

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Ludger Peter Lautenschütz

aus Haltern am See

Tag der mündlichen Prüfung:

24.07.2015

Neue Erkenntnisse
in der Syntheseoptimierung
oligomerer Oxymethyldimethylether
aus Dimethoxymethan und Trioxan

Gutachter:

Prof. Dr. Eckhard Dinjus

Prof. Dr. Oliver Trapp

Für meine Eltern

Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Eckhard Dinjus für die hervorragende Betreuung, das große Vertrauen in mich und meine Arbeit und für die Möglichkeit, selbstständig und eigenverantwortlich zu arbeiten.

Bei Herrn Prof. Dr. Oliver Trapp bedanke ich mich für sein Interesse an meiner Promotionsarbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein großes Dankeschön gebührt Herrn Dr. Ulrich Arnold für die interessante Themenstellung, die gute wissenschaftliche Betreuung, die große Freiheit bei der Gestaltung der Dissertation, die Unterstützung beim Verfassen wissenschaftlicher Beiträge und vor allem für das stetige Vertrauen in mich und meine Forschungstätigkeiten.

Herrn Prof. Dr. Jörg Sauer danke ich für die interessanten Gespräche und die Finanzierung meiner Doktorarbeit. Herrn Prof. Dr. Manfred Döring gilt Dank für die Annahme als Doktorand und die anfängliche Betreuung meiner Dissertation.

Ein riesengroßes Dankeschön gilt meinen Labormädels Frau Diana Deutsch und Frau Yessica Kölmel, sowie meinen Azubis Herrn Alan Kurtz und Herrn Maximilian Bader für die zahlreich durchgeführten Versuche, die tatkräftige Unterstützung und die stets gute Stimmung im Labor 306 und in der „K-112“. Meinem Studienarbeiter Herrn Dipl.-Ing. Felix Wienk-Borgert danke ich für die hilfreiche und tatkräftige Unterstützung im PCC-Projekt.

Ganz besonders möchte ich mich bei jedem meiner Arbeitskollegen für die Hilfsbereitschaft, den Zusammenhalt und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Durch euren großen Einsatz zur Integration in das Badner Land konntet ihr mir in kürzester Zeit das badische Lebensgefühl vermitteln und einhauchen. Die Zeit mit euch hat mir sehr viel Spaß bereitet. Herrn Dr. Johannes Schröder, Herrn Dr. Philipp Becker und Frau Dr. Ruaa Ahmad danke ich für die wertvollen Tipps sowohl beim Anlagenaufbau als auch bei der Katalysatoranalytik.

Für die stets schnelle technische Hilfe bei der Installation der PCC- und OMDME-Laboranlagen danke ich Herrn Siegbert Johnsen, Herrn Egbert Kehrwecker, Herrn Volker Meinzer sowie den weiteren Mitarbeitern der Werkstätten.

Für die Durchführung und Unterstützung im Rahmen der Analytik möchte ich ganz herzlich Herrn Dipl.-Ing. Wilhelm Habicht, Frau Jessica Heinrich, Frau Petra Janke, Herrn Hermann Köhler, Frau Marion Lenzner, Frau Jessica Maier, Frau Doreen Neumann-Walter, Herrn Dr. Thomas Otto, Herrn Bernd Powietzka, Frau Simone Staudt und Herrn Gilbert Zwick danken.

Ein riesiger Dank geht an Frau Dr. Ruaa Ahmad, Frau Dr. Monica Fuchs, Herrn Dr. Michael Adolph und Herrn Dr. Olaf Walter für die wertvolle Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit. Ich weiß eure Mühen zu schätzen und bin dankbar für jeden gefundenen Fehler und Verbesserungsvorschlag.

Bei Frau Dr. Jelena Bogovic und Frau Dr. Monica Fuchs möchte ich für die wichtige und hilfreiche Motivation zum zügigen Zusammenschreiben der Dissertation bedanken. Meinen Freunden aus Haltern am See, Aachen und vor allem Karlsruhe danke ich die für schöne Zeit außerhalb der Arbeitszeit.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten und stets für mich da waren, und meinen älteren Geschwistern Christian, Manuela und Andrea, von denen ich von Kindesbeinen an viel lernen konnte. Danke für den großen familiären Zusammenhalt!

Abstract

Oxymethylene dimethyl ethers ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$) bearing 3 to 5 CH_2O -units (OMDME 3-5) are promising diesel additives, as they are able to reduce soot and NO_x emissions. However, due to economic restrictions, an industrial synthesis process for these compounds has not been realized yet. As presented in this thesis, it was possible to synthesize oligomeric OMDME from dimethoxymethane (DMM) and trioxane (TRI), catalyzed by solid acids, in a more efficient and economical way as described in the literature.

For the first time, it was possible to carry out the synthesis of OMDME at atmospheric pressure and mild reaction temperatures below $40\text{ }^\circ\text{C}$, maintaining high reactivity. Besides optimizing process parameters and testing of catalysts, reaction kinetics were also evaluated and determined. Furthermore, the synthesis of oxymethylene diethyl ethers (OMDEE) and oxymethylene diacetate (OMDAc) was investigated and compared with each other.

The oligomerization of OMDME is a typical equilibrium reaction. In addition to DMM and TRI as starting materials, a series of oligomeric OMDME are also present in the equilibrium. All tests showed that the OMDME product mixture follows the Schulz-Flory distribution, even with varying DMM/TRI ratios. Solid acids, such as cation exchanger resins and zeolites, served as catalysts. Out of all tested resins and zeolites, Amberlyst36 among resins and BEA25 among zeolites exhibited the strongest catalytic activity. The chemical equilibrium was reached within a few minutes at room temperature. However, this high reactivity was only possible, when the synthesis of OMDME was performed in the absence of water, as minor traces of water already caused a significant loss of catalyst activity.

For the first time, it was further possible to verify that during the oligomerization the direct insertion of TRI into DMM takes place. This was observed due to an increased OMDME 4 concentration at the beginning of the reaction. Because of these and other results, a detailed reaction mechanism was postulated, which implies the insertion of TRI into the catalytically activated DMM. The proven high rate of transacetalization in the OMDME reaction led to the Schulz-Flory distribution even before chemical equilibrium was reached.

Kurzzusammenfassung

Oxymethyldimethylether ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$) mit 3 bis 5 CH_2O -Einheiten (OMDME 3-5) sind vielversprechende Dieseladditive zur Absenkung von Ruß- und NO_x -Emissionen. Bislang konnte ein Prozess zur großtechnischen Synthese aufgrund ökonomischer Aspekte nicht realisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es jedoch die oligomeren OMDME aus Dimethoxymethan (DMM) und Trioxan (TRI), mit Festkörpersäuren katalysiert, effizienter und ökonomischer, als bisher in der Literatur beschrieben, darzustellen.

Die Synthese der OMDME konnte erstmalig bei Atmosphärendruck bei sehr milden Reaktionstemperaturen unterhalb von $40\text{ }^\circ\text{C}$ mit hoher Reaktivität durchgeführt werden. Neben der Optimierung der Prozessparameter und der Testung von Katalysatoren wurden Versuche zur Bestimmung der Reaktionskinetik durchgeführt. Des Weiteren erfolgten vergleichende Versuche zur Synthese von Oxymethyldiethylethern (OMDEE) und von Oxymethyldiacetaten (OMDAc).

Die Oligomerisierung zu OMDME ist eine typische Gleichgewichtsreaktion. Neben den Edukten DMM und TRI liegen im chemischen Gleichgewicht oligomere OMDME vor. In allen Versuchen entsprach die Produktzusammensetzung der OMDME, auch bei variierendem DMM/TRI-Verhältnis, der Schulz-Flory-Verteilung. Als Katalysatoren dienten Festkörpersäuren wie Kationenaustauscherharze und Zeolithe, wobei der Amberlyst36 unter den Harzen und BEA25 unter den Zeolithen die höchsten katalytischen Aktivitäten zeigten. Das chemische Gleichgewicht konnte bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Minuten erreicht werden. Diese hohe Reaktivität wurde jedoch nur dann erzielt, wenn die Synthese der OMDME in Abwesenheit von Wasser durchgeführt wurde. Bereits geringe Wasserspuren führten zu einem signifikanten Aktivitätsverlust der Katalysatoren.

Während der Oligomerisierung konnte ein direkter TRI-Einbau in DMM durch eine erhöhte OMDME 4-Konzentration zu Beginn der Reaktion erstmalig nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Beobachtung sowie weiterer Versuchsergebnisse wurde ein detaillierter Reaktionsmechanismus aufgestellt, der den Einbau von TRI in das katalytisch aktivierte DMM impliziert. Die nachgewiesene hohe Transacetalisierungsgeschwindigkeit sorgte in der OMDME-Reaktion jedoch dafür, dass die statistische Schulz-Flory-Verteilung noch vor dem Erreichen des chemischen Gleichgewichts vorlag.

Wissenschaftliche Arbeiten

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Promotionsarbeit sind folgende wissenschaftliche Arbeiten entstanden:

Konferenzbeiträge (Poster):

Ludger Lautenschütz, Ulrich Arnold, Manfred Döring, Eckhard Dinjus, *Synthesis of oxymethylene ethers from dimethoxymethane and various formaldehyde-sources*, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14-16.März.**2012**, Weimar.

Ludger Lautenschütz, Ulrich Arnold, Eckhard Dinjus, Jörg Sauer, *Synthesis of oxymethylene ethers from dimethoxymethane (DMM) and trioxane*, Erneuerbare Energien, Helmholtz Association, 20.Nov.**2013**, Karlsruhe.

Ludger Lautenschütz, Ulrich Arnold, Eckhard Dinjus, Jörg Sauer, *Synthesis of oxymethylene ethers from dimethoxymethane and trioxane: Activity and long-term stability of catalysts*, 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 12-14.März.**2014**, Weimar.

Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, *Process Development for Efficient Synthesis of Oligomeric Oxymethylene Ethers (OME)*, Storage and Cross-linked Infrastructures (SCI), Helmholtz Association, 31.März.**2014**, Karlsruhe.

Ulrich Arnold, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, *Recent progress in the synthesis of oxygenate fuels*, 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11-13.März.**2015**, Weimar.

Ulrich Arnold, Ludger Lautenschuetz, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, *Production of Oxygenate Fuels from Renewable Resources*, EST 2015 - Energy, Science & Technology Conference and Exhibition, 20-22.Mai.**2015**, Karlsruhe.

Ulrich Arnold, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, *Recent progress in the synthesis of oxygenate fuels from renewable resources*, TMFB 2015 - Tailor-Made Fuels from Biomass - International Conference, 23-25.Juni.**2015**, Aachen.

Publikationen:

Ulrich Arnold, Christiane Altesleben, Silke Behrens, Sarah Essig, Ludger Lautenschütz, Dieter Schild, Jörg Sauer, *Ionic liquid-initiated polymerization of epoxides: A useful strategy for the preparation of Pd-doped polyether catalysts*, *Catalysis Today*, **2015**, 246, 116-124.

Patente:

Ulrich Arnold, Ludger Lautenschütz, Dorian Oestreich, Jörg Sauer, *Verfahren zur Herstellung von Oxymethylendialkylethern und deren Verwendung*, DE102014112021.3, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe (DE), **2015**.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	vi
Abstract	viii
Kurzzusammenfassung	ix
Wissenschaftliche Arbeiten.....	x
Inhaltsverzeichnis	xiii
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	xvi
1 Einleitung.....	1
2 Kenntnisstand.....	3
2.1 Entwicklungen im Bereich der Dieseldieselkraftstoffe.....	3
2.1.1 Abgasnormen im Dieselmotor.....	4
2.1.2 Oxygenate als Kraftstoffadditive im Diesel.....	6
2.2 Gewinnung der Edukte.....	12
2.2.1 Methanol.....	12
2.2.2 Formaldehyd.....	15
2.2.3 Trioxan.....	17
2.2.4 Dimethoxymethan.....	19
2.3 Synthese und Entwicklung der OMDME.....	21
2.3.1 Polyoxymethylene.....	22
2.3.2 Oligomere OMDME.....	25
2.3.3 Homologe oligomere Oxymethylene.....	41
2.4 Katalyse.....	44
2.4.1 Formen der Katalyse.....	45
2.4.2 Saure Zeolithe.....	47
2.4.3 Saure Kationenaustauscherharze.....	49
3 Ziel der Arbeit.....	51
4 Experimenteller Teil.....	52

4.1	Allgemeine Methoden.....	52
4.1.1	Verwendete Chemikalien	52
4.1.2	Katalysatoraktivierung und -vorbehandlung.....	54
4.1.3	Analysemethoden	56
4.2	Versuchsdurchführung	64
4.2.1	Autoklavenversuche.....	64
4.2.2	Glaskolbenversuche	66
4.2.3	Kontinuierliche Reaktionsführung in einem Glasrohrreaktor	66
4.2.4	Ansetzen einer homogenen FA/MeOH-Mischung.....	67
4.2.5	Aufarbeitung und Aufreinigung von OMDAE-Produktgemischen	68
4.2.6	Aufarbeitung und Aufreinigung von OMDAc-Produktgemischen.....	68
4.2.7	Löslichkeitsversuche	69
4.3	Charakterisierung der OMDME, OMDEE und OMDAc.....	70
5	Ergebnisse und Diskussion	79
5.1	OMDME aus DMM und TRI nach Syntheseroute A.....	79
5.1.1	Blindversuche	80
5.1.2	Parameterstudien mit A36Korn	82
5.1.3	Variation des TRI/DMM-Verhältnisses	90
5.1.4	Katalysatortests	97
5.1.5	Transacetalisierung.....	110
5.1.6	Kinetische Untersuchungen	113
5.1.7	Untersuchung der Eduktqualität.....	129
5.1.8	Untersuchung zur Langzeitstabilität der Katalysatoren	132
5.1.9	<i>p</i> -FA als alternative FA-Quelle	136
5.1.10	OMDME aus MeOH und FA-Quellen.....	143
5.2	OMDEE aus DEM und TRI nach Syntheseroute A.....	148
5.2.1	Reaktivität von DEM mit TRI	149
5.2.2	Variation des TRI/DEM-Verhältnisses.....	152

5.2.3	Katalysatortests	158
5.2.4	Transacetalisierung.....	161
5.3	Reaktionsmechanismus der Oligomerisierungsreaktion von DMM und TRI nach Syntheseroute A	165
5.3.1	Initiierung	167
5.3.2	Kettenwachstum und Kettenabbruch	171
5.3.3	Transacetalisierung.....	175
5.3.4	Katalysezyklus	176
5.3.5	Reaktivitätsunterschiede bei DMM und DEM.....	178
5.4	OMDAc aus Ac ₂ O und TRI nach Syntheseroute A	179
5.4.1	Parameterstudien.....	180
5.4.2	Variation des TRI/Ac ₂ O-Verhältnisses	185
5.4.3	Transacetalisierung von OMDAc	187
5.4.4	Reaktionsmechanismus der Oligomerisierungsreaktion von Ac ₂ O und TRI nach Syntheseroute A	190
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	197
	Literaturverzeichnis	203
	Anhang	215
	Abbildungsverzeichnis.....	232
	Verzeichnis der Schemata.....	239
	Tabellenverzeichnis.....	242

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

~	ungefähr
°	Grad (Winkel)
°C	Grad Celsius
Å	Ångström
ΔH_c	Standardverbrennungsenthalpie
ΔH_f	Standardbildungsenthalpie
ΔH_r	Standardreaktionsenthalpie
μm	Mikrometer
v	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
a	Jahr (<i>lat. annus</i>)
A15	Amberlyst15
A16	Amberlyst16
A36	Amberlyst36
A46	Amberlyst46
Ac_2O	Acetanhydrid
AGR	Abgasrückführung
aq	wässrig (<i>lat. aqueus</i>)
atm	Atmosphärendruck
a.u.	wie üblich (<i>lat. ab usu</i>)
bar	Druckeinheit, $1 \cdot 10^5 \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$
BET	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen nach Brunauer, Emmett und Teller
BrPh	Brombenzol
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CaH_2	Calciumhydrid

CDCl_3	deutertes Chloroform
cm^3	Kubikcentimeter
CO_2	Kohlenstoffdioxid
DEM	Diethoxymethan
DEM_{dry}	Diethoxymethan getrocknet über CaH_2
DME	Dimethylether
DMM	Dimethoxymethan
DMM_{dry}	Dimethoxymethan getrocknet über CaH_2
DMM_{SA}	Dimethoxymethan direkt bezogen von Sigma-Aldrich mit 0.40 m% Wassergehalt
E_A	Aktivierungsenergie
EA	Elementaranalyse
et al.	und andere (<i>lat. et alii</i>)
EtOAc	Ethylacetat
FA	Formaldehyd, CH_2O
FCC	<i>engl. Fluid catalytic cracking</i>
FID	Flammenionisierungsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GGW	Gleichgewicht
Gl.	Gleichung
h	Stunde (<i>engl. hour</i>)
H^+	Proton
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
HC	Kohlenwasserstoff (<i>engl. hydrocarbon</i>)

HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>engl. High Performance Liquid Chromatography</i>)
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
Kat.	Katalysator
KBr	Kaliumbromid
kg	Kilogramm
kJ	Kilojoule
Korn	Kationenaustauscher in Perlforn
kt	Kilotonnen
kV	Kilovolt
KV	kinematische Viskosität
kWh	Kilowattstunde
l	Liter
m%	Massenprozent
m	Masse
mA	Milliampere
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
ml	Milliliter

mm ²	Quadratmillimeter
mN/m	Millinewton pro Meter
mol	$6.02214129(27) \cdot 10^{23}$
MS	Massenspektroskopie
Mt	Megatonne
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
MTG	Methanol zu Benzin (<i>engl. Methanol to Gasoline</i>)
MTO	Methanol zu Olefinen (<i>engl. Methanol to Olefins</i>)
Mt	Megatonnen
n	Stoffmenge in mol
n.a.	nicht angegeben
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfit
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
NH ₃	Ammoniak
NiCr-Ni	Nickelchrom-Nickel
NO _x	Stickoxide
NMR	Kernspinresonanz (<i>engl. Nuclear Magnetic Resonance</i>)
OMDAc	Oxymethylendiacetat
OMDAc n	Oxymethylendiacetat mit n Oxymethyleneinheiten
OMDAc 3+	Oxymethylendiacetate mit mehr als 3 Oxymethyleneinheiten
OMDAE	Oxymethylendialkylether
OMDEE	Oxymethylendiethylether
OMDEE n	Oxymethylendiethylether mit n Oxymethyleneinheiten
OMDEE 5+	Oxymethylendiethylether mit mehr als 5 Oxymethyleneinheiten
OMDME	Oxymethylendimethylether mit n Oxymethyleneinheiten
OMDME n	Oxymethylendimethylether mit n Oxymethyleneinheiten

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

OMDME 5+	Oxymethylendimethylether mit mehr als 5 Oxymethyleneinheiten
p	Druck
p ₀	Atmosphärendruck
p-FA	<i>para</i> -Formaldehyd
PID	proportional–integral–derivative controller
POM	Polyoxymethylen
ppm	parts per million
pw	Pulver (<i>engl. powder</i>)
R	8.314 J/(mol · K), Gaskonstante
s	Sekunde
S	Selektivität
SA	Sigma-Aldrich
t	Tonne
t _{GGW}	Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts (Gleichgewichtszeit)
t _{1/2} [TRI]	Halbwertszeit von TRI
T	Temperatur
TOF	Wechselzahl (turnover frequency)
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TRI	Trioxan
U/min	Rührgeschwindigkeit in Umdrehung pro Minute
usw.	und so weiter
V	Volumen
vol%	Volumenprozent
WHSV	Massenfluss pro Katalysatormasse (<i>engl. weight hourly space velocity</i>)
X	Umsatz
XRD	Röntgendiffraktion (<i>engl. X-Ray Diffraction</i>)
Y	Ausbeute (<i>engl. yield</i>)
xx	

1 Einleitung

Die Erfindung des Verbrennungsmotors für Kraftfahrzeuge hat zu einer noch nie da gewesenen, rasanten Veränderung in unserem Leben und der Umwelt geführt. Die Produktion von Kraftfahrzeugen stellt heutzutage den mit Abstand größten Industriezweig dar. Nach Schätzungen der Vereinten Nationen wird sich der weltweite Fahrzeugbestand bis zum Jahr 2030 von 750 Millionen (Stand 2010) auf rund 1.5 Milliarden PKW und Nutzfahrzeuge verdoppeln [1]. Smog und Umweltverschmutzung, besonders in den asiatischen Metropolen, zeigen die negativen Auswirkungen dieser Entwicklung auf. Mit strikteren Abgasnormen wird versucht der erhöhten Luftverschmutzung entgegenzuwirken [2]. Neben den Weiterentwicklungen in der Abgasnachbehandlung stellen vor allem neuartige rußfrei verbrennende Kraftstoffe ein großes Potential zur Schadstoffabsenkung dar. Oligomere Oxymethyldimethylether (OMDME) werden neben Dimethylether (DME) als die vielversprechendsten Kraftstoffe bzw. Kraftstoffadditive zur effizienten Rußminderung von Dieselvebrennungsmotoren angesehen [3]. Als OMDME werden kurzkettige homologe Verbindungen des Dimethoxymethans ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{O)}_n\text{-CH}_3$ mit $n = 1$, DMM) bezeichnet, wobei als Kettenbaustein die Oxymethyleneinheit CH_2O dient. Diese Einheit kann in Form von Formaldehyd (FA) eingebaut werden. OMDME mit der Kettenlänge $n = 3\text{-}5$ sind als Additive besonders zu bevorzugen, da ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften annähernd den Kraftstoffkenndaten von Diesel entsprechen [4]. Dadurch sind sie als Kraftstoffadditive, ohne aufwendige Modifikationen der Dieselmotoren, direkt einsetzbar.

Die Synthese der oligomeren OMDME erfolgt heutzutage im Labormaßstab über zwei unterschiedliche Prozessrouten [5]. Bei der Direktsynthese aus Methanol (MeOH) und Formaldehyd entstehen neben den oligomeren OMDME Nebenprodukte in Form von Halbacetalen, welche die Produktausbeute mindern und prozesstechnisch die anschließende Auftrennung erschweren. Bei der zweiten Route wird zunächst das Zwischenprodukt DMM synthetisiert und aufgereinigt bevor es mit Trioxan (TRI), einer trockenen kristallinen Form des FA, zu OMDME reagiert. Die Produktausbeuten an OMDME sind hierbei um einiges höher und die Auftrennung kann mittels Destillation durchgeführt werden. Die Produktverteilung ist gleichgewichtslimitiert, sodass OMDME mit unterschiedlichen Kettenlängen

nebeneinander vorliegen [5]. Aufgrund der aufwändigen Prozesstechnik und der zu geringen Ausbeute an OMDME 3-5 konnte die Synthese der OMDME bislang nicht ökonomisch akzeptabel realisiert werden. Großtechnische Prozesse existieren bislang nur für die homologen Polymere, die sogenannten Polyoxymethylene (POM). Diese werden als Spezialkunststoffe im Automobilssektor und in der Elektrotechnik eingesetzt [6].

Zur Einführung der OMDME als Dieseladditive muss die Syntheseführung und die Produkttrennung weiter optimiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Fokus auf die Verbesserung der Synthese oligomerer OMDME aus DMM und TRI gelegt. Neben der Testung von Katalysatoren wurden die Prozessparameter optimiert. Dabei konnte ein tiefergehendes Verständnis der Synthese entwickelt werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Entwicklungen im Bereich der Dieselkraftstoffe

Der selbstzündende Dieselmotor löste seit seiner Erfindung (Rudolf Diesel, 1893) besonders im Transportsektor mehr und mehr den fremdzündenden Ottomotor ab. Galt der Dieselmotor früher noch als laut und leistungsarm, hat er sich seit Beginn der 1990er Jahre durch zahlreiche technische Innovationen (Common-Rail-Einspritzung, Turbolader, usw.) zunehmend zu einem leistungs- und konkurrenzfähigen Verbrennungsmotor entwickelt. Heutige Dieselmotoren sind laufruhig, drehzahlfreudig und entwickeln auch im niederen Drehzahlbereich ein hohes Drehmoment bei geringem Kraftstoffverbrauch. Durch die Erhöhung der Leistungsfähigkeit und der motorischen Effizienz stieg auch der Anspruch gegenüber dem Dieselkraftstoff [7]. Bestand ursprünglich der Diesel aus einfachem Petroleum, hat er sich zunehmend zu einem hoch standardisierten Kraftstoff entwickelt. In Europa unterliegt der Dieselkraftstoff strikt der EN 590 Norm [8], während in den USA die ASTM D975 Norm [9] einzuhalten ist (siehe Tabelle 1). Da Rohöl ein Naturprodukt ist und natürlichen Schwankungen unterliegt, muss jede Charge Diesel auf seine normierten Kenndaten untersucht und entsprechend durch Kraftstoffadditivierung ergänzt werden [10].

Tabelle 1. Ausgewählte Anforderungen an Dieselkraftstoffe nach EN 590 und ASTM D975.

Eigenschaften	Einheit	EN 590 [8]		ASTM D975 [9]	
		Min. ^a	Max. ^b	Min. ^a	Max. ^b
Cetanzahl	-	51	-	40	-
Dichte	kg/m ³	820	845	-	-
Flammpunkt	°C	55	-	52	-
PAK^c	m%	-	8	-	-
Schmierfähigkeit	µm	-	460	-	520
Schwefelgehalt	mg/kg	-	10	-	15
Viskosität^d	mm ² /s	2.0	4.5	1.9	4.1

^a minimaler Wert, ^b maximaler Wert, ^c PAK = Polyaromatische Kohlenwasserstoffe, ^d kinematische Viskosität.

Durch die europäischen Abgasgesetzgebungen (Euro-Norm) mussten im Laufe der Zeit die Kraftstoffspezifikationen angepasst werden. So wurde beispielsweise die

maximale Schwefelkonzentration im Diesel von 1993 bis heute (Stand 2015) um das 200fache abgesenkt [7].

2.1.1 Abgasnormen im Dieselmotor

Das ständig steigende Verkehrsaufkommen und die damit zunehmenden Umweltbelastungen führten in den letzten Jahrzehnten zu immer strikteren Richtlinien im Bereich der Abgasgrenzwerte. Vorreiter im Bestreben, die von den Kraftfahrzeugen verursachten Schadstoffemissionen gesetzlich zu begrenzen, war der US-Bundesstaat Kalifornien Mitte der 1960er Jahre. Bereits 1970 wurde in Europa durch die Europäische Gemeinschaft die Emission von Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) limitiert [11]. Während bis Mitte der 1980er Jahre der Abgasstrang eines Autos meist nur aus einem Rohr mit einem Schalldämpfer bestand, hat dieser Teil des Autos in den letzten 30 Jahren eine enorme Entwicklung durchlebt. Mittlerweile haben alle Industriestaaten Gesetze eingeführt, die die zulässigen Grenzwerte der Abgase sowie die Prüfmethode festlegen. Während in Europa die EU-Gesetzgebung (Euro-Norm) zählt, haben sich in den USA zwei Abgasgesetzgebungen durchgesetzt (CARB-Norm, EPA-Norm) [11]. Dieselabgase werden von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) als krebserregend eingestuft. Dies liegt einerseits an den hohen Stickoxidkonzentrationen (NO_x) im Vergleich zum Ottomotor, andererseits vor allem an den ausgestoßenen Ruß- und Feinstaubpartikeln (PM) [12]. Die Absenkung der NO_x -Werte wird durch die Abgasrückführung (AGR) gewährleistet, wobei zeitgleich Ruß- und Feinstaubwerte ansteigen. Dieser gegenläufige Effekt wird als Ruß- NO_x -Zielkonflikt oder PM- NO_x -tradeoff bezeichnet (siehe Abbildung 1) [2].

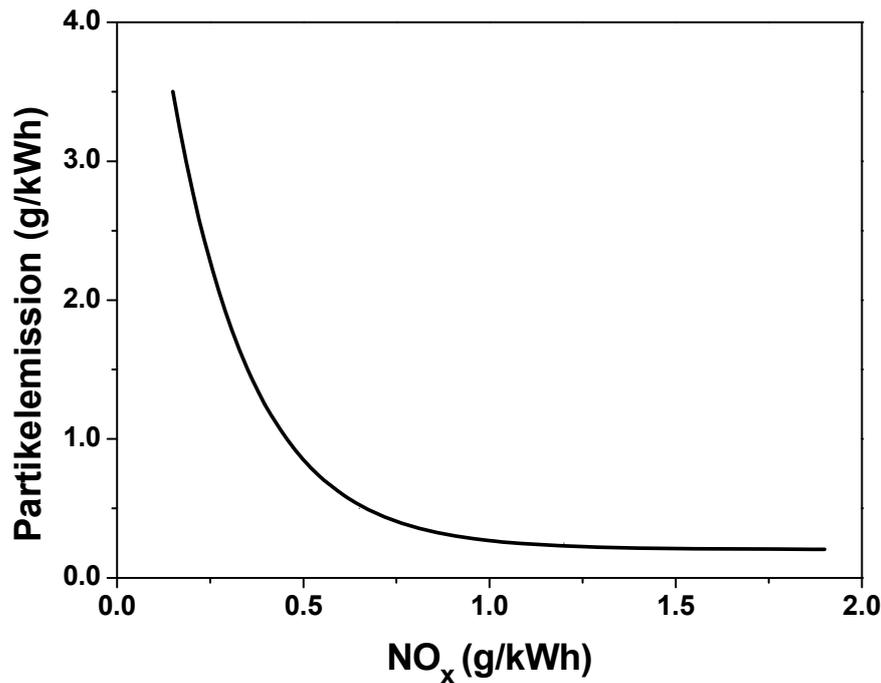


Abbildung 1. Grafische Darstellung einer Ruß-NO_x-Zielkonflikt-Kurve [13].

Um die Partikelemission von Dieselfahrzeugen zu begrenzen, werden regenerierbare Partikelfilter serienmäßig in Dieselfahrzeugen eingesetzt. Partikelfilter, bestehend aus Siliziumcarbid, können 90-99.9% der gesundheitlich relevanten Anteile aus dem Abgas entfernen und werden, wie z. B. bei der Common-Rail-Einspritztechnik, stetig regeneriert, was einen Kraftstoffmehrverbrauch zur Folge hat [14]. Eine weitere Technik zur NO_x-Senkung ist das SCR-System (Selective Catalyst Reduction), welches sowohl in Müllverbrennungs- und Industrieanlagen als auch in neueren Dieselmotoren eingesetzt wird. Durch die Einspritzung von Harnstoff erfolgt an einem SCR-Katalysator die selektive Reduktion von Stickoxiden, ohne dabei die Ruß- und Feinstaubkonzentrationen wie in AGR-Systemen zu erhöhen. Durch die neuen Abgasnachbehandlungstechniken haben sich die Kosten und die Komplexität für emissionsarme Verbrennungsmotoren deutlich erhöht [7]. Stetig sinkende Abgasgrenzwerte fordern heutzutage neue innovative Techniken zur Emissionsabsenkung. Die historische Entwicklung der Abgasgrenzwerte lässt sich Abbildung 2 entnehmen. Von 1992 (Euro 1) bis 2014 (Euro 6) wurden die Ruß- und NO_x-Grenzwerte schrittweise um mehr als das 10fache abgesenkt.

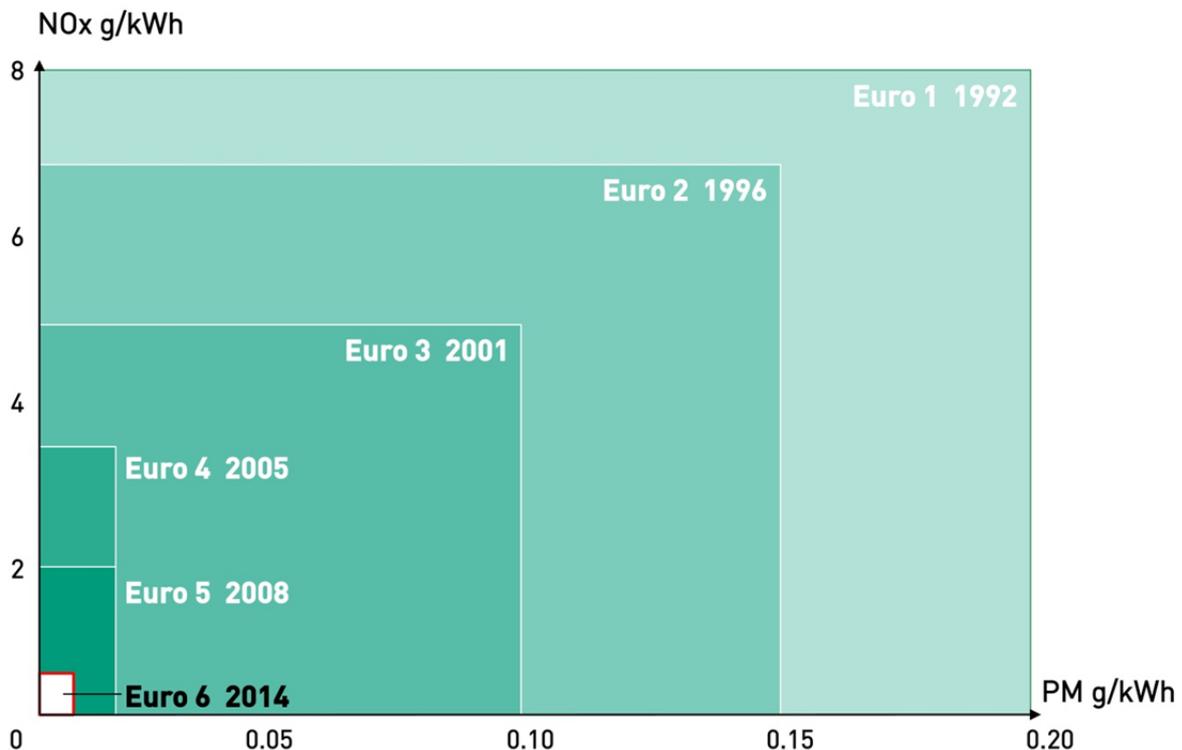


Abbildung 2. Entwicklung der europäischen Ruß- und NO_x-Abgasnormen für Dieselmotoren (PM = Ruß- und Feinstaubpartikel) [15].

Ein großes Potential zur Erfüllung der Euro 6-Abgasnorm liegt nun vor allem im Bereich der Kraftstoffverbesserung durch Additivierung schadstoffsenkender Komponenten im Kraftstoff. In zahlreichen Studien zeigte sich bereits, dass insbesondere Oxygenate rußmindernd wirken können [16-19]. Als Oxygenate bezeichnet man sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, wobei kurzkettige Alkohole und Ether zu ihren einfachsten Vertretern zählen.

2.1.2 Oxygenate als Kraftstoffadditive im Diesel

Heutiger Dieselmotorkraftstoff ist ein Gemisch (Blend) aus einer Vielzahl verschiedener langkettiger Kohlenwasserstoffe (C₁₀-C₂₂) bestehend aus Kerosin, verschiedenen Mitteldestillatfraktionen und Fettsäuremethylestern (Biodiesel). Er wird den landesüblichen Kraftstoffspezifikationen entsprechend zugemischt. Zur weiteren Verbesserung der Kraftstoffqualität und gemäß der Erfordernis zur Abgassenkung im Rahmen der Kraftstoffspezifikationen EN 590 werden zahlreiche Kraftstoffkomponenten als Dieseladditive vorgeschlagen und untersucht. Während Ethanol, Methyl-*tert*-butylether (MTBE) und Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) als gängige Otto-kraftstoffadditive gelten [10, 16, 20], wurden Oxygenate im Dieselmotorkraftstoff erst in den

1980er Jahren bei Feldversuchen in Linienbussen untersucht [21]. Als potentielle Additive werden vor allem Oxygenate untersucht, die kostengünstig, erneuerbar, nachhaltig synthetisierbar und ungiftig sind und im Gemisch mit Diesel die geforderten Dieselspezifikationen erfüllen können. Da Alkohole aufgrund ihrer geringen Zündwilligkeit als Dieselkraftstoffe nur bedingt einsetzbar sind, werden vor allem Etherverbindungen im Hinblick auf ihre Kraftstoffqualität und ihr Rußsenkungspotential in Dieselmotoren getestet [22].

2.1.2.1 Ether

Dimethylether (DME, CH_3OCH_3) ist der einfachste Ether und kann aus Methanol durch Dehydratisierung oder direkt aus Synthesegas selektiv und kostengünstig hergestellt werden (6-7 Mt im Jahr 2010, 368 \$/t im Jahr 2012 [23]) [21, 24, 25]. DME hat eine Cetanzahl von 55-60 und verbrennt aufgrund der Abwesenheit von C-C-Bindungen und dem hohen Sauerstoffanteil rußfrei und mit weit geringeren NO_x -Emissionen als herkömmlicher Diesel. Er wird heutzutage bereits als LPG-Additiv dem Autogas beigemischt [23]. Da DME ein Flüssiggas ist, erfordert sein Einsatz als Dieselkraftstoff bzw. -additiv jedoch aufwändige Modifikationen sowohl im Motorenbereich als auch im gesamten Versorgungsnetz. DME besitzt eine geringe Schmierfähigkeit, eine geringe Viskosität und wirkt zudem aggressiv gegenüber einer Vielzahl von Elastomeren, sodass sowohl Dichtungsringe als auch Schläuche dem Kraftstoff angepasst werden müssen [26-29].

Höhere Ether wie Diethylether (DEE), Di-*n*-Butylether (DBE) oder Di-*n*-Pentylether (DPE) weisen hohe Cetanzahlen von 180, 100 und 109 auf und liegen im Gegensatz zu DME flüssig vor. Motorentests zeigten jedoch, dass die signifikant schadstoffsenkenden Eigenschaften des DME beim DEE, DBE und DPE deutlich geringer ausfallen [18, 30-34]. Weitere vielversprechende und kostengünstige Ether sind Derivate des Glycerins und der Glycolether [17, 35].

In einer wichtigen Studie auf dem Gebiet der Rußminderung konnte durch Miyamoto et al. gezeigt werden, dass die Rußbildung stark von dem Sauerstoffgehalt des Oxygenats abhängt. Ab einem Sauerstoffanteil oberhalb von 38 m% wurde hierbei keine Rußbildung mehr beobachtet. Als Modellkraftstoff wurde ein Gemisch aus 80 vol% Diglycoldimethylether (Diglyme) und 20 vol% Dimethylcarbonat mit einem Sauerstoffanteil von 40 m% verwendet [18]. Durch das Ausbleiben der Rußbildung

entfällt der Ruß-NO_x-Zielkonflikt (siehe Abbildung 1), wodurch das AGR-System mit einer erhöhten Abgasrückführung effizienter arbeiten kann. Dies bedeutet, dass die NO_x-Werte zusätzlich abgesenkt werden können. Diglyme ist jedoch giftig und daher als Kraftstoffadditiv nur begrenzt einsetzbar. Nichtsdestotrotz konnte durch die Studie gezeigt werden, welche emissionsenkendes Potential Oxygenatkraftstoffe mit hohen Sauerstoffanteilen im Dieselmotor bieten.

2.1.2.2 Acetale

Als weitere oxygenierte Kraftstoffadditive können spezielle Acetale mit hohen Sauerstoffanteilen dienen. Acetaldehyddiethylacetal ist das bekannteste Acetal und wird bereits aus Ethanol und Acetaldehyd großtechnisch hergestellt [36, 37]. Studien zeigten, dass das Acetaldehyddiethylacetal (O-Gehalt von 27.1 m%) bereits rußmindernd wirkt, jedoch aufgrund seines niedrigen Flammpunktes eine wichtige Dieselspezifikation verfehlt [38, 39]. Von höhermolekularen Derivaten des Acetaldehyddiethylacetals wurden bislang keine weiterführenden Untersuchungen durchgeführt.

Dimethoxymethan

Dimethoxymethan (DMM, CH₃OCH₂OCH₃) ist ein vielversprechendes rußminderndes Additiv für Dieseldieselkraftstoffe und kann wie DME großtechnisch aus MeOH hergestellt werden. Es ist ungiftig, beliebig mit Diesel mischbar, hat gute Kälteeigenschaften, besitzt einen Sauerstoffgehalt von 42.1 m% und ist mit vielen Elastomeren verträglich. Reines DMM ist jedoch als Dieseldieselkraftstoff ungeeignet, da es neben der niedrigen Cetanzahl von 29-57 weitere wichtige Dieseldieselkraftstoffspezifikationen wie Schmierfähigkeit, Viskosität oder Flammpunkt nicht erfüllt [40]. In Experimenten zur Verbrennung von DMM-Dieseldiesel-Gemischen zeigte sich, dass der additivierte Kraftstoff zwar rußfreier verbrennt, eine drastische Abgassenkung jedoch erst mit reinem DMM erfolgt [30, 40-46]. Mit einem dieseldieselähnlichen Gemisch aus DMM und 6 m% höherkettigen Ethern (OME1a) zeigten Härtl et al., dass die Partikelanzahl ohne den Einsatz eines Partikelfilters um das 8fache niedriger liegt als von der Euro 6-Norm gefordert wird (siehe Abbildung 3). Diese Werte wurden jedoch nur mit OME1a erreicht. Bei einem Dieseldieselgehalt von lediglich 5 m% zeigen sich wieder die dieseldieltypischen Abgaskennwerte [47].

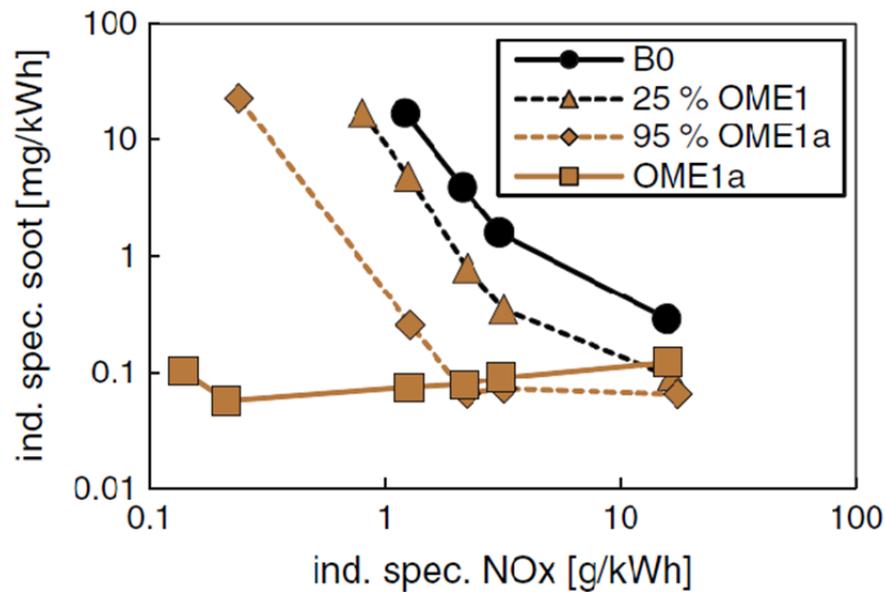


Abbildung 3. Ruß-NO_x-Zielkonflikt-Kurven bei verschiedenen Dieselkraftstoffen (B0 = Diesel, OME1 = DMM, OME1a = DMM + höhere Ether, ind. Spec. Soot = gemessene Ruß- und Feinstaubpartikel, ind. Spec. NO_x = gemessene NO_x-Werte) [47].

Als besonders problematisch bei der Verwendung von DMM ist die Emission von Methan erkannt worden [48]. Methan hat ein 25fach höheres Treibhauspotential als CO₂, sodass Methan-Emissionen strikt vermieden werden müssen. Es entsteht beim Verbrennungsprozess durch Reaktion von endständigen Methylradikalen des DMM mit Wasserstoff(radikalen). Aufgrund seiner besonders stabilen Struktur ist ein Abbau mit konventionellen Dieseloxydationskatalysatoren nicht möglich. Ein Abbau mit Nickelkatalysatoren bei 800 °C wäre möglich, wodurch die Abgasnachbehandlung jedoch an Komplexität zunimmt und eine deutliche Verbesserung ausbleibt [48].

Als vielversprechende Alternative werden daher Homologe des DMM angesehen, bei denen die Anzahl der inständigen Oxymethyleneinheiten (-CH₂O-) erhöht vorliegt, wodurch sich der Anteil der terminalen Methylgruppen prozentual verringert. Diese kurzkettigen Derivate werden als sogenannte oligomere Oxymethylendimethylether (OMDME) bezeichnet.

Oligomere OMDME

OMDME (CH₃O(CH₂O)_nCH₃) sind oligomere Verbindungen des DMM, deren physikalische Eigenschaften stark von der Anzahl n der Oxymethyleneinheiten (-CH₂O-) abhängen. Ein besonderes Interesse zur Kraftstoffadditivierung haben hierbei die Tri-, Tetra- und Pentamere (OMDME n mit n(CH₂O) = 3, 4, 5) erlangt, die sich aufgrund hoher Siedepunkte und hoher Cetanzahlen ideal als Dieselblends

eigenen. Naegeli und Moulton erkannten 1998, dass OMDME als Additive in Diesel die Schmiereigenschaften des Kraftstoffs zudem deutlich verbessern können, ohne dass sich Rußbildung und Cetanzahl signifikant verschlechtern. Die erwartete drastische Rußminderung der OMDME in der innermotorischen Verbrennung blieb bei den damaligen Motorentests jedoch aus und konnte nur bei DMM nachgewiesen werden [40, 49]. In den Folgejahren patentierten Marchionna et al. und Ströfer et al. den Einsatz von Oxymethylendialkylethern (OMDAE) als Dieseladditive mit cetanzahlverbessernden und rußmindernden Eigenschaften [50-53]. Große Aufmerksamkeit erlangte die Veröffentlichung „Oxymethylenether als Dieselkraftstoffe der Zukunft“ in der Motortechnischen Zeitschrift (MTZ) aus dem Jahr 2011, in der erstmalig einer breiten Öffentlichkeit die Verwendung der OMDME vorgestellt wurde. Durch die Beimischung von 20 vol% OMDME 3 und 4 (B7 + OMDME) zu Diesel konnten bei nahezu gleichbleibenden Dieselkenndaten drastische Rußminderungen von bis zu 60% erreicht werden (siehe Abbildung 4) [3].

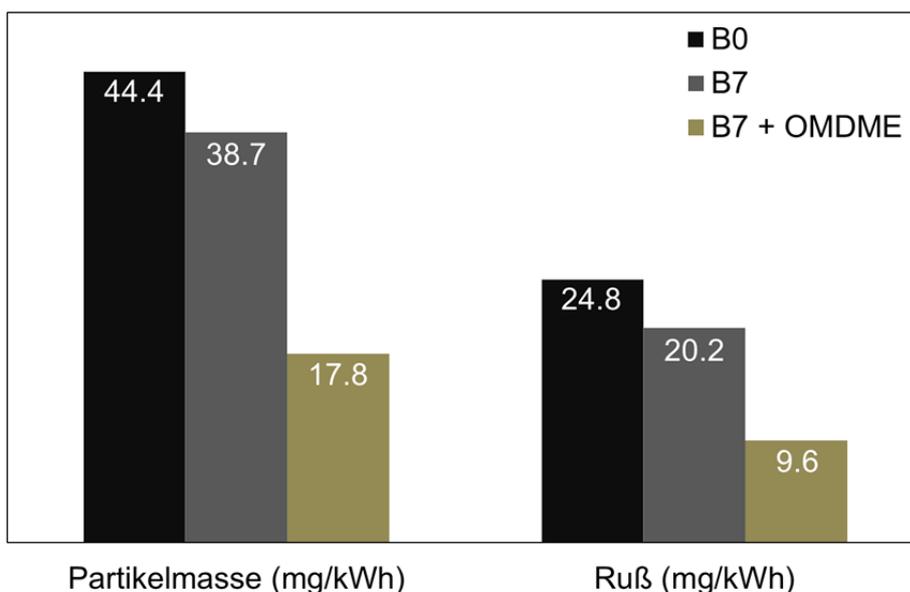


Abbildung 4. Partikelemission im ETC (European Transient Cycle) am Vollmotor (B0 = Diesel, B7 = Diesel mit 7 vol% Biodiesel, B7 + OMDME = B7 mit 20 vol% OMDME 3 und 4) [3].

Weitere Arbeiten auf dem Gebiet der OMDME erfolgten durch Marchionna et al. in den Jahren 2012 bis 2014 mit OMDME 3-5-Beimischungen zu konventionellen Dieselkraftstoffen [54-56]. Wichtige Kraftstoffkenndaten der Gemische wurden bestimmt, wobei verbesserte Cetanzahlen und Kälteeigenschaften festgestellt werden konnten. Wie bei DMM konnte bei reinen OMDME 3-5-Gemischen die Rußbildung nahezu vollständig vermieden und die NO_x-Emission durch erhöhte AGR

massiv reduziert werden. In einem OMDME-Diesel-Gemisch erfolgte bereits bei 12.5% OMDME-Beimischung eine Rußminderung von bis zu 40% [54]. Nachteilig zeigte sich, dass im Verbrennungsgas erhöhte Kohlenwasserstoff-, Kohlenmonoxid-, und Formaldehyd-Werte durch den Einsatz von OMDME hervorgerufen wurden, deren Abbau durch zusätzliche katalytische Abgasnachbehandlungen erfolgen müsste [55, 56].

Weitere umfassendere Untersuchungen wurden aufgrund mangelnder Verfügbarkeit von oligomeren OMDME bislang nicht durchgeführt. Die Bestimmung wichtiger Kraftstoffkenndaten sowie ausführlichere Tests an Motorenprüfständen samt kraftstoffangepasster Motorenmodifikationen stehen noch aus.

2.2 Gewinnung der Edukte

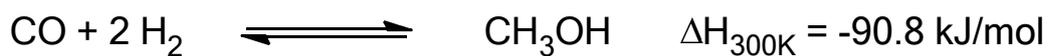
Oligomere OMDME können ausgehend von MeOH über mehrere Prozessschritte und verschiedene Syntheserouten synthetisiert werden (siehe Abbildung 13 in Kapitel 2.3.2.3). Für die großtechnische Produktion sind ökonomische Gesichtspunkte und die Verfügbarkeit der Edukte von zentraler Bedeutung. Im Folgenden sollen die etablierten großtechnischen Prozesse zur Herstellung der Edukte erläutert und auf die ökonomischen und ökologischen Aspekte näher eingegangen werden.

2.2.1 Methanol

Methanol (MeOH, CH₃OH) ist eine entzündliche, leicht flüchtige und giftige Flüssigkeit mit alkoholischem Geruch und stellt den einfachsten Vertreter aus der Stoffgruppe der Alkohole dar. Es gehört zu den wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie und wird für die Synthese vieler weiterer großtechnisch genutzter Chemikalien benötigt.

Synthese

MeOH kann aus Synthesegas großtechnisch hergestellt werden. Die MeOH-Bildung ist dabei gleichgewichtslimitiert (siehe Schema 1). Das Gleichgewicht lässt sich bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken nach dem Prinzip von Le Chatelier in Richtung der Produktseite verschieben.



Schema 1. Reaktionsgleichung zur Synthese von MeOH aus Synthesegas.

1923 wurde MeOH erstmalig großtechnisch in den BASF Leuna-Werken über das Hochdruckverfahren produziert. Historisch gesehen, lassen sich die großtechnischen Verfahren im Hinblick auf Reaktionsdrücke in drei Bereiche unterteilen, die Hochdruck-, Mitteldruck- und Niederdruck-Verfahren (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Großtechnische Prozesse zur Herstellung von MeOH aus Synthesegas [57].

Verfahren	Temp. (°C)	Druck (bar)	Katalysator	Entwicklung
Hochdruck	320-450	250-300	ZnO-Cr ₂ O ₃	1923 (BASF)
Mitteldruck	250-350	100-250	Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	ab 1966 (Vulcan)
Niederdruck	200-300	50-100	Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	1966 (ICI)

Aufgrund ökonomischer Aspekte wird MeOH größtenteils im Niederdruck- und Mitteldruck-Verfahren produziert. Das Mitteldruck-Verfahren liefert bei ähnlichen Temperaturen höhere Ausbeuten, ist jedoch verfahrenstechnisch kostenintensiver. Die Verbesserung der MeOH-Katalysatoren und vor allem der Synthesegasqualität hat dazu geführt, dass das Hochdruck-Verfahren seit Mitte der 1980er nicht mehr verwendet wird.

In der Industrie haben sich verschiedene Cu-ZnO-Al₂O₃ Katalysatoren durchgesetzt und werden je nach Prozessführung und Synthesegasqualität mit Promotoren zur Stabilisierung der aktiven Zentren und Erhöhung der Selektivität versetzt. Synthesegas kann aus nahezu allen kohlenstoffhaltigen Stoffen gewonnen werden (siehe Abbildung 5). Bei der Wahl der Rohstoffquelle sind vor allem ökonomische und ökologische Aspekte von vorrangiger Bedeutung. Erdgas stellt bei den großtechnischen Prozessen mit Abstand die meistverwendete Rohstoffquelle dar. Weitere gängige Rohstoffquellen sind höhere Kohlenwasserstoffe (HC) und Kohle, die besonders in China eine immer größere Bedeutung gewinnt. Die Nutzung von Biomasse oder Kohlenstoffdioxid (CO₂) als Synthesegasquelle stellt eine innovative und ökologisch nachhaltige Perspektive dar.

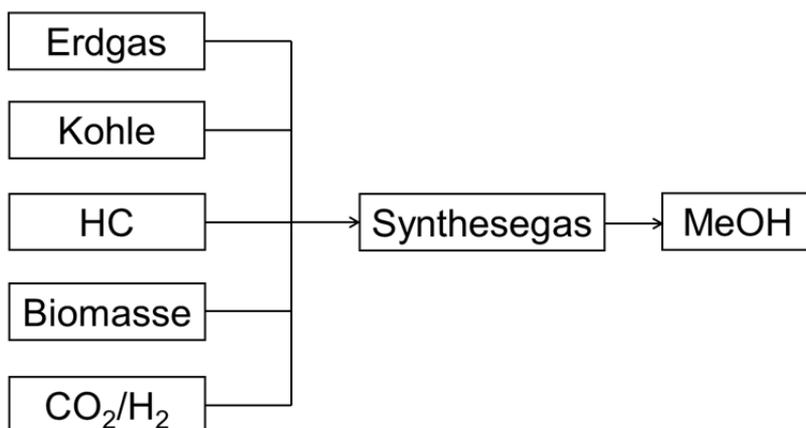


Abbildung 5. Rohstoffquellen zur Herstellung von MeOH (HC = Kohlenwasserstoff).

Die Machbarkeit der Synthesegasherstellung aus Biomasse konnte beispielsweise durch das bioliq®-Verfahren nachgewiesen werden [58]. Die industrielle Einführung dieses Prozesses ist jedoch stark abhängig von politischen und ökologischen Einflüssen. Bei der Synthesegasherstellung aus CO₂ und H₂ besteht die grundlegende technologische Herausforderung in der Bereitstellung von erneuerbarem, stetig verfügbarem und kostengünstigem Wasserstoff. Allein aufgrund von ökonomischen Betrachtungen ist jedoch die Einführung der nachhaltigen Prozessrouten in Konkurrenz zum günstigen Erdgas kaum realisierbar [59].

Ökonomische Aspekte und Verwendung

Die Nachfrage an MeOH stieg in den letzten Jahren mit einer Wachstumsrate von jährlich 9% stark an. Im Jahr 2010 wurden 46 Mt MeOH weltweit produziert. Zur Reduktion der Kosten wurden neue „Mega-MeOH-Anlagen“ mit Tageskapazitäten von mehr als 5000 t MeOH gebaut [60]. Die Herstellungskosten sind dabei stark abhängig von den Rohstoffpreisen und -quellen. 2011 wurde der MeOH-Preis aus Erdgas auf ca. 245 \$/t und aus Kohle auf ca. 438 \$/t inklusive Investment- und Transportkosten geschätzt [23]. Aufgrund der sinkenden Erdölreserven und den damit verbundenen Preissteigerungen bzw. -schwankungen stellt MeOH, synthetisiert aus Erdgas und Kohle, eine zukünftig wichtige Basischemikalie für die chemische Industrie und den Energiesektor dar. Aus MeOH können sowohl Olefine (Methanol to Olefins, MTO-Prozess) als auch höhere Kohlenwasserstoffe (Methanol to Gasoline, MTG-Prozess) über das Zwischenprodukt DME hergestellt werden. Noch in den letzten Jahren wurde MeOH größtenteils (70%) für chemische Synthesen eingesetzt. Die Hauptfolgeprodukte sind (geordnet nach Menge) Formaldehyd, MTBE, Essigsäure, DME, Propen, Methylmethacrylat und Dimethylterephthalat [59]. Der Einsatz als Kraftstoff oder Energiespeicher in Form von MeOH oder dessen Folgeprodukte wie DME wurde durch die Arbeiten von Asinger und Olah ausführlich beschrieben und nimmt heutzutage eine immer größere Bedeutung ein [61, 62]. Besonders in den stark aufstrebenden asiatischen Entwicklungsmärkten steigt der Verbrauch von MeOH(-Derivaten) im Energiesektor stetig an [59]. Laut einer Studie der Unternehmensberatung Methanol Market Services Asia (MMSA) wird geschätzt, dass die weltweite jährliche Produktionskapazität bis 2027 um weitere 55.8 Mt zunehmen wird, von denen 38 Mt als Kraftstoff vor allem auf dem asiatischen Markt verwendet werden sollen [63].

2.2.2 Formaldehyd

Formaldehyd (FA, CH₂O) ist ein farbloses, stechend riechendes Gas und stellt den einfachsten Vertreter aus der Stoffgruppe der Aldehyde dar. Er ist hochreaktiv und oligomerisiert mit sich selbst unterhalb von 100 °C zu *para*-FA (*p*-FA). *p*-FA ist ein weißes Pulver und eine instabile oligomere Form des FA mit einer Kettenlänge unterhalb von 100 CH₂O-Einheiten, welches sich oberhalb von 100 °C thermisch wieder zu FA zersetzt. Monomeres FA ist sehr gut wasserlöslich und liegt im wässrigen Milieu stabilisiert in der Diol-Form vor. Er ist mit 28%igem Anteil (Stand 2011) das meistproduzierte Syntheseprodukt aus MeOH [59].

Synthese

Industriell wird FA durch katalytische Oxidation von MeOH über das Silber- oder Metalloxidverfahren (Formox-Prozess) hergestellt (siehe Schema 2 und Tabelle 3).



Schema 2. Reaktionsgleichung zur Synthese von FA aus MeOH.

Beim Silberverfahren unterscheidet man zwischen Verfahren I (BASF-Prozess), bei dem MeOH nahezu vollständig umgesetzt wird (X_{MeOH} : 97-98%) und Verfahren II (ICI-Prozess), bei dem nur 77-78% umgesetzt und restliches MeOH destillativ in den Oxidationsprozess zurückgeführt wird. Aufgrund der hohen Prozesstemperaturen (ca. 600-700 °C) muss der kristalline Silberkatalysator jedoch häufig regeneriert werden. Beim Formox-Prozess wird ein Metalloxidkatalysator bestehend aus Eisen-, Molybdän- und Vanadiumoxid eingesetzt. Durch die milderen Prozesstemperaturen (<400 °C) können hierbei deutlich längere Katalysatorstandzeiten erzielt werden [64].

Tabelle 3. Großtechnische Prozesse zur Herstellung von FA aus MeOH [64].

Verfahren	T (°C)	Katalysator	MeOH-Umsatz	FA-Ausbeute
Silberverfahren I	600-720	Ag auf Al ₂ O ₃	97-98%	90-91 mol%
Silberverfahren II	590-650	Ag auf Al ₂ O ₃	77-78%	91-92 mol%
MO-Verfahren ^a	270-400	FeMoV-Oxid	98-99%	88-91 mol%

^a Metalloxidverfahren (Formox-Prozess).

Die Wirtschaftlichkeit der jeweiligen Verfahren ist stark abhängig von der Anlagengröße. Generell ist der Formox-Prozess dank längerer Katalysator-

standzeiten und geringerer Prozesstemperaturen vorteilhaft. Aufgrund der hohen Anlagenkosten sind jedoch nur Großanlagen gegenüber dem Silberverfahren wirtschaftlicher (siehe Tabelle 4). Heutzutage wird FA weiterhin über alle drei Verfahren je nach Anlagengröße und Produktqualitätsanforderungen produziert [64].

Ökonomische Aspekte und Verwendung

FA ist eine der wichtigsten Basischemikalien der Chemie und wird bei der Herstellung von zahlreichen Industrie- und Konsumgütern benötigt. Er ist der am meisten hergestellte Aldehyd und kann nur in den seltensten Fällen durch andere Produkte oder Chemikalien substituiert werden. Die weltweite Produktionskapazität an hochreinem FA betrug 1996 8.7 Mt/a bei einer Nachfrage von ca. 6 Mt/a. Die Herstellung von Harnstoffharzen, Phenolharzen und Polyoxymethylenen (POM) stellen hierbei den größten Absatzmarkt dar und die Produkte sind in nahezu allen Bereichen des täglichen Lebens verbaut (Spanplatten, Möbel, Leichtbauteile im Transportsektor, usw.). Da FA aus MeOH hergestellt wird, ist der FA-Preis ebenfalls an den Rohstoffpreis gekoppelt. Im Jahre 1996 lag der Preis von FA verfahrensabhängig bei ca. 380-410 \$/t, wobei als MeOH-Preis ca. 230-250 \$/t, basierend auf Erdgas, veranschlagt wurde (siehe Tabelle 4) [64].

Tabelle 4. Vergleich der ökonomischen Faktoren in den FA-Produktionsprozessen für eine FA-Anlagengröße von 20 kt/a [64].

	Silberverfahren I	Silberverfahren II	MO-Verfahren ^a
Anlage (10⁶\$)	6.6	8.6	9.6
MeOH-Verbrauch (t_{MeOH}/t_{FA})	1.24	1.22	1.15
MeOH-Preis (\$/t)	250	247	232
Katalysator (\$/t)	5	5	7
Energie (\$/t)	12	20	13
Variable Kosten (\$/t)	267	272	240
Fixkosten (\$/t)	27	29	30
Gesamtkosten (\$/t)	312	321	291
Abschreibung (\$/t)	33	43	48
Kapitalrendite (\$/t)	33	43	48
Produktionskosten (\$/t)	378	407	387

^a Metalloxydverfahren (Formox-Prozess).

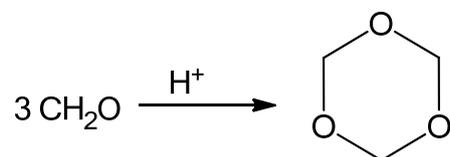
Die drei größten FA-Produzenten waren im Jahr 1996 Borden (0.7 Mt/a), BASF (0.4 Mt/a) und Celanese (0.4 Mt/a) mit Produktionsstätten vorrangig in den USA, Deutschland und Japan. Heutzutage werden vermehrt neue Großanlagen in Asien aufgebaut, wobei als Rohstoffquelle vermehrt Kohle aus China eingesetzt wird [64].

2.2.3 Trioxan

Trioxan (TRI, Trioxymethylen, $C_3H_6O_3$) ist die cyclische trimere Form des FA und wurde erstmalig 1885 synthetisiert und charakterisiert. Es ist weißkristallin mit einem charakteristischen Geruch ähnlich dem des Chloroforms. Aufgrund seiner cyclischen Acetalstruktur ist es unter neutralen und basischen Bedingungen inert und hydrolysiert im wässrigen Milieu unter Einfluss von Säure zum monomeren FA. In Abwesenheit von H_2O polymerisiert TRI mit stark sauren Katalysatoren zu Polyoxymethylen ($-(CH_2O)_n-$, POM). Diese Eigenschaft wird für die Herstellung von langkettigen und stabilen POM genutzt [64].

Synthese

TRI wird durch eine säurekatalysierte Trimerisierungsreaktion aus FA dargestellt (siehe Schema 3).



Schema 3. Reaktionsgleichung zur Synthese von TRI aus FA.

Heutzutage wird TRI in einem gekoppelten säurekatalysierten Prozess bei der Synthese von FA produziert (siehe Abbildung 6). In dem Verfahren wird zunächst FA unter reduziertem Druck aufkonzentriert (a) und im nachfolgenden Reaktor in der Gegenwart von Säuren (H_2SO_4 , H_3PO_4 , saurer Kationenaustauscher, usw.) zu TRI trimerisiert (b).

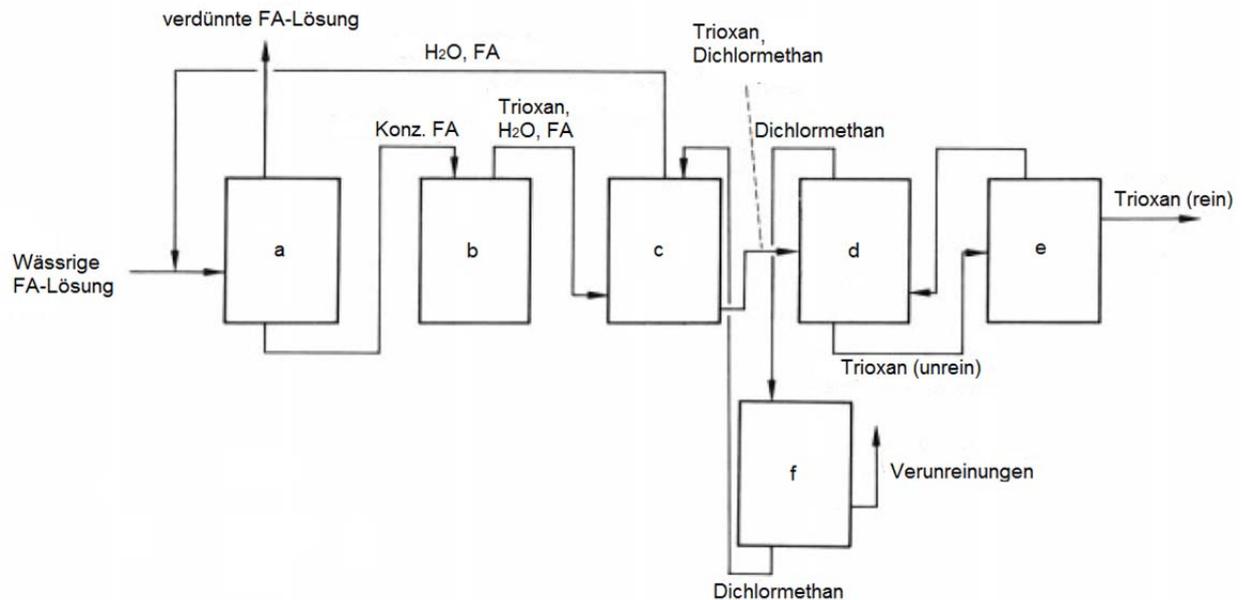


Abbildung 6. Großtechnische Synthese von TRI (a. FA-Aufkonzentrationskolonne, b. TRI-Reaktor, c. Extraktionskolonne, d., e. Destillationskolonnen, f. Lösungsmittelaufreinigung) [64].

Das gebildete TRI wird aus der wässrigen FA-Lösung mit Dichlormethan extrahiert (c) und destillativ aufgereinigt (d). Für die weitere Aufreinigung wird die hohe Kristallisationsfähigkeit von TRI genutzt. Warmes flüssiges TRI wird durch Inertgas-Spülung mitgerissen und kristallisiert an kalten Oberflächen aus (e) [64].

Ökonomische Aspekte und Verwendung

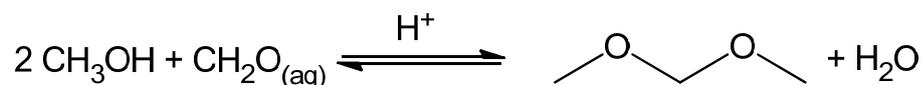
Die größten Hersteller von TRI sind Celanese und BASF. Die weltweite Jahresproduktion betrug 1997 ungefähr 0.4 Mt. TRI wird hauptsächlich bei der Herstellung von POM verwendet, kann jedoch auch als anderweitige wasserfreie FA-Quelle eingesetzt werden. Es wird beispielsweise als Textilhilfsmittel, in Kohlenstofffasern und zur Verstärkung von Holz, Wachs und Keramikbauteilen genutzt. Aufgrund der prozessintensiven Aufreinigungsschritte liegt der TRI-Preis trotz nahezu 100%iger Atomeffizienz im Vergleich zum FA-Preis wesentlich höher. Der aktuell gehandelte Verkaufspreis von TRI liegt bei ca. 1200 \$/t [65], gleichbedeutend mit einer Verdreifachung im Vergleich zum FA-Preis. Die TRI-Herstellung ist dabei stark an die POM-Nachfrage gekoppelt. Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften von POM stieg die TRI-Nachfrage als POM-Intermediat in den vergangenen Jahren rapide an [6, 66]. Im Sinne der Nachhaltigkeit kann TRI auch durch Recycling von POM-Kunststoffen wiedergewonnen werden [64]. Prozesstechnische Innovationen sorgen hierbei für optimierte und kostengünstigere Aufreinigungsschritte [67-69].

2.2.4 Dimethoxymethan

Dimethoxymethan (DMM, Formaldehyddimethylacetal, OMDME 1, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$) ist eine klare, farblose und entzündliche Flüssigkeit mit niedrigem Siedepunkt von $42\text{ }^\circ\text{C}$, niedriger Viskosität und guten Lösungsmittleigenschaften. Aufgrund seiner Acetalstruktur ist es unter neutralen und basischen Bedingungen inert und wird daher als Lösungsmittel für verschiedene organische Synthesen eingesetzt. Weitere Anwendungsgebiete liegen in der Produktion von Parfüm, Harzen, Farblösern und Schutzanstrichen. Im sauren wässrigen Milieu hydrolysiert es zum FA und MeOH.

Synthese

DMM kann durch säurekatalysierte Acetalisierung aus wässriger methanolischer FA-Lösung (Formalin) hergestellt werden. In der Synthese dienen als Heterogenkatalysatoren vor allem saure Kationenaustauscher [70, 71]. Die Bildung von DMM ist in der Reaktion gleichgewichtslimitiert (siehe Schema 4).



Schema 4. Reaktionsgleichung zur Synthese von DMM aus MeOH und wässriger FA-Lösung.

Zur Erhöhung des Umsatzes kann die katalytische Reaktivdestillation eingesetzt werden, in der kontinuierlich DMM dem Gleichgewicht destillativ entzogen wird (siehe Abbildung 7). Der FA-Umsatz liegt bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ Reaktionstemperatur bei 99.8% mit DMM-Selektivitäten von bis zu 99.1%. Verunreinigungen werden hauptsächlich durch MeOH hervorgerufen, welches bei der Destillation von DMM azeotrop mitgeschleppt wird [72].

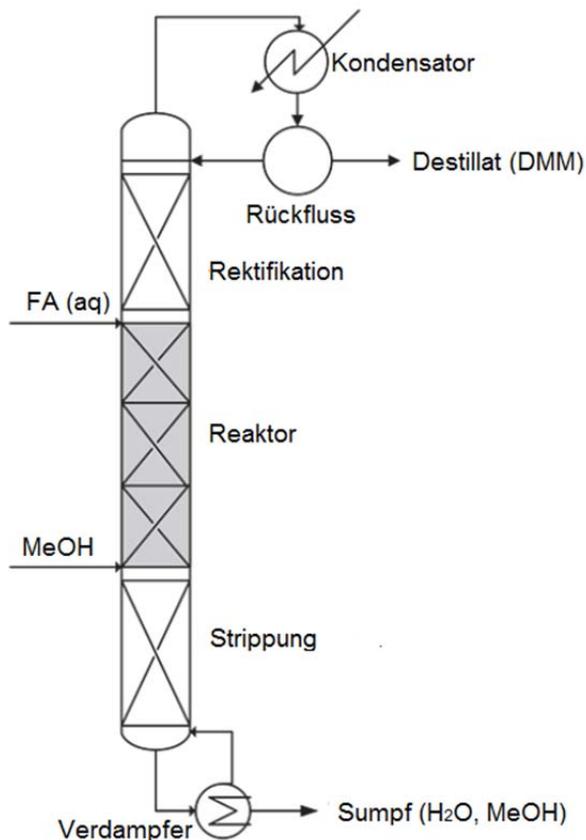


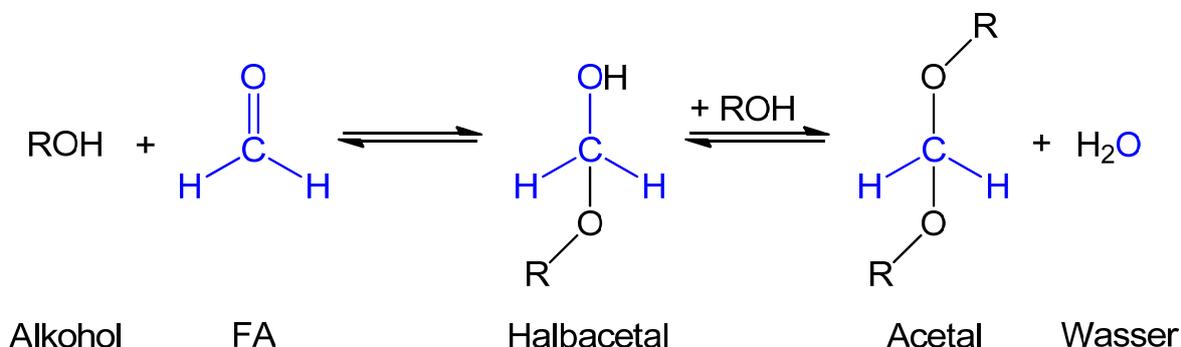
Abbildung 7. Verfahrensfliessbild der DMM-Synthese aus MeOH und FA_(aq) durch Reaktivdestillation [35].

Die Direktsynthese von DMM aus MeOH oder DME ist zwar möglich, ist jedoch bei weitem nicht so ausgereift und selektiv wie das Reaktivdestillation-Verfahren [73-76].

Die Herstellungskosten von DMM sind wie bei FA und MeOH abhängig vom Erdgas- und Kohlepreis. Die größten Produzenten von DMM sind INEOS Paraform GmbH und Lambiotte & Cie. Der aktuell gehandelte Verkaufspreis von DMM liegt bei ca. 1120 \$/t [65]. Da die Reaktivdestillation großtechnisch leicht realisierbar ist und die Energie- und Investmentkosten niedrig sind, müsste letztendlich der DMM-Preis bei Großanlagen in der Nähe des FA-Preises liegen, insbesondere weil als Eduktquelle wässrige methanolische FA-Lösung eingesetzt werden kann.

2.3 Synthese und Entwicklung der OMDME

OMDME gehören zur Stoffklasse der Acetale. Acetale sind geminale Diether (Dialkoxyalkane) mit der allgemeinen Struktur $R^1\text{-CH}(\text{O-R}^2)_2$. Acetale bilden sich bei der säurekatalysierten Umsetzung von Aldehyden mit Alkoholen unter H_2O -Abspaltung. Die Acetalisierung ist eine klassische Gleichgewichtsreaktion, bei der das Gleichgewicht durch die Wahl der Reaktionsbedingungen auf Produkt- bzw. Eduktseite geschoben werden kann. Aus diesem Grund werden in der organischen Synthesechemie Acetale oft als Schutzgruppen für Carbonylgruppen eingesetzt, welche von Basen, metallorganischen Verbindungen und gängigen Reduktionsmitteln nicht angegriffen werden. Während der Acetalisierung entsteht aus einem Alkohol und einem Aldehyd zunächst ein Halbacetal, welches durch Addition eines weiteren Alkohols zum Acetal reagiert (siehe Schema 5). Halbacetale sind meist instabil und zerfallen ohne Anwesenheit eines sauren Katalysators zum entsprechenden Aldehyd und Alkohol. Eine Gleichgewichtsverschiebung zur Produktseite kann durch Erhöhung des Alkoholgehalts oder durch H_2O -Entfernung erzielt werden.



Schema 5. Acetalisierung von Alkoholen und FA zu Formaldehydacetalen.

Ein bekanntes Halbacetal ist Glucose, welche in wässriger Lösung aufgrund des intramolekularen Ringschlusses nahezu vollständig in ihre Halbacetal-Form überführt (>99%) und so stabilisiert wird [77]. Bekannte kurzkettige Acetale sind Diethoxyethan (Acetaldehyddiethylacetal) und DMM (Formaldehyddimethylacetal) welche vor allem als Lösungsmittel Verwendung finden [78]. Bei der Darstellung von DMM aus dem einfachsten Alkohol MeOH und dem einfachsten Aldehyd FA entsteht nicht nur das kurzkettige Acetal, sondern auch Acetale mit mehreren Oxymethylen-Einheiten. Diese Besonderheit beruht auf der hohen Reaktivität des FA, welcher aufgrund

seiner hohen Elektrophilie einer der reaktivsten Aldehyde ist. Er reagiert unkatalysiert mit sich selbst zu kurzkettigen FA-Einheiten, sodass bei der Acetalisierung mit MeOH ein breites Produktspektrum oligomerer OMDME entsteht. Die Polymerisationsfähigkeit des FA wird bei der großtechnischen Herstellung der Polyoxymethylene ausgenutzt.

2.3.1 Polyoxymethylene

Die Polyoxymethylene (POM) gehören in die Gruppe der Thermoplaste. POM bestehen hauptsächlich aus unverzweigten Oxymethylen-Einheiten $(-\text{CH}_2\text{O})_n-$ und werden aufgrund der wiederkehrenden Acetalgruppen auch als Polyacetale bezeichnet. Das Polymer wird aufgrund seiner hohen mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität als auch einfachen Verarbeitung sowie Herstellung als technischer Kunststoff besonders für Präzisionsbauteile eingesetzt [6].

Die ersten systematischen und ausführlichen Untersuchungen im Hinblick auf Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften der Polymere als auch deren Oligomere erfolgte in den 1920er durch Staudinger et al. in ausführlichen Arbeiten zur „*Konstitution der Polyoxymethylene*“ [79]. Die Synthesen der polymeren Oxymethylene erfolgten aus MeOH und *p*-FA, wobei die Synthese von thermisch stabilen POM mit hohen Molekulargewichten ausblieb. Ein weiterer Meilenstein auf dem Gebiet der Oxymethylene erfolgte 1944 durch die Buchveröffentlichung „*Formaldehyde*“ von Walker, in dem viele Konstitutionen des FA in oligomerer und polymerer Form sehr detailliert beschrieben und charakterisiert wurden [80].

1956 gelang DuPont in der POM-Synthese der entscheidende Durchbruch. Durch die Veresterung instabiler Halbacetale mit Acetanhydrid (Ac_2O) konnten erstmalig hochstabile POM mit hoher Kettenlänge synthetisiert werden. In den Folgejahren entwickelten Celanese (1960) und Hoechst (1959) stabile Copolymere des POM, indem kleine Mengen cyclischer Ether bei der Synthese zugemischt wurden, wodurch der thermische Abbau des FA am Copolymer endet [6].

Heutzutage sind die weltweit größten POM-Hersteller Celanese (ehemals Ticona, 20-21% Marktanteil), Poly Plastics Chemicals (17-18%) und DuPont (15-16%), die zusammen über die Hälfte der Polymere liefern. Die POM-Nachfrage betrug 2009 ca. 644 kt/a (Europa ca. 25%, USA ca. 19%, Asien ca. 56%), wobei alleine 27% für

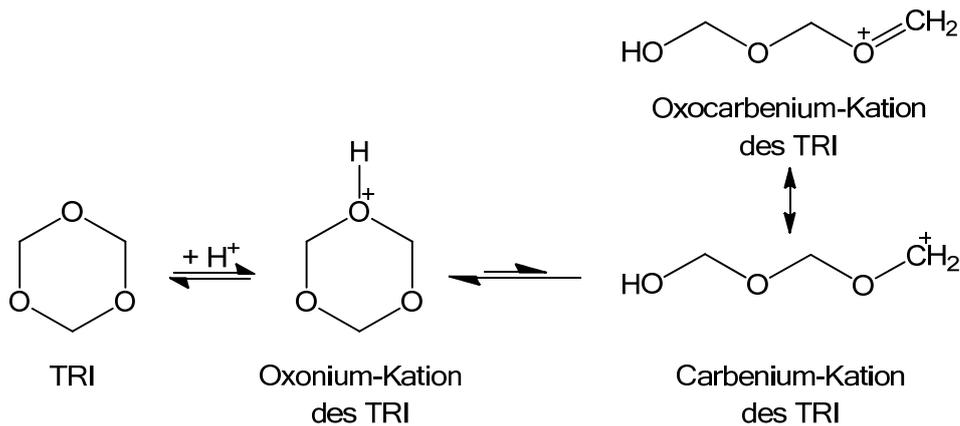
den Automobilssektor und 21% für die Elektrotechnik hergestellt wurden. In den nächsten Jahren wird mit einem Wachstumspotential von 3-5% gerechnet, wobei der größte neue Absatzmarkt Asien, insbesondere China darstellt. Neue POM-Produktionsstätten haben die bestehenden Kapazitäten um weitere 200-300 kt/a erweitert. 2011 wurde in Frankfurt am Main die weltweit größte POM-Anlage von Celanese in Betrieb genommen, in der alleine 140 kt/a POM hergestellt werden können [6, 66].

Synthese von POM

POM können durch anionische oder kationische Polymerisation synthetisiert werden. Die anionische Polymerisation wird vor allem bei Homopolymeren durchgeführt. Hochreiner FA wird in Lösung mit einem Initiator (z. B. Tri-*n*-Butylamin) versetzt und zu hochpolymeren Oxymethylenen $-(\text{CH}_2\text{O})_n-$ polymerisiert. Zur Stabilisierung werden endgruppenverkappende Reagenzien wie Ac_2O hinzugegeben. Nach einigen Aufreinigungsschritten kann das Homopolymer verarbeitet und in Granulate verformt werden [6, 81].

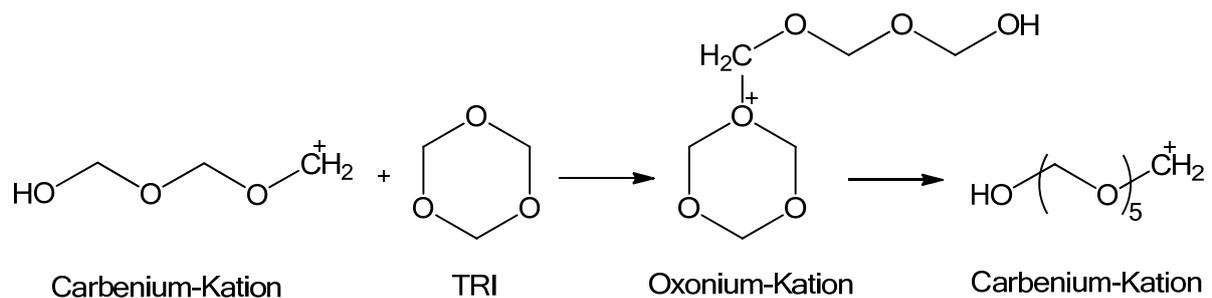
Die weit bedeutendere Polymerisationsform in der POM-Synthese stellt die kationische Polymerisation dar. Der FA wird zunächst zu TRI trimerisiert und durch Kristallisation aufgereinigt. Aufgrund der stabilen cyclischen Acetal-Form des TRI kann die Polymerisation nur mit stark sauren Katalysatoren initiiert werden. Die Polymerisierung kann in drei Reaktionsschritte (Initiierung, Kettenwachstum, Kettenabbruch) eingeteilt werden [81-83].

Die Initiierung kann durch die Zugabe von katalytischen Mengen von Lewis- oder Brønsted-Säuren erfolgen. Häufig eingesetzte Initiatoren sind BF_3 -Komplexe, Mineralsäuren oder Perfluoralkansulfonsäuren. Das cyclische TRI wird bei der Initiierung durch die Säure zu einem Oxonium-Kation aktiviert, gefolgt von Ringöffnung und mesomerer Stabilisierung des entstehenden Carbenium-Kations (siehe Schema 6). Das Gleichgewicht bei der ringöffnenden Reaktion ist hierbei stark auf der Seite des aktivierten Oxonium-Kations. Die Konzentration der Carbenium-Kationen wird auf nur 10^{-10} mol/l geschätzt [84].



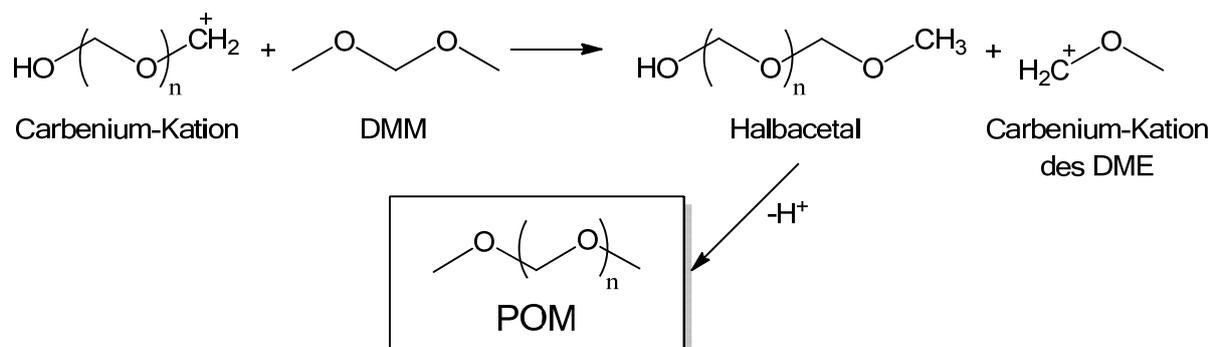
Schema 6. Initiierungsschritt in der kationischen POM-Synthese.

Das Kettenwachstum erfolgt durch elektrophilen Angriff des reaktiven Carbenium-Kations an einem O-Atom eines anderen TRI-Moleküls. Der Kettenaufbau mit TRI kann beliebig bis zu hochpolymeren Verbindungen fortgesetzt werden (siehe Schema 7).



Schema 7. Kettenwachstum in der kationischen POM-Synthese.

Der Kettenabbruch wird durch die Zugabe von linearen Acetalen wie DMM oder Dibutoxymethan eingeleitet, wobei durch Transacetalisierung eine Kettenübertragung stattfindet (siehe Schema 8) [85]. Da das Polymer selbst als Kettenüberträger wirken kann, liegt eine statistische Schulz-Flory-Verteilung vor.



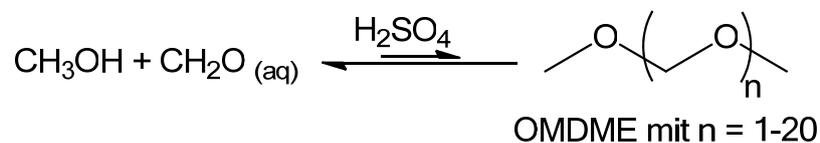
Schema 8. Kettenabbruch durch Transacetalisierung in der kationischen POM-Synthese.

Nach vollständiger Polymerisierung des TRI und Entfernung des Katalysators werden instabile Halbacetale, welche durch Verunreinigungen entstehen können, mittels thermischer Behandlung hydrolysiert und entfernt. Die Zugabe von Copolymeren führt zu einem ähnlichen Reaktionsmechanismus und einer statistischen Verteilung der Comonomer-Einheiten im Polymer [6].

2.3.2 Oligomere OMDME

2.3.2.1 Historische Entwicklung in der oligomeren OMDME-Synthese

Die oligomeren OMDME wurden erstmalig durch Staudinger in seinen Arbeiten zur „*Konstitution der Polyoxymethylene*“ beschrieben und klassifiziert. Staudinger bezeichnete diese stabilen kurzkettigen Oxymethylene als lösliche niedermolekulare Polyoxymethylendimethylether, die im neutralen und basischen Milieu äußerst stabil sind, sich jedoch bei geringen Spuren von Säuren zu FA und MeOH zersetzen. Die Synthese erfolgte aus wässriger FA-Lösung (Formalin) und MeOH mit katalytischen Mengen Schwefelsäure (H_2SO_4), wobei das Gleichgewicht durch das Vorliegen von H_2O stark auf Seiten der Edukte lag (siehe Schema 9).



Schema 9. Synthese von OMDME nach Staudinger et al. aus MeOH und $FA_{(aq)}$ [79].

Auch Walker beschrieb in seinem Werk „*Formaldehyde*“ von 1944 chemische und physikalische Eigenschaften der OMDME, wobei er sich mehrfach auf die Arbeiten von Staudinger et al. (1929) bezog [80]. 1948 patentierten Imperial Chemical Industries (ICI) und DuPont die Synthese von kurzkettigen Polyformalen. Dabei handelte es sich um oligomere Oxymethylendialkylether (OMDAE) aus kurzkettigen Dialkoxymethan, bevorzugt DMM, und verschiedensten FA-Quellen, die mit erhöhten Produktausbeuten und -selektivitäten hergestellt werden konnten. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit wasserfreiem *p*-FA erzielt (siehe Schema 10). Als Katalysator dienten wie bereits zuvor Mineralsäuren, üblicherweise H_2SO_4 [86, 87].



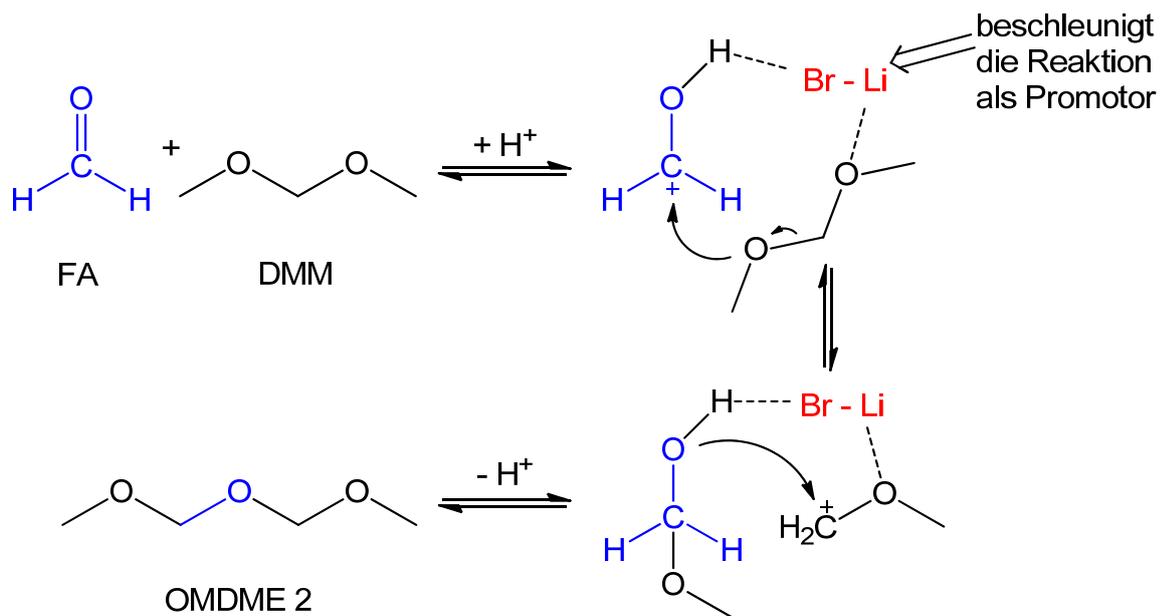
Schema 10. Synthese von OMDME nach Brooks und Gresham aus Dialkoxymethan und verschiedenen FA-Quellen [87].

