
Reaktionstechnische Untersuchungen zur eisenkatalysierten CO₂-Fischer-Tropsch-Synthese unter überkritischen Bedingungen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Titels eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Christina Mokou, Master of Science

aus Ioánnina (Griechenland)

Referent:

Prof. Dr.-Ing. H. G. Vogel

Korreferentin:

Prof. Dr. B. Albert

Tag der Einreichung:

04. Mai 2017

Tag der mündlichen Prüfung:

26. Juni 2017

Darmstadt 2017

D 17

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 2013 bis Januar 2016 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der **Technischen Universität Darmstadt** unter der Leitung von **Prof. Dr.-Ing. G. H. Vogel** angefertigt.

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt worden:

Veröffentlichung

„Iron-catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Hydrocarbons/Fuels in Condensed Phase“, C. Mokou, L. Beißwenger, H. Vogel, S. Klemen, B. Albert, *IEEE Xplore Digital Library*, 2015, DOI:10.1109/IYCE.2015.7180794.

„Selektive katalytische Umsetzung von H_2 mit CO_2 zu Kraftstoffen unter überkritischen Bedingungen“, B. Kommoß, C. Mokou, E. Hocke, H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik* 2014, 86, 9, 1434.

Vorträge

C. Mokou, L. Beißwenger, H. Vogel, *Iron-catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Hydrocarbons/Fuels in Condensed Phase*, 5th International Youth Conference on Energy 2015, Pisa, Italien, 27.-30.05.2015.

B. Kommoß, C. Mokou, E. Hocke, H. Vogel, *Selektiv katalytische Umsetzung von H_2 mit CO_2 zu Kraftstoffen unter überkritischen Bedingungen*, ProcessNet-Jahrestagung und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2014, Aachen, 30.09.-02.10.2014.

C. Mokou, H. Vogel, *Eisenkatalysierte CO_2 -Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen in kondensierter Phase*, Plattformseminar „Solar Fuels“ der Darmstädter Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik, Darmstadt, 29.01.2014.

C. Mokou, H. Vogel, *Katalytische Hydrierung von CO_2 zu Fischer-Tropsch-Produkten in kondensierter Phase*, Plattformseminar „Solar Fuels“ der Darmstädter Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik, Darmstadt, 03.07.2013.

Poster

C. Mokou, L. Beißwenger, H. Vogel, *Iron-catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Hydrocarbons/Fuels in Condensed Phase*, ESCRE 2015 - European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Fürstfeldbruck, 27.-30.10.2015.

C. Mokou, L. Beißwenger, H. Vogel, *Investigations for the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Hydrocarbons and Fuels in Condensed Phase over Iron-Based Catalysts*, 24th North American Catalysis Society Meeting, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 14.-19.06.2015.

C. Mokou, L. Beißwenger, H. Vogel, *Hydrogenation of CO_2 to Hydrocarbons in Condensed Phase - Influence of Cu, Al and K Variation on an Fe/Cu/Al/K Catalyst*, 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 11.-13.03.2015.

C. Mokou, H. Vogel, *Eisenkatalysierte CO₂-Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen in kondensierter Phase*, 2. Klausurtagung der Darmstädter Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik, Eltville im Rheingau, 08.-09.05.2014.

C. Mokou, H. Vogel, *Eisenkatalysierte CO₂-Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen in kondensierter Phase*, 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 12.-14.03.2014.

C. Mokou, H. Vogel, *Eisenkatalysierte CO₂-Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen in kondensierter Phase*, 6. Darmstädter Energiekonferenz - Multidisziplinäre Aspekte der Energiewende, Darmstadt, 27.02.2014.

C. Mokou, H. Vogel, *CO₂-Hydrierung zu Fischer-Tropsch-Produkten in kondensierter Phase*, 1. Doktorandentagung der Darmstädter Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik, Heidelberg, 27.-29.11.2013.

C. Mokou, H. Vogel, *CO₂-Hydrierung zu Fischer-Tropsch-Produkten in kondensierter Phase*, 1. Klausurtagung der Darmstädter Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik, Trifels, 25.-26.04.2013.

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel danke ich, dass er mir die Anfertigung dieser Arbeit in seiner Forschungsgruppe ermöglicht hat. Danke für die fortwährende Betreuung, die fachliche Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen in dieser Zeit.

Frau Prof. Dr. Barbara Albert möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Bei der Darmstädter Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik möchte ich mich für die Aufnahme als Stipendiatin, die Teilnahme an zahlreichen, interdisziplinären Veranstaltungen und die finanzielle Unterstützung, die mir die Vorstellung meiner Ergebnisse auf Tagungen und Konferenzen ermöglicht hat, bedanken.

Lucien Beißwenger, Olga Ankudin, Fatma Dedeaga, Tobias Bug, Fabian Schmitt und Michael George möchte ich für ihre tatkräftige Unterstützung und ihren Fleiß im Rahmen ihrer Abschluss- und Studienarbeit danken.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die tolle Zeit, ihre Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit. Insbesondere möchte ich Dr.-Ing. Björn Kommoß für seine großzügige Unterstützung und sein offenes Ohr danken. Dr.-Ing. Tina Petzold, Maurice Heid und Thomas Heydt danke ich für die tolle Zeit.

Herrn Prof. Dr. Claus danke ich für die Ermöglichung einen Teil der analytischen Messungen in seinem Arbeitskreis durchführen zu können. Hierbei möchte ich mich besonders bei Martin Lucas und Dominik Götz für die außerordentliche Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie die fachliche Unterstützung bedanken.

Sebastian Klemenz möchte ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die Durchführung der XRD-Messungen dieser Arbeit danken.

Allen Mitarbeitern der Werkstätten des Fachbereichs Chemie danke ich für die zuverlässige und schnelle Durchführung zahlreicher Arbeiten.

Meinen Korrekturlesern möchte ich für die kritische Durchsicht meiner Arbeit danken.

