogenes kinetisches Modell zur Beschreibung der Kinetik und der chemischen Gleichgewichte entwickelt.

AP 3 - Experimente und Modellierung Phasenzерfall

Es existiert aus Vorarbeiten ein Modell zur Beschreibung des Phasenzерfalls im System (Formaldehyd + Wasser + Methanol + Methylal) [Kuh06]. Der Einfluss von OME auf den Phasenzерfall war unbekannt und ist untersucht worden.

Die experimentelle Untersuchung des Phasenzерfalls erfolgte hauptsächlich in temperierten Doppelmantelgefäßen. Zusätzlich wurden einige Punkte mittels einer auf Magnetresonanzspektroskopie basierten Methode zusätzlich überprüft. Es wurden insgesamt Messungen in den Systemen $(\text{OME}_n + \text{Wasser})$, $(\text{OME}_n + \text{Wasser} + \text{MeOH})$ und $(\text{OME}_n + \text{Wasser} + \text{Formaldehyd})$. Alle Systeme lassen sich nach der Anpassung des Modells an die Messungen gut beschreiben.

AP 4 - Prozessmodell und Validierung

Die aus den anderen Arbeitspaketen verfügbaren Modelle wurden in eine Prozesssimulationssoftware implementiert, um damit ein Verfahrenskonzept zu erarbeiten und die Stromleiste für den erdachten Prozess zu berechnen. Dabei wurde ein Verfahren mit einem Reaktor, zwei Destillationskolonnen und einer

Membrantrennung entwickelt. Der entscheidende Trennschnitt in der ersten Kolonne wurde in einer an Lehrstuhl vorhandenen Laborkolonne überprüft. Dazu wurde die Kolonne an die vom Prozess vorhergesehenen Parameter angepasst. Die Kolonnenexperimente zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Vorhersage der Prozesssimulation. Zusätzlich wurde die Trennung der geplanten Membrananlage mit einer eigens dafür angeschafften Membrananlage im Labormaßstab getestet. Es konnte die Machbarkeit gezeigt werden. Im Rahmen der Arbeiten war jedoch keine Überprüfung der Langzeitstabilität möglich.

AP 5 - Verfahrensauslegung und Optimierung

Basierend auf der Prozesssimulation aus AP4 wurde das Verfahren mittels mehrkriterieller Optimierung hinsichtlich möglicher Prozessfenster untersucht. Da keine Aussage über Kosten für Energie, Einsatzstoffe oder Apparatekosten getroffen werden können, ist es nur so möglich Aussagen über günstige Kombinationen der genannten Dinge zu geben.

Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

Das Teilvorhaben konnte einen Prozess zur OME-Synthese erarbeiten, der gegenüber bisher bekannten Routen (Trioxan+Methylal) erhebliche Vorteile in Bezug auf Einsatzstoffe, Energie und apparativen Aufwand aufweist. Neben diesem Gesamtergebnis konnten auch neue Methoden wie die Flüssig-flüssig Gleichgewichtsmessung mittels NMR-Spektroskopie oder Mehrkriterielle Optimierung in der Prozesssimulation eingesetzt werden. Dabei konnten zahlreiche Studenten im Rahmen von Abschluss- oder Studienarbeiten in diese Methoden eingeführt werden und so in diese interessante Thematik eingeführt werden.

Teilvorhaben

FKZ: 22404014 TUM-LVK: Motorische Testung

Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Senkung von NO_x- und Partikelemissionen von Dieselmotoren im Hinblick auf die EU VI Norm. Um den sich stetig verschärfenden, gesetzlichen Abgasnormen gerecht zu werden, können prinzipiell drei Strategien verfolgt werden: 1. Eine möglichst ideale Verbrennung durch Optimierung von Parametern wie z.B. Abgasrückführung, Lade- oder Einspritzdruck. 2. Eine leistungsfähige Abgasnachbehandlung mit effizienten Filter- und SCR-Systemen. 3. Der Einsatz von Kraftstoffen bzw. Kraftstoffgemischen, die aufgrund ihrer chemischen Natur „sauber“ verbrennen und bereits im Verbrennungsstadium die Bildung von Schadstoffen unterbinden. Im Rahmen Forschungsprojekts *Oxymethylenether (OME): Umweltfreundliche Dieselmotorkraftstoffadditive aus nachwachsenden Rohstoffen* wurde der Schwerpunkt auf letztere Strategie gelegt, da sie vielfältige, noch weitgehend ungenutzte Potentiale bietet.