Da für die OMDME lange Zeit keine Anwendungsgebiete existierten, wurde vorerst keine weitere Forschungsarbeit in eine verbesserte Synthese investiert, sodass das obige Verfahren von ICI jahrzehntelang als allgemeine Synthesevorschrift galt.

In den Folgejahren wurden OMDME durch die Erfindung der Gaschromatographie (1951) und der Kernspinresonanzspektroskopie (1946) in wässrigen FA-Lösungen als Nebenprodukt nachgewiesen und mit weiteren Analytikmethoden (FTIR, MS) näher charakterisiert [88-90]. Des Weiteren wurden die physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt, u. a. Bildungsenthalpie, Bindungsenergie, Hydrolysebeständigkeit, Dipolmoment, Dichte, Konformation, Dampfdruck, Schmelz- und Siedepunkt [91-96].

Um das Gleichgewicht der Acetalbildung in wässriger methanolischer Lösung zu verschieben, patentierte Mitsui Toatsu Chemicals Inc. 1972 ein kontinuierliches Extraktions- und Destillationsverfahren zur Herstellung oligomerer OMDME aus Formalin und MeOH. Dabei können als Extraktions- und Schleppmittel Cyclohexan oder andere unpolare Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden [97].

1987 veröffentlichte Imperial Chemical Industries (ICI) eine verbesserte Synthesemethode für die OMDME. Durch die Zugabe von Lithiumhalogeniden als Promotoren konnten die Ausbeuten der OMDME ausgehend von DMM und *p*-FA erhöht werden. In einem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wurde der Einfluss des Promotors wie folgt postuliert (siehe Schema 11) [98]:



Schema 11. Reaktionsmechanismus in der Synthese von OMDME nach ICI [98].

Nach Protonierung des FA erfolgt der nukleophile Angriff des DMM an die aktivierte Carbonylfunktion des FA, wobei ein Carbenium-Kation des DME durch eine Umlagerungsreaktion entsteht. Das als Promotor wirkende Säurehalogenid koordiniert das Kation, sodass über einen 6-gliedrigen Übergangszustand die Acetalisierung zu OMDME 2 eintreten kann. Diese Kettenaufbaureaktion wird mit weiterem FA nach dem gleichen Einbau-Mechanismus solange fortgesetzt werden bis das thermodynamische Gleichgewicht vorliegt. Das Säurehalogenid unterstützt zusätzlich die thermische Zersetzung von *p*-FA, wobei eine erhöhte Konzentration von monomerem FA vorliegt. Durch die hohe FA-Konzentration steigt demnach die OMDME-Ausbeute [98].

2.3.2.2 Patentanmeldungen auf dem Gebiet der OMDME-Synthese ab 1998

Nachdem Naegeli und Moulton 1998 das Potential oligomerer OMDME als Diesel-additive entdeckten (siehe Kapitel 2.1.2.2), stieg das Interesse zur Optimierung der Synthese merklich an, sodass in den Folgejahren von 1999 bis 2003 zahlreiche Patentanmeldungen zur OMDME-Synthese aus DME/MeOH mit FA durch Hagen und Spangler von British Petroleum (BP) erfolgten (siehe Abbildung 8) [99-107].

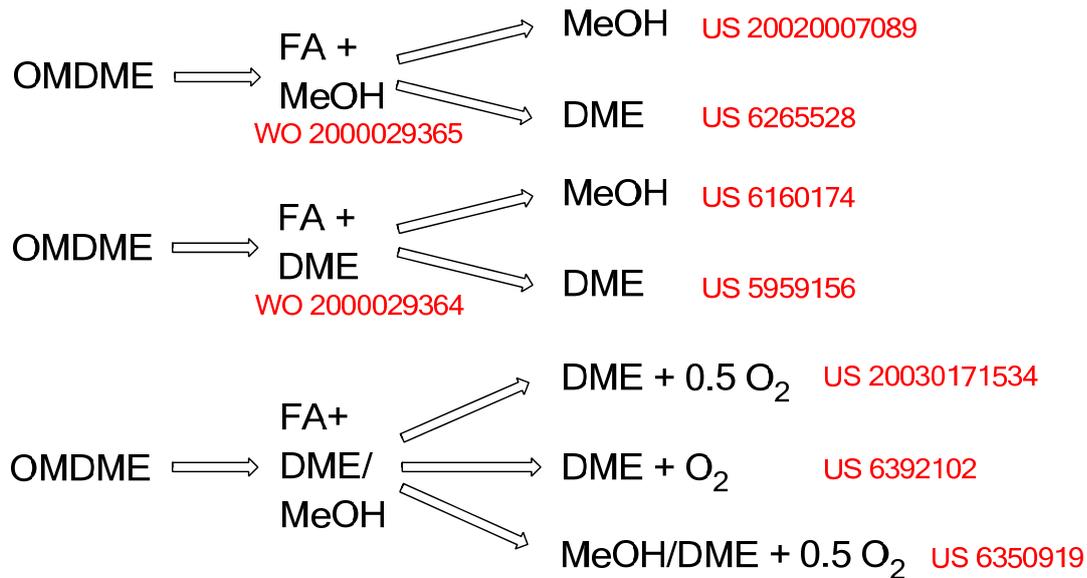


Abbildung 8. Übersicht der Patentschriften zur Synthese von OMDME nach Hagen et al. (Retrosynthesenansicht).

Das Patent WO 2000029364 ist hier besonders hervorzuheben, da erstmalig die OMDME-Synthese aus DME und FA beschrieben wurde. Die Synthese erfolgt im wässrigen Medium, in dem DME in situ über saure Zeolithe zu MeOH hydrolysiert und im Anschluss mit FA zu OMDME reagiert [100].

In den Jahren 2006 bis 2009 folgten weitere Patentanmeldungen auf dem Gebiet der OMDME von Ströfer et al. (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, BASF) zur deren Anwendung und zu verfahrenstechnischen Verbesserungen in der Synthese (siehe Abbildung 9) [108-112].

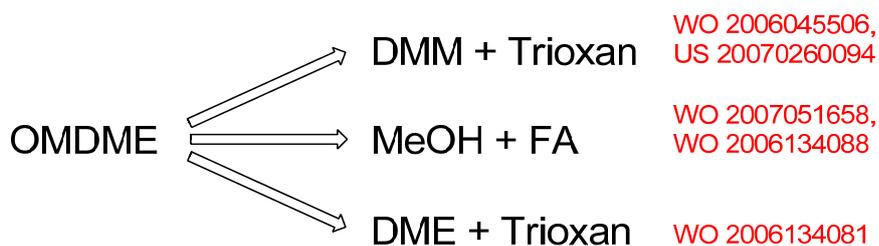


Abbildung 9. Übersicht der Patentschriften zur Synthese von OMDME nach Ströfer et al. (Retrosynthesenansicht).

Die Synthesen von OMDME aus DMM bzw. DME und TRI ermöglichen vor allem eine vereinfachte Produktaufreinigung, da Nebenprodukte vor allem Halbacetale durch die Abwesenheit von MeOH oder H₂O ausbleiben. Bei der DMM/TRI-Synthese wurden in den Ausführungsbeispielen vor allem Kationenaustauscher und H₂SO₄ als Katalysatoren eingesetzt. Bei einem DMM/TRI-Verhältnis von 3.4 m/m konnten mit

katalytischen Mengen von H_2SO_4 bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ nach 16 h Produktzusammensetzungen flüssiger OMDME von OMDME 2 = 24.5 m%, OMDME 3 = 11.7 m%, OMDME 4 = 5.2 m% und höhere OMDME = 9.1 m% erzielt werden. Der Umsatz von DMM beträgt dabei 51.3%. Das kontinuierliche Verfahren besteht aus einem OMDME-Reaktor mit saurem Festkörperbett, einem basischen Festkörperbett zur Neutralisierung des Produktgemisches und drei Destillationskolonnen zur Produktaufreinigung (siehe Abbildung 10). Abgetrennte leicht- und schwersiedende OMDME können in den Reaktor zurückgeführt werden. Aufgereinigtes OMDME 3, 4 kann dem Prozess entnommen werden [110].

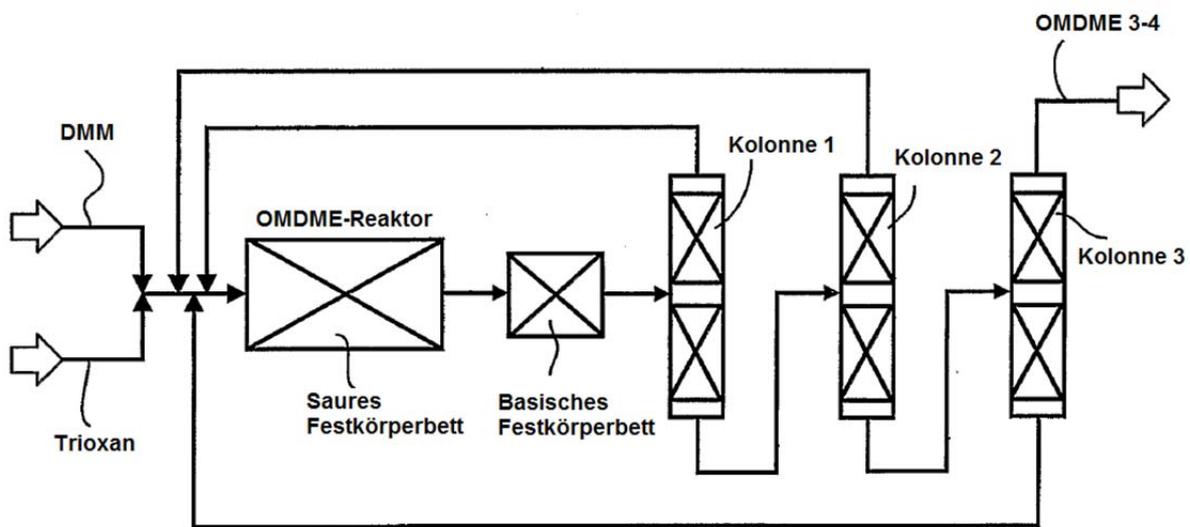


Abbildung 10. Verfahrensfließbild zur Synthese von OMDME 3, 4 aus DMM und TRI [109].

Das kontinuierliche OMDME-Verfahren aus DME und TRI ist schematisch gleich aufgebaut. Statt DMM wird hierbei DME eingespeist. In einem Ausführungsbeispiel konnten bei der OMDME-Synthese aus DME und TRI mit katalytischen Mengen von H_2SO_4 bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ nach 16 h Produktzusammensetzungen der flüssigen OMDME von OMDME 2 = 18 m%, OMDME 3 = 58 m%, OMDME 4 = 16 m% und höhere OMDME = 8 m% bei einem DME/TRI-Verhältnis von 2.1 m/m erzielt werden. Umsätze und Ausbeuten wurden nicht angegeben [112].

Betrachtet man hingegen die Patentschriften mit MeOH als Edukt, so fällt auf, dass dieses Verfahren vermehrte und intensivere Aufreinigungsschritte beinhaltet (siehe Abbildung 11). Das kontinuierliche Verfahren besteht aus einem OMDME-Reaktor mit saurem Festkörperbett, fünf Destillationskolonnen und einem Phasenseparator

zur Produktaufreinigung. Abgetrennte leicht- und schwersiedende OMDME, Halbacetale, Glycole und FA können in den OMDME-Reaktor zurückgeführt werden. In einem zweiten Reaktor werden hochsiedende OMDME mit MeOH versetzt und zu niedrigeren OMDME umgesetzt. Aufgereinigtes OMDME 3, 4 kann dem Prozess entnommen werden. Der bei Kolonne 5 zurückbleibende Sumpf bestehend aus wässrigen Nebenprodukten, wird dem Prozess entzogen und als anfallendes Koppelprodukt verworfen.

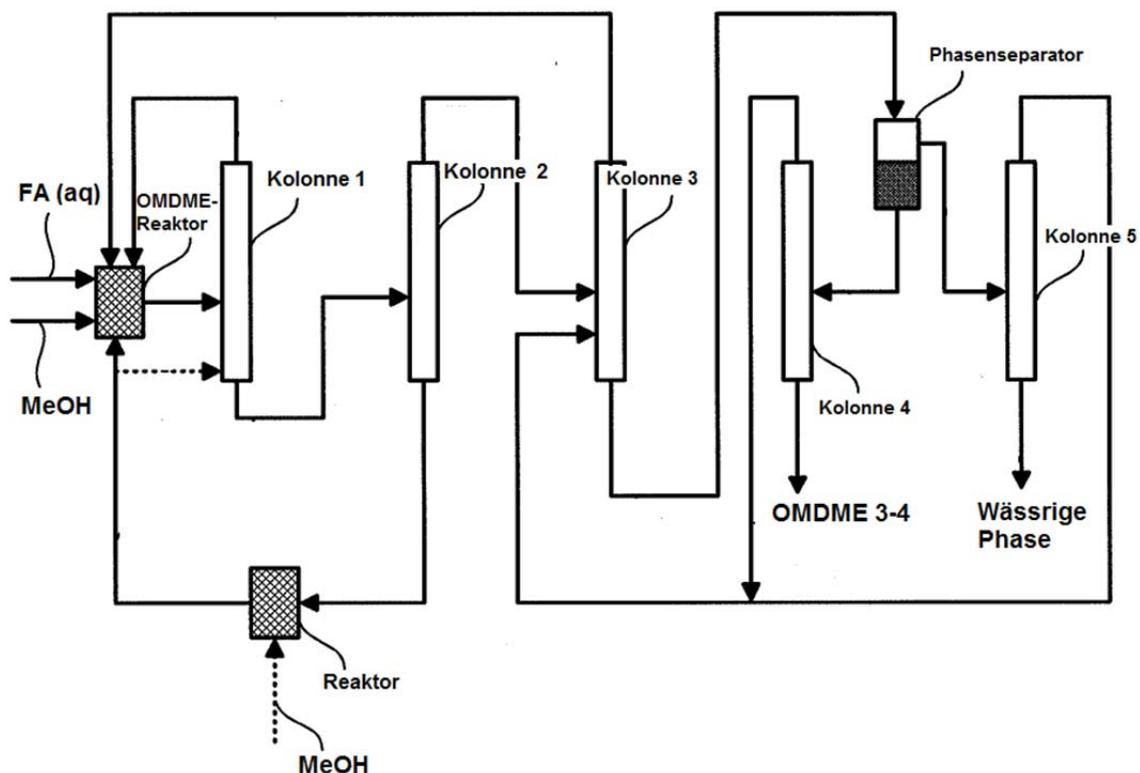


Abbildung 11. Verfahrensfließbild zur Synthese von OMDME 3, 4 aus MeOH und FA_(aq) [111].

Im OMDME-Reaktor erfolgt die Acetalisierungsreaktion bei 50-150 °C und einem Druck von 2-10 bar. Die Reaktion kann mit verschiedenen homogenen und heterogenen sauren Katalysatoren durchgeführt werden (Kationenaustauscher, Mineralsäuren, Zeolithe, usw.). Im zweiten Reaktor werden hochsiedende OMDME und MeOH mit ähnlichen sauren Katalysatoren bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 80 bis 250 °C zu niedrigeren OMDME umgesetzt. Ausführungsbeispiele zur Synthese liegen nicht vor [108].

Die Verwendung von OMDME als Kraftstoffadditive und ihre Synthese aus MeOH stieß auch in China auf großes Interesse. In den Jahren von 2009 bis 2015 reichten

chinesische Unternehmen, allen voran SINOPEC, über 100 Patentanmeldungen, vornehmlich in chinesischer Sprache, zur Synthese von OMDME in allen möglichen Permutationen der Edukte, Katalysatoren und Verfahrensschritte ein. Die wichtigsten englischsprachigen Patente sind in Abbildung 12 aufgeführt [113-120].

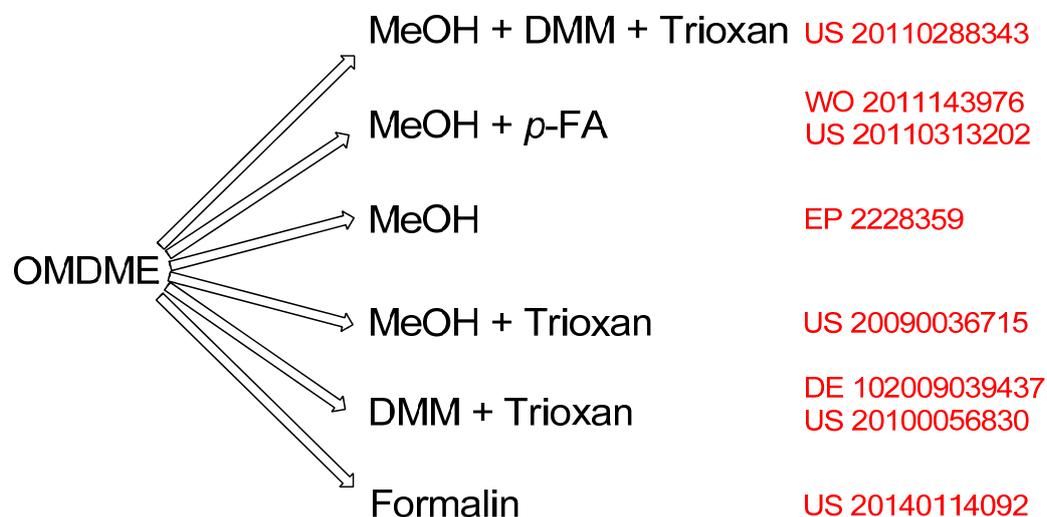


Abbildung 12. Übersicht der Patentschriften zur Synthese von OMDME nach Chen et al. (Retrosynthesenansicht).

2009 patentierte das Lanzhou Institute of Chemical Physics einen Batchprozess zur Synthese von OMDME 3-8 aus MeOH und FA katalysiert mit ionischen Flüssigkeiten (siehe Schema 12). Dabei konnten Selektivitäten der OMDME 3-8 von bis zu 43% erreicht werden [117].

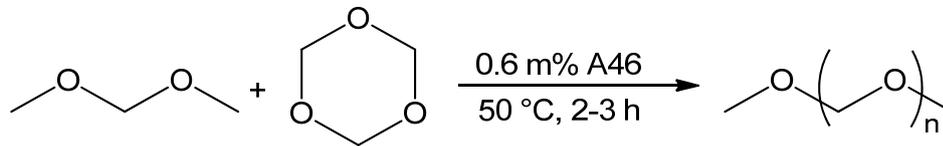


Schema 12. Synthese von OMDME aus MeOH und FA katalysiert mit ionischen Flüssigkeiten [117].

2.3.2.3 Wissenschaftliche Veröffentlichungen auf dem Gebiet der OMDME-Synthese ab 1998

Generell lassen sich die oben beschriebenen Synthesen in nicht-wässrige und wässrige Syntheserouten einteilen (siehe Abbildung 13). Während bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI (**Route A**) H₂O und Halbacetale als Koppel- bzw. Nebenprodukte ausbleiben, ergibt sich bei der Synthese aus MeOH und verschiedenen FA-Quellen (FA, *p*-FA, TRI) ein breites Produktspektrum aus

Gesamteinwaage konnte das chemische Gleichgewicht bei 50 °C nach ca. 2-3 h erreicht werden (siehe Schema 13). Aufgrund der makroporösen Polymerstruktur von A46 konnte die nachteilige Bildung von Methylformiat über die Tishchenko-Reaktion vermieden werden.



Schema 13. Synthese von OMDME aus DMM und TRI nach Burger et al. [5].

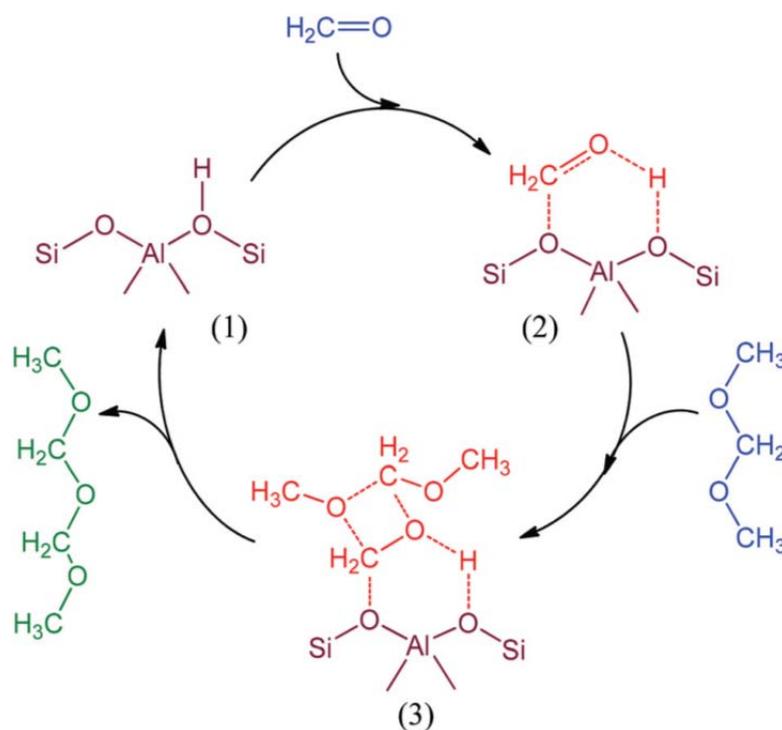
Durch ein auf Adsorption basierendes Modell kann die Kinetik am A46 und das Erreichen des chemischen Gleichgewichts beschrieben werden. Im vorgeschlagenen Modell sind die Ad- und Desorptionsvorgänge der Edukte bzw. Produkte demnach geschwindigkeitsbestimmend. TRI wird auf der Katalysatoroberfläche zu FA zersetzt, welches sich im Anschluss in DMM bzw. OMDME beliebig oft bis zur Desorption ein- und ausbauen kann. Im Vergleich zur Desorption ist die Reaktion von DMM und TRI auf der Katalysatoroberfläche vergleichsweise schnell, dem chemischen Gleichgewicht stets folgend [5]. Eine multiobjektive Optimierung ergab, dass für eine optimale energetische Prozessführung zur Synthese von OMDME 3-5 ein molares Eduktverhältnis von ca. 1.1 DMM/TRI und ca. 1345 kJ/kg Produkt zur destillativen Auftrennung notwendig sind. Die Produktzusammensetzung von OMDME 3-5 beträgt nach der Destillation demnach 43 m% OMDME 3, 34 m% OMDME 4, 22 m% OMDME 5 und 1 m% OMDME 6 [122, 123].

2014 führten Wang et al. ausführliche Parameterstudien zur OMDME-Synthese aus DMM und TRI mit dem stark sauren Kationenaustauscher CT175 durch. Bei den besten Prozessbedingungen (DMM/TRI-Verhältnis 2.5 m/m, 7.5 m% CT175, 90 °C, 15 bar) konnten innerhalb von 30 min OMDME 3-8-Selektivitäten von 64.2% erzielt werden. Die Langzeitstabilität des Kationenaustauschers konnte durch 20-malige Wiederholungsversuche mit dem gleichen Katalysator nachgewiesen werden [124].

Qin Wu et al. untersuchten verschiedene Brønsted-saure ionische Flüssigkeiten auf ihre katalytische Aktivität in der OMDME-Synthese aus DMM und TRI. Starke Brønsted-Säuren zeigten hierbei die besten Aktivitäten und Selektivitäten. In den Parameterstudien konnte als beste Reaktionsbedingung ein DMM/TRI-Verhältnis von 3.0 mol/mol mit 0.4 m% ionischer Flüssigkeit und eine Temperatur von 170 °C bei

einer Reaktionszeit von 10 h ermittelt werden. Der TRI-Umsatz betrug hierbei 91% mit einer OMDME 3-8-Selektivität von 71% [125].

In den aktuellsten Arbeiten auf dem Gebiet der OMDME-Synthese aus DMM und TRI zeigten Jianbing Wu et al., dass ZSM-5-Zeolithe katalytisch aktiv sind und ihre Aktivität stark vom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (Modul) abhängt. Bei 120 °C konnten nach 45 min die besten Selektivitäten bei einem ZSM-5 mit Modul 580 erzielt werden. Zeolithe mit niedrigerem Modul führten zu starker Bildung von Methylformiat und mit höherem Modul zu geringerer Aktivität. Bei einem TRI-Umsatz von 85.3% und einer OMDME 2-8-Selektivität von 88.5% konnte bei einem DMM/TRI-Verhältnis von 1.7 m/m eine Wechselzahl (Turnover Frequency, TOF) von 0.94 s^{-1} mit 5 m% Katalysator ermittelt werden. Als Oligomerisierungsmechanismus wurde folgender Katalysezyklus vorgeschlagen (siehe Schema 14).



Schema 14. Vorgeschlagener Katalysezyklus zur Bildung von OMDME aus DMM und TRI nach Jianbing Wu et al. [126].

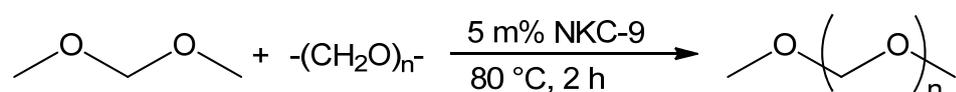
TRI wird katalytisch in einer Vorreaktion am sauren Zeolithen zu monomerem FA zersetzt. Dieser wird am aktivierten Zeolithen (1) adsorbiert und in einem 6-gliedrigen Übergangszustand aktiviert (2). Durch Wechselwirkungen mit DMM erfolgt über einen 4-gliedrigen Übergangszustand (3) die FA-Insertion in DMM. Im letzten Schritt desorbiert das OMDME 2 von der Katalysatoroberfläche [126]. Der vorgeschlagene

Reaktionsmechanismus folgt dem Langmuir-Hinshelwood-Modell heterogen-katalysierter Reaktionen [127]. In 2015 konnten zudem Fu et al. zeigen, dass OMDME 3-8 durch spezielle Zeolithe selektiver gebildet werden können. Bei einem supermikroporösen Alumosilikat (C₁₀-AS-50) wurde eine OMDME 3-8-Produktselektivität von 53.5% erreicht, wobei OMDME 2 zu 45.1% und OMDME 8+ zu 1.4% vorlagen (DMM/TRI-Verhältnis 2.5 m/m, 7.5 m% C₁₀-AS-50, 105 °C, 2 h, 13 bar). Mit Y-Zeolithen (USY-1 und USY-3) konnten bei gleichen Reaktionsbedingungen OMDME 3-8-Selektivitäten von lediglich 49.0 und 48.9% erzielt werden [128].

Alternativen zu TRI

Eine alternative FA-Quelle stellt *p*-FA dar, welcher thermisch und chemisch leicht zu monomerem FA depolymerisiert, jedoch aufgrund seines H₂O-Gehalts von ca. 3-5 m% bei der Oligomerisierungsreaktion mit DMM zu Nebenproduktbildungen (MeOH und Halbacetale) führen kann. In der OMDME-Synthese aus DMM und *p*-FA nach Gresham und Brooks [87] konnten Zhao et al. 2013 zeigen, dass die OMDME-Produktverteilung dem Gesetz der Schulz-Flory-Verteilung [129] folgt und demnach eine Erhöhung der Produktselektivität in der OMDME-Synthese generell nur schwer erreichbar ist [130].

Im gleichen Jahr veröffentlichten Zheng et al. eine Studie über die katalytische Aktivität von sauren Kationenaustauschern bei der OMDME-Synthese aus DMM und *p*-FA. Bei der Prozessoptimierung wurde der NKC-9 als aktivster Katalysator getestet. Im Vergleich zu den anderen Kationenaustauschern wies NKC-9 einen höheren Säuregehalt und eine größere Oberfläche auf. Bei einem DMM/FA-Verhältnis von 3.0 m/m konnte das Gleichgewicht mit 5 m% Katalysatorbeladung und 80 °C Reaktionstemperatur nach 120 min erreicht werden (siehe Schema 15). Bei der Produktbildung konnte nur ein sequentieller Aufbau von OMDME nachgewiesen werden [131]. Laut den Beobachtungen kann demnach nur eine FA-Einheit pro Katalysezyklus inseriert werden, welches im Widerspruch zu dem auf Adsorption basierten kinetischen Modell von Burger et al. steht [5].

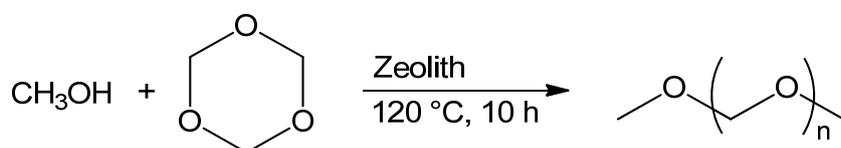


Schema 15. Synthese von OMDME aus DMM und *p*-FA unter Einsatz von NKC-9 nach Zheng et al. [131].

Syntheseroute B (OMDME aus MeOH und FA)

Eine weitere Möglichkeit zur OMDME-Synthese besteht in der Verwendung von MeOH anstelle von DMM. Neben der Oligomerisierung muss zusätzlich eine Acetalisierung zu OMDME erfolgen. Anfallendes Produktwasser wirkt sich hierbei entscheidend auf das Gleichgewicht und die Produktverteilung der OMDME-Reaktion aus, sodass vermehrt instabile Halbacetale auftreten [110].

Zhao et al. untersuchten bei der OMDME-Synthese aus MeOH und TRI den Einsatz von verschiedenen Zeolithtypen als Katalysatoren (BEA-, MCM-22-, ZSM-5- und Y-Zeolith), um den Einfluss der Säurestärken und Porenstrukturen zu ermitteln (siehe Schema 16). Als bester Katalysator für die Synthese von OMDME 3-8 erwies sich der MCM-22 mit einem Si/Al-Verhältnis von 200. Er führte zu einer Selektivität von OMDME 3-8 von bis zu 30%. Die Zeolithe BEA und ZSM-5 führten jeweils zu kurzkettigeren OMDME. DMM konnte durch den Y-Zeolith mit einer hohen Selektivität von 93% hergestellt werden. Das MeOH/TRI-Verhältnis betrug 2.0 mol/mol und die Katalysatormenge 5 m% bezogen auf die Gesamteinwaage [132].

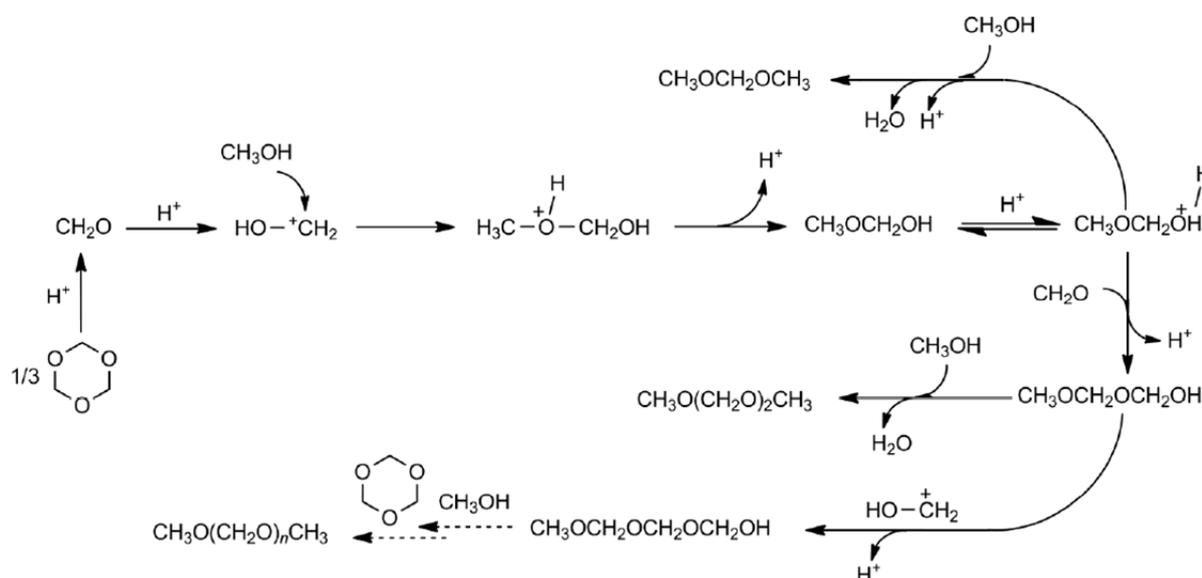


Schema 16. Synthese von OMDME aus MeOH und TRI katalysiert mit Zeolithen nach Zhao et al. [132].

Aufbauend auf diesen Arbeiten veröffentlichten Xiaochen et al. katalytische Untersuchungen mit Phosphor-modifizierten ZSM-5-Zeolithen in der OMDME-Synthese aus MeOH und TRI. Die besten Selektivitäten konnten mit geringen P₂O₅-Beladungen von 0-6 m% auf ZSM-5 mit Modul 50 bei 130 °C und einem MeOH/TRI-Verhältnis von 2.0 m/m nach wenigen Stunden erreicht werden [133].

In 2015 konnten Fang et al. zeigen, dass auch verschiedene Heteropolysäuren in der Synthese von OMDME aus MeOH und TRI katalytisch aktiv sind und sogar zu erhöhten Produktselektivitäten im Vergleich zu Kationenaustauscherharzen oder Zeolithen führen. Bei einem niedrigen MeOH/TRI-Verhältnis von 0.7 m/m, gleichbedeutend mit einer hohen FA-Konzentration, und einer Katalysatorbeladung von 2 m% konnten nach 4 h bei 140 °C Produktselektivitäten von bis zu 54.9%

OMDME 2-5 erzielt werden. Als Mechanismus wurde dabei folgender Reaktionspfad vorgeschlagen (siehe Schema 17) [134]:



Schema 17. Vorgeschlagener Reaktionspfad in der Synthese von OMDME aus MeOH und TRI nach Fang et al. [134].

Nach der Zersetzung von TRI zu FA erfolgt die klassische Acetalisierungsreaktion von MeOH und FA. Bei dem Erreichen der Halbacetalstufe kann jedoch weiterer FA eingebaut werden. Durch die weitere Addition von MeOH erfolgt der Kettenabbruch zu OMDME mit verschiedenen Kettenlängen.

In aktuellen Arbeiten zeigten Li et al., dass auch sulfonierte Eisenoxide ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) katalytisch aktiv sind und eine OMDME 2-8-Selektivität von 34.4% erzielt werden kann (0.5 mol/mol MeOH/TRI, 1.5 m% $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 130 °C, 2 h). Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus stimmt mit dem von Fang et al. überein [135].

Alternativen zu TRI

Statt TRI kann auch *p*-FA als FA-Quelle dienen. In 2014 untersuchten Zhang et al. bei der OMDME-Synthese aus MeOH und *p*-FA in einem Festbettreaktor die katalytische Aktivität von ZrO_2 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Eine optimale Reaktivität konnte mit einem 4 m% ZrO_2 -beladenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei einem molaren MeOH/FA-Verhältnis von 3.0 bei 120 °C und 5 bar erreicht werden. Eine Druckerhöhung auf 5 bar führte zu höheren MeOH-Umsätzen (X_{MeOH} : ~45%) und höheren Produktausbeuten ($Y_{\text{OMDME 3-8}}$: ~25%). In einem kinetischen Modell wurde als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Acetalisierung der Halbacetale zu

OMDME erkannt [136]. Im selben Jahr untersuchten Zhang et al. auch den stark sauren Kationenaustauscher HD-S. Bei der Parameteroptimierung wurde in einem Festbettreaktor bei 70 °C, einer WHSV von 6.63 h⁻¹ und einem molaren MeOH/FA_(aq)-Verhältnis von 0.33 eine maximale OMDME 3-5-Produktselektivität von ca. 44% erzielt. Anhand eines kinetischen Modells wurde gezeigt, dass alle OMDME aufgrund gleicher chemischer Reaktivität ähnliche Aktivierungsenergien bei der FA-Insertion (ca. 39-44 kJ/mol) aufweisen und somit kaum Unterschiede in ihrer Reaktivität vorliegen [137].

Zusammenfassung zum Stand der Technik

Seit 2010 wurden auf dem Gebiet der OMDME-Synthese 14 wissenschaftliche Publikationen veröffentlicht, wobei sich jeweils sechs Publikationen mit der Prozessverbesserung der Syntheseroute A und der Syntheseroute B beschäftigten. Eine direkte Vergleichbarkeit der Publikationen ist aufgrund stark variierender Prozessparameter (Katalysatormenge, Stöchiometrie, usw.) nur bedingt möglich. Da bislang das gewünschte Produktspektrum der OMDME nicht klar definiert wurde, werden in den Veröffentlichungen unterschiedlichste Selektivitätsbereiche der oligomeren OMDME angegeben, wie beispielsweise $S_{OMDME\ 2-5}$, $S_{OMDME\ 2-8}$, $S_{OMDME\ 3-4}$, $S_{OMDME\ 3-5}$ und $S_{OMDME\ 3-8}$, was die Diskussion der Ergebnisse untereinander erschwert. In den Tabellen 5 und 6 sind die besten Reaktionsparameter der jeweiligen Veröffentlichungen zu den Syntheserouten A und B aufgeführt. Leider finden einige wichtige Prozessparameter in manchen Publikationen keine Erwähnung, sodass eine Bewertung über die Güte der Versuchsergebnisse nicht immer möglich ist. Besonders zur Bildung von Neben- bzw. Koppelprodukten fehlen häufig weiterführende Angaben. Als vielversprechendster Prozess innerhalb von Syntheseroute A ist die Arbeit um Burger et al. (siehe Tabelle 5, Nr. 1) hervorzuheben, da das Gleichgewicht bei 50 °C nach 2-3 h bei geringen Katalysatorkonzentrationen und hohen TRI-Umsätzen von 95.0% erreicht werden konnte. Im Rahmen der Syntheseroute B stellen die Arbeiten von Fang et al. (siehe Tabelle 6, Nr. 9) die vielversprechendsten Ergebnisse mit hohen TRI-Umsätzen von 95.4% und hohen Produktselektivitäten dar. Die Bildung von Neben- bzw. Koppelprodukten in Form von Halbacetalen und Wasser ist in der Syntheseroute B nicht zu vermeiden. Während sie in vielen Veröffentlichungen keine Erwähnung findet, liegt sie bei Fang et al. bei nur 11.0 m%.

Tabelle 5. Überblick der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zur OMDME-Synthese nach Syntheseroute A.

Nr.	Edukte	Edukt-Verhältnis	Kat.	c [Kat.] (m/m _{Edukt})	T (°C)	Druck (bar)	t _{Reaktion} (h)	Umsatz TRI (%)	Selektivität (%)	NP ^a (m%)	Lit.
1	DMM/TRI	3.0 m/m	A46 (KA ^b)	0.6	50	1.5	2-3	95.0	OMDME 3-4: 22.7 m/m _{OMDME}	---	[5]
2	DMM/TRI	2.5 m/m	CT175 (KA ^b)	7.5	90	15	0.5	89.0	OMDME 3-8: 64.2 m/m _{OMDME}	---	[124]
3	DMM/TRI	3.0 mol/mol	IL ^c	0.4 ^d	170	n.a. ^e	10	91.0	OMDME 3-8: 70.9 mol/mol _{OMDME}	---	[125]
4	DMM/TRI	1.7 m/m	ZSM 5 (Zeolith)	5.0	120	n.a. ^e	0.75	85.3	OMDME 2-8: 88.5 m/m _{OMDME}	11.5	[126]
5	DMM/TRI	2.5 m/m	C ₁₀ -AS-50 (Zeolith)	7.5	105	13	2	92.1	OMDME-3-8: 53.5 m/m _{OMDME}	---	[128]
6	DMM/p-FA	3.0 m/m	NKC-9 (KA ^b)	5.0	80	n.a. ^e	2	84.7 (p-FA)	OMDME 3-5: 36.6 m/m _{OMDME}	---	[131]

^a Nebenprodukt, ^b Kationenaustauscher, ^c ionische Flüssigkeit, ^d mol/mol_{Edukte}, ^e nicht angegeben.

Tabelle 6. Überblick der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zur OMDME-Synthese nach Syntheseroute B.

Nr.	Edukte	Edukt-Verhältnis	Kat.	c [Kat.] (m/m _{Edukt})	T (°C)	Druck (bar)	t _{Reaktion} (h)	Umsatz TRI (%)	Selektivität (%)	NP ^a (m%)	Lit.
7	MeOH/TRI	2.0 mol/mol	MC-M-22 (Zeolith)	5.0	120	n.a. ^b	10	n.a. ^b	OMDME 3-8: 29.4 mol/mol _{OMDME}	n.a. ^b	[132]
8	MeOH/TRI	2.0 m/m	ZSM-5 + P ₂ O ₅ (Zeolith)	1.0	130	n.a. ^b	1-4	91.0	OMDME 2-5: 62.9 m/m _{OMDME}	n.a. ^b	[133]
9	MeOH/TRI	0.7 m/m	HPS ^c	2.0	140	n.a. ^b	4	95.4	OMDME 2-5: 54.9 m/m _{OMDME}	11.0	[134]
10	MeOH/TRI	0.5 mol/mol	SO ₄ ²⁻ /Fe ₂ O ₃	1.5	130	n.a. ^b	2	81.9	OMDME 2-8: 34.4 mol/mol _{OMDME}	38.9	[135]
11	MeOH/p-FA	3.0 mol/mol	γ-Al ₂ O ₃ + 4 m% ZrO ₂	WHSV 1 h ⁻¹	120	5	WHSV 1 h ⁻¹	n.a. ^b (p-FA)	OMDME 3-8: ~25 mol/mol _{OMDME}	n.a. ^b	[136]
12	MeOH/FA _{aq}	0.3 mol/mol	HD-S (KA ^o)	WHSV 6.63 h ⁻¹	70	10	WHSV 6.63 h ⁻¹	~96 (MeOH)	OMDME 3-5: ~44 mol/mol _{OMDME}	n.a. ^b	[137]

^a Nebenprodukt, ^b nicht angegeben, ^c Heteropolysäure, ^d Kationenaustauscher.

Ökonomische und ökologische Aspekte

Prozesstechnische Verbesserungen in den Syntheserouten A und B sind aktueller Gegenstand von Forschung und Entwicklung. Vor allem OMDME-Prozesse mit milden Reaktionstemperaturen, einer sehr hohen Atomeffizienz sowie energieeffiziente und kostengünstigen Verfahren mit hohen Produktselektivitäten stellen die Herausforderung für anstehende Forschungsarbeiten dar. Ein großes Verbesserungspotential besteht vor allem in der Produkttrennung, um die aufwendigen destillativen Trennstufen auf ein Minimum zu reduzieren. Zhang et al. untersuchten in einer thermodynamischen Analyse die energetische Umwandlung von Biomasse zu OMDME. Bei Einsatz von 3.21 kg/s Holz und 3.67 kg/s Luft ist die Synthese von 0.155 kg/s OMDME 3 und 0.106 kg/s OMDME 4 möglich [138]. OMDME könnten somit ausschließlich aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert werden.

Aufgrund der Ungiftigkeit von DMM [15] und POM [139] wird davon ausgegangen, dass oligomere OMDME ebenso ungiftig für Menschen und Tiere sind. Um das Treibhausgaspotential der OMDME zu bestimmen, wurden ausgiebige Studien zur atmosphärischen Abbaubarkeit von DMM durchgeführt. Bezüglich des Ozonbildungspotentials konnten bei DMM geringere Werte als bei aromatischen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden. Eine hohe atmosphärische Toxizität liegt demnach nicht vor [140].

Physikalische und chemische Eigenschaften und Charakterisierung

Die chemischen Synthesen und die motorischen Verbrennungsprozesse oligomerer OMDME wurden spätestens nach dem Bekanntwerden ihres Verwendungspotentials als Kraftstoffadditiv intensiv erforscht. Sowohl Stoffeigenschaften als auch Kraftstoffkenndaten wurden jedoch, mangels Verfügbarkeit, kaum weiter charakterisiert. Grundlegende physikalische und chemische Eigenschaften basieren auf den POM-Forschungen der 1960-70er Jahre.

OMDME 2-5 sind klare, farblose Flüssigkeiten mit etherartigem Geruch. Ab OMDME 6 entstehen bei Raumtemperatur weiße wachsartige Feststoffe. OMDME 2-5 sind unter neutralen und basischen Bedingungen inert und zersetzen sich unter Anwesenheit von Säuren zu DMM und FA. Mit jeder Oxymethylen-Einheit

steigt der Sauerstoffanteil an bis er im hochpolymeren Bereich dem Massenanteil in FA (53 m%) entspricht. Die Schmelzpunkte steigen um ca. 30 °C und die Siedepunkte um ca. 50 °C pro Oxymethylen-Einheit an. Mit Zunahme der Kettenlänge erhöht sich zudem die Dichte der OMDME von DMM bis OMDME 5 von 0.86 auf 1.10 g/cm³ (siehe Tabelle 7) [92, 141]. Die Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 wurde von Burger et al. berechnet [123].

Tabelle 7. Physikalische und chemische Eigenschaften von oligomeren OMDME [92, 123, 141].

Oxygenat	O-Gehalt (m%)	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)	Dichte bei 25 °C (g/cm ³)	ΔH_f^0 (kJ/mol) ^a
DMM	42.1	-105	42	0.86	-379.8 ^b
OMDME 2	45.2	-70	105	0.96	-553.5 ^b
OMDME 3	47.0	-43	156	1.02	-727.2 ^b
OMDME 4	48.1	-10	202	1.07	-900.9 ^b
OMDME 5	48.9	18	242	1.10	-1074.7 ^b

^a Standardbildungsenthalpie, ^b berechnet.

Vollständige Charakterisierungen der Reinstoffe durch NMR- und FTIR-Spektren wurden bislang nicht beschrieben. Massenspektroskopische Zerfallskaskaden wurden durch Velíšek et al. aufgeführt [90]. Anhand von DMM-Rotationspektren konnten anomere Effekte in der Konformation der OMDME mit schwachen intramolekularen Wasserstoff-Sauerstoff-Wechselwirkungen nachgewiesen werden [142].

2.3.3 Homologe oligomere Oxymethylene

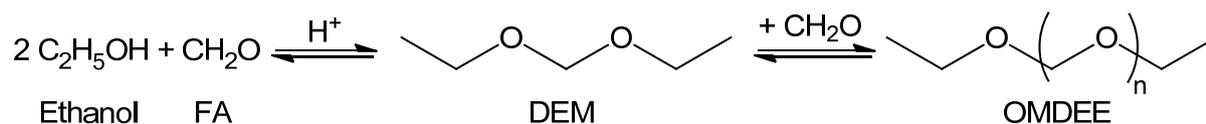
Durch Austausch der Methyl-Endgruppe durch andere Substituenten (Alkyl-, Acylgruppe) können eine Vielzahl weiterer Verbindungsklassen hergestellt werden. Als bekannteste Vertreter zählen die Oxymethylen-diethylether (OMDEE) und Oxymethylen-diacetate (OMDAc).

Diethoxymethan und oligomere OMDEE

Ein weiteres bekanntes Acetal stellt das Diethoxymethan dar (DEM, OMDEE 1, CH₃CH₂OCH₂OCH₂CH₃), welches ähnliche chemische Eigenschaften wie DMM aufweist. Es ist eine klare, farblose, hochentzündliche Flüssigkeit mit etherartigem Geruch. DEM hat einen Siedepunkt von 88 °C, eine niedrige Viskosität und gute

Lösungsmittleigenschaften. Aufgrund seiner Acetalstruktur ist es unter neutralen und basischen Bedingungen inert und hydrolysiert im wässrigen unter Einfluss von Säure zu Ethanol und FA und wird daher als inertes Lösungsmittel für verschiedene organische Synthesen eingesetzt [78].

DEM kann durch säurekatalysierte Acetalisierung aus Ethanol und FA hergestellt werden (siehe Schema 18) [143-145]. Die DEM-Bildung ist gleichgewichtslimitiert.



Schema 18. Reaktionsgleichung zur Synthese von DEM und oligomerer OMDEE aus Ethanol und FA [87].

Die Oligomerisierungseigenschaften von DEM mit FA zu OMDEE ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_3$) mit n Oxymethylen-Einheiten wurden bereits durch Gresham und Brooks ähnlich der Synthese von OMDME beschrieben [87]. Aufgrund eines geringen Forschungsinteresses auf dem Gebiet der OMDEE sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oligomere nur unvollständig beschrieben worden (siehe Tabelle 8) [93, 146].

Tabelle 8. Physikalische und chemische Eigenschaften von oligomeren OMDEE [78, 93, 146].

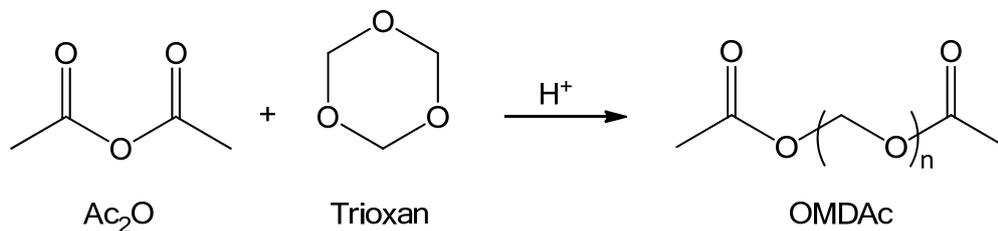
Oxygenat	O-Gehalt (m%)	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)	Dichte bei 25 °C (g/cm ³)	ΔH_f^0 (kJ/mol) ^a
DEM	30.7	-67	88	0.82	-450.4
OMDEE 2	35.8	--	140	0.91	-625.8
OMDEE 3	39.0	--	185	--	-794.6
OMDEE 4	41.2	--	--	1.01	-968.4
OMDEE 5	42.8	--	--	--	--

^a Standardbildungsenthalpie.

Oligomere OMDAc

OMDAc sind oligomere FA-haltige Diacetate ($\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_3$). Erste Synthesevorschriften und Charakterisierungen wurden Anfang des 20. Jahrhunderts bei der Erforschung der POM beschrieben [147, 148]. Dabei handelt es sich um klare, „nicht unangenehm riechende“ ölige Flüssigkeiten [148], deren Siedepunkte

mit zunehmender Kettenlänge ansteigen. Ihre Synthese kann aus TRI bzw. *p*-FA und Acetanhydrid (Ac₂O) säurekatalysiert erfolgen (Schema 19).



Schema 19. Reaktionsgleichung zur Synthese von OMDAc aus Ac₂O und TRI [149].

Als Hauptprodukte konnten während der Reaktion oligomere OMDAc mit 1-3 Oxymethylen-Einheiten erhalten werden. In der Startphase der Reaktion wurde ein signifikanter TRI-Einbau in Ac₂O zu OMDAc 3 beobachtet, bevor durch Transacetalisierung vermehrt OMDAc 1 und OMDAc 2 gebildet wurde [149-151].

Im Gegensatz zu den polymeren OMDAc wurden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der oligomeren Produkte bislang kaum bestimmt. Zur Produktidentifizierung wurden lediglich Siedepunkte während der destillativen Aufreinigung aufgenommen und der Schmelzpunkt von OMDAc 1 bestimmt (siehe Tabelle 9) [79, 148, 152].

Tabelle 9. Physikalische und chemische Eigenschaften von oligomeren OMDAc [79, 141, 148, 152].

Oxygenat	O-Gehalt (m%)	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)	Dichte bei 20 °C (g/cm ³)	ΔH _f ⁰ (kJ/mol) ^a
Ac₂O	47.0	-73	140	1.08	-624.4
OMDAc 1	48.4	-23	165	--	--
OMDAc 2	49.3	--	208	--	--
OMDAc 3	50.0	--	--	--	--

^a Standardbildungsenthalpie.

Durch die hohe Polymerisationsfähigkeit des FA können durch Acetalisierungsreaktionen mit verschiedensten Alkoholen gefolgt von FA-Einbau eine Vielzahl neuer Substanzen synthetisiert werden. Für effizientere Synthesen sind neuartige Prozesswege und die Kenntnis der genauen Reaktionsmechanismen entscheidend.

2.4 Katalyse

In der chemischen Industrie haben katalytische Verfahren einen besonders hohen Stellenwert. Man schätzt, dass heutzutage etwa 90% aller chemischen Produktionsprozesse mindestens einen katalysierten Schritt beinhalten [153].

Laut der Definition des Nobelpreisträgers W. Ostwald (1895) ist ein Katalysator „ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu verändern“. Der Katalysator senkt die Aktivierungsenergie E_A der Reaktion ab (siehe Abbildung 14) [153].

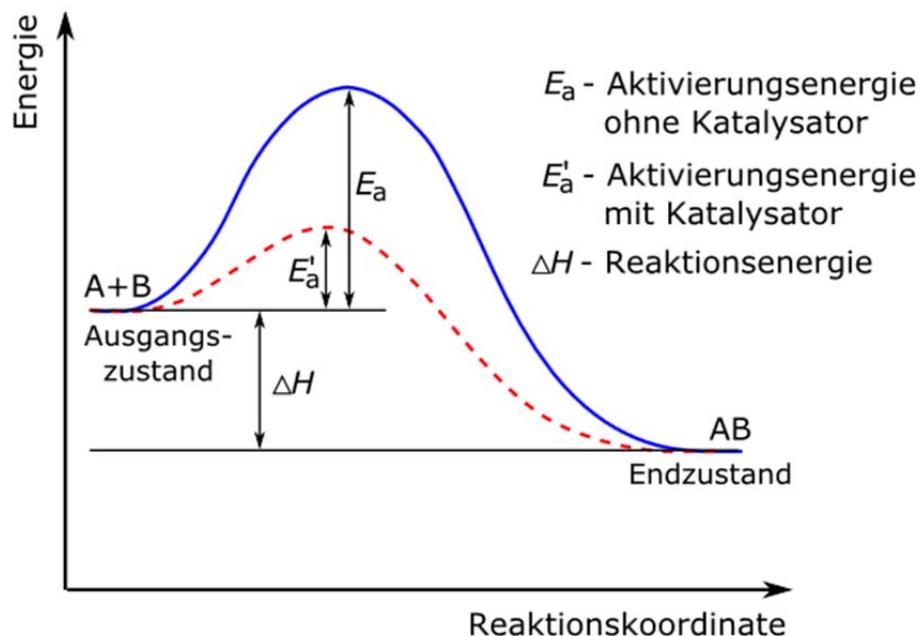


Abbildung 14. Schematisches Energieprofil für Reaktionen ohne und mit Katalysator [154].

Durch die Abnahme der Aktivierungsenergie E_A erhöht sich nach der Arrhenius-Gleichung (1) die Geschwindigkeitskonstante k und die Reaktion wird beschleunigt. Kinetisch gehemmte Reaktionen werden erst durch den Einsatz von Katalysatoren industriell durchführbar.

$$k = A \cdot \exp -\frac{E_A}{R \cdot T} \quad (\text{Gl. 1})$$

k = Geschwindigkeitskonstante, A = Frequenzfaktor, E_A = Aktivierungsenergie,
 R = Gaskonstante, T = Temperatur (K).

Das Ausmaß, wie stark ein Katalysator die Reaktion bei einer bestimmten Temperatur beschleunigt, wird als dessen Aktivität bezeichnet. Sie ist neben der Selektivität S und der Katalysatorstandzeit eine wichtige Größe in der Beschreibung und Wahl eines Katalysators. Die Selektivität S ist definiert als prozentualer Anteil des gewünschten Produkts an allen gebildeten Produkten und kann durch die Wahl geeigneter Katalysatoren stark beeinflusst werden. Die Bildung unerwünschter Nebenprodukte kann reduziert oder vollständig vermieden werden. Weiterhin definierte Ostwald, dass Katalysatoren Stoffe sind, die nach der Reaktion unverändert zurückbleiben. Jedoch treten in der Realität reversible und irreversible chemische und physikalische Veränderungen auf. Der Zeitraum, in dem der Katalysator die geforderte Aktivität und Selektivität aufweist, wird als Katalysatorstandzeit bezeichnet. Sinken Aktivität und Selektivität aufgrund einer Deaktivierung oder mechanischer Abnutzung, so muss der Katalysator entweder regeneriert oder ausgetauscht werden [155].

2.4.1 Formen der Katalyse

In der Katalyse unterscheidet man prinzipiell zwischen Homogen-, Heterogen- und Biokatalyse. In der Biokatalyse katalysieren Enzyme die hochselektive Umsetzung bestimmter Substrate nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip von E. Fischer (1894). Dabei kann die Geschwindigkeit von unmessbar langsamen Reaktionen um den Faktor 10^5 - 10^{10} beschleunigt werden. Enzyme entstammen lebenden Organismen und sind daher meist nur in wässrigen Lösungen unter milden Bedingungen katalytisch anwendbar [156]. Der wohl bekannteste und älteste großtechnische, biokatalytische Prozess ist die fermentative Umwandlung von Zucker zu Ethanol [157].

In der homogenen Katalyse liegen Katalysator und alle Reaktanden in der gleichen Phase vor. Meist handelt es sich bei den Katalysatoren um Übergangsmetallkomplexe, die aufgrund ihres komplexierenden Ligandengerüsts stereospezifisch wirken und chemische Reaktionen selektiv beschleunigen können. Homogen katalysierte Verfahren operieren häufig bei sehr milden Temperaturen und geringen Drücken. Nachteilig sind meist die geringe Katalysatorstandzeit, die teuren Übergangsmetallkomplexe und die oft komplizierte und kostenintensive Aufarbeitung der Reaktionsmischungen. Ein bekannter homogenkatalysierter Prozess ist

beispielsweise das Wacker-Verfahren, bei dem Acetaldehyd aus Ethylen und Luft hergestellt wird [158, 159].

Als heterogene Katalyse bezeichnet man katalytische Reaktionen, bei denen Katalysator und Reaktanden in zwei verschiedenen Phasen vorliegen. Hierbei handelt es sich meist um Katalysatoren, die als Feststoffe vorliegen und somit leicht aus dem fluiden Reaktionsmedium entfernt werden können. Aufgrund einer im Allgemeinen hohen Standfestigkeit der Katalysatoren können heterogen katalysierte Verfahren lange Zeit kontinuierlich, ohne aufwendige Aufarbeitungsschritte, betrieben werden. Durch den vermehrten Einsatz von Zeolithen und dem genaueren Verständnis der Oberflächenkatalyse konnten in vielen großtechnischen Verfahren die einstmaligen geringen Selektivitäten beträchtlich gesteigert und homogene durch heterogene Prozesse ersetzt werden. Der Anteil heterogen katalysierter Prozesse liegt bei über 90%, gefolgt von homogener und Bio-Katalyse [153]. Heterogene Katalysatoren finden Anwendung in einer Vielzahl von großtechnischen Prozessen, zum Beispiel bei der Erdölaufbereitung und -veredelung in Raffinerien (z.B. FCC-Verfahren) [160] oder bei der Autoabgasnachbehandlung zur Senkung der Schadstoffemissionen (3-Wege-Katalysator, siehe Abbildung 15) [161].

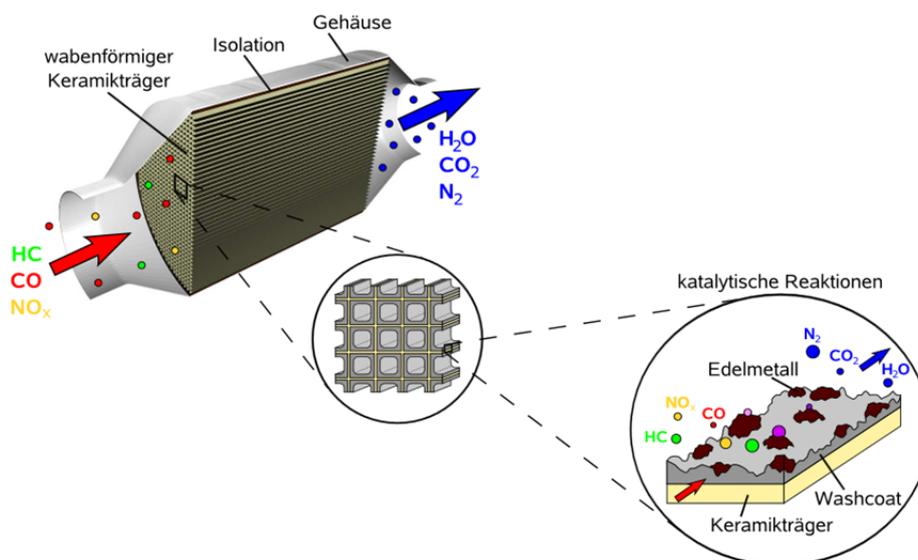


Abbildung 15. Aufbau eines typischen Abgaskatalysators für Ottomotoren [154].

In der chemischen Industrie sind als wichtigste Beispiele der Heterogenkatalyse vor allem das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniak-Synthese (146.5 Mt/a, Stand 2006 [162]) sowie das Kontaktverfahren zur Synthese von Schwefelsäure (145 Mt/a, Stand 1992 [163]) zu nennen.

2.4.2 Saure Zeolithe

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate mit der typischen Zusammensetzung $M^{n+}_{x/n} [(AlO_2)^-{}_x (SiO_2)_y] \cdot z H_2O$, wobei M für ein Kation steht, welches die elektrische Ladung des negativ geladenen Aluminium-Tetraeders ausgleicht und der eigentlichen Alumosilikatgerüststruktur nicht angehört. Neben den 48 natürlich vorkommenden Zeolithen konnten mehr als 150 weitere synthetische Zeolithe dargestellt werden. Aufgrund ihrer mikroporösen dreidimensionalen Gerüststruktur aus AlO_4^- - und SiO_4 -Tetraedern ergeben sich je nach Strukturtyp wohldefinierte Poren- und Kanalsysteme. In diesen können kleine Moleküle absorbiert werden, sodass man Zeolithe auch als Molekularsiebe bezeichnet (siehe Abbildung 16). Die Eingänge zu den Kanälen oder Hohlräumen können je nach Zusammensetzung und Synthese der Zeolithe unterschiedlich groß sein. Eine Klassifizierung der Zeolithe erfolgt anhand des Porendurchmessers in klein-, mittel- und großporige Zeolithe (siehe Tabelle 10). Bekannte kleinporige Zeolithe sind die Molsiebe 3Å und 4Å, welche aufgrund ihrer selektiven Wasserabsorptionsfähigkeit als Trocknungsmittel Anwendung finden [160].

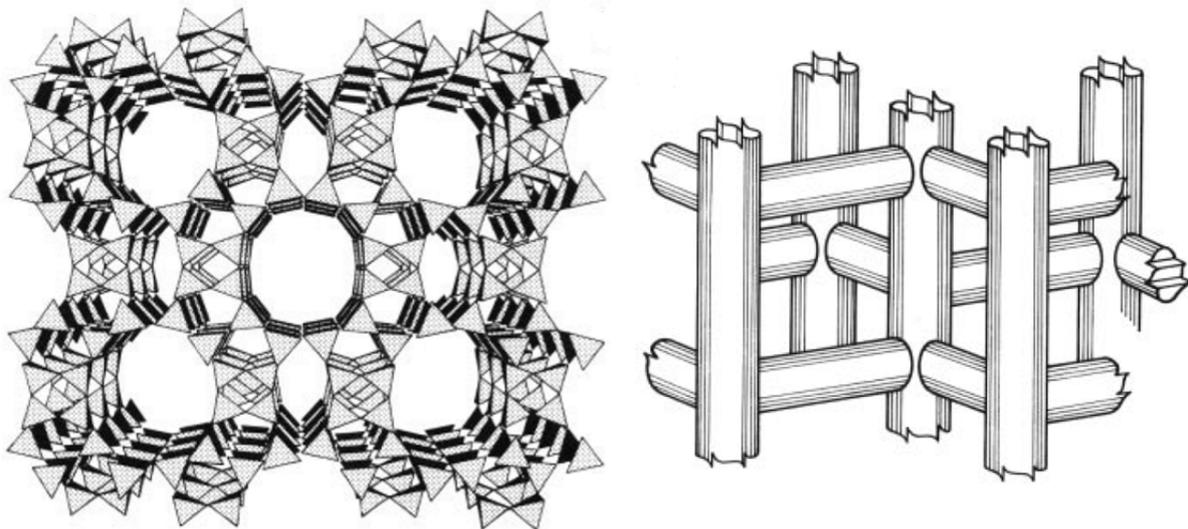
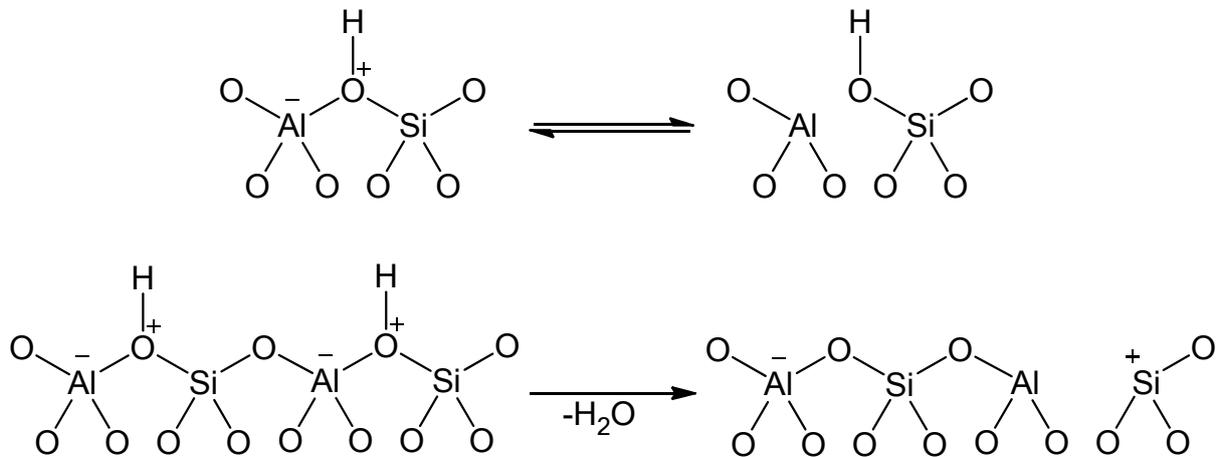


Abbildung 16. Gerüststruktur von Mordenit (Strukturtyp MOR; links) dargestellt in Form der SiO_4/AIO_4^- -Tetraeder; Darstellung von HZSM-5 mit der dreidimensionalen Röhrenstruktur (Strukturtyp MFI; rechts) [160].

Zeolithe können zudem auch als Kationenaustauscher etwa zur Wasserenthärtung eingesetzt werden. Die Fähigkeit als Ionentauscher zu wirken, führt dazu, dass der Zeolith als einer der wichtigsten sauren Heterogenkatalysatoren angesehen wird. Bei aktivierten sauren Zeolithen wirken Wasserstoffionen an den Aluminium-Tetraedern

als Brønsted-Säurezentren. Lewis-Azidität kann anhand der Defektstruktur im negativ geladenen Aluminium-Gitter hervorgerufen werden (siehe Schema 20) [164].



Schema 20. Grenzstrukturformeln Brønsted-saurer Silanolgruppen in Zeolithen (oben); Bildung Lewis-saurer Zentren durch Dehydratisierung von H-Zeolithen (unten) [160].

Durch die definierte Porenstruktur besitzen Zeolithe eine große innere Oberfläche, an der selektiv Moleküle ab- und desorbieren können. Man unterscheidet hierbei zwischen der Edukt-, Produkt- und Formselektivität, welche in katalytischen Prozessen genutzt werden. In katalytischen Crackverfahren von Kohlenwasserstoffen finden Zeolithe aufgrund ihrer Selektivität, Temperaturbeständigkeit und hohen Säurestärke großtechnische Anwendung. Zu den bekanntesten eingesetzten Zeolithkatalysatoren zählen die Strukturtypen FAU (Y-Zeolith), MFI (ZSM-5-Zeolith) und MOR (Mordenit-Zeolith), wobei das Si/Al-Verhältnis und somit ihre Säurestärke bei jedem Zeolithyp nahezu beliebig modifiziert werden können [160].

Tabelle 10. Porenabmessung und Dimensionalität ausgewählter Zeolithe [165].

Porengröße	Strukturtyp	Trivialname	Porendurchmesser [Å]	Dimensionalität
klein	LTA	Zeolith A	4.1	3
mittel	MFI	ZSM-5	5.3 x 5.6	3
mittel	MTW	ZSM-12	5.5 x 6.2	1
mittel	FER	ZSM-35	4.2 x 5.4; 3.5 x 4.8	1; 1
groß	MOR	Mordenit	6.5 x 7.0; 2.6 x 5.7	1; 1
groß	BEA	β-Zeolith	7.6 x 6.4; 5.5 x 5.5	1; 2
groß	FAU	Y-Zeolith	7.4	3

Vor allem Y-Zeolithe und ZSM-5-Zeolithe sind in vielen großtechnischen säurekatalysierten Prozessen als Heterogenkatalysatoren etabliert. Der großporige Y-Zeolith wird vor allem in FCC-Verfahren (ca. 100 kt/a) und des Weiteren beim Hydrocracken (ca. 5 kt/a) eingesetzt. Der mittelporige ZSM-5-Zeolith hat mit ca. 3 kt/a bereits einen deutlich geringeren katalytischen Einsatz [160]. Er findet Anwendung in der Ethylbenzol-Synthese aus Benzol und Ethen, der Xylol-Synthese durch Disproportionierung von Toluol und in weiteren Isomerisierungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen. Weitere bekannte ZSM-5 katalysierte Verfahren sind die MTG- und MTO-Prozesse bei denen jeweils als Zwischenprodukt DME gebildet wird [164, 166].

2.4.3 Saure Kationenaustauscherharze

Saure Kationenaustauscherharze sind meist duroplastische Kunststoffe, die durch Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen hergestellt werden. Häufige eingesetzte Trägerharze sind Phenol- (Bakelit) und vor allem Styrolharze mit hoher thermischer und chemischer Beständigkeit. Die handelsüblichen Kationenaustauscher werden in Form von kleinen Kügelchen (0.5-1.0 mm) mit porösen Strukturen hergestellt. Die eingebrachte Porosität sorgt für eine höhere Oberfläche gleichbedeutend mit einer höheren spezifischen Kationenaustauschkapazität. Aktuelle Handelsnamen für Kationenaustauscher sind Lewatit (Lanxess), Dowex (Dow Chemicals) und Amberlite (Rohm & Haas). Sie dienen vor allem der Wasseraufbereitung und -enthärtung. Des Weiteren finden sie Anwendung in der chemischen Katalyse. Die hierbei eingesetzten stark sauren Katalysatoren basieren meist auf Polystyrolsulfonsäuren (siehe Abbildung 17) [167, 168].

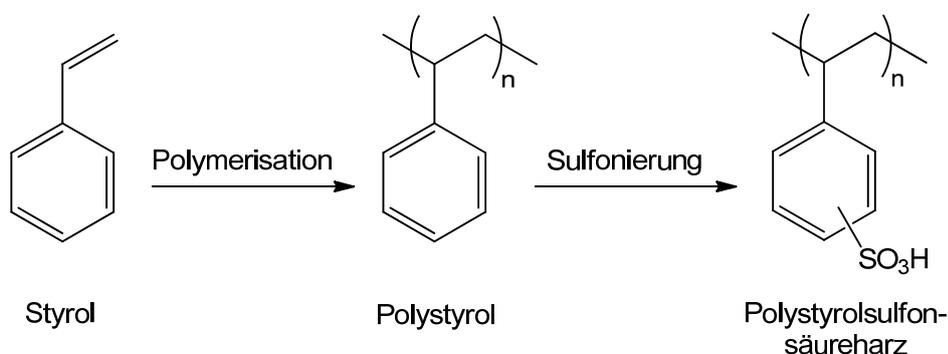


Abbildung 17. Synthese und Aufbau von Polystyrolsulfonsäureharzen.

Der Vorteil der sauren Kationenaustauscherharze im Vergleich zu Zeolithen liegt vor allem in ihrer großindustriellen Verfügbarkeit, sowie in ihren günstigen Herstellungsverfahren. Nachteilig für den katalytischen Einsatz ist die geringe mechanische und thermische Beständigkeit, gepaart mit Leachingeffekten, sodass eine hohe Langzeitstabilität nicht gewährleistet werden kann. Kationenaustauscher werden daher vor allem bei Verfahren eingesetzt, die unter milden Prozessbedingungen ($<150\text{ °C}$) arbeiten, um eine gewisse katalytische Stabilität zu gewährleisten [167]. Zu den häufig säurekatalysierten Reaktionen zählen Acylisierungen, Alkylierungen, Dimerisierungen, Isomerisierungen, Veretherungen und Veresterungen vor allem im Bereich der Fettsäureester [131, 169-174].

3 Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Verfahrensoptimierung der Synthese von oligomeren OMDME. Dabei steht die Entwicklung eines umfassenden und tiefergehenden Verständnisses für die Oligomerisierungsreaktion aus DMM und TRI im Batchbetrieb im Fokus. Mit den erzielten Ergebnissen sollen weiterführende Erkenntnisse für einen großtechnischen Prozess im kontinuierlichen Betrieb gewonnen werden.

Den experimentellen Arbeiten werden zunächst eine umfangreiche Literaturübersicht sowie eine Darstellung der aktuellen Patentsituation vorangestellt. Daraus leiten sich die untergeordneten Teilziele der Arbeit ab.

Angelehnt an den Stand der Technik soll die Synthese der OMDME optimiert und mit den in der Literatur beschriebenen Synthesen verglichen werden. Des Weiteren ist für die maximale Ausbeute von OMDME 3-5 die Kenntnis des optimalen TRI/DMM-Verhältnisses von Interesse. Da bislang hauptsächlich Kationenaustauscherharze als Katalysatoren in der Synthese eingesetzt wurden, sollen weitere Festkörpersäuren, insbesondere saure Zeolithe, auf ihre katalytische Aktivität und Selektivität hin untersucht werden. Durch eine ausführliche Katalysatorcharakterisierung sollen Rückschlüsse auf deren Aktivität gezogen werden. Die Bildung von Nebenprodukten soll hierbei weitestgehend unterdrückt werden, sodass die Synthese hochselektiv erfolgen kann.

Für die Verfahrensentwicklung werden sowohl kinetische Untersuchungen als auch katalytische Langzeituntersuchungen zur Ermittlung deaktivierender Faktoren durchgeführt. Ein wichtiges Ziel ist die Aufklärung des Reaktionsmechanismus, welcher die die gesammelten Erkenntnisse aus den durchgeführten Versuchen widerspiegelt und erklärt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Methoden

4.1.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden, wenn nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufarbeitungs- bzw. Aufreinigungsschritte eingesetzt. Da das Vorliegen von H₂O die Oligomerisierungsreaktion von Dialkoxymethan mit TRI stark inhibiert, wurden DMM und DEM sowie die in der Syntheseroute A eingesetzten Lösungsmittel, sofern nicht anders erwähnt, mit Molsieb 3Å vorgetrocknet und mit CaH₂ absolutiert und destillativ aufgereinigt.

In Tabelle 11 sind die Chemikalien aufgeführt, die für die OMDME-, OMDEE- und OMDAc-Synthesen als Edukte eingesetzt wurden.

Tabelle 11: Edukte für die Oligomerisierungsreaktionen.

Verbindung	Kurzform	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Acetanhydrid	Ac ₂ O	(CH ₃ CO) ₂ O	≥99%	Alfa Aesar
Diethoxymethan	DEM	C ₂ H ₅ OCH ₂ OC ₂ H ₅	≥99%	Merck
Methanol	MeOH	CH ₃ OH	≥99.9%	Merck
Dimethoxymethan	DMM	CH ₃ OCH ₂ OCH ₃	≥99.9%	Sigma-Aldrich
<i>para</i> -Formaldehyd	<i>p</i> -FA	-(CH ₂ O) _n , mit n = 8-100	97%	Alfa Aesar
Trioxan	TRI	C ₃ H ₆ O ₃	99.98%	Sigma-Aldrich

Die bei der Synthese verwendeten Lösungsmittel und internen Standards sind in Tabelle 12 mit den Chemikalien zur Produktaufarbeitung bzw. -reinigung aufgeführt.

Tabelle 12: Lösungsmittel, interne Standards und Verbindungen zur Produktaufarbeitung.

Verbindung	Kurzform	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Benzol	Bz	C ₆ H ₆	≥99.8%	Sigma-Aldrich
Brombenzol	---	C ₆ H ₅ Br	99%	Sigma-Aldrich
Calciumhydrid	---	CaH ₂	95%	Sigma-Aldrich
<i>n</i>-Dodecan	---	C ₁₂ H ₂₆	≥99%	Merck
Ethylacetat	EtOAc	CH ₃ CO ₂ CH ₂ CH ₃	≥99.8%	Sigma-Aldrich
Florisil^a	Kieselgel	MgO ₃ Si	---	Merck
Ionentauscher IV^b			---	Merck
Ionentauscher III^c			---	Merck
Methylformiat	---	HCOOCH ₃	≥99%	Sigma-Aldrich
Molsieb 3Å	---		---	Carl Roth
Natriumhydroxid	---	NaOH	≥99%	Merck
Natriumhydrogen-carbonat	---	NaHCO ₃	≥99.5%	Sigma-Aldrich
Natriumsulfit	---	Na ₂ SO ₃	99%	VWR

^a Korngröße 0.15-0.25 mm; ^b schwach saurer Kationenaustauscher; ^c stark basischer Anionenaustauscher

Zur Analytik und Charakterisierung (siehe Kapitel 4.3) wurden die aufgereinigten Produkte (siehe Tabelle 13) verwendet, welche selbst synthetisiert wurden (siehe Kapitel 4.2).

Tabelle 13: Synthetisierte Oligomere der OMDME, OMDEE und OMDAc.

Oligomer	Summenformel	Reinheit ^a
OMDME 2	CH ₃ O(CH ₂ O) ₂ CH ₃	98.4%
OMDME 3	CH ₃ O(CH ₂ O) ₃ CH ₃	≥99.9%
OMDME 4	CH ₃ O(CH ₂ O) ₄ CH ₃	≥99.9%
OMDME 5	CH ₃ O(CH ₂ O) ₅ CH ₃	≥99.9%
OMDEE 2	C ₂ H ₅ O(CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅	≥99.9%
OMDEE 3	C ₂ H ₅ O(CH ₂ O) ₃ C ₂ H ₅	≥99.9%
OMDEE 4	C ₂ H ₅ O(CH ₂ O) ₄ C ₂ H ₅	≥99.9%
OMDAc 1	CH ₃ COO(CH ₂ O) ₁ COCH ₃	≥99.9%
OMDAc 2	CH ₃ COO(CH ₂ O) ₂ COCH ₃	≥99.9%
OMDAc 3	CH ₃ COO(CH ₂ O) ₃ COCH ₃	≥99.9%

^a bestimmt aus den Signalfächern der GC-FID-Chromatogramme.

In der OMDME-, OMDEE- und OMDAc-Synthese wurden verschiedene kommerziell verfügbare Katalysatoren eingesetzt (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Eingesetzte Katalysatoren für die Oligomerisierungsreaktionen.

Katalysator	Katalysatortyp	Hersteller
Amberlyst15wet (A15)	Stark saurer Kationenaustauscher	Rohm & Haas
Amberlyst16wet (A16)	Stark saurer Kationenaustauscher	Rohm & Haas
Amberlyst36wet (A36)	Stark saurer Kationenaustauscher	Rohm & Haas
BEA25	BEA-Zeolith	Zeolyst International
BEA150	BEA-Zeolith	Clariant
BEA300	BEA-Zeolith	Zeolyst International
FER20	FER-Zeolith	Zeolyst International
MFI27	MFI-Zeolith	Clariant
MFI90	MFI-Zeolith	Clariant
MFI240	MFI-Zeolith	Clariant
MOR30	MOR-Zeolith	Clariant
Y30	FAU-Zeolith	Zeolyst International
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Metalloxid	Alfa Aesar

Für die Löslichkeitsversuche der OMDME, OMDEE und OMDAc (siehe Kapitel 4.2.7) wurden die Lösungsmittel, wenn nicht anders erwähnt, in analysenreiner Form von Anbietern wie Sigma-Aldrich und Merck bezogen.

4.1.2 Katalysatoraktivierung und -vorbehandlung

Die in Tabelle 14 aufgeführten Katalysatoren lassen sich in unterschiedliche Klassen einordnen. Zur Vergleichbarkeit der katalytischen Aktivität innerhalb der Katalysator-klasse wurde die Katalysatoraktivierung als auch die -vorbehandlung identisch durchgeführt.

Kationenaustauscherharze

Die eingesetzten sauren Kationenaustauscherharze wurden in der typischen Perlenform (0.6-0.8 mm) vom Hersteller bezogen. Aufgrund des teilweise sehr hohen

H₂O-Gehalts wurden die Harze im Vakuumtrockenschrank bei 10 mbar und 100 °C einen Tag lang getrocknet und in einem Exsikkator unter trockenen Bedingungen aufbewahrt. Zum direkten Vergleich mit den feinpulvrigen Zeolithen wurden zudem alle Kationenaustauscher in einer Kugelmühle zermahlen und im Anschluss gesiebt. Die durch die Siebung erhaltenen Partikelgrößen lagen wie bei den Zeolithen unterhalb von 100 µm. Direkt vor dem Einsatz wurden alle Kationenaustauscher nochmals in einem Vakuumtrockenschrank bei 10 mbar und 100 °C für 24 h getrocknet. Da die Harze stark hygroskopisch sind, wurde das gemahlene Pulver heiß entnommen und bis zum Einsatz in einem Exsikkator unter trockenen Bedingungen aufbewahrt.

Zeolithe

Die eingesetzten Zeolithe wurden teilweise in der katalytisch inaktiven NH₃-Form vom Hersteller bezogen. Zur Ausbildung der sauren Katalysatorzentren mussten diese Zeolithe durch Erhitzen von der NH₃-Form in die saure H-Form überführt werden. Hierzu wurden die Zeolithe bei 500 °C für 5 h erhitzt (Aufheizrate: 1 K/min) [160]. Da Zeolithe stark hygroskopisch sind, wurden alle Zeolithe vor dem katalytischen Einsatz in einem Vakuumtrockenschrank bei 10 mbar und 200 °C für 24 h getrocknet. Die Zeolithe wurden heiß entnommen und bis zum Einsatz in einem Exsikkator unter trockenen Bedingungen aufbewahrt. Bei allen Zeolithen handelt es sich um feinpulvrige, weiße Alumosilikate mit Partikelgrößen unterhalb von 100 µm. Zur Kontrolle der Zeolithstruktur wurden vorab XRD-Messungen durchgeführt und mit Literaturwerten verglichen (siehe Anhang, Abbildung 67 bis Abbildung 75) [175].

γ-Aluminiumoxid (γ-Al₂O₃)

Das γ-Al₂O₃ wurde vor dem Einsatz als Katalysator in einem Vakuumtrockenschrank bei 10 mbar und 200 °C für 24 h getrocknet. Zur Kontrolle ob die γ-Modifikation vorlag, wurde eine XRD-Messung durchgeführt (siehe Anhang, Abbildung 76) und mit XRD-Daten aus der Literatur verglichen [176].

4.1.3 Analysemethoden

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden zur Katalysator- und Produktcharakterisierung beschrieben.

4.1.3.1 Katalysatorcharakterisierung

Mit den eingesetzten heterogenen Katalysatoren wurden Analysen im Hinblick auf Struktur (XRD), Topografie (BET, REM), Zusammensetzung (EA, ICP-OES) und Säureeigenschaften (TPD) durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse (XRD; X-Ray Diffraction)

Die Gitterstrukturen der Zeolithe und des γ -Al₂O₃ wurden mittels XRD-Messungen charakterisiert. Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde an einem X'PERT-PRO Diffraktometer der Firma PANanalytical GmbH mit einer Cu-K α -Strahlungsquelle ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, Generatoreinstellung: 40 mA, 45 kV) durchgeführt. Die Aufnahme der Diffraktogramme dauerte 2 h und erstreckte sich über einen 2θ -Bereich von 5-80°. Die Auswertungen erfolgten mit dem X-Pert Highscore Programm (Version 2.2.5). Im Anhang sind die einzelnen Diffraktogramme in Abbildung 67 bis Abbildung 76 aufgeführt.

Physisorptionsuntersuchungen (BET-, de Boer-Methode)

Die spezifische Oberfläche (BET-Methode; $p/p_0 = 0.002-0.050$), die Mikroporenoberfläche und das -volumen (de Boer-Methode, $p/p_0 = 0.02-0.05$) wurden mittels N₂-Physisorption-Untersuchungen bestimmt. Für alle Messungen kam das BET-Gerät Nova Station A der Firma Quantachrome GmbH & Co. KG zum Einsatz. Vor jeder Messung wurden die Proben für 3 h bei 350 °C unter Vakuum getrocknet. Die Messungen der Physisorption erfolgten anschließend bei 77.4 K mit der Mehrpunkt-BET-Methode. Die ermittelten Daten wurden mit der Software NovaWin (Version 10.0) der Firma Quantachrome GmbH & Co. KG ausgewertet. Die ausgewerteten Messergebnisse können Tabelle 31 (siehe Kapitel 5.1.4) entnommen werden.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit und der Partikelgröße wurden REM-Messungen durchgeführt. Dabei kam ein FE-SEM DSM 982 Gemini Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeis AG zum Einsatz, welches mit einem INCA PentaFET-x3 mit Si(Li)-Detektor (zugehörige Softwareversion V 4.08) der Firma Oxford Instruments PLC gekoppelt ist. Für die REM-Aufnahmen wurde ein hochsensitiver „4-quadrant solid state backscattered electrons“ Detektor eingesetzt. Die REM-Aufnahmen sind im Anhang in Abbildung 77 bis Abbildung 82 aufgeführt.

Elementaranalyse (EA)

Zur Bestimmung des Sulfonsäure-Gehalts der sauren Kationenaustauscher wurde ein CHNS-Analysator des Typs Vario EL III der Firma Elementar Analysensysteme eingesetzt. Die Aufnahme und Auswertung der Messungen erfolgte mit der Software VarioEL (V4.0327.Oct2003) mit dem Messmodus V5.13. Um Messungenauigkeiten zu minimieren wurden Mehrfachmessungen durchgeführt und die Messergebnisse gemittelt. Die ausgewerteten Messergebnisse sind in Tabelle 27 (siehe Kapitel 5.1.4) aufgeführt.

Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES)

Die Bestimmung der elementaren Katalysatorzusammensetzung erfolgte anhand ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry). Die Messungen wurden mittels eines 720/725-Emissionsspektrometers mit CCD Detektor der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Ein 40 MHz quarzgesteuerter Generator erzeugte das Plasma, wobei Argon als Trägergas diente. Zur Probenvorbereitung wurden ca. 20 mg Katalysatorprobe in einem PP-Messkolben (100 ml) eingewogen, mit 1 ml Flusssäure (40%) versetzt und für 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Erfolgte kein vollständiges Lösen der Probe wurde diese zusätzlich mit 1 ml Salzsäure (37%) versetzt und wiederum für 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Vor der ICP-OES-Messung wurde der Messkolben mit destilliertem H₂O auf 100 ml aufgefüllt. Die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen sind in Tabelle 70 (siehe Anhang) aufgeführt.

Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Zur Bestimmung der Katalysatorazidität wurden bei den Zeolithen und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ NH_3 -TPD-Messungen an einem AutoChem 2950 HP der Firma Micromeritics GmbH durchgeführt. Die Katalysatorproben (ca. 100 mg) wurden in ein Quarzglasrohr eingefüllt und 1 h im Heliumstrom bei 300 °C getrocknet. Im Anschluss wurde die Probe langsam auf 50 °C heruntergekühlt und für 90 min mit $\text{NH}_3(\text{g})$ gesättigt. Zur Entfernung von an der Probe physisorbiertem NH_3 wurde das Quarzglasrohr für 1.5 h mit Helium gespült. Die anschließende temperaturprogrammierte Desorptionsmessung wurde bei einer Heizrate von 4 K/min bis auf 800 °C in einer Helium-Atmosphäre durchgeführt. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zeichnete die Menge an freiwerdendem NH_3 auf. Die Quantifizierung der Signale erfolgte mathematisch mithilfe von Gauß-Kurven. Die Azidität der Katalysatoren wird in einen schwach sauren Bereich ($150\text{ °C} < T < 500\text{ °C}$), der sich hauptsächlich aus Lewis-Säurezentren zusammensetzt, und in einen stark sauren Bereich ($T > 500\text{ °C}$), welcher starke Lewis- und Brønsted-Säurezentren besitzt, unterteilt [177]. Eine quantitative Unterscheidung zwischen Lewis- und Brønsted-Säurezentren konnte mittels NH_3 -TPD nicht getroffen werden. Die Ergebnisse der TPD-Messungen sind in Tabelle 32 (siehe Kapitel 5.1.4) aufgelistet. In Abbildung 33 (siehe Kapitel 5.1.4) und Abbildung 83 (siehe Anhang) ist der temperaturabhängige Desorptionsverlauf von absorbiertem NH_3 graphisch dargestellt.

4.1.3.2 Produktanalytik und -charakterisierung

Bei den durchgeführten Oligomerisierungsreaktionen wurden die Produktgemische anhand von chromatographischen Methoden (GC-FID, GC-MS) und mittels Titration (Karl-Fischer-Titration, Natriumsulfit-Titration) quantifiziert. Die aus den Synthesen gewonnenen Reinstoffe (OMDME, OMDEE, OMDAc) wurden spektroskopisch analysiert (NMR- und FTIR-Spektroskopie) und im Hinblick auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften (Brechungsindex, Dichte, Schmelzpunkt, Viskosität) untersucht (siehe Kapitel 4.3). Mit den Reinstoffen wurden zusätzlich Dieselkraftstoff-Kenndaten (Cloudpoint (EN 23015), Filtrierbarkeitsgrenze (EN 116), Flammpunkt (EN ISO 2719), Oberflächenspannung (ISO 6295) Schmierfähigkeit (ISO 12156-1), Zündtemperatur (EN 14522)) nach DIN-Norm bzw. EN-Norm von der Firma PetroLab bestimmt (siehe Tabelle 17 in Kapitel 4.3). Die Messung der Cetanzahl wurde am

AFIDA-Messgerät der Firma Analytik-Service GmbH durchgeführt (siehe Tabelle 17 in Kapitel 4.3) [178]. Des Weiteren wurde die Standardverbrennungsenthalpie ΔH_c^0 gemessen. Aus ihr konnte die Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 und der untere (LHV) und obere Heizwert (HHV) berechnet werden (siehe Tabelle 18 in Kapitel 4.3).