Mira Schwab danke ich für den sportlichen Ausgleich, ihre Unterstützung jeder Art und die vielen lustigen Momente während dieser Zeit.

Allen meinen Freunden möchte ich für ihren Rückhalt, ihre Geduld und dafür, dass sie mich gelegentlich auf andere Gedanken brachten, danken.

Κλείωντας θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου Σπυρίδων Μώκος και Χαΐδω Χατζαλή καθώς και την αδερφή μου Ματίνα Μώκου για την συνεχόμενη υποστήριξη και υπομονή τους.

Inhaltverzeichnis

DANKSAGUNG	I
INHALTVERZEICHNIS	II
1. EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
2. STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK.....	4
2.1. Speichertechnologien für regenerativ erzeugten Strom	4
2.2. CO₂ als nachhaltige C-Rohstoffquelle	5
2.2.1. CO ₂ -Problematik	5
2.2.2. Potential der CO ₂ -Hydrierung zur Speicherung von regenerativ erzeugtem Strom	6
2.2.3. CO ₂ -Bereitstellung für das Konzept der künstlichen Photosynthese	8
2.3. Konventionelle Fischer-Tropsch-Synthese.....	8
2.3.1. Allgemeines.....	8
2.3.2. Prozess	10
2.3.3. Technische Prozessführung	11
2.3.4. Katalysatoren.....	13
2.3.5. Reaktionsmechanismus	16
2.4. Fischer-Tropsch-Synthese in überkritischen Medien	20
2.5. CO₂-Fischer-Tropsch-Synthese in der Gasphase.....	21
2.5.1. Allgemeines.....	22
2.5.2. Eisen-Katalysatoren	22
2.5.3. Ausbildung der Fischer-Tropsch-aktiven Phase und Desaktivierung mit CO ₂ als Ausgangsstoff.....	23
2.6. Reverse Wassergas-Shift- und Sabatier-Reaktion.....	25
3. STRATEGIE UND VERSUCHSPLANUNG	27
4. EXPERIMENTELLES	28
4.1. Apparatives	28
4.1.1. Aufbau des diskontinuierlich betriebenen Reaktors	28
4.1.2. Aufbau der kontinuierlich betriebenen CO ₂ -Hydrierungsanlage.....	28
4.1.3. Analytik	34
4.1.3.1. Online-FT-IR - Gasanalyse	34
4.1.3.2. Offline GC-FID - Gasanalyse.....	35
4.1.3.3. Offline GC-MS - Organische Flüssigphasenanalyse	36
4.1.3.4. Karl-Fischer-Titration - Bestimmung des Wasser-Gehaltes.....	37
4.1.4. Methoden der Katalysatorcharakterisierung	38
4.1.4.1. Thermogravimetrie	38
4.1.4.2. Stickstoff-Physisorption nach der Brunauer-Emmett-Teller-Methode.....	38
4.1.4.3. Röntgenpulverdiffraktometrie	38
4.1.4.4. Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	39
4.2. Präparatives	39
4.2.1. Methoden der Katalysatorpräparation	39
4.2.1.1. Co-Fällungsmethode	39
4.2.1.2. <i>Incipient wetness</i> -Methode	39
4.2.2. Präparation von Metall/Träger-Katalysatoren	39

4.2.3.	Präparation von Vollkatalysatoren	40
4.2.4.	Kalzinierung	41
4.2.5.	Reduktion.....	41
4.3.	Versuchsdurchführung.....	42
4.3.1.	Diskontinuierlich betriebene Experimente	42
4.3.2.	Kontinuierlich betriebene Experimente.....	42
4.3.3.	Thermogravimetrische Untersuchungen	43
5.	GRUNDLAGEN DER AUSWERTUNG.....	45
5.1.	Allgemeines.....	45
5.2.	Reaktionen	46
5.3.	FT-IR-Gasanalyse.....	46
5.4.	Gaschromatographische Analyse der Gas- und Flüssigphase.....	49
5.5.	Abschätzung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit.....	51
5.6.	Umsatz, Selektivität und Ausbeute	51
5.7.	Modifizierte Verweilzeit	52
6.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	53
6.1.	Katalysator-Screening	53
6.1.1.	Vorversuche in diskontinuierlich betriebener Fahrweise	54
6.1.2.	Vorversuche in kontinuierlich betriebener Fahrweise	55
6.1.3.	Zusammenfassung.....	57
6.2.	Reaktionstechnische Untersuchungen und Charakterisierung.....	58
6.2.1.	Industrieller Fischer-Tropsch-Katalysator Fe - Cu - SiO ₂ - K ₂ O (100 - 5 - 24 - 4)	58
6.2.2.	Das Katalysatorsystem Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 4)	59
6.2.2.1.	Einfluss der Promotoren - Variation der Kupfer-, Aluminiumoxid- und Kalium- Zusammensetzung	59
6.2.2.2.	Charakterisierung.....	63
6.2.2.3.	Zusammenfassung	67
6.2.3.	Das Katalysatorsystem Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 16)	68
6.2.3.1.	Einfluss der Temperatur	68
6.2.3.2.	Einfluss der Katalysatorbelastung.....	69
6.2.3.3.	Stabilitätsmessung	69
6.2.3.4.	Charakterisierung.....	70
6.2.3.5.	Zusammenfassung	73
6.2.4.	Das Katalysatorsystem Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - AM mit AM = K, Na (100 - 10 - 13 - 10).....	74
6.2.4.1.	Einfluss der Temperatur und des Drucks	74
6.2.4.2.	Einfluss der Katalysatorbelastung.....	75
6.2.4.3.	Substitution des Kaliums durch Natrium	76
6.2.4.4.	Charakterisierung.....	77
6.2.4.5.	Zusammenfassung	81
6.2.5.	Das Katalysatorsystem Fe - Cu - La ₂ O ₃ - K (100 - 10,5 - 7 - 2)	83
6.2.5.1.	Einfluss der Temperatur	83
6.2.5.2.	Charakterisierung.....	83
6.2.5.3.	Zusammenfassung	85
7.	VERFAHRENSVORSCHLAG.....	86
8.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	90