Aufgabenstellung

Der Kraftstoff Oxymethylenether (OME) vereint zwei wichtige Funktionen, die gegenüber der Nutzung fossil basierter Destillatkraftstoffe zum Tragen kommen. Zum einen ist eine nachhaltige und CO₂-neutrale Herstellung ohne Nutzung fossiler CO₂-Quellen möglich, wobei Abfall-Biomasse als Rohstoff dient. Ein technologischer Übergang von der fossil basierten Industrie der Gegenwart gestaltet sich einfach, da Methanol als Ausgangsstoff der OME-Herstellung bereits in großem Umfang verfügbar ist – Rohstoff ist hier Methan in Form von Erdgas. In der Zukunft eröffnen sich durch Power-to-Liquid Verfahren potentiell weitere Herstellmöglichkeiten, wobei OME als Speicherform für volatil anfallenden Überschussstrom dient.

Zum anderen findet die motorische Verbrennung von OME unter deutlich geringerer Entstehung unerwünschter Schadstoffe statt. Insbesondere ist die Bildung von Rußpartikeln wesentlich geringer als bei Destillatkraftstoff. Dies eröffnet die Möglichkeit, innermotorische Maßnahmen zur Reduktion von Stickoxiden (NO_x) in großem Umfang umzusetzen, während bei herkömmlichem Diesel solche Maßnahmen (Abgasrückführung, Anpassung von Einspritzdruck und Einspritzzeitpunkt, etc.) stets in einem Zielkonflikt mit der Senkung der Partikelmasse (PM) und der Partikelanzahl (PN) stehen.

Bisher am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (LVK) der Technischen Universität München (TUM) durchgeführte Versuche haben gezeigt, dass mit einem technisch unveränderten Motorkonzept (Nutzfahrzeug-Dieselmotor) der Kraftstoff OME₁ in hervorragender Weise umgesetzt werden kann. So ließen sich dort Emissionswerte unterhalb des Niveaus der aktuellen Euro VI Norm nach Oxidationskatalysator erreichen – also gänzlich ohne Dieselpartikelfilter und ohne SCR-System oder NO_x-Speicherkatalysator. Arbeiten anderer Forschergruppen zeigen vergleichbar vielversprechende Resultate.

Während OME₁ als Kraftstoffkomponente bereits seit Jahren diskutiert wird, finden sich in der Fachliteratur nur sehr wenige Arbeiten zu den höhermolekularen OME mit den Ordnungszahlen $n = 2$ und höher (im Folgenden „OME _{$n > 1$} “). Diese OME _{$n > 1$} unterscheiden sich von OME₁ durch ihren höheren Siedepunkt und somit ihre geringere Flüchtigkeit und ihren höheren Flammpunkt sowie durch ihre deutlich bessere Zündwilligkeit. OME _{$n > 1$} sind jedoch bislang nur im Rahmen industrieller Forschungsprojekte hergestellt worden und somit nicht im für Motorexperimente erforderlichen Umfang auf dem Markt verfügbar gewesen. OME₁ ist in gewisser Weise also als Modellschmierung der wesentlich besser für bestehende Kraftstofflogistik und existierende Motorentchnologie geeigneten OME _{$n > 1$} anzusehen. Mit zunehmender Kettenlänge steigt die Siedetemperatur der OME _{$n > 1$} wodurch sich Vorteile in der Handhabbarkeit im Vergleich zu OME₁ oder dem bei Umgebungsbedingungen gasförmigen Dimethylether (DME = OME₀) ergeben. Die notwendige Mindestschmierfähigkeit für Dieselmotorkraftstoffe ist nach EN 590 genormt und maßgebend für die Auslegung von kraftstoffgeschmierten Hochdruckeinspritzpumpen. Die von der Norm vorgegebenen 460 µm dürfen nicht überschritten werden, da eine Mangelschmierung zu Verschleiß des Hochdruckaggregats führt. Durch die verbesserten Schmiereigenschaften der OME _{$n > 1$} im Vergleich zu OME₁ sind nur geringe Mengen Additiv notwendig, um die nötigen Eigenschaften zu gewährleisten. Die Nachteile der schlechten Handhabbarkeit werden folglich umgangen, wenn OME _{$n > 1$} zum Einsatz kommen.

Am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (LVK) der Technischen Universität München (TUM) werden in diesem Forschungsvorhaben ausgewählte Oxygenatkraftstoffe der C1-Gruppe OME _{$n > 1$} in Reinform auf ihre Auswirkungen bei der motorischen Verbrennung hin untersucht.