Produktanalytik

Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)

Die gaschromatographischen Analysen wurden auf einem Agilent 6890N Gaschromatographen mit FID und der Integrationssoftware ChemStation durchgeführt. Bei der chromatographischen Trennung wurde eine DB-5 Säule (30 m x 250 μm x 0.25 μm) eingesetzt. Als Trägergas diente Helium mit einem GC-Säulenfluss von 0.9 ml/min und einem -druck von 0.8 bar. 0.1 μl Probenmenge wurden splitlos bei einer Injektionstemperatur von 250 $^{\circ}\text{C}$ injiziert. Um Peaküberlagerungen zu vermeiden, wurden je nach Synthese unterschiedliche interne Standards und Messmethoden eingesetzt (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15. GC-Messmethoden für die Produktanalytik.

Messmethode	T _{Start} (°C)	t _{halt} (min)	ΔT (°C/min)	T _{Ende} (°C)	t _{Ende} (min)
1	60	6	50	300	16
2	35	6	50	300	20

Die genauen Angaben zur standardisierten Messmethodik und Quantifizierung sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Interne Standards und GC-FID Messmethoden in den jeweiligen Synthesen.

Synthese	Interner Standard	Messmethode
OMDME aus DMM + <i>p</i> -FA/TRI	Dodecan	1
OMDEE aus DEM + TRI	Brombenzol	1
OMDAc aus Ac ₂ O + <i>p</i> -FA/TRI	Brombenzol	1
OMDME aus MeOH + <i>p</i> -FA/TRI	Brombenzol	2

Zur Quantifizierung der Edukt- und Produktgehalte sowie der häufig auftretenden Nebenprodukte wurden Massen-Korrekturfaktoren bezüglich des internen Standards bestimmt. Bei Produkten von denen keine Reinstoffe vorlagen, wurden die Massen-Korrekturfaktoren extrapoliert oder abgeschätzt.

Der Umsatz X (%) der Edukte wurde durch deren Massenabnahme bzw. GC-Flächenabnahme im Vergleich zum internen Standard nach Gleichung 2 bestimmt.

$$X_{\text{Edukt}, t} (\%) = \frac{\text{Area}_{\text{Edukt}, t_0} - \text{Area}_{\text{Edukt}, t}}{\text{Area}_{\text{Edukt}, t_0}} = \frac{m_{\text{Edukt}, t_0} - m_{\text{Edukt}, t}}{m_{\text{Edukt}, t_0}} \quad (\text{Gl. 2})$$

X = Umsatz, t = Reaktionszeit, Area = FID-Fläche bei der GC, t_0 = Start der Reaktion, m = Masse.

Die angegebene molare Produktselektivität S (mol%) eines spezifischen OMDME, OMDEE und OMDAc bezieht sich auf die gesamte Stoffmenge der Oxymethylene inklusive DMM, DEM bzw. Ac_2O und kann nach Gleichung 3 berechnet werden.

$$S_{\text{Oxymethylen } n(\text{FA}), t} (\text{mol}\%) = \frac{n_{\text{Oxymethylen } n(\text{FA}), t}}{\sum_{n(\text{FA})=0}^{12} n_{\text{Oxymethylen } n(\text{FA}), t}} \quad (\text{Gl. 3})$$

S = Selektivität, $n(\text{FA})$ = Anzahl der inkorporierten FA-Einheiten im Oligomer, t = Reaktionszeit, n = Stoffmenge.

Die massenbezogene Produktausbeute Y (m%) wird aus der Gesamtmasse des Produktgemisches nach Gleichung 4 bestimmt.

$$Y_{\text{Oxymethylen } n(\text{FA}), t} (\text{m}\%) = \frac{m_{\text{Oxymethylen } n(\text{FA}), t}}{\sum m_{\text{Produkte}, t} + \sum m_{\text{Edukte}, t}} \quad (\text{Gl. 4})$$

Y = Ausbeute, $n(\text{FA})$ = Anzahl der inkorporierten FA-Einheiten im Oligomer, t = Reaktionszeit, m = Masse.

Im Anhang ist ein Beispielchromatogramm eines Reaktionsgemischs aus der Synthese von OMDME aufgeführt (siehe Abbildung 84).

Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)

Zur massenspektroskopischen Produktidentifizierung wurde ein Agilent 6890N Gaschromatograph mit einem Agilent 5973 Mass Selective Detector eingesetzt. Zur Vergleichbarkeit der Retentionszeiten wurde die gleiche Trennsäule (DB-5: 30 m x 250 μm x 0.25 μm) wie bei den GC-FID-Messungen eingesetzt. Die Auswertung erfolgte mittels der Integrationssoftware ChemStation.

Karl-Fischer-Titration

Der H_2O -Gehalt der Lösungsmittel, Edukte und Reaktionsgemische wurde mit einer Mettler Toledo V30 Compact Volumetric Karl-Fischer-Titrator bestimmt. Als Lösungsmittel kam das CombiSolvent Keto von Apura und als Titriermittel CombiTitrant 5 Keto zum Einsatz.

Natriumsulfit-Methode

Zur Bestimmung des FA-Gehalts wurde die Natriumsulfit-Methode angewandt [80]. Dabei wurde eine Na_2SO_3 -Lösung mit Phenolphthalein angesetzt und mit Salzsäure neutralisiert. Die FA-Probe wurde hinzugegeben und 5 min gerührt. Im Anschluss wurde mit 0.1 molarer Salzsäure-Maßlösung titriert. Das 10fache der verbrauchten molaren Menge Salzsäure entspricht dem molaren FA-Gehalt.

Produktcharakterisierung

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie)

Die FTIR-Signale wurden mit einem Varian 660-IR FTIR im Bereich von 300 bis 3500 cm^{-1} gemessen und mit der Software Resolution Pro FTIR Spectroscopy Software (Version 5.2.0 CD846) aufgezeichnet. Die selbst hergestellten flüssigen Reinstoffe wurden zwischen zwei KBr-Platten gegeben und im FTIR-Spektrometer charakterisiert. Als Referenz diente stets die reine Matrix in Form der leeren KBr-Platten. Angegeben werden die Wellenzahlen der intensivsten bzw. charakteristischen Banden in cm^{-1} wobei die relativen Intensitäten mit folgenden Abkürzungen klassifiziert werden: s = strong, m = medium und w = weak.

Kernresonanzspektroskopie (NMR; nuclear magnetic resonance)

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Messfrequenzen 250 und 63 MHz in einem Bruker Avance 250 Spektrometer gemessen. Die chemische Verschiebung δ der Signale wird in ‚parts per million‘ (ppm), die Kopplungskonstante J in Hz angegeben. Zur Beschreibung von Multiplizitäten werden folgende Abkürzungen benutzt: s = Singulett, d = Doublett, t = Triplett, q = Quartett. Als interner Standard diente das ^1H - bzw. ^{13}C -Signal vom deuteriertem Chloroform (CDCl_3) bezogen auf TMS ($\delta = 0$ ppm). Die chemische Verschiebung von CDCl_3 beträgt für das ^1H -Spektrum 7.26 ppm (s) und für das ^{13}C -Spektrum 77.00 ppm (tr). Die Auswertung wurde mit der Software MestReC Version 4.5.6.0 durchgeführt.

Bestimmung von physikalischen und chemischen Eigenschaften

Brechungsindex

Der Brechungsindex der flüssigen Reinstoffe wurde mit einem thermostatisierbaren Abbe, Atago 1T type Refraktometer bei 20 °C vermessen.

Brennwertbestimmung

Die Verbrennungsenthalpie ΔH_c^0 der hergestellten Produkte wurde an einem C5000 Kalorimeter von IKA GmbH & Co. KG bestimmt. Die Messungen erfolgten unter Standardbedingungen. Als Kalibrierstandard wurde Benzoesäure eingesetzt. Um Messungengenauigkeiten zu minimieren, wurden die Messungen mehrmals durchgeführt und deren Ergebnisse gemittelt.

Dichtebestimmung

Die Dichte der Flüssigkeiten wurde mit dem digitalen Analysegerät DMA 4500M von der Anton Parr GmbH bestimmt, welches nach dem Prinzip der Biegeschwingung operiert. Um Messungengenauigkeiten zu minimieren, wurden die Messungen mehrmals durchgeführt und deren Ergebnisse gemittelt.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mithilfe eines dynamischen Differenzkalorimeters DSC model Q2000 (TA Instrument) bestimmt.

Viskositätsmessung

Die kinetischen Viskositätsmessungen wurden an einem Modular Compact Rheometer der Firma Anton Parr GmbH bestimmt. Die eingesetzte Spindel wurde mit Standard 2000AW kalibriert. Die Viskositätsmessung erfolgte bei 25 °C und 10 U/min.

4.2 Versuchsdurchführung

Die Oligomerisierungsversuche, bei denen erhöhte Drücke entstehen konnten, wurden in einem Autoklaven durchgeführt. Bei drucklosen Experimenten kamen Glaskolben zum Einsatz. Zur Bestimmung der Langzeitstabilität von Katalysatoren wurde ein thermostatisierbarer Glasrohrreaktor verwendet.

4.2.1 Autoklavenversuche

Batchversuche unter Überdruck erfolgten in einem Edelstahl-Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 100 ml. In Abbildung 18 ist eine Zeichnung des Versuchsaufbaus und in Abbildung 19 der eingesetzte Autoklav gezeigt. Zur Gewährleistung einer homogenen Reaktionsmischung wurde die Rührgeschwindigkeit auf 800 U/min eingestellt. Der Autoklav wurde mit einer PID-geregelten Heizmanschette auf Reaktionstemperatur gebracht.

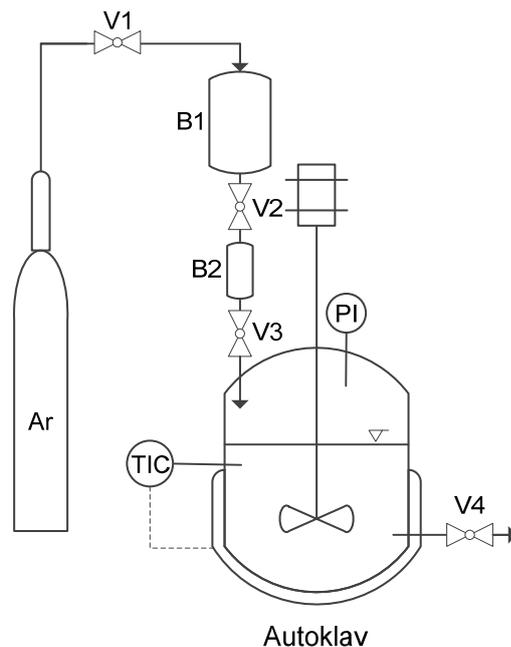


Abbildung 18. Zeichnung des Versuchsaufbaus bei Überdruck (Ar = Argon, B = Behälter, PI = Drucksensor, TIC = Temperaturmessung mit PID-Regelung, V = Ventil)

Die Regelung der Temperatur (TIC) erfolgte in der Reaktionsmischung mittels eines kalibrierten NiCr-Ni-Thermoelements. Der Überdruck wurde mit einem Membrandrucksensor (PI) mit einer Genauigkeit von ± 0.1 bar angezeigt. Der interne Standard, die FA-Quelle (TRI oder *p*-FA) und die Hälfte der DMM- bzw. MeOH-Menge wurden in den Autoklaven eingewogen und unter Rühren auf Reaktionstemperatur gebracht. Sobald die Reaktionstemperatur erreicht war, wurde

der Katalysator über ein Rohr (B2) in den Autoklaven gepresst. Die Zugabe des Katalysators erfolgte hierbei mithilfe eines 20 ml Probenzylinders (B1), der mit dem restlichen DMM bzw. MeOH und mit 10 bar Ar befüllt war. Dazu wurden die Ventile V2 und V3 gleichzeitig geöffnet und der Katalysator mit der in dem Probenzylinder befindlichen Flüssigkeit in den Autoklaven überführt. Um eine Abkühlung der Reaktionsmischung bei der Zugabe des Katalysators zu vermeiden, wurde der gefüllte Probenzylinder zuvor im Ofen auf Reaktionstemperatur gebracht. Da der Druck kaum Einfluss auf die Oligomerisierungsreaktion hat [5], konnte die beschriebene Katalysatorzugabe unter Ar-Überdruck ohne nennenswerte Auswirkungen auf die Reaktion durchgeführt werden. Die Reaktion startete mit der Zugabe des Katalysators. Um die Kinetik der Reaktion zu verfolgen, wurden Flüssigproben (0.2 ml) über ein Ventil (V4) kontinuierlich entnommen, der Katalysator mit einem Spritzenfilter entfernt (Porenweite des Partikelfilters: $<0.2\ \mu\text{m}$) und die Flüssigprobe mittels GC-Messung analysiert.

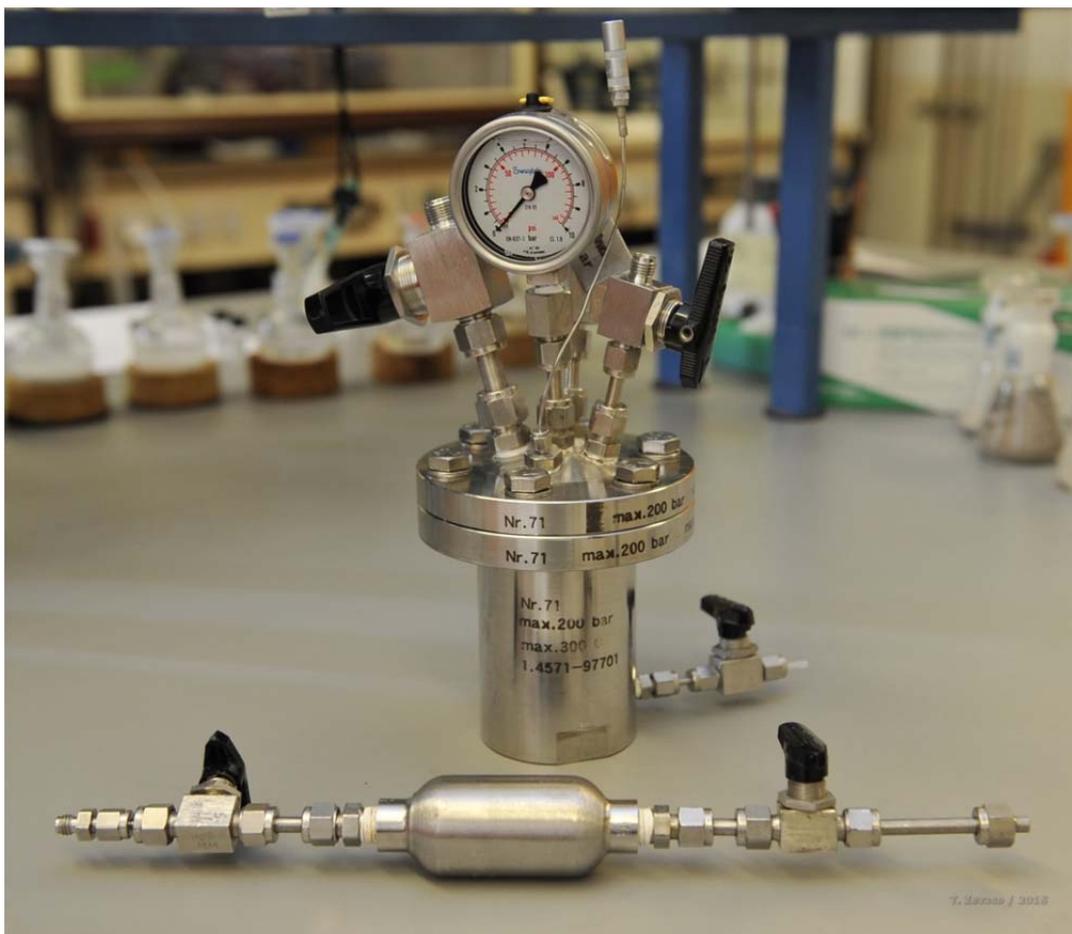


Abbildung 19: Edelstahl-Autoklav mit Zapfstelle (V4) zur kontinuierlichen Probennahme und Probenzylinder (B1, vorne).

4.2.2 Glaskolbenversuche

Drucklose Batchexperimente wurden in einem Glaskolben durchgeführt. Die Messung der Reaktionstemperatur erfolgte mit einem Quecksilberthermometer. Bei jedem Experiment wurden die Edukte zusammen mit dem internen Standard eingewogen, der Glaskolben mit einem Septum verschlossen und unter Rühren auf Reaktionstemperatur gebracht. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe des Katalysators gestartet. Um die Kinetik der Reaktion zu verfolgen, wurden kontinuierlich Flüssigproben (0.2 ml) über das Septum entnommen, der Katalysator mit einem Spritzenfilter entfernt (Porenweite des Partikelfilters: $<0.2 \mu\text{m}$) und die Flüssigprobe gaschromatographisch analysiert.

4.2.3 Kontinuierliche Reaktionsführung in einem Glasrohrreaktor

Bei der Untersuchung der Langzeitstabilität der Katalysatoren wurde ein thermostatisierbarer Glasrohrreaktor (Länge: 270 mm, Außendurchmesser: 30 mm) mit einem Innendurchmesser von 10 mm eingesetzt. Abbildung 20 zeigt den eingesetzten Glasrohrreaktor zusammen mit einer schematischen Zeichnung.

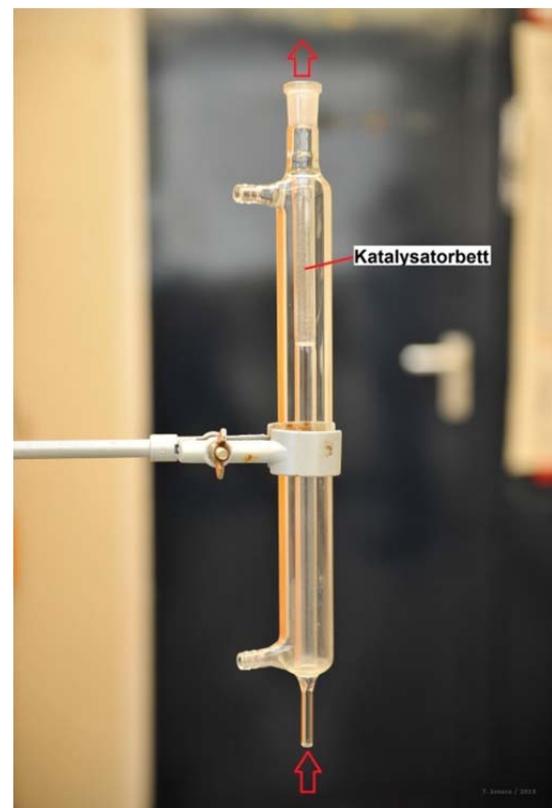
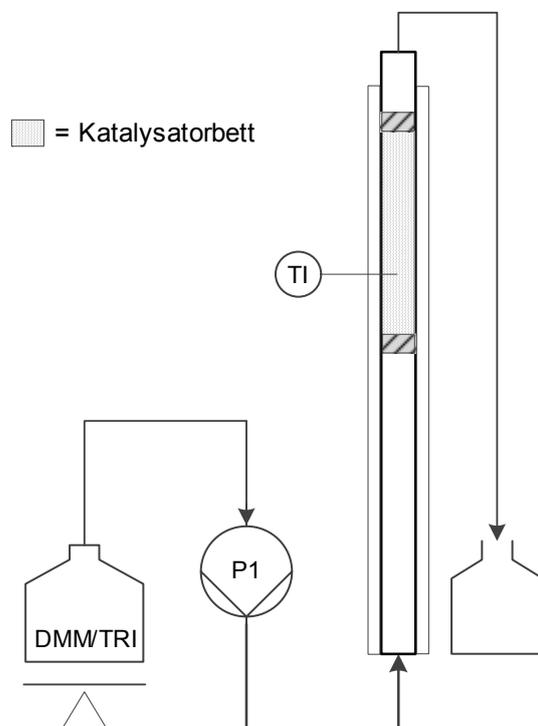


Abbildung 20: Zeichnung des Glasrohrreaktors (links, P1 = HPLC-Pumpe, TI = Messung der Temperatur mittels NiCr-Ni-Thermoelement), Photographie des Glasrohrreaktors (rechts).

In der Mitte des Rohrreaktors ist eine Glasfritte fest integriert. Der Katalysator wurde mit inertem pulverförmigem Kieselgel (Florisil; Partikelgröße: 150-250 μm) homogen vermischt, oberhalb der Glasfritte platziert und mit inerter Glaswolle von oben fixiert. Die maximale Katalysatorbetthöhe betrug 90 mm, was einem maximalen Katalysatorbettvolumen von 7.1 cm^3 entspricht. Die Temperatur innerhalb der Katalysatorschüttung wurde mit einem NiCr-Ni-Thermoelement (TI) 10 mm oberhalb der Glasfritte aufgenommen. Die Edukte wurden in ein 2 l-Gefäß eingewogen und mithilfe einer HPLC-Pumpe (P1, Förderbereich: 0.01–5.00 ml/min) von unten in den thermostatisierbaren Glasrohrreaktor über die Katalysatorschüttung gefördert. Am oberen Ende des Rohres konnten über ein Septum kontinuierlich Produktproben entnommen werden. Ebenso wie bei den Glaskolbenreaktionen wurden alle Versuche drucklos durchgeführt.

4.2.4 Ansetzen einer homogenen FA/MeOH-Mischung

Für die Acetalisierungsversuche von MeOH mit gelöstem FA musste der *p*-FA zu niedermolekularen FA-Einheiten zersetzt werden. Da *p*-FA sich in Gegenwart von MeOH in basischer Lösung zersetzt, wurde ein 500 ml *p*-FA/MeOH-Ansatz mit ca. 20 mg NaOH-Plättchen versetzt und bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Das durch *p*-FA bedingte viskose milchige Gemisch entfärbte sich dabei zunehmend bis eine klare homogene Lösung vorlag. Zur Neutralisierung wurden ca. 2 g eines schwach sauren Kationenaustauscherharzes (Ionentauscher IV, Merck) hinzugegeben und für weitere 4 h gerührt. Zuletzt wurde der Ionentauscher IV entfernt und das FA/MeOH-Gemisch bei 40 °C gelagert. Anhand gaschromatographischer Untersuchungen konnten im Gemisch MeOH, monomeres FA und kurzkettige Halbacetale nachgewiesen werden. Vollacetale lagen in diesem Eduktgemisch nicht vor. Zu dessen genauerer Charakterisierung wurde vor den Versuchen der H_2O - und der FA-Gehalt bestimmt.

Lösungsversuche von *p*-FA in DMM gelangen mit der obigen Vorgehensweise nicht, sodass bei den Versuchen mit DMM das *p*-FA in Pulverform direkt eingesetzt wurde.

4.2.5 Aufarbeitung und Aufreinigung von OMDAE-Produktgemischen

Zur Gewinnung der Reinstoffe der OMDME und OMDEE wurden mehrere Oligomerisierungssynthesen im größeren Maßstab durchgeführt. Dabei wurden in einem 2 l-Kolben 1140 g (15 mol) DMM_{dry} bzw. 1560 g (15 mol) DEM_{dry} mit 450 g (5 mol) TRI versetzt und mit 12.5 g Amberlyst36 in Kornform (A36Korn) katalysiert bei 40 °C zur Reaktion gebracht. Sobald das Gleichgewicht erreicht war, wurde der Katalysator abfiltriert. Da geringste saure Katalysatorspuren bei der nachfolgenden Destillation zur Zersetzung der Acetale führen können, wurde ein basisches Anionenaustauscherharz (Ionentauscher III, Merck) zu dem Produktgemisch gegeben. Das Gemisch wurde über 20 h gerührt und der Anionenaustauscher danach abfiltriert. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch bei vermindertem Druck mehrfach fraktioniert destilliert, bis die Einzelsubstanzen mit einer Reinheit von über 99.9% (GC-FID-Fläche) erhalten werden konnten. Die Produktausbeute $Y_{\text{OMDME 2-10}}$ bzw. $Y_{\text{OMDEE 2-10}}$ betrug pro Ansatz ca. 62% (~950 g) bzw. 60% (~1200 g).

4.2.6 Aufarbeitung und Aufreinigung von OMDAc-Produktgemischen

Zur Gewinnung der Reinstoffe der OMDAc wurden mehrere Oligomerisierungssynthesen im Großansatz durchgeführt. Dabei wurde bei Raumtemperatur in einem 2 l-Kolben 12.5 g A36Korn mit 1020 g (10.0 mol) Acetanhydrid und 588 g (6.7 mol) TRI versetzt. Langsames Heizen auf die Reaktionstemperatur von 70 °C wirkte der auftretenden, starken Exothermie kontrolliert entgegen. Während der Synthese wurde der TRI-Umsatz mittels GC-FID analysiert. Sobald das TRI vollständig umgesetzt war, wurde die Reaktion gequench und der Katalysator abfiltriert. Das leicht bräunliche Produktgemisch wurde dreimal mit 300 ml kalter, gesättigter NaHCO₃-Lösung extrahiert, um Essigsäure- und Katalysatorreste zu entfernen. Die klare organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Anschluss bei vermindertem Druck mehrfach fraktioniert destilliert bis die Einzelsubstanzen mit einer Reinheit von über 99.9% (GC-FID-Fläche) erhalten werden konnten. Die Produktausbeute an OMDAc betrug pro Großansatz ca. 88% (1400 g).

4.2.7 Löslichkeitsversuche

Zur Bestimmung der Edukt- und Produktlöslichkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln wurde der zu lösende Stoff schrittweise bei Raumtemperatur zu einer definierten Menge Lösungsmittel gegeben bis der zu lösende Stoff und das Lösungsmittel im volumetrischen Verhältnis von 1:1 vorlagen. Während des Mischungsvorgangs wurde durch mehrmaliges Schütteln die Löslichkeit bzw. die Phasenbildung visuell bestimmt und wie folgt klassifiziert:

- ++ Stoff ist sehr gut mischbar; Löslichkeit in beliebigen Mengen.
- + Stoff ist gut löslich; Löslichkeit nicht beliebig.
- 0 Stoff löst sich erst nach mehrmaligem Schütteln; Begrenzte Löslichkeit.
- Stoff ist schlecht löslich; Es löst sich nur ein geringer Anteil im Lösungsmittel.
- Stoff ist unlöslich; Keine Löslichkeit erkennbar.

Die durchgeführten Löslichkeitsversuche sind tabellarisch im Anhang aufgeführt (siehe Tabelle 71 und Tabelle 72).

4.3 Charakterisierung der OMDME, OMDEE und OMDAc

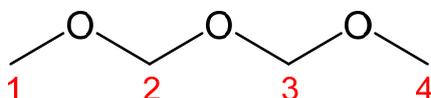
Die OMDME, OMDEE und OMDAc wurden synthetisiert, aufgearbeitet und destilliert bis eine Reinheit oberhalb von 99.9% (GC-FID-Fläche) vorlag (siehe Kapitel 4.2). Die aufgereinigten Substanzen wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Des Weiteren wurden die Brechungsindizes und Dichten bei 20 °C sowie in der Literatur fehlende Schmelz- und Siedepunkte bestimmt. Da OMDME 2 einen ähnlichen Siedepunkt wie TRI aufweist, konnte OMDME 2 destillativ nur zu 98.4% (GC-FID-Fläche) aufgereinigt werden.

Da OMDME 3, 4, 5 als vielversprechende Dieselmotorkraftstoffadditive angesehen werden, wurden ausführliche Charakterisierungen der Dieselmotorkraftstoffdaten mit den Reinstoffen durchgeführt. Um die Substanzen vergleichen zu können, erfolgte ebenso die kraftstoffspezifische Charakterisierung der synthetisierten OMDEE 2, 3, 4 und OMDAc 1, 2, 3 (siehe Kapitel 4.2). Die ermittelten Kenndaten sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

In der Literatur sind die thermodynamischen Daten der oligomeren OMDME, OMDEE und insbesondere OMDAc bislang unzureichend beschrieben, sodass weder genaue Aussagen über Heizwert noch Reaktionsenthalpien gemacht werden können. Daher wurden die Standardverbrennungsenthalpie (ΔH_c^0) der Reinstoffe bestimmt. Mit dieser Enthalpie kann die Standardbildungs- (ΔH_f^0) und Standardreaktionsenthalpie (ΔH_r^0) nach dem Satz von Hess berechnet werden [179]. Zur Beschreibung des Dieselmotorkraftstoffwerts wurde der untere Heizwert (LHV) und der obere Heizwert (HHV), ermittelt aus der Verbrennungsenthalpie, mit angegeben (siehe Tabelle 18).

OMDME 2 (GC-FID-Fläche: 98.4%)

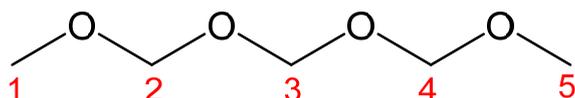
Summenformel: C₄H₁₀O₃ (M = 106.06 g/mol); **Habitus:** farblose Flüssigkeit;
Dichte (20 °C): 0.9775 g/cm³



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.38 (s, 6 H, H-1/H-4), 4.70 (s, 4 H, H-2/H-4);
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 55.77 (C-1 & C-4), 93.16 (C-2 & C-3); **FTIR** (KBr)
 ν/[cm⁻¹]: 2953 s [ν_{as} (-CH₃, -CH₂)], 2896 m [ν_s (-CH₃, -CH₂)], 2826 s [ν_s (-O-CH₃)],
 2781 m [ν (-O-CH₂-O)], 1468 m [δ_{as} (-CH₃), δ_s (-O-CH₃)], 1391 m [δ_s (-CH₃)], 1131 s
 [ν_{as} (-CH₂-O-CH₂-)], 970 s [ν (C-O)], 930 m [ν_s (-CH₂-O-CH₂-)], 461 w
 [δ (-CH₂-O-CH₂-)]; **Brechungsindex:** $n_D^{20} = 1.384$.

OMDME 3

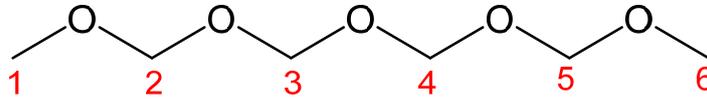
Summenformel: C₅H₁₂O₄ (M = 136.07 g/mol); **Habitus:** farblose Flüssigkeit;
Dichte (20 °C): 1.0305 g/cm³



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.20 (s, 6 H, H-1/H-5), 4.70 (s, 4 H, H-2/H-4), 4.90 (s,
 2 H, H-3); **¹³C-NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 55.09 (C-1 & C-5), 87.74 (C-3), 93.15 (C-2
 & C-4); **FTIR** (KBr) ν/[cm⁻¹]: 2954 s [ν_{as} (-CH₃, -CH₂)], 2898 m [ν_s (-CH₃, -CH₂)], 2825
 s [ν_s (-O-CH₃)], 2781 m [ν (-O-CH₂-O)], 1468 m [δ_{as} (-CH₃)], 1452 m [δ_s (-O-CH₃)],
 1390 m [δ_s (-CH₃)], 1120 s [ν_{as} (-CH₂-O-CH₂-)], 971 s [ν (C-O)], 933 m
 [ν_s (-CH₂-O-CH₂-)], 445 w [δ (-CH₂-O-CH₂-)]; **Brechungsindex:** $n_D^{20} = 1.396$.

OMDME 4

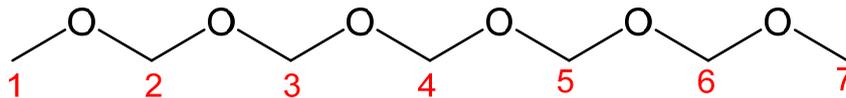
Summenformel: $C_6H_{14}O_5$ ($M = 166.08$ g/mol); **Habitus:** farblose Flüssigkeit;
Dichte (20 °C): 1.0737 g/cm³



¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.22$ (s, 6 H, H-1/H-6), 4.69 (s, 4 H, H-2/H-5), 4.93 (s, 4 H, H-3/H-4); **¹³C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 55.17$ (C-1 & C-6), 88.27 (C-3 & C-4), 93.21 (C-2 & C-5); **FTIR** (KBr) $\nu/[cm^{-1}]$: 2955 s [ν_{as} (-CH₃, -CH₂)], 2900 m [ν_s (-CH₃, -CH₂)], 2826 s [ν_s (-O-CH₃)], 2783 m [ν (-O-CH₂-O)], 1470 m [δ_{as} (-CH₃)], 1452 m (δ_s (-O-CH₃)), 1391 m [δ_s (-CH₃)], 1108 s [ν_{as} (-CH₂-O-CH₂-)], 958 s [ν (C-O)], 929 m [ν_s (-CH₂-O-CH₂-)], 509 w [δ (-CH₂-O-CH₂-)]; **Brechungsindex:** $n_D^{20} = 1.406$.

OMDME 5

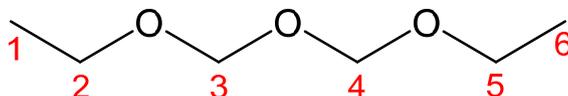
Summenformel: $C_7H_{16}O_6$ ($M = 196.09$ g/mol); **Habitus:** farblose Flüssigkeit;
Dichte (20 °C): 1.1057 g/cm³



¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.22$ (s, 6 H, H-1/H-7), 4.68 (s, 4 H, H-2/H-6), 4.91 (s, 4 H, H-3/H-5), 4.94 (s, 2 H, H-4); **¹³C-NMR** (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 55.14$ (C-1 & C-7), 88.27 (C-3 & C-5), 88.73 (C-4), 93.21 (C-2 & C-6); **FTIR** (KBr) $\nu/[cm^{-1}]$: 2956 s [ν_{as} (-CH₃, -CH₂)], 2902 m [ν_s (-CH₃, -CH₂)], 2827 s [ν_s (-O-CH₃)], 2784 [ν (-O-CH₂-O)], 1470 m [δ_{as} (-CH₃)], 1453 m (δ_s (-O-CH₃)), 1391 m [δ_s (-CH₃)], 1110 s [ν_{as} (-CH₂-O-CH₂-)], 945 s [ν (C-O)], 501 w [δ (-CH₂-O-CH₂-)]; **Brechungsindex:** $n_D^{20} = 1.413$.

OMDEE 2

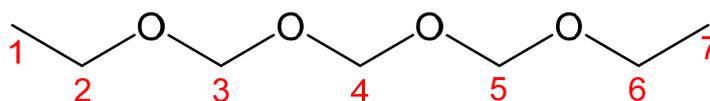
Summenformel: $C_6H_{14}O_3$ (M = 134.09 g/mol); **Habitus:** farblose Flüssigkeit;
Dichte (20 °C): 0.9124 g/cm³; **Schmelzpunkt:** -45 °C



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1,18 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-6), 3.59 (q, $^3J_{HH}$ = 7.08 Hz, 4 H, H-2/H-5), 4.74 (s, 4 H, H-3/H-4); **¹³C-NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 15.03 (C-1 & C-6), 63.68 (C-2 & C-5), 91.71 (C-3 & C-4); **FTIR** (KBr) ν /[cm⁻¹]: 2977 s [ν_{as} (-C₂H₅, -CH₂)], 2935 m [ν_s (-C₂H₅, -CH₂)], 2890 s [ν_s (-O-C₂H₅)], 2779 m [ν (-O-CH₂-O)], 1483 m [δ_{as} (-C₂H₅)], 1446 m (δ_s (-O-C₂H₅)), 1389 m [δ_s (-C₂H₅)], 1117 s [ν_{as} (-CH₂-O-CH₂-)], 993 s [ν (C-O)], 451 w [δ (-CH₂-O-CH₂-)];
Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.391$.

OMDEE 3

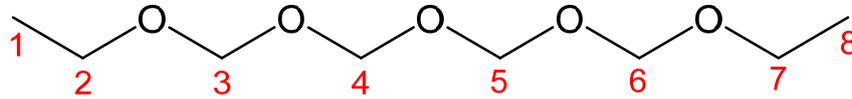
Summenformel: $C_7H_{16}O_4$ (M = 164.10 g/mol); **Habitus:** farblose Flüssigkeit;
Dichte (20 °C): 0.9690 g/cm³; **Schmelzpunkt:** -24 °C



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 6 H, H-1/H-7), 3.56 (q, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 4 H, H-2/H-6), 4.72 (s, 4 H, H-3/H-5), 4.82 (s, 2 H, H-4); **¹³C-NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 15.05 (C-1 & C-7), 63.79 (C-2 & C-6), 88.33 (C-4), 92.09 (C-3 & C-5); **FTIR** (KBr) ν /[cm⁻¹]: 2977 s [ν_{as} (-C₂H₅, -CH₂)], 2935 m [ν_s (-C₂H₅, -CH₂)], 2896 s [ν_s (-O-C₂H₅)], 2783 m [ν (-O-CH₂-O)], 1481 m [δ_{as} (-C₂H₅)], 1446 m (δ_s (-O-C₂H₅)), 1390 m [δ_s (-C₂H₅)], 1117 s [ν_{as} (-CH₂-O-CH₂-)], 969 s [ν (C-O)], 451 w [δ (-CH₂-O-CH₂-)]; **Brechungsindex:** $n_D^{20} = 1.401$.

OMDEE 4

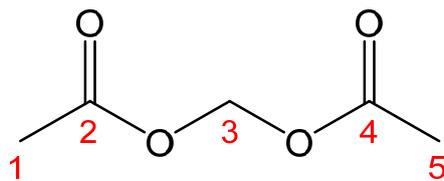
Summenformel: $C_8H_{18}O_5$ ($M = 194.12$ g/mol); **Habitus:** farblose Flüssigkeit;
Dichte (20 °C): 1.0132 g/cm³; **Schmelzpunkt:** 4 °C



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17$ (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6 H, H-1/H-8), 3.58 (q, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4 H, H-2/H-7), 4.74 (s, 4 H, H-3/H-6), 4.85 (s, 4 H, H-4/H-5);
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.98$ (C-1 & C-8), 63.79 (C-2 & C-7), 88.65 (C-4 & C-5), 92.05 (C-3 & C-6); **FTIR** (KBr) ν /[cm⁻¹]: 2977 s [ν_{as} (-C₂H₅, -CH₂)], 2935 m [ν_s (-C₂H₅, -CH₂)], 2898 s [ν_s (-O-C₂H₅)], 2785 [ν (-O-CH₂-O)], 1482 m [δ_{as} (-C₂H₅)], 1446 m (δ_s (-O-C₂H₅)), 1390 m [δ_s (-C₂H₅)], 1118 s [ν_{as} (-CH₂-O-CH₂-)], 956 s [ν (C-O)], 448 w [δ (-CH₂-O-CH₂-)]; **Brechungsindex:** $n_D^{20} = 1.409$.

OMDAc 1

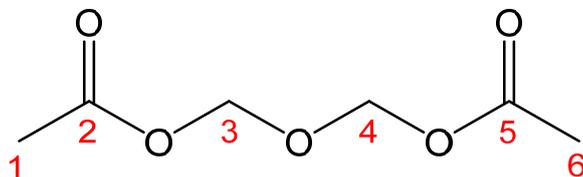
Summenformel: $C_5H_8O_4$ ($M = 132.04$ g/mol); **Habitus:** farblose Flüssigkeit;
Dichte (20 °C): 1.1356 g/cm³; **Schmelzpunkt:** -23 °C



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.90$ (s, 6 H, H-1/H-5), 5.51 (s, 2 H, H-3);
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.27$ (C-1 & C-5), 78.91 (C-3), 169.28 (C-2 & C-4);
FTIR (KBr) ν /[cm⁻¹]: 2996 s [ν_{as} (-CH₃)], 2942 m [ν_s (-CH₃)], 1764 s [ν_s (C=O)], 1454 m [δ_{as} (CH₃)], 1371 m [δ_s (CH₃)], 1198 s (ν (C-O-C-O-C)), 1016 s [ν_{as} (C-O-C)], 983 s (ν (C-O)), 822 m [ν_s (C-O-C)], 458 w [δ (C-O-C)]; **Brechungsindex:** $n_D^{20} = 1.406$.

OMDAc 2

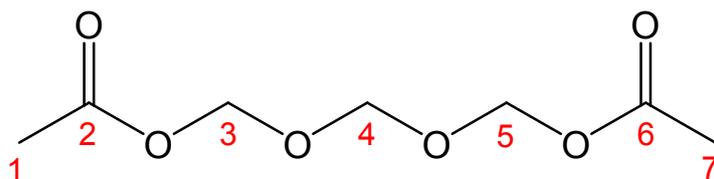
Summenformel: C₆H₁₀O₅ (M = 162.05 g/mol); **Habitus:** farblose Flüssigkeit;
Dichte (20 °C): 1.1672 g/cm³



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.91 (s, 6 H, H-1/H-6), 5.16 (s, 4 H, H-3/H-4);
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 20.52 (C-1 & C-6), 86.62 (C-3 & C-4), 169.82 (C-2 & C-5);
FTIR (KBr) ν/[cm⁻¹]: 2984 s [ν_{as} (-CH₃)], 2922 m [ν_s (-CH₃)], 1753 s [ν_s (C=O)],
 1460 m [δ_{as} (CH₃)], 1370 m [δ_s (CH₃)], 1009 s [ν_{as} (C-O-C)], 947 s (ν (C-O)), 835 m
 [ν_s (C-O-C)], 450 w [δ (C-O-C)]; **Brechungsindex:** $n_D^{20} = 1.415$.

OMDAc 3

Summenformel: C₇H₁₂O₆ (M = 192.06 g/mol); **Habitus:** farblose Flüssigkeit;
Dichte (20 °C): 1.1891 g/cm³; **Siedepunkt:** 245 °C (Zersetzung)



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.09 (s, 6 H, H-1/H-7), 4.93 (s, 2 H, H-4), 5.32 (s,
 4 H, H-3/H-5); **¹³C-NMR** (63 MHz, CDCl₃): δ = 20.93 (C-1 & C-7), 85.46 (C-3 & C-5),
 92.31 (C-4), 170.31 (C-2 & C-6); **FTIR** (KBr) ν/[cm⁻¹]: 2981 s [ν_{as} (-CH₃)], 2921 m
 [ν_s (-CH₃)], 1751 s [ν_s (C=O)], 1460 m [δ_{as} (CH₃)], 1370 m [δ_s (CH₃)], 1004 s
 [ν_{as} (C-O-C)], 930 s (ν (C-O)), 835 m [ν_s (C-O-C)], 451 w [δ (C-O-C)];
Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.421$.

In Tabelle 17 sind die Kraftstoffkenndaten der synthetisierten und aufgereinigten Oxygenate aufgeführt. Die Bestimmung der Flammpunkte, Zündpunkte, Schmierfähigkeiten und Oberflächenspannungen erfolgte mit Analyseverfahren nach DIN-Norm (siehe Kapitel 4.1.3.2). Die Cetanzahl wurde am AFIDA-Messgerät bestimmt (siehe Kapitel 4.1.3.2) [178]. Da OMDME 2 nicht rein vorlag, wurden die entsprechenden Kenndaten nicht bestimmt.

Tabelle 17. Kraftstoffkenndaten der OMDME, OMDEE und OMDAc.

Oxygenat	Flamm- punkt (°C)	Zünd- punkt (°C)	Cetan- zahl (-)	SF ^a bei 60 °C (μm)	KV ^b bei 25 °C (mm ² /s)	OFS ^c (mN/m)
OMDME 3	54	235	124 ^d	534	1.08	28.8
OMDME 4	88	235	148 ^d	465	1.72	30.7
OMDME 5	115	240	180 ^d	437	2.63	32.6
OMDEE 2	36	195	64	576	0.79	24.3
OMDEE 3	68	195	80	504	1.22	25.0
OMDEE 4	95	205	103 ^d	418	1.83	28.2
OMDAc 1	73	430	15-20 ^d	560	1.79	32.6
OMDAc 2	111	470	32.2	504	2.85	35.2
OMDAc 3	135	425	48.0	417	4.58	35.8

^a SF = Schmierfähigkeit, ^b KV = kinematische Viskosität, ^c OFS = Oberflächenspannung, ^d extrapolierte Cetanzahlen unter Einsatz von 1-Methylnaphthalin (AFIDA-Messgerät).

In Tabelle 18 sind die thermodynamischen Daten der synthetisierten und aufgereinigten Oxygenate aufgeführt. Da OMDME 2 nicht rein vorlag, wurde dessen Verbrennungsenthalpie nicht bestimmt. Zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpien von den synthetisierten Oxygenaten wurden für CO₂ und H₂O die Standardbildungsenthalpien von -393.5 und -285.8 kJ/mol der Literatur entnommen [141]. Die Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 wurde nach Gleichung 5 berechnet und sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 gilt:

$$\Delta H_f^0 = H_c^0(\text{Produkte}) - H_c^0(\text{Elemente}) \quad (\text{Gl. 5})$$

Tabelle 18. Thermodynamische Eigenschaften von OMDME, OMDEE und OMDAc.

Oxygenat	ΔH_c^0 (kJ/mol)	HHV ^a (MJ/kg)	LHV ^b (MJ/kg)	ΔH_f^0 (kJ/mol)
DMM ^c	1946.4	25.6	23.3	-377.8
OMDME 3	2940.0	22.0	19.6	-742.3
OMDME 4	3467.1	21.5	19.0	-894.5
OMDME 5	3975.2	20.9	18.5	-1065.7
DEM ^c	3231.9	31.0	28.5	-450.5
OMDEE 2	3754.5	28.0	25.7	-606.6
OMDEE 3	4239.8	25.8	23.7	-801.1
OMDEE 4	4733.2	24.4	22.3	-987.0
Ac ₂ O ^c	1807.0	17.7	16.4	-624.4
OMDAc 1	2272.5	17.2	15.9	-838.2
OMDAc 2	2783.5	17.2	15.8	-1006.5
OMDAc 3	3291.0	17.1	15.8	-1178.3

^a oberer Heizwert, ^b unterer Heizwert, ^c Literaturwerte [141].

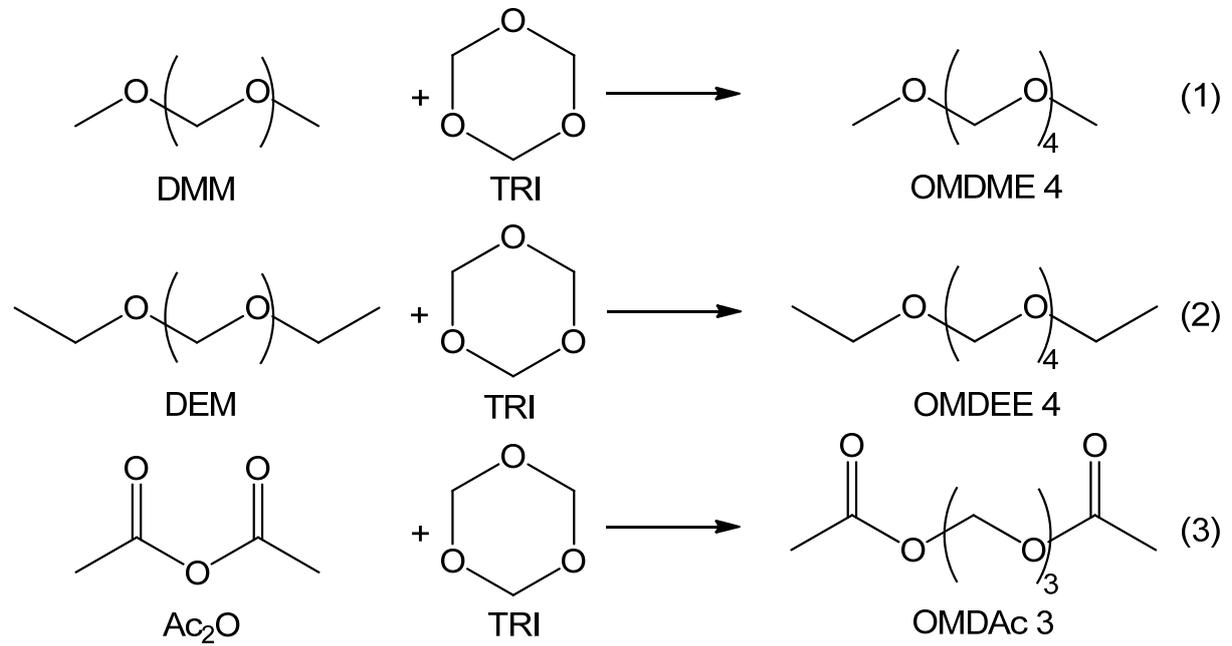
Zur Vergleichbarkeit der Reaktionsenthalpien aus der OMDME-, OMDEE- und OMDAc-Synthese wurde die Standardreaktionsenthalpie der DMM-, DEM- und Ac₂O-Oligomerisierung mit TRI berechnet (siehe Gl. 6). Da TRI in Lösung vorlag, wurde für TRI die Standardbildungsenthalpie von -507 kJ/mol angewandt [141]. Für DMM, DEM und Ac₂O gelten die Standardbildungsenthalpien von -377.8, -450.5 und -624.4 kJ/mol (siehe Tabelle 18) [141].

Für die Berechnung der Standardreaktionsenthalpie ΔH_r^0 gilt:

$$\Delta H_r^0 = H_f^0(\text{Produkte}) - H_f^0(\text{Edukte}) \quad (\text{Gl. 6})$$

Für die OMDME 4-, OMDEE 4- und OMDAc 3-Bildung ergeben sich die Standardreaktionsenthalpien von -7.6, -22.4 und -46.5 kJ/mol (siehe Schema 21). Demnach ist die Exothermie bei der Bildung von OMDAc aus Ac₂O und TRI am höchsten. Die Beobachtung der „lebhaften Exothermie“ bei der OMDAc-Synthese wurde bereits durch Tomiška et al. beschrieben [149]. In der OMDME- und OMDEE-Synthese wurde eine Exothermie durch Erhöhung der Reaktionstemperatur bislang nicht beobachtet. Da die Acetal-Bindungen in TRI ähnlich der der OMDME 4 und OMDEE 4 sind, wurde lediglich eine schwache Exothermie vermutet, welche jedoch

bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten für eine Temperaturerhöhung im Reaktionsgemisch sorgen kann.

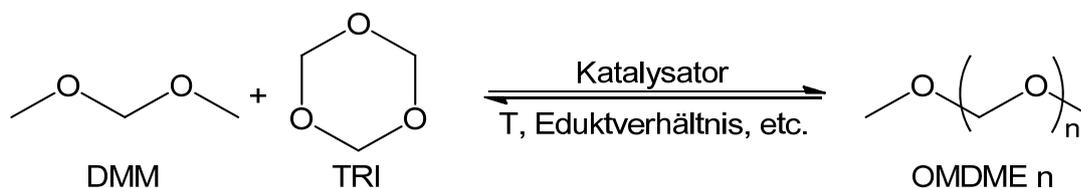


Schema 21. Reaktionsgleichung zur TRI-Einbau in DMM, DEM und Ac₂O zu OMDME 4, OMDEE 4 und OMDAc 3.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 OMDME aus DMM und TRI nach Syntheseroute A

Die OMDME-Synthese nach Syntheseroute A (DMM und TRI) weist im Vergleich zur Syntheseroute B (MeOH und FA-Quelle) durch das Ausbleiben von Nebenprodukten höhere Produktausbeuten von OMDME 3-5 auf (siehe Kapitel 2.3.2.3). Aufgrund ökonomischer Aspekte wird jedoch ein großtechnischer Prozess nach Syntheseroute A bislang nicht durchgeführt. Die OMDME werden bis heute ausschließlich im Labormaßstab synthetisiert, wodurch Produktproben nur in sehr geringen Maßen verfügbar sind. In diesem Kapitel sollen die gewonnenen Erkenntnisse bezogen auf optimierte Prozessparameter und den Reaktionsmechanismus dargestellt werden (siehe Schema 22).



Schema 22. OMDME aus DMM und TRI nach Syntheseroute A.

Im Rahmen der Oligomerisierungsversuche erfolgten ausführliche Testreihen mit den Edukten DMM und TRI in Autoklaven sowie in Glaskolben. Dabei wurden Katalysatortests durchgeführt und Reaktionsparameter, wie Temperatur und Eduktzusammensetzung variiert, um Rückschlüsse auf die Kinetik, Thermodynamik und Nebenproduktbildung zu ziehen. Mit den vielversprechendsten Katalysatoren wurden Langzeitstabilitätsversuche durchgeführt. Des Weiteren wurde der Einfluss von Verunreinigungen wie H_2O und MeOH auf die katalytische Aktivität untersucht. Während der Versuche wurden kontinuierlich Proben genommen und gaschromatographisch bzw. titrimetrisch analysiert, um die Produktgemische qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Der Umsatz X wird durch die Abnahme des Edukts bestimmt. Die entsprechende OMDME-Selektivität S bezieht sich auf den Gehalt aller OMDME inklusive DMM (OMDME 1). Die OMDME-Produktausbeute Y hingegen wurde über das gesamte Produktgemisch berechnet. Die Gleichungen zur Bestimmung des Umsatzes bzw. der Ausbeute und die allgemeinen Versuchsdurchführungen sind im Detail in Kapitel 4.1 und 4.2 beschrieben. In weiteren Versuchsreihen wurde *p*-FA statt TRI mit DMM umgesetzt und vergleichend diskutiert.

5.1.1 Blindversuche

Da FA zu den reaktivsten Aldehyden gehört, wurden zunächst Blindversuche zur Reaktivität der Reaktanden in Abwesenheit von Katalysatoren oder anderen Reaktionspartnern unter Reaktionsbedingungen durchgeführt (siehe Tabelle 19). Die Edukte wurden hierbei entweder äquimolar zueinander oder ohne weitere Komponente eingesetzt. In allen Blindversuchen konnte in Abwesenheit eines sauren Katalysators keine Reaktivität von DMM und TRI bzw. *p*-FA festgestellt werden.

Tabelle 19: Blindversuche der eingesetzten Edukte DMM, TRI und *p*-FA mit verwendeten Lösungsmitteln und internen Standards.

Nr.	Edukte ^a	A36Korn (m/m _{Gesamt})	T (°C)	t _{Reaktion} (min)	Produkte
1.1.1a	DMM _{SA} + TRI	--	100	240	--
1.1.1b	DMM _{SA} + <i>p</i> -FA	--	100	240	--
1.1.2a	DMM _{SA}	5%	100	240	2 m% MeOH 3 m% OMDME 2
1.1.2b	DMM _{SA}	5%	50	240	2 m% MeOH 3 m% OMDME 2
1.1.3a	DMM _{dry}	5%	100	240	--
1.1.3b	DMM _{dry}	5%	50	240	--
1.1.4	TRI in BrPh, C ₁₂ H ₂₆ , Bz, EtOAc-Gemisch	5%	50	480	0.7 m% FA

^a DMM_{SA} = DMM direkt bezogen von Sigma-Aldrich, DMM_{dry} = DMM absolutiert mit CaH₂, C₁₂H₂₆ = Dodecan, BrPh = Brombenzol, Bz = Benzol, EtOAc = Ethylacetat, ^b A36Korn: Amberlyst36 in Perlform.

Da laut der Literatur hauptsächlich saure Kationenaustauscher in der Syntheseroute A eingesetzt wurden, kam für Vorversuche der saure Kationenaustauscher Amberlyst36 in Perlform (A36Korn) zum Einsatz (siehe Tabelle 19). Bei der A36Korn-katalysierten Reaktion von DMM, direkt bezogen von Sigma-Aldrich (DMM_{SA}), konnte eine Umsetzung von DMM zu OMDME 2 und MeOH in geringen Konzentrationen bereits bei 50 °C beobachtet werden. Da kein DME nachgewiesen werden konnte, lässt sich eine Disproportionierung des DMM zu DME und OMDME 2 ausschließen. Der Nachweis von MeOH im Produktgemisch lässt vermuten, dass H₂O im DMM_{SA} vorliegt und somit die Hydrolyse von DMM einsetzt, gefolgt von FA-Einbau in DMM zu OMDME 2 (siehe Schema 23).



Schema 23. Hydrolyse von DMM zu MeOH und FA (oben); Oligomerisierung von DMM mit FA zu OMDME 2 (unten).

Die intensive Trocknung von DMM_{SA} mit CaH_2 zu DMM_{dry} sowie des eingesetzten Katalysators führte dazu, dass die Hydrolyse verhindert werden konnte. Die Bildung der Nebenprodukte MeOH und freier FA blieb fortan aus. Für weitere Versuche wurde aus diesem Grund nur noch DMM_{dry} eingesetzt. Die internen Standards Brombenzol und Dodecan und die Lösungsmittel Benzol und Ethylacetat (EtOAc), die im Laufe der Versuche eingesetzt wurden, zeigten mit TRI unter katalytischen Bedingungen mit A36Korn bei 50 °C keine Reaktivität. Lediglich TRI reagierte unter sauren Bedingungen zu oligomeren und polymeren Oxymethylenen, deren Gehalt auf 0.7 m% mithilfe der FA-Titration nach der Natriumsulfit-Methode bestimmt wurde.

5.1.2 Parameterstudien mit A36Korn

Ausgehend von den Literaturangaben erfolgten Parameterstudien, um die Einflussfaktoren auf Reaktivität, Gleichgewicht und Nebenproduktbildung auf die A36Korn-katalysierte Reaktion von DMM mit TRI zu bestimmen (siehe Kapitel 2.3.2) [5, 121, 124, 131]. Da es sich bei der OMDME-Synthese um eine klassische Gleichgewichtsreaktion handelt, wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Gleichgewicht, die Reaktionsgeschwindigkeit und Nebenproduktbildung untersucht. Des Weiteren wurde die Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit und der Katalysatorkonzentration im Hinblick auf die Kinetik geprüft. Als Standardeinwaage wurden 19.0 g (0.250 mol) DMM_{dry} und 7.5 g (0.083 mol) TRI im molaren Verhältnis von 3 zu 1 eingesetzt, was einem äquimolaren Verhältnis von DMM und FA entspricht. Die Katalysatorkonzentration beträgt 1.0 m% bezüglich TRI ($\text{m}\%_{\text{TRI}}$) und 0.3 m% bezüglich der Gesamtmenge ($\text{m}\%_{\text{Ges}}$). Die genauen Versuchparameter sind in den entsprechenden Ergebnistabellen aufgeführt.

Temperaturvariation

In den Versuchen Nr. 1.2.1-1.2.7 wurden bei ansonsten gleichbleibenden Versuchsbedingungen die Reaktionstemperaturen variiert (siehe Tabelle 20). Während die Versuche Nr. 1.2.1-1.2.4 ($T = 30, 35, 40, 50\text{ °C}$) im Glaskolben durchgeführt werden konnten, mussten die Versuche Nr. 1.2.5-1.2.7 ($T = 60, 80, 100\text{ °C}$) aufgrund des Überdrucks im Autoklaven erfolgen. Die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts wird fortan entweder als Gleichgewichtszeit oder als t_{GGW} bezeichnet.

Tabelle 20. Variation der Temperatur in der OMDME-Synthese katalysiert mit A36Korn (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g A36Korn, 800 U/min).

Nr.	T (°C)	p _{GGW} (bar) ^a	t _{1/2} [TRI] (min) ^b	t _{GGW} (min) ^c	X _{TRI} (%) ^d	X _{DMM} (%) ^e	S _{OMDME 3-5} (mol%) ^f	Y _{OMDME 3-5} (m%) ^g
1.2.1	30	--	60.0	~240	94.7	48.8	21.4	30.8
1.2.2	35	--	46.0	~160	93.9	48.5	21.2	30.5
1.2.3	40	--	39.0	~120	93.5	48.4	20.8	30.1
1.2.4	50	--	21.0	~80	91.5	48.9	21.3	30.4
1.2.5	60	2.3	10.5	~45	89.5	47.5	20.7	29.9
1.2.6	80	2.8	6.5	n.e. ^h	92.6	47.2	20.5	28.8
1.2.7	100	4.4	3.7	n.e. ^h	92.3	46.5	20.0	27.7

^a Druck im Gleichgewicht, ^b TRI-Halbwertszeit, ^c Gleichgewichtszeit, ^d Umsatz TRI, ^e Umsatz DMM, ^f Selektivität OMDME 3-5 bezogen auf OMDME n mit DMM (OMDME 1), ^g Ausbeute OMDME 3-5, ^h Gleichgewicht wurde aufgrund von stetiger Methylformiat-Bildung nicht erreicht.

Mit zunehmender Reaktionstemperatur stieg die Reaktionsgeschwindigkeit der OMDME-Synthese an. Während bei 40 °C das Gleichgewicht erst nach ca. 120 min erreicht wurde, stellte sich das Gleichgewicht bei 60 °C bereits nach ca. 40 min ein (siehe Abbildung 21, roter Bereich).

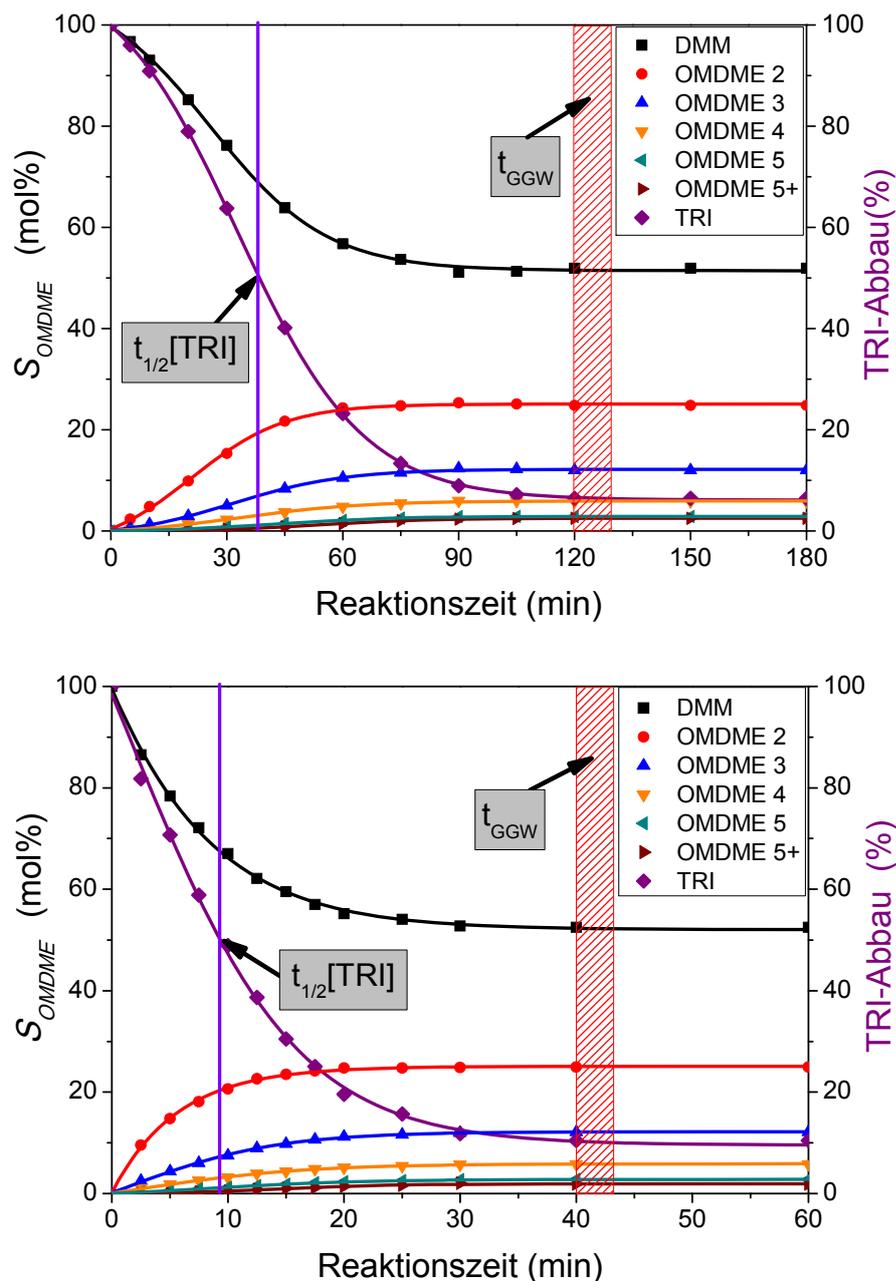
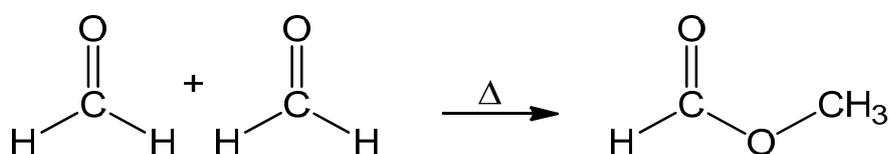


Abbildung 21. OMDME-Selektivität und TRI-Abbau während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 1.2.3 (oben) und Versuch Nr. 1.2.5 (unten) katalysiert mit A36Korn; lila Linie: $t_{1/2}[\text{TRI}] = \text{TRI-Halbwertszeit}$, roter schraffierter Bereich: $t_{\text{GGW}} = \text{Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts}$.

Oberhalb von 60 °C bildete sich als Nebenprodukt Methylformiat aus (Tishchenko-Reaktion), welches thermodynamisch stabil ist. Durch seine Bildung wird FA irreversibel dem Gleichgewicht entzogen (siehe Schema 24 und Abbildung 22) [77].



Schema 24. Bildung von Methylformiat aus FA nach der Tishchenko-Reaktion [77].

Die Methylformiat-Konzentration im Versuch stieg kontinuierlich an, während die Konzentration oligomerer OMDME zunehmend abnahm (siehe Abbildung 22). Da das Erreichen des OMDME-Gleichgewichts ausblieb, wurde die Reaktion nach 120 min abgebrochen. Bei 100 °C lagen nach 120 min ca. 5 m% Methylformiat auf Kosten der Menge an oligomeren OMDME vor (siehe Tabelle 20). Da Methylformiat einen hohen Dampfdruck hat, kann man seine Bildung direkt dem Druckverlauf der Versuche Nr. 1.2.6 und 1.2.7 entnehmen (siehe Abbildung 22).

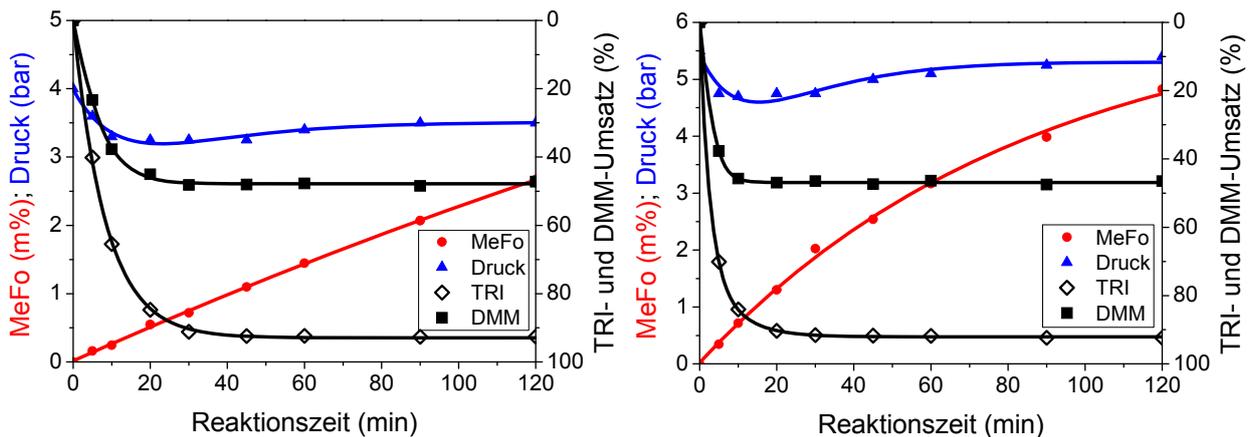


Abbildung 22. TRI- und DMM-Umsatz, Methylformiat-Bildung (MeFo) und Druckverlauf bei den Versuchen Nr. 1.2.6 (links, 80 °C) und Nr. 1.2.7 (rechts, 100 °C) mit A36Korn in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Während bei Versuch Nr. 1.2.5 der Druck, aufgrund des DMM-Umsatzes, kontinuierlich bis zum Erreichen des Gleichgewichts von 3.0 auf 2.3 bar abnimmt, erfolgt bei den Versuchen Nr. 1.2.6 und Nr. 1.2.7 nach anfänglichem Druckabbau von 4.0 auf 3.2 bar bzw. von 5.5 auf 4.7 bar ein Druckanstieg auf 3.5 bzw. 5.4 bar nach 120 min. Zur Vermeidung der Methylformiat-Bildung wurden deshalb keine weiteren Versuche oberhalb von 60 °C bei der OMDME-Reaktion aus DMM und TRI durchgeführt.

Zur Kinetikbestimmung der Temperaturscreeningversuche werden die TRI-Halbzeit $t_{1/2}[\text{TRI}]$ ($X_{\text{TRI}} = 50\%$) untereinander verglichen und die ungefähre Gleichgewichtszeit t_{GW} zusätzlich mit angegeben (siehe Tabelle 20). Bei den Experimenten bei 80 und 100 °C wird das Gleichgewicht aufgrund der Methylformiat-Bildung nicht erreicht. Bei den Versuchen Nr. 1.2.1-1.2.4 ist bei Reaktionsstart eine kurze Induktionsphase zu erkennen, bevor es zu einer Umsatzbeschleunigung von DMM und TRI kommt (siehe Abbildung 21, Versuch Nr. 1.2.3). Diese Induktionsphase wird mit steigender Reaktionstemperatur zunehmend kürzer bis sie oberhalb

von 50 °C nicht mehr nachweisbar ist (siehe Abbildung 21, Versuch Nr. 1.2.5). Diese Induktionsphase wurde bereits in der POM-Synthese als Initiierungsschritt beschrieben, bei der sich reaktive Oxonium- und Carbenium-Kationen aus TRI bilden (siehe Kapitel 2.3.1) [6]. Oberhalb von 60 °C kommt es zudem nur noch zu einer geringen Reaktionsbeschleunigung, welche durch Diffusionslimitierungen am Katalysator oder die zunehmende Nebenproduktbildung erklärt werden kann. In Abbildung 23 ist die Zeit für das Erreichen des chemischen Gleichgewichts und die TRI-Halbwertszeit in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur graphisch aufgetragen.

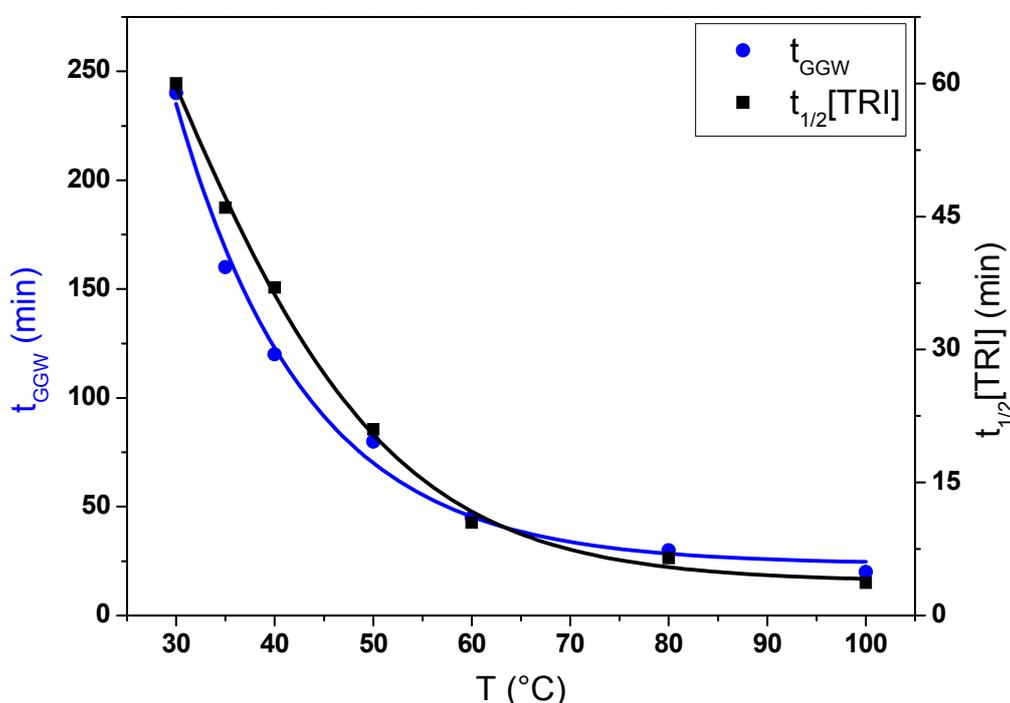


Abbildung 23. Gleichgewichtszeit und TRI-Halbwertszeit in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei den Versuchen Nr. 1.2.1–1.2.7.

Im Bereich von 30 bis 60 °C konnte eine temperaturabhängige Gleichgewichtsverschiebung beobachtet werden, welche bereits durch Lei et al. in thermodynamischen Berechnungen vorhergesagt wurde [180]. Durch die Temperatursenkung von 60 auf 30 °C stieg der TRI-Umsatz (X_{TRI}) von 89.5 auf 94.7% und der DMM-Umsatz (X_{DMM}) von 47.5 auf 48.8% an, was gleichbedeutend mit einer Selektivitätssteigerung von OMDME 3-5 ($S_{OMDME\ 3-5}$) von 20.7 auf 21.4% und einer Ausbeutenzunahme von OMDME 3-5 ($Y_{OMDME\ 3-5}$) von 29.9 auf 30.8 m% ist (siehe Tabelle 20). Nebenprodukte wie freies FA, Methylformiat oder MeOH konnten nicht nachgewiesen werden, sodass eine maximale Selektivität von OMDME gegeben ist.

Die Abwesenheit von freiem FA ist allerdings nur dann gewährleistet, wenn wasserfreie Bedingungen bei der Synthese vorherrschen. Nur so bleibt die Stabilisierung des FA zu Methandiol aus und der Einbau des monomeren FA in OMDME kann nahezu vollständig erfolgen.

Für weitere Versuche mit A36Korn wurde als Reaktionstemperatur 40 °C gewählt, da so eine drucklose Reaktionsführung im Glaskolben möglich war und das Gleichgewicht unter den gewählten Reaktionsbedingungen bereits nach ca. 2 h erreicht werden konnte.

Variation der Rührgeschwindigkeit

Um Stofftransportlimitierungen aufgrund unzureichender Durchmischung auszuschließen, wurden vergleichende Versuche mit unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten in einem Glaskolben mit Magnetrührfisch durchgeführt (siehe Tabelle 21).

Tabelle 21. Variation der Rührgeschwindigkeit in der OMDME-Synthese katalysiert mit A36Korn (19.0 g DMM 7.5 g TRI, 0.075 g A36Korn, 40 °C, 1 atm).

Nr.	Rührer (U/min)	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME } 3-5}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDME } 3-5}$ (m%)
1.2.8	1200	29	~120	94.4	49.1	21.5	30.8
1.2.9	800	29	~120	94.5	49.3	21.6	31.0
1.2.10	400	32	~120	94.2	48.7	21.3	30.7
1.2.11	200	32	~150	94.0	48.6	21.2	30.6
1.2.12	100	38	~150	94.4	48.8	21.4	30.8

Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass die Rührgeschwindigkeit über einen weiten Bereich keinen Einfluss auf die Reaktivität und die Gleichgewichtsbildung ausübt. Bei 400 bis 1200 U/min konnte das Gleichgewicht nach 120 min erreicht werden mit einer $t_{1/2}[\text{TRI}]$ von ca. 30 min. Lediglich bei Umdrehungen unterhalb von 200 U/min lässt sich eine Reaktivitätsabsenkung aufgrund mangelnder Durchmischung feststellen. Bei 1200 U/min kam es zu einer leichten Zermahlung des A36Korns sowie zu Turbulenzen im Glaskolben, sodass für weitere Versuche demnach eine Rührgeschwindigkeit von 800 U/min gewählt wurde.

Variation der Katalysatorkonzentration

Um den Einfluss der Katalysatorkonzentration zu untersuchen, wurden Versuche mit variierender Katalysatormenge durchgeführt (siehe Tabelle 22).

Tabelle 22. Variation der Katalysatorkonzentration in der OMDME-Synthese katalysiert mit A36Korn (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 40 °C, 1 atm, 800 U/min).

Nr.	$m_{A36Korn}$ (g)	$t_{1/2}[TRI]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{OMDME\ 3-5}$ (mol%)	$Y_{OMDME\ 3-5}$ (m%)
1.2.13	0.025	100.0	~540	93.5	48.1	20.7	30.0
1.2.14	0.038	82.0	~380	93.5	48.4	20.8	30.1
1.2.15	0.050	53.0	~200	93.7	48.4	20.8	30.1
1.2.3	0.075	39.0	~120	93.5	48.4	20.8	30.1
1.2.16	0.150	22.0	~80	94.0	49.2	21.4	30.7
1.2.17	0.300	12.0	~50	94.1	48.6	21.1	30.4
1.2.19	0.600	6.5	~30	93.8	48.6	21.0	30.2

Mit zunehmender Katalysatormenge stieg die Reaktionsgeschwindigkeit stetig an. Es besteht ein direkter linearer Zusammenhang zwischen Katalysatorkonzentration und TRI-Abbau, trägt man reziprok die TRI-Halbwertszeit ($1/t_{1/2}[TRI]$) gegen die Katalysatorkonzentration auf (siehe Abbildung 24). Dieses Verhalten entspricht einer Reaktion 1. Ordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration.

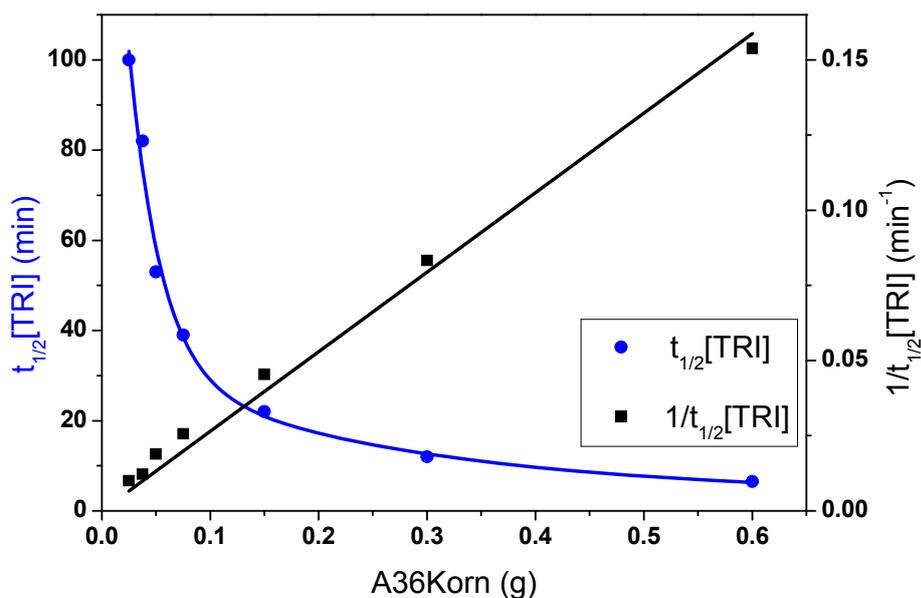


Abbildung 24. TRI-Halbwertszeit ($t_{1/2}[TRI]$) in Abhängigkeit von der A36Korn-Konzentration.

Bei den Umsätzen und Produktselektivitäten lassen sich keine signifikanten Tendenzen erkennen. Demnach ist die Produktverteilung vom eingesetzten Katalysator aber nicht seiner Menge abhängig. Für weitere Versuche wurde meist eine Katalysatorkonzentration von 1 m% bezüglich TRI gewählt.

Anhand der Vorversuche kann man zusammenfassend sagen, dass durch die Erhöhung der Temperatur und Katalysatorkonzentration die Bildung von OMDME beschleunigt wird. Die Rührgeschwindigkeit übt nur bedingt Einfluss auf die Reaktivität aus. Eine Verschiebung des Gleichgewichts lässt sich nur bei Temperaturveränderung feststellen, wobei niedrige Temperaturen zu höheren Eduktumsätzen und höheren OMDME 3-5-Ausbeuten führen.

5.1.3 Variation des TRI/DMM-Verhältnisses

Das TRI/DMM-Verhältnis ist entscheidend für die Lage der Gleichgewichte in der OMDME-Reaktion. Durch die Erhöhung des TRI-Gehalts kann die Bildung oligomerer OMDME bis hin zu Polymeren ermöglicht werden. Für die maximale Ausbeute an OMDME 3-5 müsste demnach ein optimales TRI/DMM-Verhältnis existieren. Zur Bestimmung der Gleichgewichte wurden Versuche mit stetig steigender TRI-Konzentration bei 40 °C unter Standardversuchsbedingungen für 48 h durchgeführt (siehe Tabelle 23). Um den Gehalt von FA als Oligomerbaustein in Bezug auf DMM auszudrücken, wurde das molare FA/DMM-Verhältnis anstelle des TRI/DMM-Verhältnisses fortan angegeben. TRI wird somit als reine FA-Quelle angesehen. Bei der säurekatalysierten Detrimerisierung von TRI entstehen demnach 3 mol FA pro mol TRI.

Tabelle 23. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese katalysiert mit A36Korn (19.0 g DMM, 0.075 g A36Korn, 40 °C, 1 atm, 800 U/min).

Nr.	m_{TRI} (g)	$\text{FA}^{\text{a}}/\text{DMM}$ (mol/mol)	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDME 3-5}}$ (m%)
1.3.1	1.5	0.20	28	~100	100	17.0	2.8	4.8
1.3.2	3.1	0.42	28	~100	97.2	29.0	8.4	13.8
1.3.3	4.5	0.60	26	~110	95.8	36.7	12.9	20.4
1.3.4	6.0	0.80	32	~100	95.0	43.0	17.2	26.0
1.3.5	7.5	1.00	38	~120	93.5	48.1	20.7	30.0
1.3.6	8.9	1.19	47	~140	93.4	52.9	23.7	32.7
1.3.7	10.4	1.40	56	~180	92.8	57.0	26.7	35.0
1.3.8	11.9	1.59	81	~400	92.1	60.0	28.5	35.8
1.3.9	13.5	1.80	172	~24 h	91.6	62.7	29.6	35.7
1.3.10	14.8	1.97	n.b. ^b	~48 h	92.9	62.6	29.2	34.5

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI), ^b nicht bestimmt.

Bei den Versuchen mit einem FA/DMM-Gehalt oberhalb von 1.00 mol/mol setzte nach einigen Stunden eine milchige Trübung ein, wobei zusätzlich die Viskosität stark zunahm. Die Reaktionslösungen mit 1.80 und 1.97 mol/mol FA/DMM-Gehalt (siehe Tabelle 23, Versuch Nr. 1.3.9 und 1.3.10) sind im Gleichgewicht hochviskos (siehe Abbildung 25). Auf dem Bild ist zu erkennen, dass der A36Korn-Katalysator in den Proben 9 und 10 aufgrund der hohen Viskosität im Reaktionsgemisch verteilt ist. Ein Absetzen des Katalysators im Probengefäß erfolgte nicht mehr.

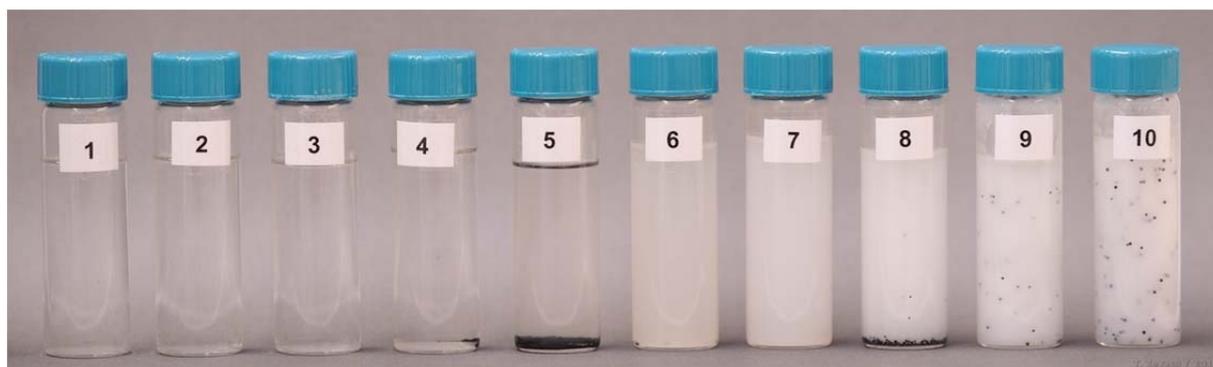


Abbildung 25. Reaktionsgemische mit unterschiedlichen TRI/DMM-Verhältnissen (siehe Tabelle 23; von links nach rechts: Versuche Nr. 1.3.1–1.3.10).

Während bei den Versuchen mit FA/DMM-Gehalten von 0.20 bis 1.40 mol/mol eine moderate Reaktionsgeschwindigkeit vorlag (siehe Tabelle 23, $t_{1/2}[\text{TRI}]$ und t_{GGW} bei Versuch Nr. 1.3.1-1.3.7), stieg ab einem FA/DMM-Gehalt von über 1.40 mol/mol die TRI-Halbwertszeit und die Gleichgewichtszeit signifikant an (siehe Tabelle 23, $t_{1/2}[\text{TRI}]$ und t_{GGW} bei Versuch Nr. 1.3.8-1.3.10). Neben der zunehmenden, den Stofftransport einschränkenden Viskosität kommt es vermutlich zu Ablagerungen von höheren OMDME auf der A36Korn-Oberfläche. Dies kann die Zugänglichkeit der aktiven Zentren blockieren und dessen Aktivität absenken. Bei den hochviskosen Produktgemischen musste für die GC-Analytik die Probe zunächst in Benzol gelöst werden, bevor der Katalysator abgetrennt werden konnte. Trotz der Verdünnung blieb die Lösung hochviskos und milchig, sodass es zu Abweichungen in wiederholenden GC-Messungen kam. Obwohl hohe FA-Anteile enthalten waren, konnte freier FA in der Analytik nicht nachgewiesen werden.

Betrachtet man das Gleichgewicht der einzelnen Versuche, so fällt auf, dass das molare Verhältnis der OMDME n zu OMDME $n+1$ untereinander in jedem Versuch stets gleich ist. Beispielhaft sind in Abbildung 26 die molaren Verhältnisse der benachbarten OMDME (OMDME n zu OMDME $n+1$) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei einem FA/DMM-Verhältnis von 1.00 mol/mol aufgeführt (Versuch Nr. 1.3.5). Während zu Beginn der Reaktion die molaren Verhältnisse der kurzkettigeren OMDME deutlich höher liegen, so gleichen sie sich im Verlauf der Reaktion bis zum Gleichgewicht nach 120 min einem $\frac{\text{OMDME } n}{\text{OMDME } n+1}$ -Quotienten von ca. 2.0 an.

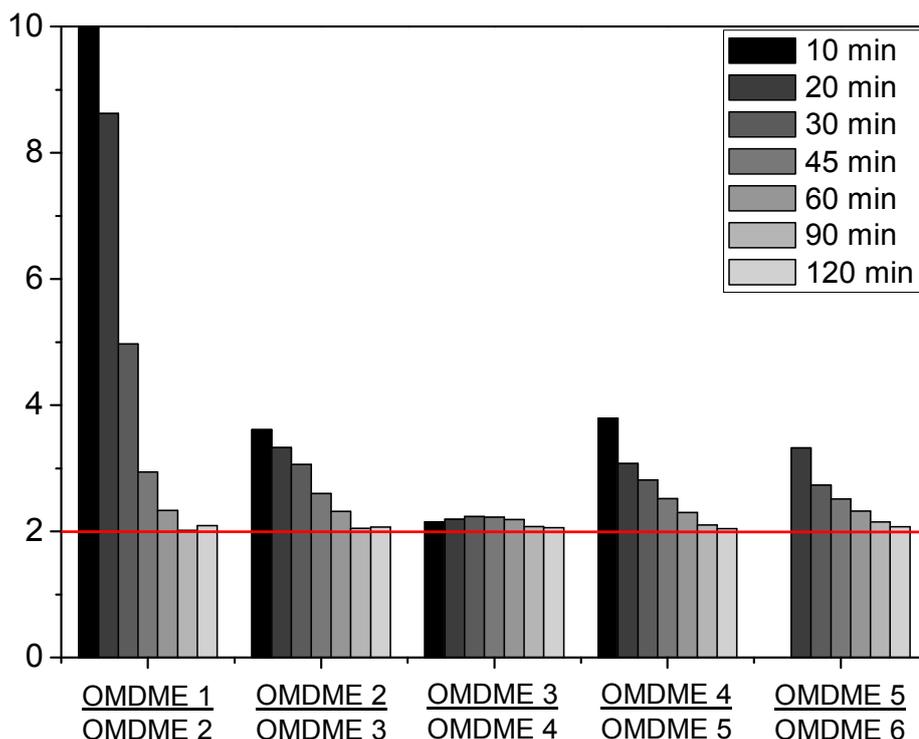


Abbildung 26. Molares Verhältnis von OMDME n zu OMDME $n+1$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Versuch Nr. 1.3.5 (rote Linie: Schulz-Flory-Verteilung).

Dieses Verhalten entspricht der Schulz-Flory-Verteilung, welche von Zhao et al. bereits bei der OMDME-Synthese aus p -FA und DMM beschrieben wurde [130]. Die Schulz-Flory-Verteilung ist eine statistische Verteilungsfunktion, die vor allem zur Beschreibung der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren angewendet wird. Sie tritt vor allem dann auf, wenn die Reaktion von Kettenfortpflanzungs- und Kettenübertragungsreaktionen dominiert wird, wie beispielsweise in der POM-Synthese, der Oligomerisierung von Ethylen zu Polyethylen [129] oder der Fischer-Tropsch-Synthese mit $-CH_2-$ als oligomerisierender Baustein [181, 182].

Die Verteilungsfunktion kann molar- oder massenbezogen ausgedrückt werden und ist lediglich vom DMM-Umsatz abhängig. Die Wahrscheinlichkeit w , dass sich OMDME n bildet, kann mit Gleichung 7 berechnet werden:

$$w_n = p^{n-1} (1-p) \quad (\text{Gl. 7})$$

mit $n = \text{OMDME } n$, $p = \text{DMM-Umsatz (\%)}$

Vergleicht man die experimentell ermittelten Produktselektivitäten mit denen der theoretischen Schulz-Flory-Verteilung, erkennt man eine hohe Übereinstimmung von

(siehe Tabelle 24 und Abbildung 27). Der Umsatz von DMM kann Tabelle 23 entnommen werden.

Tabelle 24. Molare OMDME-Selektivität im Gleichgewicht bei Versuchen mit variierendem TRI/DMM-Verhältnis (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 23).

Nr.	FA ^a /DMM (mol/mol)	S _{DMM} ^b (mol%)	S _{OMDME 2} (mol%)	S _{OMDME 3} (mol%)	S _{OMDME 4} (mol%)	S _{OMDME 5} (mol%)	S _{OMDME 5+} (mol%)
1.3.1	0.20	83.0	14.2	2.4	0.4	0.0	0.0
1.3.2	0.42	71.0	20.5	6.0	1.8	0.5	0.1
1.3.3	0.60	63.3	23.2	8.6	3.2	1.2	0.5
1.3.4	0.80	57.0	24.4	10.5	4.6	2.0	1.4
1.3.5	1.00	51.9	24.8	12.0	5.8	2.9	2.5
1.3.6	1.19	47.1	25.2	13.2	6.9	3.6	3.9
1.3.7	1.40	43.0	24.7	14.1	8.0	4.5	5.7
1.3.8	1.59	40.0	23.8	14.5	8.7	5.3	7.7
1.3.9	1.80	37.3	23.4	14.7	9.2	5.8	9.6
1.3.10	1.97	37.4	22.8	14.4	9.0	5.7	10.6

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI), ^b DMM entspricht OMDME 1.