9. LITERATURVERZEICHNIS.....	95
10. SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	101
11. ANHANG.....	106
11.1. Verwendete Chemikalien.....	106
11.2. Stoffdaten.....	106
11.3. Modifizierte Verweilzeit	107
11.4. Gasphasen-Analytik mittels online FT-IR	108
11.4.1. Untersuchung der Integrationsmethode für die Kalibrierung des CH ₄ -Volumenanteils..	108
11.4.2. Kalibrierung der FT-IR-Gasmesszelle	110
11.5. GC-FID - Gaschromatogramme und Retentionszeiten der untersuchten Prüfgasgemische.....	113
11.6. Kalibrierung der Fördereinheiten der CO₂-Hydrierungsanlage	114
11.7. Automatisierung der kontinuierlich betriebenen CO₂-Hydrierungsanlage.....	115
11.8. CO₂-Umsatz und Produktselektivität der untersuchten Katalysatoren.....	116
11.9. Katalysator-Screening der Metall/TiO₂-Katalysatoren.....	122
11.10. Charakterisierung der Einzelbestandteile in Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysatoren	124
11.10.1. Röntgenpulverdiffraktometrie.....	124
11.10.2. Thermogravimetrie.....	127
11.11. Voruntersuchungen zur Auslegung des Verfahrenskonzeptes	128

1. Einleitung und Motivation

Mit einem Anteil von 34 % im Jahr 2015 am Primärenergieverbrauch (PEV) in Deutschland ist Mineralöl nach wie vor der wichtigste Primärenergieträger. Zu den Endenergieverbrauchern (EEV) zählen nach der Arbeitsgemeinschaft für Energiebilanzen e.V. (AGEB) die vier Sektoren, deren Anteile an Mineralölverbrauch in **Tabelle 1** angegeben sind. Mehr als 90 % des EEVs im Verkehrssektor fallen auf Mineralöl zurück [AGEB-2015]. Die Zahlen veranschaulichen die Bedeutung, ebenso wie die Abhängigkeit von flüssigen Treibstoffen im Verkehrssektor, die in nächster Zeit weiterhin bestehen wird. Darüber hinaus ist im Zuge eines Bevölkerungs- und Wirtschaftswachstums in den Schwellen- und Entwicklungsländern mit einem weiteren Anstieg des globalen PEVs zu rechnen.

Tabelle 1: Endenergieverbrauch (insgesamt 8 671 PJ oder 295,9 Mio. t SKT) in Deutschland im Jahr 2014 nach Sektoren sowie dessen Anteil an Mineralölverbrauch in Prozent [AGEB-2015].

EEV nach Sektoren	EEV / PJ	Anteil aus Mineralöl / %
Industrie	2 545	3
Verkehr	2 587	94
Haushalte	2 188	23
Gewerbe, Handel und Dienstleistungen	1 351	22

1 Mio. t SKE = 29 308 Petajoule (PJ) (1 PJ = 10^{15} J)

In Anbetracht der Tatsache, dass fossile Energieträger endlich sind, ist eine Umstrukturierung des bisherigen Energiesystems auf erneuerbare Energieträger unabdingbar. In Deutschland wird diese Umstrukturierung bereits mit der Einleitung der Energiewende angegangen. Wie die aktuelle Reform des Ökostrom-Gesetzes (EEG=Erneuerbare-Energien-Gesetz) zeigt, wirkt sich der einseitige Fokus auf den Stromsektor als hinderlich bei der Umsetzung der Ziele der Energiewende aus. In diesem Zusammenhang stellt die volatile Energiegewinnung aus Erneuerbaren ein weiteres Problem dar. Eine kontinuierliche Energieversorgung kann nur durch die Speicherung der überschüssigen elektrischen Energie bei Produktionsspitzen sichergestellt werden. Getrieben von der Kohlendioxid (CO₂)-Problematik und den Ereignissen in Fukushima wird jedoch ein wichtiger Punkt, die Sicherstellung einer nachhaltigen Energieversorgung im Bereich der Mobilität, fortwährend ausgeblendet. Elektrofahrzeuge bieten eine attraktive Möglichkeit, kurze Strecken zu bewältigen. Allerdings ist eine Elektrifizierung in den Anwendungsfeldern für eine Langstrecken-Mobilität nicht möglich. Es sind derzeit keine Alternativen für den Flug-, Schwerlast- und Schifffahrt vorhanden. Daher müssen allererst Fragestellungen hinsichtlich einer

- **langfristigen Rohstoffentnahme** sowie
- **effizienter und sicherer Energiespeicher**, im Zusammenhang mit der
- **Abhängigkeit von flüssigen Treibstoffen für den Verkehrssektor**,

geklärt werden.

Mit der **Herstellung von Kohlenwasserstoffen nach dem Konzept der künstlichen Photosynthese** [Vogel-2014], können die genannten Probleme gleichermaßen gelöst werden. Das Konzept ist von der Reaktion der natürlichen Photosynthese inspiriert, bei der die Pflanze aus den Ressourcen CO_2 (aus der Atmosphäre) und Wasser, mit Hilfe der Sonnenenergie, diese in Form von Kohlenhydraten, mit $\text{C}(\text{H}_2\text{O})$ -Einheiten, umwandelt. Die künstliche Photosynthese verfolgt ebenso die Strategie der Umsetzung von CO_2 mit Solar-Wasserstoff (solar- H_2), der mit Hilfe der Sonnenenergie über der Elektrolyse von Wasser gewonnen wird. Im Gegensatz zur natürlichen Photosynthese wird die Energie in Kohlenwasserstoffen, bestehend aus Methylen-Einheiten (CH_2), gespeichert (**Abbildung 1**) (Prinzip des CO_2 -Akkus [Vogel-2014]). Die in den Kohlenwasserstoffen gespeicherte Sonnenenergie kann nach Bedarf direkt genutzt werden (Verkehrssektor) oder für eine flexible Energiebereitstellung aus Erneuerbaren (Energiespeicherung) langfristig gelagert werden [Vogel-2014]. CO_2 kann mittelfristig aus Rauchabgasen (Kohlekraftwerken) effizient entnommen werden. Langfristig ist es aufgrund der niedrigen CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre ($0,04\% \text{ (L L}^{-1}\text{)}$), im Zusammenhang mit der hohen Staubbelastung, sinnvoller die Natur die Vorarbeit leisten zu lassen, die über den Prozess der natürlichen Photosynthese, das Atmosphären- CO_2 in der Biomasse speichert. Über das Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung (HTC), zur Herstellung von Biokohle, und anschließender Verbrennung, kann CO_2 aus Abfallbiomasse gewonnen werden.