Bearbeitete Arbeitspakete

Zu Projektbeginn wurde ein Messsystem entwickelt und in Betrieb genommen, das die Untersuchung geringer Kraftstoffmengen im Maßstab einiger Liter an einem Forschungsmotor erlaubt. Im bestehenden Aufbau ist zwar ein Kraftstoffwechsel während des Betriebs zum Vergleich eines Oxygenatkraftstoffs mit einem Referenzkraftstoff (z.B. Diesel) möglich, erfordert jedoch Spülmengen von 5 bis 10 Liter. Da verschiedene im

Labormaßstab erzeugte OME-Mischungen untersucht werden sollten, wurde das Kraftstoffsystem so modifiziert, dass der Testkraftstoff im laufenden Betrieb direkt am Injektor kurzzeitig umgeschaltet werden kann, so dass der Spülvorgang fast vollständig entfällt. Die OME_{n>1} wurden hierfür durch die neu aufgebaute Hochdruckeinheit mit geringen Totvolumina auf den erforderlichen Einspritzdruck von bis zu 2000 bar gebracht.

Die Aufwärm- und Stabilisierungsphase des Motors, während der bis zu 10 l Kraftstoff verbraucht werden, kann nach der Umrüstung mit Diesel oder mit einer in größeren Mengen verfügbaren OME-Referenzmischung (OME₂₋₆) durchgeführt werden, so dass auch hierfür keine Reinstoffe OME_n verbraucht werden müssen. Ebenfalls mit Projektbeginn wurden die zu untersuchenden Kraftstoffproben in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner (IKFT) definiert. Hierbei wurden die OME mit n = 2, 3, 4 und 5 als Reinstoffe einbezogen. Anschließend wurde die nötige Zugabe von Additiven festgelegt, die zur Erreichung einer ausreichenden Zündwilligkeit und Schmierfähigkeit der Kraftstoffe erforderlich ist. Die physikochemischen Eigenschaften der OME_{n>1} wurden durch die Projektpartner rechnerisch oder experimentell charakterisiert, um die nötigen Eingangsgrößen für die thermodynamische Auswertung der Experimente und die Bedatung der Simulationsmodelle zu erhalten.

Mit dem zu Projektbeginn entwickelten Messsystem wurden die hergestellten Reinkraftstoffe im Motorbetrieb untersucht und mit dem hochreinen Dieselreferenzkraftstoff HVO (hydrated vegetable oil, HVO) und der verfügbaren OME-Mischung OME₂₋₆ verglichen. Während zunächst nur kleine Mengen der OME-Reinstoffe für stichprobenartige Versuche zur Verfügung standen, wurde gegen Projektende eine größere Menge um je 100 l verfügbar, so dass die Destillate an unterschiedlichen Betriebspunkten (Drehzahl, Last) und bei verschiedenen Betriebsstrategien (mager, stöchiometrisch) untersucht und hinsichtlich ihres Emissions- und Wirkungsgradverhaltens verglichen wurden. Der Einzylinder-Forschungsmotor des LVK zeichnet sich durch flexible Parametrierbarkeit aus und ermöglicht somit für ausgewählte Kraftstoffmischungen eine optimale Einstellung des Brennverfahrens. Innerhalb eines sinnvollen Versuchsraumes konnten Parameter der Aufladung, der Abgasrückführung, der Einspritzung und der Arbeitsprozessführung zur Optimierung variiert werden. Um den Versuchsaufwand möglichst niedrig zu halten sollen Methoden zur statistischen Versuchsplanung (Design of Experiments, DoE) zum Einsatz kommen. Die Anordnung der Messstellen am Forschungs-Einzylindermotor ist so gewählt, dass ein Bezug zu Ergebnissen aus Serienmotoren hergestellt werden kann. Zur Bewertung der Kraftstoffmischungen werden die Abgasemissionen gemessen. Dies erfolgt über eine Gasanalyse mit der Abgasmessanlage AVL Sesam i60 und mit dem Ruß-Messgerät AVL Micro Soot Sensor, mit dem kontinuierlich während dem Versuchslauf die zu erwartende Partikelmasse (PM) gemessen wird. Zum Nachweis der Einhaltung der EU VI Abgasnorm ist neben der Partikelmasse auch die Anzahl der bei der Verbrennung entstehenden Partikel (PN) relevant. Um die Entstehung von Abgasemissionen zu quantifizieren wurden die Konzentrationen der Abgaskomponenten mittels FTIR-Gerät (AVL i60 Sesam FT SII) vermessen. Während der gesamten Projektlaufzeit und parallel zu den experimentellen Arbeiten wurde ein 3d-CFD-Simulationsmodell des Forschungsmotors aufgebaut. Damit werden Ladungswechsel, Ladungsbewegung, Einspritzvorgang, Spraybildung und Gemischbildung berechnet, um die experimentellen Ergebnisse zu deuten und Erkenntnisse für eine optimale Auslegung des Motors für den Betrieb mit OME zu gewinnen. Weiterhin können sich durch abweichende physikalische Kraftstoffkennwerte (Oberflächenspannung, Dichte, Verdampfungsenthalpie) Einflüsse auf die Ausbreitung des Sprays im Brennraum und die Verdampfung und Gemischbildung ergeben, die gegebenenfalls eine Anpassung der Einspritzstrategie, des Einspritzdrucks oder der Kolbengeometrie sinnvoll erscheinen lassen.

Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

AP 1 - Entwicklung Messsystem

Um Spülmengen zu reduzieren und den Motorbetrieb mit möglichst geringen Mengen OME_{n>1} darzustellen, wurde ein bestehendes Hochdrucksystem um zweites Einspritzsystem erweitern. Die Kraftstoffumschaltung wird hochdruckseitig vor dem Injektor mittels Pneumatikventilen realisiert. Die Leckagemengen des Injektors werden niederdruckseitig durch Universalventile in das entsprechende Tanksystem zurückgeleitet. Das dadurch entstehende Spülvolumen beträgt ca. 100 ml, die Einlaufphase nach der Hochdruckumschaltung ist damit deutlich verkürzt. Die Druckerzeugung und Kraftstoffförderung erfolgt durch eine kraftstoffgeschmierte 3-Stempel Radialkolbenpumpe. Die Entwicklung der Schmierfähigkeitsadditivierung wurde im laufenden Projekt erarbeitet. Zur Regelung des Einspritzdrucks wird ein piezoresistiver Absolutdrucksensor mit einem Messbereich von 0 ... 3000 bar verwendet. Der Kraftstoffverbrauch wird durch einen Coriolis Massendurchflussmesser mit einem Messbereich von 0 ... 30 kg/h aufgezeichnet. Das angepasste Hochdrucksystem wurde erfolgreich in die Prüfstandsumgebung integriert und in Betrieb genommen, die Vermessung der Kraftstoffe OME₂, OME₃, OME₄ und OME₅ erfolgte mit diesem System.

AP2 - Bestimmung der Kraftstoffeigenschaften

Zur Vorbereitung der Common-Rail-Hochdruckpumpe für den Einsatz mit OME_{n>1} wurden im Vorfeld Quellversuche mit OME₂, OME₂₋₆ und herkömmlichem Diesel für verschiedene Dichtungsmaterialien durchgeführt. Das Ziel dabei ist es, einen günstigeren Ersatz für die seither verwendeten Dichtungen aus

Perfluorkautschuk (FFKM) zu finden. Die Ergebnisse zeigen, dass Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) wegen seiner geringen Quellneigung für den Betrieb mit OME geeignet wäre, in Diesel jedoch stark aufquillt. Da am Versuchsmotor beide Kraftstoffe verwendet werden, wurde weiterhin das Dichtungsmaterial FFKM verwendet. Diese haben sich in früheren Quellversuchen und auch beim Motorbetrieb mit OME₁ stabil verhalten (Gewichtszunahme nur 3,1 % nach 3 Tagen in OME₁) und gelten auch gegen Dieselkraftstoff als äußerst beständig.

In weiteren Untersuchungen wurde die Medienbeständigkeit des Dichtungswerkstoffes Fluorkautschuk (FKM) mit steigendem Fluoranteil untersucht. Die Proben wurden drei Tage in OME₁, OME₂ und die Referenzmischung OME₂₋₆ eingelegt. Die Änderung der Materialkennwerte (Volumenänderung ΔV , Härteänderung ΔH , Zugfestigkeitsänderung ΔF , Änderung der Reißdehnung ΔD) wurde vor und nach der Einlagerung anhand von Normprüfstäben im Werkstofflabor bestimmt und ist ein Indiz für die Medienbeständigkeit bzw. chemische Resistenz der Werkstoffe. Aus den Quellversuchen geht hervor, dass ein steigender Fluoranteil zu einer Verbesserung der Medienbeständigkeit führt. Dies belegt der sinkende Betrag der Änderungswerte aller mechanischen Kennwerte bei steigendem Fluorgehalt. Es ist jedoch festzuhalten, dass selbst bei einem hohen Fluorgehalt kein ausreichend stabiles Verhalten nachgewiesen werden konnte. Damit sind FKM-Dichtungen auch bei erhöhten Fluorgehalt für den Betrieb mit OME ungeeignet. Lediglich FFKM (mit einem Fluorgehalt > 72%) zeigte in den Voruntersuchen und im Motorbetrieb eine ausreichende Beständigkeit. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass OME mit höherer Kettenlänge schwächere Lösungsmittleigenschaften aufweist. Eine Einlagerung der Dichtungsmaterialien in OME₂₋₆ hat im Vergleich zu OME₁ und OME₂ geringere Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Dies kann durch die Kettenlänge der OME erklärt werden. Ein Hineindiffundieren der OME-Moleküle in die Dichtungswerkstoffe wird durch steigende Kettenlängen erschwert, weshalb OME₁ und OME₂ im Vergleich zu OME₂₋₆ stärkere Lösungseigenschaften aufweisen. Die entwickelte Hochdruckeinheit ist für beide Kraftstoffe (OME und Diesel) ausgelegt um die Inbetriebnahme des Systems und Referenzmessungen mit Diesel zu ermöglichen, weshalb weiterhin Dichtungen aus FFKM und PTFE verwendet werden.