Demnach sind die Gleichgewichtskonstanten K der oligomeren OMDME untereinander nahezu identisch (siehe Gl. 8).

$$K_{\text{OMDME 2/OMDME 1}} \approx K_{\text{OMDME 3/OMDME 2}} \approx K_{\text{OMDME 4/OMDME 3}} \dots \quad (\text{Gl. 8})$$

Für den Versuch Nr. 1.3.5 ergibt sich demnach eine Gleichgewichtskonstante K von ca. 2.0 (siehe Abbildung 26).

Nach der Schulz-Flory-Verteilung existiert theoretisch ein molarbezogenes Selektivitätsmaximum der gewünschten OMDME 3-5 ($S_{\text{OMDME 3-5,max}} = 32.6 \text{ mol\%}$) bei einem DMM-Umsatz von 74%, welches aufgrund zunehmender Viskosität der Produktgemische experimentell nicht erzielt werden konnte (siehe Abbildung 27). Der höchste DMM-Umsatz konnte bei einem molaren FA/DMM-Verhältnis von 1.8 und 2.0 erreicht werden (siehe Tabelle 23, Versuch Nr. 1.3.9 und 1.3.10).

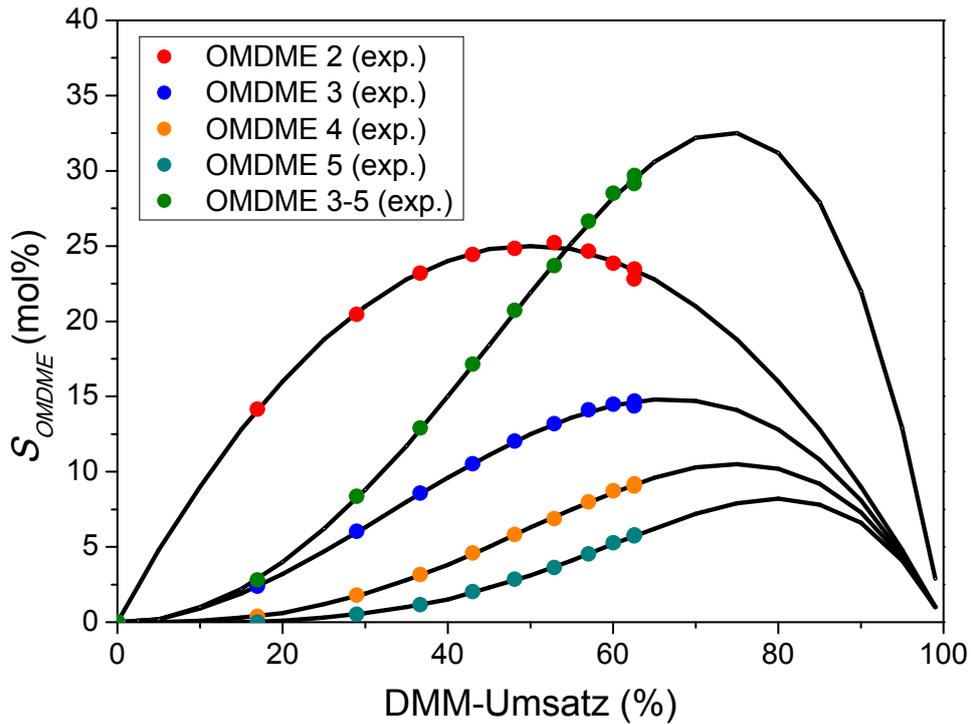


Abbildung 27. Experimentelle molarbezogene Produktselektivität bei der OMDME-Synthese (Datenpunkte; Werte der Datenpunkte und Reaktionsbedingung siehe Tabelle 23) im Vergleich zur theoretischen Schulz-Flory-Verteilung (schwarze Linien).

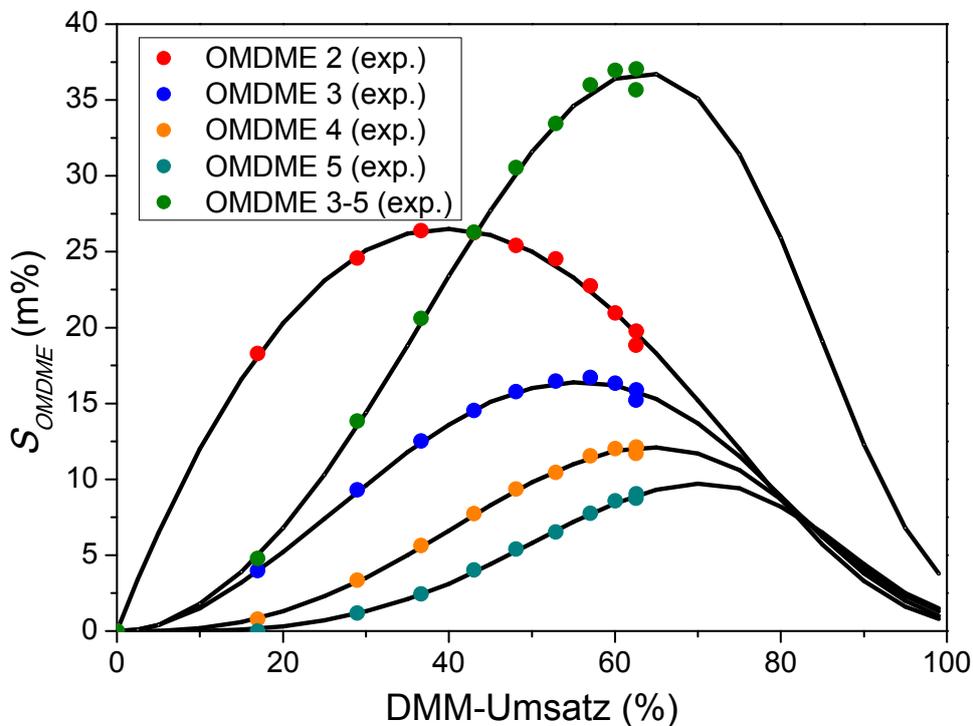


Abbildung 28. Experimentelle massenbezogene Produktselektivität bei der OMDME-Synthese (Datenpunkte; Werte der Datenpunkte siehe Tabelle 73, Reaktionsbedingung siehe Tabelle 24) im Vergleich zur theoretischen Schulz-Flory-Verteilung (schwarze Linien).

Betrachtet man jedoch das massenbezogene Selektivitätsmaximum von OMDME 3-5, so fällt auf, dass dieses mit 36.8 m% bei einem DMM-Umsatz von 63% bereits vorliegt, welcher in Versuch Nr. 1.3.9 und 1.3.10 nahezu erreicht werden konnte (siehe Abbildung 28 und Tabelle 73 im Anhang).

Im Gleichgewicht liegt jedoch neben den oligomeren OMDME noch nicht umgesetztes TRI vor, welches in der Ausbeute mitberücksichtigt werden muss. Da mit zunehmendem FA-Gehalt vermehrt nicht umgesetztes TRI im Produktgemisch zurückbleibt, sinkt die Produktausbeute Y im Vergleich zur berechneten massenbezogenen OMDME-Selektivität mit steigendem TRI-Gehalt ab (vergleiche Y_{OMDME} (m%) in Tabelle 25 mit S_{OMDME} (m%) in Tabelle 73 im Anhang).

Tabelle 25. Massenanteile der OMDME-Produktgemische mit variierenden FA/DMM-Verhältnissen im Gleichgewicht (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 23).

Nr.	FA ^a /DMM (mol/mol)	Y_{DMM} (m%)	Y_{TRI} (m%)	$Y_{\text{OMDME 2}}$ (m%)	$Y_{\text{OMDME 3}}$ (m%)	$Y_{\text{OMDME 4}}$ (m%)	$Y_{\text{OMDME 5}}$ (m%)	$Y_{\text{OMDME 5+}}$ (m%)
1.3.1	0.20	76.9	0.0	18.3	4.0	0.8	0.0	0.0
1.3.2	0.42	61.0	0.4	24.5	9.3	3.3	1.2	0.4
1.3.3	0.60	51.2	0.8	26.2	12.4	5.6	2.4	1.4
1.3.4	0.80	43.4	1.2	26.0	14.4	7.6	4.0	3.5
1.3.5	1.00	37.4	1.8	24.9	15.5	9.2	5.3	5.9
1.3.6	1.19	32.2	2.1	24.0	16.1	10.2	6.4	9.0
1.3.7	1.40	27.7	2.6	22.2	16.3	11.2	7.5	12.5
1.3.8	1.59	24.4	3.1	20.3	15.8	11.7	8.3	16.4
1.3.9	1.80	21.8	3.5	19.1	15.3	11.7	8.7	19.9
1.3.10	1.97	21.5	3.1	18.3	14.8	11.3	8.5	22.6

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI).

Die Ausbeute $Y_{\text{OMDME 3-5}}$ ist demnach abhängig vom TRI-Umsatz, wohingegen die molare und massenbezogene Selektivität von OMDME nur vom DMM-Umsatz bestimmt wird. Eine höhere Ausbeute von OMDME 3-5 kann demnach nur mit einer Erhöhung des TRI-Umsatzes erzielt werden, welches nach den Erkenntnissen aus Kapitel 5.1.2. durch Senkung der Reaktionstemperatur möglich ist. Bei TRI-Vollumsatz würde der DMM-Umsatz folglich dem Molenbruch von FA zu DMM entsprechen (siehe Gl. 9).

$$X_{DMM} (\%) = \frac{n[FA]_0}{n[FA]_0 + n[DMM]_0} \quad , \text{ bei TRI-Vollumsatz} \quad (\text{Gl. 9})$$

mit n_0 = molare Ausgangskonzentration

Für das FA/DMM-Verhältnis von 1.00 mol/mol würde demnach bei TRI-Vollumsatz idealerweise ein DMM-Umsatz von 50.0 mol% und, der Schulz-Flory-Verteilung entsprechend, 25.0 mol% OMDME 2, 12.5 mol% OMDME 3, 6.3 mol% OMDME 4 und 3.1 mol% OMDME 5 vorliegen. Da TRI im Gleichgewicht zu ca. 2 m% vorliegt (beispielsweise Versuch Nr. 1.3.5, Tabelle 25) und sich nicht voll umgesetzt ist real nur ein DMM-Umsatz von 47-49 mol% je nach Prozessführung möglich. Dies resultiert in leicht niedrigeren OMDME-Anteilen.

In den Versuchen mit hohen molaren FA/DMM-Verhältnissen von über 1.00 konnten zwar erhöhte Produktausbeuten von OMDME 3-5 erzielt werden, jedoch traten aufgrund ausgeflockter Oligomere Probleme sowohl in der Prozessführung als auch bei der Analytik auf. Des Weiteren sank die Reaktivität ab und das Gleichgewicht konnte erst nach mehreren Stunden (~7-48 h, siehe Versuch Nr. 1.3.8-1.3.10 in Tabelle 24) erzielt werden. Für weitere Standardversuche wurde daher lediglich ein molares FA/DMM-Verhältnis von 1.00 gewählt.

5.1.4 Katalysatortests

In der OMDME-Synthese hat sich eine Vielzahl von stark sauren Kationenaustauscherharzen als Heterogenkatalysatoren etabliert. Neben CT175 und NKC-9 wurde vor allem der Amberlyst46 (A46) auf seine katalytische Aktivität hin untersucht [124, 131]. Letzterer weist bislang die höchste katalytische Aktivität in der nicht-wässrigen Syntheseroute A (siehe Tabelle 5 in Kapitel 2.3.2.3) ohne Nebenproduktbildung auf [5]. Um ein genaueres Verständnis für die katalytische Wirkung der Kationenaustauscher zu gewinnen, wurden neben dem A36Korn der Amberlyst15 (A15Korn) und Amberlyst16 (A16Korn) verglichen und die Unterschiede zum A46Korn diskutiert.

Der A15Korn ist ein durch Styroldivinylbenzol-Copolymere makrovernetzter, stark saurer Kationenaustauscher. Durch die Vernetzung besitzt A15Korn eine offene Porenstruktur und eine erhöhte thermische Stabilität. In der Katalyse wird er häufig bei Veretherungen, Veresterungen und Hydratisierungen eingesetzt [172]. Die große und offene Porenstruktur sorgt für eine hohe Porendiffusion und wirkt der katalytischen Deaktivierung, die durch Blockierung der Poren durch sperrige Nebenprodukte hervorgerufen werden kann, entgegen [183].

Der A16Korn ist ein makrovernetzter Kationenaustauscher, der explizit für die Katalyse entwickelt wurde. Neben der makrovernetzten Struktur und dem großen Porendurchmesser zeichnet sich der Katalysator besonders durch eine hohe thermische Stabilität aus, sodass er auch bei höheren Temperaturen bis 130 °C mit geringem Leaching eingesetzt werden kann. A16Korn wird hauptsächlich bei Veresterungen und Phenolalkylierungen katalytisch eingesetzt [167, 183].

Der A36Korn wurde wie A16Korn speziell für die Katalyse entwickelt. Ihn zeichnet vor allem die hohe Konzentration an sauren Zentren aus, gepaart mit einer sehr hohen thermischen Stabilität (bis 150 °C) im Vergleich zu ähnlich aufgebauten Kationenaustauschern. In der Katalyse wird er insbesondere zur Olefin-Hydratisierung eingesetzt [183].

Im Vergleich zu den anderen Amberlysten besitzt der A46Korn nur auf der äußeren Oberfläche saure Zentren und sorgt damit für erhöhte Selektivitäten vor allem in Veresterungsreaktionen, indem Nebenreaktionen wie Veretherungen durch geringe

Verweilzeiten am Katalysator unterdrückt werden können [183]. Diese speziellen Eigenschaften nutzten bereits Burger et al. bei der OMDME-Synthese aus, wodurch die Bildung von Methylformiat auch bei erhöhten Reaktionstemperaturen bis einschließlich 80 °C unterdrückt werden konnte [5].

Die ausgewählten Amberlyste wurden alle in nasser Form vom Hersteller Rohm & Haas bezogen. Im direkten Vergleich weist A36Korn den höchsten Säuregehalt auf, gefolgt von A15Korn und A16Korn (siehe Tabelle 26). A46Korn hat im Vergleich die niedrigste Säurekonzentration, wobei alle Säurezentren auf der äußeren Oberfläche vorliegen und somit für die Katalyse gut zugänglich sind. Des Weiteren besitzt A46Korn eine ca. doppelt so große BET-Oberfläche wie A16Korn und A36Korn, während die BET-Oberfläche von A15Korn ungefähr im Mittel der anderen Oberflächen liegt (siehe Tabelle 26). Sein Porendurchmesser liegt bei 300 Å, sodass die aktiven Zentren im Poreninneren im Gegensatz zu den anderen Amberlysten besser zugänglich sind. Die thermische Stabilität liegt bei allen Amberlysten unterhalb von 150 °C, wodurch die saure Katalyse nur bei milden Reaktionsbedingungen möglich ist (siehe Tabelle 26) [183].

Tabelle 26. Physikalische Eigenschaften ausgewählter Amberlyste von Rohm & Haas [183].

Kat. ^a	Form	Säurezentren (mol/kg)	Korngröße (mm)	BET (m ² /g)	Porendurchmesser (Å)	Porenvolumen (cm ³ /g)	T _{max} (°C)
A15wet	Korn	>4.7	0.60-0.85	53	300	0.40	120
A16wet	Korn	>4.8	0.60-0.80	30	250	0.20	130
A36wet	Korn	>5.4	0.60-0.80	33	240	0.20	150
A46wet	Korn	0.8-1.3	0.60-0.80	75	235	n.a. ^b	120

^a Datenblatt Rohm und Haas, ^b nicht angegeben

Zusätzlich zu den obigen Charakterisierungen wurde der Sulfonsäure-Gehalt der Amberlyste durch Elementaranalyse (EA) bestimmt. Die Ergebnisse stimmten weitestgehend mit den vom Hersteller angegebenen Säurekonzentrationen überein (siehe Tabelle 27). Während bei A15Korn und A16Korn statistisch gesehen ungefähr eine Einfachsulfonylierung pro Aromat vorliegt, weist der A36Korn einen Sulfonylierungsgrad pro Aromat von ca. 1.4 auf.

Tabelle 27. Elementaranalyse von getrocknetem A15Korn, A16Korn und A36Korn mit berechnetem Sulfonierungsgrad und Säuregehalt.

Kat.	C-Anteil (m%)	H-Anteil (m%)	S-Anteil (m%)	SO ₃ H pro Aromat ^a	H ⁺ -Anteil (m%)
A15Korn	52.18	4.93	16.06	~0.92	0.50
A16Korn	51.72	4.84	16.52	~0.96	0.52
A36Korn	42.93	3.99	20.13	~1.41	0.63

^a SO₃H = Sulfonsäuregruppe

Um die katalytische Aktivität von A15Korn und A16Korn zu untersuchen, wurden Versuche mit den optimierten Prozessparametern aus Kapitel 5.1.2 durchgeführt und mit dem Ergebnis des A36Korns verglichen (siehe Tabelle 28). Bei 40 °C konnte bei gleichen Reaktionsparametern die TRI-Halbwertszeit mit dem A15Korn bereits nach 20 min erreicht werden, gefolgt vom A36Korn mit $t_{1/2}$ [TRI] von 33 min und A16Korn mit $t_{1/2}$ [TRI] von 47 min. Obwohl A15Korn weniger Säurezentren besitzt, konnte aufgrund der erhöhten BET-Oberfläche und des größeren Porendurchmessers eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden. Bei A16Korn und A36Korn mit ähnlichen Oberflächen und Porendurchmessern spielte der unterschiedliche Säuregehalt eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Reaktivität, sodass A36Korn aufgrund einer höheren Säurekonzentration (siehe Tabelle 27) katalytisch aktiver wirkte als A16Korn (siehe Tabelle 28).

Tabelle 28. Vergleich der katalytischen Aktivität der Kationenaustauscher A15Korn, A16Korn und A36Korn in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 40 °C, 1 atm, 800 U/min).

Nr.	Kat.	$t_{1/2}$ [TRI] (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{OMDME\ 3-5}$ (mol%)	TOF (min ⁻¹)
1.4.1	A15Korn	20	~100	94.3	48.4	20.9	5.6
1.4.2	A16Korn	47	~180	93.9	48.6	20.9	2.3
1.4.3	A36Korn	33	~120	94.1	48.1	20.7	2.7

Der Verlauf des TRI-Umsatzes und das Erreichen der Gleichgewichte kann Abbildung 29 entnommen werden. Bei den milden Prozessbedingungen konnte bei keinem der Katalysatoren die Bildung von Methylformiat nachgewiesen werden. Die Produktausbeuten und -selektivitäten sind im Rahmen der Messgenauigkeit als identisch zu betrachten. Die TRI-Wechselzahl (TOF) von A15Korn, A16Korn und A36Korn wurde anhand der TRI-Halbwertszeit berechnet (siehe Gl. 10) und beträgt

bei 40 °C 5.6 min^{-1} , 2.3 min^{-1} und 2.7 min^{-1} , wobei für die Berechnung der Sulfonsäure-Gehalt aus der entsprechenden EA-Analyse (siehe Tabelle 27) herangezogen wurde und alle Sulfonsäuregruppen der Amberlyste als katalytisch aktiv angesehen werden.

$$\text{TOF} = \frac{1}{2} n(\text{TRI}) / n(\text{H}^+) \cdot t_{1/2}[\text{TRI}] \quad (\text{Gl. 10})$$

Die deutlich erhöhte TRI-Wechselzahl bei A15Korn liegt vermutlich an der erhöhten Katalysatoroberfläche und dem größeren Porendurchmesser im Vergleich zu A16Korn und A36Korn (siehe Tabelle 26), da die Art der Säurezentren der Sulfonsäureharze untereinander nahezu identisch ist und daher nur wenig Einfluss ausüben sollte. Im Vergleich zu den Arbeiten von Burger et al. mit A46Korn als Katalysator konnte mit jedem eingesetzten Amberlysten eine höhere Aktivität erzielt werden [5]. Dies kann zum einen durch die hohe Säurekonzentration zum anderen auch durch die zusätzlich durchgeführte DMM-Trocknung mit CaH_2 erklärt werden.

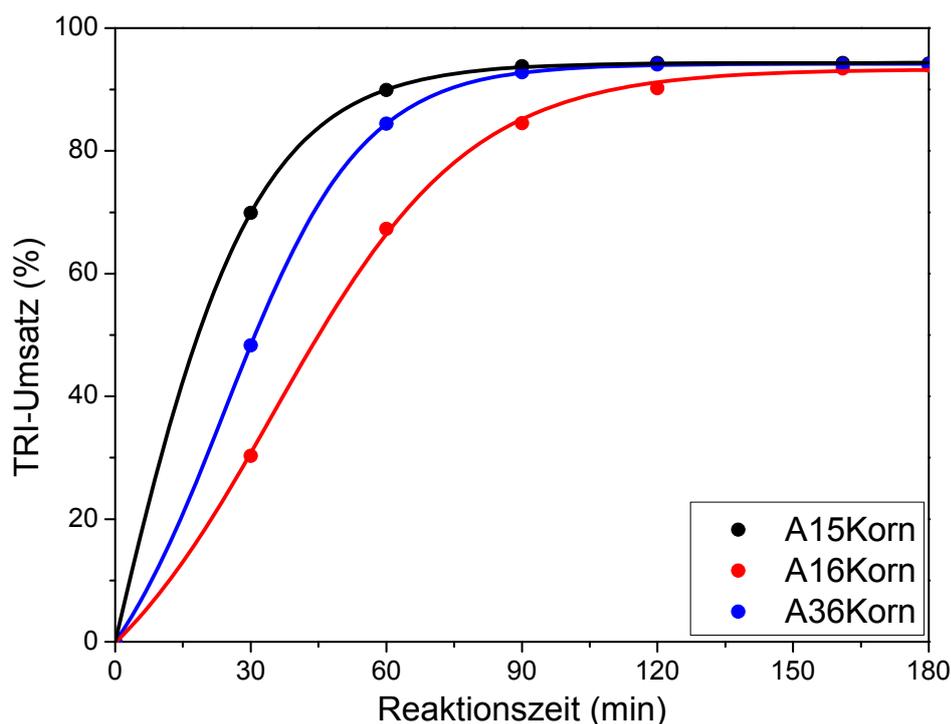


Abbildung 29. TRI-Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI katalysiert mit A15Korn, A16Korn und A36Korn bei 40 °C (siehe Tabelle 28, Versuch Nr. 1.4.1-1.4.3).

Da es sich bei A15Korn, A16Korn und A36Korn um modifizierte Harze organischer Natur mit einer vergleichsweise geringen katalytischen Oberflächen handelte, wurden weitere, saure Heterogenkatalysatoren auf ihre Aktivität und Selektivität hin unter-

sucht. Neben verschiedenen sauren Zeolithen wurde auch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt. Da diese Katalysatoren in Pulverform vom Hersteller bezogen wurden, erfolgte zur direkten Vergleichbarkeit eine Mahlung der Amberlyste A15Korn, A16Korn und A36Korn zu einem feinen Pulver (A15pw, A16pw und A36pw mit Partikelgrößen unter 100 μm).

Aus ersten Tests ging hervor, dass der A36pw im Vergleich zum A36Korn eine deutliche Reaktivitätssteigerung bei gleichen Reaktionsbedingungen bewirkte. Während beim A36Korn die TRI-Halbwertszeit nach 33 min erreicht wurde, erfolgte sie beim A36pw innerhalb von 2 min, was einer Reaktivitätssteigerung um den Faktor 16 entspricht. Zusätzlich konnte in der Startphase der Reaktion trotz der nur leichten Exothermie der Reaktion eine leichte Erhöhung der Reaktionstemperatur von 40 auf 42 °C beobachtet werden [180]. Zur Verlangsamung der Reaktion, um bessere Konzentrationszeitverlaufskurven messen zu können, und zur Gewährleistung einer isothermen Prozessführung wurde die Reaktionstemperatur auf 25 °C abgesenkt. Bei 25 °C erreichte der A36pw die TRI-Halbwertszeit nach 6.8 min, wobei eine Temperaturerhöhung durch Exothermie nicht beobachtet wurde. Die Kationenaustauscher A15pw und A16pw zeigten langsamere $t_{1/2}[\text{TRI}]$ als A36pw von 11.6 und 8.4 min (siehe Tabelle 29). Durch die Temperaturabsenkung auf 25 °C konnte der temperaturabhängige TRI-Umsatz weiter gesteigert werden.

Tabelle 29. Vergleich der katalytischen Aktivität der Kationenaustauscher A15pw, A16pw und A36pw in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 25 °C, 1 atm, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).

Nr.	Kat.	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME } 3-5}$ (mol%)	TOF (min)
1.4.4	A15pw	11.6	~40	94.8	48.8	21.1	9.7
1.4.5	A16pw	8.4	~30	94.6	48.4	20.9	12.8
1.4.6	A36pw	6.8	~25	94.7	48.3	20.8	13.1

Durch die einfache Behandlung des Katalysators, die Zerkleinerung der Amberlyst-Körner, konnte die mesoporöse Oberfläche deutlich erhöht werden, sodass vermehrt saure Zentren an der Oligomerisierungsreaktion katalytisch aktiv teilnehmen konnten, der Katalysator fein verteilt im Reaktionsgemisch vorlag und Diffusionslimitierungen gemindert wurden. Anhand von REM-Aufnahmen der Körner und Pulver lassen sich deutliche Unterschiede in der mikroskopischen

Partikelverteilung erkennen. Während die Körner in A15Korn, A16Korn und A36Korn eine flache vernetzte Oberfläche aufweisen, zeigt das Pulver A15pw, A16pw und A36pw ein Porensystem im Nanometerbereich auf (siehe Anhang in Abbildung 77 bis Abbildung 82). Die Aktivität der pulverisierten Kationenaustauscher korreliert vor allem mit dem Gehalt der Säurezentren (siehe Tabelle 27). In Pulverform weist somit der A36pw die höchste Aktivität auf, gefolgt von A16pw und A15pw (siehe Tabelle 29 und Abbildung 30). Die TRI-Wechselzahl (TOF) von A15pw, A16pw und A36pw betrug bei 25 °C 9.7 min^{-1} , 12.8 min^{-1} und 13.1 min^{-1} , wobei wie beim Amberlyst-Korn für die Berechnung der Sulfonsäure-Gehalt aus der EA-Analyse herangezogen wurde und alle Sulfonsäuregruppen als katalytisch aktiv angesehen wurden.

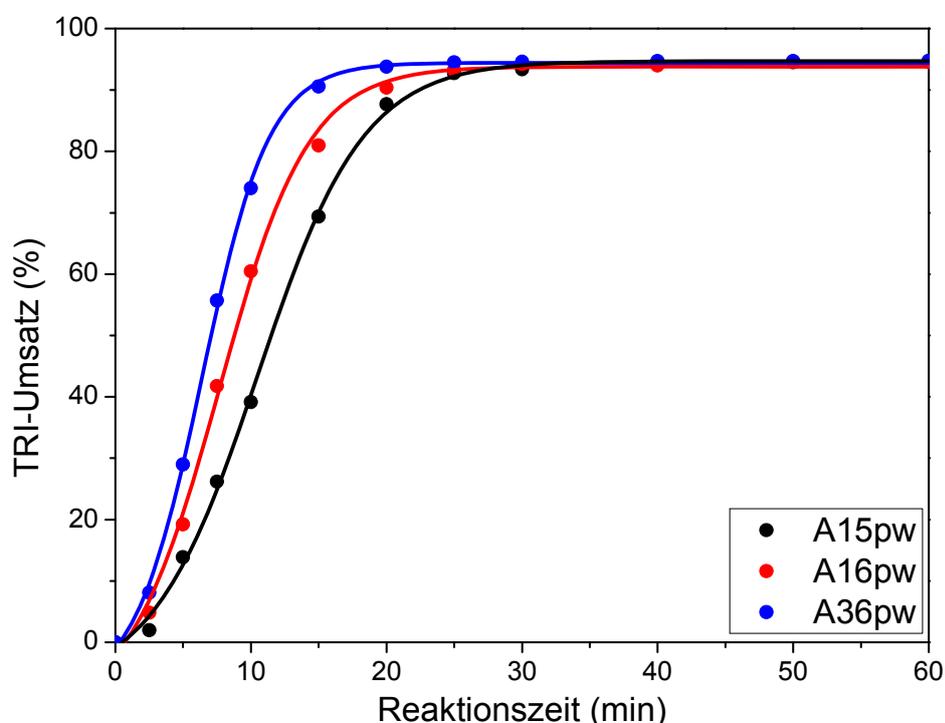


Abbildung 30. TRI-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI katalysiert mit A15pw, A16pw und A36pw bei 25 °C (siehe Tabelle 29, Versuch Nr. 1.4.4-1.4.6).

Als weitere Katalysatoren wurden verschiedene Zeolithe mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen eingesetzt, wobei die Al-Zentren die Säureeigenschaften des Zeolithen bewirken. Das molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (Modul) wird vom Hersteller über die nachstehende Zahl des Zeoliths ausgedrückt, und stimmt größtenteils mit den gemessenen Verhältnissen mittels ICP-OES überein (siehe Tabelle 70 im Anhang). Lediglich beim BEA300 wich die Herstellerangabe vom Ergebnis der ICP-OES-Messung stark ab. Das gemessene Modul liegt bei einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -

Verhältnis von ca. 200 mol/mol. Nichtsdestotrotz wurde der Katalysator weiterhin als BEA300 bezeichnet.

Bei den Katalysortests in der OMDME-Synthese aus TRI und DMM unter Standardreaktionsbedingungen konnte eine besonders hohe Aktivität bei den Zeolithen BEA25, BEA150, BEA300 und Y30 erreicht werden mit TRI-Halbwertszeiten bei 25 °C von 3.6, 3.4, 6.1 und 16.6 min (siehe Tabelle 30 und Abbildung 31). Vergleicht man nur die BEA-Zeolithe untereinander so sinkt die Reaktivität mit steigendem Modul leicht ab. Weitere Zeolithtypen wie FER, MFI und MOR zeigten kaum katalytische Aktivität bei 25 °C und sorgten nur für geringe TRI- und DMM-Umsätze (siehe Tabelle 30). Wu et al. zeigten, dass erst ab 120 °C eine erhöhte Aktivität der MFI-Zeolithe in der Synthese von OMDME erreicht werden kann, wobei als Nebenprodukt vermehrt Methylformiat nachgewiesen wurde [126]. In ihren Versuchen zur Oligomerisierung waren insbesondere MFI-Zeolithe mit hohem Si/Al-Verhältnis aktiv, was mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Versuchsergebnissen der MFI-Katalysatoren bestätigt werden kann (siehe Tabelle 30).

Tabelle 30. Vergleich der katalytischen Aktivität ausgewählter Zeolithe in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 25 °C, 1 atm, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).

Nr.	Kat.	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDME 3-5}}$ (m%)
1.4.7	BEA25	3.6	~12	94.5	49.1	21.3	30.7
1.4.8	BEA150	3.4	~12	94.5	48.7	21.0	30.3
1.4.9	BEA300	6.1	~20	94.9	48.5	21.2	30.5
1.4.10	FER20	n.e. ^a	n.e. ^a	0.1	0.6	0.2	0.3
1.4.11	MFI27	n.e. ^a	n.e. ^a	5.6	6.4	1.0	1.4
1.4.12	MFI90	n.e. ^a	n.e. ^a	9.3	6.7	1.2	1.6
1.4.13	MFI240	n.e. ^a	n.e. ^a	13.4	8.8	3.2	4.7
1.4.14	MOR30	n.e. ^a	n.e. ^a	8.3	7.1	1.2	1.7
1.4.15	Y30	16.6	~40	94.7	48.6	21.0	30.2

^a im Verlauf der Reaktion nicht erreicht.

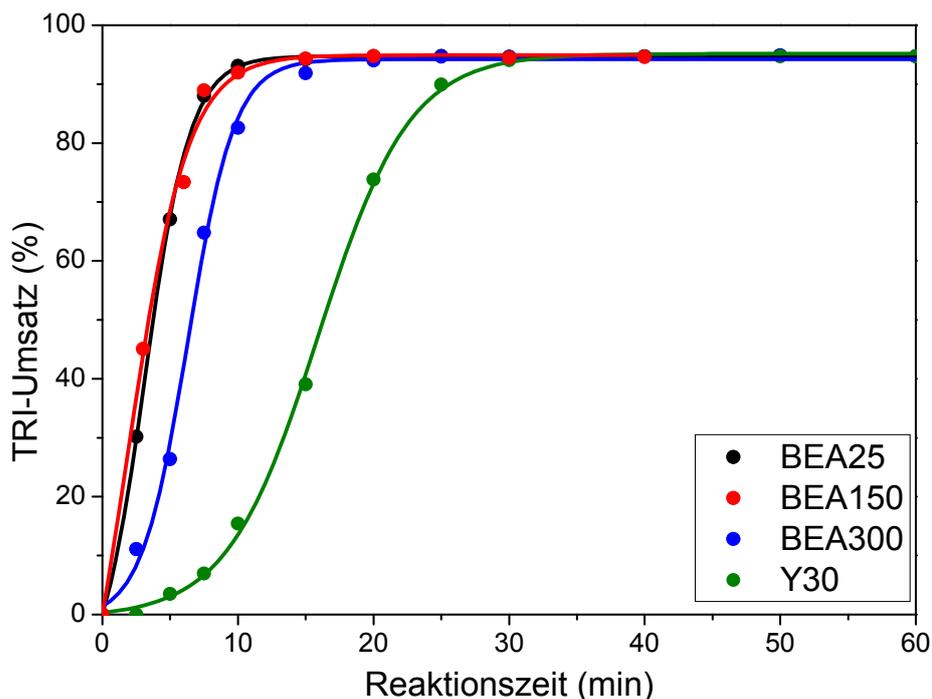
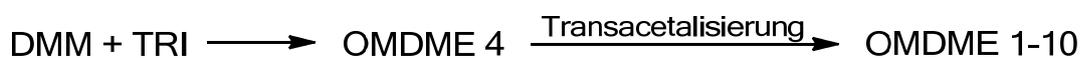


Abbildung 31. TRI-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI katalysiert mit BEA25, BEA150, BEA300 und Y30 (siehe Tabelle 30, Versuch Nr. 1.4.7-1.4.9, 1.4.15).

Neben den erhöhten Reaktivitäten ließ sich bei den BEA-Zeolithen in der Startphase der Oligomerisierungsreaktion eine erhöhte OMDME 4-Konzentration nachweisen, wohingegen beim Y30-Zeolith, A15pw, A16pw und A36pw lediglich eine gering erhöhte OMDME 4-Konzentration in der Startphase beobachtet werden konnte. Die erhöhte OMDME 4-Konzentration kann durch direkten Einbau von TRI in DMM erklärt werden, welches durch die Transacetalisierungsreaktion, der Schulz-Flory-Verteilung folgend, langsam abgebaut wird (siehe Schema 25).



Schema 25. TRI-Einbau in DMM zu OMDME 4 gefolgt von Transacetalisierung.

Dieses Phänomen lässt sich am besten durch die molaren Verhältnisse von OMDME n zu OMDME $n+1$ während der Reaktion beschreiben. Zu Beginn der Oligomerisierungsreaktion liegen in der Regel kurzkettigere Einheiten vor, die nach und nach zu höheren Oligomeren durch FA-Kettenaufbau reagieren und sich der Produktverteilung im Gleichgewicht zunehmend annähern. Dieses Verhalten kann durch den $\frac{\text{OMDME } n}{\text{OMDME } n+1}$ -Quotienten ausgedrückt werden. Die in der Abbildung 32 gekennzeichnete rote Linie entspricht hierbei der statistischen Schulz-Flory-

Verteilung im Gleichgewicht. Bei OMDME 4 erfolgt der FA-Kettenaufbau jedoch nicht von OMDME 3 ausgehend, sondern bildet sich direkt zu Beginn der Reaktion in erhöhten Konzentrationen aus, was anhand des $\frac{\text{OMDME 3}}{\text{OMDME 4}}$ -Quotienten veranschaulicht wird. Während sich alle Quotienten oberhalb der Schulz-Flory-Linie dem Gleichgewicht annähern, erfolgt bei $\frac{\text{OMDME 3}}{\text{OMDME 4}}$ eine Annäherung unterhalb der Schulz-Flory-Linie, was sich im erhöhten OMDME 4-Gehalt widerspiegelt. Aufgrund der stetigen Transacetalisierungsreaktion verschwindet mit abnehmendem TRI-Gehalt im Verlauf der Reaktion dieses Phänomen.

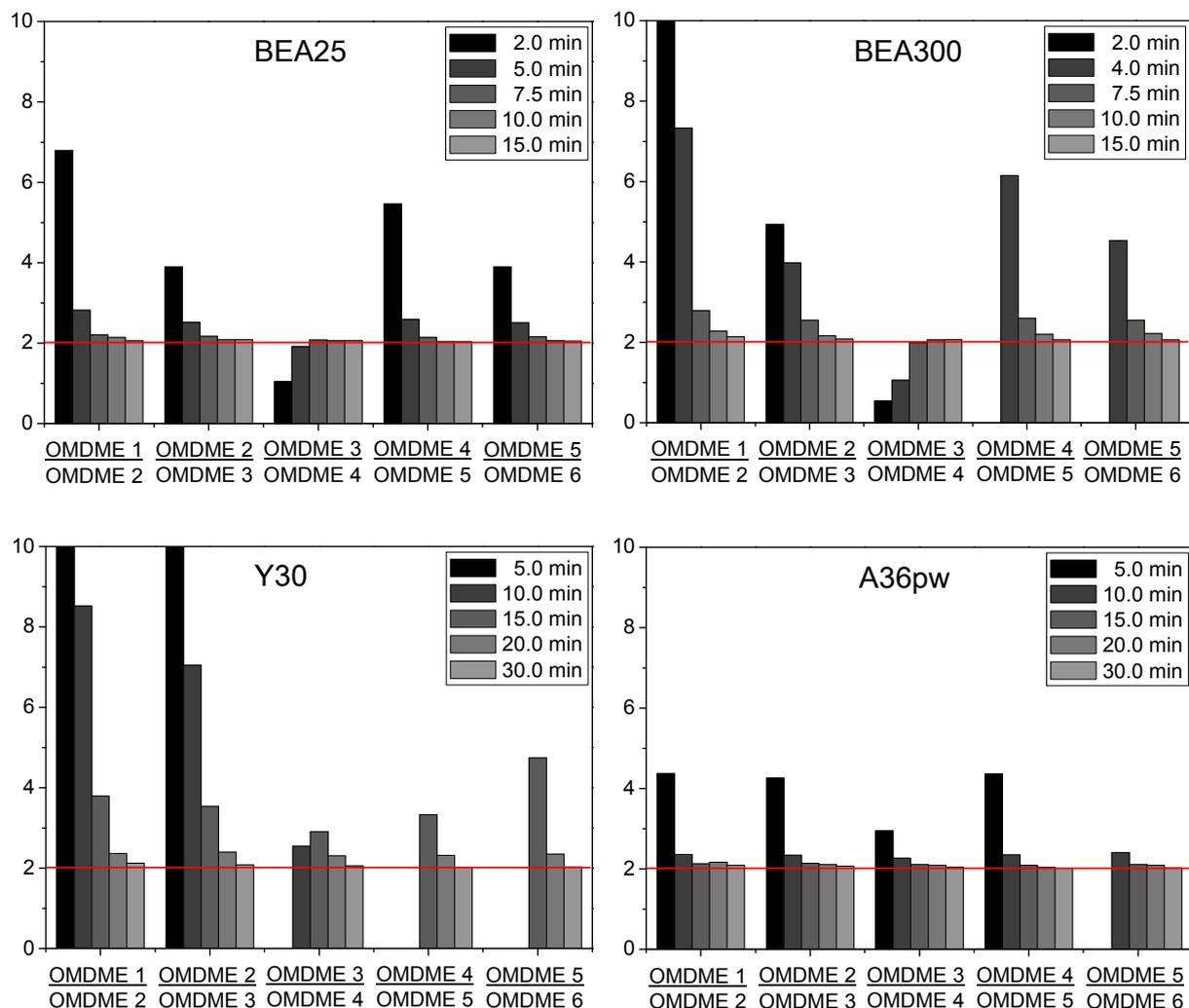


Abbildung 32. Molare OMDME n zu OMDME n+1-Verhältnisse während der Oligomerisierung von DMM mit TRI (Versuche Nr. 1.4.6, 1.4.7, 1.4.9, 1.4.15).

Die beobachteten Reaktivitätsunterschiede der verschiedenen Zeolithtypen können durch die Zeolithstruktur und die katalytisch aktive Oberfläche erklärt werden (siehe Tabelle 31). Während die großporigen BEA- und Y-Zeolithe katalytisch aktiv waren, konnte bei den kleinporigen FER- und MFI-Zeolithen nur eine geringe katalytische

Aktivität nachgewiesen werden (siehe Kapitel 2.4.2). Der großporige MOR-Zeolith zeigte ebenso eine geringe Reaktivität, sodass neben Porosität vor allem der mesoporöse Anteil entscheidend für die katalytische Aktivität ist. Während BEA25, BEA150, BEA300 und Y30 eine hohe mesoporöse Oberfläche aufweisen, haben alle inaktiven Zeolithe (FER, MFI, MOR) einen geringen Mesoporen-Anteil. Der Mikroporen-Anteil der Zeolithe scheint in der OMDME-Synthese aus TRI und DMM hingegen kaum eine Rolle zu spielen.

Tabelle 31. Oberflächen und Mikroporenvolumen der eingesetzten Katalysatoren bestimmt durch Physisorptionmessungen (BET-Methode, de Boer-Methode).

Kat.	F_{Gesamt} (m^2/g) ^a	$F_{\text{Mikropore}}$ (m^2/g) ^a	F_{Mesopore} (m^2/g) ^a	$V_{\text{Mikropore}}$ (cm^3/g) ^b
BEA25	601	382	218	0.167
BEA150	665	521	144	0.208
BEA300	653	536	117	0.213
FER20	394	368	26	0.141
MFI27	383	334	49	0.138
MFI90	417	354	63	0.140
MFI240	366	291	74	0.134
MOR30	478	436	42	0.169
Y30	860	739	121	0.300
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	216	6	210	0.003

^a F = Oberfläche, ^b V = Volumen

Ähnlich wie bei den Amberlysten ist die mesoporöse Oberfläche der Zeolithe entscheidend für die katalytische Aktivität. Zur Bildung von OMDME muss sowohl TRI als auch DMM am katalytischen Zentrum vorliegen. Inwieweit die Reaktion aufgrund der engen Porenstrukturen durch Diffusion limitiert wird, wurde nicht weiter nachgewiesen.

In Tabelle 32 ist die Säurekonzentration und -stärke, bestimmt durch TPD-Messungen von NH_3 , der jeweiligen Zeolithe aufgeführt. Die Säurestärke lässt sich in zwei Bereiche unterteilen. Es gibt einen schwach sauren Bereich erkennbar zwischen 150-500 °C, der sich hauptsächlich aus Lewis-Säurezentren zusammensetzt und einen stark sauren Bereich erkennbar zwischen 500-800 °C, der durch starke Lewis- und Brønsted-Säurezentren zustande kommt. Der Temperaturbereich von 50-150 °C kann für die Beurteilung der Acidität nicht herangezogen werden, da

bei diesen niedrigen Temperaturen von schwach physisorbiertem NH_3 ausgegangen werden kann [177]. Während BEA25- und BEA150-Zeolith viele schwach saure Zentren aufweisen, besitzt der BEA300-Zeolith anteilig vermehrt stark saure Zentren. Vergleicht man insbesondere BEA25 und BEA150, die eine ähnliche katalytische Aktivität in der OMDME-Synthese aufweisen, so fällt auf, dass BEA25 trotz höherer Säurekonzentration und höherer Mesoporenoberfläche die TRI-Halbwertszeit in gleicher Reaktionszeit wie BEA150 erreicht. BEA300 und Y30 besitzen auffällig viele Säurezentren, insbesondere stark saure Zentren, sind jedoch trotzdem katalytisch weniger aktiv (siehe Tabelle 32 und Abbildung 33). Dieses Verhalten kann durch unterschiedliche Arten von Säurezentren erklärt werden. Während Amberlyste als reine Brønsted-Säuren in der OMDME-Synthese katalytisch wirken, liegen bei Zeolithen neben Brønsted-Säurezentren auch Lewis-Säurezentren vor. Sollten die Lewis-Säuren katalytisch inaktiv sein, wären nur die Brønsted-Säuren im Zeolithen fähig, die stabile Ringstruktur des TRI [80] zu öffnen. Da eine Unterscheidung der Säurezentren durch NH_3 -TPD nicht möglich war, können hierzu keine weiteren Aussagen gemacht werden. Die geringe Aktivität von FER20, MFI27 und MOR30, trotz sehr hoher Konzentration an schwach und stark sauren Zentren, wird auf die geringe mesoporöse Oberfläche und das Vorliegen von vornehmlich Lewis-Säurezentren zurückgeführt.

Tabelle 32. Säurezentren-Konzentration und -Stärke der eingesetzten Katalysatoren bestimmt durch NH_3 -TPD-Messungen.

Katalysator	NH_3 -Adsorption (mmol/g _{Katalysator})			
	Summe	50-150 °C	150-500 °C, schwach sauer	500-800 °C, stark sauer
BEA25	1.05	0.29	0.71	0.05
BEA150	0.45	0.23	0.17	0.04
BEA300	0.98	0.31	0.37	0.30
FER20	1.80	0.39	1.12	0.29
MFI27	1.86	0.35	1.38	0.13
MFI90	0.58	0.18	0.39	0.01
MFI240	0.25	0.10	0.13	0.02
MOR30	1.22	0.32	0.58	0.32
Y30	1.00	0.28	0.64	0.08
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.65	0.37	0.07	0.20

Der temperaturabhängige NH_3 -TPD-Verlauf der aktiven Zeolithe ist vergleichend mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Abbildung 33 aufgeführt. Die TPD-Diagramme der übrigen Zeolithe können Abbildung 83 im Anhang entnommen werden.

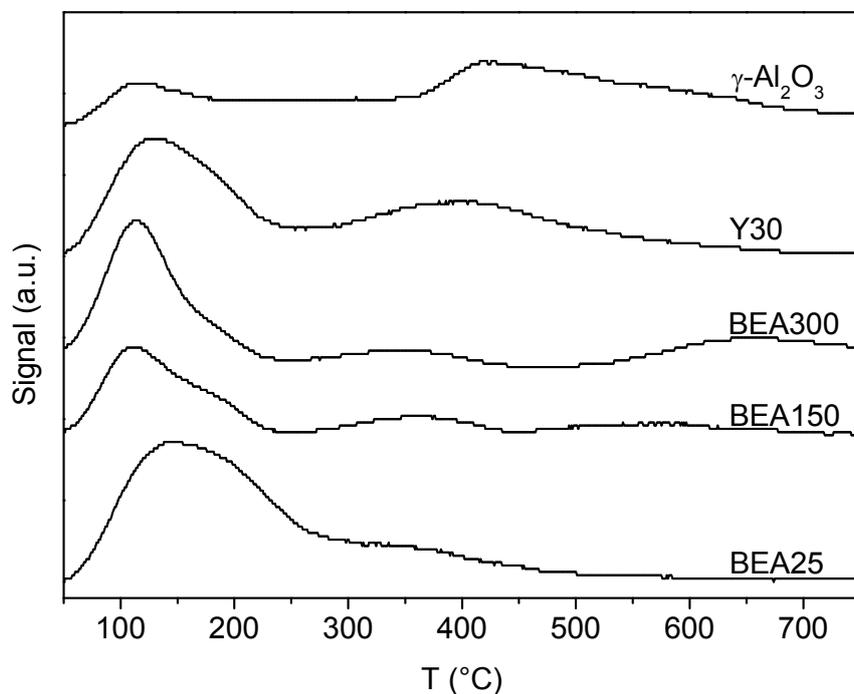


Abbildung 33. NH_3 -TPD-Diagramme ausgewählter Zeolithe sowie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Zur Untersuchung, ob Lewis-saure Katalysatoren aktiv sind, wurde klassisches großindustriell genutztes und stark Lewis-saures $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Katalysator in der OMDME-Synthese untersucht [184]. Weder bei 40 °C noch bei 100 °C konnte ein TRI-Umsatz festgestellt werden (siehe Tabelle 33). Eine katalytische Aktivität von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in der OMDME-Synthese aus TRI und DMM blieb aus. Dies bestätigt, dass lediglich stark Brønsted-saure Zentren in der OMDME-Synthese katalytisch aktiv sind. Um genauere Aussagen über die Art der Säurezentren im Zeolithen zu treffen, müssten demnach Pyridin-FTIR-Messungen durchgeführt werden [160].

In einem weiteren Versuch wurde BEA25 in Kornform auf seine katalytische Aktivität hin untersucht. Dazu wurde der pulverige BEA25-Katalysator gepresst und auf eine definierte Korngröße von 0.5-0.7 mm durch Sieben gebracht, um eine vergleichbare Korngröße zum Amberlyst-Korn zu erhalten. Während der Reaktivitätsunterschied beim A36Korn zum A36pw bei Faktor 16 lag, konnte bei BEA25Korn zum pulverigen BEA25 lediglich ein Aktivitätsunterschied um Faktor 3 festgestellt werden (Versuch Nr. 1.4.7 und 1.4.17).

Tabelle 33. Vergleich der katalytischen Aktivität von γ -Al₂O₃ und BEA25Korn in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).

Nr.	Kat.	T (°C)	t _{GGW} (min)	X _{TRI} (%)	X _{DMM} (%)	S _{OMDME 3-5} (mol%)	Y _{OMDME 3-5} (m%)
1.4.16a	γ -Al ₂ O ₃	40	n.e. ^a	0	0	0	0
1.4.16b	γ -Al ₂ O ₃	100	n.e. ^a	0	0	0	0
1.4.17	BEA25Korn	25	~40	94.7	48.5	20.9	30.1

^a im Verlauf der Reaktion nicht erreicht.

Der geringere Unterschied beim BEA-Zeolithen liegt vermutlich daran, dass die mesoporöse Grundstruktur weiterhin besteht und somit beim BEA25-Korn nur eine geringere Reduzierung der katalytischen Oberfläche vorliegt. Somit könnte BEA25 in Extrudatform in der OMDME-Synthese in einem Festbettreaktor bei milden 25 °C als hochaktiver saurer Katalysator eingesetzt werden.

In den Katalysatortests waren sowohl stark saure Amberlyste als auch großporige Zeolithe mit FAU- und BEA-Struktur katalytisch aktiv. Bei den Amberlysten konnte eine Reaktivitätssteigerung vor allem durch Erhöhung der katalytischen Oberfläche mittels Zerkleinerung der Amberlyst-Körner erreicht werden. Während beim Amberlyst-Korn die höchste Reaktivität mit A15Korn erzielt werden konnte, war der A36pw unter den pulvrigen Amberlysten am aktivsten. Bei den Zeolithen waren insbesondere BEA25 und BEA150 katalytisch aktiv, die beide eine erhöhte mesoporöse Oberfläche aufwiesen. Zeolithe mit geringer mesoporöser Oberfläche waren weit weniger aktiv. In Anbetracht der verschiedenen Säurearten im Zeolithen konnte mit γ -Al₂O₃ nachgewiesen werden, dass bestimmte Lewis-Säuren katalytisch inaktiv sind und somit nur Zeolithe mit einem hohen Gehalt von Brønsted-Säurezentren in der OMDME-Synthese katalytisch wirken. Erstmals konnte der TRI-Einbau in DMM anhand erhöhten OMDME 4-Konzentrationen analytisch vor allem bei Versuchen mit BEA-Zeolithen nachgewiesen werden. Somit erfolgt der Einbaumechanismus in DMM nicht rein über monomeres FA sondern auch über TRI.

5.1.5 Transacetalisierung

In Kapitel 5.1.4 konnte in einigen OMDME-Versuchen mit den Edukten TRI und DMM in der Startphase eine erhöhte OMDME 4-Bildung beobachtet werden. Dieses Phänomen trat besonders bei den hochaktiven BEA-Zeolithen auf, während der direkte TRI-Einbau anhand des Produktgemischs bei den Amberlysten und beim Y30-Zeolithen nur geringfügig nachgewiesen werden konnte. Das Ausbleiben der erhöhten OMDME 4-Konzentration kann entweder an einer Hinderung des direkten TRI-Einbaus in DMM liegen oder durch eine sehr hohe Transacetalisierungsgeschwindigkeit verborgen werden. Aus diesem Grund erfolgte eine Untersuchung der Transacetalisierungsaktivität der Katalysatoren aus Kapitel 5.1.4. Bei den Versuchen wurden DMM und OMDME 3 äquimolar unter den gleichen Reaktionsbedingungen und Katalysatorkonzentrationen wie in Kapitel 5.1.4 für 30 min transacetalisiert. Das Erreichen der Schulz-Flory-Verteilung erfolgte bei fast allen Katalysatoren innerhalb von nur wenigen Minuten (siehe Tabelle 34). Die in der OMDME-Synthese gering aktiven Katalysatoren MFI27 und MOR30 zeigten auch bei der Transacetalisierung eine verminderte Reaktivität. Das stark Lewis-saure γ -Al₂O₃ war weiterhin katalytisch inaktiv (siehe Abbildung 34).

Tabelle 34. Vergleich der katalytischen Aktivität ausgewählter Katalysatoren bei der Transacetalisierung von DMM und OMDME 3 (3.8 g (\pm 0.5 mol) DMM, 6.8 g (\pm 0.5 mol) OMDME 3, 0.030 g Kat., 25 °C, 1 atm, 800 U/min, 30 min Reaktionszeit).

Nr.	Kat.	t _{GGW} (min)	S _{OMDME 3-5} (mol%)	Y _{OMDME 3-5} (m%)
1.5.1	A15pw	~8	21.7	31.4
1.5.2	A16pw	~6	21.8	31.4
1.5.3	A36pw	~4	21.6	31.0
1.5.4	BEA25	~4	21.6	31.1
1.5.5	BEA150	~5	21.1	30.6
1.5.6	BEA300	~5	21.3	30.9
1.5.7	MFI27	n.e. ^a	48.8	62.9
1.5.8	MOR30	n.e. ^a	39.9	52.4
1.5.9	Y30	~2	21.3	30.8
1.5.10	γ -Al ₂ O ₃	n.e. ^a	50.0	64.2

^a im Verlauf der Reaktion nicht erreicht.

Die höchste Transacetalisierungsgeschwindigkeit lag bei Y30 vor, bei dem sich innerhalb von 2 min das Gleichgewicht nach der Schulz-Flory-Verteilung einstellte (siehe Abbildung 34). Alle BEA-Zeolithe und Amberlyste erreichten das Gleichgewicht binnen ca. 4 bis 8 min.

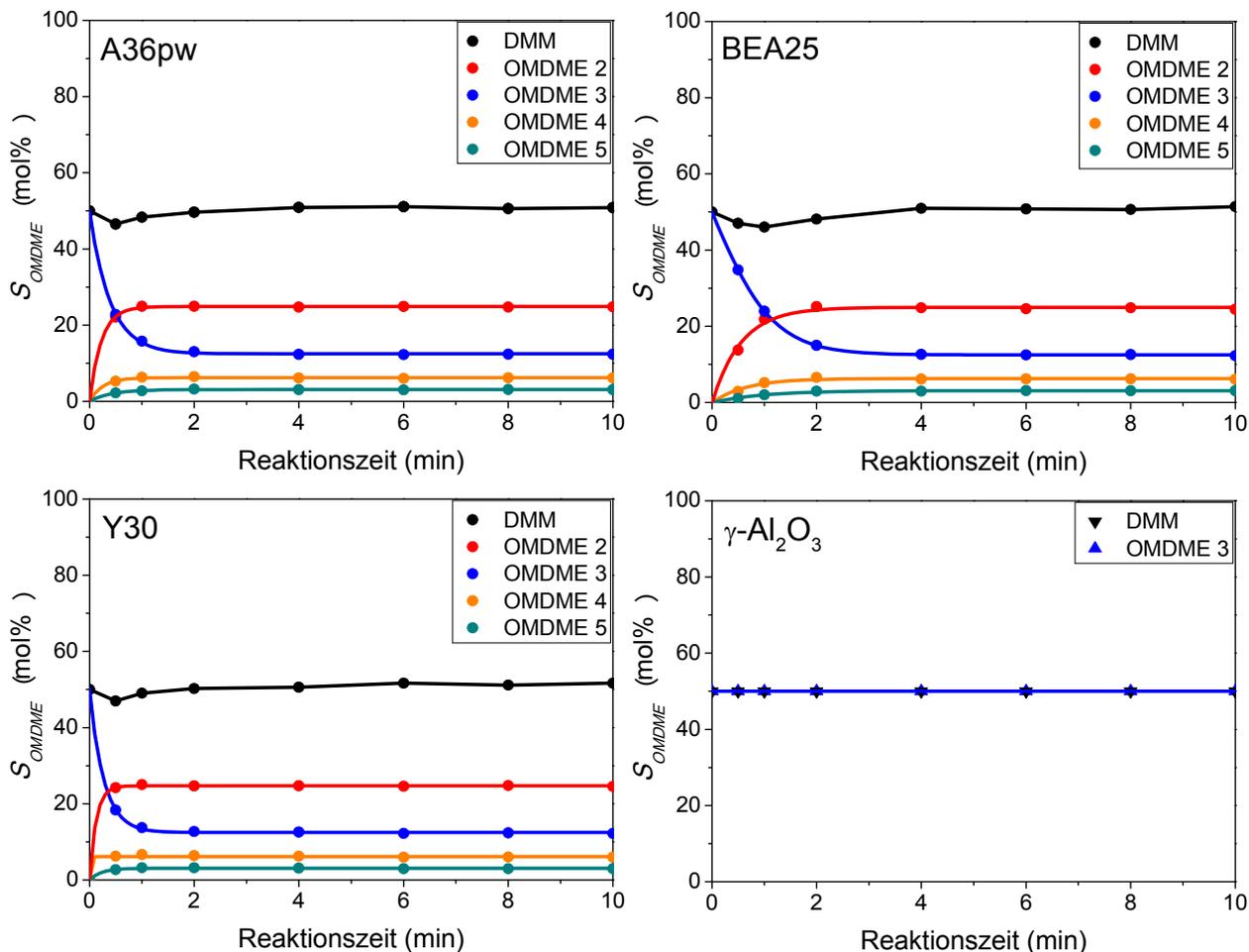


Abbildung 34. Zeitlicher Verlauf der molaren OMDME-Selektivität in der Transacetalisierungsreaktion von DMM und OMDME 3.

Vergleicht man bei den Katalysatoren die Zeit für die Einstellung des Gleichgewichts der OMDME-Reaktion ($t_{GGW,DMM-TRI}$) aus DMM und TRI mit der aus der Transacetalisierung ($t_{GGW,DMM-OMDME\ 3}$), so fällt auf, dass eine erhöhte OMDME 4-Konzentration bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI besonders da auftritt, wo das Verhältnis von $t_{GGW,DMM-TRI}$ zu $t_{GGW,DMM-OMDME\ 3}$ gering ist. Katalysatoren mit hohen $t_{GGW,DMM-TRI}$ zu $t_{GGW,DMM-OMDME\ 3}$ -Verhältnissen besitzen eine hohe Transacetalisierungsgeschwindigkeit, scheinen aber bei der Oligomerisierung von TRI mit DMM gehemmt zu sein (siehe Tabelle 35).

Tabelle 35. Übersicht der Gleichgewichtszeiten t_{GGW} verschiedener Katalysatoren in der Oligomerisierungs- und Transacetalisierungsreaktion von OMDME.

Kat.	$t_{\text{GGW,DMM-TRI}}$ (min)	$t_{\text{GGW,DMM-OMDME 3}}$ (min)	$\frac{t_{\text{GGW,DMM-TRI}}}{t_{\text{GGW,DMM-OMDME 3}}}$
A15pw	~40	~8	~5.0
A16pw	~30	~6	~5.0
A36pw	~25	~4	~6.3
BEA25	~12	~4	~3.0
BEA150	~12	~5	~2.4
BEA300	~20	~5	~4.0
MFI27	n.e. ^a	n.e. ^a	n.e. ^a
MOR30	n.e. ^a	n.e. ^a	n.e. ^a
Y30	~40	~2	~20.0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	n.e. ^a	n.e. ^a	n.e. ^a

^a im Verlauf der Reaktion nicht erreicht.

Da bei jedem aktiven Katalysator trotz hoher Transacetalisierungsgeschwindigkeit erhöhte OMDME 4-Konzentrationen in der Oligomerisierung von DMM auftraten, ist davon auszugehen, dass jeder hier eingesetzte aktive Katalysator zu gewissen Anteilen fähig ist TRI direkt in DMM einzubauen. Dieser direkte TRI-Einbau wurde bislang in der Literatur nicht beschrieben. Es wurde von einem TRI-Abbau zu monomerem FA ausgegangen, welcher sich mit OMDME n zu OMDME $n+1$ umsetzt. Der OMDME-Kettenaufbau folgt während der Reaktion stets der Schulz-Flory-Verteilung [5, 126]. Die selektive Synthese von OMDME 4 wäre kinetisch möglich, sofern ein Katalysator verfügbar wäre, der nur die Oligomerisierung von TRI in DMM fördert und für die Transacetalisierung katalytisch inaktiv ist. Da starke Reaktivitätsunterschiede in der Oligomerisierungs- und Transacetalisierungsreaktion vorliegen, scheinen nur spezielle Säurezentren die Oligomerisierung von TRI oder die Transacetalisierung zu katalysieren. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigte wie zuvor keine katalytische Aktivität, weshalb davon auszugehen ist, dass die dort vorhandenen Lewis-Säurezentren den Einbau von FA in DMM unter den gewählten Prozessbedingungen nicht katalysieren können.

5.1.6 Kinetische Untersuchungen

5.1.6.1 Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante von TRI

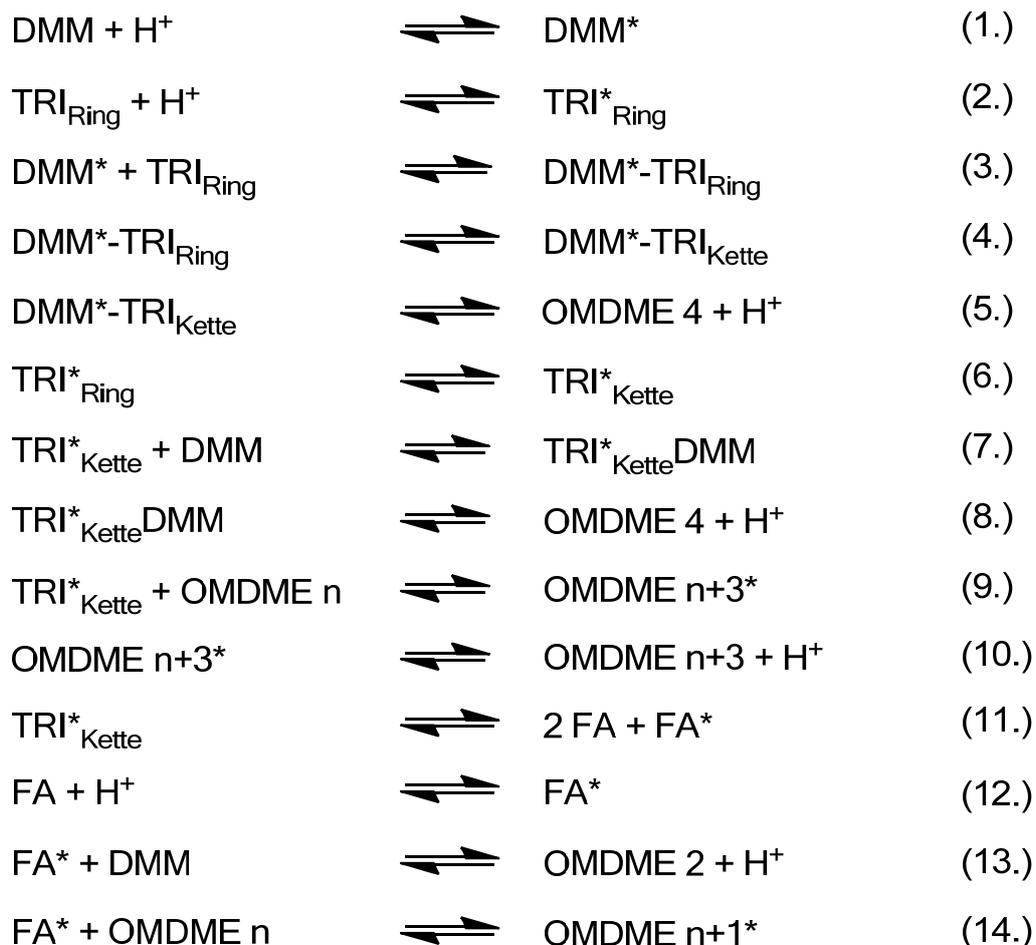
Eine wichtige Aufgabe der Reaktionskinetik ist die Ermittlung des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes (siehe Gl. 11) und damit der Reaktionsordnung.



$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^m [B]^n \quad (\text{Gl. 11})$$

v = Reaktionsgeschwindigkeit, k = Geschwindigkeitskonstante, m , n = Reaktionsordnung

In der DMM-Oligomerisierung mit TRI durchläuft die Reaktion mehrere Reaktionsschritte. Die wichtigsten postulierten Reaktionsschritte sind in Schema 26 aufgeführt. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus mit den wahrscheinlichsten Elementarreaktionen ist in Kapitel 5.3 ausführlich beschrieben und diskutiert. In der OMDME-Synthese muss zunächst DMM bzw. TRI säurekatalysiert zu DMM* (1.) und TRI* (2.) durch Protonierung aktiviert werden. DMM* kann TRI durch mehrere Umlagerungsreaktion vollständig einbauen (3.-5.), wobei die TRI-Ringöffnung zum Carbenium-Kation (4.) entscheidend wirkt. Beim TRI* erfolgt nach der Ringöffnung zu TRI*_{Kette} (6.) entweder der direkte Einbau in DMM (7., 8.) bzw. OMDME n (9., 10.) oder die Zersetzung zum FA-Monomer (11.). Monomeres FA muss wiederum zu FA* (12) durch Protonierung säurekatalysiert aktiviert werden, bevor es zu einer Oligomerisierung mit OMDME n zu OMDME n+1 (13. und 14.) kommt. Es wird davon ausgegangen, dass die TRI-Ringöffnungsreaktionen (4. und 6.) geschwindigkeitsbestimmend sind, da TRI aufgrund der Ringstruktur stabilisiert ist [80]. Sobald sich durch Ringöffnung ein aktiviertes Carbenium-Kation bildet, tritt eine schnelle Oligomerisierungsreaktion ein.



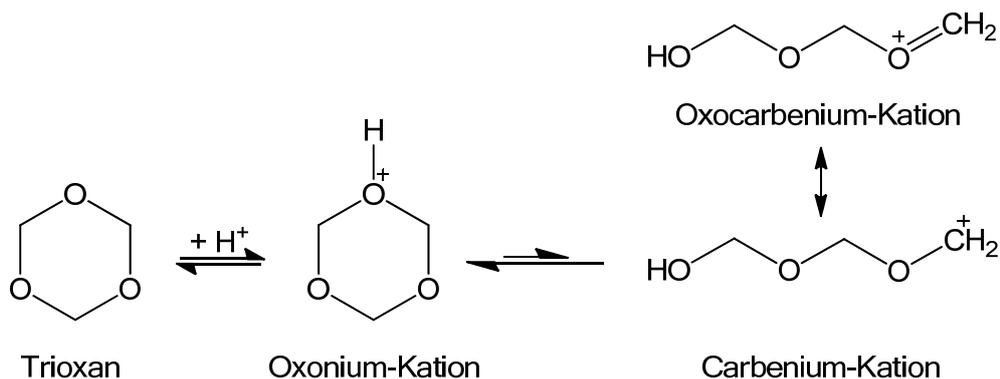
Schema 26. Ausgewählte Elementarreaktionen der OMDME-Synthese aus DMM und TRI mit einer Brønsted-Säure (* = aktivierte Spezies durch Protonierung).

Da für TRI als Reaktionspartner alle OMDME infrage kommen, bleibt die OMDME-Konzentration während der Reaktion konstant (siehe Gl. 12). Somit ist das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz nur noch abhängig von der TRI-Konzentration. Die Reaktionsgeschwindigkeit v kann durch die zeitliche Änderung der TRI Konzentration ($d[\text{TRI}]/dt$) ausgedrückt werden (siehe Gl. 13).

$$v = - \frac{d[\text{OMDME}]_{\text{gesamt}}}{dt} = 0 \quad (\text{Gl. 12})$$

$$v = - \frac{d[\text{TRI}]}{dt} = k \cdot [\text{TRI}]^m \quad (\text{Gl. 13})$$

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die TRI-Ringöffnung zum Carbenium-Kation angesehen, welcher im Gleichgewicht zum Oxonium-Kation steht (siehe Schema 27) [6].



Schema 27. Säurekatalysierte Aktivierung von TRI zum Oxonium-Kation gefolgt von TRI-Ringöffnung zum Carbenium-Kation in der POM-Synthese [6].

Anhand der Isoliermethode kann die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt werden [179]. Im Kapitel 5.1.3 wurden bei der Bestimmung der verschiedenen Gleichgewichte bereits erste Versuche im Hinblick auf die Isoliermethode durchgeführt (siehe Tabelle 23, Versuch Nr. 1.3.1-1.3.10). Bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI mit A36Korn wurden dabei alle Parameter konstant gehalten und lediglich der TRI-Gehalt variiert (siehe Tabelle 23). Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt und die Rückreaktion zunehmend dominierender wird, wurde lediglich der Reaktionsstart bis zur TRI-Halbwertszeit in der Kinetik berücksichtigt. Da der TRI-Abbau zum Reaktionsstart nahezu linear verläuft, wurde für die zeitliche TRI-Änderung die TRI-Halbwertszeit eingesetzt (siehe Gl. 13).

Die Reaktionsordnung bezüglich TRI kann durch logarithmische Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit ($\ln(v)$) gegen die anfängliche TRI-Konzentration ($\ln[\text{TRI}]$) ermittelt werden (Abbildung 35). Anhand der Geradengleichung kann die Reaktionsordnung m und die Geschwindigkeitskonstante k entnommen werden (siehe Gl. 14).

$$\ln(v) = m \cdot \ln [\text{TRI}] + \ln k \quad (\text{Gl. 14})$$

Wie in Abbildung 35 gezeigt, ist in der logarithmischen Auftragung nur ein kleiner Bereich von $\ln[\text{TRI}]$ gegen $\ln(v)$ linear (rote Punkte). Durch die Erhöhung des TRI-Gehalts nahm die Reaktionsgeschwindigkeit in der OMDME-Synthese mit A36Korn stetig ab. Diese Deaktivierung kann durch die erhöhte Viskosität der Reaktionslösung als auch durch Blockierung der aktiven Zentren bzw. Poren durch oligomere OMDME hervorgerufen werden. Dies führt zu Stofftransportlimitierungen,

welche die Reaktionsgeschwindigkeit senken. Bei niedrigeren TRI-Gehalten konnte eine Reaktion erster Ordnung bezüglich TRI anhand der Steigung ($m = 0.98$) aus der Geradengleichung ermittelt werden. Die Geschwindigkeitskonstante k geht aus dem y-Achsenabschnitt hervor und beträgt 0.018 min^{-1} .

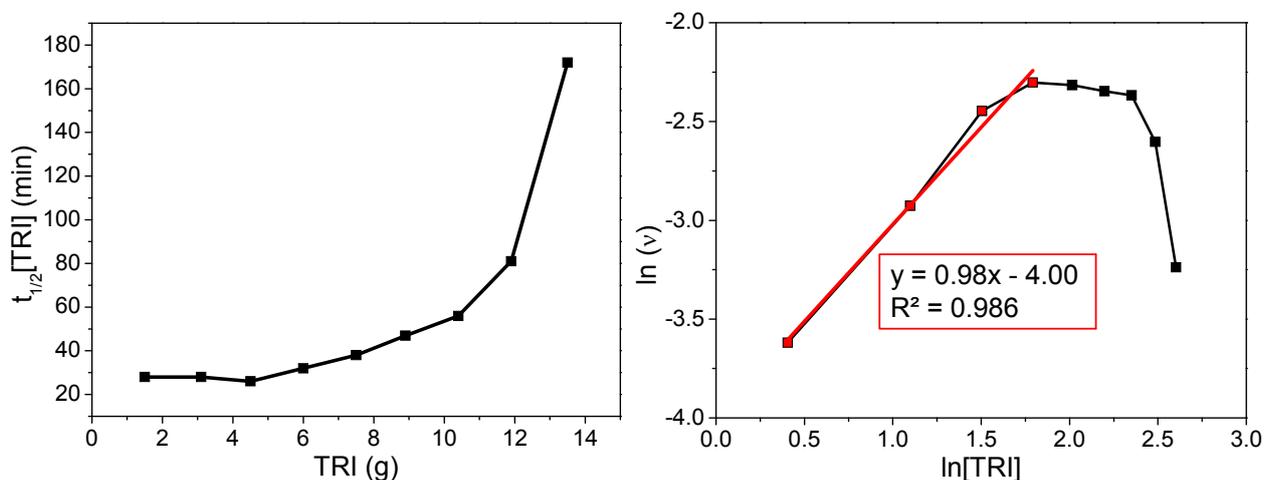


Abbildung 35. $t_{1/2}$ [TRI] in Abhängigkeit von der TRI-Menge aus den Versuchen Nr. 1.3.1-1.3.10 katalysiert mit A36Korn (links); Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den Versuchen Nr. 1.3.1-1.3.10 katalysiert mit A36Korn (rechts) anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode (Reaktionsbedingung siehe Kapitel 5.1.3, Tabelle 23).

Um diese Deaktivierung zu mindern wurde die OMDME-Synthese in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel kamen hierbei lediglich Flüssigkeiten infrage, die chemisch inert, gut mischbar mit DMM, TRI und höheren OMDME sind und in der GC-Analytik keine Überlagerungen mit Produktpeaks zeigen. Von den Lösungsmitteln, die sich in Vorversuchen als chemisch inert gegenüber FA und DMM erwiesen, zeigten in Löslichkeitsversuchen (siehe Kapitel 4.2.7 und Tabelle 71 im Anhang) Benzol, Dichlormethan, Dioxan und Nitrobenzol die vielversprechendsten Lösungsmiteleigenschaften. Da Dichlormethan einen zu niedrigen Siedepunkt hatte, Nitrobenzol viskoser sowie giftiger als Benzol ist und Dioxan durch Peaküberlagerung zu Problemen in der GC-Analytik führte, wurde als Lösungsmittel über Molsieb 3Å getrocknetes Benzol ausgewählt.

Zur erneuten Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI wurde der TRI-Gehalt nur soweit erhöht, dass das FA/DMM-Verhältnis unterhalb von 1.00 mol/mol blieb. In Glaskolbenversuchen wurden dazu 19.0 g DMM in 20 ml Benzol gelöst und TRI variierend bei jedem Versuch hinzugegeben (siehe Tabelle 36). Die Katalysatormenge von A36Korn betrug 0.15 g.

Tabelle 36. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese mit A36Korn (19.0 g DMM, 0.15 g A36Korn, 40 °C, 1 atm, 800 U/min) in 20 ml Benzol.

Nr.	m_{TRI} (g)	$\text{FA}^{\text{a}}/\text{DMM}$ (mol/mol)	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDME 3-5}}$ (m%)
1.6.1	1.5	0.20	38	~180	100	17.5	3.0	5.1
1.6.2	3.0	0.40	36	~180	95.8	28.8	8.1	13.4
1.6.3	4.5	0.60	40	~180	93.9	37.1	13.0	20.4
1.6.4	6.0	0.80	37	~180	92.5	44.6	18.1	26.8
1.6.5	7.5	1.00	37	~180	91.2	49.1	21.3	30.3

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI).

Aus den Versuchen der Isoliermethode ging hervor, dass alle OMDME-Synthesen trotz variierender TRI-Verhältnisse nach 180 min im Gleichgewicht vorlagen und die $t_{1/2}[\text{TRI}]$ nach ca. 38 min erreicht wurde. Anhand der grafischen Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit ($\ln(v)$) gegen die TRI-Konzentration ($\ln[\text{TRI}]$) konnte wie zuvor die Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante k ermittelt werden (siehe Abbildung 36).

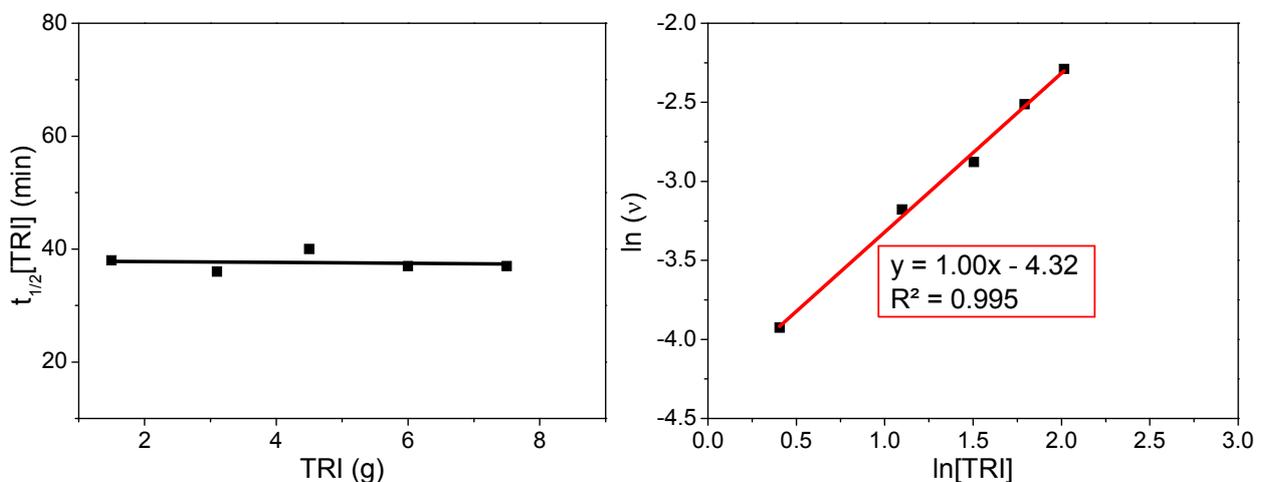


Abbildung 36. $t_{1/2}[\text{TRI}]$ in Abhängigkeit von der TRI-Menge aus den Versuchen Nr. 1.6.1-1.6.5 katalysiert mit A36Korn in Benzol (links); Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den Versuchen Nr. 1.6.1-1.6.5 katalysiert mit A36Korn in Benzol (rechts) anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 36).

Durch die Zugabe von Benzol konnte die Reaktion erster Ordnung bezüglich TRI bestätigt und über einen weiteren TRI/DMM-Konzentrationsbereich beobachtet werden. Die Geschwindigkeitskonstante k beträgt 0.013 min^{-1} .

In weiteren Versuchen erfolgte die Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI und der Geschwindigkeitskonstante mittels A36pw- und BEA25-Katalysator. Wie bei A36Korn wurden vergleichende Versuche mit und ohne Benzol durchgeführt und die ermittelten Ergebnisse untereinander verglichen.

Beim A36pw wurden die vergleichenden Versuche mit und ohne Benzol bei 30 °C Reaktionstemperatur und variierendem TRI-Gehalt durchgeführt. Anhand der Ergebnisse erkennt man, dass mit zunehmendem TRI-Gehalt die $t_{1/2}$ [TRI] stark abnahm und nicht wie zuvor beim A36Korn zeitlich konstant verlief. Ebenso konnte das chemische Gleichgewicht mit Erhöhung des TRI-Gehalts früher erreicht werden (siehe Tabelle 37 und Tabelle 38).

Tabelle 37. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese mit A36pw (19.0 g DMM, 0.075 g A36pw, 30 °C, 1 atm, 800 U/min) ohne Benzol.

Nr.	m_{TRI} (g)	$\text{FA}^{\text{a}}/\text{DMM}$ (mol/mol)	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDME 3-5}}$ (m%)
1.6.6	1.5	0.2	6.0	~25	100	17.2	2.9	5.0
1.6.7	3.0	0.4	5.3	~25	97.4	28.4	8.0	13.3
1.6.8	4.5	0.6	3.0	~15	96.2	36.8	13.1	20.7
1.6.9	6.0	0.8	2.8	~10	95.4	43.0	17.3	26.2
1.6.10	7.5	1.0	2.5	~7.5	94.7	48.6	21.1	30.4
1.6.11	9.0	1.2	1.9	~7.5	94.0	53.7	24.5	33.6
1.6.12	10.5	1.4	1.7	~7.5	93.6	58.0	27.1	35.5
1.6.13	12.0	1.6	1.7	~7.5	92.6	60.2	28.4	35.7

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI).

Tabelle 38. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese mit A36pw (19.0 g DMM, 0.0375 g A36pw, 30 °C, 1 atm, 800 U/min) in 20 ml Benzol.

Nr.	m_{TRI} (g)	$\text{FA}^{\text{a}}/\text{DMM}$ (mol/mol)	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDME 3-5}}$ (m%)
1.6.14	1.9	0.25	43	~180	97.7	19.2	3.60	6.1
1.6.15	3.8	0.50	23	~120	95.1	30.3	9.1	15.1
1.6.16	5.7	0.75	17	~90	93.6	40.4	15.3	23.6
1.6.17	7.5	1.00	15	~60	92.6	48.3	20.3	29.4
1.6.18	11.3	1.50	11	~45	90.3	60.8	29.8	37.2

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI).

Diese Beobachtung spiegelt sich auch in den experimentell bestimmten Reaktionsordnungen wider. Beim A36pw wurden bei der Isoliermethode mit TRI sowohl ohne als auch mit Benzol als Lösungsmittel eine gebrochene Reaktionsordnung bezüglich TRI von 1.67 (ohne Benzol) bzw. 1.75 (mit Benzol) erzielt (siehe Abbildung 37). Die Geschwindigkeitskonstante k beträgt 0.056 min^{-1} (ohne Benzol) bzw. 0.008 min^{-1} (mit Benzol). Eine Deaktivierung bei höheren FA/DMM-Konzentrationen, wie sie beim A36Korn beobachtet wurde, konnte in den Versuchen ohne Benzol nicht nachgewiesen werden. Das Ausbleiben deutet darauf hin, dass die Reaktion beim A36Korn aufgrund der geringen Oberfläche durch oligomere OMDME gehemmt wurde. Durch die feine Verteilung von A36pw im Reaktionsgemisch blieb eine Stofftransportlimitierung auch bei höheren TRI-Gehalten aus. Mit A36pw konnte das Gleichgewicht mit zunehmender TRI-Konzentration sogar immer schneller erzielt werden. Die Bestätigung der Reaktionsordnung durch die Benzol-Versuche mit der Hälfte an Katalysatormenge schließt aus, dass die zunehmende Reaktivitätssteigerung durch die leicht exotherme Oligomerisierungsreaktion hervorgerufen wurde.

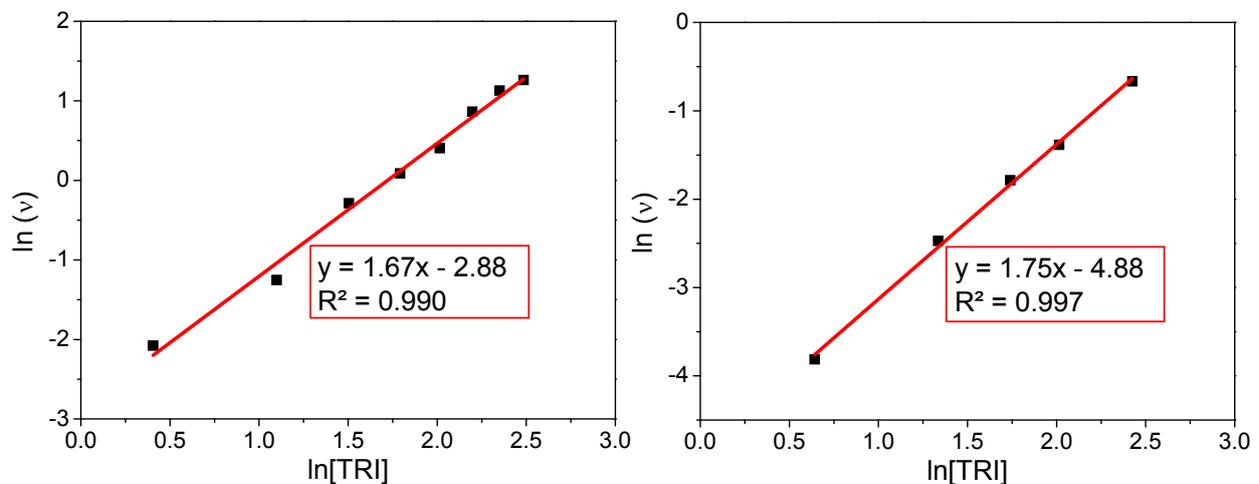


Abbildung 37. Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den Versuchen Nr. 1.6.6-1.6.13 katalysiert mit A36pw ohne Benzol (links) und Versuchen Nr. 1.6.14-1.6.18 katalysiert mit A36pw in Benzol (rechts) anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 37 und Tabelle 38).

Beim BEA25 wurden, wie beim A36pw, kinetische Versuche nach der Isoliermethode ohne bzw. mit Benzol bei 40 bzw. 25 °C Reaktionstemperatur und variierendem TRI-Gehalt durchgeführt (siehe Tabelle 39 und Tabelle 40). Mit Erhöhung der TRI-Konzentration konnte ebenso eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden, wodurch die $t_{1/2}[\text{TRI}]$ und das chemische Gleichgewicht zunehmend früher erreicht werden konnten.

Tabelle 39. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese mit BEA25 (19.0 g DMM, 0.075 g BEA25, 25 °C, 1 atm, 800 U/min) ohne Benzol.

Nr.	m_{TRI} (g)	$\text{FA}^{\text{a}}/\text{DMM}$ (mol/mol)	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDME 3-5}}$ (m%)
1.6.19	1.5	0.2	9.2	~30	100	17.7	3.0	5.1
1.6.20	3.0	0.4	5.6	~25	98.8	28.6	8.0	13.2
1.6.21	4.5	0.6	5.0	~20	96.8	36.4	12.7	20.1
1.6.22	6.0	0.8	3.7	~15	95.7	43.5	17.4	26.3
1.6.23	7.5	1.0	3.0	~13	95.0	48.2	20.6	29.8

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI).

Tabelle 40. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese mit BEA25 (19.0 g DMM, 0.0375 g BEA25, 40 °C, 1 atm, 800 U/min) in 20 ml Benzol.

Nr.	m_{TRI} (g)	$\text{FA}^{\text{a}}/\text{DMM}$ (mol/mol)	$t_{1/2}(\text{TRI})$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDME 3-5}}$ (m%)
1.6.24	1.9	0.25	50	~150	98.0	19.5	3.7	6.3
1.6.25	3.8	0.50	30	~100	95.9	30.7	9.4	15.4
1.6.26	5.7	0.75	20	~60	94.7	41.3	16.3	25.0
1.6.27	7.5	1.00	15	~40	91.8	48.8	20.7	29.9
1.6.28	11.3	1.50	10	~25	90.2	57.5	27.1	34.9

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI).

Beim BEA25 konnte, ähnlich wie beim A36pw, eine erhöhte und konstante Reaktionsordnung größer 1 bezüglich TRI über einen weiten TRI/DMM-Konzentrationsbereich festgestellt werden. Durch die angewandte Isoliermethode mit TRI konnte beim BEA25-Zeolithen eine Reaktionsordnung bezüglich TRI von 1.66 (ohne Benzol) bzw. 1.91 (mit Benzol) ermittelt werden (siehe Abbildung 38). Die Geschwindigkeitskonstante k beträgt 0.041 min^{-1} (ohne Benzol) bzw. 0.005 min^{-1} (mit Benzol). Aufgrund einer stark verlängerten Initiierungsphase im Versuch Nr. 1.6.24-1.6.28 wurde bei der Auswertung der TRI-Halbwertszeiten die Initiierungsphase abgezogen.

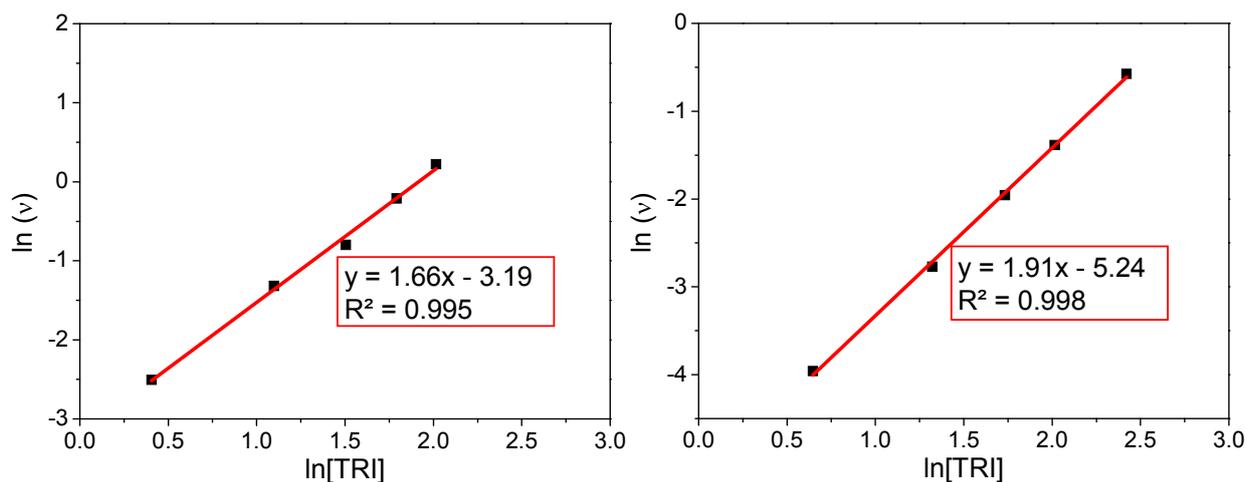


Abbildung 38. Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den Versuchen Nr. 1.6.19-1.6.23 katalysiert mit BEA25 ohne Benzol (links) und Nr. 1.6.24-1.6.28 katalysiert mit BEA25 in Benzol (rechts) anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 39 und Tabelle 40).