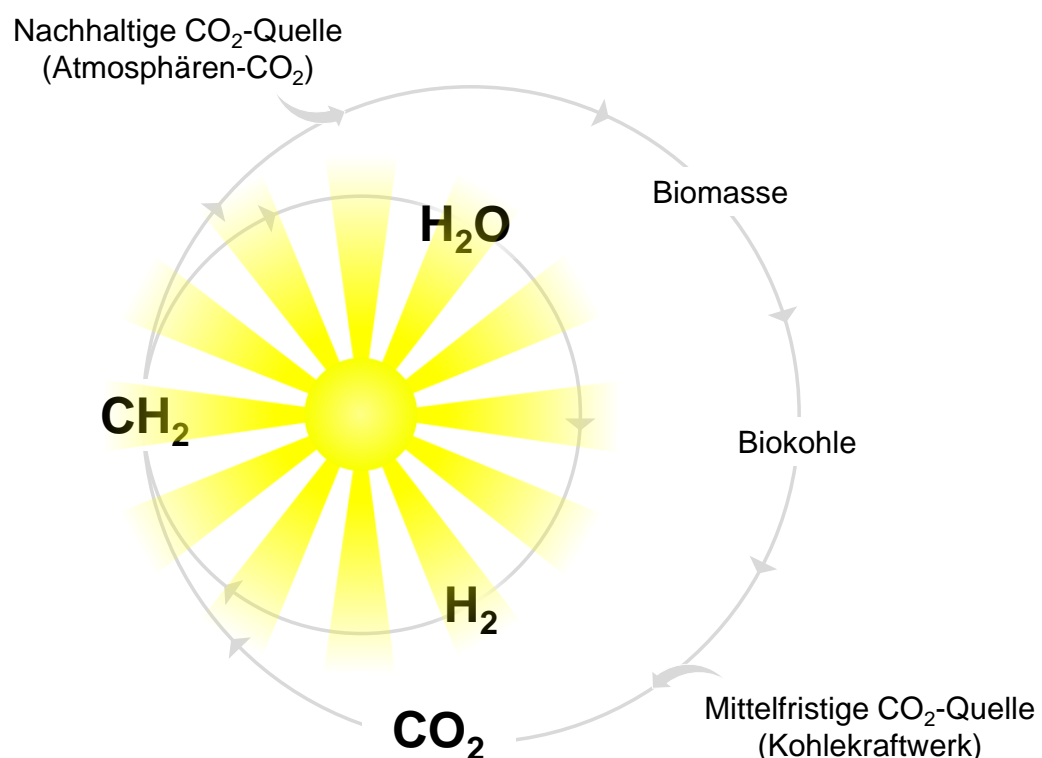


Abbildung 1: Umsetzungsstrategie des CO_2 -Akkus nach dem Konzept der künstlichen Photosynthese für eine langfristige und CO_2 -neutrale Energieversorgung aus den nachhaltigen Ressourcen: Sonnenenergie (Strom-Quelle), Wasser (H_2 -Quelle) und Atmosphäre (C-Quelle) zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen (CH_2) [Vogel-2014].

Damit kann mit der Herstellung von Kohlenwasserstoffen nach dem Konzept der künstlichen Photosynthese

- die **Nachfrage an flüssigen Treibstoffen gedeckt** sowie
- der **Beitrag zur Nutzung volatiler Energiequellen** geleistet werden,

da flüssige Treibstoffe wie Diesel eine deutlich höhere Energiedichte im Vergleich zu anderen Energieträgern (H_2) sowie einfache und sichere Speicher- und Transporteigenschaften in einer bestehenden Infrastruktur aufweisen. Die

- **Ausgangsstoffe** für das Konzept der künstlichen Photosynthese **bestehen aus den nachhaltigen Ressourcen: Sonnenenergie** (Strom-Quelle), **Wasser** (H_2 -Quelle) und **Atmosphäre** (C-Quelle),

die langfristig die Sicherstellung einer nachhaltigen Energieversorgung gewährleisten können [Vogel-2014]. Von Vorteil ist außerdem, dass bei der Verbrennung der Treibstoffe wieder CO_2 und Wasser entsteht, und zwar kein neues CO_2 , sodass

- der **Kreislauf einer CO_2 -neutralen Kraftstoffgewinnung aus Erneuerbaren geschlossen** wäre (Abbildung 1).

Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Entwicklung eines geeigneten Katalysatorsystems auf Eisen-Basis für die CO_2 -Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen (CO_2 -Fischer-Tropsch-Synthese) unter überkritischen Bedingungen bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C und einem Druck von 150 bar. Im Vergleich zur konventionellen FTS zeichnet sich die CO_2 -FTS unter überkritischen Bedingungen durch die Nutzung der Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in CO_2 aus. Zudem ist die Reaktionsenthalpie der CO_2 -FTS geringer als für die klassische FTS. Die genannten Punkte können zu einer besseren Temperaturkontrolle sowie zu einer Verminderung der Katalysator-Porenverstopfung durch Wachsbildung führen. Zu den Vorteilen der Umsetzung unter überkritischen Bedingungen zählen zum einen die Realisierung hoher Raum-Zeit-Ausbeuten sowie zum anderen der Einsatz von kleineren Apparaturen bei der Verfahrensauslegung, wodurch die Investitionskosten reduziert werden können.