Bei der Additivierungsentwicklung hat sich gezeigt, dass die Schmierfähigkeit stark von der Reinheit der OME-Destillate abhängt. Durch möglichst geringe Additivmengen sollte eine Beeinflussung des Verbrennungsprozesses und der Emissionen verhindert werden. Dies wurde für OME₃ und OME₄ mit einer Additivkonzentration von 100 ppm Palmitinsäure realisiert. Mechanischer Verschleiß der kraftstoffgeschmierten Hochdruckpumpe oder nachteilige Effekte in den Emissionen konnten nicht festgestellt werden.

Die physiko-chemischen Eigenschaften der Oxymethylenether entlang der homologen Reihe wurden gemeinsam mit den Projektpartnern ermittelt und können folgender Tabelle entnommen werden:

	HVO	OME ₁	OME ₂	OME ₃	OME ₄	OME ₅	OME ₂₋₆ **
CAS-Nr.	68334-28-1	109-87-5	628-90-0	13353-03-2	13352-75-5	13352-76-6	-
Summenformel	-	C ₃ H ₈ O ₂	C ₄ H ₁₀ O ₃	C ₅ H ₁₂ O ₄	C ₆ H ₁₄ O ₅	C ₇ H ₁₆ O ₆	-
O-Gehalt [m.-%]	0,0	42,1	45,2	47,0	48,1	48,9	46,3
Siedepunkt [°C]	210-302	42	105	156	202	242	260
Flammpunkt [°C]	76	-32	12	54	88	115	68
Schmelzpunkt [°C]	k.A.	-105	-70	-43	-10	18	k.A.
HFRR [µm]	343	759***	420***	534	465	437	350
Cetanzahl [-]	70	29	63	67	76	90	74,1
unterer Heizwert [MJ/kg]	43,7	22,4	20,6	19,4	18,7	18,1	19,2
Dichte [kg/m ³]	0,78	0,86	0,98	1,03	1,07	1,11	1,07
HVO-Äquivalent [m ³ /m ³]	1	1,74	1,69	1,69	1,69	1,69	1,73
H/C Verhältnis [-]	1,86	2,67	2,50	2,40	2,33	2,29	2,38
O/C Verhältnis [-]	0,0	0,67	0,75	0,8	0,83	0,86	0,79
Mindestluftbedarf [kg/kg]	14,41	7,30	6,54	6,12	5,85	5,66	6,11
CO ₂ [g/kWh]*	264,6	274,6	289,8	299,7	306,7	311,8	304,7
H ₂ O [g/kWh]*	100,7	149,9	148,3	147,2	146,5	145,9	146,7

* Verbrennungsprodukte bei vollständiger Verbrennung

** Referenzmischung: 0,15% OME₂, 47,11% OME₃, 29,48% OME₄, 16,7% OME₅, 5,56% OME₆, 1% Rest

*** Prüftemperatur 20 °C aufgrund des niedrigen Siedepunkts. Normprüftemperatur: 40°C

AP 3 - Motorenversuche Einzylinder

Die Entstehung von Stickoxidemissionen ist maßgeblich von hohen lokal Brennraumtemperaturen begünstigt. Bei einer dieselmotorischen, diffusiven Verbrennung entstehen lokale Inhomogenitäten im Kraftstoff-Luftgemisch. Diese führen zu Temperaturspitzen, welche in Kombination mit dem großen Sauerstoffüberschuss der mageren Verbrennung zur Stickoxidbildung führen. Eine effektive Möglichkeit zur NO_x-Reduktion bietet entsprechend die Kühlung des Brennraums durch Abgasrückführung (AGR). Das inerte und gekühlte Abgas bedingt durch dessen hohe Wärmekapazität eine drastische Reduktion der NO_x-Emissionen. Durch eine zunehmende AGR wird die Brennraumladung angefettet, das Verbrennungsluftverhältnis λ sinkt. Das zusätzliche Abgas senkt die Brennraumtemperatur und reduziert die NO_x-Bildung. Dieser Effekt ist kraftstoffunabhängig für HVO und OME gleichermaßen ausgeprägt. Die Absenkung des Verbrennungsluftverhältnisses bedingt gleichermaßen einen Anstieg der Partikel- und Rußemissionen, da lokale Inhomogenitäten der Brennraumladung zunehmen. Zudem hemmt die reduzierte Brennraumtemperatur und das sinkende Sauerstoffangebot die Nachoxidation der Rußpartikel. Ein exponentieller Anstieg der Partikelemissionen ist bei herkömmlichem Diesel bzw. HVO die Folge. Für den Kraftstoff OME₂₋₆ bleibt dieser Partikelanstieg aufgrund des zusätzlichen, kraftstoffgebundenen Sauerstoffs aus.