Während die Reaktionsordnung ohne Benzol den Ergebnissen von A36pw entspricht, liegt die Reaktionsordnung bei BEA25 mit Benzol deutlich höher. Generell scheint Benzol die Reaktion mit BEA25 vor allem durch eine verlängerte Initiierungsphase zu hemmen (siehe Abbildung 39, rechts). Sobald diese überwunden ist, beschleunigt sich die Reaktion und der TRI-Umsatz steigt rapide an. Vergleicht man die Reaktivitäten von A36pw und BEA25 in Benzol so fällt auf, dass mit BEA25 bei ähnlichen $t_{1/2}[TRI]$ das chemische Gleichgewicht früher erreicht wird. In den Versuchen Nr. 1.6.17 (A36pw in Benzol) und Nr. 1.6.27 (BEA25 in Benzol) weicht die Gleichgewichtszeit stark voneinander ab (60 min zu 40 min), während die $t_{1/2}[TRI]$ in beiden Versuchen bei ca. 15 min liegt (siehe Abbildung 39, rechts).

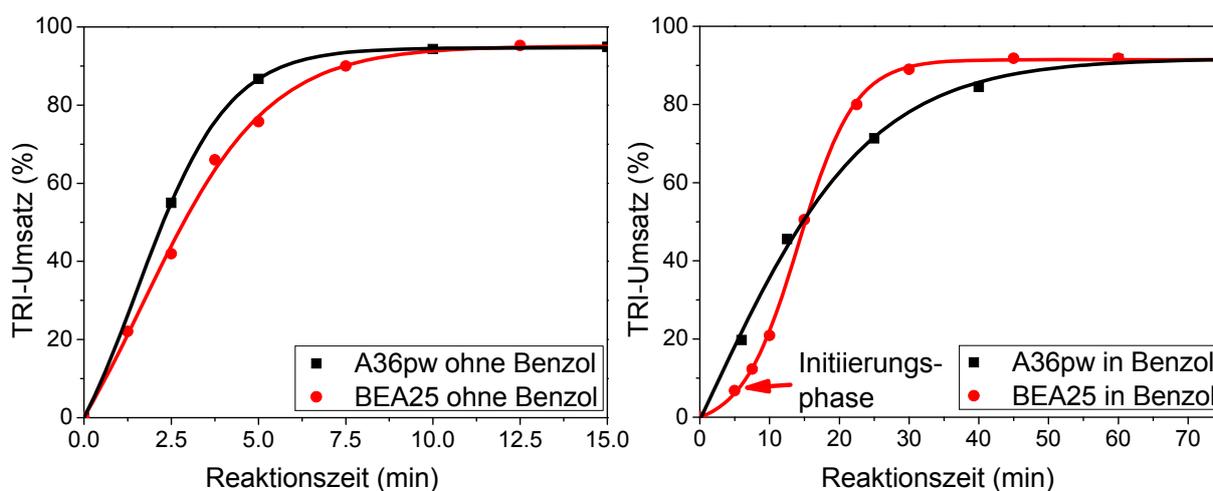


Abbildung 39. Zeitlicher TRI-Umsatz bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI mit A36pw und BEA25 ohne und mit Benzol (Versuche Nr. 1.4.10, 1.4.17, 1.4.23, 1.4.27).

Da in vielen Vorversuchen eine Empfindlichkeit von BEA25 gegenüber H₂O beobachtet wurde, könnte dieser Verlauf an einem nicht gänzlich getrockneten Benzol liegen, wobei H₂O die Säurezentren temporär blockiert oder die Aktivierung von TRI inhibiert. Dies würde auch erklären, wieso die Aktivität von BEA25 in Versuchen mit Benzol (40 °C) deutlich gegenüber den Versuchen ohne Benzol (25 °C) abnimmt (siehe Abbildung 39).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass je nach Katalysatorwahl verschiedene Reaktionsordnungen bezüglich TRI beim TRI-Einbau in DMM beobachtet werden. Bei A36Korn konnte eine Reaktion erster Ordnung bezüglich TRI festgestellt werden, solange das molare FA/DMM-Verhältnis nicht oberhalb von 1.00 liegt (Abbildung 35 und Abbildung 36). Darüber hinaus erfolgte eine starke Inhibierung der Reaktion und die Reaktionsgeschwindigkeit nahm rapide ab. Diese Minderung der Reaktivität konnte bei A36pw und BEA25 nicht beobachtet werden. Aufgrund der fein verteilten Katalysatorpartikel erhöhte sich die Reaktionsordnung bezüglich TRI auf ca. 1.7 (Abbildung 37 und Abbildung 38). Die Steigerung kann durch den verbesserten Stofftransport an der Katalysatoroberfläche erklärt werden. Die Reaktionsordnung bezüglich TRI von 1.91 beim BEA25 in Benzol kann durch die ausgeprägte Induktionsphase zu Beginn der Reaktion begründet werden, die mit steigender TRI-Konzentration zunehmend abnahm, die Ergebnisse zur Kinetik stark beeinflusste und somit die hohe Reaktionsordnung bezüglich TRI hervorrief (siehe Abbildung 39). In Tabelle 41 sind die Ergebnisse der Kinetikversuche von A36Korn, A36pw und BEA25 aufgestellt mit der Isoliermethode zusammengefasst.

Tabelle 41. Übersicht der kinetischen Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aufgestellt mit der Isoliermethode.

Nr. ^a	Kat.	LM ^b	T (°C)	RO ^c	k ^d (min ⁻¹)
IM-1	A36Korn	--	40	0.98	0.018
IM-2	A36Korn	Benzol	40	1.00	0.013
IM-3	A36pw	--	30	1.67	0.056
IM-4	A36pw	Benzol	30	1.75	0.008
IM-5	BEA25	--	25	1.66	0.041
IM-6	BEA25	Benzol	40	1.91	0.005

^a IM = Isoliermethode, ^b LM = Lösungsmittel, ^c RO = Reaktionsordnung bezüglich TRI, ^d k = Geschwindigkeitskonstante.

5.1.6.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen ist meist stark temperaturabhängig. Der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur kann in vielen Fällen durch die Aktivierungsenergie E_A in der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden (siehe Gl. 15a) [179].

$$k = A \cdot \exp - \frac{E_A}{RT} \quad (\text{Gl. 15a})$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Gl. 15b})$$

k = Geschwindigkeitskonstante, A = Frequenzfaktor, E_A = Aktivierungsenergie,
 R = Gaskonstante, T = Temperatur (K).

Durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k bei unterschiedlichen Temperaturen und ansonsten gleichbleibenden Reaktionsbedingungen kann E_A anhand eines linearen Zusammenhangs von $\ln(k)$ zur reziproken Reaktionstemperatur ($1/T$) ermittelt werden (siehe Gl. 15b, Arrheniusplot) [179].

Da die Geschwindigkeitskonstante k proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit v ist, kann die Reaktionsgeschwindigkeit v resultierend aus der $t_{1/2}[\text{TRI}]$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie dienen (siehe Gl. 15a und Gl. 16).

$$v = k [\text{TRI}]^m = - \frac{d[\text{TRI}]}{dt} \quad (\text{Gl. 16})$$

Bei den Parameterstudien aus Kapitel 5.1.2 wurden mit A36Korn bereits Temperaturstudien durchgeführt (siehe Tabelle 20). Da oberhalb von 60 °C eine verstärkte Methylformiat-Bildung als Nebenreaktion auftrat, wurden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nur die $t_{1/2}[\text{TRI}]$ von Versuchen im Bereich von 30-60 °C herangezogen. Im Arrheniusplot kann anhand der ermittelten Geradengleichung die Aktivierungsenergie E_A bestimmt werden (siehe Abbildung 40).

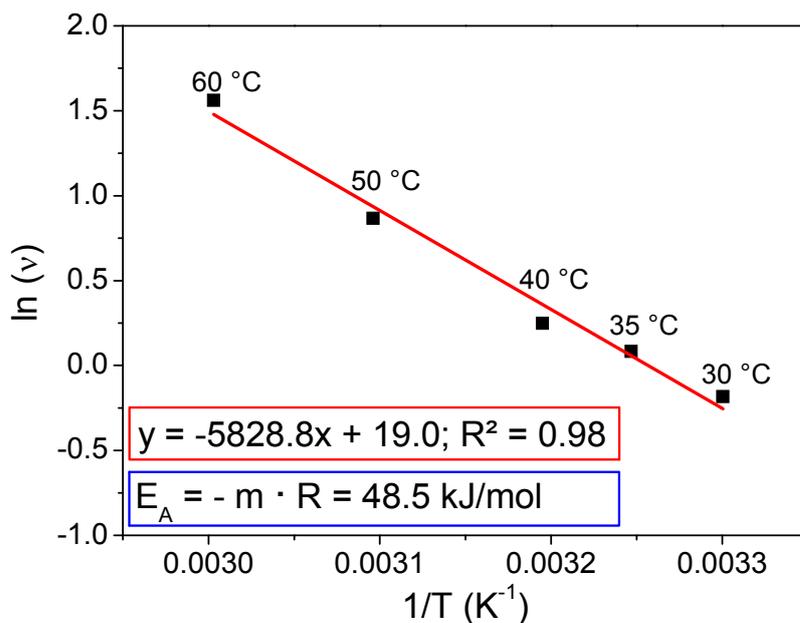


Abbildung 40. Bestimmung der Aktivierungsenergie von A36Korn anhand der Versuche Nr. 1.2.1-1.2.7 (siehe Kapitel 5.1.2, Tabelle 20).

Im Temperaturbereich von 30-60 °C konnte beim A36Korn eine Aktivierungsenergie von 48.5 kJ/mol ermittelt werden.

In weiteren Versuchen wurde ebenso die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit den Katalysatoren A36pw und BEA25 untersucht (siehe Tabelle 42 und Tabelle 43). Da mit dem Katalysator BEA25 die Reaktion bereits bei 40 °C so schnell verlief, dass kaum noch die Möglichkeit bestand kinetische Untersuchungen durchzuführen, wurde hier lediglich der Temperaturbereich von 25-40 °C untersucht. Mit A36pw als Katalysator wurden wie zuvor Versuche bis 60 °C durchgeführt.

Tabelle 42. Variation der Temperatur in der OMDME-Synthese mit A36pw (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g A36pw, Reaktionsdruck, 800 U/min) ohne Benzol.

Nr.	T (°C)	t _{1/2} [TRI] (min)	t _{GGW} (min)	X _{TRI} (%)	X _{DMM} (%)	S _{OMDME 3-5} (mol%)	Y _{OMDME 3-5} (m%)
1.6.29	25	6.8	~25	94.8	48.3	20.9	30.2
1.6.30	30	3.0	~12	95.0	48.5	21.2	30.6
1.6.31	35	2.1	~10	94.2	47.6	20.6	29.9
1.6.32	40	1.5	~9	93.7	48.0	20.8	30.1
1.6.33	50	1.1	~6	93.5	48.0	21.1	30.3
1.6.34	60	0.6	~4	93.0	47.5	20.7	29.9

Tabelle 43. Variation der Temperatur in der OMDME-Synthese mit BEA25 (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g BEA25, 1 atm, 800 U/min) ohne Benzol.

Nr.	T (°C)	$t_{1/2}$ [TRI] (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{OMDME\ 3-5}$ (mol%)	$Y_{OMDME\ 3-5}$ (m%)
1.6.35	25	3.6	~13	94.5	48.4	20.9	30.2
1.6.36	30	2.2	~8	94.6	48.2	20.9	30.3
1.6.37	35	1.4	~4	94.2	48.2	20.8	30.1
1.6.38	40	0.5	~2	94.2	48.2	20.8	30.1

Durch die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die reziproke Temperatur konnte die Aktivierungsenergie im Fall von A36pw und BEA25 bestimmt werden (siehe Abbildung 41). Aufgrund der verkürzten Reaktionszeiten sind die ermittelten $t_{1/2}$ [TRI] jedoch stark fehlerbehaftet und eine Reaktionsbeschleunigung durch leichte Exothermie kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

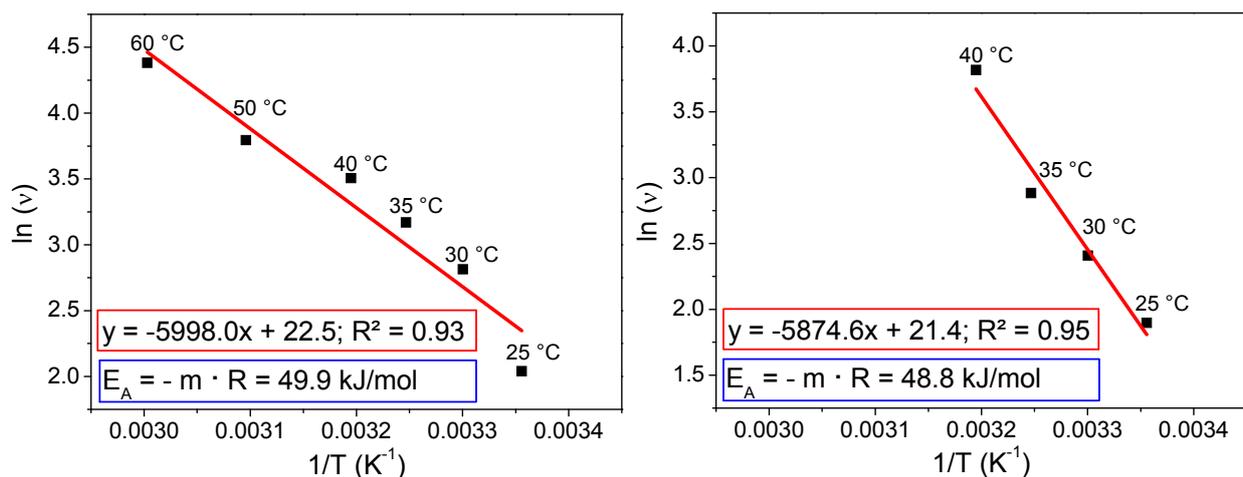


Abbildung 41. Bestimmung der Aktivierungsenergie von A36pw (links) und Bea25 (rechts) anhand der Versuche Nr. 1.6.29-1.6.38 (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 42 und Tabelle 43).

Im Temperaturbereich von 25-60 °C konnte bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI katalysiert mit A36pw anhand des Arrheniusplots eine Aktivierungsenergie E_A von 49.9 kJ/mol bestimmt werden (Versuchsbedingung siehe Tabelle 42). Die Aktivierungsenergie E_A in der Oligomerisierungsreaktion von DMM und TRI katalysiert mit BEA25 liegt im Temperaturbereich von 25-40 °C bei 48.8 kJ/mol (Versuchsbedingung siehe Tabelle 43).

Die Aktivierungsenergien E_A von A36Korn, A36pw und BEA25 liegen in der OMDME-Synthese aus DMM und TRI bei den gewählten Reaktionsbedingungen

(0.33 mol/mol TRI/DMM, 1 m%_{TRI} Katalysator, T-Bereich: 30-60 °C bei A36Korn, 25-60 °C bei A36pw und 25-40 °C bei BEA25) bei ca. 50 kJ/mol. Die ähnlichen Aktivierungsenergien deuten darauf hin, dass die Bildung des aktiven Übergangszustands unabhängig von der Art des Katalysators ist und eventuell nur die Anzahl und die Zugänglichkeit der katalytischen Zentren zur Reaktivität beiträgt. Da die einzelnen Messdaten von der Regressionsgeraden im Arrheniusplots stark abweichen (siehe Bestimmtheitsmaß R^2 in Abbildung 40 und Abbildung 41) ist die getroffene Aussage, ermittelt anhand gleicher Aktivierungsenergien von A36Korn, A36pw und BEA25, jedoch mit Vorsicht zu genießen. Vergleichbare Werte aus der Literatur liegen nicht vor.

5.1.6.3 Variation der Katalysatormenge

Um den Einfluss der Katalysatorkonzentration bei A36pw und BEA25 zu untersuchen, erfolgten Versuche mit variierenden Katalysatormengen (siehe Tabelle 44 und Tabelle 45). Um bei erhöhten Katalysatorbeladungen weiterhin Unterschiede in der Reaktivität beobachten zu können und Probleme bei der Probennahme durch zu hohe Katalysatorkonzentrationen zu vermeiden, wurden die Reaktionsmischungen mit Benzol verdünnt. In den Screenings wurde die Katalysatorbeladung bezüglich TRI von 0.25 bis 8 m% variiert.

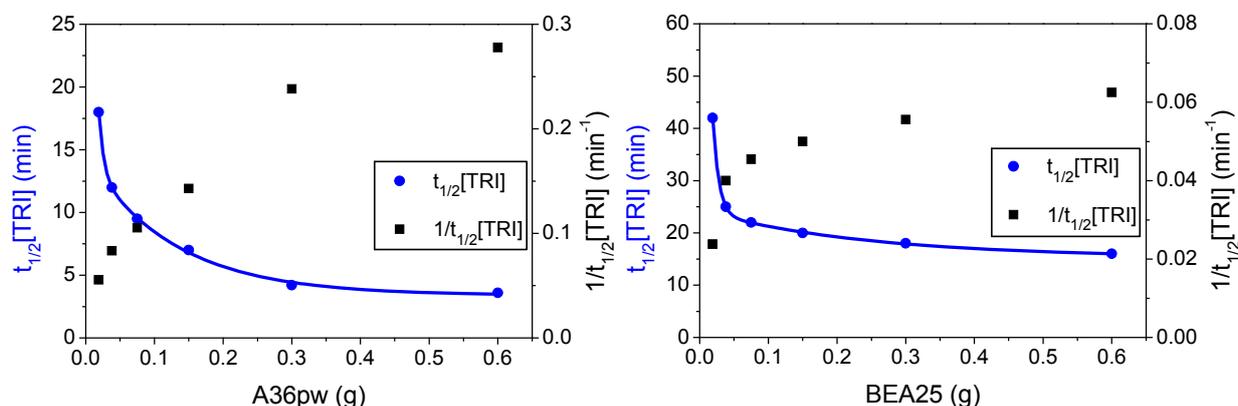
Tabelle 44. Variation der A36pw-Konzentration in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 1 atm, 800 U/min) in 20 ml Benzol.

Nr.	T (°C)	m_{A36pw} (g)	$t_{1/2}[TRI]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{OMDME\ 3-5}$ (mol%)	$Y_{OMDME\ 3-5}$ (m%)
1.6.47	30	0.019	18.0	~55	91.9	47.8	20.8	30.0
1.6.48	30	0.038	12.0	~50	91.5	47.2	20.5	29.6
1.6.49	30	0.075	9.5	~35	92.1	47.9	20.9	30.1
1.6.50	30	0.150	7.0	~20	92.0	47.6	20.6	29.8
1.6.51	30	0.300	4.2	~12	92.1	48.4	21.2	30.4
1.6.52	30	0.600	3.6	~12	92.4	48.0	21.0	30.2

Tabelle 45. Variation der BEA25-Konzentration in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 1 atm, 800 U/min) in 20 ml Benzol.

Nr.	T (°C)	m_{BEA25} (g)	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDME 3-5}}$ (m%)
1.6.53	30	0.019	42	~90	92.1	48.6	21.3	30.6
1.6.54	30	0.029	25	~60	92.1	47.5	20.6	29.7
1.6.55	30	0.038	22	~50	92.3	47.9	21.0	30.3
1.6.56	30	0.075	20	~45	92.2	48.4	21.3	30.5
1.6.57	30	0.300	18	~40	92.1	47.7	20.6	29.8
1.6.58	30	0.600	16	~35	91.9	46.8	20.2	29.2

Anhand der ermittelten $t_{1/2}[\text{TRI}]$ fällt auf, dass sowohl beim A36pw als auch beim BEA25 eine Sättigung der Katalysatorkonzentration auftritt (siehe Abbildung 42). Während bei geringen Katalysatorgehalten die Reaktivität durch Zugabe von weiterem Katalysator stark ansteigt (siehe exemplarisch Versuch Nr. 1.6.53 und 1.6.54), erfolgt ab einer bestimmten Katalysatormenge durch Zugabe von weiterem Katalysator nur noch eine minimale Reaktivitätssteigerung (siehe exemplarisch Versuch Nr. 1.6.57 und 1.6.58). Ein reziproker Zusammenhang zwischen der Katalysatormenge und der $t_{1/2}[\text{TRI}]$, wie zuvor beim A36Korn festgestellt (siehe Kapitel 5.1.2), konnte nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 42. TRI-Halbwertszeit ($t_{1/2}[\text{TRI}]$) in Abhängigkeit von der A36pw- (links) bzw. BEA25-Menge (rechts).

Die geringe Reaktivitätssteigerung bei hohen Katalysatorkonzentrationen kann unter anderem auf die Initiierungsphase zurückgeführt werden, die besonders mit Benzol als Lösungsmittel verstärkt auftritt. Durch die lange Initiierungsphase, bei der TRI zum Carbenium-Kation aktiviert wird, wird der Effekt der erhöhten Katalysatorkonzentration nivelliert. Die Zugabe von Benzol scheint die Bildung des Carbenium-

Kations, welches nur in geringen Konzentrationen vorliegt, stark zu hemmen [6]. Der Nachweis von MeOH-Spuren in den Benzol-Versuchen legt nahe, dass das über Molsieb 3Å getrocknete Benzol nicht ausreichend wasserfrei vorlag (siehe Blindversuche in Kapitel 5.1.1) und somit geringe H₂O-Konzentrationen die Ausbildung der aktiven Spezies hemmte, was durch die verlängerte Initiierungsphase erklärt werden kann [185]. Das durch Benzol eingebrachte H₂O kann ebenfalls die hochaktiven Katalysatorzentren, die für die TRI-Spaltung verantwortlich sind, temporär hemmen, sodass die Konzentration des zugegebenen Katalysators aufgrund der Deaktivierung für die Kinetik der OMDME-Synthese nicht entscheidend wirkt. Der inhibierende Effekt von H₂O wurde folglich in Untersuchungen zur Eduktqualität (siehe Kapitel 5.1.7) näher untersucht.

5.1.7 Untersuchung der Eduktqualität

In der großtechnischen Herstellung von DMM mittels Reaktivdestillation wird stets in Spuren H₂O und MeOH azeotrop mitgeschleppt, sodass dessen Absolutierung weiteren prozesstechnischen Aufwand bedeutet. Da sich in Vorversuchen und in Versuchen mit molsiebgetrocknetem Benzol (siehe Kapitel 5.1.6) angedeutet hatte, dass bereits geringe H₂O-Konzentrationen zur Inhibierung der Oligomerisierungsreaktion führen kann, wurde der Einfluss von H₂O und MeOH in der OMDME-Synthese detailliert diskutiert.

Demnach erfolgten systematische Untersuchungen bei variierenden H₂O- und MeOH-Konzentrationen im Hinblick auf Reaktivität der Oligomerisierungsreaktion aus DMM und TRI. Anhand von Ergebnissen aus Vorversuchen wurde die Studie bei 60 °C mit erhöhter Katalysatorbeladung von 2 m% bezüglich TRI mit A36pw und BEA25 im Autoklaven durchgeführt (siehe Tabelle 46).

Tabelle 46. Einfluss von H₂O auf die Aktivität von A36pw und BEA25 in der OMDME-Synthese (38.0 g DMM, 15.0 g TRI, 0.30 g Kat., 60 °C, 800U/min).

Nr.	Kat.	n _{H₂O} (mol%) ^a	t _{1/2} [TRI] (min)	t _{GGW} (min)	X _{TRI} (%)	X _{DMM} (%)	S _{OMDME 3-5} (mol%)	Y _{OMDME 3-5} (m%)
1.7.1	A36pw	0.0	<1	<1	93.1	48.3	21.2	30.6
1.7.2	A36pw	0.3	1.4	~8	93.9	49.2	20.7	30.1
1.7.3	A36pw	1.0	1.4	~10	92.9	49.8	20.8	30.1
1.7.4	A36pw	2.0	5.2	~30	93.3	48.7	20.7	28.4
1.7.5	A36pw	3.0	21	~120	92.1	49.7	21.0	29.6
1.7.6	A36pw	4.3	150	~600	92.4	50.3	20.7	29.2
1.7.7	BEA25	0.0	<1	<1	93.2	48.6	21.4	30.8
1.7.8	BEA25	0.3	2.7	~15	94.0	48.4	21.1	30.2
1.7.9	BEA25	0.5	3.2	~20	93.5	48.7	21.3	30.5
1.7.10	BEA25	1.0	15.3	~60	93.1	48.1	20.8	29.8
1.7.11	BEA25	2.0	90	~360	93.0	48.5	20.6	29.0

^a molarer Anteil bezüglich DMM.

Anhand der in Tabelle 46 zusammengefassten Ergebnisse aus den Autoklavenversuchen kann der inhibierende Einfluss von H₂O auf die Reaktivität von A36pw und BEA25 deutlich nachgewiesen werden. Während in den wasserfreien Versuchen (Nr. 1.7.1 und 1.7.7) das Gleichgewicht innerhalb von 1 min erreicht wurde, sorgten

bereits geringe H_2O -Spuren für eine deutliche Minderung in der Reaktivität sowohl bei den A36pw- als auch bei den BEA25-Versuchen. Die Abnahme der Reaktivität durch Erhöhung der H_2O -Konzentration verläuft exponentiell, sodass bei H_2O -Konzentrationen oberhalb von 1 mol% bezüglich DMM beim BEA25 die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts rapide zunahm. A36pw ist zwar weniger empfindlich gegenüber H_2O , erfährt aber ab einer H_2O -Konzentration von 3 mol% bezüglich DMM ebenso eine stark ansteigende Inhibierung (siehe Abbildung 43). Betrachtet man die Gleichgewichte, so fällt auf, dass die OMDME-Selektivität weiterhin der Schulz-Flory-Verteilung folgt, die Ausbeuten an OMDME 3-5 jedoch durch das Vorliegen von H_2O , FA und MeOH sinken (siehe Tabelle 46).

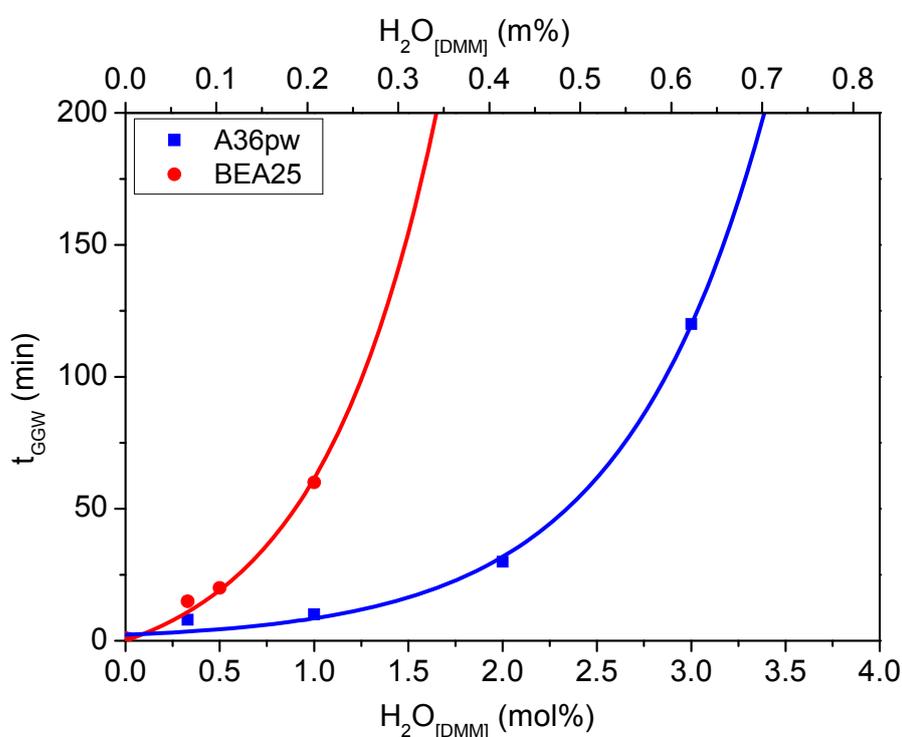


Abbildung 43. Aktivität von A36pw und BEA25 in Abhängigkeit von der H_2O -Konzentration in der OMDME-Synthese aus TRI und DMM (siehe Tabelle 46, Versuch Nr. 1.7.1-1.7.13).

Bei den Versuchen mit MeOH als potentiell Katalysatorgift ist der inhibierende Effekt des MeOH im äquimolaren Vergleich zu H_2O nicht so stark ausgeprägt (siehe Tabelle 47 und Abbildung 44). Die langsame Abnahme der Reaktivität lässt darauf schließen, dass MeOH vermutlich nur bedingt die Säurezentren bzw. die Ausbildung der Carbenium-Kationen blockiert. Viel mehr liegt es nahe, dass die Inhibierung weiterhin nur durch H_2O hervorgerufen wird, welches sich in der Acetalisierungsreaktion von MeOH und FA als Koppelprodukt bildet.

Tabelle 47. Einfluss von MeOH auf die Aktivität von A36pw und BEA25 in der OMDME-Synthese (38.0 g DMM, 15.0 g TRI, 0.30 g Kat., 60 °C, 800U/min)

Nr.	Kat.	n_{MeOH} (mol%) ^a	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDME 3-5}}$ (m%)
1.7.14	A36pw	0.0	<1	<1	92.9	48.7	21.4	30.8
1.7.15	A36pw	0.3	1,4	~7.5	93.1	48.4	21.2	30.6
1.7.16	A36pw	1.0	2.9	~12.5	93.4	48.9	21.4	30.4
1.7.17	A36pw	2.0	4.5	~20	93.5	48.0	21.0	30.1
1.7.18	A36pw	4.0	5.6	~30	93.5	47.8	20.5	29.4
1.7.19	BEA25	0.0	<1	<1	92.6	48.2	21.2	30.5
1.7.20	BEA25	0.3	2.6	~10	93.6	48.7	21.1	30.2
1.7.21	BEA25	1.0	3.4	~20	93.6	48.4	21.1	30.1
1.7.22	BEA25	2.0	7.6	~40	93.6	47.5	20.6	29.6
1.7.23	BEA25	4.0	27.5	~100	93.6	46.6	20.0	28.8

^a molarer Anteil bezüglich DMM

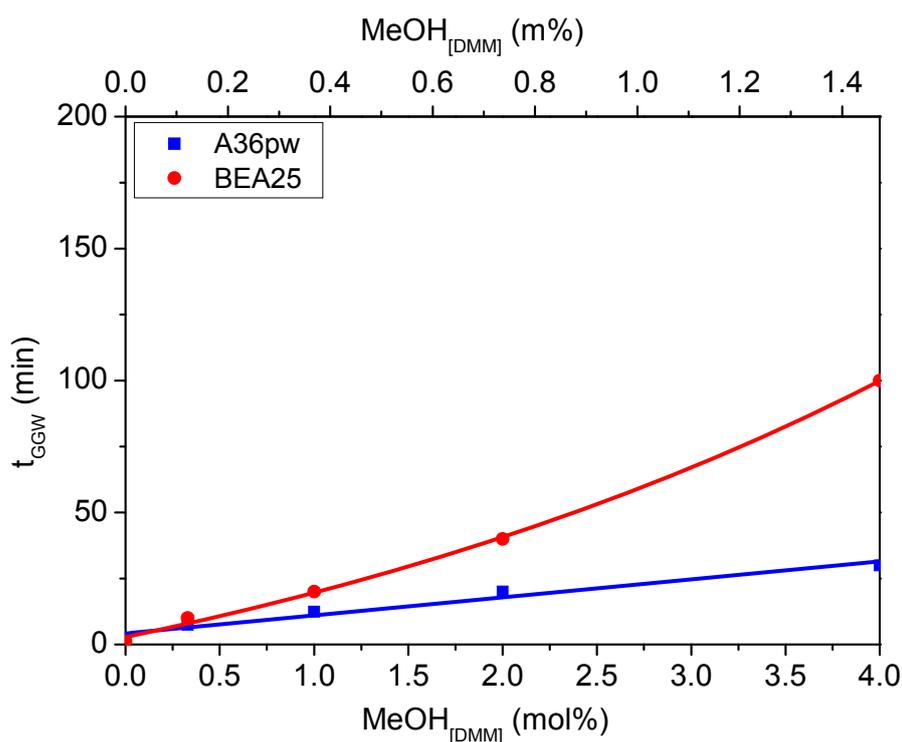


Abbildung 44. Katalytische Reaktivität von A36pw und BEA25 in Abhängigkeit von der MeOH-Konzentration in der OMDME-Synthese aus TRI und DMM (siehe Tabelle 47, Versuch Nr. 1.7.14-1.7.25).

5.1.8 Untersuchung zur Langzeitstabilität der Katalysatoren

Um die Langzeitstabilität der Katalysatoren A36pw und BEA25 unter Einfluss von H₂O zu bestimmen, wurden kontinuierliche Versuche mit nicht vorgetrocknetem DMM, bezogen von Sigma-Aldrich, mit einem H₂O-Gehalt von 0.40 m% (1.7 mol% bezüglich DMM; bestimmt durch Karl-Fischer-Titration) durchgeführt. Für die Langzeitversuche wurde ein Festbettreaktor aus Glas eingesetzt, bei dem kontinuierlich ein TRI/DMM-Gemisch über das Katalysatorbett geleitet wurde (siehe Kapitel 4.2.3). Anhand der Studie sollte ermittelt werden, ob die Katalysatordeaktivierung durch Akkumulation von H₂O fortwährend voranschreitet oder ob eine stationäre Katalysatoraktivität erreicht werden kann. Um die Deaktivierung der Katalysatoren zu verfolgen, muss die Verweilzeit im kontinuierlichen Betrieb so gewählt werden, dass die Reaktion sich noch nicht im Gleichgewicht befindet. Aus Vorversuchen im Batchbetrieb ging hervor, dass die Gleichgewichte bei A36pw und BEA25 bei 50 °C mit DMM von Sigma-Aldrich (DMM_{SA}) nach ca. 120 und ca. 300 min erreicht wurden (siehe Abbildung 45).

Die durch das H₂O hervorgerufene Inhibierungsphase ist sowohl beim A36pw als auch beim BEA25 in der Startphase erkennbar, wobei diese beim Zeolithen besonders stark ausgeprägt vorliegt. Als Betriebspunkt für die kontinuierlichen Versuche wurde der $t_{1/2}$ [TRI]-Bereich gewählt (Abbildung 45, roter Kasten).

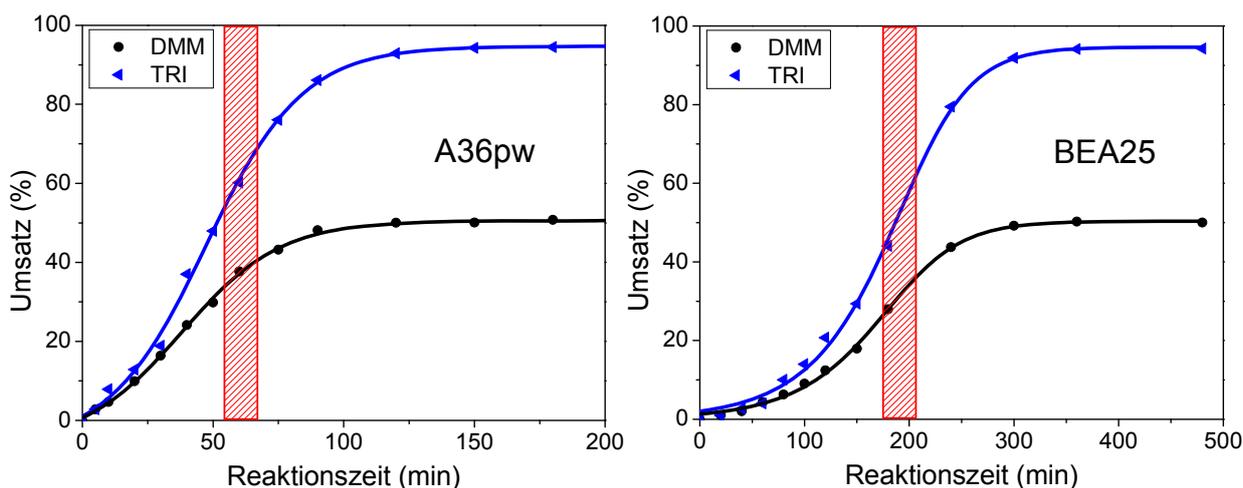


Abbildung 45. TRI-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der OMDME-Synthese aus DMM_{SA} und TRI katalysiert mit A36pw und BEA25 (38.0 g DMM_{SA}, 15.0 g TRI, 0.37 g Kat., 50 °C, 800 U/min).

Anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit im Batchbetrieb konnte die WHSV (Massenfluss pro Katalysatormasse, engl. *Weight Hourly Space Velocity*) für den

kontinuierlichen Betrieb abgeschätzt werden. Um im kontinuierlichen Betrieb die Produktzusammensetzung bei der $t_{1/2}[\text{TRI}]$ zu erreichen, mussten die Reaktionsparameter anhand der WHSV nach Gleichung 17 wie folgt gewählt werden:

$$\text{WHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{m [\text{Edukt}]}{t \text{ (h)}} \cdot \frac{1}{m [\text{Kat.}]} \quad (\text{Gl. 17})$$

Für $t_{1/2}[\text{TRI}]$ bei A36pw (50 °C) gilt:

$$\text{WHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{38 \text{ g} + 15 \text{ g}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{1}{0.37 \text{ g}} = 123 \text{ h}^{-1}$$

Für $t_{1/2}[\text{TRI}]$ bei BEA25 (50 °C) gilt:

$$\text{WHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{38 \text{ g} + 15 \text{ g}}{3.3 \text{ h}} \cdot \frac{1}{0.37 \text{ g}} = 43 \text{ h}^{-1}$$

Für eine direkte Vergleichbarkeit im Hinblick auf die Deaktivierung von BEA25 und A36pw durch H₂O wurden die Katalysatormenge und der Volumenstrom im kontinuierlichen Verfahren konstant gehalten. Als Katalysatormenge wurde 0.50 g gewählt und der Volumenstrom auf 0.50 ml/min (Massenstrom 0.48 g/min) begrenzt, was einer WHSV von 57 h⁻¹ entspricht und in der Größenordnung von der ermittelten WHSV für $t_{1/2}[\text{TRI}]$ bei BEA25 aus dem Batchversuch liegt (siehe Tabelle 48). Um bei der vorgegeben WHSV von 57 h⁻¹ mit A36pw ebenfalls Produktzusammensetzungen im Bereich von $t_{1/2}[\text{TRI}]$ zu erhalten, musste die Reaktionstemperatur um ca. 10 °C auf 40 °C abgesenkt werden.

In Vorversuchen wurde im kontinuierlichen Betrieb die Reaktionstemperatur solange variiert, bis die passende Produktzusammensetzung (roter Kasten) erreicht wurde. Die Messung der Temperatur erfolgte dabei direkt im unteren Teil des Katalysatorbetts. Experimentell wurde somit für A36pw 40 °C und für BEA25 50 °C als Reaktionstemperatur ermittelt.

Tabelle 48. Prozessparameter für den kontinuierlichen Betrieb im Glasrohrreaktor für die Langzeitversuche mit A36pw und BEA25.

Kat.	$m_{\text{Kat.}}$ (g)	TRI/DMM (g/g) ^a	Fluss (ml/min)	Fluss (g/min)	WHSV (h ⁻¹)	T (°C)	Standzeit (h)
A36pw	0.50	0.39	0.50	0.48	57	40	70
BEA25	0.50	0.39	0.50	0.48	57	50	75

^a Zusammensetzung entspricht einem FA/DMM-Verhältnis von 1.00 mol/mol.

Die Katalysatorschüttung von A36pw und BEA25 kann Tabelle 49 entnommen werden, wobei Kieselgel als inertes, verdünnendes Material eingesetzt wurde. Weitere Informationen zum Versuchsaufbau und Durchführung sind in Kapitel 4.2.3 aufgeführt.

Tabelle 49. Eingesetzte Festbettschüttungen für den kontinuierlichen Betrieb im Glasrohrreaktor.

Festbett	A36pw	BEA25
1. Schüttung	10 mm (0.39 g Kieselgel)	10 mm (0.39 g Kieselgel)
2. Schüttung	30 mm (0.50 g A36pw, 1.00 g Kieselgel)	30 mm (0.50 g BEA25, 0.68 g Kieselgel)
3. Schüttung	45 mm (2.00 g Kieselgel)	45 mm (2.00 g Kieselgel)

Die Langzeitmessungen wurden für ca. 70 h kontinuierlich in einem Festbettreaktor durchgeführt. Während die katalytische Aktivität beim A36pw nach Tag 1 einen konstanten Wert annahm und die weiteren zwei Tage stationär blieb, sank die Aktivität von BEA25 kontinuierlich von Tag zu Tag weiter ab (siehe Abbildung 46). Beim A36pw sank der TRI-Umsatz von Tag 1 auf Tag 2 von 65.3 auf 60.5% ab mit nahezu gleichbleibenden TRI-Umsätzen in den Folgetagen (Tag 3: $X_{\text{TRI}} = 61.5\%$, Tag 4: $X_{\text{TRI}} = 61.6\%$), sodass A36pw im untersuchten Zeitfenster als langzeitstabil bewertet werden kann. Da mit 40 °C Reaktionstemperatur sehr milde Reaktionsbedingungen vorlagen, hielten sich Leachingeffekte bzw. Desulfonierungen offensichtlich in Grenzen. Diese werden bei Amberlysten als hauptverantwortliche Deaktivierungen neben dem Kationenaustausch angesehen [167]. Beim BEA25 sank der TRI-Umsatz von Tag 1 auf Tag 2 von 55.4 auf ca. 45% ab. In den Folgetagen kam es weiterhin zu einer Minderung des TRI-Umsatzes auf ca. 44 (Tag 3) und ca. 40% (Tag 4). Ein Erreichen des stationären Betriebs konnte nicht beobachtet werden. Zwar näherte sich die Aktivität einer Untergrenze an, welche jedoch aufgrund zu kurzer Standzeitmessung nicht ermittelt werden konnte.

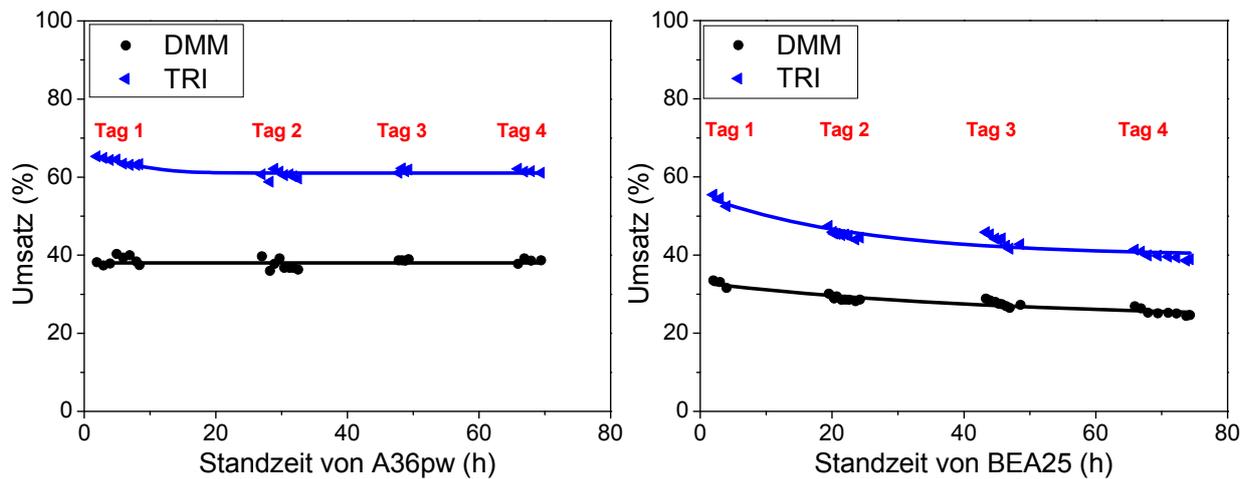


Abbildung 46. Zeitlicher Verlauf des TRI- und DMM-Umsatzes in den Langzeitversuchen mit A36pw (links) und BEA25 (rechts).

Durch die Verwendung des Festbettreaktors aus Glas konnte die Katalysator-schüttung im Verlauf der Langzeitstudie visuell beobachtet werden. Während sich das Aussehen der A36pw-Katalysatorschüttung nicht veränderte, konnte beim BEA25-Zeolith eine zunehmende Verdunkelung der weißen Katalysatorschüttung in dunkellila bis schwarz beobachtet werden (siehe Abbildung 47). Die Ursache der Verfärbung konnte nicht aufgeklärt werden, jedoch scheint der Effekt mit der Katalysatordeaktivierung zu korrelieren. Innerhalb der Langzeitstudie konnte an Tag 1 eine leichte Erwärmung um 2 K, vermutlich hervorgerufen durch Exothermie, in der unteren Katalysatorschüttung im BEA25 nachgewiesen werden, welche über die Tage einhergehend mit der Schwarzfärbung zunehmend abnahm.

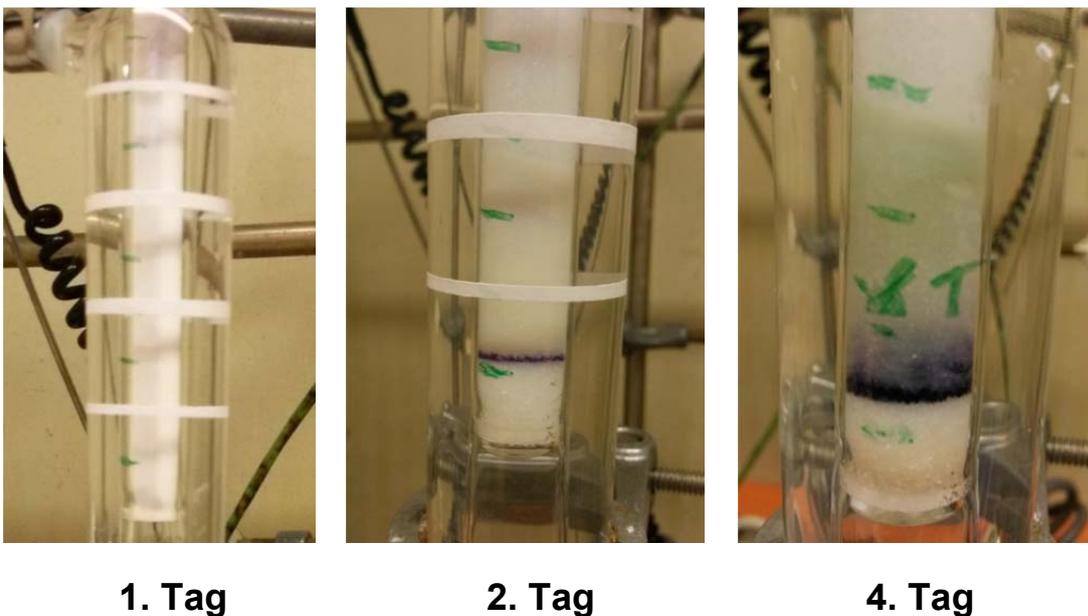
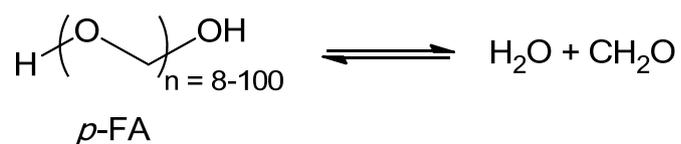


Abbildung 47. Visuelle Veränderung der Katalysatorschüttung von BEA25-Zeolith im Verlauf des Langzeitversuchs.

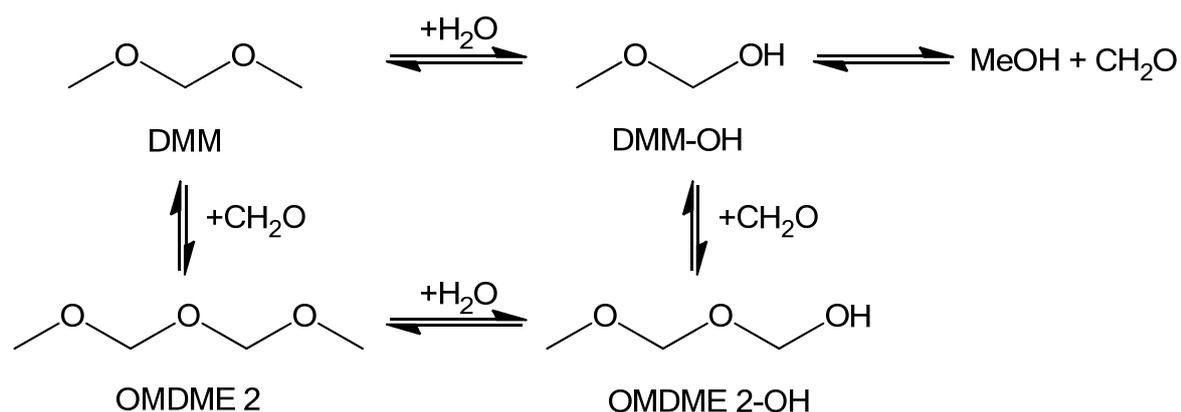
5.1.9 *p*-FA als alternative FA-Quelle

p-FA ist das kurzkettige, instabile Oligomer des FA mit einem Polymerisationsgrad von 8-100 FA-Einheiten und einem H₂O-Gehalt von ungefähr 3 m%. Es handelt sich um ein weißes Pulver, welches unter Einwirkung von Säuren bzw. Basen oder unter Erhitzung zu FA depolymerisiert. Eine Stabilisierung des hochreaktiven, monomeren FA kann in wässriger oder methanolischer Lösung durch Hydrat- bzw. Halbacetal-Bildung erfolgen. In DMM hingegen lässt sich *p*-FA weder basisch noch thermisch lösen, da kein FA-stabilisierendes Hydrat bzw. Halbacetal gebildet werden kann. *p*-FA und TRI sind zwar beide FA-Modifikationen, jedoch aufgrund ihrer Struktur in vielerlei Hinsicht verschieden. Während TRI durch seine Ringstruktur stabilisiert vorliegt und nur durch starke Säurezentren aktiviert werden kann [80], lässt sich *p*-FA sowohl thermisch als auch mit nahezu jeglicher Art von Säure zu H₂O und FA depolymerisieren (siehe Schema 28) [64].



Schema 28. *p*-FA im chemischen Gleichgewicht mit H₂O und FA.

Um *p*-FA als alternative FA-Quelle zu nutzen, mussten die Versuche mit dispergiertem *p*-FA in DMM direkt durchgeführt werden. Wie bei den TRI/DMM-Versuchen wurden A36pw und BEA25 auf ihre katalytische Aktivität hin getestet (siehe Tabelle 50). Aus den ersten Versuchen bei 40 °C im Glaskolben ging hervor, dass die Aktivität sowohl beim A36pw als auch beim BEA25 deutlich abgesenkt ist, da neben den dispergierten und hochviskosen *p*-FA auch der H₂O-Anteil von 3 m% deaktivierend auf die DMM-Oligomerisierung wirkte. Aufgrund des hohen H₂O-Anteils im *p*-FA entstehen neben MeOH, kurzkettige Halbacetale wie DMM-OH und OMDME 2-OH, die die Ausbeuten an OMDME 3-5 im Gleichgewicht deutlich mindern (siehe Schema 29). Die weiße Dispersion mit *p*-FA liegt selbst im Gleichgewicht vor, sodass die Abtrennung des Katalysators vom Produktgemisch erschwert war und dispergiertes *p*-FA mit abfiltriert wurde. Neben H₂O minderte das Vorliegen von nicht abreagiertem *p*-FA im Gleichgewicht zusätzlich die Produktausbeuten an oligomeren OMDME (siehe Tabelle 50).



Schema 29. Chemische Gleichgewichte kurzketziger Acetale und Halbacetale in der OMDME-Synthese aus *p*-FA und DMM bedingt durch H₂O aus *p*-FA.

In der OMDME-Synthese mit *p*-FA wurde insbesondere beim BEA25 eine verminderte Reaktivität beobachtet, die wahrscheinlich auf den im *p*-FA befindlichen H₂O-Gehalt von ca. 3 m% zurückzuführen ist. Weder bei 40 °C noch bei 60 °C konnte innerhalb von 120 min das chemische Gleichgewicht erreicht werden. In den Versuchen mit A36pw als Katalysator ergab sich das OMDME-Gleichgewicht bei 60 °C nach ca. 30 min. Der FA-Umsatz lag bei lediglich 80.9 % mit OMDME 3-5-Ausbeuten von nur 24.9%. In Bezug zu vergleichenden TRI/DMM-Versuchen waren diese Werte somit erniedrigt (Versuch Nr. 1.6.34: $X_{TRI} = 93.0\%$, $Y_{OMDME\ 3-5} = 29.9\%$). Durch weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C konnte insbesondere die *p*-FA/DMM-Reaktion mit BEA25 beschleunigt werden, sodass das Gleichgewicht wie beim A36pw innerhalb von 10 min erreicht wurde.

Tabelle 50. Variation der Temperatur in der OMDME-Synthese mit DMM und *p*-FA (19.0 g DMM, 7.5 g *p*-FA (pulvrig), 0.075 g Kat., 800 U/min, 120 min Reaktionszeit).

Nr.	T (°C)	Kat.	$t_{1/2}[\textit{p}\text{-FA}]$ (min)	t_{GGW} (min)	$X_{\textit{p}\text{-FA}}$ (%)	X_{DMM} (%)	$S_{OMDME\ 3-5}$ (mol%)	$Y_{OMDME\ 3-5}$ (m%)
1.9.1	40	A36pw	52.0	n.e. ^a	63.7	39.9	14.1	19.5
1.9.2	60	A36pw	4.5	~30	80.9	44.6	18.1	24.9
1.9.3	80	A36pw	1.5	~10	75.8	43.9	17.5	24.2
1.9.4	40	BEA25	n.e. ^a	n.e. ^a	32.4	25.6	6.1	8.3
1.9.5	60	BEA25	28.0	n.e. ^a	73.6	42.8	16.7	23.2
1.9.6	80	BEA25	2.0	~10	77.9	43.9	17.5	24.3

^a im Verlauf der Reaktion nicht erreicht.

Die *p*-FA-Umsätze sanken bei weiterhin verminderten OMDME 3-5-Ausbeuten auf 75.8% beim A36pw und auf 77.9% beim BEA25 ab. Die Reduzierung des

p-FA-Umsatzes bei erhöhten Temperaturen resultiert aus der Gleichgewichtsverschiebung in Richtung der Edukte, welche bereits zuvor in den TRI/DMM-Versuchen temperaturabhängig beobachtet werden konnte.

Die deutliche Reaktivitätssteigerung bei 80 °C kann durch erhöhte thermische Depolymerisierung des *p*-FA oberhalb von 60 °C erklärt werden (siehe Anhang: Abbildung 85). Durch die thermische Zersetzung der oligomeren *p*-FA-Ketten kann die säurekatalysierte OMDME-Oligomerisierung des DMM mit kurzkettigen FA-Einheiten beträchtlich gesteigert werden, was aus der erhöhten OMDME-Oligomerisierungsgeschwindigkeit bei 80 °C ersichtlich ist. Der geringe säurekatalysierte Abbau von *p*-FA mit BEA25 als Katalysator unterhalb von 60 °C kann zudem die Erklärung liefern, wieso die BEA25 katalysierte TRI-Depolymerisierung zu monomerem FA bei niedrigen Temperaturen nur begrenzt erfolgt. Daher reagiert (beispielsweise in Versuch Nr. 1.4.7, Tabelle 30) DMM und TRI zu Beginn der Reaktion vermehrt zu OMDME 4. Im Falle von A36pw scheint die säurekatalytische Depolymerisierung von *p*-FA schneller zu erfolgen, sodass in der DMM-TRI-Reaktion neben aktiviertem TRI ebenso monomerer FA vorliegt, welcher mit DMM zu den Oligomeren reagieren kann.

Betrachtet man die Startphase der BEA25-Reaktion mit DMM und *p*-FA, so lässt sich keine erhöhte OMDME 4-Konzentration wie bei vergleichbaren DMM/TRI-Versuchen nachweisen (siehe Abbildung 48 (links)), was den TRI-Einbaumechanismus in DMM zu OMDME 4 bekräftigt. Der Aufbau der oligomeren OMDME erfolgte bei DMM und *p*-FA sukzessive von kurz- zu langkettigen OMDME, was durch Zheng et al. für den Kationenaustauscher NKC-9 bereits beschrieben wurde [131]. Die Zusammensetzung der OMDME-Oligomere im Produktgemisch näherte sich mit fortschreitendem Reaktionsverlauf zunehmend der Schulz-Flory-Verteilung an.

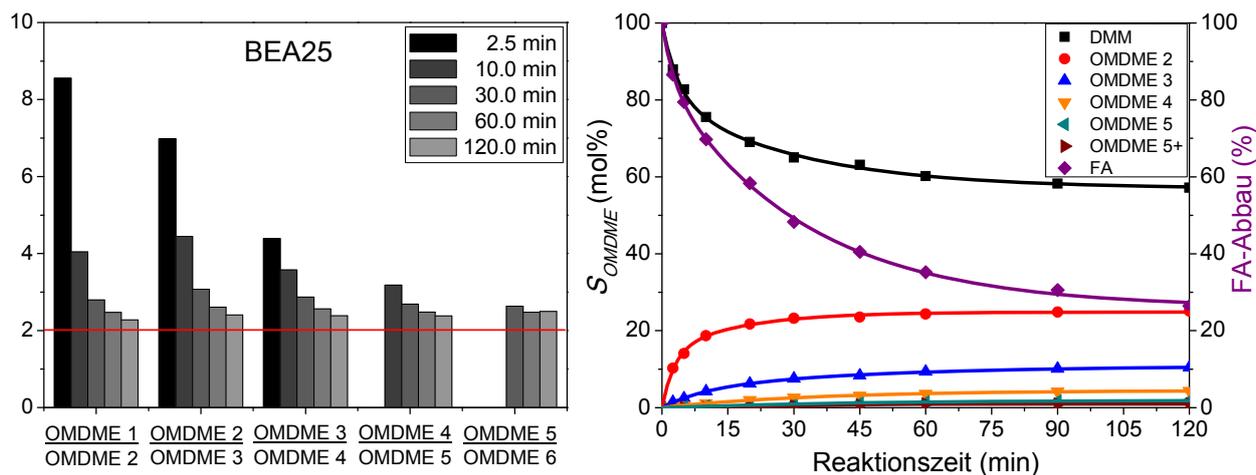


Abbildung 48. Molares Verhältnis von OMDME n zu OMDME $n+1$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Versuch Nr. 1.9.5 (links; rote Linie: Schulz-Flory-Verteilung im Gleichgewicht); OMDME-Selektivität und FA-Abbau während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 1.9.5 (rechts).

Um die katalytische Aktivität der anderen Katalysatoren aus Kapitel 5.1.4 in der OMDME-Synthese aus p -FA und DMM zu untersuchen, wurden bei 60 °C vergleichende Versuche im Glaskolben durchgeführt und nach 60 min das Produktspektrum analysiert (siehe Tabelle 51).

Tabelle 51. Vergleich der katalytischen Aktivität ausgewählter Katalysatoren in der OMDME-Synthese aus DMM und p -FA (19.0 g DMM, 7.5 g p -FA (pulvrig), 0.075 g Kat., 60 °C, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).

Nr.	Kat.	$X_{p\text{-FA}}$ (%)	X_{DMM} (%)	$S_{\text{OMDME 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDME 3-5}}$ (m%)
1.9.7	A15pw	86.4	47.0	19.9	27.3
1.9.8	A16pw	85.1	46.4	19.4	26.8
1.9.9	A36pw	87.2	47.6	20.3	28.0
1.9.10	BEA25	60.6	37.9	13.5	18.4
1.9.11	BEA150	35.0	26.4	6.9	9.2
1.9.12	BEA300	65.7	39.8	14.4	19.8
1.9.13	MFI30	28.4	24.2	3.9	5.1
1.9.14	MFI90	39.3	28.0	7.5	10.6
1.9.15	MFI240	38.5	25.8	7.2	10.0
1.9.16	MOR30	29.1	23.7	4.0	5.3
1.9.17	Y30	51.2	34.2	11.2	15.2

Anhand der p -FA- und DMM-Umsätze konnte die Aktivität der Katalysatoren bestimmt werden. In Abbildung 49 erkennt man, dass die Amberlyste A15pw, A16pw

und A36pw die aktivsten Katalysatoren in der OMDME-Synthese aus *p*-FA und DMM darstellen. Unter den Zeolithen konnte weiterhin eine hohe katalytische Aktivität bei den BEA25, BEA300 und Y30 nachgewiesen werden, welche große mesoporöse Oberflächen gepaart mit hoher Säurekonzentration aufweisen (siehe Tabelle 31 und Tabelle 32). Der in der OMDME-Synthese aus TRI und DMM hochaktive BEA150 weist im Vergleich dazu nur noch eine geringe Aktivität auf und scheint durch das Vorliegen von *p*-FA und H₂O stark inhibiert zu sein. Da er eine niedrigere Anzahl an Säurezentren besitzt, können diese durch H₂O vermehrt blockiert und in der Katalyse gehemmt werden.

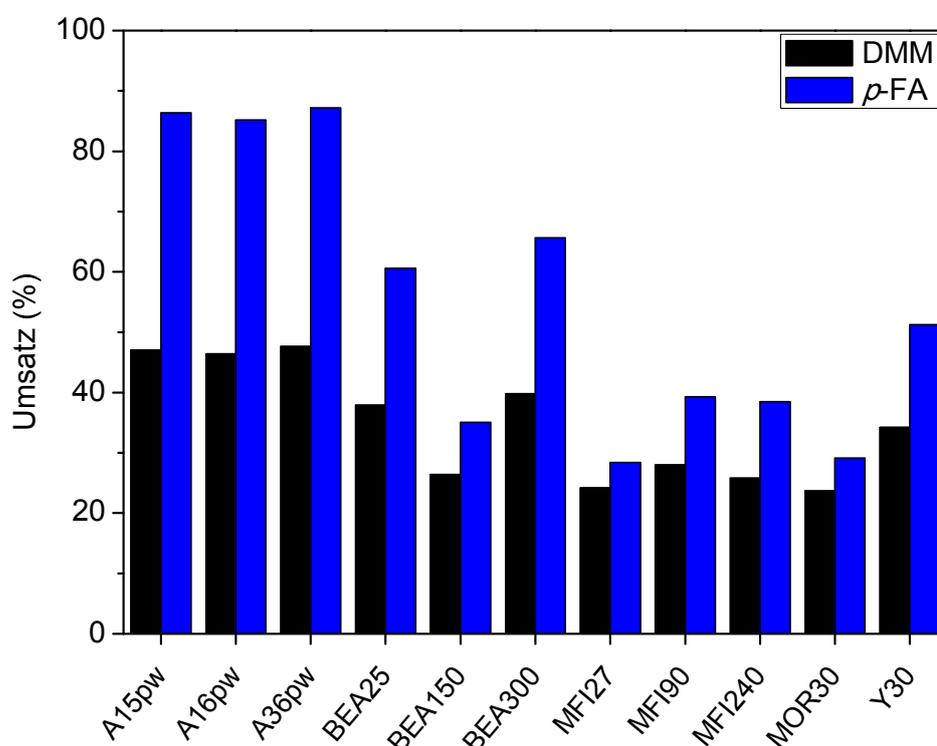


Abbildung 49. DMM- und *p*-FA-Umsätze bei 60 °C nach 60 min Reaktionszeit bei den Versuchen Nr. 1.9.7-1.9.17 (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 51).

Der Einfluss der Anzahl an Säurezentren im Hinblick auf die katalytische Aktivität scheint bei *p*-FA/DMM-Versuchen im Gegensatz zu TRI/DMM-Versuchen ausgeprägter zu sein. Eine hohe Anzahl an Säurezentren kann die Depolymerisierung von *p*-FA beschleunigen. Der gebildete monomere FA ist danach so reaktiv, dass er säurekatalysiert direkt mit OMDME oligomerisiert. Während bei TRI die Säureart und -stärke für eine hohe Reaktivität verantwortlich ist, scheint beim *p*-FA die Anzahl an Säurezentren entscheidend zu sein.

Um die direkten Reaktivitätsunterschiede der FA-Quellen genauer zu beleuchten, wurden Versuche unter gleichen Reaktionsbedingungen mit unterschiedlichen *p*-FA- und TRI-Anteilen durchgeführt. Da *p*-FA aus 97 m% FA und 3 m% H₂O besteht, wurde in den vergleichenden Versuchen mit TRI dieselbe Menge an H₂O hinzugegeben. Für die Untersuchung wurden drei verschiedene FA-Zusammensetzungen aus *p*-FA und TRI gewählt:

1. Versuchsreihe: 100 m% *p*-FA
2. Versuchsreihe: 50 m% *p*-FA + 50 m% TRI_(aq)
3. Versuchsreihe: 100 m% TRI_(aq)

mit TRI_(aq): 97 m% TRI + 3 m% H₂O

Bei einem FA-Quelle/DMM-Verhältnis von 1.00 und einem H₂O-Gehalt von 3 m% zur FA-Quelle und ansonsten gleichbleibenden Reaktionsbedingungen konnten bei 80 °C eindeutige Reaktivitätsunterschiede zwischen *p*-FA und TRI festgestellt werden (siehe Tabelle 52). Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ [FA-Quelle] steht für die Zeit bei der 50% des eingesetzten FA in Form von TRI bzw. *p*-FA umgesetzt ist.

Tabelle 52. Vergleichende Untersuchungen zur Reaktivität von *p*-FA und TRI_(aq) in der OMDME-Synthese mit DMM (19.0 g DMM, 7.5 g FA-Quelle, 0.075g Kat., 80 °C, 800 U/min).

Nr.	FA-Quelle	Kat.	$t_{1/2}$ [FA-Quelle] (min)	t_{GGW} (min)	X_{FA} (%)	X_{DMM} (%)	$S_{OMDME\ 3-5}$ (mol%)	$Y_{OMDME\ 3-5}$ (m%)
1.9.3	<i>p</i> -FA ^a	A36pw	1.5	~10	75.0	43.9	17.5	24.2
1.9.6	<i>p</i> -FA ^a	BEA25	2.0	~10	77.2	43.9	17.5	24.3
1.9.18	<i>p</i> -FA + TRI _(aq) ^b	A36pw	2.5	~30	80.9	44.5	17.8	24.8
1.9.19	<i>p</i> -FA + TRI _(aq) ^b	BEA25	7.2	~60	82.2	44.4	17.7	24.6
1.9.20	TRI _(aq) ^c	A36pw	7.0	~30	84.6	45.8	19.2	26.7
1.9.21	TRI _(aq) ^c	BEA25	21.0	~60	84.4	45.9	19.0	26.6

^a 97 m% FA, 3 m% H₂O; ^b 50 m% *p*-FA, 50 m% TRI_(aq); ^c 97 m% TRI, 3 m% H₂O.

Während bei den Versuchen mit reinem *p*-FA das Gleichgewicht mit A36pw und BEA25 als Katalysatoren innerhalb von 10 min erreicht werden konnte, verlängerte sich mit TRI_(aq) die Einstellung des Gleichgewichts mit A36pw-Katalysator auf 30 min

und mit BEA25-Katalysator auf 60 min (siehe Tabelle 52, Abbildung 50). Durch die Zugabe von H₂O scheint die katalytische Ringöffnung des TRI stark gehemmt zu sein, sodass in diesem Fall *p*-FA deutlich schneller reagieren kann. Dieser Effekt wird besonders in den Versuchen mit BEA25-Katalysator deutlich (siehe Abbildung 50, rechts). Im Versuch mit *p*-FA/TRI/DMM-Gemisch (rote Linie, Versuch Nr. 1.9.19) oligomerisiert zunächst nur aus *p*-FA gebildetes FA mit DMM. Dieses kann in Abbildung 50 anhand $X_{p\text{-FA} + \text{TRI}_{(\text{aq})}}$ (rote Linie) und X_{TRI} (rote gestrichelte Linie) entnommen werden. Die Aufspaltung von TRI in FA ist langsamer als die von *p*-FA. Somit wird der TRI-Abbau zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Oligomerisierungsreaktion. Dieses spiegelt sich im Vergleich der Versuchsreihen 2 (*p*-FA + TRI_(aq)) und 3 (TRI_(aq)) wider. Trotz verschiedener TRI-Konzentrationen wird das Gleichgewicht annähernd zur selben Zeit erreicht.

Obwohl gleiche Reaktionsbedingungen vorherrschen, resultieren die geringeren FA-Umsätze in den Versuchen mit *p*-FA daher, dass *p*-FA zum Reaktionsende nicht vollständig depolymerisiert vorliegt und somit eine geringere FA-Konzentration vorliegt (siehe Tabelle 52 und Abbildung 50). Arvidson et al. zeigten, dass durch Zusatz von Säurehalogeniden die Depolymerisierung von *p*-FA unterstützt werden kann, wodurch sich höhere FA-Umsätze und Produktausbeuten an oligomeren OMDME ergeben [98].

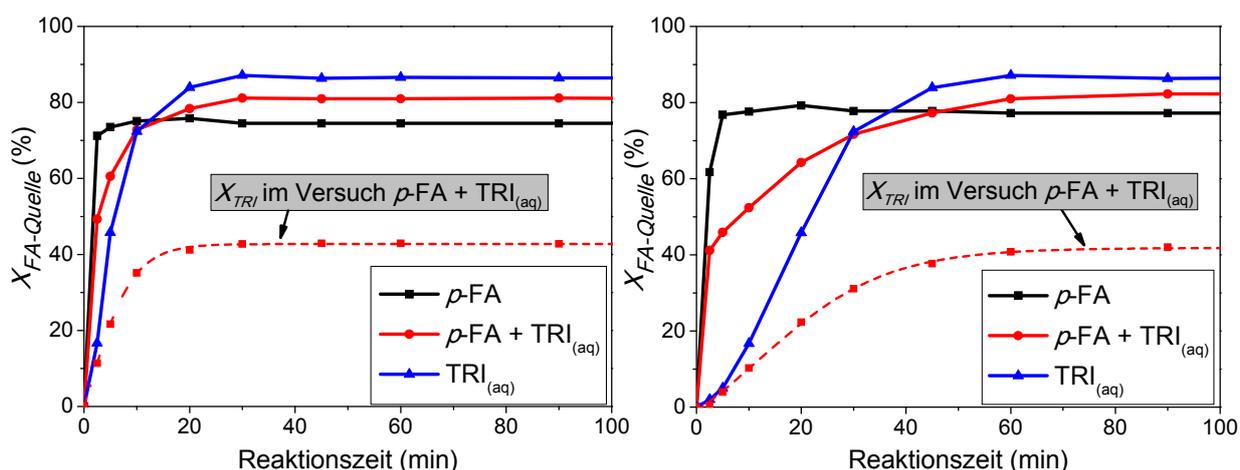


Abbildung 50. Umsatz verschiedener FA-Quellen mit DMM in Abhängigkeit der Reaktionszeit katalysiert mit A36pw (links, Versuche Nr. 1.9.1, 1.9.18 und 1.9.20) und BEA25 (rechts, Versuche Nr. 1.9.4, 1.9.19 und 1.9.21); Reaktionsbedingung siehe Tabelle 52.

5.1.10 OMDME aus MeOH und FA-Quellen

OMDME können auch direkt aus MeOH und TRI bzw. *p*-FA nach Syntheseroute B dargestellt werden (siehe Kapitel 2.3.2 und Schema 30), wobei als Koppelprodukt äquimolar H₂O gebildet wird. Um die katalytische Aktivität der zwei besten Katalysatoren A36pw und BEA25 aus Syntheseroute A in der wässrigen Route B zu untersuchen, wurden vergleichende Versuche mit MeOH/TRI und MeOH/*p*-FA durchgeführt.



Schema 30. OMDME aus MeOH und TRI bzw. *p*-FA nach Syntheseroute B.

Aus Vorversuchen mit MeOH und TRI ging hervor, dass die Katalysatoraktivität von A36pw und BEA25 in der OMDME-Synthese deutlich gesenkt war. Diese Deaktivierung ist womöglich auf das bei der Reaktion gebildete Koppelprodukt H₂O zurückzuführen. In Kapitel 5.1.7 konnte bereits gezeigt werden, wie entscheidend die H₂O-Konzentration die säurekatalysierte Oligomerisierung von DMM mit TRI negativ beeinflusst. Annehmbare Reaktionsgeschwindigkeiten wurden demnach erst ab einer Reaktionstemperatur von 100 °C mit erhöhter Katalysatormenge von 2 m% bezüglich TRI erreicht (siehe Tabelle 53).

Tabelle 53. Vergleich der katalytischen Aktivität von A36pw und BEA25 in der OMDME-Synthese aus MeOH und TRI (32.0 g MeOH, 30.0 g TRI, 0.6 g Kat., 100 °C, Prozessdruck, 800 U/min, 600 min Reaktionszeit).

Nr.	Kat.	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{MeOH} (%)	$Y_{\text{OMDME } 1-10}$ (m%)	$Y_{\text{OMDME } 3-5}$ (m%)
1.10.1	A36pw	55	~200	95.1	83.4	58.6	13.5
1.10.2	BEA25	105	~400	94.4	80.4	56.2	14.9

Die TRI-Halbwertszeit konnte beim Versuch mit A36pw-Katalysator nach ca. 55 min (t_{GGW} : ~200 min) und mit BEA25-Katalysator nach ca. 105 min (t_{GGW} : ~400 min) erreicht werden, was erneut die höhere Aktivität von A36pw im Vergleich zu BEA25 in wässrigen OMDME-Synthesen widerspiegelt. In Bezug auf die DMM/TRI-Versuche war die Produktausbeute von OMDME 3-5 jedoch deutlich gemindert. Im direkten Vergleich der Syntheseroute A und B mit gleichen molaren FA/Methyl-Verhältnissen betrug die Produktausbeute an OMDME 3-5 in Route A 29.9 m% (siehe Kapitel 5.1.2, Tabelle 20, Versuch Nr. 1.2.5) und in Route B lediglich 13.5 m% (Versuch

Nr. 1.10.1 in Tabelle 53), obwohl hohe TRI- und MeOH-Umsätze erreicht werden konnten. Beim MeOH/TRI-Versuch wurde im Produktgemisch, neben 11.0 m% H₂O, 10.5 m% FA nachgewiesen. Stabilisiert durch MeOH und H₂O bildet FA Halbacetale bzw. Methandiol aus (siehe Schema 29) [77], was mindernd auf die OMDME-Produktausbeute wirkt. Da die Halbacetale instabil sind und sich während der GC-Analytik thermisch zersetzen, wurden in der Auswertung lediglich die Zersetzungsprodukte MeOH und FA bilanziert.

In der Startphase der Reaktion wurde zunächst DMM als Hauptprodukt nachgewiesen, bevor als Folgereaktionen die OMDME-Oligomerisierung eintritt. Dies kann anhand der Produktbildung im Reaktionsverlauf von Versuch Nr. 1.10.1 ab dem DMM-Maximum nach 40 min verdeutlicht werden (siehe Abbildung 51). Der massenbezogene H₂O-Gehalt bleibt ab Erreichen des DMM-Maximums konstant. Da H₂O ein direktes Koppelprodukt der OMDME-Bildung ist, ist folglich auch der molare Anteil der OMDME ab dem Erreichen des DMM-Maximums konstant. Daraus folgt, dass in der fortlaufenden Reaktion nur noch OMDME-Oligomerisierungen durch TRI-Abbau stattfinden. Die Oligomerisierungsreaktion ist somit durch die Geschwindigkeit des TRI-Abbaus limitiert. Höhere Acetal-Ausbeuten blieben aufgrund der Halbacetal-Acetal-Gleichgewichte aus. Zur Steigerung der OMDME-Ausbeute ist die selektive Entfernung des H₂O aus der Reaktionsmischung notwendig, was durch wasserpermeable Membranen, Phasenabscheidung oder Extraktion möglich wäre [97, 186, 187]. Eine erhöhte OMDME 4-Konzentration im Reaktionsverlauf durch direkten TRI-Einbau in DMM konnte nicht beobachtet werden.

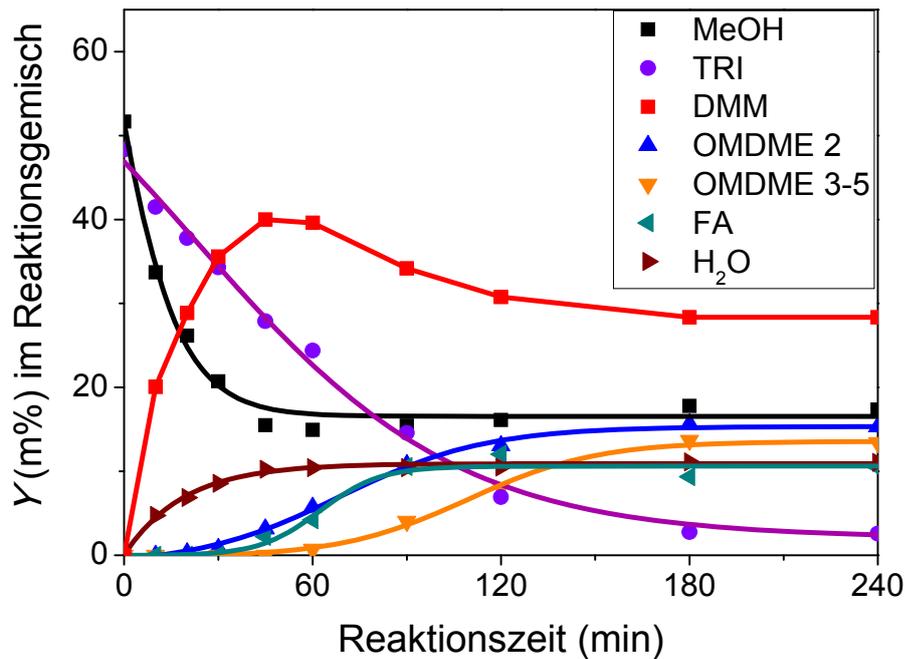


Abbildung 51. Massenbezogene Produktzusammensetzung während des Reaktionsverlaufs von MeOH mit TRI katalysiert mit A36pw bei 100 °C (siehe Tabelle 53, Versuch Nr. 1.10.1).

In den MeOH/*p*-FA-Versuchen wurde der *p*-FA zunächst durch basische Vorbehandlung in MeOH gelöst (siehe Kapitel 4.2.4). Durch das Vorliegen von MeOH und geringen H₂O-Konzentrationen erfolgte eine Stabilisierung des monomeren FA in Form von Halbacetalen und Methandiol, sodass eine klare homogene Lösung nach der Vorbehandlung zurück blieb. Das Gemisch wurde mit den Katalysatoren A36pw und BEA25 auf seine Reaktivität hin untersucht. Das molare FA/MeOH-Verhältnis entsprach hierbei dem gleichen FA/MeOH-Verhältnis wie zuvor in den TRI/MeOH-Versuchen (siehe oben). Da FA bereits kurzkettig in Form von Halbacetalen oder Methandiol vorlag und die TRI-Ringöffnungsreaktion somit ausblieb, trat bereits bei 60 °C eine erhöhte Aktivität des A36pw im Vergleich zu den MeOH/TRI-Versuchen katalysiert mit A36pw auf (siehe Tabelle 54, Abbildung 52). Während beim Versuch mit A36pw-Katalysator das Gleichgewicht nach ca. 120 min ($t_{1/2}$ [FA]: ~60 min) erreicht wurde, konnten beim BEA25 auch nach 240 min Reaktionszeit nur geringe Umsätze (X_{FA} : 12.2%, X_{MeOH} : 7.0%) erreicht werden. Die OMDME-Bildung scheint beim BEA25 stark gehemmt zu sein, was wiederum auf eine H₂O- und MeOH-Inhibierung hindeutet. Im Versuch mit A36pw-Katalysator waren die Umsätze von FA und MeOH und die Produktausbeute von OMDME 3-5 im Vergleich zum MeOH/TRI-Versuch gemindert (vergleiche Versuch Nr. 1.10.1 in Tabelle 53 mit Versuch Nr. 1.10.3 in Tabelle 54). Dies kann mit

dem Vorliegen von 3 m% H₂O im *p*-FA erklärt werden. Durch die Erhöhung der H₂O-Konzentration verschiebt sich das Gleichgewicht zunehmend auf die Eduktseite.

Tabelle 54. Vergleich der katalytischen Aktivität von A36pw und BEA25 in der OMDME-Synthese aus MeOH und *p*-FA_(gelöst) (32.0 g MeOH, 31.0 g *p*-FA, 0.3 g Kat., 800 U/min, 60 °C, Prozessdruck, 240 min Reaktionszeit).

Nr.	Kat.	t _{1/2} [FA] (min)	t _{GGW} (min)	X _{FA} (%)	X _{MeOH} (%)	Y _{OMDME 1-10} (m%)	Y _{OMDME 3-5} (m%)
1.10.3	A36pw	~60	~120	53.6	68.9	49.8	7.8
1.10.4	BEA25	n.e. ^a	n.e. ^a	12.2	7.0	4.8	0.5

^a im Reaktionsverlauf nicht erreicht

Während bei den MeOH/TRI-Versuchen ein DMM-Maximum nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 51), erfolgte bei den MeOH/FA-Versuchen von Beginn an eine stetige Zunahme der Produkte bis zum Erreichen des Gleichgewichts (siehe Abbildung 52). Da FA direkt reaktiv vorliegt und nicht intermediär durch den TRI-Abbau gebildet werden muss, kann DMM von Beginn an zu höheren OMDME oligomerisieren. Des Weiteren liegen im Eduktgemisch oligomere Halbacetale im chemischen Gleichgewicht vor (DMM-OH, OMDME 1-OH, OMDME 2-OH), welche direkt durch Acetalisierung zu den entsprechenden OMDME reagieren können. Die OMDME 3-5 Produktausbeute ist wiederum durch das Koppelprodukt H₂O stark reduziert. Eine Erhöhung der OMDME-Ausbeuten kann durch H₂O-Abtrennung erfolgen.

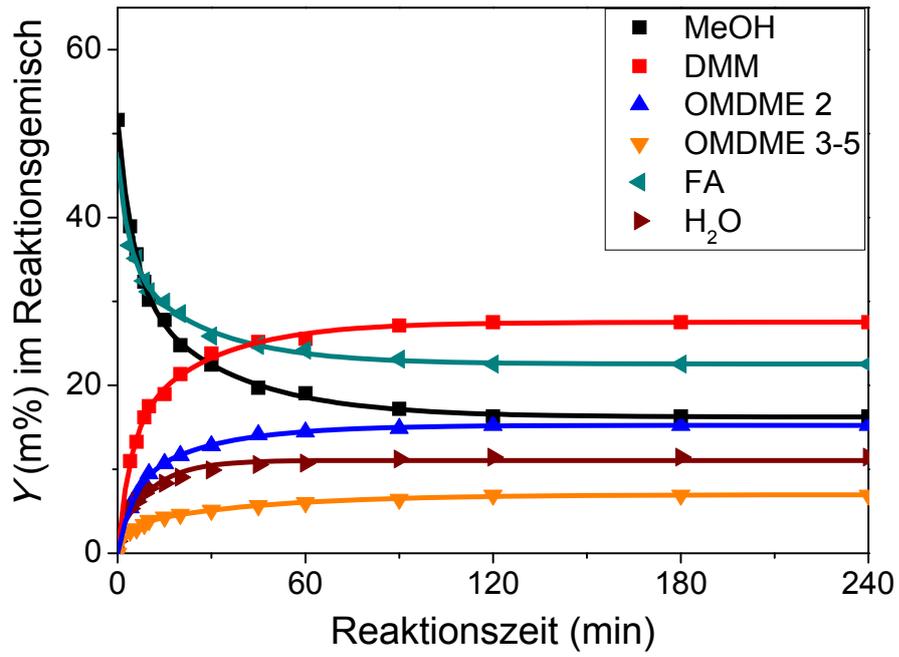


Abbildung 52. Massenbezogene Produktzusammensetzung während des Reaktionsverlaufs von MeOH und FA katalysiert mit A36pw bei 60 °C (siehe Tabelle 54, Versuch Nr. 1.10.3).

5.2.1 Reaktivität von DEM mit TRI

In Kapitel 5.1.2 und 5.1.3 wurden detaillierte Parameterstudien mit DMM und TRI durchgeführt. Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden demnach auch in der OMDEE-Synthese verwendet. Im OMDME-Versuch Nr. 1.2.3 mit A36Korn (1 m%_{TRI}) konnte bei einem TRI/DMM-Verhältnis von 0.33 mol/mol (entspricht FA/DMM-Verhältnis von 1 mol/mol) und 40 °C die TRI-Halbwertszeit nach 39 min (t_{GGW} : ~120 min) erreicht werden (siehe Tabelle 20 in Kapitel 5.1.2).

Entsprechend wurden in den Versuchen zur säurekatalysierten Bildung von OMDEE aus DEM und TRI die gleichen Reaktionsparameter wie in den Experimenten mit DMM als Edukt gewählt um so die DEM-Reaktivität vergleichbar zu untersuchen (siehe Tabelle 55). Aus Versuch Nr. 2.1.1 geht hervor, dass die Reaktivität von DEM im Vergleich zu DMM um ca. das 3fache absank und die TRI-Halbwertszeit erst nach 108 min mit DEM (t_{GGW} : ~600 min) statt nach 39 min mit DMM (siehe Versuch Nr. 1.2.3, t_{GGW} : ~120 min) erreicht werden konnte. Selbst durch Temperaturerhöhung auf 80 °C konnte nur eine verminderte Reaktivität mit einer TRI-Halbwertszeit von 26.5 min (t_{GGW} : ~170 min) beobachtet werden, sodass weitere Versuche mit den aktiveren Katalysatoren A36pw und BEA25 durchgeführt wurden. Mit A36pw und BEA25 konnten bei 25 °C TRI-Halbwertszeiten von 13.6 min (t_{GGW} : ~60 min) und 14.4 min (t_{GGW} : ~40 min) ermittelt werden, welche bezüglich der DMM-Versuche lediglich um das ca. 2-3fache ($t_{1/2}[\text{TRI}]$: 6.8 bzw. 3.6 min, Versuch Nr. 1.4.6 bzw. 1.4.7 in Kapitel 5.1.4) höher lagen. Da DEM ($V_{\text{mol}} = 103.8 \text{ ml/mol}$) ein höheres molares Volumen als DMM ($V_{\text{mol}} = 88.6 \text{ ml/mol}$) aufweist, kann zumindest eine geringe Abnahme der Reaktivität durch Verdünnung der Katalysatorkonzentration pro Volumen erklärt werden. Die signifikanten Unterschiede in der Reaktivität deuten jedoch darauf hin, dass der Austausch der Methyl-Endgruppe in DMM durch die Ethyl-Endgruppe in DEM hauptverantwortlich für die Minderung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Oligomerisierung mit TRI ist. Der Verlauf der von A36pw und BEA25 katalysierten OMDEE-Reaktion bei 25 °C ist im Anhang zu finden (siehe Abbildung 86 und Abbildung 87).

Tabelle 55. Variation der Temperatur in der OMDEE-Synthese mit A36Korn, A36pw und BEA25 (26.0 g DEM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 1 atm, 800 U/min).

Nr.	Kat.	T (°C)	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min) ^a	t_{GGW} (min) ^b	X_{TRI} (%) ^c	X_{DEM} (%) ^d	$S_{\text{OMDEE 3-5}}$ (mol%) ^e	$Y_{\text{OMDEE 3-5}}$ (m%) ^f
2.1.1	A36Korn	40	108.0	~600	94.6	49.4	21.7	29.0
2.1.2	A36Korn	60	39.5	~260	93.6	49.2	21.5	28.8
2.1.3	A36Korn	80	26.5	~170	92.7	49.0	21.4	28.6
2.1.4	A36pw	25	13.6	~60	95.2	49.4	21.8	29.3
2.1.5	A36pw	30	7.9	~40	95.0	49.0	21.4	28.8
2.1.6	A36pw	35	5.3	~25	94.7	49.1	21.5	29.0
2.1.7	A36pw	40	3.2	~20	94.4	49.0	21.3	28.7
2.1.9	BEA25	25	14.4	~40	95.4	49.7	22.0	29.6
2.1.10	BEA25	30	6.5	~20	95.0	49.2	21.6	29.1
2.1.11	BEA25	35	2.3	~10	94.8	49.3	21.6	29.1
2.1.12	BEA25	40	1.7	~8	94.4	49.0	21.4	28.9

^a TRI-Halbwertszeit, ^b Gleichgewichtszeit, ^c Umsatz TRI, ^d Umsatz DEM, ^e Selektivität OMDEE 3-5 bezogen auf OMDEE n mit DEM (OMDEE 1), ^f Ausbeute OMDEE 3-5.

Wie bereits in den Versuchen mit DMM als Edukt konnte bei den Versuchen mit DEM eine temperaturabhängige Gleichgewichtsverschiebung beobachtet werden, wobei der TRI-Umsatz mit abnehmender Temperatur anstieg. Für die Katalysatoren A36pw und BEA25 konnte anhand des Arrheniusplots die Aktivierungsenergie E_A der OMDEE-Reaktion bestimmt werden (siehe Abbildung 53). Die Bestimmung erfolgte wie bei der kinetischen Untersuchung der OMDME-Reaktion (siehe Kapitel 5.1.6). Die ermittelten Aktivierungsenergien für A36pw und BEA25 liegen bei den DEM-Versuchen bei 73.5 und 115.8 kJ/mol und sind im direkten Vergleich zu den DMM-Versuchen (siehe 5.1.6) deutlich höher ($E_{A(\text{A36pw,DMM-TRI})} = 49.9$ kJ/mol; $E_{A(\text{BEA25,DMM-TRI})} = 48.8$ kJ/mol).

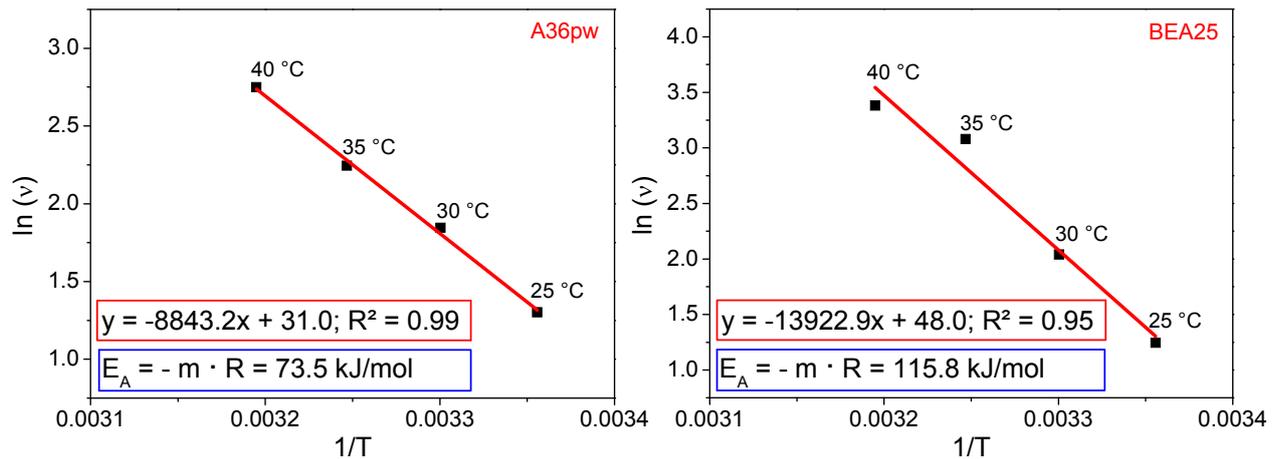


Abbildung 53. Bestimmung der Aktivierungsenergien im Fall von A36pw (links) und BEA25 (rechts) anhand der Versuche Nr. 2.1.4-2.1.12.