Neben der Planung, dem Aufbau und der Inbetriebnahme einer Versuchsanlage im Labormaßstab soll anhand von Vorversuchen ein erstes Katalysator-Screening durchgeführt werden, mit dem Ziel, eine Vorauswahl geeigneter Katalysatoren treffen zu können. Auf Basis dieser Vorauswahl sollen reaktionstechnische Untersuchungen, in Kombination mit Methoden der Katalysatorcharakterisierung, Rückschlüsse über Struktur-Wirkungs-Beziehungen liefern, die mit der Katalysatoraktivität korreliert werden können. Mit der Vorstellung eines Verfahrensvorschlags soll die Realisierbarkeit dieses Konzeptes wiedergegeben werden.

2. Stand der Wissenschaft und Technik

In diesem Kapitel wird eine Literaturübersicht zum Stand der Wissenschaft und Technik für die in dieser Arbeit relevanten Themen gegeben.

2.1. Speichertechnologien für regenerativ erzeugten Strom

Je nach Anwendung werden bei den Speichertechnologien zwischen Kurzzeit- und Langzeitspeichern unterschieden. Kurzzeitspeicher können innerhalb eines Tages mehrfach Energie aufnehmen und wieder abgeben. Sie weisen nur geringe Speicherkapazitäten auf. Langzeitspeicher hingegen sind in der Lage, die elektrische Energie über mehrere Tage oder Wochen zu speichern. Mit der Energiewende in Deutschland ist die Umstellung von fossilen auf erneuerbare Energien angestoßen. Der Fokus hierbei liegt vor allem in der Gewinnung von Strom (elektrischer Energie) hauptsächlich aus den erneuerbaren Quellen: Sonnen- (Photovoltaik) und Windenergie. Aufgrund natürlicher Fluktuationen (Tag/Nacht, windschwache/-starke Tage und Regionen) besteht nach wie vor das Problem der volatilen Gewinnung von regenerativ erzeugter elektrischer Energie. Eine kontinuierliche Energieversorgung kann somit nur durch die Speicherung der überschüssigen elektrischen Energie sichergestellt werden. In diesem Zusammenhang können chemische Energiespeicher eine bedeutende Rolle einnehmen. Dabei können nur Langzeitspeicher mit hohen Speicherkapazitäten, hohen Energiedichten sowie guten Lager- und Transportfähigkeiten, den Anforderungen für eine sichere und kontinuierliche Energieversorgung, durch die Nutzung volatiler Energiequellen, genügen. Des Weiteren muss der Anteil an Energieverlusten, bei der Speicherung von Strom ebenso wie die Rückverstromung, gering sein. Die Speicherung elektrischer Energie erfolgt dabei durch Energie-Umwandlungsprozesse [BMWI-2015]. So kann Strom in

- thermische,
- mechanische oder in
- chemische Energie

umgewandelt werden. Aufgrund der genannten Anforderungen für Langzeitspeicher ist die Umwandlung in thermische oder kinetische Energie ungeeignet. Bei Pumpspeicherwerken wird die Energie in Form von potentieller Energie von Wasser, das in ein höher gelegenes Becken gepumpt wird, gespeichert und durch das Abfließen über eine Turbine mit angeschlossenem Generator wieder verstromt. Nachteilig ist die örtliche Abhängigkeit dieser Speichermöglichkeit. Bei Druckluftspeichern wird der Exzess-Strom dazu genutzt, um Luft in unterirdische Salzstöcke oder ehemalige Gaskavernen zu pressen (Kompression). Bei Strombedarf fließt die Druckluft durch eine Turbine ab und erzeugt dabei wieder Strom. Der schlechte Wirkungsgrad kann durch Nutzung der bei der Kompression entstandenen Wärme um ein Drittel verbessert werden (adiabatische Druckluftspeicher) [BMWI-2015].

Aufgrund der Nachteile der oben beschriebenen Umwandlungsformen und Technologien für Langzeitspeicher bleibt nur die chemische Energiespeicherung. So kann Strom in Batterien und Akkumulatoren gespeichert werden. Das begrenzte Speichervolumen ist für die großtechnische Anwendung jedoch nicht geeignet. Beispielsweise beträgt die Energiedichte einer Li-Ionen-Batterie „nur“ $0,3 \text{ kWh kg}^{-1}$, die zu niedrig ist, um als Langzeitspeichermedium in Frage zu kommen. Sogenannte Kurzzeitspeicher sind daher nur für die tägliche Anwendung

gedacht. Eine weitere Möglichkeit elektrische Energie zu speichern bietet H_2 , gewonnen aus der Wasser-Elektrolyse. Angesichts des hohen Aufwands/Kosten, die bei der Lagerung durch Kompression oder Verflüssigung anfallen sowie der schlechten Speicherbarkeit (niedrige volumenbezogene Speicherdichte) und des hohen Gefahrenpotentials, eignet sich auch H_2 nicht als Langzeitspeicher. Im Vergleich dazu besitzen langkettige Kohlenwasserstoffverbindungen wie Diesel deutlich höhere Energiedichten (**Abbildung 2**) sowie einfache und sichere Speicher- und Transporteigenschaften in einer bestehenden Infrastruktur.