OME-Kraftstoffe lösen somit den typischen NO_x-Ruß-Trade-Off, jedoch bewirken innermotorische Maßnahmen, wie z.B. hohe Abgasrückführungsraten, einen hohen Wirkungsgradverlust und eine zunehmend unvollständige Verbrennung. Bei stöchiometrischer Verbrennung sinkt der Wirkungsgrad aufgrund der verschleppten Verbrennung drastisch. Zudem steigen die Rohemissionen CH₄ und CO durch die zunehmend unvollständige Verbrennung an. In diesem Bereich ist eine Anwendung der Oxygenatkraftstoffe nicht sinnvoll, da der Motorwirkungsgrad stark abfällt und Rohemissionen steigen, welche weder durch einen Oxidationskatalysator noch durch einen 3-Wege-Katalysator konvertierbar sind. Dieser Betriebsbereich muss zwingend vermieden werden. Für die dieselmotorische Anwendung wird der magere Bereich ($\lambda > 1,15$) vorgezogen. Hier herrscht aufgrund des großen Luftüberschusses eine nahezu vollständige Verbrennung bei geringen CH₄- und CO-Emissionen sowie hohem Wirkungsgrad. Die damit einhergehenden NO_x-Emissionen müssen in zukünftigen Anwendungen durch Abgasnachbehandlungssysteme (z.B. NO_x-Speicherkat) oder weitere innermotorische Maßnahmen reduziert werden.

Die physikochemischen Eigenschaften der OME beeinflussen den Sprayaufbruch, das Verdampfungsverhalten und die Verbrennung maßgeblich. Vor allem die Siedetemperatur der Oxygenate hat einen entscheidenden Effekt auf die Verbrennungsintensität und die NO_x-Bildung. Mit hoher OME-Kettenlänge steigt die Siedetemperatur der Kraftstoffe. Damit verlangsamt sich die Gemischaufbereitung (Zerstäubung, Verdampfung, Transport in die Flammenzone), wodurch die Verbrennung langsamer und weniger intensiv verläuft. Dies resultiert in geringeren NO_x-Rohemissionen. Es kann eine nahezu lineare Proportionalität der NO_x-Emissionen zum Sauerstoffgehalt der OME abgeleitet werden. Im Teillastbetrieb (13 bar ind. Mitteldruck) entspricht dies einer NO_x-Reduktion von ca. 8 % bei einer Erhöhung der OME-Kettenlänge von zwei auf vier. Der indizierte Motorwirkungsgrad bleibt hingegen konstant.

Die Partikelmasse (PM) scheint eine steigende Tendenz mit zunehmendem Sauerstoffgehalt aufzuweisen. Jedoch sind die PM-Emissionen aller OME_n weit unterhalb der Euro VI Grenzwerte (10 mg/kWh) und an der unteren Nachweisgrenze des PM-Messgerätes. Ein exakter Zusammenhang zwischen PM und OME-Kettenlänge (bzw. Sauerstoffgehalt) kann deshalb nicht festgestellt werden. Die CO Emissionen sind im mageren Motorbetrieb ebenfalls weit unterhalb der EURO VI (1,5 mg/kWh im WHSC Fahrzyklus), zeigen jedoch mit zunehmendem Sauerstoffgehalt einen linearen Abfall. Eine Korrelation zwischen CO und OME-Kettenlänge ist wahrscheinlich wird in folgenden Auswertungen (in Form weiterer Veröffentlichungen, s. Erfolgskontrollbericht) in weiteren Motorbetriebspunkten analysiert werden. Gemäß der veränderten Stöchiometrie der Kraftstoffe steigen die CO₂ Emissionen linear mit der OME-Kettenlänge.

Die Partikelzahl (PN10 und PN23) zeigt einen leichten Anstieg mit zunehmender Kettenlänge. Die Entstehung von Partikeln wird generell in zwei parallel ablaufende Mechanismen aufgeteilt: Partikelbildung (durch Pyrolyse $\hat{=}$ Kraftstoffzersetzung bei hohen Temperaturen) und Partikeloxidation. Untersuchungen mit Oxygenaten zeigen, dass mit zunehmendem Sauerstoffgehalt des Kraftstoffes lokal magerere Verbrennungsbedingungen herrschen und sowohl Partikelformation als Partikeloxidation beeinflusst werden. Dies führt in der bekannten Literatur zu erheblichen Partikelreduktionen im Vergleich zu regulärem Dieselmotor. Jedoch wurde in bekannten Untersuchungen der Einfluss von Oxygenat-Blends (Diesel oder andere fossile Energieträger) untersucht, die vorliegende Auswertung reiner OME-Destillate wurde bisher nicht durchgeführt. Die erhöhten Partikelemissionen können durch den zunehmend diffusiven Anteil der verlangsamt Verbrennung erklärt werden. Das sinkende PN10 / PN23 Verhältnis deutet einen erhöhten Anteil kleiner Partikel an. Diese Phänomene werden ebenfalls anhand weiterer Betriebspunkte und Messung von Partikelgrößenverteilungen in geplanten Veröffentlichungen im Detail diskutiert. Zudem wird die Integration der OME₅-Messungen in die Auswertung erfolgen.