Die erhöhten Aktivierungsenergien weisen darauf hin, dass die DEM-Oligomerisierung im Vergleich zu DMM womöglich energetisch gehemmt ist. Demnach sind erhöhte Reaktionstemperaturen in der OMDEE-Synthese notwendig, um Reaktionsgeschwindigkeiten wie bei den vergleichbaren Experimenten zur OMDME-Synthese aus DMM und TRI zu erhalten.

5.2.2 Variation des TRI/DEM-Verhältnisses

In Kapitel 5.1.3 konnte gezeigt werden, dass die OMDME-Synthese aus DMM und TRI der Schulz-Flory-Verteilung folgt und die Produktselektivität lediglich abhängig vom DMM-Umsatz ist. Diese Gesetzmäßigkeit wurde auch für die DEM-Versuche untersucht. Die Produktverteilung im Gleichgewicht unterschiedlicher TRI/DEM-Verhältnisse wurden experimentell bestimmt und mit der theoretischen Schulz-Flory-Verteilung verglichen (siehe Tabelle 56).

Tabelle 56. Variation des TRI-Gehalts in der OMDEE-Synthese mit A36pw (26.0 g DEM, 0.075 g A36pw, 40 °C, 1 atm, 800 U/min).

Nr.	m_{TRI} (g)	FA ^a /DEM (mol/mol)	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DEM} (%)	$S_{\text{OMDEE 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDEE 3-5}}$ (m%)
2.2.1	1.5	0.20	5.4	~40	100	16.7	2.7	4.2
2.2.2	3.0	0.40	4.0	~25	98.4	28.1	7.8	11.6
2.2.3	4.5	0.60	3.3	~20	96.4	36.8	13.0	18.8
2.2.4	6.0	0.80	3.1	~20	95.4	43.5	17.5	24.5
2.2.5	7.5	1.00	3.2	~20	94.4	48.8	21.2	28.5
2.2.6	9.0	1.20	3.2	~20	93.7	53.3	24.3	31.5
2.2.7	10.5	1.40	3.2	~20	93.0	56.6	26.3	32.8
2.2.8	12.0	1.60	3.5	~30	92.5	60.4	28.6	34.4
2.2.9	13.5	1.79	3.7	~60	91.0	64.0	30.8	35.6
2.2.10	14.9	1.99	5.2	~90	90.1	65.0	30.4	34.0

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI).

Wie zuvor bei den DMM-Versuchen erfolgte bei den DEM-Versuchen ab einem FA/DEM-Verhältnis oberhalb von 1.00 mol/mol ein Ausflocken oligomerer OMDEE, was mit weiterer FA-Zunahme zu einem hochviskosen, emulsionsartigen Gemisch führte (siehe Abbildung 54). Die bräunliche Färbung der Reaktionslösung ist hierbei auf das Vorliegen des A36pw-Katalysators zurückzuführen, welcher von den hocholigomeren, ausgeflockten OMDEE kaum noch abgetrennt werden konnte. Dies spiegelte sich zudem durch zunehmende Schwierigkeiten bei der Probennahme wider, die nur durch Verdünnung in Benzol überhaupt möglich wurde.

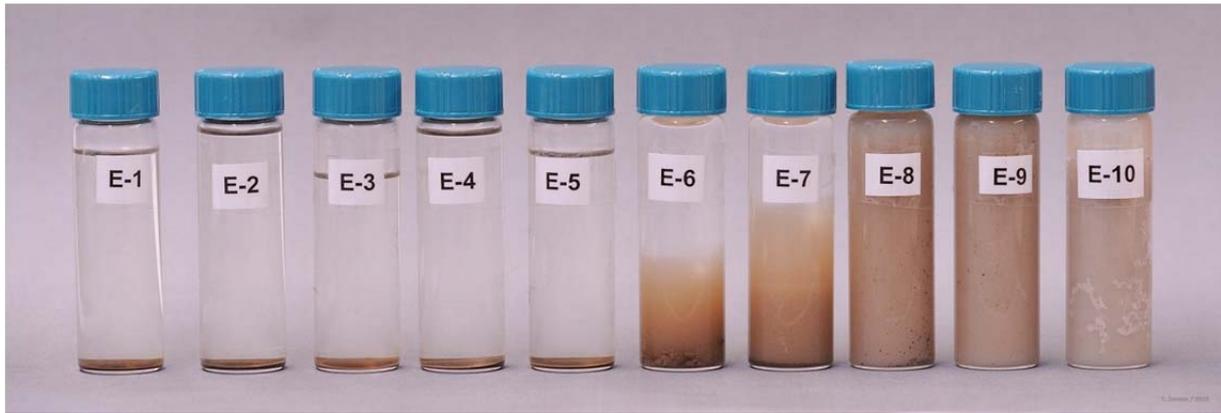


Abbildung 54. Gleichgewichtszusammensetzungen bei unterschiedlichen TRI/DEM-Verhältnissen (siehe Tabelle 56 von links nach rechts: Versuch Nr. 2.2.1-2.2.10).

Betrachtet man die Reaktivität der Edukte in den verschiedenen Versuchen, so fällt auf, dass bei den Versuchen mit 0.60-1.40 mol/mol FA/DEM-Verhältnis das Gleichgewicht am schnellsten und nahezu zeitgleich erreicht werden konnte (siehe Tabelle 56). Die TRI-Halbwertszeit schwankte in diesem Bereich lediglich zwischen 3.1 und 3.3 min. Bei niedrigeren und höheren FA-Konzentrationen konnte eine Abnahme der Reaktivität festgestellt werden. Während durch Erhöhung der FA-Konzentration die zunehmende Viskosität für eine Reaktivitätsabsenkung sorgte (siehe Kapitel 5.1.3), führte der niedrige TRI-Gehalt möglicherweise zu einer geringen Konzentration aktivierter Carbenium-Kationen, was sich wiederum negativ auf die Reaktivität auswirkt (siehe Kapitel 5.3.1). Diese gegenläufigen Phänomene können den Verlauf der Reaktivitäten mit variierendem TRI-Gehalt erklären. Bei der Bestimmung der Reaktionsordnung, aufgestellt durch die logarithmische Auftragung der TRI-Anfangskonzentration gegen die Reaktionsgeschwindigkeit in Form des TRI-Abbaus ($t_{1/2}[\text{TRI}]$), fällt auf, dass je nach Wahl der Auswertungsbereiche unterschiedliche Reaktionsordnungen bezüglich TRI bestimmt werden können (siehe Abbildung 55). Betrachtet man lediglich den Bereich von 0.6-1.4 mol/mol FA/DEM-Verhältnis (blaue Linie) so kann eine Reaktion erster Ordnung anhand der Steigung ($m = 1.02$) aus der Geradengleichung festgestellt werden. Die Geschwindigkeitskonstante k geht aus dem y-Achsenabschnitt hervor und beträgt 0.151 min^{-1} . Für die Versuche mit 0.2-1.4 mol/mol FA/DEM-Verhältnis liegt die Reaktionsordnung bei 1.32 (rote Linie) mit einer Geschwindigkeitskonstante k von 0.080 min^{-1} . Oberhalb eines FA/DEM-Verhältnis von 1.4 mol/mol wirkte sich die Viskosität zunehmend negativ auf die Reaktivität aus, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit in der Bestimmung der Reaktionsordnung hier nicht weiter berücksichtigt wurde.

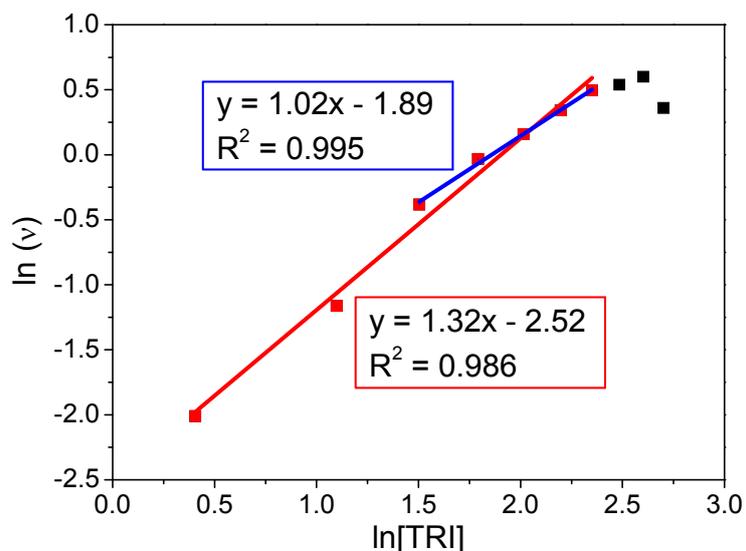


Abbildung 55. Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den DEM-Versuchen Nr. 2.2.1-2.2.10 anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 56).

Betrachtet man lediglich die chemischen Gleichgewichte so fällt auf, dass das molare Verhältnis der OMDEE n zu OMDEE $n+1$ in jedem Versuch wie zuvor in der OMDME-Synthese stets gleich ist und der Schulz-Flory-Verteilung folgt.

Für die OMDEE-Synthese aus DEM und TRI gilt die molare Verteilungsfunktion w :

$$w_n = p^{n-1} (1-p) \quad (\text{Gl. 18})$$

mit n = OMDEE n , p = DEM-Umsatz (%)

Vergleicht man die experimentell ermittelten OMDEE-Produktselektivitäten (siehe Tabelle 57) mit denen der theoretischen Schulz-Flory-Verteilung (siehe Gl. 18), erkennt man eine hohe Übereinstimmung (siehe Abbildung 56). Der Umsatz von DEM ist Tabelle 56 zu entnehmen.

Tabelle 57. Molare OMDEE-Selektivität im Gleichgewicht bei Versuchen mit variierendem TRI/DEM-Verhältnis (siehe Tabelle 56).

Nr.	FA ^a /DEM (mol/mol)	S _{OMDEE 1} (mol%)	S _{OMDEE 2} (mol%)	S _{OMDEE 3} (mol%)	S _{OMDEE 4} (mol%)	S _{OMDEE 5} (mol%)	S _{OMDEE 5+} (mol%)
2.2.1	0.20	83.3	13.9	2.4	0.4	0.0	0.0
2.2.2	0.40	71.9	20.2	5.8	1.6	0.4	0.1
2.2.3	0.60	62.0	23.7	9.1	3.4	1.3	0.6
2.2.4	0.80	56.5	24.6	10.8	4.7	2.0	1.4
2.2.5	1.00	51.0	25.0	12.4	6.0	3.0	2.7
2.2.6	1.20	46.7	24.7	13.3	7.1	3.8	4.3
2.2.7	1.40	43.4	24.1	13.8	7.9	4.6	6.2
2.2.8	1.60	39.6	23.7	14.5	8.8	5.4	8.1
2.2.9	1.79	36.0	23.3	15.1	9.5	6.1	10.0
2.2.10	1.99	35.3	22.9	14.8	9.4	6.1	11.6

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI).

Wie bei der OMDME-Synthese liegt bei der mit DEM durchgeführten Synthese die gleiche molare Schulz-Flory-Verteilung mit einem OMDEE 3-5-Maximum von 32.6 mol% bei 74% DEM-Umsatz vor. Beim massenbezogenen Selektivitätsmaximum von OMDEE 3-5 ergibt sich durch die Ethylgruppe ein leicht vermindertes Maximum von 35.6 m% bei 65 % DEM-Umsatz (siehe Abbildung 56). Aufgrund der Siedepunkte sind OMDEE 2-4 bereits als Dieseladditive geeignet, wodurch das massenbezogene OMDEE 2-4-Selektivitätsmaximum in der Betrachtung entscheidender ist. Nach der Schulz-Flory-Verteilung kann dieses mit 49.8 m% bei einem DEM-Umsatz von lediglich 54% erreicht werden.

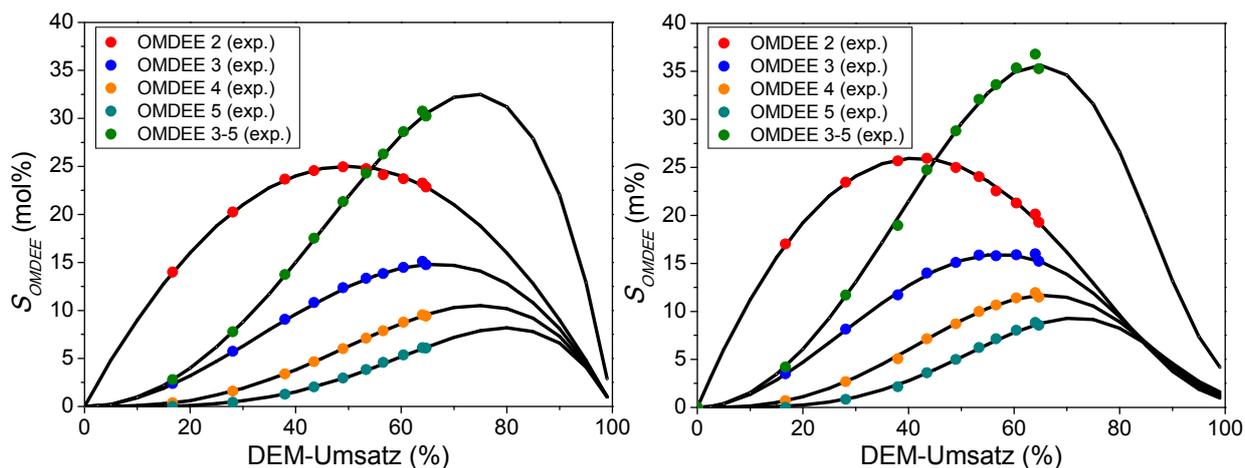


Abbildung 56. Experimentelle molare (links) und massenbezogene (rechts) Produktselektivität bei der OMDEE-Synthese (Datenpunkte; Werte der Datenpunkte und Reaktionsbedingung siehe Tabelle 57 und Tabelle 73) im Vergleich zur theoretischen Schulz-Flory-Verteilung (schwarze Linien).

Die OMDEE-Massenanteile sind im realen Gemisch aufgrund von nicht umgesetztem TRI leicht erniedrigt. Die genauen Werte sind in Tabelle 74 im Anhang zu finden.

Zur Vergleichbarkeit der TRI-Kinetik (siehe Abbildung 55) erfolgten Versuche mit BEA25 (siehe Tabelle 58) mit variierendem TRI-Gehalt bei gleichen Versuchsbedingungen wie mit A36pw (siehe Tabelle 56). Aufgrund des Ausflockens höherer Oligomere ab einem FA/DEM-Verhältnis von 1.00 mol/mol wurden die Versuche nur mit vermindertem FA-Gehalt durchgeführt. Mit steigendem TRI-Gehalt erhöhte sich zunehmend die Reaktivität, wobei sowohl die Gleichgewichte als auch die TRI-Halbwertszeiten schneller erreicht werden konnten (siehe Tabelle 58). Dieser Reaktivitätsanstieg wurde bereits beim DEM-Versuch mit A36pw (siehe Tabelle 56) und in den DMM-Versuchen mit A36pw und BEA25 als Katalysatoren festgestellt (siehe Kapitel 5.1.6). auf eine erhöhte Konzentration aktiver Carbenium-Kationen aus TRI und einer verminderten Initiierungsphase zurückzuführen (siehe Kapitel 5.3.1).

Tabelle 58. Variation des TRI-Gehalts in der OMDEE-Synthese mit BEA25 (26.0 g DEM, 0.075 g A36pw, 40 °C, 1 atm, 800 U/min).

Nr.	m_{TRI} (g)	$\text{FA}^{\text{a}}/\text{DEM}$ (mol/mol)	$t_{1/2}(\text{TRI})$ (min)	t_{GGW} (min)	X_{TRI} (%)	X_{DEM} (%)	$S_{\text{OMDEE 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDEE 3-5}}$ (m%)
2.2.11	1.5	0.20	3.5	~20	100	16.4	2.7	4.2
2.2.12	3.0	0.40	3.0	~15	98.1	27.6	7.7	11.6
2.2.13	4.5	0.61	2.0	~10	96.5	35.6	12.3	17.9
2.2.14 ^b	6.0	0.80	1.5	~7	95.5	42.6	17.0	23.8
2.2.15 ^b	7.5	1.02	1.7	~8	94.8	48.6	21.1	28.4

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI), ^b Erhöhung der Reaktionstemperatur in der Startphase der Reaktion um 2 K durch Exothermie.

Die bestimmten Selektivitäten und Ausbeuten im Gleichgewicht entsprechen den Ergebnissen mit A36pw aus den Versuchen Nr. 2.2.1-2.2.5 (siehe Tabelle 56). Als Reaktionsordnung konnte ein Wert von 1.54 bezüglich TRI bestimmt werden (siehe Abbildung 57). Die ermittelten TRI-Halbwertszeiten aus Versuch Nr. 2.2.14 und 2.2.15 sind jedoch aufgrund einer beobachteten Temperaturerhöhung stark fehlerbehaftet und fallen möglicherweise zu niedrig aus. Die Erhöhung der Temperatur in der ersten Minute (+2 K) lässt sich durch eine hohe Reaktivität und der daraus resultierenden exothermen Reaktionswärme erklären. Für die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich ein Wert von 0.108 min^{-1} .

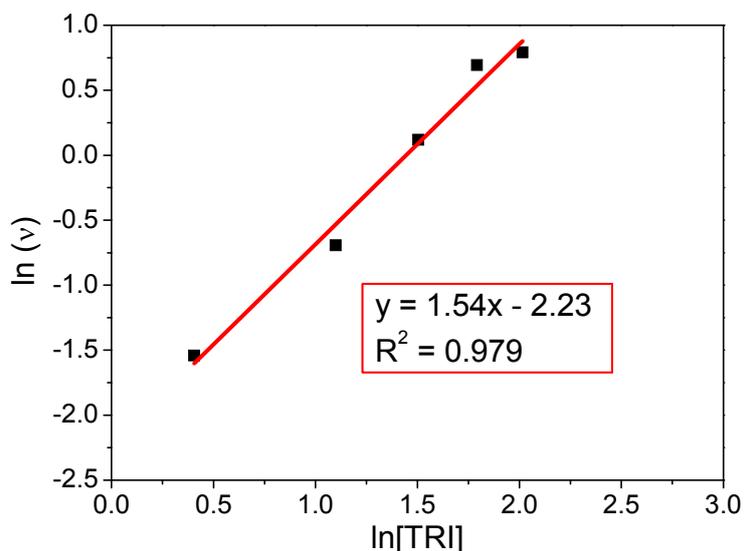


Abbildung 57. Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den DEM-Versuchen 2.2.11-2.2.15 anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode.

5.2.3 Katalysatortests

In der OMDEE-Synthese wurden die in Kapitel 5.1.4 eingesetzten Katalysatoren ebenso getestet. Aufgrund der verminderten Reaktivität von DEM im Vergleich zu DMM erfolgten die Versuche bei 35 °C statt bei 25 °C mit ansonsten gleichbleibenden Reaktionsbedingungen.

Wie bereits in der OMDME-Synthese beobachtet wurde, waren die BEA-Zeolithe auch in der OMDEE-Synthese die aktivsten Katalysatorsysteme, gefolgt von den Kationenaustauschern A15pw, A36pw und A16pw und Y30-Zeolith. Die Zeolithe MFI, MOR und γ -Al₂O₃ zeigten wie zuvor in der OMDME-Synthese kaum bzw. keine Reaktivität (siehe Tabelle 59 und Abbildung 58). Eine Produktselektivität konnte bei keinem Katalysator festgestellt werden. Die Bildung von Methylformiat war bei keinem Katalysator nachweisbar.

Tabelle 59. Vergleich der katalytischen Aktivität ausgewählter Katalysatoren in der OMDEE-Synthese (26.0 g DEM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 35 °C, 1 atm, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).

Nr.	Kat.	t _{1/2} [TRI] (min)	t _{GGW} (min)	X _{TRI} (%)	X _{DEM} (%)	S _{OMDEE 3-5} (mol%)	Y _{OMDEE 3-5} (m%)
2.3.1	A15pw	4.6	~25	94.8	49.4	21.7	29.1
2.3.2	A16pw	8.5	~40	94.7	49.7	21.8	29.2
2.3.3	A36pw	5.3	~25	94.7	49.1	21.5	29.0
2.3.4	BEA25	2.3	~10	94.8	49.3	21.6	29.1
2.3.5	BEA150	3.7	~20	94.8	49.2	21.5	28.9
2.3.6	BEA300	5.8	~30	94.8	49.2	21.6	29.0
2.3.7	MFI27	n.e. ^a	n.e. ^a	0.2	0.2	--	--
2.3.8	MOR30	n.e. ^a	n.e. ^a	7.0	2.4	0.5	0.6
2.3.9	Y30	n.e. ^a	~45	94.7	49.2	21.6	29.0
2.3.10	γ -Al ₂ O ₃	n.e. ^a	n.e. ^a	0	0	--	--

^a im Verlauf der Reaktion nicht erreicht.

In Abbildung 58 ist der Verlauf des TRI-Umsatzes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit den aktiven Katalysatoren dargestellt. Eine leichte Initiierungsphase konnte dabei nur beim Zeolith Y30 beobachtet werden.

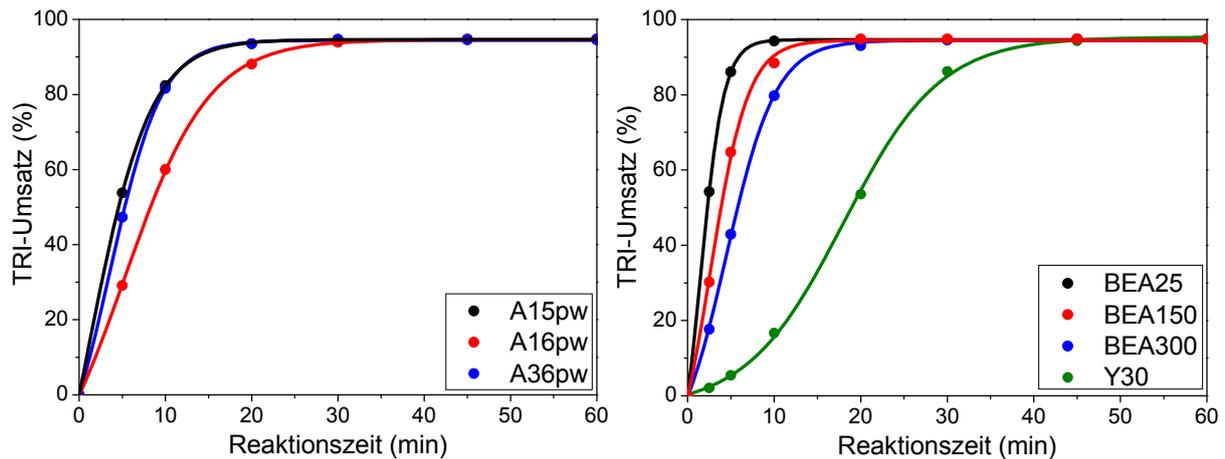


Abbildung 58. TRI-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der OMDEE-Synthese aus DEM und TRI katalysiert mit Amberlysten (links) und Zeolithen (rechts).

Wie in der OMDME-Synthese konnte bei den BEA-Zeolithen in der Startphase der Oligomerisierungsreaktion eine deutlich erhöhte OMDEE 4-Konzentration nachgewiesen werden. Bei Y30-Zeolith, A15pw, A16pw und A36pw wurde hingegen nur eine gering erhöhte OMDEE 4-Konzentration in der Startphase beobachtet. Dieses Verhalten lässt sich wie bereits in Kapitel 5.1.4 am besten durch den $\frac{\text{OMDEE } n}{\text{OMDEE } n+1}$ -Quotienten ausdrücken. Die in der Abbildung 59 gekennzeichnete rote Linie entspricht hierbei der statistischen Schulz-Flory-Verteilung im Gleichgewicht. Während alle Quotienten oberhalb der Schulz-Flory-Linie das Gleichgewicht erreichen, erfolgt beim $\frac{\text{OMDEE } 3}{\text{OMDEE } 4}$ -Quotienten eine Annäherung von unterhalb der Schulz-Flory-Linie, was den erhöhten OMDEE 4-Gehalt widerspiegelt. Bei BEA25 und BEA300 konnte sogar ein leicht erhöhter OMDEE 7-Gehalt nachgewiesen werden. Aufgrund der stetigen Transacetalisierungsreaktion nähert sich mit abnehmenden DEM- und TRI-Gehalt der $\frac{\text{OMDEE } 3}{\text{OMDEE } 4}$ -Quotient im Verlauf der Reaktion immer mehr der Schulz-Flory-Linie an.

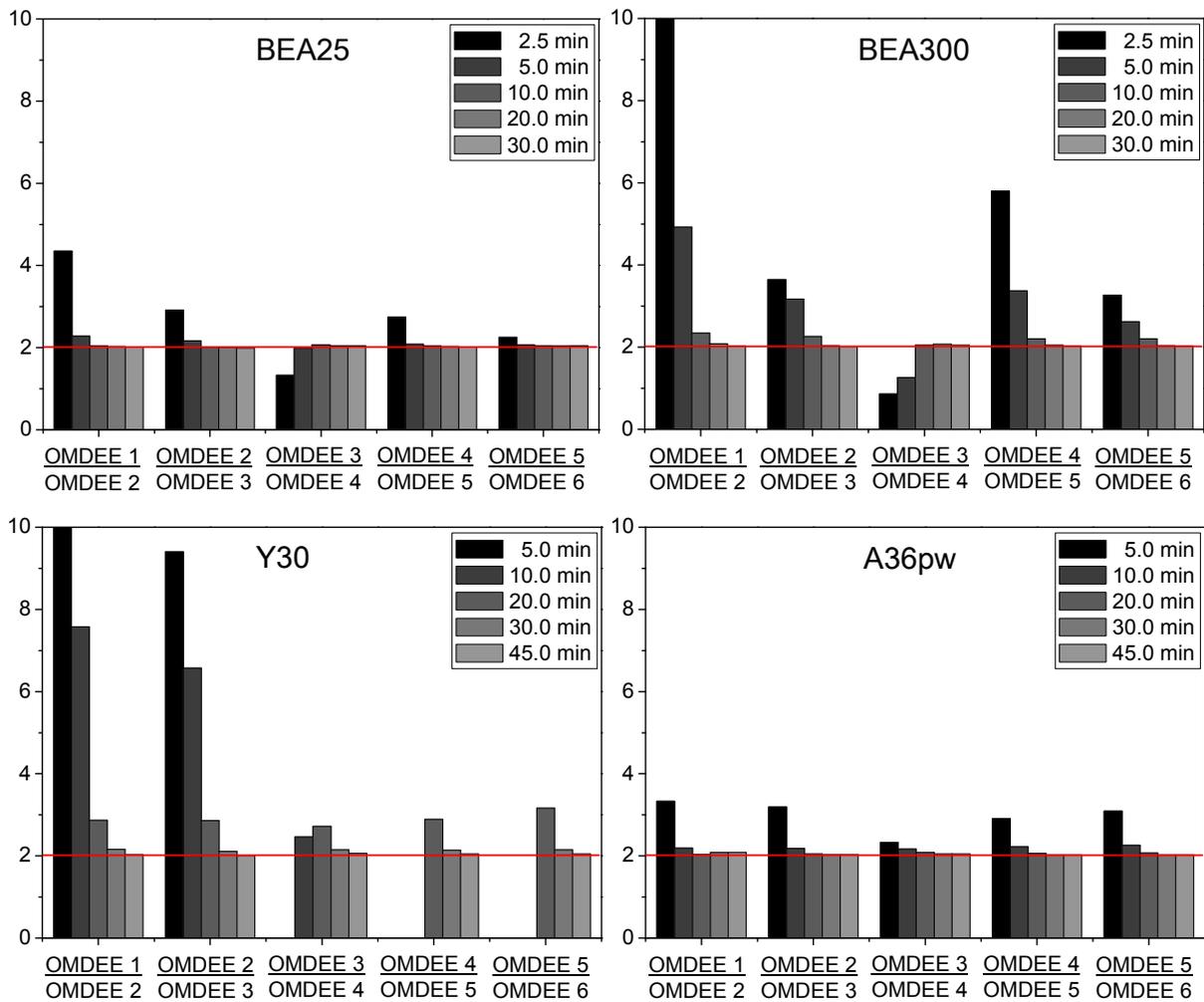


Abbildung 59. Molare OMDEE *n* zu OMDEE *n*+1-Verhältnisse während der Oligomerisierung von DEM mit TRI (Versuch Nr. 2.3.3, 2.3.4, 2.3.6 und 2.3.9).

5.2.4 Transacetalisierung

In Kapitel 5.2.3 wurden bei den BEA-Zeolithen deutlich erhöhte OMDEE 4-Konzentrationen in der Startphase der Oligomerisierungsreaktion festgestellt, während bei den Amberlysten nur leicht erhöhte OMDEE 4-Konzentrationen nachgewiesen werden konnten. Dieses Phänomen deckt sich mit den Beobachtungen aus den OMDME-Versuchen, wobei die Geschwindigkeit der Oligomerisierung in Bezug auf die Transacetalisierung entscheidend war. Zur Vergleichbarkeit wurde in Versuchen mit DEM und OMDEE 3 die Geschwindigkeit der Umlagerungsreaktion untersucht. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen und gleichen Katalysatorkonzentrationen wie in Kapitel 5.2.3 erfolgte die Transacetalisierung unter äquimolarem Einsatz von DEM und OMDEE 3 in 60 min Reaktionszeit. Das Erreichen der Schulz-Flory-Verteilung konnte bei fast allen Katalysatoren innerhalb von nur wenigen Minuten erreicht werden (siehe t_{GGW} in Tabelle 60). Im direkten Vergleich zu der OMDME-Transacetalisierung bei 25 °C ist die Reaktion bei OMDEE jedoch deutlich langsamer. Der Reaktivitätsunterschied zur OMDME-Transacetalisierung scheint allein durch die Endgruppenmodifikation des Dialkoxymethans von Methyl zu Ethyl hervorgerufen zu werden. Die in der OMDEE-Synthese wenig bzw. nicht aktiven Katalysatoren MFI27, MOR30 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigten auch während der Transacetalisierung eine verminderte Reaktivität. Der Verlauf der Transacetalisierung von A36pw und BEA25 ist in Abbildung 88 im Anhang zu finden.

Tabelle 60. Vergleich der katalytischen Aktivität ausgewählter Katalysatoren bei der Transacetalisierung von DEM mit OMDEE 3 (5.2 g DEM, 8.2 g OMDEE 3, 0.030 g Kat., 35 °C, 1 atm, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).

Nr.	Kat.	n_{DEM} (mol)	$n_{\text{OMDEE 3}}$ (mol)	t_{GGW} (min)	$S_{\text{OMDEE 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDEE 3-5}}$ (m%)
2.4.1	A15pw	0.05	0.05	~10	22.0	29.4
2.4.2	A16pw	0.05	0.05	~20	21.7	29.2
2.4.3	A36pw	0.05	0.05	~13	21.8	29.3
2.4.4	BEA25	0.05	0.05	~5	21.8	29.3
2.4.5	BEA150	0.05	0.05	~7	21.2	28.7
2.4.6	BEA300	0.05	0.05	~9	21.9	29.5
2.4.7	MFI27	0.05	0.05	n.e. ^a	51.0	62.1
2.4.8	MOR30	0.05	0.05	n.e. ^a	37.8	47.5
2.4.9	Y30	0.05	0.05	~5	22.1	29.6
2.4.10	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.05	0.05	n.e. ^a	50	61.1

^a im Verlauf der Reaktion nicht erreicht.

Vergleicht man die Geschwindigkeit der Oligomerisierungs- mit der Transacetalisierungsreaktion, so erkennt man, dass die BEA-Zeolithe im Vergleich zum Y30-Zeolithen deutlich schneller oligomerisieren als transacetalisieren. Dies kann anhand des Quotienten der Gleichgewichtszeiten $t_{\text{GGW,DEM-TRI}}$ zu $t_{\text{GGW,DEM-OMDEE 3}}$ veranschaulicht werden (siehe Tabelle 61). Das Verhältnis ist bei den Amberlysten und BEA-Zeolithen nahezu gleich. Da jedoch bei den Amberlysten keine erhöhte OMDEE 4-Bildung in der Oligomerisierung festgestellt werden konnte, scheint der TRI-Einbau bei den Amberlysten nur begrenzt zu erfolgen. Das führt zu der Annahme, dass TRI am A36pw-Katalysator vermehrt zu FA detrimerisiert. Im Vergleich zu den Amberlysten erfolgte bei den BEA-Zeolithen vermehrt ein direkter TRI-Einbau in DEM zu OMDEE 4.

Tabelle 61. Übersicht der Gleichgewichtszeiten verschiedener Katalysatoren in der Oligomerisierungs- und Transacetalisierungsreaktion von OMDEE.

Kat.	$t_{\text{GGW,DEM-TRI}}$ (min)	$t_{\text{GGW,DEM-OMDEE 3}}$ (min)	$\frac{t_{\text{GGW,DEM-TRI}}}{t_{\text{GGW,DEM-OMDEE 3}}}$
A15pw	~25	~10	~2.5
A16pw	~40	~20	~2.0
A36pw	~25	~13	~1.9
BEA25	~10	~5	~2.0
BEA150	~20	~7	~2.9
BEA300	~30	~9	~3.3
MF127	n.e. ^a	n.e. ^a	n.e. ^a
MOR30	n.e. ^a	n.e. ^a	n.e. ^a
Y30	~45	~5	~9.0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	n.e. ^a	n.e. ^a	n.e. ^a

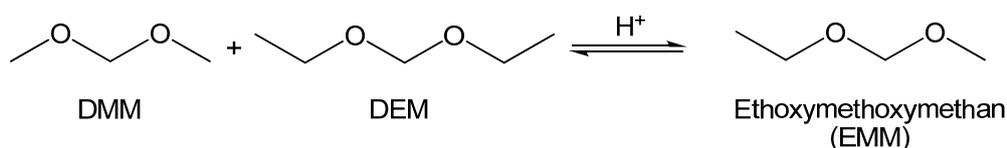
^a im Verlauf der Reaktion nicht erreicht.

Um den Reaktivitätsunterschied in der Bildung von OMDME und OMDEE genauer zu beleuchten, wurden die Transacetalisierungsreaktionen von OMDEE nochmals bei gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den OMDME-Versuchen bei 25 °C durchgeführt (siehe Tabelle 62). Im direkten Vergleich von DEM- mit DMM-Versuchen stieg die Gleichgewichtszeit bei BEA25 und A36pw in der Oligomerisierungsreaktion von DEM um das ca. 2-3fache an (siehe Versuch Nr. 1.4.6, 1.4.7, 2.1.4 und 2.1.9), während die Erhöhung in der Transacetalisierung beim ca. 3-5fachen lag (siehe Versuch Nr. 1.5.3, 1.5.4, 2.4.11 und 2.4.12). Diese Unterschiede in der Kinetik spiegeln sich insbesondere durch niedrige $\frac{\text{OMDEE 3}}{\text{OMDEE 4}}$ - und $\frac{\text{OMDEE 6}}{\text{OMDEE 7}}$ -Quotienten in der Startphase der Oligomerisierung von DEM und TRI mit BEA25 im 25 °C-Versuch (Versuch Nr. 2.1.9) wider (siehe Abbildung 87 im Anhang).

Tabelle 62. Vergleich der katalytischen Aktivität von A36pw und BEA25 bei der Transacetalisierung von DEM und OMDEE 3 bei 25 °C (5.2 g DEM, 8.2 g OMDEE 3, 0.030 g Kat., 25 °C, 1 atm, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).

Nr.	Kat.	n_{DEM} (mol)	$n_{\text{OMDEE 3}}$ (mol)	t_{GGW} (min)	$S_{\text{OMDEE 3-5}}$ (mol%)	$Y_{\text{OMDEE 3-5}}$ (m%)
2.4.11	A36pw	0.05	0.05	~20	21.6	29.1
2.4.12	BEA25	0.05	0.05	~12	21.7	29.2

Um die Transacetalisierungsreaktion des reinen Dialkoxymethans in Abwesenheit von TRI nachzuweisen, erfolgten Versuche mit einem äquimolaren DMM-DEM-Gemisch katalysiert mit A36pw bzw. BEA25 bei 25 °C mit den gleichen Katalysatorkonzentrationen wie bei den vorherigen Versuchen. Dabei entstand als Transacetalisierungsprodukt das Ethoxymethoxymethan (EMM), welches gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte (siehe Schema 32).



Schema 32. Transacetalisierungsreaktion von DMM und DEM zu EMM.

Die Produktverteilung ist statistisch und folgt molarbezogen der Binomialverteilung mit 25 mol% DMM, 25 mol% DEM und 50 mol% EMM. Die Reaktivität ist hierbei hoch und die Gleichgewichte konnten innerhalb von 5 min mit beiden Katalysatoren erreicht werden (siehe Abbildung 60). Dieser Versuch erbrachte den Nachweis, dass die Umlagerungsreaktion bereits beim reinen Dialkoxymethan vorliegt und mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt. Im A36pw-Versuch ist die Umlagerungsreaktion geringfügig schneller als die beim BEA25-Versuch, was wiederum die erhöhte Fähigkeit zur Transacetalisierung von A36pw widerspiegelt.

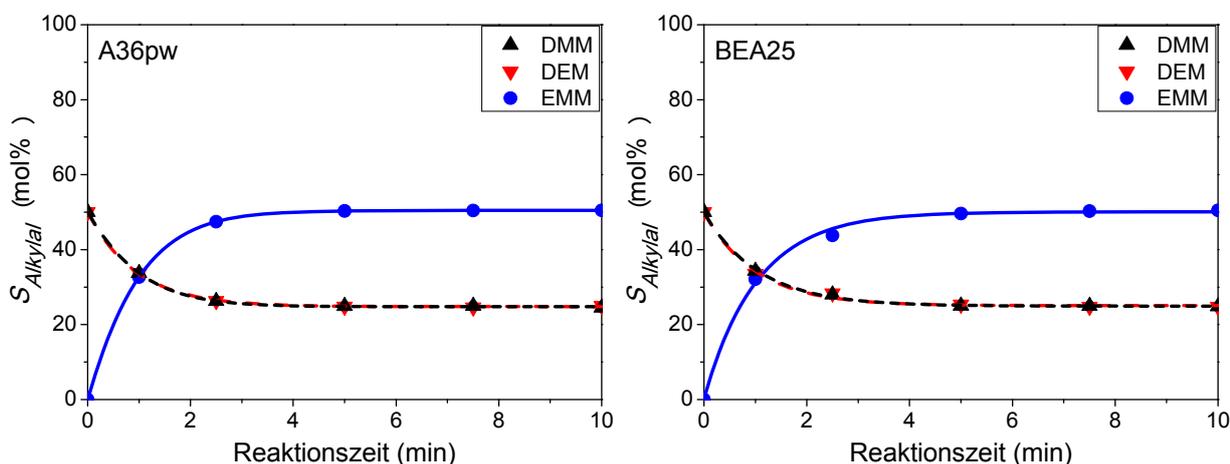


Abbildung 60. Transacetalisierungsreaktion von äquimolarem DMM und DEM mit A36pw (links) und BEA25 (rechts) bei 25 °C und 0.17 m% Katalysatorkonzentration bezüglich der Gesamtinwaage.

5.3 Reaktionsmechanismus der Oligomerisierungsreaktion von DMM und TRI nach Syntheseroute A

Für die Synthese oligomerer OMDME wurden bereits viele verschiedene Reaktionsmechanismen in der Literatur vorgeschlagen. Ein erster Ansatz wurde durch Arvidson et al. für die OMDME-Synthese aus DMM und *p*-FA aufgestellt [98]. *p*-FA depolymerisiert säurekatalysiert zu monomerem FA, gefolgt von einer FA-Aktivierung mittels Protonierung. Durch eine Umlagerungsreaktion baut sich der FA in DMM ein. Der sequentielle Aufbaumechanismus kann solange weiter erfolgen bis eine Gleichgewichtslimitierung eintritt (siehe Schema 11 in Kapitel 2.3.2.1). Jianbing Wu et al. erklärten die Bildungsreaktion von OMDME aus DMM und TRI mit einem Katalysezyklus am MFI-Zeolithen [126]. FA wird am sauren Heterogenkatalysator adsorbiert und über einen 6-gliedrigen Übergangszustand aktiviert. Die FA-Insertion in DMM erfolgt im Anschluss über einen 4-gliedrigen Übergangszustand. Nach der FA-Insertion desorbiert der gebildete OMDME und der Katalysator kann die weitere Oligomerisierung durch Adsorption von FA einleiten. (siehe Schema 14 in Kapitel 2.3.2.3). Durch eine Vorreaktion wird TRI zu monomerem FA säurekatalysiert detrimerisiert. Ein direkter TRI-Einbau in DMM zu OMDME 4 wurde folglich nicht im Reaktionsmechanismus berücksichtigt. Zheng et al. untersuchten die OMDME-Bildung aus DMM und *p*-FA mit sauren Kationenaustauschern [131]. Anhand ihrer Ergebnisse konnten sie wie Arvidson et al. eine sequentielle FA-Insertion in OMDME pro Katalysezyklus feststellen. In ihrem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wird *p*-FA zunächst säurekatalysiert depolymerisiert und der monomere FA durch Protonierung aktiviert. Über einen 4-gliedrigen Übergangszustand erfolgt die FA-Insertion in DMM bzw. OMDME mit anschließender Deprotonierung.

Ein durch analytische Methoden untermauerter Reaktionsmechanismus wurde bislang nicht publiziert, da DMM und TRI bzw. FA chemisch zu ähnlich sind und die schnelle Transacetalisierung jegliche Form des Nachweises beispielsweise durch Deuterierung erheblich erschwert.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse aus den OMDME- und OMDEE-Versuchen aus den Kapiteln 5.1 und 5.2 soll im Folgenden ein detaillierter Mechanismus für die Reaktion von DMM mit TRI bzw. *p*-FA aufgestellt werden. Hierbei soll vor allem die

beobachtete erhöhte OMDME 4-Konzentration erklärt werden, welche bislang in der Literatur der oligomeren OMDME nicht berücksichtigt wurde.

Die TRI bzw. FA-Reaktivität wurde in verschiedenen polymerwissenschaftlichen Veröffentlichungen im Bereich der POM bereits ausführlich und detailliert diskutiert [81, 82, 188-190]. Während FA sowohl anionisch als auch kationisch polymerisiert, lässt sich TRI nur durch eine kationische Polymerisation umsetzen. Des Weiteren ist FA in der Lage aus wässriger Lösung durch Polykondensation POM zu bilden. Die klassische kationische Polymerisation von TRI findet hingegen in wässriger Lösung nicht statt. Die kationische Polymerisation von TRI mit geringen DMM-Gehalt wird in drei Reaktionsschritte unterteilt (Initiierung, Kettenwachstum, Kettenabbruch), wobei vor allem der Initiierungsschritt von TRI intensiv erforscht wurde [81, 189]. Einen inhibierenden Effekt löst in der Initiierungsphase vor allem H₂O aus, das in möglichst geringen Konzentrationen vorliegen sollte [188]. Weiterhin existieren mehrere Gleichgewichtsreaktionen des FA, die auf den Initiierungsschritt von TRI zunächst hemmend wirken, jedoch nach der Initiierung die TRI-Polymerisation beschleunigen [82, 190]. Der molare TRI-Anteil bezüglich DMM ist in der oligomeren OMDME-Synthese im Vergleich zur POM-Synthese deutlich geringer, sodass der polymerbildene Mechanismus über TRI ausbleibt. Für die OMDME-Synthese muss ein neuer, dem der kationischen Polymerisation ähnelnder Mechanismus aufgestellt werden, bei dem der erhöhte DMM-Anteil berücksichtigt wird.

Zur Vermeidung der Bildung von hocholigomeren OMDME wurde DMM in den durchgeführten Versuchen stets im molaren Überschuss zu TRI eingesetzt. Die höchste TRI-Konzentration lag bei einem molaren TRI/DMM-Verhältnis von 0.50 vor, wobei sich im chemischen Gleichgewicht eine hochviskose geleeartige Substanz bildete. Die meisten Versuche wurden jedoch bei einem molaren TRI/DMM-Verhältnis von 0.33 durchgeführt, was einem äquimolaren FA/DMM-Verhältnis entspricht (siehe Schema 33). Aufgrund des geringen TRI-Gehalts kann man daher nur bedingt den Reaktionsmechanismus der TRI-Polymerisierung bei der OMDME-Synthese anwenden.

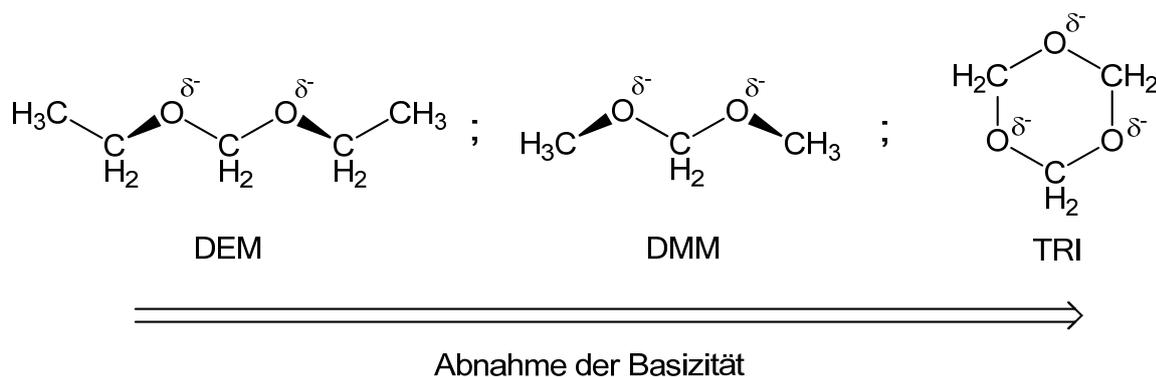


Schema 33. Reaktionsgleichung der OMDME-Synthese mit dem in den Versuchen meist eingesetztem molaren TRI/DMM-Verhältnis.

Im Folgenden sollen die einzelnen Reaktionsschritte (Initiierung, Kettenwachstum, Kettenabbruch, Transacetalisierung) aufgestellt für die Synthese oligomerer OMDME aus DMM und TRI näher erläutert werden. Der Reaktionsmechanismus basiert dabei auf den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Versuchsergebnissen.

5.3.1 Initiierung

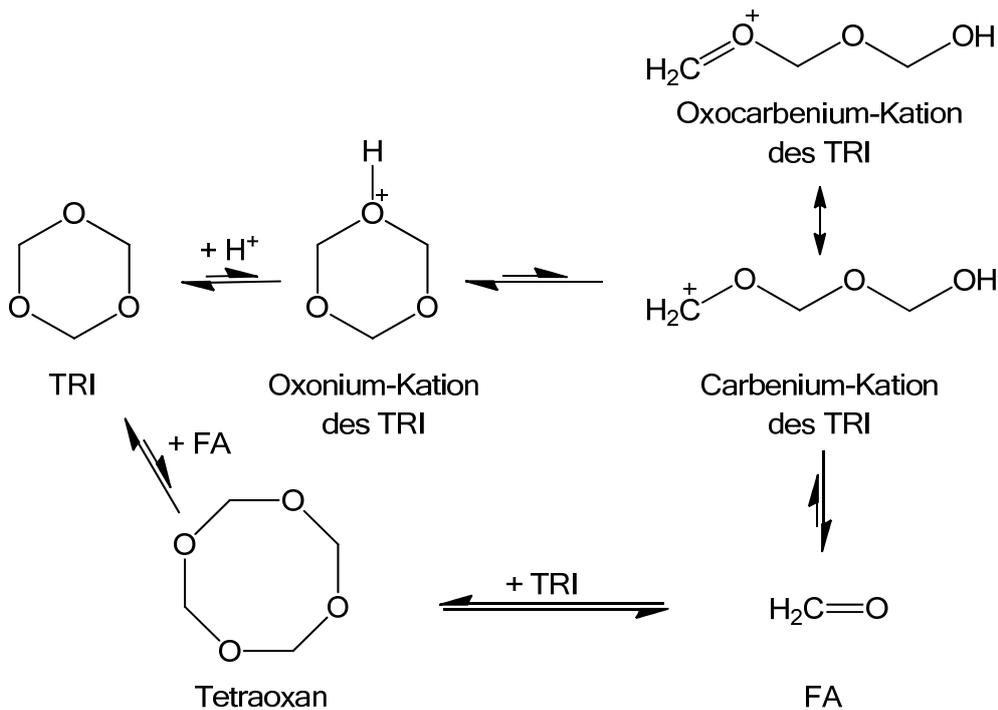
Durch das Vorliegen des Brønsted-sauren Katalysators erfolgt im ersten Reaktionsschritt eine Protonierung von DMM und TRI. Da sich DMM und TRI chemisch aufgrund ihrer Acetalstruktur und alternierender C-O-Bindung ähneln, liegt es nahe, dass beide Edukte nahezu die gleiche Brønsted-Basizität aufweisen. Betrachtet man die beiden Edukte jedoch genauer, so fällt auf, dass der Sauerstoff im DMM aufgrund der endverkappenden Methylgruppen basischer wirken müsste als der im TRI (siehe Schema 34). Demnach erfolgt die Protonierung bevorzugt am DMM. Die Basizität beim DEM müsste aufgrund der Hyperkonjugation der C-C-Bindung [77] im Vergleich zu DMM weiter ansteigen.



Schema 34. Brønsted-Basizität der eingesetzten Edukte in der OMDME- bzw. OMDEE-Reaktion.

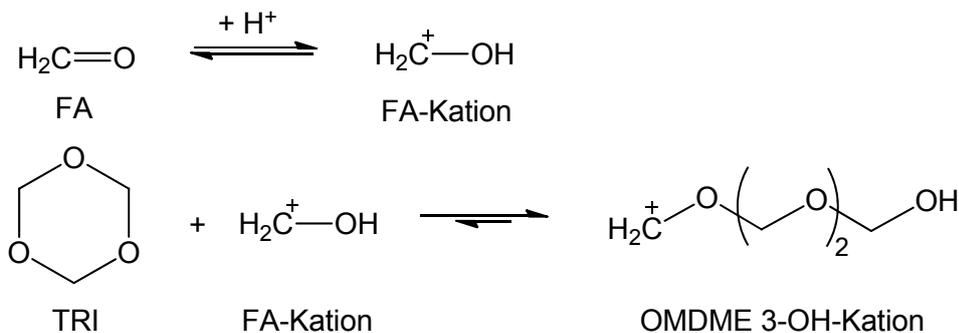
Bei der Protonierung des TRI entsteht zunächst ein Oxonium-Kation, welches im Gleichgewicht zum ringgeöffneten Carbenium-Kation steht (siehe Schema 35) [84]. Dieses wird durch den mesomeren Effekt stabilisiert. Das Gleichgewicht bei der ringöffnenden Reaktion ist hierbei stark auf der Seite des aktivierten Oxonium-Kations. Die Konzentration der Carbenium-Kationen wird bei der POM-Reaktion auf nur 10^{-10} mol/l geschätzt [84]. Neben diesem Gleichgewicht existieren weitere Gleichgewichte mit FA und Tetraoxan, welche sich während der Initiierungsphase in der POM-Synthese zunächst ausbilden (siehe Schema 35). Hierbei wird aus dem Carbenium-Kation so lange FA abgespalten, bis sich eine von der Temperatur abhängige Gleichgewichtskonzentration, die sogenannte Ceiling-Konzentration, an

monomerem FA eingestellt hat. Erst dann erfolgt die eigentliche Polymerisation durch Kettenaufbau. Bei der Homopolymerisation von TRI in Lösung zu POM beträgt die Ceiling-Konzentration von FA bei 30 °C ca. 0.06 mol/l [190]. Durch Erhöhung der Temperatur wird das Gleichgewicht immer mehr auf die Seite des monomeren FA verschoben. Oberhalb der Ceilingtemperatur von 126 °C ist eine Polymerisation zum POM aus TRI bzw. FA nicht mehr möglich [190].



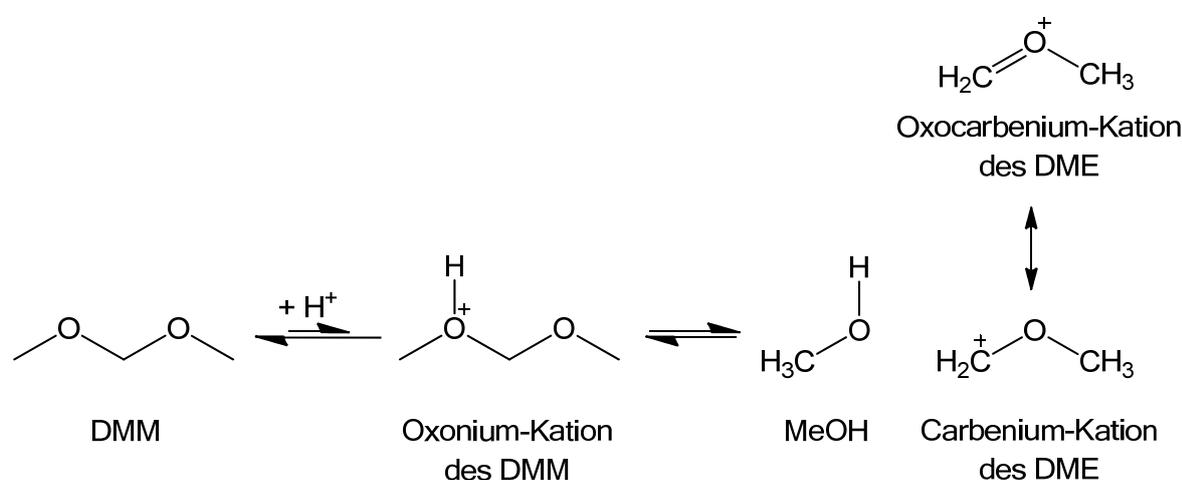
Schema 35. Gleichgewichte in der säurekatalysierten Aktivierung von TRI während der Initiierungsphase bei der POM-Synthese [82].

In der POM-Reaktion wird monomerer FA sogar als Co-Katalysator beschrieben, der aufgrund seiner reaktiven Carbenium-Form die deutlich reaktivere Säure im Vergleich zum Proton darstellt. Durch den stark nukleophilen Charakter des FA kann TRI leichter aktiviert werden und eine Ringöffnung eingehen (siehe Schema 36) [190].



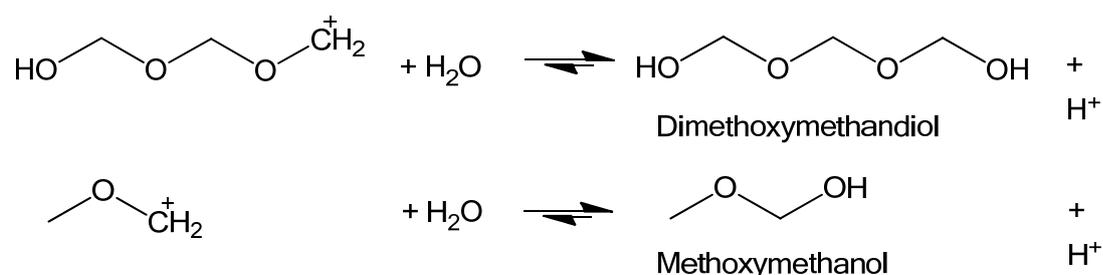
Schema 36. Nukleophile Addition von TRI an das aktivierte Carbenium-Kation des FA.

Die DMM-Aktivierung erfolgt wie beim TRI durch Protonierung. Aufgrund der höheren Basizität findet die Protonierung vermehrt bei DMM als bei TRI statt. Das aktivierte Oxonium-Kation des DMM bildet ein Gleichgewicht mit MeOH und dem Carbenium-Kation des Dimethylethers (DME) aus. Die Stabilisierung dieses Kations durch Mesomerie zum Oxocarbenium-Kation ist entscheidend für die generelle Reaktivität von DMM und seinen homologen Dialkoxymethanen. Da bei dem Oxonium-Kation des DMM keine stabilisierende Ringstruktur wie beim TRI vorliegt [80], sowie entropisch begünstigt zwei Moleküle entstehen, kann von einer erhöhten Konzentration des Carbenium-Kations von DME im Vergleich zum Carbenium-Kation des TRI ausgegangen werden.



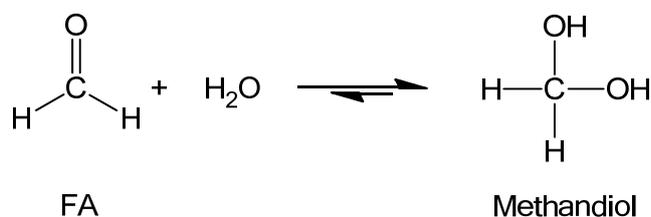
Schema 37. Gleichgewichte in der säurekatalysierten Aktivierung von DMM.

Die reaktiven Carbenium-Kationen des TRI und DME können durch H_2O sowie anderen Verunreinigungen abgefangen und deaktiviert werden (siehe Schema 38). Dies kann mitunter der Grund dafür sein, wieso die Reaktivität in der OMDME-Reaktion aus DMM und TRI durch das Vorliegen von H_2O rapide absinkt und die Initiierungsphase sich verlängert (siehe Ergebnisse aus Kapitel 5.1.7).



Schema 38. Inhibierung der Carbenium-Kationen durch H_2O .

Solange die H₂O-Konzentration niedrig bleibt, ist monomeres FA in der Lage H₂O durch die Methandiolbildung so zu binden, dass die inhibierende Wirkung des H₂O gestoppt werden kann (siehe Schema 39) [185]. Das Gleichgewicht liegt stark auf der Seite des Methandiol (FA zu Methandiol \approx 1 zu 1000) [77], sodass FA als eine Art H₂O-Absorber wirkt. Der monomere FA ist jedoch aufgrund der Gleichgewichtsreaktion mit TRI nur in geringer Konzentration (Ceiling-Konzentration) vorhanden, wodurch der H₂O-Abbau nur nach und nach erfolgen kann. Bei der OMDME-Synthese wurde beobachtet, dass in den Versuchen mit A36pw und BEA25 als Katalysator das Gleichgewicht mit Erhöhung der TRI-Konzentration schneller erreicht wird (siehe Kapitel 5.1.6). Dies kann durch eine erhöhte FA-Konzentration erklärt werden, die die Initiierungsphase verkürzt und somit aktivierend auf die Oligomerisierung wirkt.



Schema 39. H₂O-Absorption durch FA-Hydrolyse zu Methandiol [77].

A36pw zeigte im Vergleich zu BEA25 nur eine geringe katalytische Deaktivierung durch H₂O. Da H₂O durch das Vorliegen des FA abgebaut wird, liegt es nahe, dass A36pw eine höhere katalytische Aktivität für die Detrimerisierung von TRI zu monomeren FA besitzt. Diese Fähigkeit konnte bereits bei der säurekatalysierten Depolymerisierung von *p*-FA beobachtet werden, welche im Vergleich zum BEA25 bei 40 bzw. 60 °C deutlich schneller erfolgte (siehe Kapitel 5.1.9).

Laut Kern et al. kann durch Impfung von monomerem FA die Polymerisation von POM direkt eingeleitet werden ohne dass eine Initiierungsphase zu beobachten ist [81]. Dieses liegt zum einen daran, dass geringe H₂O-Konzentrationen direkt abgebaut werden und zum anderen, dass das FA-TRI-Gleichgewicht bereits vorliegt und nicht erst ausgebildet werden muss.

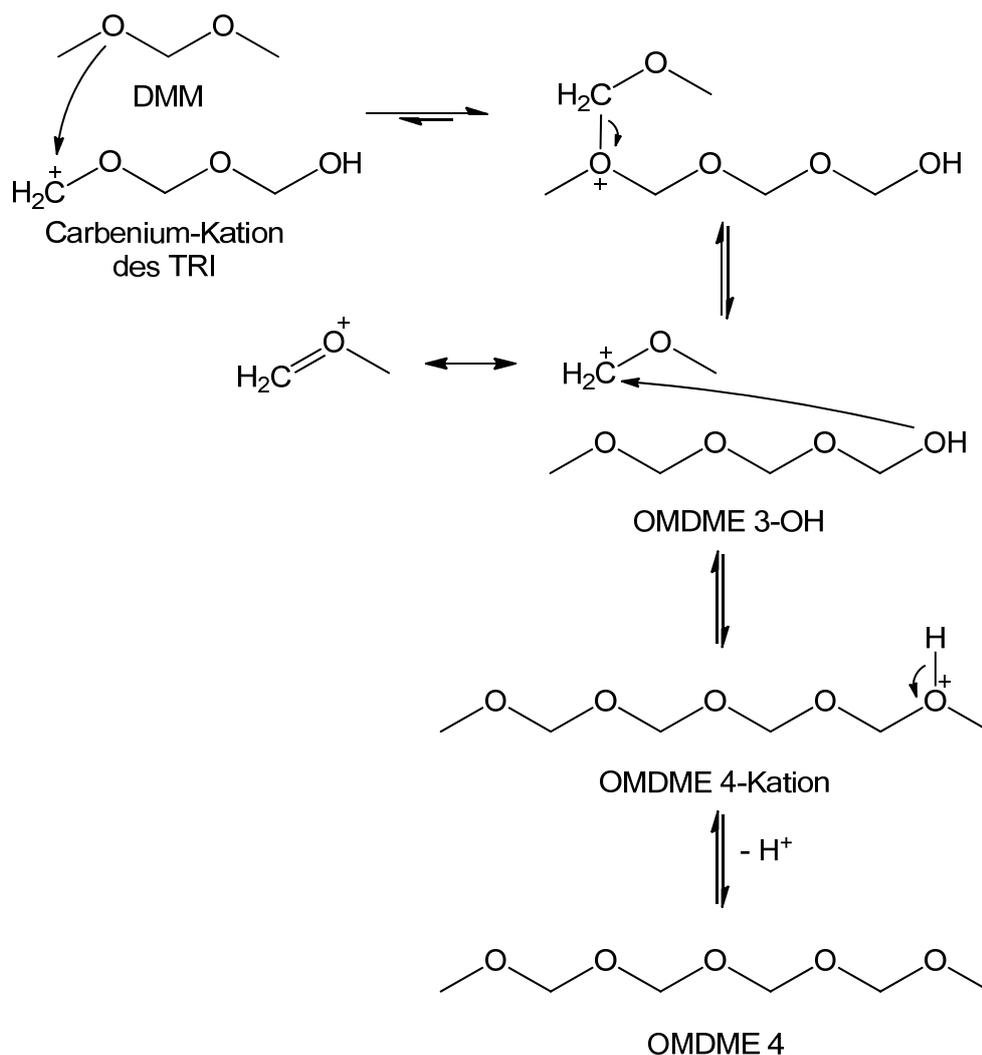
MeOH wirkt wie H₂O hemmend auf die Oligomerisierungsreaktion (siehe Kapitel 5.1.7). Dieses lässt sich zum einen durch die Bildung von H₂O in der Acetalisierungsreaktion aus MeOH und FA erklären. Zum anderen verschiebt eine

erhöhte MeOH-Konzentration die Gleichgewichtsreaktion des Carbenium-Kations des DMM (siehe Schema 37), wobei die Konzentration von aktiven Carbenium-Kationen leicht sinkt. Diese Abnahme wirkt inhibierend auf die gesamte Oligomerisierungsreaktion.

Um folglich eine kurze Initiierungsphase und eine hohe Reaktivität in der OMDME-Synthese synthetisiert aus DMM und TRI zu erreichen, muss entweder wasserfrei gearbeitet werden oder reaktives monomeres FA zum Beginn der Synthese addiert werden [81].

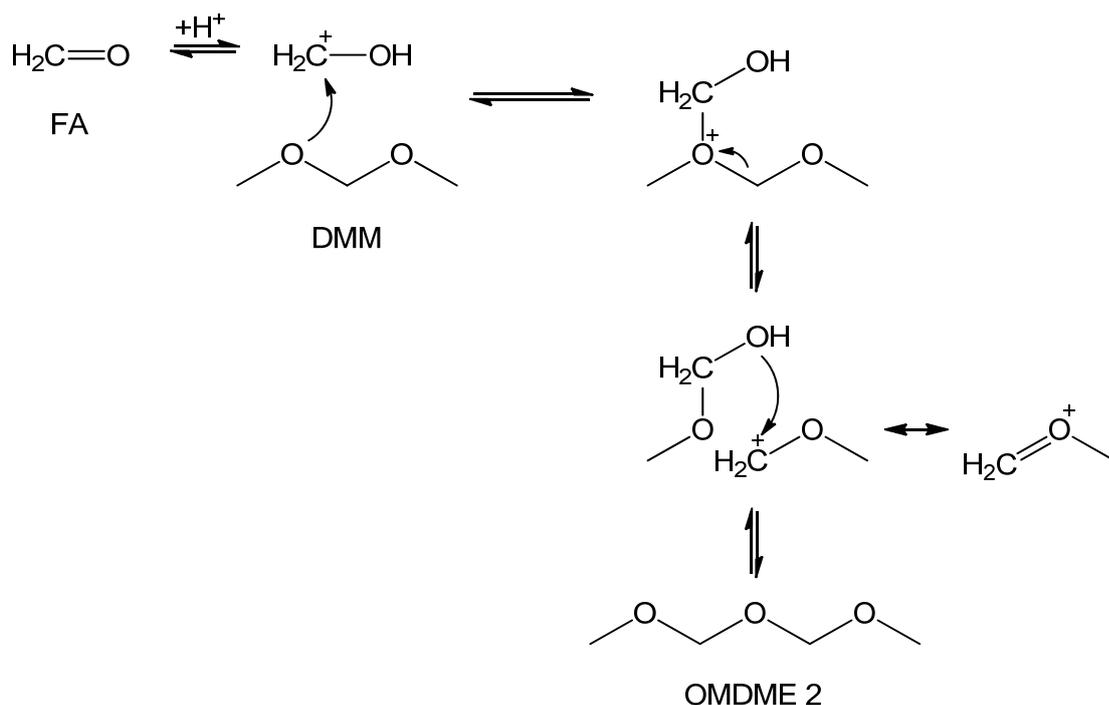
5.3.2 Kettenwachstum und Kettenabbruch

In der POM-Synthese erfolgt das Kettenwachstum durch die Addition von TRI an das aktivierte Carbenium-Kation des TRI (siehe Schema 7). Da bei der OMDME-Synthese jedoch DMM im Überschuss vorliegt, ist diese Aufbaureaktion eher unwahrscheinlich. Stattdessen tritt nach dem Kettenwachstum der direkte Kettenabbruch ein (siehe Schema 40). Mit dem aktivierten Carbenium-Kation des TRI reagiert DMM zu OMDME 3-OH gefolgt von der Umlagerung des Carbenium-Kations zum OMDME 4-Kation. Die Kettenabbruchsreaktion erfolgt letztendlich durch Deprotonierung. Der Einsatz von kurzkettigen Ethern wie DME als Kettenüberträger und -abbrecher scheitert aufgrund der fehlenden Mesomerie des Methyl-Kations, welches seiner Instabilität zufolge intermediär nicht gebildet werden kann [191]. Dieses führt sogar dazu, dass DME jegliche Carbenium-Kationen des TRI aufgrund seiner erhöhten Basizität im Vergleich zu TRI blockiert und die weitere Polymerisation lahmlegt. Kern et al. zeigten, dass spezielle Ether wie Allylether, Dibenzylether und Diisopropylether in der Lage sind als Kettenüberträger in der POM-Synthese zu fungieren. Diese Ether bilden durch mesomere oder induktive Effekte stabilisierte Carbenium-Kationen, ähnlich der des DMM, aus, wodurch die Polymerisation von TRI erfolgt und Umlagerungsreaktionen über das stabilisierte Carbenium-Kation möglich sind [191].



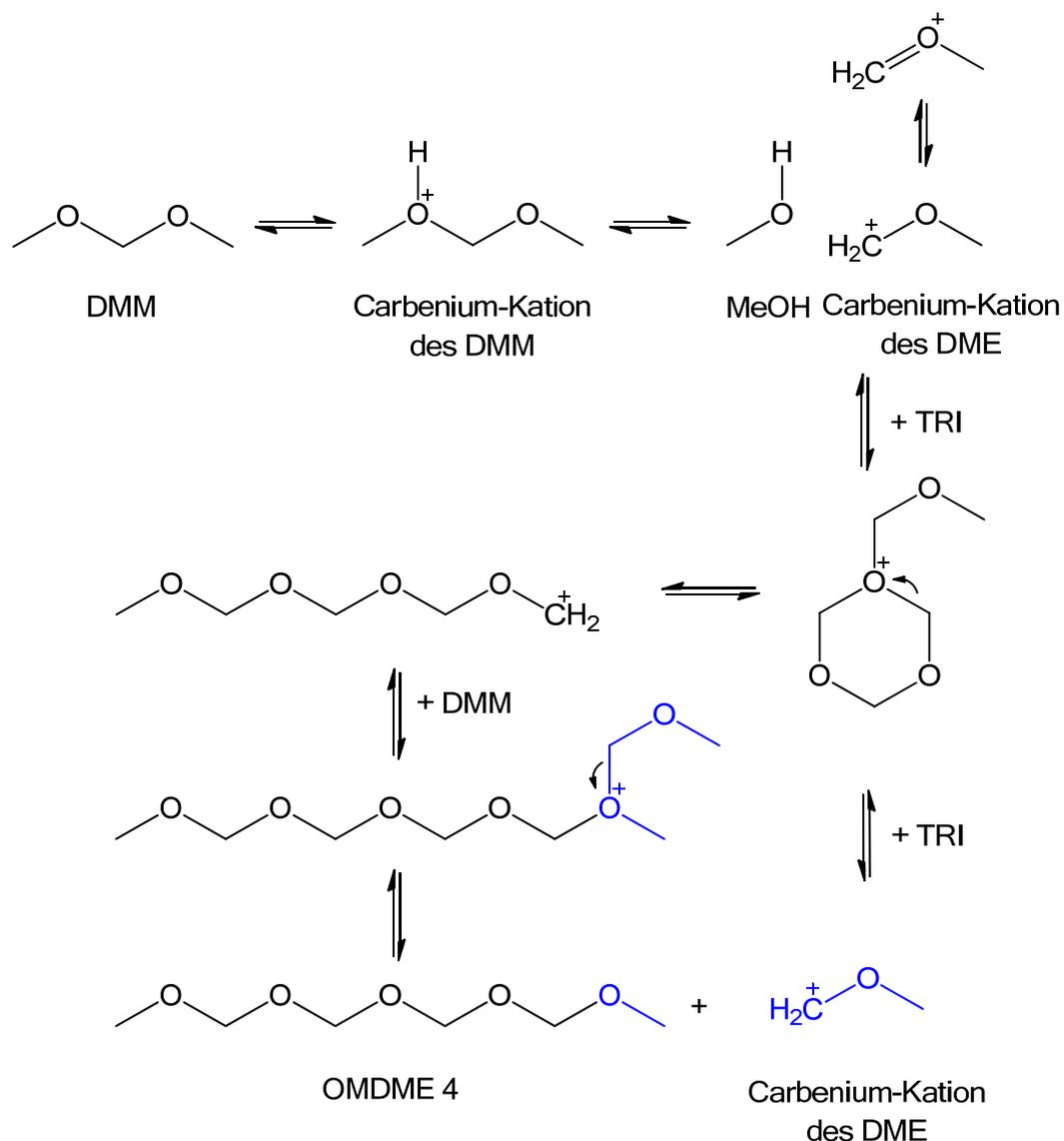
Schema 40. Kettenwachstum und –abbruch von aktiviertem TRI mit DMM zu OMDME 4.

Wie für die POM-Synthese beschrieben, liegt auch FA in der OMDME-Synthese in geringen Konzentrationen vor [190], welcher durch Protonierung in das aktive Carbenium-Kation überführt werden kann. Er reagiert folglich bevorzugt mit dem nukleophileren DMM statt mit dem ringstabilisiertem TRI, wodurch OMDME 2 durch den Einbau von FA in DMM entsteht (siehe Schema 41). Im trockenen System ist die Reaktivität von monomerem FA so hoch, dass freier FA mit der Natriumsulfid-Methode durch Titration in den durchgeführten Versuchen nicht identifiziert werden konnte. Sobald H_2O im Reaktionsgemisch vorliegt, erfolgt eine FA-Stabilisierung zum Methandiol. Dies konnte in Experimenten mit geringen H_2O -Konzentrationen mittels der FA-Titration nachgewiesen werden (beispielsweise Versuche aus Kapitel 5.1.7).



Schema 41. Kettenwachstum und -abbruch von aktiviertem FA mit DMM zu OMDME 2.

Die dominierende Aufbaureaktion findet jedoch vermutlich mit dem aktivierten Carbenium-Kation des DME statt, welches sich durch die säurekatalysierte Spaltung des DMM ergibt (siehe Schema 37). Dieses Kation liegt in höheren Konzentrationen als das Carbenium-Kation des TRI vor und kann wie FA als starke Lewis-Säure TRI aktivieren und die Ringöffnung einleiten (siehe Schema 42). Im Folgeschritt reagiert das oligomere Carbenium-Kation mit DMM durch Kettenübertragung zu OMDME 4. Dabei entsteht wiederum ein aktives Carbenium-Kation des DME, welches erneut TRI addieren kann.

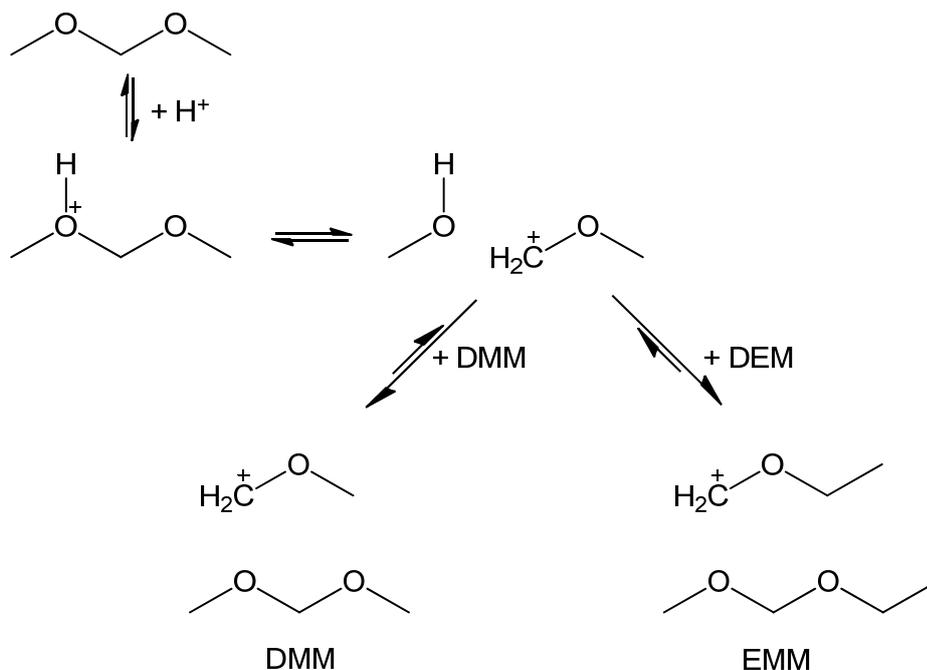


Schema 42. Kettenwachstum und -abbruch von aktiviertem DMM mit TRI zu OMDME 4.

Dieser stetige Katalysezyklus von aktiviertem DME-Kation mit TRI zu OMDME 4 sorgt für eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit in der OMDME-Synthese. Die Reaktivität sinkt jedoch rapide ab, sofern Verunreinigungen (z.B. H_2O , MeOH) vorliegen, die die reaktive Spezies des DME-Kations durch Nebenproduktbildung abfangen.

5.3.3 Transacetalisierung

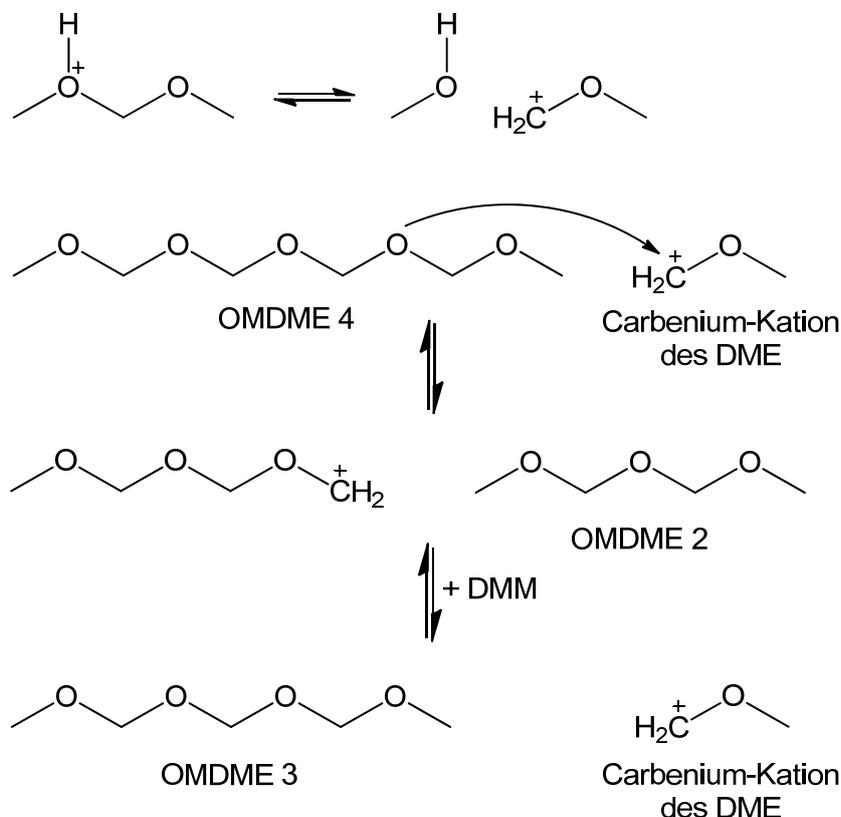
Abgeleitet von den TRI-Einbaumechanismen (siehe Kapitel 5.3.2) ist eine stark erhöhte OMDME 4-Konzentration im Produktgemisch naheliegend. Durch die schnell ablaufende Transacetalisierung wird die OMDME 4-Konzentration jedoch fortwährend abgesenkt. Bei den OMDME herrscht eine stetige Umlagerungsreaktion vor. DMM transacetalisiert beispielsweise mit sich selbst bereits zu Beginn der Reaktion lebhaft und fortlaufend. Diese Umlagerung konnte durch die Zugabe von DEM zu DMM experimentell nachgewiesen werden (siehe Kapitel 5.2.4). Nach der Protonierung des DMM bzw. DEM zum Oxonium-Kation erfolgt die Ausbildung des Carbenium-Kations. Dieses transacetalisiert mit DMM bzw. DEM, wobei die Umlagerung lediglich mit DMM und DEM durch die Bildung von EMM sichtbar wurde (siehe Schema 43).



Schema 43. Säurekatalysierte Transacetalisierung von DMM und DEM zu EMM.

Die schnelle Transacetalisierungsreaktion tritt ebenso bei den oligomeren OMDME auf. Dabei nähert sich im Laufe der Reaktion die molare OMDME n-Konzentration stetig der statistischen Schulz-Flory-Verteilung an. Die anfänglich erhöhten OMDME 4-Konzentrationen spiegeln den beschriebenen TRI-Einbau in DMM wider, der aufgrund schwindender Eduktkonzentrationen zunehmend nivelliert wird (siehe Abbildung 32 in Kapitel 5.1.4). Im Transacetalisierungsbeispiel (siehe Schema 44) reagiert das Carbenium-Kation des DME mit OMDME 4. Durch die Umlagerung

bildet sich OMDME 2 und OMDME 3 aus. Das zurückgewonnene resonanzstabilisierte Carbenium-Kation des DME kann direkt eine weitere Transacetalisierung oder Oligomerisierung einleiten.



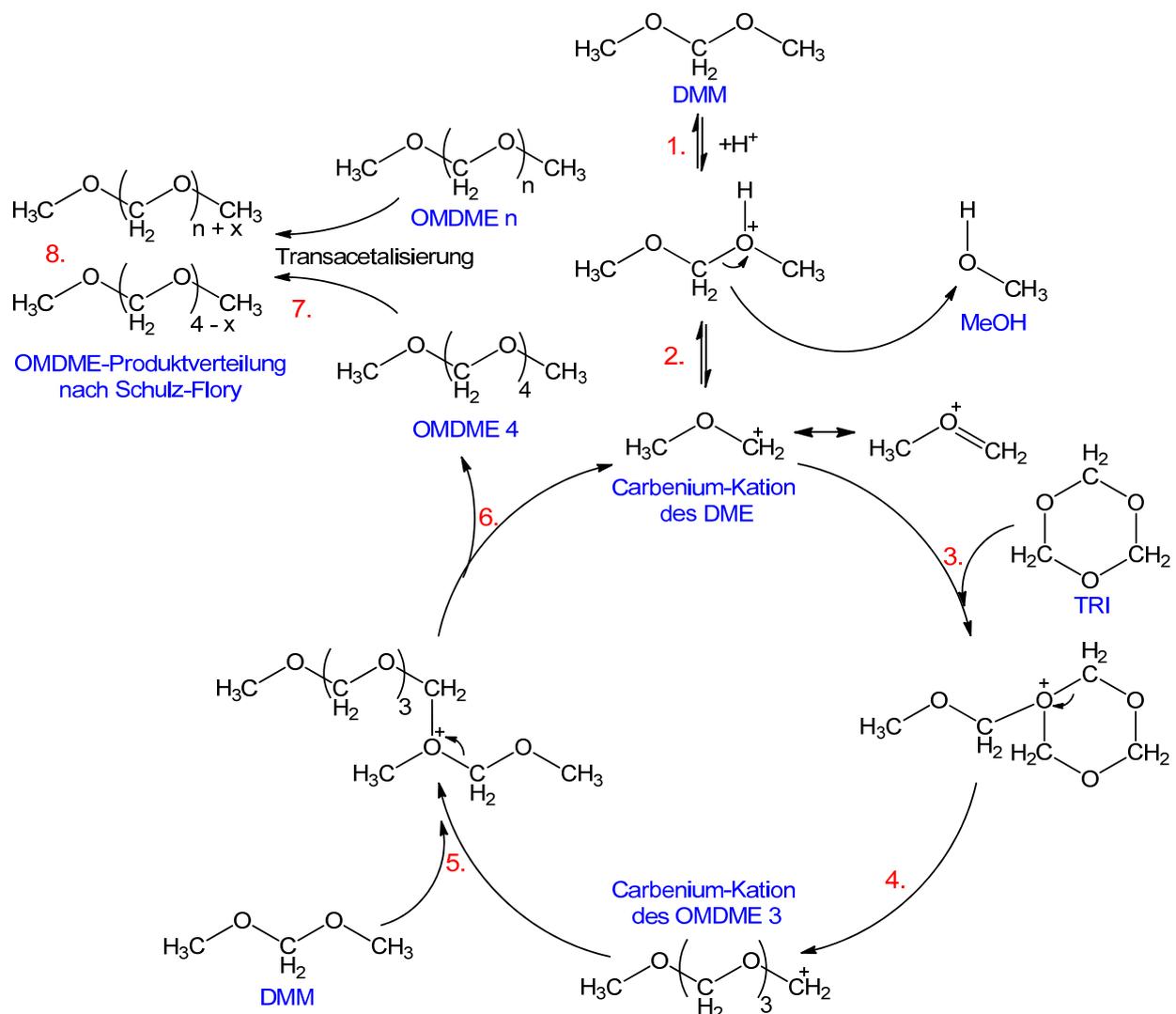
Schema 44. Säurekatalysierte Transacetalisierung von DMM und OMDME 4 zu OMDME 2 und OMDME 3.

Da die TRI-Ringöffnung in der Transacetalisierung ausbleibt und die sich bildenden Zwischenprodukte resonanzstabilisiert vorliegen, ist die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Transacetalisierung nicht überraschend. Dieses sorgt dafür, dass die Produktzusammensetzung stets der statischen Schulz-Flory-Verteilung folgt und eine selektive Synthese von OMDME mit definierter Kettenlänge nur schwer erreichbar ist.

5.3.4 Katalysezyklus

Anhand der postulierten Reaktionsschritte aus Kapitel 5.3.1, 5.3.2 und 5.3.3 kann ein Katalysezyklus für die dominierende Oligomerisierungsreaktion von TRI mit DMM aufgestellt werden, der die einzelnen Reaktionsschritte zusammenfassend erklärt (siehe Schema 45):

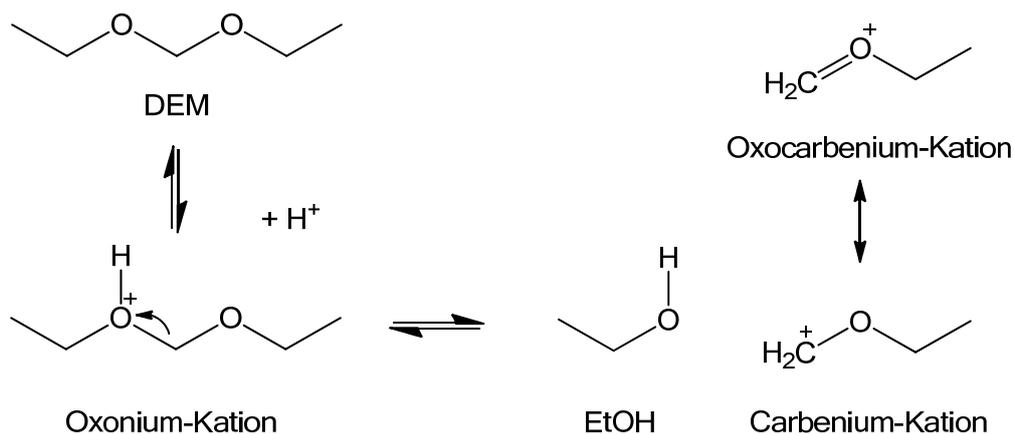
Im Initiierungsschritt erfolgt zunächst eine katalytische Aktivierung des DMM mittels Brønsted-Säure (1.). Unter Bildung vom resonanzstabilisierten Carbeniumkation des DME (2.) wird der Katalysezyklus eingeleitet. Hierbei addiert TRI nukleophil an das aktivierte Carbeniumkation des DME (3.) gefolgt von Ringöffnung zum Carbeniumkation des OMDME 3 (4.). Dieses Kation transacetalisiert beispielsweise mit DMM (5.) zu OMDME 4 unter erneuter Bildung vom Carbeniumkation des DME (6.). Das Kation des DME kann einen weiteren Katalysezyklus mit TRI einleiten (Schritt 3. bis 6.). Die beobachtete erhöhte OMDME 4-Konzentration zu Reaktionsstart wird durch die schnelle Transacetalisierungsreaktion mit OMDME n schnell nivelliert (7.). Nach der Transacetalisierung liegt die statistische Schulz-Flory-Verteilung der OMDME im Produktgemisch vor (8.).



Schema 45. Katalysezyklus in der Synthese von OMDME aus DMM und TRI katalysiert mit Brønsted-Säuren.

5.3.5 Reaktivitätsunterschiede bei DMM und DEM

Anhand der Oligomerisierungsversuche von DMM und DEM mit TRI konnte experimentell nachgewiesen werden, dass DMM eine höhere Reaktivität als DEM in der Reaktion besitzt (vergleiche Versuch Nr. 1.2.3 und 2.1.1). Neben der erhöhten Viskosität der OMDEE, gleichbedeutend mit vermindertem Stofftransport (siehe Tabelle 17) müssen weitere chemische Effekte eine inhibierende Rolle spielen. Wie bereits in Kapitel 5.3.1 erwähnt, weist DEM im Vergleich zu DMM eine leicht erhöhte Basizität aufgrund der Hyperkonjugation der Ethylgruppe auf. Demnach sollte die Protonierung des DEM begünstigt sein und das Gleichgewicht im Vergleich zum DMM mehr auf Seiten des protonierten Oxonium-Kations von DEM liegen. Durch die Hyperkonjugation der Ethylgruppe müsste jedoch auch das Carbenium-Kation stärker resonanzstabilisiert sein, sodass seine Lewis-Azidität durch die vermehrte Bildung des Oxocarbenium-Kations leicht gemindert ist (siehe Schema 46).

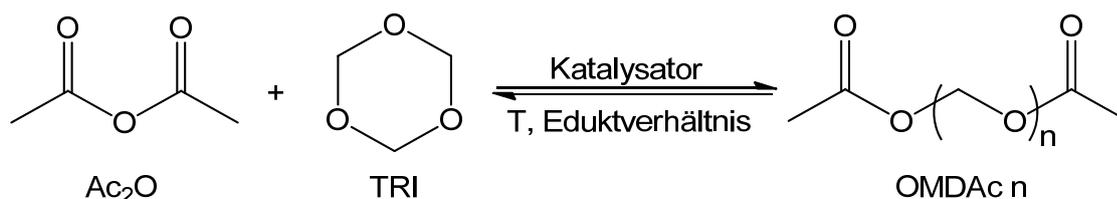


Schema 46. Gleichgewichte in der säurekatalysierten Aktivierung von DEM.

Demnach kann die Folgereaktion des Carbenium-Kations mit TRI zu OMDEE 4 gehemmt sein (siehe Schema 42), wodurch der OMDEE-Aufbaumechanismus über die TRI-Aktivierung wieder an Bedeutung gewinnt (siehe Schema 40). Des Weiteren ist vermutlich auch die Kettenabbruchreaktion langsamer, wodurch das Kettenwachstum mit weiterem TRI wie bei der POM-Synthese eintreten kann. Dies konnte anhand von erhöhten OMDEE 7-Konzentrationen in der Startphase der OMDEE-Reaktion mit BEA25 nachgewiesen werden (siehe Kapitel 5.2.1 und Abbildung 87 im Anhang), welche in vergleichbaren Experimenten in der OMDME-Reaktion ausbleibt.