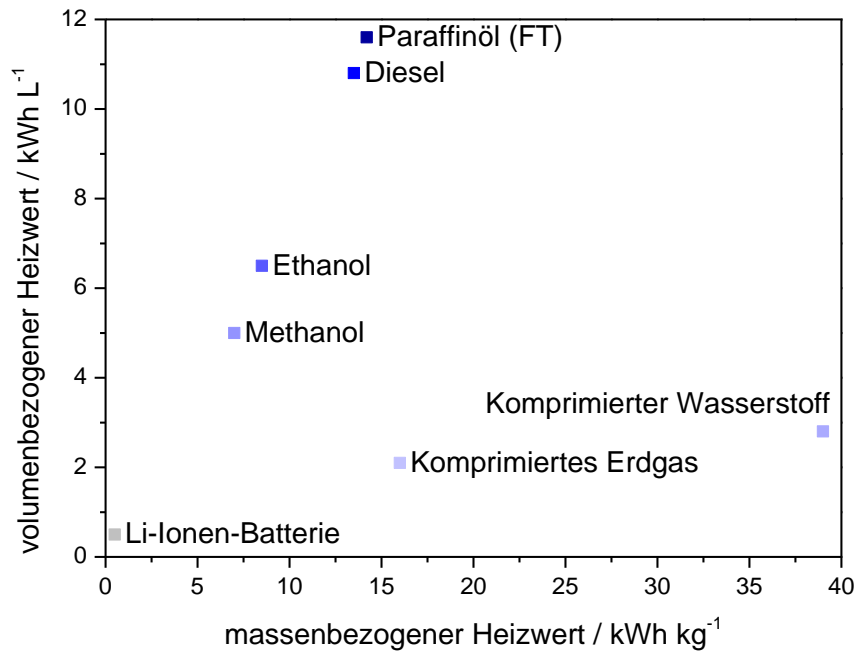


Abbildung 2: Energiedichten wichtiger Energieträger. Die Werte beziehen sich auf die spezifischen Brennwerte (Standardverbrennungsenthalpie bei 0 °C und 1,013 bar) [Liebeck et al.-2013].

Das sogenannte *Power-to-Liquid* (PtL)-Verfahren stellt dabei die Umsetzungsstrategie dar, bei der aus regenerativ erzeugtem Strom flüssige Kohlenwasserstoffe gewonnen werden können (Kapitel 2.2.2). Neben langkettigen Kohlenwasserstoffen kann auch (Erdgas) als Speichermedium in Betracht gezogen werden. Entsprechend wird diese Technologie als *Power-to-Gas* (PtG)-Verfahren bezeichnet. Erdgas spielt neben Erdöl und Kohle mit einem PEV von 21 % eine wichtige Rolle im Energiemix von Deutschland. Grund hierfür ist vor allem das in Deutschland gut ausgebaute Erdgasnetz. Nichtsdestotrotz sind der niedrige Wirkungsgrad und die hohen Kosten des PtG-Verfahrens nachteilig.

2.2. CO₂ als nachhaltige C-Rohstoffquelle

2.2.1. CO₂-Problematik

Mit der Verbrennung fossiler Energieträger werden über 30 Mrd. t CO₂ weltweit jährlich emittiert [BMBF-2013]. Die CO₂-Konzentration in der Luft weist heute einen Wert von 400 ppm (L L⁻¹) auf, der seit Beginn der industriellen Revolution im 19. Jahrhundert um 40 % gewachsen ist [Agency-2010]. Ohne eine Veränderung des Energiemixes werden die globalen

CO₂-Emissionen in den nächsten Dekaden um geschätzt weitere 20 % ansteigen [Agency-2010]. Zur Bewältigung der großen Mengen an CO₂ wurden die drei nachfolgenden Strategien des CO₂-Managements vorgeschlagen:

- Vermeidung
- Speicherung sowie
- stoffliche Verwertung.

Dabei hat die Vermeidung von CO₂-Emissionen die höchste Priorität. Aus diesem Zusammenhang leitet sich eines der Kernziele der Energiewende in Deutschland ab. Bis 2050 sollen 80 % der CO₂-Emissionen durch sukzessive Änderung der Stromversorgung auf regenerative Energiequellen gesenkt werden [Leitner-2014]. Außerdem stellen Verfahren wie das *Carbon Capture and Storage* (CCS) keine dauerhafte Lösung für das CO₂-Management dar. CO₂ sollte nicht als Abfall sondern als chemischer Baustein genutzt werden. Verfahren, die zur Wertschöpfung beitragen, sind daher allen anderen Speicherungsverfahren vorzuziehen [Ausfelder-2009]. Die stoffliche Verwertung stellt eine erfolgversprechende Möglichkeit dar, das CO₂ zu recyceln [Ausfelder-2008, Mikkelsen et al.-2010]. In der Literatur sind zahlreiche Synthesen aufgelistet, in denen CO₂ erfolgreich als Rohstoff Verwendung finden konnte. Trotz der zahlreichen Prozesse wird die Menge an CO₂, die dabei gebunden werden kann, nicht ausreichen, um ein Resultat bei der Reduktion der CO₂-Emissionen zu erzielen. Um merkliche Änderungen ausführen zu können, müssen daher die größeren EEVs auf Erdölbasis identifiziert werden. Diese sind neben dem Wärme- vor allem der Verkehrssektor (**Tabelle 1**). Da im Verkehrssektor der größte Anteil an Mineralöl verbraucht wird (94 %), ist es sinnvoll über die Herstellung von flüssigen Kraftstoffen große Mengen des CO₂ zu binden.

2.2.2. Potential der CO₂-Hydrierung zur Speicherung von regenerativ erzeugtem Strom

Das bislang in der Gesellschaft negativ wahrgenommene CO₂, vor allem aufgrund der Treibhausgas-Thematik, stellt die einzige nachhaltige C-Rohstoffquelle auf unsere Erde dar. Die Verwendung des CO₂-Moleküls als C₁-Baustein besitzt ein großes Potential für eine zukünftig nachhaltige Energieversorgung aus erneuerbaren Quellen. Die reversible Eigenschaft des Kohlenstoffs im CO₂-Molekül, acht Elektronen aufzunehmen und wieder abzugeben, erlaubt es, eine effektive Speichermöglichkeit für die Energie der Sonnenstrahlung, nach dem Prinzip des CO₂-Akkus, zu nutzen [Vogel-2014]. CO₂ stellt die höchst oxidierbare Form des Kohlenstoffs dar und ist damit ein unreaktives Molekül ($\Delta_f H^\circ = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$). Aus diesem Grund ist eine hohe Energie notwendig, um CO₂ zu anderen Produkten umzuwandeln. Die Reduktion kann nur mit starken Reduktionsmitteln auf chemischem, photo- oder elektrochemischem Wege erfolgen [Centi et al.-2009, Mikkelsen et al.-2010, Wang et al.-2011].