AP4 – Simulation

Innerhalb dieses Forschungsvorhabens wurde ein Einspritzmodell erweitert und mit den kraftstoffspezifischen, physikochemischen Stoffeigenschaften der homologen OME-Reihe parametrisiert, um den Einspritzvorgang und die Gemischbildung der Oxygenatkraftstoffe simulativ aufzuarbeiten. Die Stoffdaten für die Parametrierung wurden von den Projektpartnern (KIT IKFT, TUKL LTD) gesammelt und bereitgestellt. Validiert wurde das Modell für den Kraftstoff OME₁ anhand experimenteller Spraykammermessungen welche innerhalb des *xME-Diesel* Projekt bereitgestellt wurden.

Das entwickelte Simulationsmodell wurde zunächst mit OME₁ angepasst und validiert. Der Fokus lag hierbei auf der Annäherung der Flüssigeindringtiefe des Einspritzstrahls an die experimentellen ermittelten Spraykammermessungen. Anhand des validierten Simulationsmodells wurden daraufhin die Kraftstoffdaten für OME₂ und OME₃ implementiert und ausgewertet. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Gasphase unabhängig von der Kettenlänge der Kraftstoffe nahezu identisch ausbreitet und somit bis zur Zündung des Kraftstoffs eine ähnliche Gemischaufbereitung gewährleistet ist. Die geringere lokale Anfettung mit steigender Kettenlänge ist auf den reduzierten stöch. Luftbedarf zurückzuführen. Es konnte durch die berechneten Verdampfungsraten der verschiedenen OME ein Zusammenhang zwischen Brenndauer im Motorbetrieb und Siedetemperatur hergestellt werden. Mit steigender OME-Kettenlänge steigt die Brenndauer aufgrund der höheren Siedetemperatur und verlangsamten Gemischaufbereitung. Zudem ist die maximale Wärmefreisetzung geringer, weshalb die Spitzentemperaturen und NO_x-Emissionen sinken.

Gemeinsam bearbeitete Arbeitspakete

FKZ: 22403814 KIT-IKFT: Synthese

FKZ: 22403914 TUKL-LTD: Verfahrenstechnik

FKZ: 22404014 TUM-LVK: Motorische Testung

AP7 - Ökonomische und ökologische Bewertung

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden Betrachtungen zu ökologischen und ökonomischen Aspekten der OME-Herstellung durchgeführt. Hauptbestandteil dieser Betrachtungen war die Herstellung von OME aus unterschiedlichen Biomassetypen. Es erfolgte Untersuchung hinsichtlich der einzusetzenden Energien, anfallenden Emissionen und entstehenden Kosten. Weiterhin erfolgte eine ökonomische Bewertung der OME-Herstellung aus Methylal und Trioxan aus grünem Methanol.

AP8 - Vergleichende Bewertung mit anderen Biokraftstoffen

Im Rahmen dieses Arbeitspakets erfolgt ein Vergleich von OME mit anderen alternativen Kraftstoffen. Diese sind biomassestämmig oder basieren auf PtX-Ansätzen. Dafür wird eine Zusammenfassung bestehender Vergleichsstudien erarbeitet und vorgestellt. Es erfolgt eine Gegenüberstellung von OME und anderen Biokraftstoffen anhand der Herstellungskosten aus AP7. Abschließend werden die Anwendungspotentiale von OME im Bereich der motorischen Nutzung und der Kraftstoffeigenschaften betrachtet.

AP9 - Implementierungsplan zur Markteinführung

Im Rahmen dieses Arbeitspakets erfolgten vorbereitende Maßnahmen zur Markteinführung von OME. Hierbei werden sicherheitstechnische, normative und markthemmende Aspekte für OME-Kraftstoffe betrachtet und entsprechende Lösungen entwickelt. Gleichzeitig erfolgt die Initiierung von Vorhaben, welche die Begleitforschung einer Markteinführung von OME ermöglichen.