5.4 OMDAc aus Ac₂O und TRI nach Syntheseroute A

Neben der Einführung der Ethylgruppe ist eine weitere Endgruppenmodifikation der Oxymethylene durch Carboxylate möglich. In der POM-Herstellung hat sich vor allem das Acetat als Endgruppe bewährt. In der Synthese wird es daher in Form des reaktiven Acetanhydrids (Ac₂O) zugesetzt (siehe Schema 47). Anhand vergleichender Versuche mit A36Korn, A36pw und BEA25 als Katalysator sollen Reaktivitätsunterschiede von Ac₂O zu DMM und DEM herausgestellt werden. Daher wurden für die OMDAc-Synthese ausführliche Versuchsreihen mit Ac₂O und TRI im Glaskolben durchgeführt und mit den OMDME- und OMDEE-Ergebnissen verglichen. Durch Variation der Temperatur und der Eduktverhältnisse wurden Rückschlüsse auf die Kinetik und Produktverteilung erzielt. Die Untersuchung der Produktgemische erfolgte gaschromatographisch. Die allgemeine Versuchsdurchführung ist in Kapitel 4.2 aufgeführt.



Schema 47. OMDAc aus Ac₂O und TRI nach Syntheseroute A.

Da sowohl FA als auch Ac₂O sehr reaktive Moleküle sind, wurde in Blindversuchen deren Reaktivität ohne die Zugabe eines Katalysators untersucht. Weder bei der Reaktion von Ac₂O mit TRI noch bei der von Ac₂O mit *p*-FA konnte bei 100 °C nach 4 h eine Reaktion nachgewiesen werden.

5.4.1 Parameterstudien

In der Literatur wurde die OMDAc-Synthese aus Ac_2O und TRI bislang nur mit starken Brønsted-Säuren wie Schwefelsäure, Perchlorsäure und *para*-Toluolsulfonsäure durchgeführt, wobei über eine „*lebhaft*e Exothermie“ während der Reaktion berichtet wurde [147-151]. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde zunächst A36Korn als Katalysator eingesetzt und die Temperatur bei jedem Versuch erhöht bis moderate Reaktionsgeschwindigkeiten ohne Vorliegen einer Temperaturerhöhung erzielt werden konnten. Die Wärmeabfuhr wurde durch ein Wasserbad garantiert. Erst ab 90 °C Reaktionstemperatur konnte eine leichte Exothermie durch Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches um 2 K beim Reaktionsstart beobachtet werden. Nach 240 min wurden die Versuche abgebrochen. In jedem Versuch lag eine andere Produktzusammensetzung vor, obwohl stets ein Vollumsatz von Ac_2O erreicht werden konnte (siehe Tabelle 63) und die Produktzusammensetzung zeitlich konstant verlief (siehe Abbildung 61).

Tabelle 63. Variation der Temperatur in der OMDAc-Synthese mit A36Korn (25.6 g Ac_2O , 15.0 g TRI, 0.30 g A36Korn, 1 atm, 800 U/min, 240 min Reaktionszeit).

Nr.	T (°C)	$t_{1/2}[\text{TRI}]$ (min) ^a	$t_{1/2}[\text{Ac}_2\text{O}]$ (min) ^b	$t_{\text{VU}}[\text{Ac}_2\text{O}]$ (min) ^c	X_{TRI} (%) ^d	$X_{\text{Ac}_2\text{O}}$ (%) ^e	$S_{\text{OMDAc 3,max}}$ (mol%) ^f
4.1.1	60	34	43	240	98.2	100	26.3
4.1.2	80	26	29	120	97.3	100	22.6
4.1.3	90	16	20	90	96.9	100	18.9

^a TRI-Halbwertszeit, ^b Ac_2O -Halbwertszeit, ^c Zeit bis Vollumsatz von Ac_2O , ^d Umsatz TRI, ^e Umsatz Ac_2O , ^f maximale Produktselektivität von OMDAc 3 während der Reaktion.

Bei jedem Versuch konnte im Verlauf der Reaktion eine hohe Selektivität von OMDAc 3 beobachtet werden, welche kurz vor dem Vollumsatz von Ac_2O maximal war. Da diese OMDAc 3-Selektivität auffällig hoch war, ist der direkte Einbau von TRI in Ac_2O , wie bereits durch King et al. beschrieben, naheliegend [151]. Nachdem das Ac_2O vollständig umgesetzt war, blieb der TRI-Einbau aus und die OMDAc 3-Konzentration sank auf ein niedrigeren Wert ab (siehe $S_{\text{OMDAc 3}}$ in Abbildung 61).

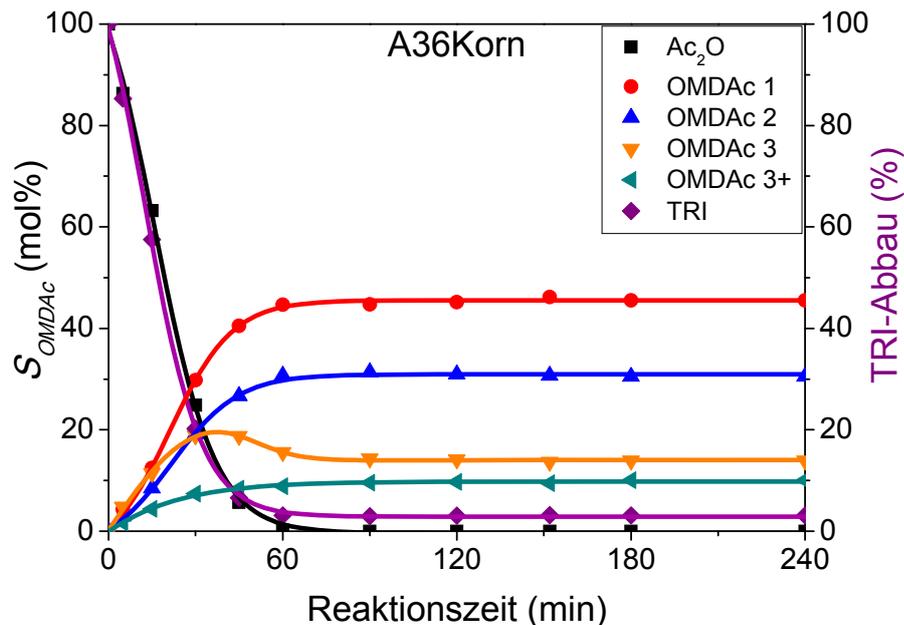


Abbildung 61. OMDAc-Selektivität und TRI-Abbau während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 4.1.3 katalysiert mit A36Korn (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 63).

In Vorversuchen mit BEA25 und A36pw als Katalysatoren wurde bei jedem Versuch im Glaskolben eine deutliche Temperaturerhöhung aufgrund von Exothermie im Reaktionsgemisch von über 10 K beobachtet, welche nur durch intensive Kühlung gemindert werden konnte. Für eine kontrollierbare Reaktionsführung wurde zur Verdünnung des Reaktionsgemisches ein Lösungsmittel hinzugeben. Anhand der Löslichkeitsversuche (siehe Anhang: Tabelle 72) wurde Ethylacetat (EtOAc) als bestes Lösungsmittel ermittelt, welches inert ist und keine Peaküberlagerungen in der GC-Produktanalytik hervorruft.

Im Reaktionsgemisch mit EtOAc konnte die Oligomerisierungsreaktion von TRI mit Ac₂O mit A36pw und BEA25 bei geringer Katalysatorbeladung von 1 m%_{TRI} isotherm durchgeführt werden. Dabei katalysierte BEA25 die Reaktion deutlich besser als A36pw (siehe Tabelle 64 und Tabelle 65). Während bei 60 °C mit A36pw die TRI-Halbwertszeit nach 83.0 min (siehe Versuch Nr. 4.1.4) erreicht war, konnte diese mit BEA25 bereits nach 3.0 min (siehe Versuch Nr. 4.1.7) erreicht werden. Durch Temperaturerhöhung auf 80 °C konnten mit A36pw annähernd vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten wie beim Versuch mit BEA25 bei 60 °C erzielt werden (siehe Tabelle 64 und Tabelle 65). Während der Ac₂O-Umsatz beim A36pw nach 200 min bei bis zu 99.4% lag, erreichte er beim BEA25 lediglich 96.4%. Ein Vollumsatz von Ac₂O wie zuvor bei den A36Korn-Versuchen ohne EtOAc (siehe Tabelle 63) konnte nicht beobachtet werden.

Tabelle 64. Variation der Temperatur in der OMDAc-Synthese katalysiert mit A36pw (4.26 g Ac₂O, 2.5 g TRI, 0.025 g A36pw, 1 atm, 800 U/min, 180 min Reaktionszeit) in 15 ml EtOAc.

Nr.	T (°C)	t _{1/2} [TRI] (min)	t _{1/2} [Ac ₂ O] (min)	X _{TRI} (%)	X _{Ac₂O} (%)	S _{OMDAc 3,max} (mol%)
4.1.4	60	83.0	170.0	76.9	55.3	42.4
4.1.5	80	7.5	12.5	95.3	99.4	40.3

^a VU = Vollumsatz

Tabelle 65. Variation der Temperatur in der OMDAc-Synthese katalysiert mit BEA25 (4.26 g Ac₂O, 2.5 g TRI, 0.025 g BEA25, 1 atm, 800 U/min, 200 min Reaktionszeit) in 15 ml EtOAc.

Nr.	T (°C)	t _{1/2} [TRI] (min)	t _{1/2} [Ac ₂ O] (min)	X _{TRI} (%)	X _{Ac₂O} (%)	S _{OMDAc 3,max} (mol%)
4.1.6	50	6.3	12	100	90.6	28.0
4.1.7	60	3.0	6	98.3	96.4	26.4

^a VU = Vollumsatz, ^b im Verlauf der Reaktion nicht erreicht.

Betrachtet man beide Reaktionsverläufe, so fällt auf, dass der TRI-Abbau bei jedem Versuch schnell verläuft, wohingegen der zeitliche Ac₂O-Umsatz beim BEA25 nach anfänglich starkem Abbau mit schwindendem TRI-Gehalt abflacht (siehe Abbildung 62). Der hohe TRI-Verbrauch beim BEA25 resultiert aus der Bildung langkettiger Oligomere (OMDAc 3+), die neben OMDAc 1-3 im Produktgemisch vorlagen. Die Selektivität von OMDAc 3+ betrug im Maximum 16.1 mol%. Obwohl Ac₂O hochreaktiv ist und mit FA schnell reagiert, scheinen höhere OMDAc inkorporiertes FA nur langsam abzugeben. Die Transacetalisierung scheint deutlich gehemmt zu sein, sodass der Ac₂O-Abbau ohne TRI nur sehr langsam erfolgte. Beim A36pw hingegen bildete sich zu Beginn vorzugsweise OMDAc 3 mit einer maximalen Selektivität von 40.3 mol% aus. Erst durch den fortschreitenden TRI- und Ac₂O-Umsatz sank die erhöhte OMDAc 3-Konzentration weiter ab. Des Weiteren konnte eine erhöhte OMDAc 6-Konzentration nachgewiesen werden, was eine weitere TRI-Insertion in OMDAc 3 belegt.

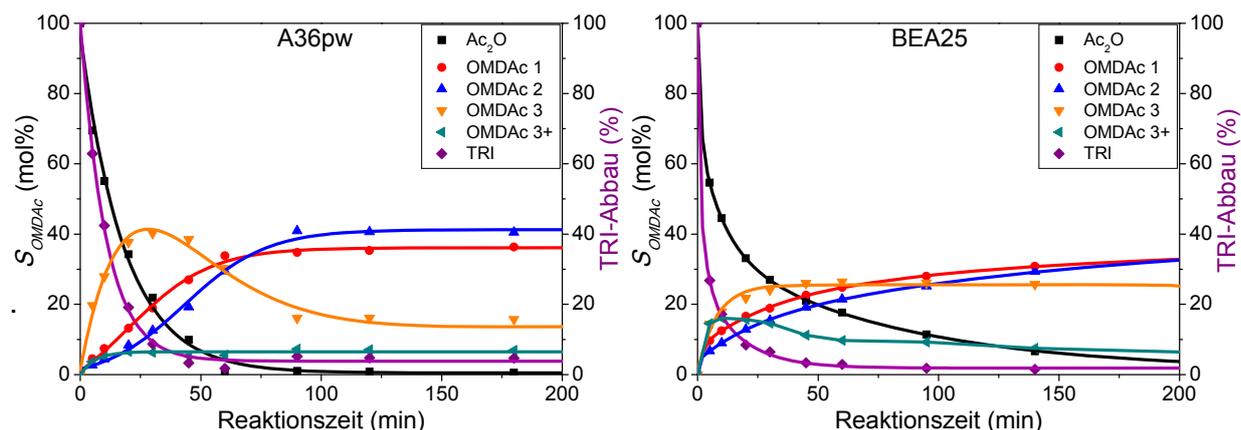


Abbildung 62. OMDAc-Selektivität und TRI-Abbau während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 4.1.5 (links) und 4.1.7 (rechts) katalysiert mit A36pw bzw. BEA25 (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 64 und Tabelle 65).

Wie zuvor liegen bei allen Reaktionen zum Ende unterschiedliche Produktgemische vor, sodass das Gleichgewicht trotz zeitlich konstanter Produktzusammensetzungen nicht erzielt werden konnte. Die OMDAc 1- und OMDAc 2-Konzentrationen wuchsen im Reaktionsverlauf nahezu gleich an und erreichten gegen Ende der Reaktion ihre Maximalkonzentration. Da höherkettige OMDAc zunehmend abgebaut wurden, scheint das thermodynamische Gleichgewicht in der OMDAc-Reaktion eher bei den kurzkettigen Oligomeren OMDAc 1 und OMDAc 2 zu liegen [151], deren Bildung kinetisch durch die verminderte Fähigkeit zur Transacetalisierung gehemmt ist.

Zum direkten Vergleich wurden Versuche mit Ac_2O und *p*-FA unter Einsatz von A36pw und BEA25 durchgeführt. Statt TRI wurde die gleiche Menge *p*-FA eingewogen bei ansonsten gleichbleibenden Versuchsbedingungen inklusive EtOAc als Lösungsmittel (siehe Tabelle 66). Während bei 70 °C nach 120 min beim A36pw nur ein geringer Ac_2O -Umsatz von 5.8% vorlag, konnte beim BEA25 ein Ac_2O -Umsatz von 98.7% erzielt werden. Ohne den Einsatz von EtOAc war A36pw und BEA25 bei 70 °C in der Oligomerisierung mit *p*-FA hoch aktiv, sodass innerhalb von 15 min unter starker Exothermie (Temperaturanstieg um +13 K bzw. +17 K) und bei Ac_2O -Vollumsatz vergleichbare Produktzusammensetzungen erzielt werden konnten (siehe Tabelle 66). Im Vergleich zu den vorherigen OMDAc-Versuchen scheint die Zusammensetzung erstmalig dem thermodynamischen Gleichgewicht annähernd zu entsprechen, wobei beim Versuch mit BEA25 als Hauptprodukte

OMDAc 1 (57.0 mol%), gefolgt von OMDAc 2 (18.9 mol%) und OMDAc 3 (12.1 mol%) gebildet wurden.

Tabelle 66. OMDAc-Synthese aus Ac_2O und *p*-FA mit A36 bzw. BEA25 (4.26 g Ac_2O , 2.0 g TRI, 0.025 g Kat., 70 °C, 1 atm, 800 U/min, 120 min Reaktionszeit) mit und ohne EtOAc.

Nr.	Kat.	$t_{1/2}[\text{FA}]$ (min)	$t_{1/2}[\text{Ac}_2\text{O}]$ (min)	X_{FA} (%)	$X_{\text{Ac}_2\text{O}}$ (%)	$S_{\text{OMDAc 1}}$ (mol%)	$S_{\text{OMDAc 2}}$ (mol%)	$S_{\text{OMDAc 3}}$ (mol%)
4.1.8 ^a	A36pw	--	--	3.1	5.8	4.9	0.9	0
4.1.9 ^b	A36pw	<15	<15	93.2	100	59.0	18.7	10.9
4.1.10 ^a	BEA25	18.0	14.4	80.4	98.7	67.4	14.6	10.2
4.1.11 ^b	BEA25	<15	<15	99.3	100	57.0	18.9	12.1

^a mit 15ml EtOAc, ^b ohne EtOAc mit starker Exothermie

Beim Versuch mit BEA25 stiegen im Verlauf der Reaktion die OMDAc-Konzentrationen aufgrund der stetigen Oligomerisierung von *p*-FA mit Ac_2O kontinuierlich an (siehe Versuch Nr. 4.1.10 in Abbildung 63). Eine erhöhte OMDAc 3-Konzentration konnte weder in der Startphase noch im weiteren Verlauf der Reaktion nachgewiesen werden. Der Vorschlag eines direkten TRI-Einbaus bei den Ac_2O -TRI-Versuchen unter Bildung von OMDAc 3 kann mit dieser Beobachtung nochmals bekräftigt werden. Als Hauptprodukt bildet sich hierbei OMDAc 1 aus. Ein hoher Umsatz von *p*-FA, wie es bei den Versuchen mit TRI und Ac_2O beobachtet wurde (siehe Abbildung 62), entfällt, da sich vermehrt kurzkettige OMDAc ausbilden.

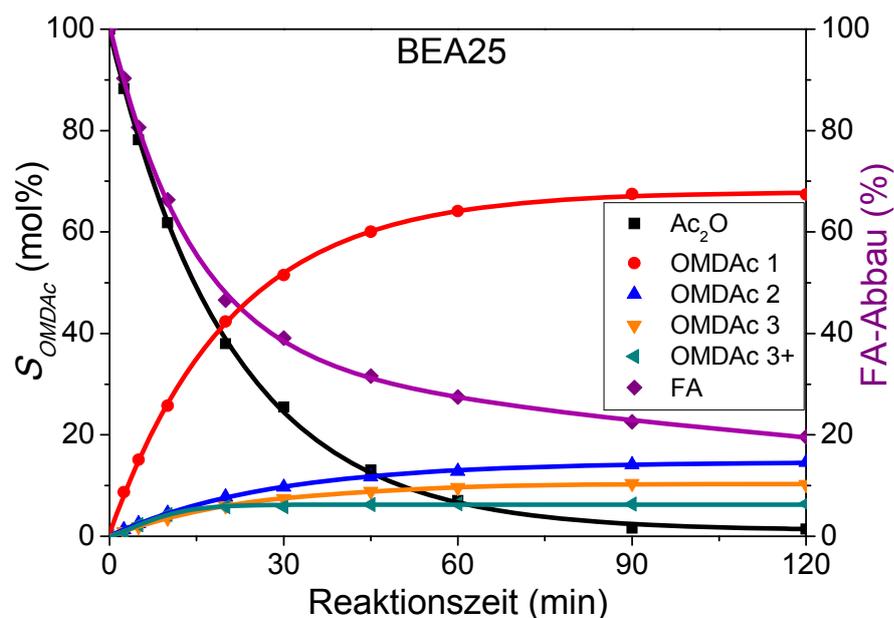


Abbildung 63. OMDAc-Selektivität und FA-Abbau während des Reaktionsverlaufs von Ac_2O und *p*-FA (siehe Tabelle 66, Versuch Nr. 4.1.10) katalysiert mit BEA25.

5.4.2 Variation des TRI/Ac₂O-Verhältnisses

Zur Bestimmung der Produktzusammensetzungen bei unterschiedlichen TRI/Ac₂O-Verhältnissen wurden die Oligomerisierungsreaktionen über 24 h bei 80 °C mit A36Korn durchgeführt. Die Reaktionsparameter und die erhaltenen Produktselektivitäten sind in Tabelle 67 aufgeführt. Versuch Nr. 4.2.6 mit einem FA/Ac₂O-Verhältnis von 2.00 mol/mol entspricht in der Einwaage den zuvor durchgeführten Versuchen aus Kapitel 5.4.1. Die erhaltenen Produktgemische folgen in ihrer Zusammensetzung nicht der Schulz-Flory-Verteilung. Die in den OMDME und OMDEE-Reaktionen stets beobachtete Verteilung liegt demnach in der OMDAc-Synthese nicht vor.

Tabelle 67. Variation des TRI-Gehalts in der OMDAc-Synthese katalysiert mit A36Korn (13.6 g Ac₂O, 0.075 g A36Korn, 80 °C, 1 atm, 800 U/min, 24 h Reaktionszeit).

Nr.	TRI (g)	FA ^a /Ac ₂ O (mol/mol)	X _{TRI} (%)	X _{Ac₂O} (%)	S _{OMDAc 1} (mol%)	S _{OMDAc 2} (mol%)	S _{OMDAc 3} (mol%)
4.2.1	1	0.25	100.0	22.4	12.8	9.6	0.0
4.2.2	2	0.50	100.0	33.8	19.5	14.3	0.0
4.2.3	3	0.75	100.0	52.7	31.1	21.5	0.0
4.2.4	4	1.00	100.0	70.2	43.8	26.3	0.0
4.2.5	6	1.50	100.0	100.0	59.5	28.0	8.5
4.2.6	8	2.00	97.2	100.0	43.1	33.0	14.8
4.2.7	10	2.50	95.6	100.0	35.1	29.7	17.9
4.2.8	12	3.00	94.7	100.0	29.2	27.5	19.0

^a entspricht FA-Gehalt in TRI (3 mol FA \triangleq 1 mol TRI).

In Abbildung 64 ist die massenbezogene Produktzusammensetzung aufgeführt. Ab einem FA/Ac₂O-Gehalt von nur 1.50 mol/mol wurde Ac₂O vollständig umgesetzt, wobei OMDAc 3 und höhere OMDAc im Produktgemisch vorlagen. Es scheint, dass, solange Ac₂O im Produktgemisch enthalten ist, sich OMDAc 3 im Reaktionsverlauf langsam zu OMDAc 1 und OMDAc 2 umlagert und der freiwerdende FA mit dem reaktiven Ac₂O abreagieren kann (siehe Abbildung 64). Ob das thermodynamische Gleichgewicht tatsächlich vorlag, konnte nicht nachgewiesen werden, da bei fortgeschrittenen Reaktionszeiten FA aus dem Gemisch ausgaste und sich an den kalten Stellen am Rand des Glaskolbens in Form von *p*-FA ablagerte.

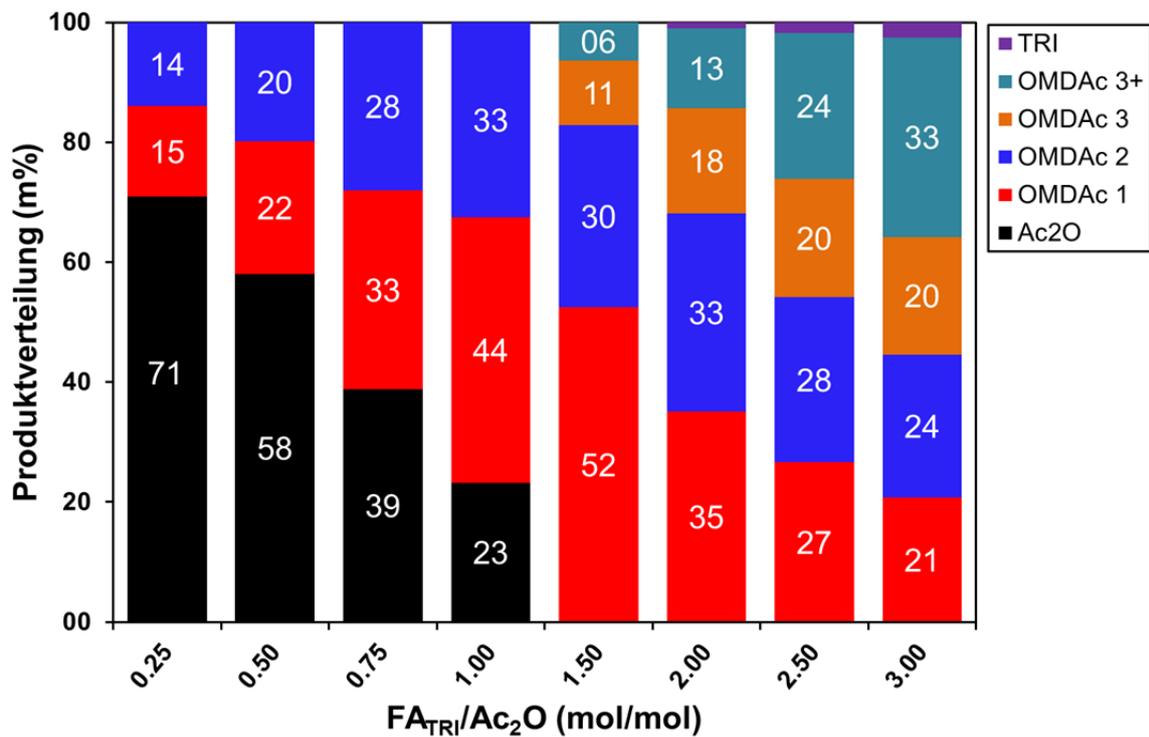


Abbildung 64. Massenbezogene Produktverteilung in den OMDAc-Versuche mit variierendem TRI/Ac₂O-Verhältnissen (siehe Versuch Nr. 4.2.1-4.2.8 in Tabelle 67), FA_{TRI} entspricht dem in TRI gebundenen FA.

5.4.3 Transacetalisierung von OMDAc

In Kapitel 5.4.1 konnte in jedem Versuch mit den Edukten Ac₂O und TRI eine signifikant erhöhte OMDAc 3-Konzentrationen festgestellt werden, was durch einen direkten TRI-Einbaus in Ac₂O bei gleichzeitig langsamer Transacetalisierungsgeschwindigkeit erklärt werden konnte. Wie zuvor bei den OMDME- und OMDEE-Versuchen wurde die Transacetalisierung der OMDAc näher untersucht. In der hier durchgeführten Versuchsreihe wurden zunächst Ac₂O mit OMDAc 3 transacetalisiert (siehe Tabelle 68) und im Anschluss OMDAc 1, 2 und 3 einzeln auf ihre Stabilität im sauren Medium hin untersucht (siehe Tabelle 69).

Bei den Ac₂O-OMDAc 3-Versuchen wurde das Eduktverhältnis so gewählt, dass ein FA/Ac₂O-Verhältnis von 2.00 mol/mol vorlag, welches dem FA/Ac₂O-Verhältnis von Versuch Nr. 4.2.6 aus Kapitel 5.4.2 entspricht. Anhand der ermittelten Produktkonzentrationen im Versuch Nr. 4.2.6 müsste die OMDAc 1-, OMDAc 2- und OMDAc 3-Selektivität nach der Transacetalisierungsreaktion annähernd 43 mol%, 33 mol% und 15 mol% betragen. Dieses Produktverhältnis konnte weder beim A36pw noch beim BEA25 nachgewiesen werden (siehe Tabelle 68). Wie zuvor konnte bei BEA25 eine erhöhte Reaktivität im Vergleich zu A36pw ermittelt werden. Inkorporierter FA aus OMDAc 3 reagierte in der Transacetalisierung mit Ac₂O hauptsächlich zu OMDAc 1 und OMDAc 2, sodass meist nur der Kettenabbau von OMDAc 3 beobachtet werden konnte. Nach 180 min Reaktionszeit betrug die OMDAc 1-, OMDAc 2- und OMDAc 3-Selektivität beim BEA25-Versuch 27.4 mol%, 44.8 mol% und 22.5 mol%. Im Vergleich zu den durchgeführten Transacetalisierungen von OMDME und OMDEE (siehe Kapitel 5.1.5 (DMM + OMDME 4) und Kapitel 5.2.4 (DEM + OMDEE 4) ist die Transacetalisierung von Ac₂O mit OMDAc 3 gehemmt. Während das Erreichen des Gleichgewichts bei der Transacetalisierung von OMDME und OMDEE bei 25 °C innerhalb von wenigen Minuten erfolgte, konnte die ermittelte Produktzusammensetzung von Versuch Nr. 4.2.6 (siehe Tabelle 67) bei der Transacetalisierung von OMDAc 3 mit Ac₂O selbst nach 180 min bei 70 °C nicht erreicht werden (siehe Tabelle 68 und Abbildung 65).

Tabelle 68. Versuche zur Transacetalisierung von Ac_2O und OMDAc 3 mit A36pw und BEA25 (1.4 g Ac_2O , 5.3 g OMDAc 3, 0.025 g Kat., 70 °C, 1 atm, 800 U/min, 180 min Reaktionszeit) in 15 ml EtOAc.

Nr.	Kat.	$n_{\text{Ac}_2\text{O}}$ (mol%)	$n_{\text{OMDAc 3}}$ (mol%)	$S_{\text{Ac}_2\text{O}}$ (%)	$S_{\text{OMDAc 1}}$ (mol%)	$S_{\text{OMDAc 2}}$ (mol%)	$S_{\text{OMDAc 3}}$ (mol%)
4.3.1	A36pw	33.3	66.7	14.0	17.0	22.1	45.3
4.3.2	BEA25	33.3	66.7	1.5	27.4	44.8	22.5

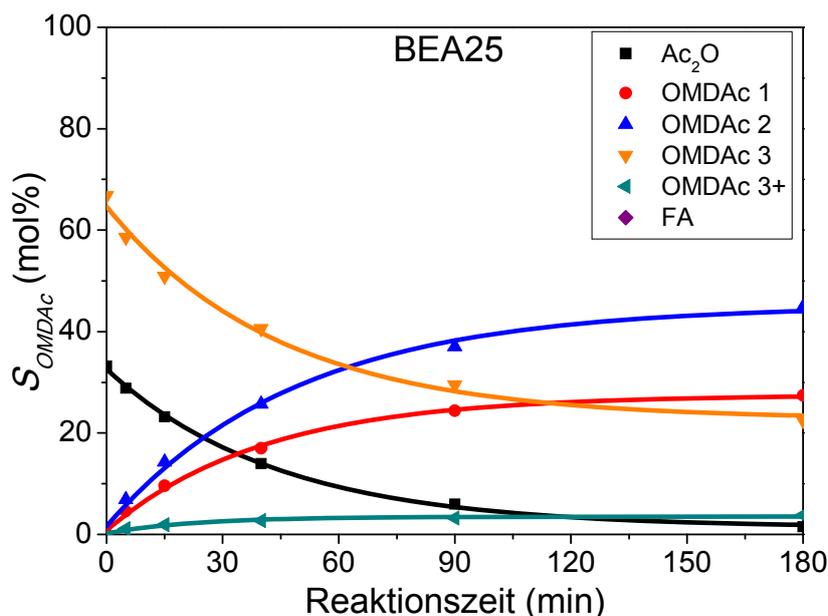


Abbildung 65. Zeitlicher Verlauf der molaren OMDAc-Selektivität in der Transacetalisierungsreaktion von Ac_2O mit OMDAc 3 mit BEA25 bei 70 °C (siehe Tabelle 68, Versuch Nr. 4.3.2).

Die Transacetalisierungsrate der Reinstoffe OMDAc 1, OMDAc 2 und OMDAc 3 wurde anhand vergleichender Versuche bei 70 °C mit A36pw und BEA25 ermittelt (siehe Tabelle 69). OMDAc 1 und OMDAc 2 zeigten in diesen Versuchen innerhalb von 300 min und bei 70 °C weder beim A36pw noch beim BEA25 das Bestreben inkorporierten FA umzulagern, was anhand der Umsätze X_{Edukt} verdeutlicht wird.

Tabelle 69. Versuche zur Transacetalisierung von OMDAc 1, 2 und 3 mit A36pw und BEA25 (0.025 g Kat., 70 °C, 1 atm, 800 U/min, 300 min Reaktionszeit) in 15 ml EtOAc.

Nr.	Kat.	Edukt	m_{Edukt} (g)	n_{Edukt} (mmol)	X_{Edukt} (%)
4.3.3	A36pw	OMDAc 1	3.7	28	--
4.3.4	BEA25	OMDAc 1	3.7	28	--
4.3.5	A36pw	OMDAc 2	4.6	28	5.5
4.3.6	BEA25	OMDAc 2	4.6	28	4.4
4.3.7	A36pw	OMDAc 3	5.3	28	73.3
4.3.8	BEA25	OMDAc 3	5.3	28	73.3

Lediglich bei OMDAc 3 konnte eine erhöhte Transacetalisierungsrate beobachtet werden, wobei als Hauptprodukt OMDAc 2 und OMDAc 3+ nachgewiesen wurden (siehe Abbildung 66). Die Konzentration von OMDAc 1, welches erst durch Abbau von OMDAc 2 gebildet werden kann, blieb während des Reaktionsverlaufs gering. Die Deoligomerisierung von OMDAc 3 zu OMDAc 1 scheint hier stark gehemmt zu sein.

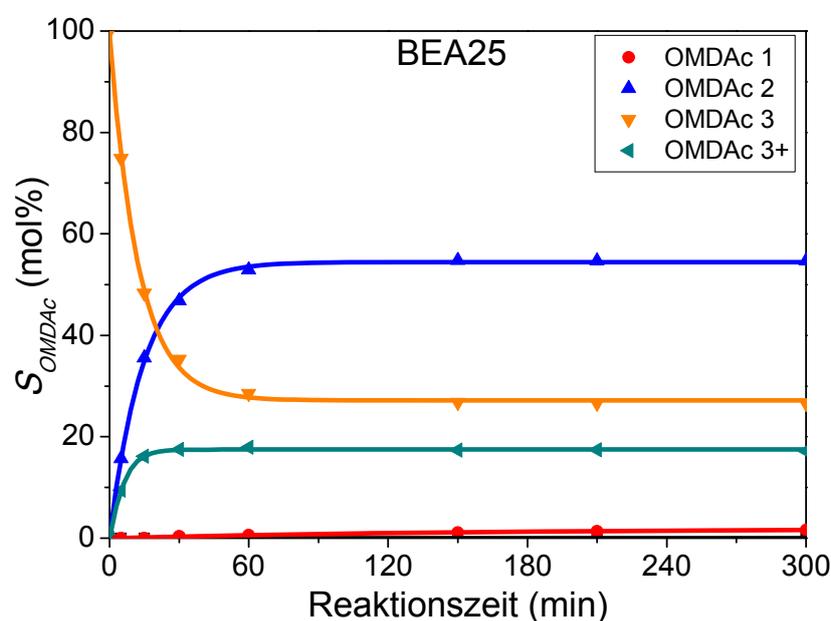
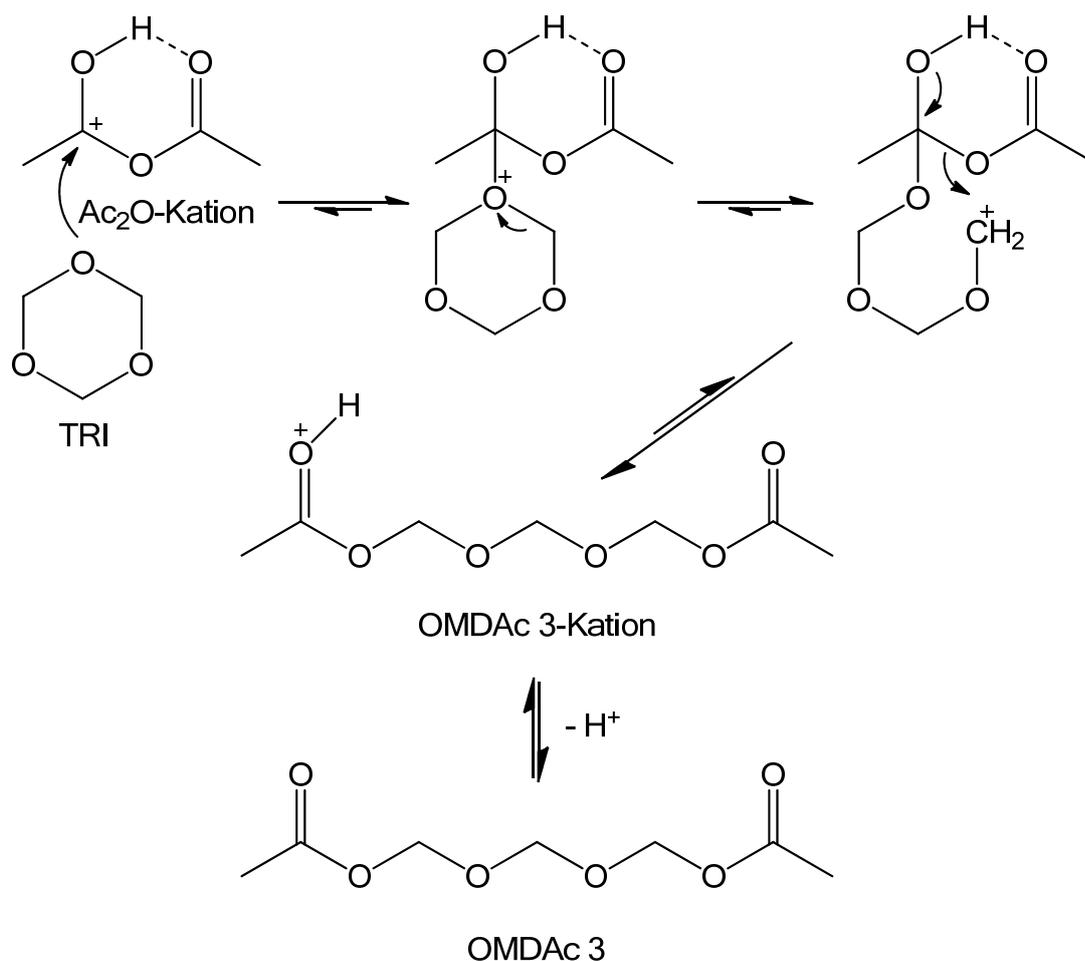


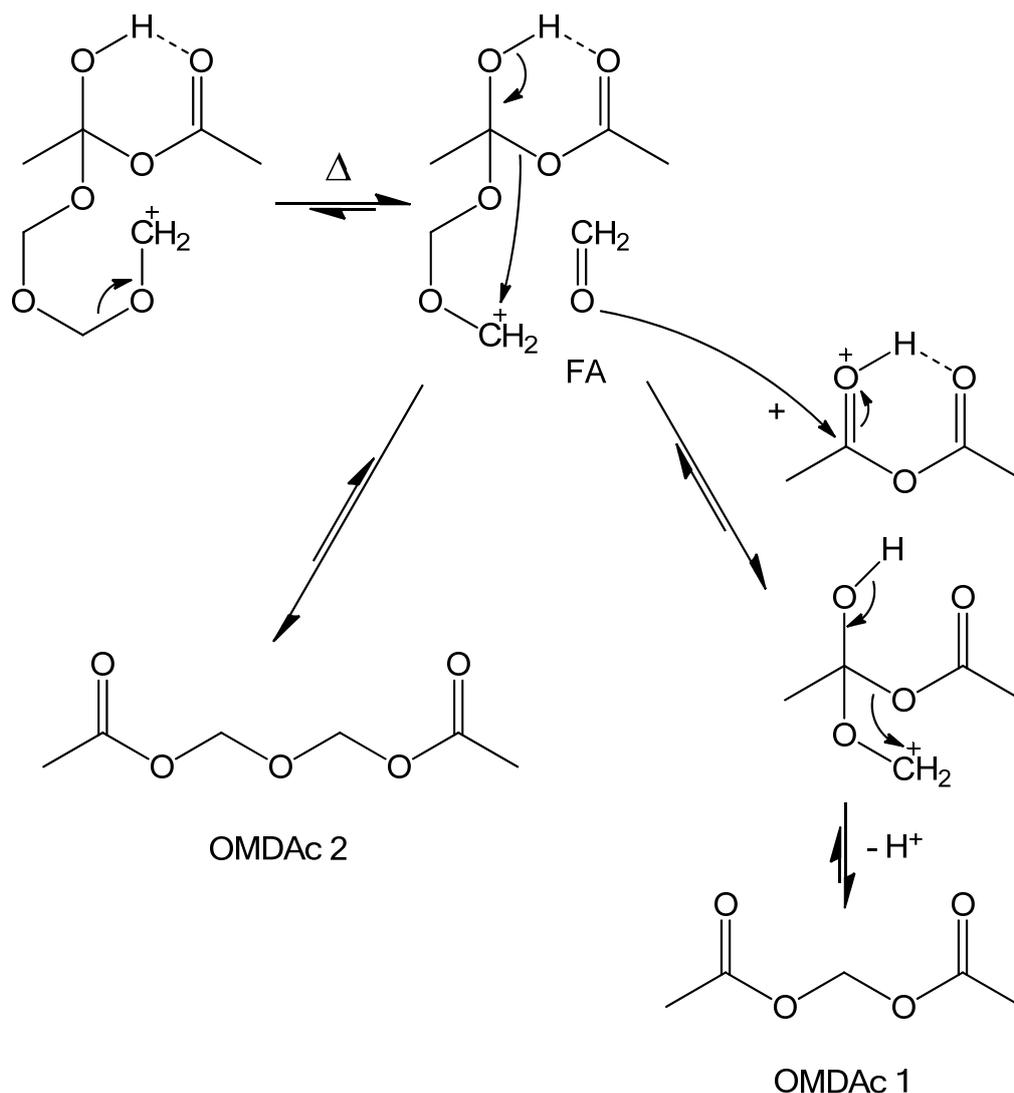
Abbildung 66. Zeitlicher Verlauf der molaren OMDAc-Selektivität in der Transacetalisierungsreaktion von OMDAc 3 mit BEA25 bei 70 °C (siehe Tabelle 69, Versuch Nr. 4.3.8).

Kation zu OMDAc 6 eher unwahrscheinlich. Eine erhöhte OMDAc 6-Konzentration wurde jedoch zu Reaktionsbeginn vor allem in Versuchen mit A36pw mehrfach nachgewiesen (siehe Versuch Nr. 4.1.5 in Kapitel 5.4.1). In keiner Reaktion konnte eine Initiierungsphase wie bei DMM und DEM beobachtet werden. Dieses kann eventuell daran liegen, dass die Ausbildung der TRI-Gleichgewichte in der OMDAc-Reaktion eine untergeordnete Rolle spielt und geringe Spuren von H_2O durch die Hydrolyse von Ac_2O bereits verbraucht werden.



Schema 49. Kettenwachstum und -abbruch von aktiviertem Ac_2O mit TRI zu OMDAc 3.

Bei der Reaktion von Ac_2O mit TRI wurde OMDAc 1 und OMDAc 2 bereits zu Reaktionsbeginn nachgewiesen. Da die Reaktionen bei erhöhten Temperaturen von 60 bzw. 80 °C durchgeführt wurden, kann bereits beim Insertionsschritt von TRI in Ac_2O eine Detrimerisierung von TRI erfolgen. Dadurch kann OMDAc 2 gebildet werden. Der monomere FA reagiert bevorzugt mit dem reaktiven Ac_2O , wodurch zu OMDAc 2 äquimolar OMDAc 1 entsteht (siehe Schema 50). Dieser Befund der Äquimolarität wurde bereits von Tomiška et al. beschrieben [149].

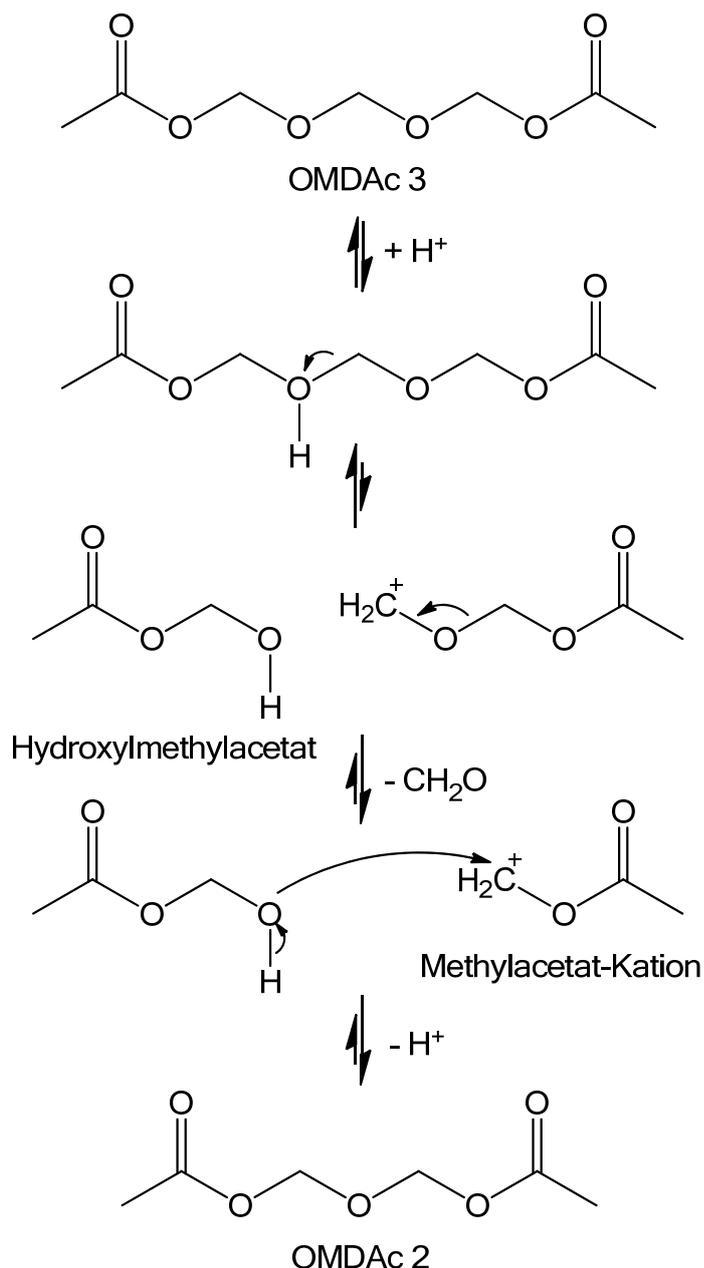


Schema 50. Kettenwachstum und -abbruch von aktiviertem Ac₂O mit TRI zu OMDAc 1 und OMDAc 2.

Während die Transacetalisierung bei der OMDME- bzw. OMDEE-Synthese eine entscheidende Rolle einnimmt und schnell erfolgte, war sie bei der OMDAc-Synthese stark inhibiert. OMDAc 1 und OMDAc 2 scheinen nur eine geringe Bereitschaft zu besitzen einmal inkorporierten FA wieder abzuspalten.

In der OMDAc-Synthese aus Ac₂O und TRI stieg die OMDAc 3-Konzentration nur solange an bis entweder Ac₂O oder TRI fast vollständig umgesetzt waren. Danach erfolgte der langsame aber sukzessive Abbau von OMDAc 3 mit OMDAc 1 zu OMDAc 2. Bei hohen TRI/Ac₂O-Verhältnissen bildeten sich zudem höhere OMDAc aus. Betrachtet man lediglich die isolierte OMDAc 3-Transacetalisierung (siehe Abbildung 66 in Kapitel 5.4.3), so fällt auf, dass nur OMDAc 2 und höhere OMDAc gebildet wurden. Ac₂O und OMDAc 1 konnten nur in geringen Konzentrationen

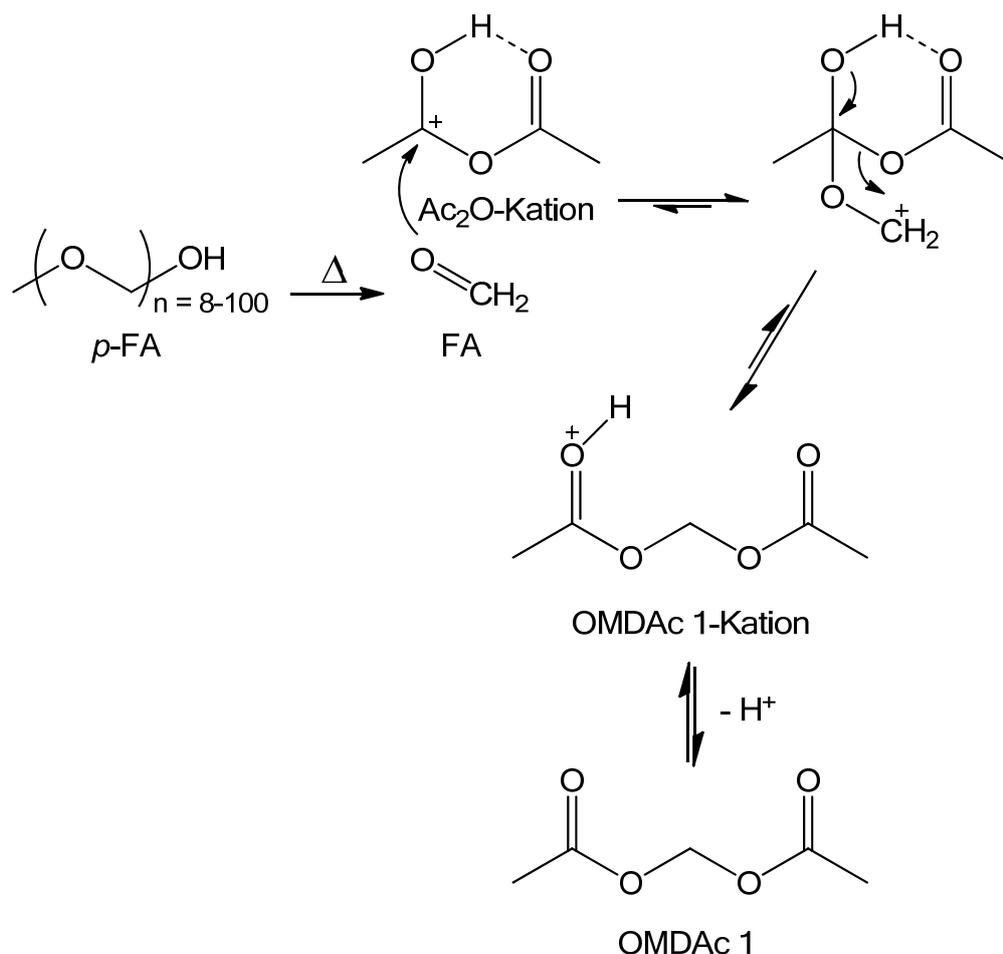
nachgewiesen werden. Dies kann durch die Stabilität von inkorporiertem FA in OMDAc 2 erklärt werden. Beim OMDAc 3 hingegen erfolgt der Abbau über eine Protonierung an einer der mittelständigen Oxymethylengruppen (siehe Schema 51). Die Protonierung am kettenbildenden Sauerstoff der Acetatgruppe findet aufgrund der geringeren Basizität im Vergleich zur Oxymethylengruppe vermutlich nicht statt. Unter Spaltung der C-O-Bindung kann ein aktives Carbenium-Kation entstehen. Dieses kann unter FA-Abbau zum Methylacetat-Kation reagieren, wobei der Bindungsbruch vor allem bei erhöhten Reaktionstemperaturen auftritt. Dieser hochreaktive monomere FA kann wiederum in jede OMDAc-Verbindungen eingebaut werden, wodurch ein Kettenaufbau von OMDAc 3 zu OMDAc 3+ eintritt. Aufgrund der Stabilität des Methylacetat-Kations erfolgt kein weiterer FA-Abbau. Die Bildung von OMDAc 1 ist somit unterdrückt. Im letzten Reaktionsschritt wird durch die nukleophile Addition des Hydroxymethylacetats an das Methylacetat-Kation, gefolgt von Deprotonierung, OMDAc 2 gebildet (siehe Schema 51). Der Abbau von OMDAc 2 wurde nur in geringem Maße beobachtet und kann durch die Abspaltung von FA aus dem Hydroxylacetat hervorgerufen werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass durch Verunreinigungen Essigsäure durch Hydrolyse entsteht, wodurch OMDAc 1 aus Essigsäure und dem Methylacetat-Kation gebildet werden kann. Dieser Befund kann anhand Beobachtungen in den Transacetalisierungsversuchen von OMDAc 1 (siehe Versuch Nr. 4.3.3 und 4.3.4 in Tabelle 69) und OMDAc 2 (siehe Versuch Nr. 4.3.5 und 4.3.6 in Tabelle 69) bekräftigt werden. Während bei den OMDAc 3-Versuchen der Umsatz $X_{\text{OMDAC } 3}$ nach 300 min 73.3% betrug (siehe Versuch Nr. 4.3.7 und 4.3.8 in Tabelle 69) konnte in vergleichenden Versuchen mit OMDAc 1 nahezu kein Umsatz und mit OMDAc 2 nur ein geringer Umsatz von ca. 5% festgestellt, was die Stabilität der gebildeten Acetale im Vergleich zu OMDAc 3 widerspiegelt.



Schema 51. Säurekatalysierter Abbau von OMDAc 3 zu OMDAc 2 und FA.

Der aufgestellte Reaktionsmechanismus in der Synthese von OMDAc zeigt auf, wie entscheidend die Endgruppe auf die Produktselektivität und auf die Reaktivität in der Oligomerisierungsreaktion mit TRI wirken kann. Aufgrund der gehemmten Transacetalisierung konnten hohe Selektivitäten von OMDAc 3 durch TRI-Insertion in Ac_2O nachgewiesen werden. Der experimentell ermittelte Befund der gehemmten Transacetalisierung von OMDAc 1 und OMDAc 2 konnte durch den postulierten Reaktionsmechanismus erklärt werden.

Liegt hingegen als Eduktquelle *p*-FA statt TRI vor, so erfolgt die Aufbaureaktion vornehmlich durch FA-Einbau in Ac₂O zu OMDAc 1 (siehe Versuch Nr. 4.1.10 und Abbildung 63 in Kapitel 5.4.1). Das gebildete OMDAc 1 besitzt aufgrund fehlender stabilisierender Wasserstoffbrückenbindung in protonierter Form eine geringere Basizität als Ac₂O (vergleiche Ac₂O-Kation und OMDAc 1-Kation in Schema 52), sodass die weitere Oligomerisierung zu OMDAc 2 und höheren OMDAc langsamer erfolgt.



Schema 52. Kettenwachstum und –abbruch von aktiviertem Ac₂O mit FA aus *p*-FA zu OMDAc 1.

Da die kurzkettigen OMDAc bisher nur unzureichend erforscht wurden, liegen Reaktionsmechanismen der oligomeren Produkte aus Ac₂O mit TRI bzw. *p*-FA in der Literatur nicht vor und wurden somit anhand der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Versuchsergebnisse erstmalig postuliert.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Verfahrensoptimierung der Synthese von oligomeren OMDME. Ein Teilziel war die Erarbeitung eines umfassenden und tiefergehenden Verständnisses für die OMDME-Bildung aus DMM und TRI. Die Synthese der OMDME wurde, wie in der Literatur beschrieben, bislang nur oberhalb von 50 °C in Autoklaven durchgeführt, sodass eine Prozessführung bei Atmosphärendruck unterhalb von 40 °C als naheliegendes und erstrebenswertes Ziel galt.

Die Oligomerisierung von FA mit DMM zu OMDME ist eine typische Gleichgewichtsreaktion. Neben den Edukten DMM und TRI liegen im chemischen Gleichgewicht OMDME mit unterschiedlichen Kettenlängen vor. In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Nebenprodukten durch niedrige Prozesstemperaturen und vor allem durch wasserfreie Edukte nahezu vollständig unterdrückt werden kann.

In den Versuchen zur Prozessoptimierung diente das Kationenaustauscherharz A36Korn als saurer Heterogenkatalysator. Da die Oligomerisierungsreaktion schwach exotherm ist, konnte ein leicht erhöhter DMM- und TRI-Umsatz durch Absenkung der Prozess Temperatur erzielt werden. Des Weiteren wurden die Bildung von Methylformiat sowie der prozessbedingte Überdruck bei milden Temperaturen unterhalb von 40 °C gänzlich vermieden. Dies führte dazu, dass fortan die Versuche drucklos unterhalb von 40 °C durchgeführt wurden und Synthesen bei Überdruck die Ausnahme darstellten. Durch die optimierten Reaktionsparameter konnte in einem drucklosen Prozess mit einer Rührgeschwindigkeit von 800 U/min, einem TRI/DMM-Verhältnis von 0.33 mol/mol und einer Katalysatorkonzentration von 1 m% bezüglich TRI das Gleichgewicht innerhalb von 120 min bei 40 °C erreicht werden. Die Selektivität von OMDME 3-5 betrug hierbei 20.8 mol% bei einer Produktausbeute von 30.1 m%. Der TRI- und DMM-Umsatz lag bei 93.5 bzw. 48.4%.

Um höhere Produktausbeuten an OMDME 3-5 zu erzielen, wurde in einer Versuchsreihe das TRI/DMM-Verhältnis bei gleichbleibenden Prozessparametern erhöht. In allen Versuchen entsprach die Produktverteilung einer statistischen Schulz-Flory-Verteilung. In der Theorie beträgt das Selektivitätsmaximum von OMDME 3-5 demnach 32.6 mol%. Experimentell konnte jedoch nur ein Selektivitätsmaximum von 29.6 mol% bei einem TRI/DMM-Verhältnis von 0.60 mol/mol (FA/DMM-Verhältnis von

1.80 mol/mol) erzielt werden. Die notwendige Erhöhung des TRI-Gehalts zur Erreichung des Selektivitätsmaximums führte im Produktgemisch zu einer starken Zunahme der Viskosität und einem Ausflocken von hocholigomeren Produkten, sodass das theoretische Selektivitätsmaximum aus prozesstechnischen Gründen nicht erreicht werden konnte.

Bei der Testung der Katalysatoren wurden sowohl Kationenaustauscherharze als auch Zeolithe auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Unter den Kationenaustauscherharzen in Perlforn war der Amberlyst15 (A15Korn) am aktivsten, gefolgt von Amberlyst36 (A36Korn) und Amberlyst16 (A16Korn). Dies kann durch die erhöhte katalytische Oberfläche des A15Korns im Vergleich zu den anderen Amberlysten erklärt werden. Die Reaktivität der Kationenaustauscherharze konnte durch Mahlung der Körner drastisch erhöht werden. In Pulverform (pw) zeigte der A36pw die höchste katalytische Aktivität, gefolgt von A16pw und A15pw. Die Aktivität korreliert hierbei direkt mit der Konzentration an katalytisch wirksamen Brønsted-Säurezentren, welche bei A36pw im Vergleich zu A15pw und A16pw am höchsten war. Bei den Zeolithen waren vor allem mesoporöse BEA-Katalysatoren (BEA25 > BEA150 > BEA300) katalytisch aktiv, gefolgt vom Y30-Zeolithen. Mit dem BEA25 (1 m%_{TRI}) konnte bei 25 °C das Gleichgewicht nach nur 12 min erzielt werden. Weitere Zeolithe (FER-, MFI-, MOR-Zeolithe) mit geringeren Porenradien und mesoporesen Oberflächen zeigten hingegen nur eine sehr geringe katalytische Aktivität. Neben der Porenstruktur und der Mesoporenoberfläche scheint des Weiteren die Art und Stärke der Säurezentren entscheidend für die Katalyse zu sein. Stark Lewis-saures γ -Al₂O₃ zeigte beispielsweise keine katalytische Aktivität in der Synthese.

In der Startphase der Oligomerisierungsreaktion konnte vor allem mit den BEA-Zeolithen erstmalig eine erhöhte OMDME 4-Selektivität in der OMDME-Synthese nachgewiesen werden. Dies resultiert aus dem direkten Einbau von TRI in DMM, ohne dass TRI zuvor zu FA detrimerisiert. Die erhöhte OMDME 4-Selektivität der BEA-Zeolithe konnte mithilfe von Versuchen zur Transacetalisierung der OMDME erklärt werden. Während die Kationenaustauscher und der Y30-Zeolith die Transacetalisierung befördern, wird im Fall der BEA-Zeolithe eine niedrigere Umlagerungsrate beobachtet. Dies führt bei Reaktionsbeginn der OMDME-Synthese katalysiert mit BEA-Zeolithen zu einer temporär erhöhten OMDME 4-Konzentration. Im Laufe der Reaktion nähert sich mit Abbau von TRI und DMM die Produkt-

verteilung immer mehr der Schulz-Flory-Verteilung an, bis die anfänglich erhöhte OMDME 4-Selektivität gänzlich verschwindet.

In kinetischen Untersuchungen wurde die Reaktionsordnung bezüglich TRI ermittelt. Bei A36Korn konnte eine Reaktion erster Ordnung festgestellt werden, solange das molare FA/DMM-Verhältnis nicht oberhalb von 1.00 lag. Darüber hinaus erfolgte eine starke Inhibierung der Reaktion durch Stofftransportlimitierung und die Reaktionsgeschwindigkeit nahm rapide ab. Bei BEA25 und A36pw betrug die Reaktionsordnung ca. 1.7 bezüglich TRI. Die Steigerung der Reaktionsordnung kann durch den verbesserten Stofftransport an der Katalysatoroberfläche erklärt werden.

In der Synthese der OMDME aus DMM und TRI üben Wasserspuren einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität aus. Anhand von Vergiftungsversuchen mit Wasser konnte dieses Verhalten eindeutig nachgewiesen werden. Bereits geringe Wasserkonzentrationen sorgten vor allem im Fall des Katalysators BEA25 für eine signifikante Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieses Verhalten wurde auch in Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Katalysatoren mit Wasserspuren im TRI/DMM-Eduktgemisch beobachtet. Im kontinuierlichen Betrieb konnte in einem Glasrohrreaktor die Deaktivierung des Katalysators über mehrere Tage verfolgt werden. Während der Versuch mit A36pw nach einem Tag im stationären Betrieb lief, erfolgte mit BEA25 eine stetige Reaktivitätsabnahme. In Versuchen mit *p*-FA anstelle von TRI als FA-Quelle konnte gezeigt werden, dass H₂O vor allem die TRI-Ringöffnung inhibiert. Selbiges Verhalten wurde auch in Versuchen zur OMDME-Synthese aus MeOH und *p*-FA bzw. TRI beobachtet.

Die in der OMDME-Synthese ermittelten Ergebnisse wurden mit denen der OMDEE-Synthese aus DEM und TRI verglichen. In allen Versuchen konnte eine geringere Reaktivität von DEM im Vergleich zu DMM beobachtet werden. Die Schulz-Flory-Verteilung der oligomeren Produkte wurde auch bei der OMDEE-Synthese nachgewiesen. Die in der OMDME-Synthese aktivsten Katalysatoren zeigten auch bei den TRI/DEM-Versuchen die höchste Reaktivität. Auffällig war jedoch, dass die OMDEE 4-Selektivität zu Beginn der Reaktion ausgeprägter vorlag als die OMDME 4-Selektivität in der OMDME-Synthese. Dies kann anhand einer verminderten Fähigkeit zur Transacetalisierung der OMDEE erklärt werden.

Auf Basis der Versuchsergebnisse konnte ein Reaktionsmechanismus postuliert werden, der die Beobachtungen aus den Experimenten erklärt. Die TRI-Polymerisation wurde bereits ausführlich in der Literatur bei der POM-Synthese über einen kationischen Mechanismus beschrieben. Da in den Versuchen im Rahmen dieser Arbeit jedoch eine deutlich höhere DMM-Konzentration vorlag, ergeben sich neue dominierende Reaktionspfade. Die wichtigsten Reaktionsschritte in der OMDME-Synthese sind Initiierung, Kettenwachstum und –abbruch sowie die Transacetalisierung. Im Initiierungsschritt werden die aktiven Spezies durch saure Katalyse gebildet, wobei insbesondere reaktive Carbeniumkationen aus DMM und TRI gebildet werden können. Wasserreste inhibieren diese reaktiven Spezies und sorgen für eine Deaktivierung der Reaktion. Da TRI aufgrund der Ringstruktur stabilisiert ist, erfolgt die Bildung der aktiven Spezies vor allem beim DMM, bei dem sich durch saure Katalyse MeOH und das Carbeniumkation des DME bildet. Dieses reaktive Kation lagert TRI durch nukleophile Addition an. Durch Ringöffnung und Kettenabbruch mit weiterem DMM erfolgt die Bildung von OMDME 4 sowie die erneute Ausbildung eines aktiven DME-Kations. Die schnelle Transacetalisierungsreaktion aller gebildeten OMDME sorgt für eine schnelle Einstellung der statistischen Schulz-Flory-Verteilung. Dieser Mechanismus wurde in einem aufgestellten Katalysezyklus wiedergegeben.

Ein weiterer Vergleich zur Synthese der OMDME wurde mit der Umsetzung von Ac_2O mit TRI zu OMDAc durchgeführt. Während die Versuchsergebnisse im Fall der OMDEE denen der OMDME stark glichen, nimmt die Synthese der OMDAc eine Sonderstellung ein. In der Oligomerisierungsreaktion von Ac_2O und TRI wurde die Schulz-Flory-Verteilung nicht erreicht. Zudem wurde in jedem Versuch eine stark erhöhte OMDAc 3-Konzentration beobachtet. Dies resultiert vor allem aus einer starken Hemmung der Transacetalisierungsreaktion. Die geringe Fähigkeit von kurzkettigen OMDAc untereinander zu transacetalisieren und der hohe TRI-Einbau in Ac_2O unter Bildung von OMDAc 3 kann anhand eines eigens für diese Reaktion aufgestellten Reaktionsmechanismus erklärt werden. Die hohe OMDAc 3-Konzentration bekräftigt die Annahme, dass der TRI-Einbau möglicherweise auch bei der OMDME-Synthese in hohem Maße erfolgt und lediglich die Transacetalisierung eine noch höhere Selektivität zu OMDME 4 verhindert.

Des Weiteren wurden physikalische und chemische Eigenschaften und kraftstoffspezifische Charakteristika der aufgereinigten oligomeren Produkte OMDME 3, 4, 5, OMDEE 2, 3, 4 und OMDAc 1, 2, 3 bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurden für eine großtechnische Darstellung von OMDME 3-5 aus DMM und TRI wichtige prozesstechnische Verbesserungen und wissenschaftliche Erkenntnisse erzielt. Die Synthese oligomerer OMDME aus DMM und TRI konnte bei Raumtemperatur ohne Überdruck realisiert werden. Die wasserfreie Synthese und die milden Prozessbedingungen ermöglichten eine vollständige Vermeidung von Nebenprodukten und eine Steigerung des DMM- und TRI-Umsatzes. Die Selektivität der oligomeren OMDME folgt der Schulz-Flory-Verteilung und kann demnach nur schwer beeinflusst werden. Das Vorliegen von Wasser nimmt eine entscheidende Rolle in der Reaktivität von DMM und TRI ein und muss stets berücksichtigt werden. Abgeleitet von den Ergebnissen wurde in einen eigens für diese Reaktion aufgestellten Reaktionsmechanismus eine TRI-Insertion in DMM mit anschließender Transacetalisierung beschrieben.

Demnach liegen fortan weitere Verbesserungspotentiale für die wirtschaftliche Produktion weniger im Bereich der OMDME-Synthese sondern vielmehr in der Produktauftrennung sowie in der günstigeren Eduktherstellung. Solange die Kosten für DMM und vor allem TRI nicht merklich sinken, ist diese Syntheseroute nur für Spezialanwendungen geeignet und nicht für den breiten Dieselmotorkraftstoffmarkt. Eine vielversprechende Alternative stellt die Direktsynthese aus MeOH dar, bei der die kostenintensive Darstellung der Zwischenprodukte DMM und TRI entfällt. Das Vorliegen von Halbacetalen und H₂O im Produktgemisch bedingt jedoch eine aufwändige Abtrennung der Produkte. Die Realisierung einer großtechnischen Produktion von OMDME ist somit bei beiden Syntheserouten vor allem an prozesstechnische Verbesserungen geknüpft.

Literaturverzeichnis

1. O. S. Kaiser, H. Eickenbusch, V. Grimm, A. Zweck, *Zukunft des Autos*, Zukünftige Technologien Consulting, VDI Technologiezentrum; 2008.
2. O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, *85*, 595-617.
3. B. Lumpp, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob, *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* **2011**, *72*, 198-203.
4. D. Rothe, B. Lumpp, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob, *Oxi-Methylen Ethers (OME) as components of diesel fuel - properties and engine performance*, in *ECCE 8 2011*. 2011: Berlin, Deutschland.
5. J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 12751-12761.
6. M. Haubs, K. Kurz, G. Sextro, *Polyoxymethylenes*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012.
7. K. Mollenhauer, H. Tschoeke, *Handbuch Dieselmotoren*, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag; 2007.
8. EN590, *Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods*. Brussels, Belgium: CEN. 2014: Brussels, Belgium: CEN.
9. ASTM-D975, *Standard specification for diesel fuel oils*. 2014: West Conshohocken, PA: ASTM.
10. W. Dabelstein, A. Reglitzky, A. Schütze, K. Reders, *Automotive Fuels*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2007.
11. K. Reif, *Abgasgesetzgebung*, in *Dieselmotor-Management*, K. Reif, Editor: Vieweg+Teubner Verlag; 2012, 496-515.
12. G. Prado, J. Lahaye, B. Haynes, *Soot Particle Nucleation and Agglomeration*, in *Soot in Combustion Systems and Its Toxic Properties*, J. Lahaye, G. Prado, Editors: Springer US; 1983, 145-161.
13. M. Müther, *Auf dem Weg zum rußfreien Dieselmotor: Wie maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse entstehen*, in *14. Fachkongress Zukunftsenergien*. 2010: Aachen, Deutschland.
14. F. Indra, *Partikelfilter für PKW-Dieselmotoren*, in *VDI-Berichte*. 1988.
15. Dimethoxymethan - Sicherheitsdatenblatt, GESTIS-Stoffdatenbank, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, 2015, <http://gestis.itrust.de>.

16. F. Ancillotti, V. Fattore, *Fuel Processing Technology* **1998**, 57, 163-194.
17. D. W. Naegeli, S. Moulton, E. C. Owens, E. A. Frame, **2001**.
18. N. Miyamoto, H. Ogawa, M. N. Nabi, *Int. J. of Engine Research* **2000**, 1, 71 - 85.
19. Y. Ren, Z. Huang, H. Miao, Y. Di, D. Jiang, K. Zeng, B. Liu, X. Wang, *Fuel* **2008**, 87, 2691-2697.
20. S. P. Srivastava, J. Hancsók, *Fuel Additives*, in *Fuels and Fuel-Additives*: John Wiley & Sons, Inc; 2014, 177-269.
21. J. A. Taupy, *DME Industry and Association Overview*, in *International DME Association, 4.th International DME Conference*. 2010: Stockholm, Sweden.
22. F. Harnisch, I. Blei, T. R. dos Santos, M. Möller, P. Nilges, P. Eilts, U. Schröder, *RSC Advances* **2013**, 3, 9594-9605.
23. T. H. Fleisch, A. Basu, R. A. Sills, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2012**, 9, 94-107.
24. M. Müller, U. Hübsch, *Dimethyl Ether*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
25. R. Ahmad, *Katalysatorsynthese und -optimierung für die DME-Direktsynthese aus CO-reichem Synthesegas*, 2014, Heidelberg, Deutschland.
26. M. Marchionna, R. Patrini, D. Sanfilippo, G. Migliavacca, *Fuel Processing Technology* **2008**, 89, 1255-1261.
27. C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, *Fuel* **2008**, 87, 1014-1030.
28. W. Ying, L. Genbao, Z. Wei, Z. Longbao, *Fuel Processing Technology* **2008**, 89, 1272-1280.
29. T. A. Semelsberger, R. L. Borup, H. L. Greene, *Journal of Power Sources* **2006**, 156, 497-511.
30. A. S. Cheng, R. W. Dibble, *SAE Technical Paper 1999-01-3606* **1999**.
31. D. H. Qi, H. Chen, L. M. Geng, Y. Z. Bian, *Renewable Energy* **2011**, 36, 1252-1258.
32. K. Górski, M. Przedlacki, *Energy & Fuels* **2014**, 28, 2608-2616.
33. S. Sudhakar, S. Sivaprakasam, *International Journal of Renewable Energy Research* **2014**, 4, 872-878.
34. M. Marchionna, R. Patrini, D. Sanfilippo, A. Paggini, F. Giavazzi, L. Pellegini, *From Natural Gas to Oxygenates for Cleaner Diesel Fuels*, in *Studies in*

- Surface Science and Catalysis*, J.J. Spivey, E. Iglesia, T. H. Fleisch, Editors: Elsevier Science B.V.; 2001.
35. A. Ion, L. B. Victoria, G. e. María Belén, C. José Francisco, A. Pedro Luis, *Acetals as Possible Diesel Additives*, in *Economic Effects of Biofuel Production*, M. A. Dos Santos Bernardes, Editor: InTech; 2011.
36. C. S. M. Pereira, A. E. Rodrigues, *Catalysis Today* **2013**, 218–219, 148-152.
37. M. F. Gomez, L. A. Arrúa, M. C. Abello, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2004**, 79, 391-396.
38. F. Frusteri, L. Spadaro, C. Beatrice, C. Guido, *Chemical Engineering Journal* **2007**, 134, 239-245.
39. K. E. Nord, D. Haupt, *Environmental Science & Technology* **2005**, 39, 6260-6265.
40. K. D. Vertin, J. M. Ohi, D. W. Naegeli, K. H. Childress, G. P. Hagen, C. McCarthy, A. S. Cheng, R. W. Dibble, *SAE special publication 1999-01-1508*; **1999**.
41. M. Maricq, R. Chase, D. Podsiadlik, W. Siegl, E. Kaiser, *SAE Technical Paper 982572* **1998**.
42. M. Sirman, E. Owens, K. Whitney, *SAE Technical Paper 2000-01-2048* **2000**.
43. D. Kocis, K. Song, H. Lee, T. Litzinger, *SAE Technical Paper 2000-01-2795* **2000**.
44. K. H. Song, T. A. Litzinger, *Combustion Science and Technology* **2006**, 178, 2249-2280.
45. R. Zhu, X. Wang, H. Miao, Z. Huang, J. Gao, D. Jiang, *Energy & Fuels* **2008**, 23, 286-293.
46. Y. Ren, Z. Huang, D. Jiang, L. Liu, K. Zeng, B. Liu, X. Wang, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* **2005**, 219, 905-914.
47. M. Härtl, P. Seidenspinner, E. Jacob, G. Wachtmeister, *Fuel* **2015**, 153, 328-335.
48. M. Härtl, P. Seidenspinner, G. Wachtmeister, E. Jacob, *MTZ worldwide* **2014**, 75, 48-53.
49. D. S. Moulton, D. W. Naegeli, *US5746785*; Southwest Research Institute, San Antonio, Texas (US), 1998.

50. R. Patrini, M. Marchionna, *EP1070755A1*; Snamprogetti S.p.A., Milano (IT), 2001.
51. E. Ströfer, R. Sinnen, O. Schweers, J. Thiel, H. Hasse, *WO2008/074704A1*; BASF SE, Ludwigshafen (DE), 2008.
52. G. D. Tebben, H. Schelling, E. Ströfer, R. Pinkos, A. Hauernt, M. Eiermann, J. Karl, *WO2007/000428A1*; BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen (DE), 2007.
53. D. Carter, H. Laib, F. Lippert, J. Mclean, K. P. Metzner, M. Siegert, R. Sinnen, E. Ströfer, *WO2012/046169A1*; BASF SE, Shanghai (CN), 2012.
54. L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini, C. Beatrice, C. Guido, *Combustion Behaviour and Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in a Light-Duty Diesel Engine*. SAE Paper: SAE World Congress, Warrendale, Penn.: Society of Automotive Engineers; 2012.
55. L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini, S. Florio, *Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in an Old Light-Duty Diesel Car*. SAE Paper : SAE World Congress, Warrendale, Penn.: Society of Automotive Engineers; 2013.
56. L. Pellegini, R. Patrini, M. Marchionna, *SAE Technical Paper 2014-01-1951* **2014**.
57. E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, *Methanol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2002.
58. N. Dahmen, E. Dinjus, T. Kolb, U. Arnold, H. Leibold, R. Stahl, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2012**, 31, 176-181.
59. J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, *Methanol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012.
60. T. H. Fleisch, R. A. Sills, *Large-scale gas conversion through oxygenates: beyond GTL-FT*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, B. Xinhe, X. Yide, Editors: Elsevier; 2004, 31-36.
61. F. Asinger, *Methanol - Chemie- und Energierohstoff*. Akademie-Verlag; 1987.
62. G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Wiley; 2006.
63. MMSA, *Methanol and Derivates Analysis*, 2007, www.methanolmsa.com.

64. G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, A. Hilt, *Formaldehyde*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
65. Marktpreis von Chemikalien, 2015, www.alibaba.com.
66. D. Smeets, T. Vaahs, *Polyoxymethylen (POM)*, in *Kunststoffe*. 2010, Carl Hanser Verlag: München.
67. M. Siegert, E. Ströfer, N. Lang, *WO2011/067229A1*; BASF SE, Ludwigshafen (DE), 2011.
68. T. Grützner, H. Hasse, N. Lang, M. Siegert, E. Ströfer, *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 5613-5620.
69. E. Ströfer, N. Lang, M. Siegert, H. Hasse, *WO2008/119742A1*; BASF SE, Ludwigshafen (DE), 2008.
70. A. K. Kolah, S. M. Mahajani, M. M. Sharma, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 3707-3720.
71. J. Masamoto, K. Matsuzaki, *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* **1994**, *27*, 1-5.
72. X. Zhang, S. Zhang, C. Jian, *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, *89*, 573-580.
73. H. Liu, E. Iglesia, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 10840-10847.
74. Y. Fu, J. Shen, *Chemical Communications* **2007**, 2172-2174.
75. Q. Zhang, Y. Tan, C. Yang, Y. Han, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *263*, 149-155.
76. S. Chen, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 9345-9347.
77. K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön, *Organische Chemie*: Wiley-VCH; 2011.
78. N. W. Boaz, B. Venepalli, *Organic Process Research & Development* **2001**, *5*, 127-131.
79. H. Staudinger, R. Singer, H. Johner, M. Lüthy, W. K. D. Russidis, O. Schweitzer, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1929**, *474*, 145-275.
80. J. F. Walker, *Formaldehyde*. 1st ed, New York, USA: Reinhold Publishing Corp.; 1944.
81. W. Kern, H. Cherdron, V. Jaacks, *Angewandte Chemie* **1961**, *73*, 177-186.

82. J. Masamoto, *Progress in Polymer Science* **1993**, *18*, 1-84.
83. P. Kubisa, J. P. Vairon, *4.10 - Ring-Opening Polymerization of Cyclic Acetals*, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. M. Möller, Editor, Amsterdam: Elsevier; 2012, 183-211.
84. S. Penczek, P. Kubisa, *49 - Cationic Ring-opening Polymerization: Acetals*, in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, G. A. C. Bevington, Editor, Amsterdam: Pergamon; 1989, 787-812.
85. W. Kern, V. Jaacks, *DE 1194145*; Degussa, Frankfurt, Germany, 1959.
86. R. E. Brooks, W. F. Gresham, *GB603872*; Imperial Chemical Industries, 1948.
87. R. E. Brooks, W. F. Gresham, *US2449469*; DU PONT, Delaware (US), 1948.
88. H. L. Gruber, H. Plainer, *Chromatographia* **1970**, *3*, 490-496.
89. T. M. Gorrie, S. K. Raman, H. K. Rouette, H. Zollinger, *Helvetica Chimica Acta* **1973**, *56*, 175-195.
90. J. Velišek, T. Davidek, J. Davídek, I. Viden, P. Trška, *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung* **1989**, *188*, 426-429.
91. T. Uchida, Y. Kurita, M. Kubo, *Journal of Polymer Science* **1956**, *19*, 365-372.
92. R. H. Boyd, *Journal of Polymer Science* **1961**, *50*, 133-141.
93. M. Månsson, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1969**, *1*, 141-151.
94. H. Matsuura, H. Murata, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1982**, *55*, 2835-2839.
95. D. J. Stanonis, W. D. King, S. L. Vail, *Journal of Applied Polymer Science* **1972**, *16*, 1447-1456.
96. G. D. Smith, R. L. Jaffe, D. Y. Yoon, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 9078-9082.
97. K. Yamamoto, K., M. Naito, H., M. Shin, Z., Kanagawa, *2163907*; Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Tokio (J), 1972.
98. M. Arvidson, M. E. Fakley, M. S. Spencer, *Journal of Molecular Catalysis* **1987**, *41*, 391-393.
99. G. P. Hagen, M. J. Spangler, *WO00/29365*; BP Amoco Corporation, Chicago (US), 2000.
100. G. P. Hagen, M. J. Spangler, *WO00/29364*; BP Amoco Corporation, Chicago (US), 2000.
101. G. P. Hagen, M. J. Spangler, *US2002/0007089A1*; BP Corporation America Inc., Chicago (US), 2002.

102. G. P. Hagen, M. J. Spangler, *US006265528B1*; BP Corporation North America Inc., Chicago (US), 2001.
103. G. P. Hagen, M. J. Spangler, *US006160174A*; BP Amoco Corporation, Chicago (US), 2000.
104. G. P. Hagen, M. J. Spangler, *US005959156A*; BP Amoco Corporation, Chicago (US), 1999.
105. G. P. Hagen, M. J. Spangler, *US2003/0171534A1*; BP America Inc., Warrenville (US), 2003.
106. G. P. Hagen, M. J. Spangler, *US006392102B1*; BP Corporation North America Inc., Chicago (US), 2002.
107. G. P. Hagen, M. J. Spangler, *US006350919B1*; BP Corporation North America Inc., Chicago (US), 2002.
108. H. Schelling, E. Ströfer, R. Pinkos, A. Hauernert, G. D. Tebben, H. Hasse, S. Blagov, *WO2006/045506A1*; BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen (DE), 2006.
109. H. Schelling, E. Ströfer, R. Pinkos, A. Hauernert, G. D. Tebben, H. Hasse, S. Blagov, *US20070260094A1*; BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen (DE), 2007.
110. E. Ströfer, H. Hasse, S. Blagov, *WO2007/051658A1*; BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen (DE), 2007.
111. E. Ströfer, H. Hasse, S. Blagov, *WO2006/134088A1*; BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen (DE), 2006.
112. E. Ströfer, H. Schelling, H. Hasse, S. Blagov, *WO2006/134081A1*; BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen (DE), 2006.
113. C. Chen, H. Song, C. Xia, Z. Li, *US20110288343A1*; Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu (CN), 2011.
114. C. Xia, H. Song, J. Chen, Z. Li, *WO2011143976 A1*; Lanzhou Institute Of Chemical Physics, Chinese Academy Of Sciences, China, 2011.
115. P. Yu, J. Liu, H. Rong, C. Shi, Q. Fu, J. Wang, W. Zhang, X. Zhou, *EP2228359A1*; China Petroleum & Chemical Corporation, Research Institute of Petroleum Processing, Beijing (CN), 2010.
116. J. Chen, Z. Tang, C. Xia, X. Zhang, Z. Li, *US20090036715A1*; Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou (CN), 2009.

117. C. Xia, H. Song, J. Chen, Z. Li, *US20110313202A1*; Lanzhou Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Sciences, Lanzhou (CN), 2011.
118. J. Chen, C. Xia, X. Zhang, H. Song, z. Tang, *DE102009039437A1*; Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou (CN), 2010.
119. J. Chen, H. Song, C. Xia, X. Zhang, Z. Tang, *US20100056830A1*; Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou (CN), 2010.
120. C. Xia, S. Heyuan, J. Chen, J. F., M. Kang, *US20140114092A1*; Lanzhou Institute of chemical physics Chinese academy of sciences, Lanzhou (CN), 2014.
121. J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, *Fuel* **2010**, *89*, 3315-3319.
122. J. Burger, H. Hasse, *Chemical Engineering Science* **2013**, *99*, 118-126.
123. J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, *Chemical Engineering Research and Design* **2013**, *91*, 2648-2662.
124. L. Wang, W.-T. Wu, T. Chen, Q. Chen, M.-Y. He, *Chemical Engineering Communications* **2014**, *201*, 709-717.
125. Q. Wu, M. Wang, Y. Hao, H. Li, Y. Zhao, Q. Jiao, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 16254-16260.
126. J. Wu, H. Zhu, Z. Wu, Z. Qin, L. Yan, B. Du, W. Fan, J. Wang, *Green Chemistry* **2015**.
127. O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 1. Fundamentals*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011.
128. W. H. Fu, X. M. Liang, H. Zhang, Y. M. Wang, M. Y. He, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 1449-1452.
129. B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. Wiley; 2014.
130. Y. Zhao, Z. Xu, H. Chen, Y. Fu, J. Shen, *Journal of Energy Chemistry* **2013**, *22*, 833-836.
131. Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, Y. Liao, J. Wang, *Chemical Engineering & Technology* **2013**, *36*, 1951-1956.
132. Q. Zhao, H. Wang, Z.-f. Qin, Z.-w. Wu, J.-b. Wu, W.-b. Fan, J.-g. Wang, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2011**, *39*, 918-923.

133. G. Xiaochen, Y. Weimin, L. Yi, G. Huanxin, *11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, Lyon, France, September 1st-6th, 2013* **2013**.
134. X. Fang, J. Chen, L. Ye, H. Lin, Y. Yuan, *Science China Chemistry* **2015**, *58*, 131-138.
135. H. Li, H. Song, L. Chen, C. Xia, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *165*, 466-476.
136. J. Zhang, D. Fang, D. Liu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 13589-13597.
137. J. Zhang, M. Shi, D. Fang, D. Liu, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2014**, *113*, 459-470.
138. X. Zhang, A. Kumar, U. Arnold, J. Sauer, *Energy Procedia* **2014**, *61*, 1921-1924.
139. Polyoxymethylen - Sicherheitsdatenblatt, GESTIS-Stoffdatenbank, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, 2015, <http://gestis.itrust.de>.
140. C. Sauer, *Atmosphärischer Abbau von C3-Formaldehydacetalen*, 1999, Wuppertal.
141. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*: Taylor & Francis; 2012.
142. L. B. Favero, W. Caminati, B. Velino, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 4776-4779.
143. D. D. Pathak, J. J. Gerald, *Synthetic Communications* **2003**, *33*, 1557-1561.
144. S. P. Chopade, M. M. Sharma, *Reactive and Functional Polymers* **1997**, *32*, 53-65.
145. A. R. A. S. Deshmukh, V. K. Gumaste, B. M. Bhawal, *Synthetic Communications* **1995**, *25*, 3939-3944.
146. R. Patrini, M. Marchionna, *EP1505049A1*; Snamprogetti S.p.A., Milano (IT), 2005.
147. R. Wegscheider, E. Späth, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1909**, *30*, 825-869.
148. E. Späth, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1915**, *36*, 29-43.
149. J. Tomiška, E. Spousta, *Angewandte Chemie* **1962**, *74*, 248-248.
150. K. Manjula, M. A. Pasha, *Synthetic Communications* **2007**, *37*, 1563-1569.

151. W. D. King, D. J. Stanonis, *Journal of Applied Polymer Science* **1974**, *18*, 547-554.
152. R. Signer, *Ueber die Konstitution der Polyoxymethylene*, 1927, Zürich, Schweiz.
153. F. Schüth, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 92-103.
154. N. Mladenov, *Modellierung von Autoabgaskatalysatoren*, 2009, Karlsruhe, Deutschland.
155. J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Deutschland: Wiley-VCH; 1997.
156. F. W. Lichtenthaler, *Angewandte Chemie* **1994**, *106*, 2456-2467.
157. N. Kosaric, Z. Duvnjak, A. Farkas, H. Sahm, S. Bringer-Meyer, O. Goebel, D. Mayer, *Ethanol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011.
158. M. Röper, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 126-135.
159. A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Weinheim, Deutschland: Wiley-VCH; 2008.
160. R. W. Broach, D.-Y. Jan, D. A. Lesch, S. Kulprathipanja, E. Roland, P. Kleinschmit, *Zeolites*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012.
161. E. S. J. Lox, B. H. Engler, F. J. Janssen, R. L. Garten, R. A. Dalla Betta, J. C. Schlatter, Z. Ainbinder, L. E. Manzer, M. J. Nappa, V. N. Parmon, K. I. Zamaraev, *Environmental Catalysis*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2008, 1569-1595.
162. M. Appl, *Ammonia, 1. Introduction*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011.
163. H. Müller, *Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
164. E. Roland, P. Kleinschmit, *Zeolites*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
165. I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 1190-1211.
166. J. Weitkamp, L. Puppe, *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*: Springer; 1999.

167. F. de Dardel, T. V. Arden, *Ion Exchangers*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008.
168. I. M. Abrams, J. R. Millar, *Reactive and Functional Polymers* **1997**, 35, 7-22.
169. F. de Dardel, T. V. Arden, *Ion Exchangers*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2002.
170. K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Applied Catalysis A: General* **1999**, 181, 399-434.
171. M. J. Astle, J. A. Zaslowsky, P. G. Lafyatis, *Industrial & Engineering Chemistry* **1954**, 46, 787-791.
172. A. Chakrabarti, M. M. Sharma, *Reactive Polymers* **1993**, 20, 1-45.
173. M. Di Girolamo, M. Marchionna, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 177, 33-40.
174. M. A. Harmer, Q. Sun, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 221, 45-62.
175. Database of Zeolite Structures, 2015, www.iza-structure.org.
176. K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, M. E. Smith, P. Angerer, Y. Kameshima, *Thermochimica Acta* **2000**, 359, 87-94.
177. G. Marcelin, *Techniques for measuring zeolite acidity*, in *Catalysis: Volume 10*, J. J. Spivey, S. K. Agarwal, Editors: The Royal Society of Chemistry; 1993, 83-101.
178. AFIDA, *Advanced Fuel Ignition Delay Analyzer*. 2014, Analytik Service Gesellschaft.
179. P. W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, A. Schleitzer, C. Heinisch, *Physikalische Chemie*: Wiley; 2006.
180. Y. Lei, Q. Sun, Z. Chen, J. Shen, *Acta Chimica Sinica* **2009**, 67, 767-772.
181. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angewandte Chemie* **1976**, 88, 144-150.
182. R. B. Anderson, R. A. Friedel, H. H. Storch, *The Journal of Chemical Physics* **1951**, 19, 313-319.
183. Datasheet - Amberlite, 2015, www.dow.com.
184. T. Kitano, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 11615-11625.
185. V. H. Baader, V. Jaacks, W. Kern, *Die Makromolekulare Chemie* **1965**, 82, 213-225.
186. Yoshiyuki Himeno, Ken Ooyachi, M. Kondo, *WO2013122268 A1*; Mitsubishi Rayon Co., Ltd., 2013.

187. Jing Chen, Heyuan Song, Chungu Xia, Meirong Kang, R. Jin, *US20140114093 A1*; Lanzhou Institute Of Chemical Physics, Chinese Academy Of Sciences, 2014.
188. V. M. Kučera, E. Spousta, *Die Makromolekulare Chemie* **1965**, 82, 60-72.
189. W. Kern, V. Jaacks, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1967**, 216-217, 286-298.
190. K. Weissermel, E. Fischer, K. Gutweiler, H. D. Hermann, H. Cherdron, *Angewandte Chemie* **1967**, 79, 512-520.
191. V. V. Jaacks, H. Baader, W. Kern, *Die Makromolekulare Chemie* **1965**, 83, 56-70.