Die chemisch-katalytische Hydrierung von CO₂ ist dabei die vielversprechendste Möglichkeit, das CO₂-Molekül zu verwerten. Die Umsetzungsstrategie hierfür erfolgt über das einleitend vorgestellte Konzept der künstlichen Photosynthese. Abhängig vom eingesetzten Katalysator führt die Hydrierung von CO₂ zu verschiedenen Produkten (**Abbildung 3**).

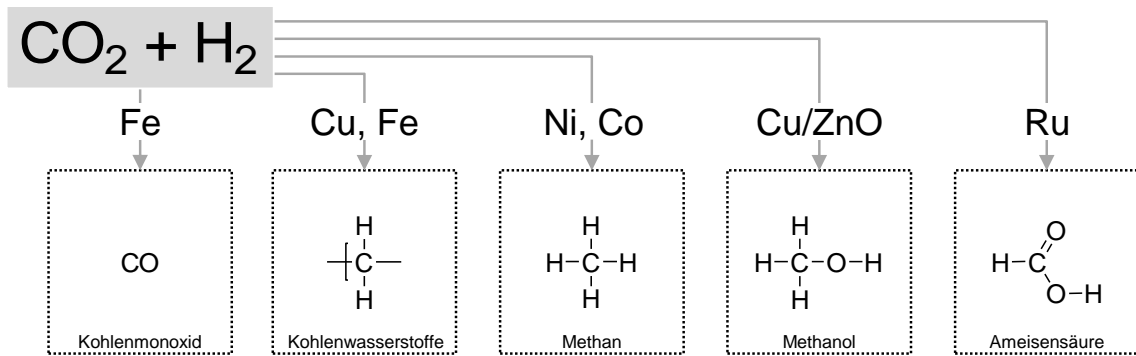


Abbildung 3: Produktvielfalt bei der CO₂-Hydrierung in Abhängigkeit vom Katalysator.

Vor allem die Herstellung von Kohlenwasserstoffen ist eine vielversprechende Option, den Exzess-Strom in Kohlenwasserstoff-Verbindungen wie Diesel zu speichern, da die Infrastruktur für die Lagerung und den Transport von flüssigen Kohlenwasserstoffen vorhanden ist. Mit der Umsetzungsstrategie des CO₂-Akkus zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen kann ein CO₂-neutrales Verfahren mit einer flexiblen Energieversorgung dezentral realisiert werden. Das Konzept der künstlichen Photosynthese kann mit der Bruttogleichung (2-1) beschrieben werden und besteht aus vier Teilschritten. In der Literatur ist die Strategie auch als PtL-Verfahren bekannt.



1. **CO₂-Bereitstellung:** Mittelfristig aus Rauchabgasen, langfristig aus Biomasse (siehe Kapitel 2.2.3)

2. Wasser-Elektrolyse



3. Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (siehe Kapitel 2.6)



4. Fischer-Tropsch-Synthese (siehe Kapitel 2.3)



In dieser Arbeit wird die CO₂-Fischer-Tropsch-Synthese (CO₂-FTS) betrachtet. Da diese Reaktion aus den Teilschritten 3 und 4 resultiert, wird in Kapitel 2.6 auf die reverse Wassergas-Shift-Reaktion sowie auf die Fischer-Tropsch-Synthese (Kapitel 2.3) eingegangen.

2.2.3. CO₂-Bereitstellung für das Konzept der künstlichen Photosynthese

Die Antwort auf die Frage nach einer nachhaltigen CO₂-Quelle ist einfach, denn diese kann langfristig nur aus der Atmosphäre entnommen werden. Die Isolierung des CO₂ aus der Atmosphäre gestaltet sich allerdings nur sehr schwierig, da die geringe Konzentration in der Luft von 0,04 % (L L⁻¹) auf 99 % (L L⁻¹) aufkonzentriert werden müsste. Erschwerend kommt die hohe Staubbelastung der Luft hinzu. Eine Isolierung aus der Atmosphäre nach dem sogenannte *Direct Air Capture* (DAC)-Verfahren ist zu diesem Zeitpunkt und so lange es Kohlekraftwerke gibt mit einem hohen technischen und energetischen Aufwand verbunden. Mittelfristig kann das CO₂ daher kostengünstig aus Rauchgasen aus Kohlekraftwerken sowie der Stahl- und Zementindustrie entnommen werden. In einem langfristigen Szenario ist es aufgrund der genannten Problematik des DAC-Verfahrens sinnvoller die Natur die Vorarbeit leisten zu lassen, die über den Prozess der natürlichen Photosynthese das Atmosphären-CO₂ in der Biomasse speichert. Langfristig kann der C-Rohstoffbedarf daher aus Abfallbiomasse über das Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung (HTC), zur Herstellung von Biokohle, und anschließender Verbrennung zu CO₂ gewonnen werden. Diese Strategie besitzt ein großes Potential, da in der Biomasse große Mengen an CO₂ flexibel gespeichert werden können [Liebeck et al.-2014, Vogel-2014].

2.3. Konventionelle Fischer-Tropsch-Synthese

In diesem Abschnitt soll auf grundlegende Aspekte der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) eingegangen werden.