AP10 - Öffentlichkeitsarbeit

Im Rahmen des Förderzeitraums erfolgten zahlreiche öffentlichkeitswirksame Präsentationen und Veröffentlichungen durch die Projektpartner. Dadurch konnte die öffentliche Wahrnehmung des Forschungsgegenstandes „OME“ nachdrücklich gesteigert werden.

Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

AP7 - Ökonomische und ökologische Bewertung

Für die Umwandlung von Biomasse zu OME wurde eine umfangreiche Prozesskette entwickelt und bei Variation der eingesetzten Biomasse ökonomisch und ökologisch bewertet. Unter ökologischen Aspekten stellt die Verwendung von Forstabfällen die bevorzugte Strategie innerhalb der durchgeführten Betrachtungen dar. Die höchsten energetischen Aufwendungen entfallen mit 1.24 GJ/MJ auf die chemischen Konvertierungen der Biomasse zu OME. Die größten Treibhausgasemissionen entfallen mit 10.15 bis 14.25 g_{CO₂Eq}/MJ auf die Biomasseproduktion. Resultierende Herstellungskosten für OME liegen im Bereich von 0.89 bis 1.92 \$/l und sind stark von der Produktionskapazität und der eingesetzten Biomasse abhängig.

Für die Herstellung von OME aus den Intermediaten Methylal und Trioxan konnte eine direkte Korrelation zwischen den Herstellungskosten und dem Methanolpreis abgeleitet werden. Die ökonomische Konkurrenzfähigkeit von OME gegenüber Dieselmotorkraftstoff kann dadurch als Funktionalität von Erdöl- und Methanolpreis dargestellt werden. Wird ein Erwartungspreis für nachhaltig hergestelltes „grünes Methanol“ angesetzt, können entsprechende OME-Herstellungskosten von 0.91 bis 1.05 \$/l erwartet werden.

Das im Rahmen des FNR-Projektes entwickelte Herstellungsverfahren von OME aus Methanol und Paraformaldehyd verbessert die ökonomischen Voraussetzungen für eine OME-Produktion. Eine Effizienzbetrachtung unterschiedlicher Strategien zur OME-Herstellung ergab eine maximale Effizienz von 36.7% für eine OME-Herstellung aus CO₂ mittels elektrischer Hilfsenergien. Hiermit würde ein sowohl ökonomisch als auch ökologisch vielversprechendes Herstellungsverfahren zur Verfügung stehen.

AP8 - Vergleichende Bewertung mit anderen Biokraftstoffen

Es existieren bereits mehrere Vergleichsstudien zur Herstellung alternativer Kraftstoffe unter Einbeziehung von OME. Unabhängig von den zugrundeliegenden Nachhaltigkeitskonzepten durch Nutzung von Biomasse- oder PTX-Strategien, besteht eine sehr starke Abhängigkeit der vergleichenden Bewertung durch die Definition von Rahmenbedingungen und Vergleichsgrößen. In Analogie zu einem vorgestellten rein ökonomisch basierten Vergleich mit anderen Biokraftstoffen, ist es durch diese Vorgehensweise schwierig die Komplexität eines gesamten Kraftstoffsystems zu beurteilen. Die bisherigen Daten indizieren jedoch, dass

sich OME hinsichtlich seiner ökonomischen und ökologischen Kennzahlen ähnlich zu anderen Biokraftstoffkonzepten verhält. Die vorteilhaften Applikationseigenschaften von OME wurden bisher noch nicht in den entsprechenden Kennzahlen abgebildet. Hierzu zählen das vorteilhafte Emissionsverhalten, die Möglichkeit einer motorischen Optimierung des Emissionsverhaltens und die gute Übereinstimmung der physikochemischen Eigenschaften von OME mit Diesel. Hierdurch bieten OME gegenüber anderen Biokraftstoffen deutliche Vorteile. Dies gilt sowohl für klassische Kohlenwasserstoffe, als auch für Oxygenat-Kraftstoffe.

AP9 - Implementierungsplan zur Markteinführung

Im Rahmen des Fördervorhabens wurden wichtige Maßnahmen zur Unterstützung der Markteinführung vorgenommen. Hierzu zählen insbesondere die Formulierung von OME-Mischungen für Kraftstoffapplikationen, die Entwicklung eines Sicherheitsdatenblatts und die Teilnahme an Aktivitäten zur Kraftstoffnormung. Ferner wird im Rahmen von Folgeprojekten die Begleitforschung für einen Markteintritt durchgeführt.

AP10 - Öffentlichkeitsarbeit

Auf Basis der im Rahmen des Projekts durchgeführten Arbeiten entstanden öffentlichkeitswirksame Beiträge in Zeitschriften (Autobild, ADAC Motorwelt, Stuttgarter Zeitung), Radiosendungen (DLF, SWR1) und Fernsehsendungen (ARD, SWR, SAT1).