Anhang

XRD-Messungen von den eingesetzten Katalysatoren

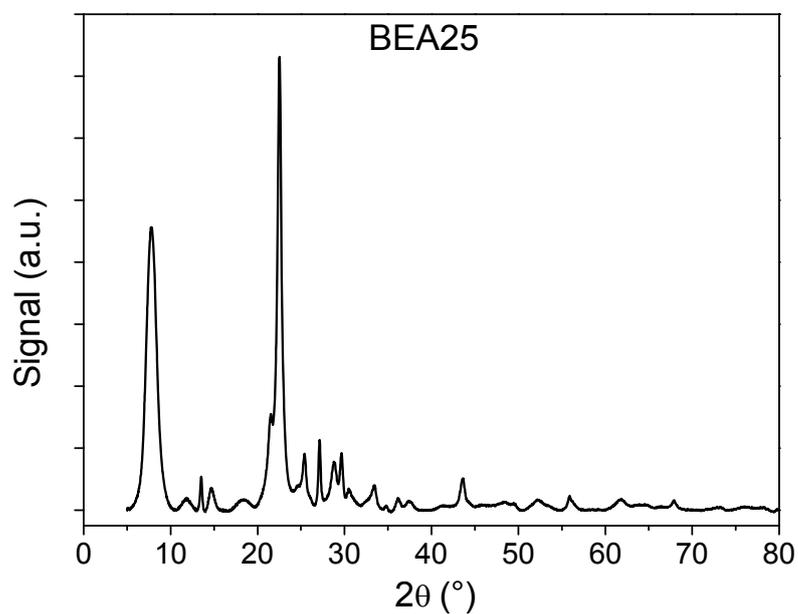


Abbildung 67. Pulverdiffraktogramm von BEA25.

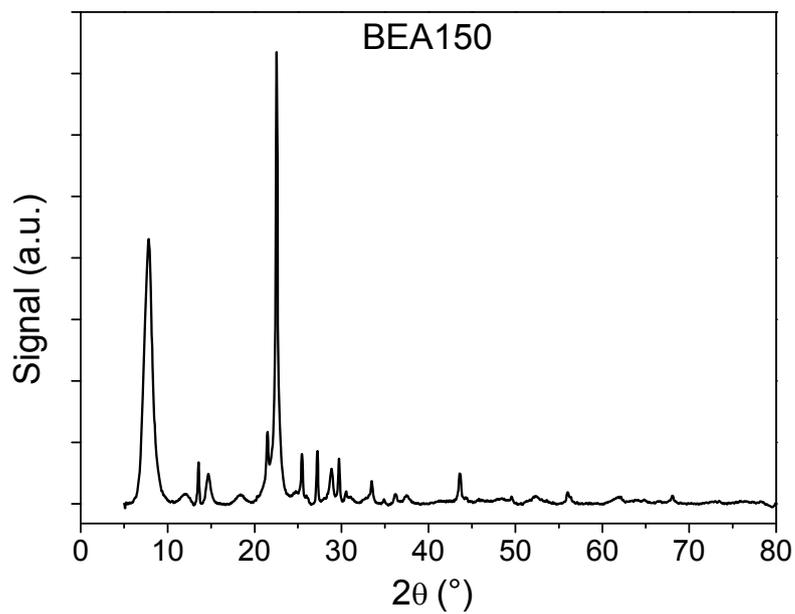


Abbildung 68. Pulverdiffraktogramm von BEA150.

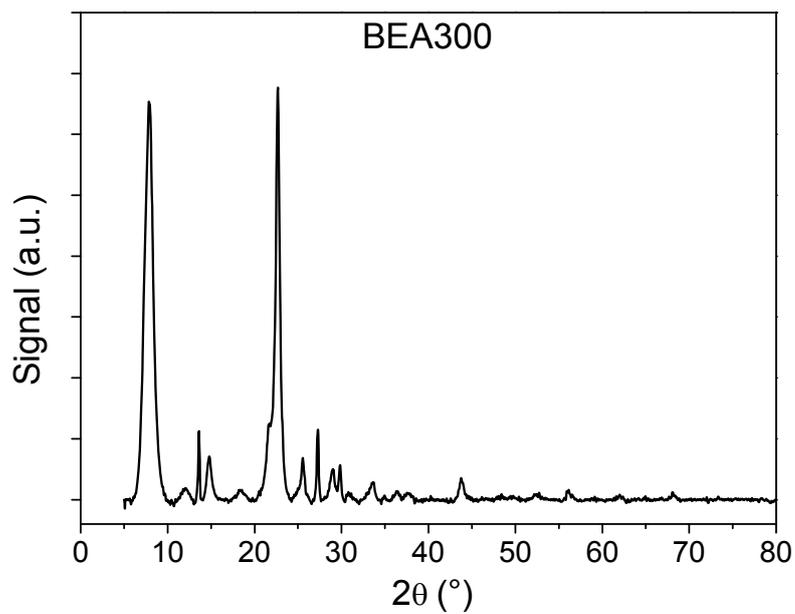


Abbildung 69. Pulverdiffraktogramm von BEA300.

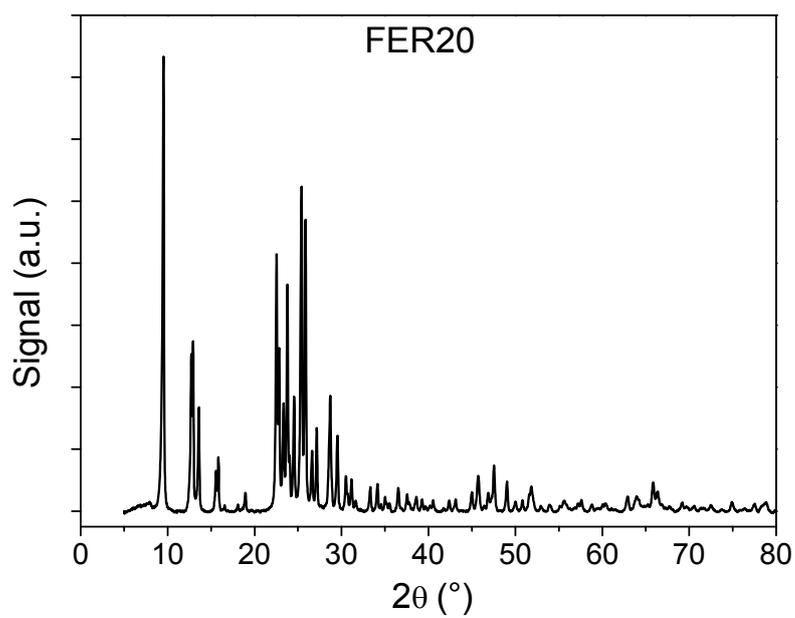


Abbildung 70. Pulverdiffraktogramm von FER20.

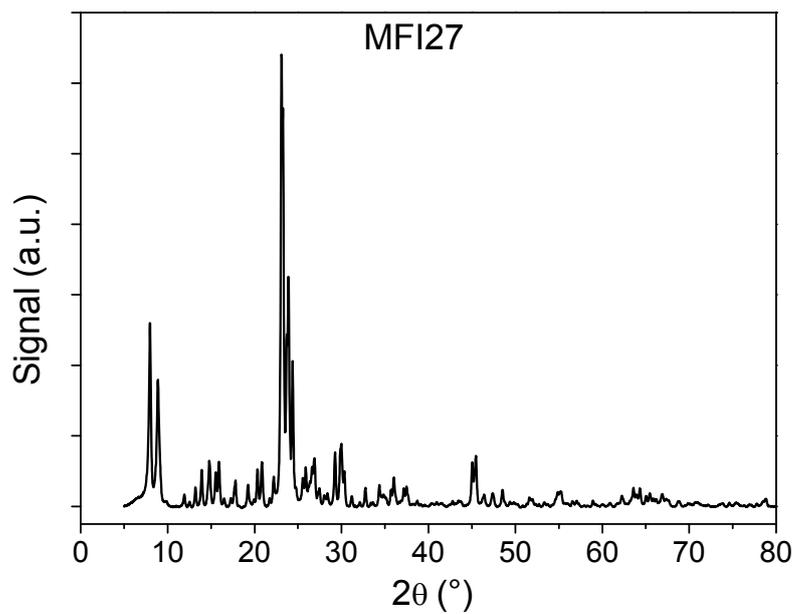


Abbildung 71. Pulverdiffraktogramm von MFI27.

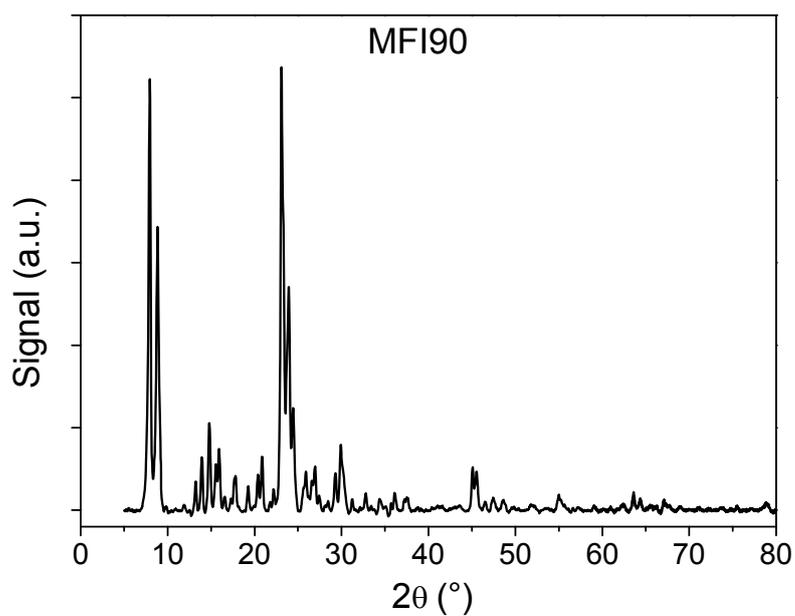


Abbildung 72. Pulverdiffraktogramm von MFI90.

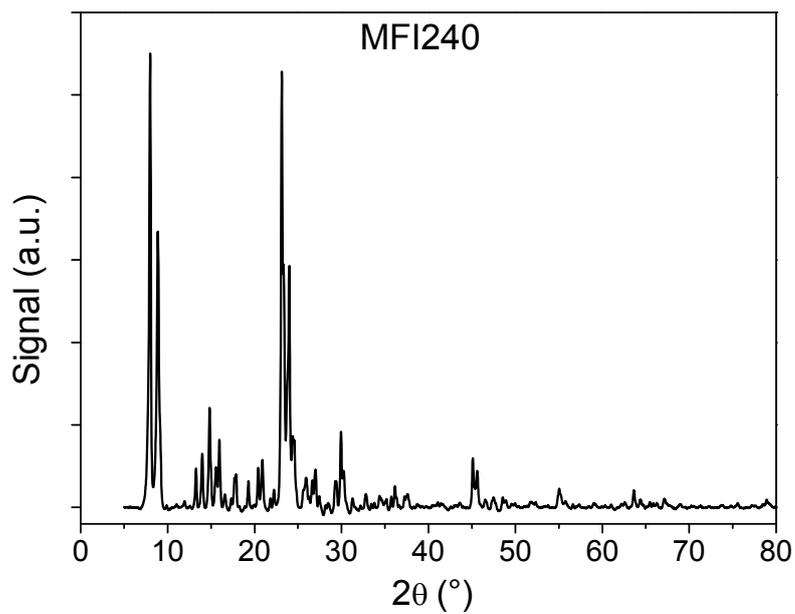


Abbildung 73. Pulverdiffraktogramm von MFI240.

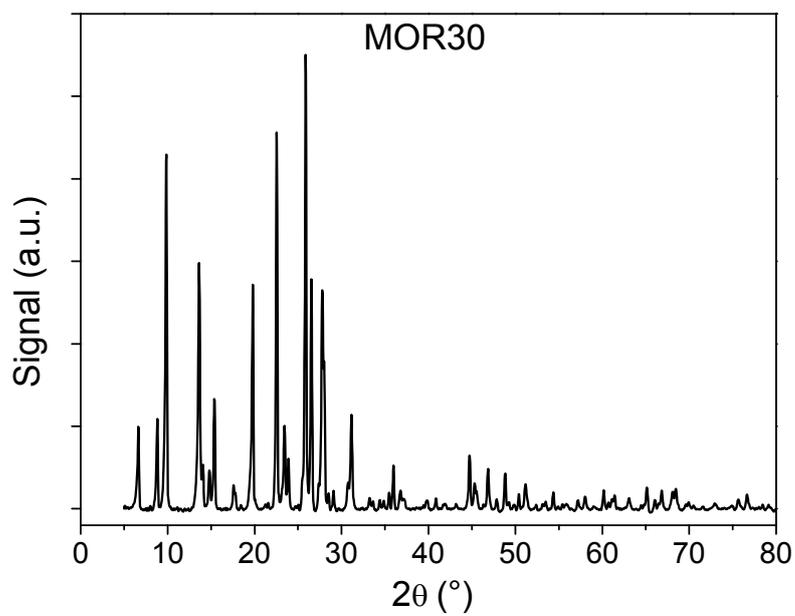


Abbildung 74. Pulverdiffraktogramm von MOR30.

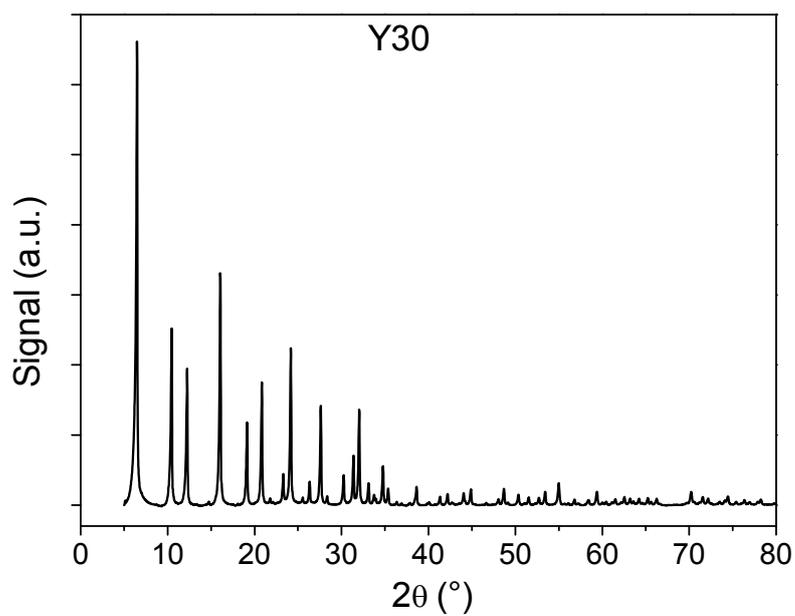


Abbildung 75. Pulverdiffraktogramm von Y₃O₃

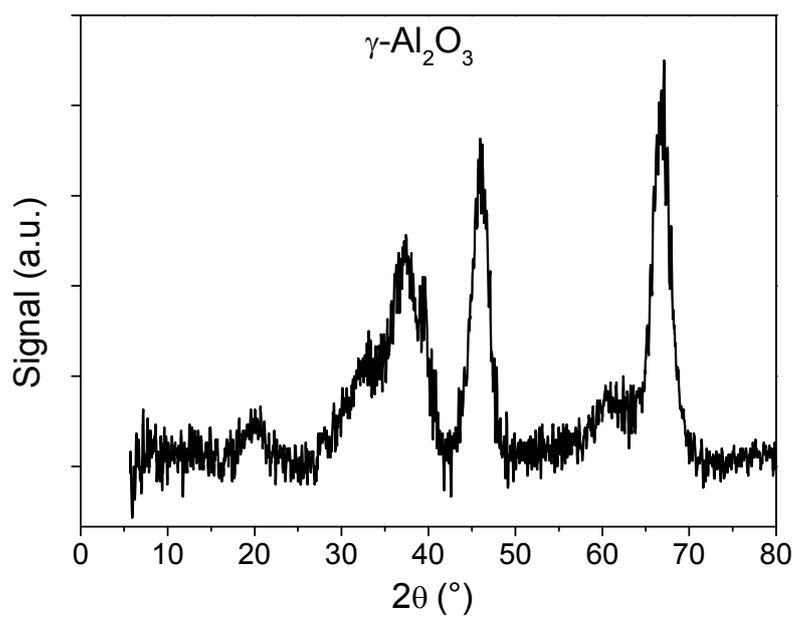


Abbildung 76. Pulverdiffraktogramm von γ-Al₂O₃.

Tabelle 70. ICP-OES-Messungen der eingesetzten Zeolithe.

Katalysator	Si-ICP ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Al-ICP ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)
BEA25	266	17.4	25.9
BEA150	272	3.0	153.9
BEA300	211	1.8	198.9
FER20	288	24.3	20.1
MFI27	239	15.4	26.3
MOR30	228	13.8	28.0
Y30	297	15.2	33.2

REM-Aufnahmen

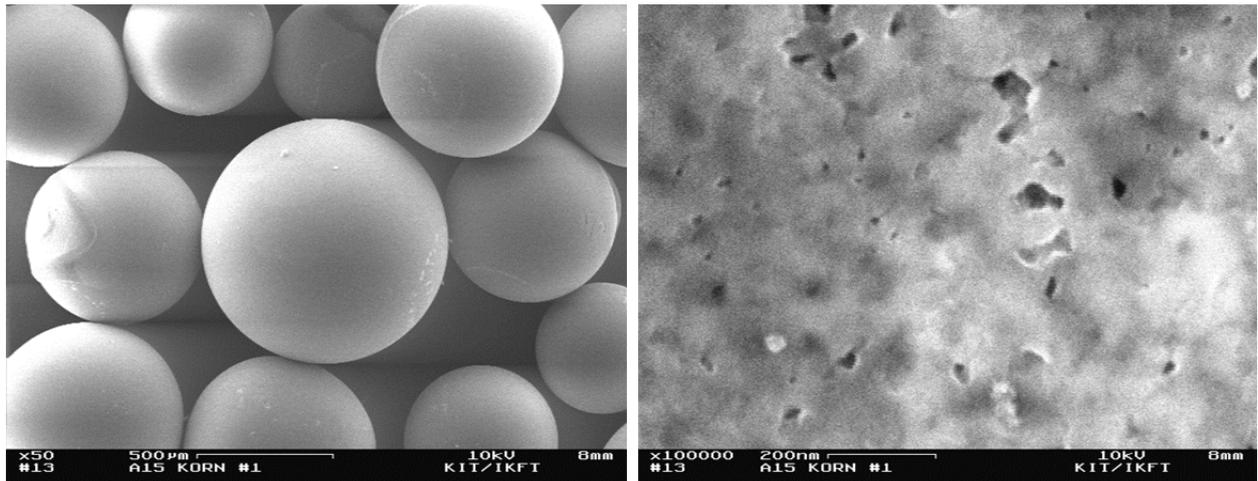


Abbildung 77. Makro- (links, 500 µm) und mikroskopische (rechts, 200 nm) REM-Aufnahmen von A15Korn.

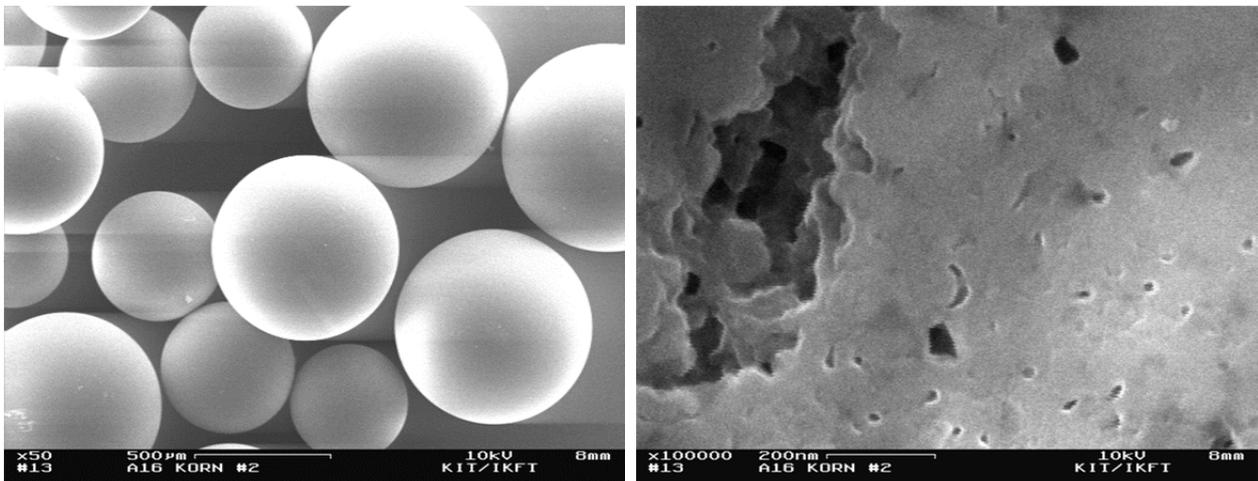


Abbildung 78. Makro- (links, 500 µm) und mikroskopische (rechts, 200 nm) REM-Aufnahmen von A16Korn.

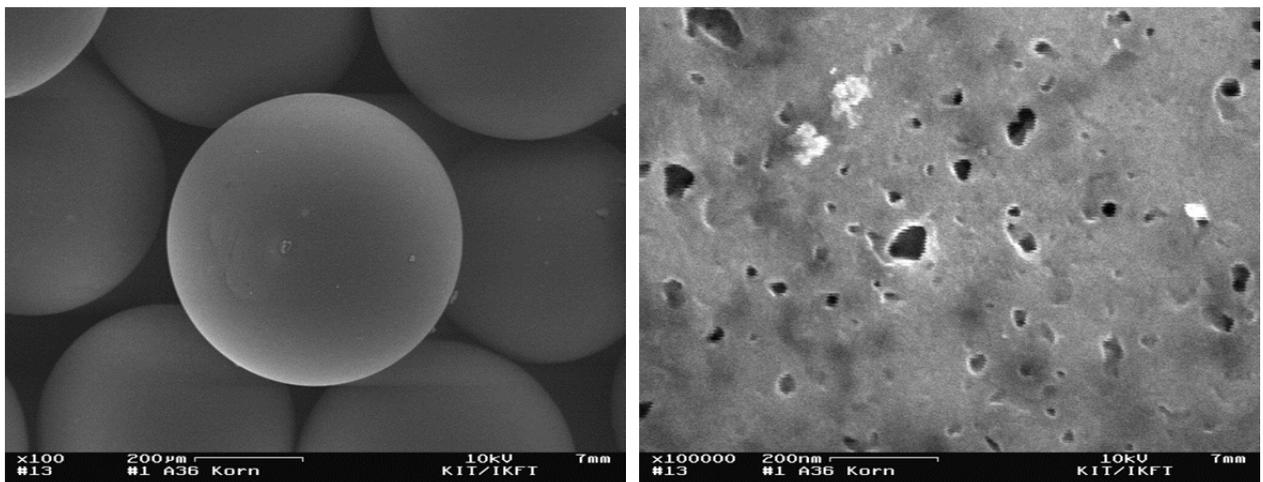


Abbildung 79. Makro- (links, 200 µm) und mikroskopische (rechts, 200 nm) REM-Aufnahmen von A36Korn

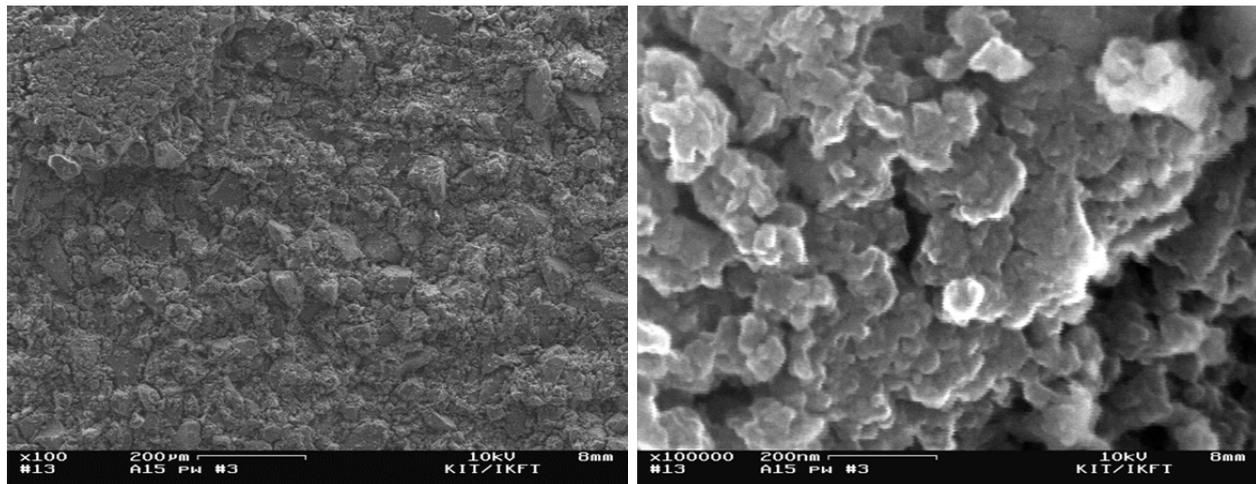


Abbildung 80. Makro- (links, 200 µm) und mikroskopische (rechts, 200 nm) REM-Aufnahmen von A15pw.

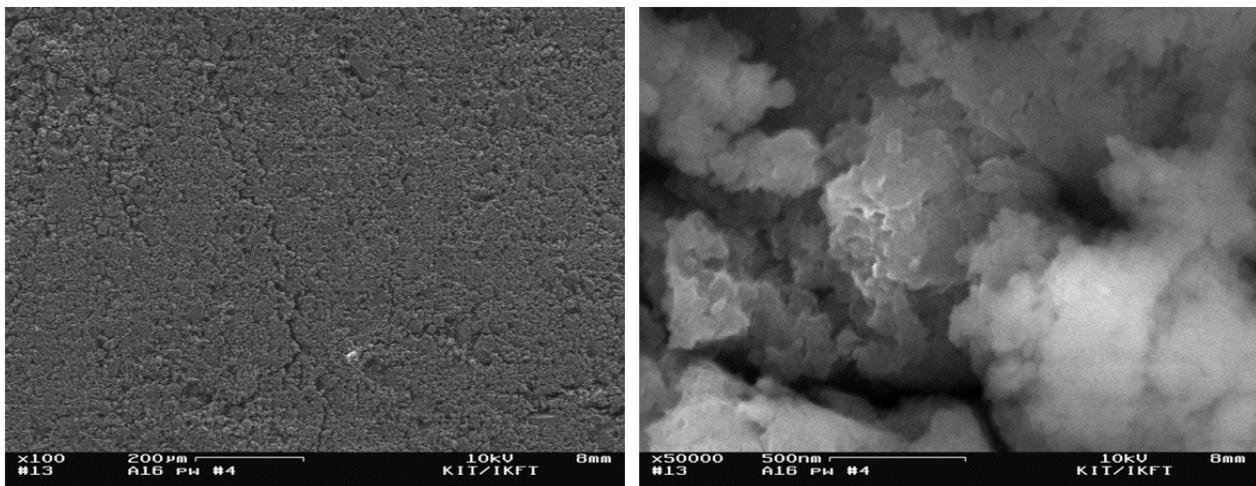


Abbildung 81. Makro- (links, 200 µm) und mikroskopische (rechts, 500 nm) REM-Aufnahmen von A16pw

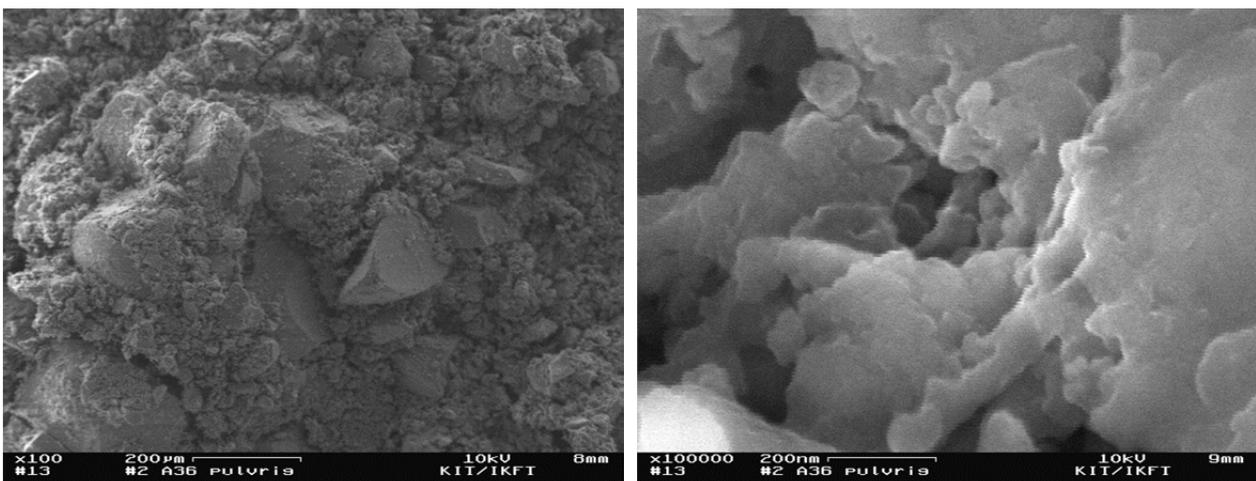


Abbildung 82. Makro- (links, 200 µm) und mikroskopische (rechts, 200 nm) REM-Aufnahmen von A36pw.

NH₃-TPD

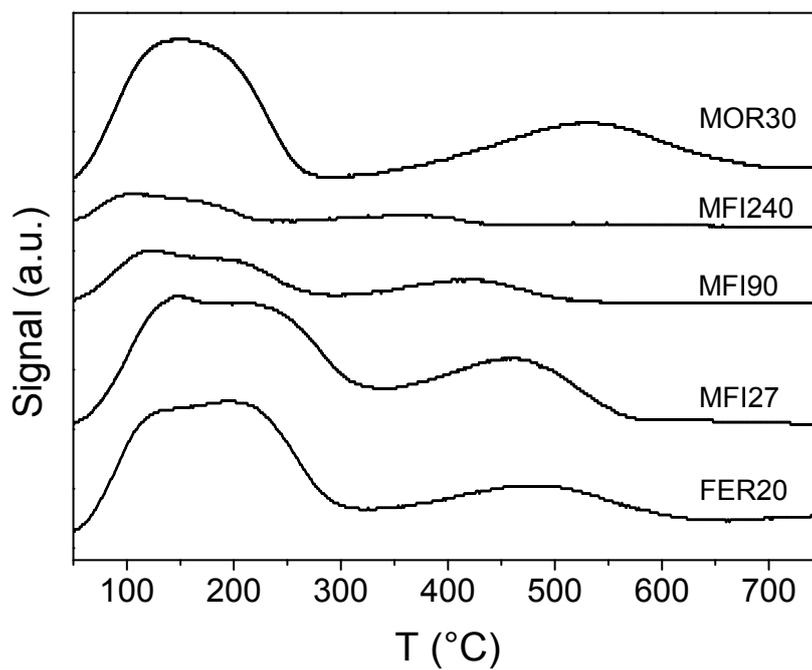


Abbildung 83. NH₃-TPD-Diagramm vom FER20-, MFI27-, MFI90-, MFI240- und MOR30-Zeolith.

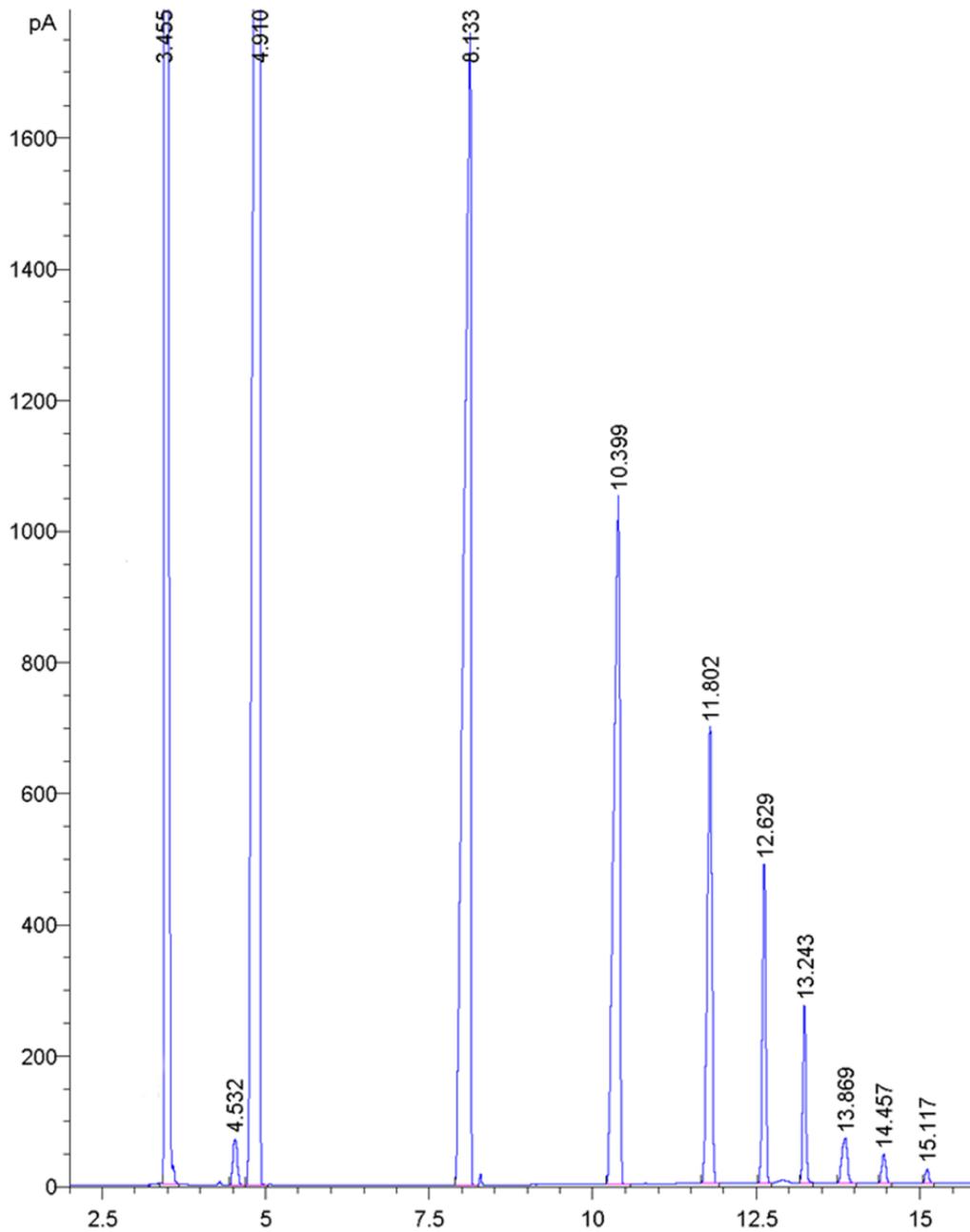


Abbildung 84. Gaschromatogramm eines Reaktionsgemisches aus der OMDME-Synthese aus DMM und TRI (Signale von links nach rechts: DMM, TRI, OMDME 2, OMDME 3, OMDME 4, OMDME 5, OMDME 6, OMDME 7, OMDME 8, OMDME 9, OMDME 10).

Tabelle 71. Löslichkeit von DMM, TRI, OMDME 3-4 und OMDME 5+ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Testbedingungen siehe Kapitel 4.2.7).

Lösungsmittel	DMM	TRI	OMDME 3-4 ^j	OMDME 5+
1,4-Dioxan	+	++	+	+
Aceton	++	++	++	++
Benzol	+	+	+	+
Brombenzol	+	++	+	+
Chloroform	+	++	+	++
Cyclohexan	+	--	+	-
DCM ^a	++	++	++	++
DEE ^b	+	+	+	-
DEM ^c	++	++	++	+
Diesel	++	-	++	--
DMF ^d	+	+	+	+
DMM ^e	++	++	++	++
DMSO ^f	+	+	+	0
Dodecan	+	--	+	--
Ethylacetat	++	++	++	+
Glyme ^g	+	+	+	0
H ₂ O	-	+	--	--
MeOH	+	+	+	-
n-Hexan	+	--	+	--
Nitrobenzol	++	+	++	++
Ölsäuremethylester	++	0	++	-
THF ^h	+	+	+	0
TRI ⁱ	++	++	+	--

^a Dichlormethan, ^b Diethylether, ^c Diethoxymethan, ^d Dimethylformamid, ^e Dimethoxymethan, ^f Dimethylsulfoxid, ^g Ethylenglycoldimethylether, ^h Tetrahydrofuran, ⁱ Trioxan, ^j Oxymethylen-dimethylether.

Tabelle 72. Löslichkeit von DEM, OMDEE 3, OMDEE 5, OMDAc 1 und OMDAc 3 in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Testbedingungen siehe Kapitel 4.2.7).

Lösungsmittel	DEM	OMDEE 3 ^j	OMDEE 5	OMDAc 1 ^k	OMDAc 3
1,4-Dioxan	+	+	+	++	++
Aceton	++	++	++	--	++
Benzol	+	+	+	+	-
Brombenzol	+	+	+	+	+
Chloroform	+	+	+	++	++
Cyclohexan	+	+	0	--	--
DCM ^a	+	+	+	++	++
DEE ^b	+	+	+	+	--
DEM ^c	++	++	++	0	0
Diesel	+	+	0	-	-
DMF ^d	+	+	+	++	++
DMM ^e	++	++	++	0	0
DMSO ^f	+	+	+	+	+
Dodecan	+	+	0	--	--
Ethylacetat	++	++	+	++	+
Glyme ^g	+	+	+	+	+
H ₂ O	--	--	--	--	--
MeOH	+	+	+	--	++
<i>n</i> -Hexan	+	+	0	--	--
Nitrobenzol	+	+	+	+	+
Ölsäuremethylester	+	+	-	--	--
THF ^h	+	+	+	++	++
TRI ⁱ	+	+	-	+	+

^a Dichlormethan, ^b Diethylether, ^c Diethoxymethan, ^d Dimethylformamid, ^e Dimethoxymethan, ^f Dimethylsulfoxid, ^g Ethylenglycoldimethylether, ^h Tetrahydrofuran, ⁱ Trioxan, ^j Oxymethylen-diethylether, ^k Oxymethylendiacetat.

Tabelle 73. Massenbezogene OMDME-Selektivität im Gleichgewicht bei Versuchen mit variierendem TRI/DMM-Verhältnis (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 24)

Nr.	FA/DMM (mol/mol)	X_{DMM} (%)	S_{DMM} (m%)	$S_{OMDME\ 2}$ (m%)	$S_{OMDME\ 3}$ (m%)	$S_{OMDME\ 4}$ (m%)	$S_{OMDME\ 5}$ (m%)	$S_{OMDME\ 5+}$ (m%)
1.3.1	0.20	17.0	76.9	18.3	4.0	0.8	0.0	0.0
1.3.2	0.42	29.0	61.2	24.6	9.3	3.4	1.2	0.3
1.3.3	0.60	36.7	51.7	26.4	12.5	5.6	2.5	1.3
1.3.4	0.80	43.0	43.9	26.3	14.5	7.7	4.0	3.6
1.3.5	1.00	48.1	38.1	25.4	15.8	9.4	5.4	5.9
1.3.6	1.19	52.9	32.8	24.5	16.5	10.5	6.5	9.2
1.3.7	1.40	57.0	28.4	22.8	16.7	11.5	7.7	12.9
1.3.8	1.59	60.0	25.2	21.0	16.3	12.0	8.6	16.9
1.3.9	1.80	62.7	22.6	19.8	15.9	12.1	9.0	20.6
1.3.10	1.97	62.6	22.2	18.8	15.2	11.7	8.8	23.3

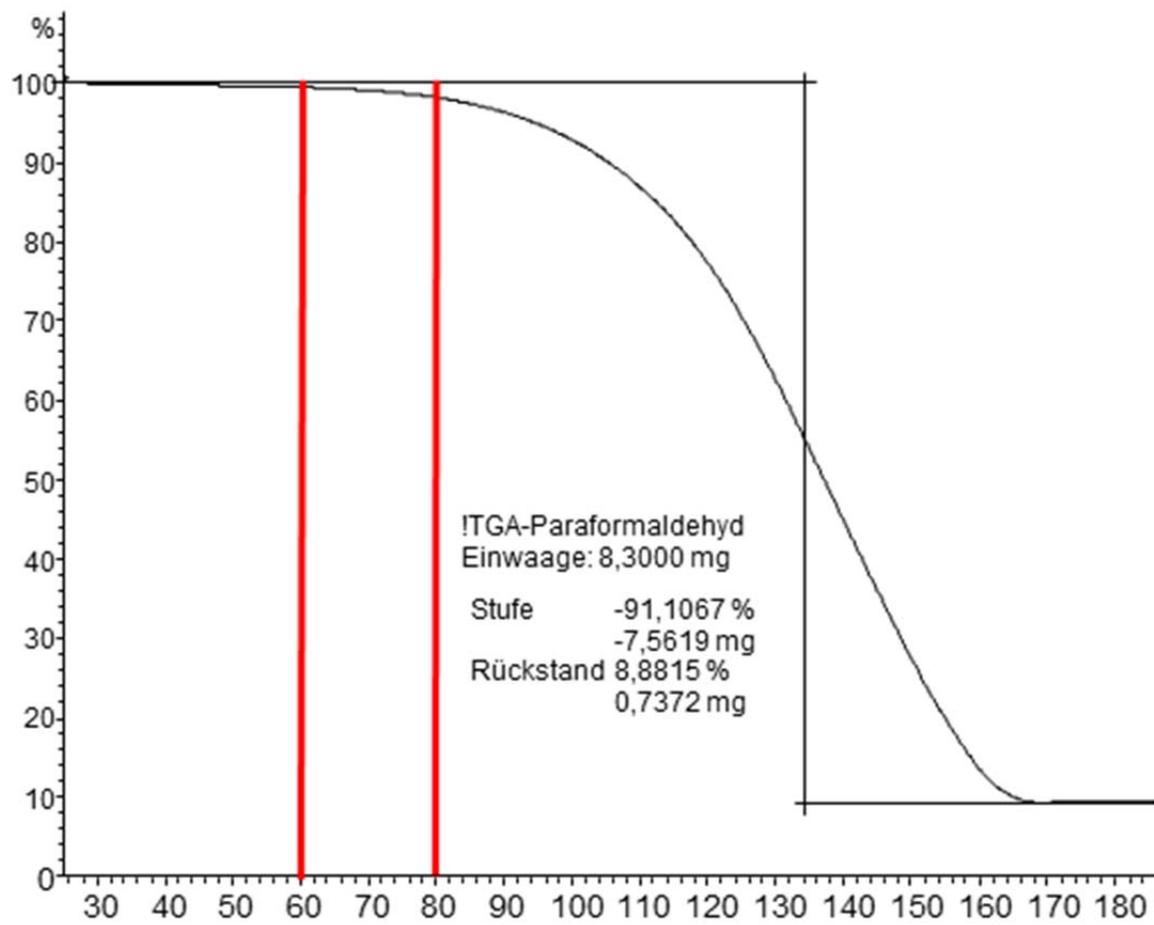


Abbildung 85. Thermische Zersetzung von *p*-FA ermittelt durch TGA-Messung.

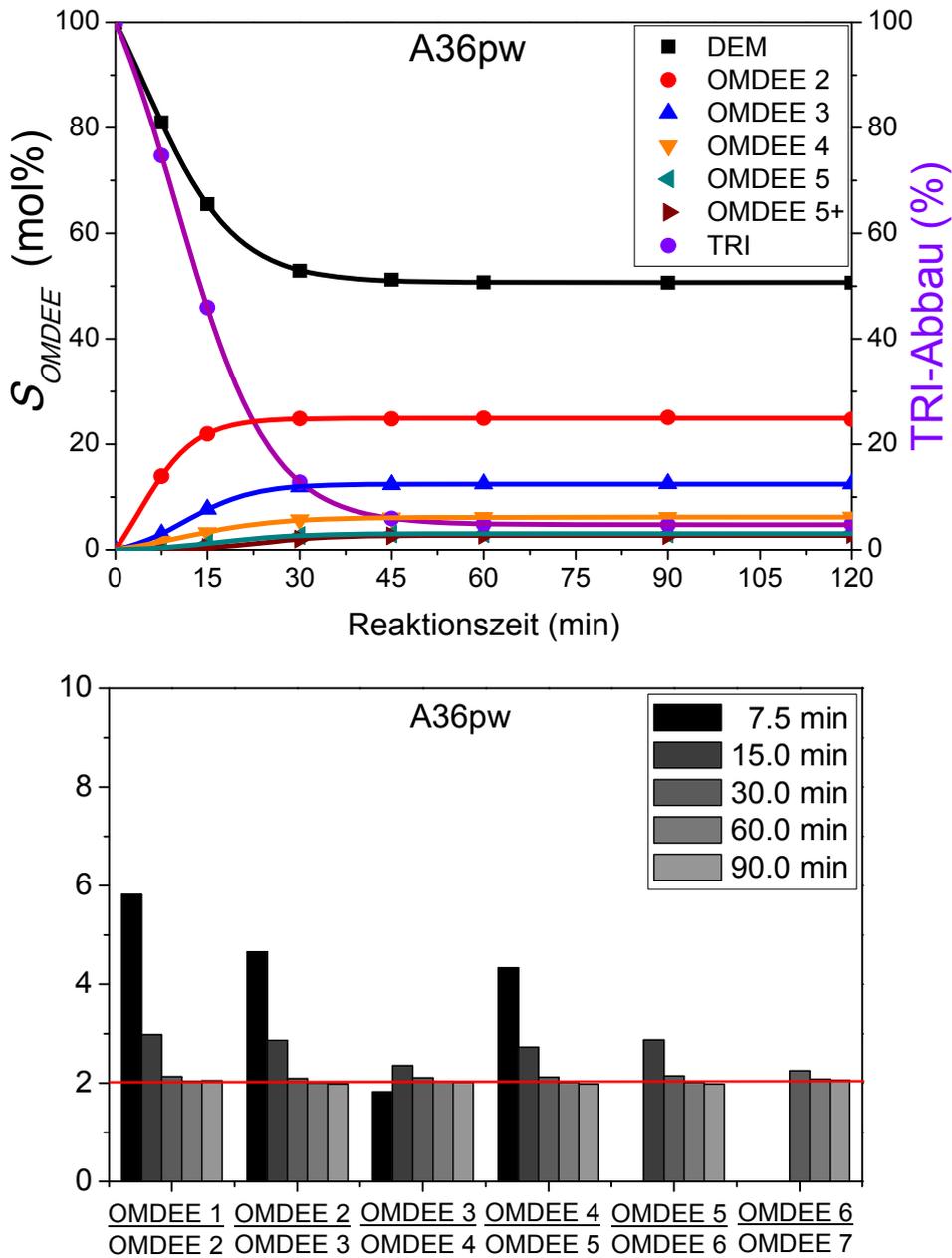


Abbildung 86. OMDEE-Selektivität und TRI-Abbau bei A36pw während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 2.1.4 (oben, siehe Kapitel 5.2.1, Tabelle 55) mit den entsprechenden molaren OMDEE n zu OMDEE n+1-Verhältnissen (unten).

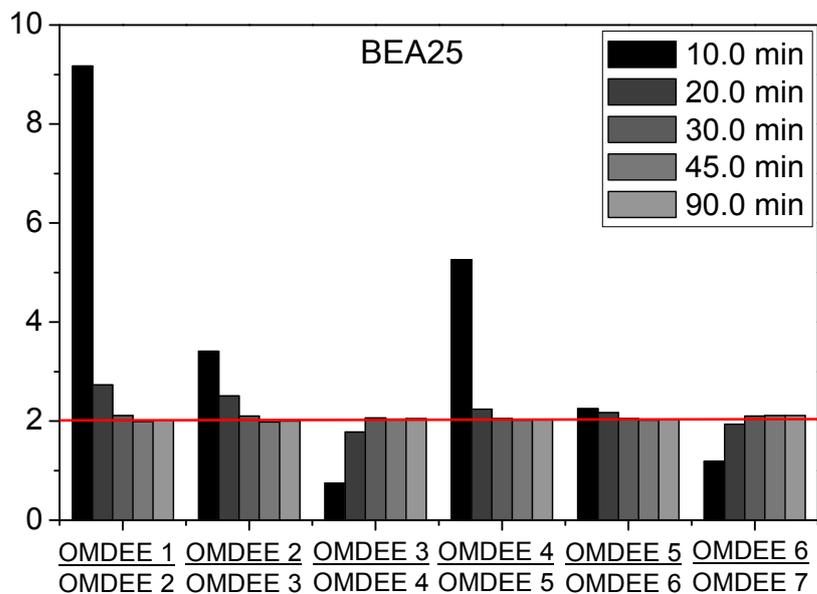
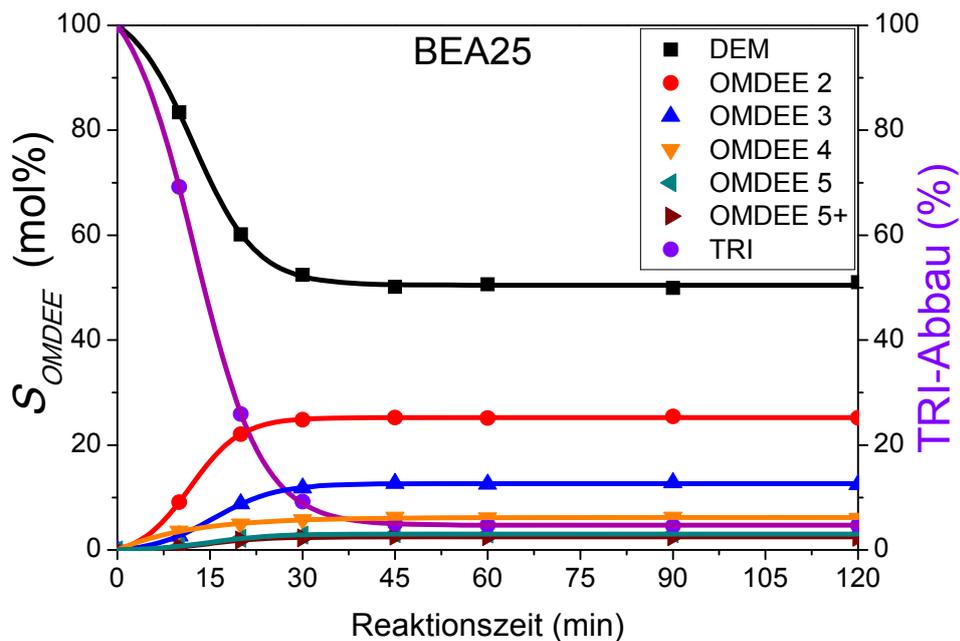


Abbildung 87. OMDEE-Selektivität und TRI-Abbau bei BEA25 während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 2.1.9 (oben, Reaktionsbedingungen siehe Kapitel 5.2.1, Tabelle 55) mit den entsprechenden molaren OMDEE n zu OMDEE n+1-Verhältnissen (unten).

Tabelle 74. Massenanteile der OMDEE-Produktgemische mit variierenden FA/DEM-Verhältnissen im Gleichgewicht (Reaktionsbedingung siehe Kapitel 5.2.2, Tabelle 56).

Nr.	FA/DEM (mol/mol)	Y_{DEM} (m%)	Y_{TRI} (m%)	$Y_{OMDEE\ 2}$ (m%)	$Y_{OMDEE\ 3}$ (m%)	$Y_{OMDEE\ 4}$ (m%)	$Y_{OMDEE\ 5}$ (m%)	$Y_{OMDEE\ 5+}$ (m%)
2.2.1	0.20	78.6	0.0	17.0	3.5	0.7	0.0	0.0
2.2.2	0.40	64.4	0.2	23.4	8.1	2.7	0.9	0.2
2.2.3	0.60	53.9	0.5	25.5	11.6	5.0	2.1	1.1
2.2.4	0.80	45.9	0.9	25.7	13.8	7.1	3.6	2.9
2.2.5	1.00	39.5	1.2	24.9	15.1	8.7	4.9	5.5
2.2.6	1.20	34.5	1.6	23.6	15.6	9.8	6.1	8.6
2.2.7	1.40	30.7	2.0	22.0	15.4	10.4	7.0	12.1
2.2.8	1.60	26.9	2.3	20.7	15.5	11.1	7.8	15.4
2.2.9	1.79	23.4	2.8	19.5	15.5	11.6	8.6	18.3
2.2.10	1.99	22.3	3.5	18.6	14.7	11.1	8.2	20.4

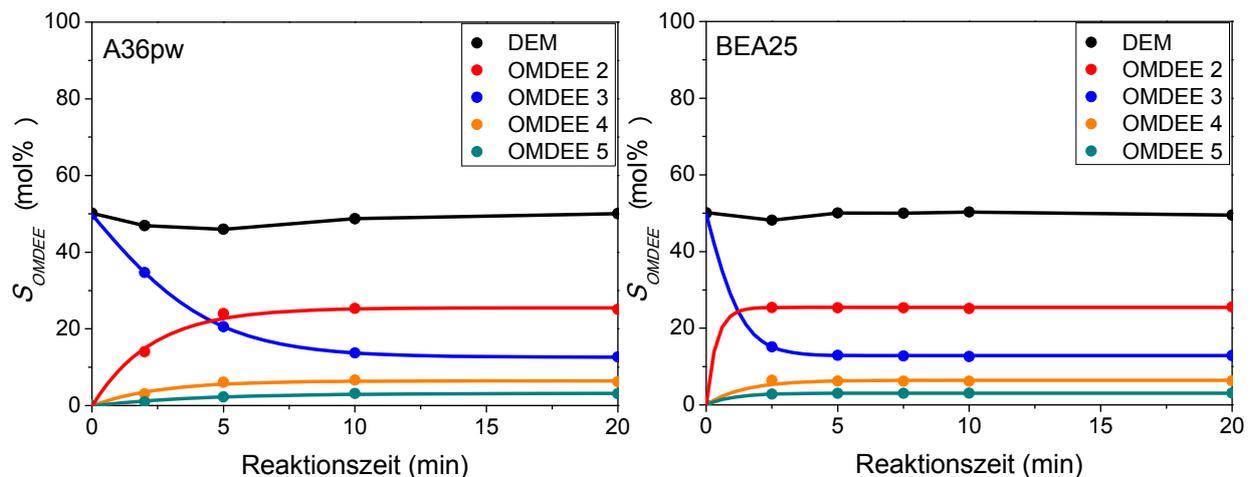


Abbildung 88. Zeitlicher Verlauf der molaren OMDEE-Selektivität in der Transacetalisierungsreaktion aus DEM und OMDEE 3 mit A36pw (links, Versuch Nr. 2.4.3) und BEA25 (rechts, Versuch Nr. 2.4.4); Reaktionsbedingung siehe Kapitel 5.2.4, Tabelle 60.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Grafische Darstellung einer Ruß-NO _x -Zielkonflikt-Kurve [13].	5
Abbildung 2. Entwicklung der europäischen Ruß- und NO _x -Abgasnormen für Dieselmotoren (PM = Ruß- und Feinstaubpartikel) [15].	6
Abbildung 3. Ruß-NO _x -Zielkonflikt-Kurven bei verschiedenen Dieselkraftstoffen (B0 = Diesel, OME1 = DMM, OME1a = DMM + höhere Ether, ind. Spec. Soot = gemessene Ruß- und Feinstaubpartikel, ind. Spec. NO _x = gemessene NO _x -Werte) [47].	9
Abbildung 4. Partikelemission im ETC (European Transient Cycle) am Vollmotor (B0 = Diesel, B7 = Diesel mit 7 vol% Biodiesel, B7 + OMDME = B7 mit 20 vol% OMDME 3 und 4) [3].	10
Abbildung 5. Rohstoffquellen zur Herstellung von MeOH (HC = Kohlenwasserstoff).	13
Abbildung 6. Großtechnische Synthese von TRI (a. FA-Aufkonzentrierungskolonne, b. TRI-Reaktor, c. Extraktionskolonne, d., e. Destillationskolonnen, f. Lösungsmittelaufreinigung) [64].	18
Abbildung 7. Verfahrensfließbild der DMM-Synthese aus MeOH und FA _(aq) durch Reaktivdestillation [35].	20
Abbildung 8. Übersicht der Patentschriften zur Synthese von OMDME nach Hagen et al. (Retrosynthesenansicht).	28
Abbildung 9. Übersicht der Patentschriften zur Synthese von OMDME nach Ströfer et al. (Retrosynthesenansicht).	28
Abbildung 10. Verfahrensfließbild zur Synthese von OMDME 3, 4 aus DMM und TRI [109].	29
Abbildung 11. Verfahrensfließbild zur Synthese von OMDME 3, 4 aus MeOH und FA _(aq) [111].	30
Abbildung 12. Übersicht der Patentschriften zur Synthese von OMDME nach Chen et al. (Retrosynthesenansicht).	31
Abbildung 13. Syntheserouten zur Bildung von OMDME ausgehend von MeOH.....	32
Abbildung 14. Schematisches Energieprofil für Reaktionen ohne und mit Katalysator [154].	44
Abbildung 15. Aufbau eines typischen Abgaskatalysators für Ottomotoren [154].	46

Abbildung 16. Gerüststruktur von Mordenit (Strukturtyp MOR; links) dargestellt in Form der $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4^-$ -Tetraeder; Darstellung von HZSM-5 mit der dreidimensionalen Röhrenstruktur (Strukturtyp MFI; rechts) [160].	47
Abbildung 17. Synthese und Aufbau von Polystyrolsulfonsäureharzen.	49
Abbildung 18. Zeichnung des Versuchsaufbaus bei Überdruck (Ar = Argon, B = Behälter, PI = Drucksensor, TIC = Temperaturmessung mit PID-Regelung, V = Ventil)	64
Abbildung 19: Edelstahl-Autoklav mit Zapfstelle (V4) zur kontinuierlichen Probenahme und Probenzylinder (B1, vorne).	65
Abbildung 20: Zeichnung des Glasrohrreaktors (links, P1 = HPLC-Pumpe, TI = Messung der Temperatur mittels NiCr-Ni-Thermoelement), Photographie des Glasrohrreaktors (rechts).	66
Abbildung 21. OMDME-Selektivität und TRI-Abbau während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 1.2.3 (oben) und Versuch Nr. 1.2.5 (unten) katalysiert mit A36Korn; lila Linie: $t_{1/2}[\text{TRI}]$ = TRI-Halbwertszeit, roter schraffierter Bereich: t_{GGW} = Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts.	84
Abbildung 22. TRI- und DMM-Umsatz, Methylformiat-Bildung (MeFo) und Druckverlauf bei den Versuchen Nr. 1.2.6 (links, 80 °C) und Nr. 1.2.7 (rechts, 100 °C) mit A36Korn in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.	85
Abbildung 23. Gleichgewichtszeit und TRI-Halbwertszeit in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei den Versuchen Nr. 1.2.1–1.2.7.	86
Abbildung 24. TRI-Halbwertszeit ($t_{1/2}[\text{TRI}]$) in Abhängigkeit von der A36Korn-Konzentration.	88
Abbildung 25. Reaktionsgemische mit unterschiedlichen TRI/DMM-Verhältnissen (siehe Tabelle 23; von links nach rechts: Versuche Nr. 1.3.1–1.3.10).	91
Abbildung 26. Molares Verhältnis von OMDME n zu OMDME n+1 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Versuch Nr. 1.3.5 (rote Linie: Schulz-Flory-Verteilung).	92
Abbildung 27. Experimentelle molarbezogene Produktselektivität bei der OMDME-Synthese (Datenpunkte; Werte der Datenpunkte und Reaktionsbedingung siehe Tabelle 23) im Vergleich zur theoretischen Schulz-Flory-Verteilung (schwarze Linien).	94
Abbildung 28. Experimentelle massenbezogene Produktselektivität bei der OMDME-Synthese (Datenpunkte; Werte der Datenpunkte siehe Tabelle 73,	

Reaktionsbedingung siehe Tabelle 24) im Vergleich zur theoretischen Schulz-Flory-Verteilung (schwarze Linien).	94
Abbildung 29. TRI-Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI katalysiert mit A15Korn, A16Korn und A36Korn bei 40 °C (siehe Tabelle 28, Versuch Nr. 1.4.1-1.4.3).	100
Abbildung 30. TRI-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI katalysiert mit A15pw, A16pw und A36pw bei 25 °C (siehe Tabelle 29, Versuch Nr. 1.4.4-1.4.6).	102
Abbildung 31. TRI-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI katalysiert mit BEA25, BEA150, BEA300 und Y30 (siehe Tabelle 30, Versuch Nr. 1.4.7-1.4.9, 1.4.15).	104
Abbildung 32. Molare OMDME n zu OMDME n+1-Verhältnisse während der Oligomerisierung von DMM mit TRI (Versuche Nr. 1.4.6, 1.4.7, 1.4.9, 1.4.15).	105
Abbildung 33. NH ₃ -TPD-Diagramme ausgewählter Zeolithe sowie γ -Al ₂ O ₃	108
Abbildung 34. Zeitlicher Verlauf der molaren OMDME-Selektivität in der Transacetalisierungsreaktion von DMM und OMDME 3.	111
Abbildung 35. $t_{1/2}$ [TRI] in Abhängigkeit von der TRI-Menge aus den Versuchen Nr. 1.3.1-1.3.10 katalysiert mit A36Korn (links); Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den Versuchen Nr. 1.3.1-1.3.10 katalysiert mit A36Korn (rechts) anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode (Reaktionsbedingung siehe Kapitel 5.1.3, Tabelle 23).	116
Abbildung 36. $t_{1/2}$ [TRI] in Abhängigkeit von der TRI-Menge aus den Versuchen Nr. 1.6.1-1.6.5 katalysiert mit A36Korn in Benzol (links); Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den Versuchen Nr. 1.6.1-1.6.5 katalysiert mit A36Korn in Benzol (rechts) anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 36).	117
Abbildung 37. Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den Versuchen Nr. 1.6.6-1.6.13 katalysiert mit A36pw ohne Benzol (links) und Versuchen Nr. 1.6.14-1.6.18 katalysiert mit A36pw in Benzol (rechts) anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 37 und Tabelle 38).	119
Abbildung 38. Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den Versuchen Nr. 1.6.19-1.6.23 katalysiert mit BEA25 ohne Benzol (links) und Nr. 1.6.24-1.6.28 katalysiert mit BEA25 in Benzol (rechts) anhand der ermittelten	

Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 39 und Tabelle 40).	121
Abbildung 39. Zeitlicher TRI-Umsatz bei der OMDME-Synthese aus DMM und TRI mit A36pw und BEA25 ohne und mit Benzol (Versuche Nr. 1.4.10, 1.4.17, 1.4.23, 1.4.27).	121
Abbildung 40. Bestimmung der Aktivierungsenergie von A36Korn anhand der Versuche Nr. 1.2.1-1.2.7 (siehe Kapitel 5.1.2, Tabelle 20).	124
Abbildung 41. Bestimmung der Aktivierungsenergie von A36pw (links) und Bea25 (rechts) anhand der Versuche Nr. 1.6.29-1.6.38 (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 42 und Tabelle 43).	125
Abbildung 42. TRI-Halbwertszeit ($t_{1/2}[\text{TRI}]$) in Abhängigkeit von der A36pw- (links) bzw. BEA25-Menge (rechts).	127
Abbildung 43. Aktivität von A36pw und BEA25 in Abhängigkeit von der H_2O -Konzentration in der OMDME-Synthese aus TRI und DMM (siehe Tabelle 46, Versuch Nr. 1.7.1-1.7.13).	130
Abbildung 44. Katalytische Reaktivität von A36pw und BEA25 in Abhängigkeit von der MeOH-Konzentration in der OMDME-Synthese aus TRI und DMM (siehe Tabelle 47, Versuch Nr. 1.7.14-1.7.25).	131
Abbildung 45. TRI-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der OMDME-Synthese aus DMM_{SA} und TRI katalysiert mit A36pw und BEA25 (38.0 g DMM_{SA} , 15.0 g TRI, 0.37 g Kat., 50 °C, 800 U/min).	132
Abbildung 46. Zeitlicher Verlauf des TRI- und DMM-Umsatzes in den Langzeitversuchen mit A36pw (links) und BEA25 (rechts).	135
Abbildung 47. Visuelle Veränderung der Katalysatorschüttung von BEA25-Zeolith im Verlauf des Langzeitversuchs.	135
Abbildung 48. Molares Verhältnis von OMDME n zu OMDME n+1 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Versuch Nr. 1.9.5 (links; rote Linie: Schulz-Flory-Verteilung im Gleichgewicht); OMDME-Selektivität und FA-Abbau während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 1.9.5 (rechts).	139
Abbildung 49. DMM- und <i>p</i> -FA-Umsätze bei 60 °C nach 60 min Reaktionszeit bei den Versuchen Nr. 1.9.7-1.9.17 (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 51).	140
Abbildung 50. Umsatz verschiedener FA-Quellen mit DMM in Abhängigkeit der Reaktionszeit katalysiert mit A36pw (links, Versuche Nr. 1.9.1, 1.9.18 und 1.9.20)	

und BEA25 (rechts, Versuche Nr. 1.9.4, 1.9.19 und 1.9.21); Reaktionsbedingung siehe Tabelle 52.	142
Abbildung 51. Massenbezogene Produktzusammensetzung während des Reaktionsverlaufs von MeOH mit TRI katalysiert mit A36pw bei 100 °C (siehe Tabelle 53, Versuch Nr. 1.10.1).	145
Abbildung 52. Massenbezogene Produktzusammensetzung während des Reaktionsverlaufs von MeOH und FA katalysiert mit A36pw bei 60 °C (siehe Tabelle 54, Versuch Nr. 1.10.3).	147
Abbildung 53. Bestimmung der Aktivierungsenergien im Fall von A36pw (links) und BEA25 (rechts) anhand der Versuche Nr. 2.1.4-2.1.12.	151
Abbildung 54. Gleichgewichtszusammensetzungen bei unterschiedlichen TRI/DEM-Verhältnissen (siehe Tabelle 56 von links nach rechts: Versuch Nr. 2.2.1-2.2.10).	153
Abbildung 55. Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den DEM-Versuchen Nr. 2.2.1-2.2.10 anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 56).	154
Abbildung 56. Experimentelle molare (links) und massenbezogene (rechts) Produktselektivität bei der OMDEE-Synthese (Datenpunkte; Werte der Datenpunkte und Reaktionsbedingung siehe Tabelle 57 und Tabelle 73) im Vergleich zur theoretischen Schulz-Flory-Verteilung (schwarze Linien).	156
Abbildung 57. Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aus den DEM-Versuchen 2.2.11-2.2.15 anhand der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit von TRI nach der Isoliermethode.	157
Abbildung 58. TRI-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der OMDEE-Synthese aus DEM und TRI katalysiert mit Amberlysten (links) und Zeolithen (rechts).	159
Abbildung 59. Molare OMDEE n zu OMDEE n+1-Verhältnisse während der Oligomerisierung von DEM mit TRI (Versuch Nr. 2.3.3, 2.3.4, 2.3.6 und 2.3.9).	160
Abbildung 60. Transacetalisierungsreaktion von äquimolarem DMM und DEM mit A36pw (links) und BEA25 (rechts) bei 25 °C und 0.17 m% Katalysatorkonzentration bezüglich der Gesamteinwaage.	164
Abbildung 61. OMDAc-Selektivität und TRI-Abbau während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 4.1.3 katalysiert mit A36Korn (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 63).	181

Abbildung 62. OMDAc-Selektivität und TRI-Abbau während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 4.1.5 (links) und 4.1.7 (rechts) katalysiert mit A36pw bzw. BEA25 (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 64 und Tabelle 65).....	183
Abbildung 63. OMDAc-Selektivität und FA-Abbau während des Reaktionsverlaufs von Ac ₂ O und <i>p</i> -FA (siehe Tabelle 66, Versuch Nr. 4.1.10) katalysiert mit BEA25.	184
Abbildung 64. Massenbezogene Produktverteilung in den OMDAc-Versuche mit variierendem TRI/Ac ₂ O-Verhältnissen (siehe Versuch Nr. 4.2.1-4.2.8 in Tabelle 67), FA _{TRI} entspricht dem in TRI gebundenen FA.....	186
Abbildung 65. Zeitlicher Verlauf der molaren OMDAc-Selektivität in der Transacetalisierungs-reaktion von Ac ₂ O mit OMDAc 3 mit BEA25 bei 70 °C (siehe Tabelle 68, Versuch Nr. 4.3.2).....	188
Abbildung 66. Zeitlicher Verlauf der molaren OMDAc-Selektivität in der Transacetalisierungs-reaktion von OMDAc 3 mit BEA25 bei 70 °C (siehe Tabelle 69, Versuch Nr. 4.3.8).	189
Abbildung 67. Pulverdiffraktogramm von BEA25.....	215
Abbildung 68. Pulverdiffraktogramm von BEA150.....	215
Abbildung 69. Pulverdiffraktogramm von BEA300.....	216
Abbildung 70. Pulverdiffraktogramm von FER20.....	216
Abbildung 71. Pulverdiffraktogramm von MFI27.....	217
Abbildung 72. Pulverdiffraktogramm von MFI90.....	217
Abbildung 73. Pulverdiffraktogramm von MFI240.....	218
Abbildung 74. Pulverdiffraktogramm von MOR30.....	218
Abbildung 75. Pulverdiffraktogramm von Y30.....	219
Abbildung 76. Pulverdiffraktogramm von γ -Al ₂ O ₃	219
Abbildung 77. Makro- (links, 500 μ m) und mikroskopische (rechts, 200 nm) REM-Aufnahmen von A15Korn.	221
Abbildung 78. Makro- (links, 500 μ m) und mikroskopische (rechts, 200 nm) REM-Aufnahmen von A16Korn.	221
Abbildung 79. Makro- (links, 200 μ m) und mikroskopische (rechts, 200 nm) REM-Aufnahmen von A36Korn	221
Abbildung 80. Makro- (links, 200 μ m) und mikroskopische (rechts, 200 nm) REM-Aufnahmen von A15pw.	222
Abbildung 81. Makro- (links, 200 μ m) und mikroskopische (rechts, 500 nm) REM-Aufnahmen von A16pw	222

Abbildung 82. Makro- (links, 200 μm) und mikroskopische (rechts, 200 nm) REM-Aufnahmen von A36pw.	222
Abbildung 83. NH_3 -TPD-Diagramm vom FER20-, MFI27-, MFI90-, MFI240- und MOR30-Zeolith.	223
Abbildung 84. Gaschromatogramm eines Reaktionsgemischs aus der OMDME-Synthese aus DMM und TRI (Signale von links nach rechts: DMM, TRI, OMDME 2, OMDME 3, OMDME 4, OMDME 5, OMDME 6, OMDME 7, OMDME 8, OMDME 9, OMDME 10).	224
Abbildung 85. Thermische Zersetzung von <i>p</i> -FA ermittelt durch TGA-Messung. ...	228
Abbildung 86. OMDEE-Selektivität und TRI-Abbau bei A36pw während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 2.1.4 (oben, siehe Kapitel 5.2.1, Tabelle 55) mit den entsprechenden molaren OMDEE <i>n</i> zu OMDEE <i>n</i> +1-Verhältnissen (unten)...	229
Abbildung 87. OMDEE-Selektivität und TRI-Abbau bei BEA25 während des Reaktionsverlaufs von Versuch Nr. 2.1.9 (oben, siehe Kapitel 5.2.1, Tabelle 55) mit den entsprechenden molaren OMDEE <i>n</i> zu OMDEE <i>n</i> +1-Verhältnissen (unten)...	230
Abbildung 88. Zeitlicher Verlauf der molaren OMDEE-Selektivität in der Transacetalisierungsreaktion aus DEM und OMDEE 3 mit A36pw (links, Versuch Nr. 2.4.3) und BEA25 (rechts, Versuch Nr. 2.4.4); Reaktionsbedingung siehe Kapitel 5.2.4, Tabelle 60.	231

Verzeichnis der Schemata

Schema 1. Reaktionsgleichung zur Synthese von MeOH aus Synthesegas.....	12
Schema 2. Reaktionsgleichung zur Synthese von FA aus MeOH.....	15
Schema 3. Reaktionsgleichung zur Synthese von TRI aus FA.....	17
Schema 4. Reaktionsgleichung zur Synthese von DMM aus MeOH und wässriger FA-Lösung.....	19
Schema 5. Acetalisierung von Alkoholen und FA zu Formaldehydacetalen.....	21
Schema 6. Initiierungsschritt in der kationischen POM-Synthese.....	24
Schema 7. Kettenwachstum in der kationischen POM-Synthese.....	24
Schema 8. Kettenabbruch durch Transacetalisierung in der kationischen POM-Synthese.....	24
Schema 9. Synthese von OMDME nach Staudinger et al. aus MeOH und FA _(aq) [79].	25
Schema 10. Synthese von OMDME nach Brooks und Gresham aus Dialkoxymethan und verschiedenen FA-Quellen [87].	26
Schema 11. Reaktionsmechanismus in der Synthese von OMDME nach ICI [98]....	27
Schema 12. Synthese von OMDME aus MeOH und FA katalysiert mit ionischen Flüssigkeiten [117].....	31
Schema 13. Synthese von OMDME aus DMM und TRI nach Burger et al. [5].	33
Schema 14. Vorgeschlagener Katalysezyklus zur Bildung von OMDME aus DMM und TRI nach Jianbing Wu et al. [126].....	34
Schema 15. Synthese von OMDME aus DMM und <i>p</i> -FA unter Einsatz von NKC-9 nach Zheng et al. [131].	35
Schema 16. Synthese von OMDME aus MeOH und TRI katalysiert mit Zeolithen nach Zhao et al. [132].	36
Schema 17. Vorgeschlagener Reaktionspfad in der Synthese von OMDME aus MeOH und TRI nach Fang et al. [134].	37
Schema 18. Reaktionsgleichung zur Synthese von DEM und oligomerer OMDEE aus Ethanol und FA [87].	42
Schema 19. Reaktionsgleichung zur Synthese von OMDAc aus Ac ₂ O und TRI [149].	43

Schema 20. Grenzstrukturformeln Brønsted-saurer Silanolgruppen in Zeolithen (oben); Bildung Lewis-saurer Zentren durch Dehydratisierung von H-Zeolithen (unten) [160].	48
Schema 21. Reaktionsgleichung zur TRI-Einbau in DMM, DEM und Ac ₂ O zu OMDME 4, OMDEE 4 und OMDAc 3.	78
Schema 22. OMDME aus DMM und TRI nach Syntheseroute A.	79
Schema 23. Hydrolyse von DMM zu MeOH und FA (oben); Oligomerisierung von DMM mit FA zu OMDME 2 (unten).	81
Schema 24. Bildung von Methylformiat aus FA nach der Tishchenko-Reaktion [77].	84
Schema 25. TRI-Einbau in DMM zu OMDME 4 gefolgt von Transacetalisierung.	104
Schema 26. Ausgewählte Elementarreaktionen der OMDME-Synthese aus DMM und TRI mit einer Brønsted-Säure (* = aktivierte Spezies durch Protonierung).	114
Schema 27. Säurekatalysierte Aktivierung von TRI zum Oxonium-Kation gefolgt von TRI-Ringöffnung zum Carbenium-Kation in der POM-Synthese [6].	115
Schema 28. <i>p</i> -FA im chemischen Gleichgewicht mit H ₂ O und FA.	136
Schema 29. Chemische Gleichgewichte kurzkettiger Acetale und Halbacetale in der OMDME-Synthese aus <i>p</i> -FA und DMM bedingt durch H ₂ O aus <i>p</i> -FA.	137
Schema 30. OMDME aus MeOH und TRI bzw. <i>p</i> -FA nach Syntheseroute B.	143
Schema 31. OMDEE aus DEM und TRI nach Syntheseroute A.	148
Schema 32. Transacetalisierungsreaktion von DMM und DEM zu EMM.	164
Schema 33. Reaktionsgleichung der OMDME-Synthese mit dem in den Versuchen meist eingesetztem molaren TRI/DMM-Verhältnis.	166
Schema 34. Brønsted-Basizität der eingesetzten Edukte in der OMDME- bzw. OMDEE-Reaktion.	167
Schema 35. Gleichgewichte in der säurekatalysierten Aktivierung von TRI während der Initiierungsphase bei der POM-Synthese [82].	168
Schema 36. Nukleophile Addition von TRI an das aktivierte Carbenium-Kation des FA.	168
Schema 37. Gleichgewichte in der säurekatalysierten Aktivierung von DMM.	169
Schema 38. Inhibierung der Carbenium-Kationen durch H ₂ O.	169
Schema 39. H ₂ O-Absorption durch FA-Hydrolyse zu Methandiol [77].	170
Schema 40. Kettenwachstum und –abbruch von aktiviertem TRI mit DMM zu OMDME 4.	172

Schema 41. Kettenwachstum und –abbruch von aktiviertem FA mit DMM zu OMDME 2.....	173
Schema 42. Kettenwachstum und –abbruch von aktiviertem DMM mit TRI zu OMDME 4.....	174
Schema 43. Säurekatalysierte Transacetalisierung von DMM und DEM zu EMM.	175
Schema 44. Säurekatalysierte Transacetalisierung von DMM und OMDME 4 zu OMDME 2 und OMDME 3.	176
Schema 45. Katalysezyklus in der Synthese von OMDME aus DMM und TRI katalysiert mit Brønsted-Säuren.	177
Schema 46. Gleichgewichte in der säurekatalysierten Aktivierung von DEM.....	178
Schema 47. OMDAc aus Ac ₂ O und TRI nach Syntheseroute A.	179
Schema 48. Säurekatalysierte Aktivierung von Ac ₂ O.	190
Schema 49. Kettenwachstum und –abbruch von aktiviertem Ac ₂ O mit TRI zu OMDAc 3.	191
Schema 50. Kettenwachstum und –abbruch von aktiviertem Ac ₂ O mit TRI zu OMDAc 1 und OMDAc 2.....	192
Schema 51. Säurekatalysierter Abbau von OMDAc 3 zu OMDAc 2 und FA.	194
Schema 52. Kettenwachstum und –abbruch von aktiviertem Ac ₂ O mit FA aus <i>p</i> -FA zu OMDAc 1.	195

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Ausgewählte Anforderungen an Dieselkraftstoffe nach EN 590 und ASTM D975.	3
Tabelle 2. Großtechnische Prozesse zur Herstellung von MeOH aus Synthesegas [57].	13
Tabelle 3. Großtechnische Prozesse zur Herstellung von FA aus MeOH [64].	15
Tabelle 4. Vergleich der ökonomischen Faktoren in den FA-Produktionsprozessen für eine FA-Anlagengröße von 20 kt/a [64].	16
Tabelle 5. Überblick der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zur OMDME-Synthese nach Syntheseroute A.	39
Tabelle 6. Überblick der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zur OMDME-Synthese nach Syntheseroute B.	39
Tabelle 7. Physikalische und chemische Eigenschaften von oligomeren OMDME [92, 123, 141].	41
Tabelle 8. Physikalische und chemische Eigenschaften von oligomeren OMDEE [78, 93, 146].	42
Tabelle 9. Physikalische und chemische Eigenschaften von oligomeren OMDAc [79, 141, 148, 152].	43
Tabelle 10. Porenabmessung und Dimensionalität ausgewählter Zeolithe [165].	48
Tabelle 11: Edukte für die Oligomerisierungsreaktionen.	52
Tabelle 12: Lösungsmittel, interne Standards und Verbindungen zur Produktaufarbeitung.	53
Tabelle 13: Synthetisierte Oligomere der OMDME, OMDEE und OMDAc.	53
Tabelle 14: Eingesetzte Katalysatoren für die Oligomerisierungsreaktionen.	54
Tabelle 15. GC-Messmethoden für die Produktanalytik.	59
Tabelle 16: Interne Standards und GC-FID Messmethoden in den jeweiligen Synthesen.	59
Tabelle 17. Kraftstoffkenndaten der OMDME, OMDEE und OMDAc.	76
Tabelle 18. Thermodynamische Eigenschaften von OMDME, OMDEE und OMDAc.	77
Tabelle 19: Blindversuche der eingesetzten Edukte DMM, TRI und <i>p</i> -FA mit verwendeten Lösungsmitteln und internen Standards.	80

Tabelle 20. Variation der Temperatur in der OMDME-Synthese katalysiert mit A36Korn (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g A36Korn, 800 U/min).	83
Tabelle 21. Variation der Rührgeschwindigkeit in der OMDME-Synthese katalysiert mit A36Korn (19.0 g DMM 7.5 g TRI, 0.075 g A36Korn, 40 °C, 1 atm).....	87
Tabelle 22. Variation der Katalysatorkonzentration in der OMDME-Synthese katalysiert mit A36Korn (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 40 °C, 1 atm, 800 U/min).	88
Tabelle 23. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese katalysiert mit A36Korn (19.0 g DMM, 0.075 g A36Korn, 40 °C, 1 atm, 800 U/min).....	90
Tabelle 24. Molare OMDME-Selektivität im Gleichgewicht bei Versuchen mit variierendem TRI/DMM-Verhältnis (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 23).	93
Tabelle 25. Massenanteile der OMDME-Produktgemische mit variierenden FA/DMM-Verhältnissen im Gleichgewicht (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 23). 95	
Tabelle 26. Physikalische Eigenschaften ausgewählter Amberlyste von Rohm & Haas [183].	98
Tabelle 27. Elementaranalyse von getrocknetem A15Korn, A16Korn und A36Korn mit berechnetem Sulfonierungsgrad und Säuregehalt.	99
Tabelle 28. Vergleich der katalytischen Aktivität der Kationenaustauscher A15Korn, A16Korn und A36Korn in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 40 °C, 1 atm, 800 U/min).....	99
Tabelle 29. Vergleich der katalytischen Aktivität der Kationenaustauscher A15pw, A16pw und A36pw in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 25 °C, 1 atm, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).	101
Tabelle 30. Vergleich der katalytischen Aktivität ausgewählter Zeolithe in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 25 °C, 1 atm, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).	103
Tabelle 31. Oberflächen und Mikroporenvolumen der eingesetzten Katalysatoren bestimmt durch Physisorptionmessungen (BET-Methode, de Boer-Methode).	106
Tabelle 32. Säurezentren-Konzentration und -Stärke der eingesetzten Katalysatoren bestimmt durch NH ₃ -TPD-Messungen.....	107
Tabelle 33. Vergleich der katalytischen Aktivität von γ -Al ₂ O ₃ und BEA25Korn in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).....	109
Tabelle 34. Vergleich der katalytischen Aktivität ausgewählter Katalysatoren bei der Transacetalisierung von DMM und OMDME 3 (3.8 g (\pm 0.5 mol) DMM, 6.8 g	

(± 0.5 mol) OMDME 3, 0.030 g Kat., 25 °C, 1 atm, 800 U/min, 30 min Reaktionszeit).
 110

Tabelle 35. Übersicht der Gleichgewichtszeiten t_{GGW} verschiedener Katalysatoren in der Oligomerisierungs- und Transacetalisierungsreaktion von OMDME. 112

Tabelle 36. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese mit A36Korn (19.0 g DMM, 0.15 g A36Korn, 40 °C, 1 atm, 800 U/min) in 20 ml Benzol. 117

Tabelle 37. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese mit A36pw (19.0 g DMM, 0.075 g A36pw, 30 °C, 1 atm, 800 U/min) ohne Benzol. 118

Tabelle 38. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese mit A36pw (19.0 g DMM, 0.0375 g A36pw, 30 °C, 1 atm, 800 U/min) in 20 ml Benzol. 118

Tabelle 39. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese mit BEA25 (19.0 g DMM, 0.075 g BEA25, 25 °C, 1 atm, 800 U/min) ohne Benzol. 120

Tabelle 40. Variation des TRI-Gehalts in der OMDME-Synthese mit BEA25 (19.0 g DMM, 0.0375 g BEA25, 40 °C, 1 atm, 800 U/min) in 20 ml Benzol. 120

Tabelle 41. Übersicht der kinetischen Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich TRI aufgestellt mit der Isoliermethode. 122

Tabelle 42. Variation der Temperatur in der OMDME-Synthese mit A36pw (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g A36pw, Reaktionsdruck, 800 U/min) ohne Benzol.
 124

Tabelle 43. Variation der Temperatur in der OMDME-Synthese mit BEA25 (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 0.075 g BEA25, 1 atm, 800 U/min) ohne Benzol. 125

Tabelle 44. Variation der A36pw-Konzentration in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 1 atm, 800 U/min) in 20 ml Benzol. 126

Tabelle 45. Variation der BEA25-Konzentration in der OMDME-Synthese (19.0 g DMM, 7.5 g TRI, 1 atm, 800 U/min) in 20 ml Benzol. 127

Tabelle 46. Einfluss von H₂O auf die Aktivität von A36pw und BEA25 in der OMDME-Synthese (38.0 g DMM, 15.0 g TRI, 0.30 g Kat., 60 °C, 800U/min). 129

Tabelle 47. Einfluss von MeOH auf die Aktivität von A36pw und BEA25 in der OMDME-Synthese (38.0 g DMM, 15.0 g TRI, 0.30 g Kat., 60 °C, 800U/min). 131

Tabelle 48. Prozessparameter für den kontinuierlichen Betrieb im Glasrohrreaktor für die Langzeitversuche mit A36pw und BEA25. 133

Tabelle 49. Eingesetzte Festbettschüttungen für den kontinuierlichen Betrieb im Glasrohrreaktor. 134

Tabelle 50. Variation der Temperatur in der OMDME-Synthese mit DMM und <i>p</i> -FA (19.0 g DMM, 7.5 g <i>p</i> -FA (pulvrig), 0.075 g Kat., 800 U/min, 120 min Reaktionszeit).	137
Tabelle 51. Vergleich der katalytischen Aktivität ausgewählter Katalysatoren in der OMDME-Synthese aus DMM und <i>p</i> -FA (19.0 g DMM, 7.5 g <i>p</i> -FA (pulvrig), 0.075 g Kat., 60 °C, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).....	139
Tabelle 52. Vergleichende Untersuchungen zur Reaktivität von <i>p</i> -FA und TRI _(aq) in der OMDME-Synthese mit DMM (19.0 g DMM, 7.5 g FA-Quelle, 0.075g Kat., 80 °C, 800 U/min).	141
Tabelle 53. Vergleich der katalytischen Aktivität von A36pw und BEA25 in der OMDME-Synthese aus MeOH und TRI (32.0 g MeOH, 30.0 g TRI, 0.6 g Kat., 100 °C, Prozessdruck, 800 U/min, 600 min Reaktionszeit).	143
Tabelle 54. Vergleich der katalytischen Aktivität von A36pw und BEA25 in der OMDME-Synthese aus MeOH und <i>p</i> -FA _(gelöst) (32.0 g MeOH, 31.0 g <i>p</i> -FA, 0.3 g Kat., 800 U/min, 60 °C, Prozessdruck, 240 min Reaktionszeit).	146
Tabelle 55. Variation der Temperatur in der OMDEE-Synthese mit A36Korn, A36pw und BEA25 (26.0 g DEM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 1 atm, 800 U/min).	150
Tabelle 56. Variation des TRI-Gehalts in der OMDEE-Synthese mit A36pw (26.0 g DEM, 0.075 g A36pw, 40 °C, 1 atm, 800 U/min).	152
Tabelle 57. Molare OMDEE-Selektivität im Gleichgewicht bei Versuchen mit variierendem TRI/DEM-Verhältnis (siehe Tabelle 56).	155
Tabelle 58. Variation des TRI-Gehalts in der OMDEE-Synthese mit BEA25 (26.0 g DEM, 0.075 g A36pw, 40 °C, 1 atm, 800 U/min).	157
Tabelle 59. Vergleich der katalytischen Aktivität ausgewählter Katalysatoren in der OMDEE-Synthese (26.0 g DEM, 7.5 g TRI, 0.075 g Kat., 35 °C, 1 atm, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).	158
Tabelle 60. Vergleich der katalytischen Aktivität ausgewählter Katalysatoren bei der Transacetalisierung von DEM mit OMDEE 3 (5.2 g DEM, 8.2 g OMDEE 3, 0.030 g Kat., 35 °C, 1 atm, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).....	162
Tabelle 61. Übersicht der Gleichgewichtszeiten verschiedener Katalysatoren in der Oligomerisierungs- und Transacetalisierungsreaktion von OMDEE.	163
Tabelle 62. Vergleich der katalytischen Aktivität von A36pw und BEA25 bei der Transacetalisierung von DEM und OMDEE 3 bei 25 °C (5.2 g DEM, 8.2 g OMDEE 3, 0.030 g Kat., 25 °C, 1 atm, 800 U/min, 60 min Reaktionszeit).....	163

Tabelle 63. Variation der Temperatur in der OMDAc-Synthese mit A36Korn (25.6 g Ac ₂ O, 15.0 g TRI, 0.30 g A36Korn, 1 atm, 800 U/min, 240 min Reaktionszeit).	180
Tabelle 64. Variation der Temperatur in der OMDAc-Synthese katalysiert mit A36pw (4.26 g Ac ₂ O, 2.5 g TRI, 0.025 g A36pw, 1 atm, 800 U/min, 180 min Reaktionszeit) in 15 ml EtOAc.	182
Tabelle 65. Variation der Temperatur in der OMDAc-Synthese katalysiert mit BEA25 (4.26 g Ac ₂ O, 2.5 g TRI, 0.025 g BEA25, 1 atm, 800 U/min, 200 min Reaktionszeit) in 15 ml EtOAc.	182
Tabelle 66. OMDAc-Synthese aus Ac ₂ O und <i>p</i> -FA mit A36 bzw. BEA25 (4.26 g Ac ₂ O, 2.0 g TRI, 0.025 g Kat., 70 °C, 1 atm, 800 U/min, 120 min Reaktionszeit) mit und ohne EtOAc.	184
Tabelle 67. Variation des TRI-Gehalts in der OMDAc-Synthese katalysiert mit A36Korn (13.6 g Ac ₂ O, 0.075 g A36Korn, 80 °C, 1 atm, 800 U/min, 24 h Reaktionszeit).....	185
Tabelle 68. Versuche zur Transacetalisierung von Ac ₂ O und OMDAc 3 mit A36pw und BEA25 (1.4 g Ac ₂ O, 5.3 g OMDAc 3, 0.025 g Kat., 70 °C, 1 atm, 800 U/min, 180 min Reaktionszeit) in 15 ml EtOAc.	188
Tabelle 69. Versuche zur Transacetalisierung von OMDAc 1, 2 und 3 mit A36pw und BEA25 (0.025 g Kat., 70 °C, 1 atm, 800 U/min, 300 min Reaktionszeit) in 15 ml EtOAc.	189
Tabelle 70. ICP-OES-Messungen der eingesetzten Zeolithe.	220
Tabelle 71. Löslichkeit von DMM, TRI, OMDME 3-4 und OMDME 5+ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Testbedingungen siehe Kapitel 4.2.7).	225
Tabelle 72. Löslichkeit von DEM, OMDEE 3, OMDEE 5, OMDAc 1 und OMDAc 3 in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Testbedingungen siehe Kapitel 4.2.7).	226
Tabelle 73. Massenbezogene OMDME-Selektivität im Gleichgewicht bei Versuchen mit variierendem TRI/DMM-Verhältnis (Reaktionsbedingung siehe Tabelle 24).....	227
Tabelle 74. Massenanteile der OMDEE-Produktgemische mit variierenden FA/DEM-Verhältnissen im Gleichgewicht (Reaktionsbedingung siehe Kapitel 5.2.2, Tabelle 56).....	231