2.3.1. Allgemeines

Das von Franz Fischer und Hans Tropsch im Jahre 1920 entwickelte Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas (CO und H₂) ist eine Weiterentwicklung des Bergius-Pier-Verfahrens, das anstelle des CO direkt Kohle als Ausgangsstoff nutzt. Von der Inbetriebnahme der ersten Fischer-Tropsch-Anlage im Jahre 1936 wurden in Deutschland bis zum Ende des Zweiten Weltkrieges insgesamt neun kommerzielle Anlagen betrieben. Der günstige Ölpreis zwang die Fischer-Tropsch-Anlagen (FT-Anlagen) nach Kriegsende zum Produktionsstopp, der bis heute die Rentabilität des Verfahrens dominiert [Dry-2002]. Nur angesichts der Ölkrise in den 1970er Jahren wurden weitere Anlagen geplant und gebaut, die jedoch spätestens in den 1980er Jahren wieder heruntergefahren werden mussten. Im Gegensatz zu der Entwicklung in Deutschland gehört die FTS in Südafrika bis heute zu den wichtigsten Verfahren. Das südafrikanische Unternehmen Sasol (*South African Synthetic Oil Limited*) gehört heute zu den größten Herstellern von Benzin und Grundchemikalien, die über die FTS hergestellt werden. **Tabelle 2** gibt einen Überblick über die noch betriebenen (fett markiert) und abgeschalteten FT-Anlagen sowie deren angewandte FT-Technologien.

Tabelle 2: Industrielle Anwendung der Fischer-Tropsch-Technologie (Stand 2012). Fett markiert sind die zurzeit noch betriebenen FT-Anlagen [*Maitlis et al.-2013*] LTFT = *low temperature*-, MTFT = *middle temperature*- und HTFT = *high temperature*-Fischer-Tropsch.

Jahr	FT-Technologie	FT-Katalysator	FT-Typ	Reaktortyp
1936	Normaldruck-Synthese	Co	LTFT	Festbettreaktor (Lamellenofen)
1937	Mitteldruck-Synthese	Co	LTFT	Festbettreaktor (Doppelrohrfen)
1951	Hydrocol	Fe	HTFT	Stationärer Wirbel- schichtreaktor
1955	Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie-Lurgi (ARGE)	Fe	LTFT	Festbettreaktor (Rohrbündel)
1955	Kellogg Synthol	Fe	HTFT	Zirkulierender Wirbelschichtreaktoren
1980	Sasol Synthol	Fe	HTFT	Zirkulierender Wirbelschichtreaktoren
1993	Shell Mitteldestillat- Synthese (SMSD)	Co	LTFT	Festbettreaktor (Rohrbündel)
1993	Sasol Advanced Synthol (SAS)	Fe	HTFT	Stationärer Wirbel- schichtreaktor
1995	Fe-Sasol slurry bed process (Fe-SSBD)	Fe	LTFT	Blasensäulenreaktor
2005	Statoil Co slurry bubble column process	Co	LTFT	Blasensäulenreaktor
2007	Co-Sasol slurry bed process (Co-SSBD)	Co	LTFT	Blasensäulenreaktor
2008	High-temperature slurry FT process (HTSFTP)	Fe	MTFT	Blasensäulenreaktor

2.3.2. Prozess

Der technische FT-Prozess besteht aus den nachfolgenden drei integrierten Operationen:

1. Synthesegaserzeugung
2. Fischer-Tropsch-Synthese
3. Produktaufarbeitung (Veredlung)

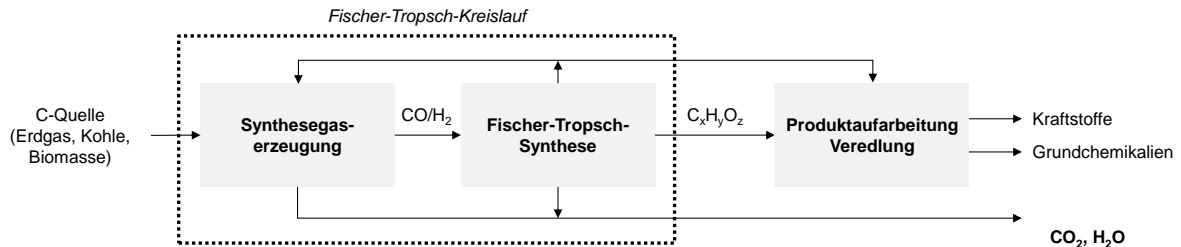


Abbildung 4: Schematische Darstellung der drei wichtigsten Grundoperationen einer technischen Fischer-Tropsch-Anlage [de Klerk-2008].

Das Verfahren wird abhängig vom Rohstoff für die Synthesegaserzeugung als *Gas-to-Liquid* (GtL)- (Erdgasbasierte Route, über die Dampfreformierung (2-5) oder durch partielle Oxidation (2-6) gewonnenes Synthesegas) oder als *Coal-to-Liquid* (CtL)-Verfahren (Kohlebasierte Route, durch Kohlevergasung (2-7) gewonnenes Synthesegas) bezeichnet.



Die FTS kann als Aufbaureaktion von Methylen (CH_2)-Einheiten betrachtet werden (2-8). Die Bildung von langkettigen Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas kann somit beschrieben werden. Zudem ist auch die Bildung von CH_4 (2-9) möglich. Für die eisenkatalysierte FTS ist die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) (2-10) eine wichtige Nebenreaktion. Das Boudouard-Gleichgewicht (2-11) führt zur Verkokung des Katalysators, spielt jedoch erst bei Temperaturen oberhalb der FTS eine signifikante Rolle und wird hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.



Die FTS kann nach ihrer Temperaturfahrweise in die Tieftemperatur- (LTFT) und die Hochtemperatursynthese (HTFT) unterschieden werden. In beiden Fällen sind Drücke von

20 bis 40 bar üblich. Die Temperaturbereiche sowie die bevorzugt gebildete Produktart sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

Tabelle 3: Temperaturbereich und bevorzugt gebildete Produktart bei der Tieftemperatur- (LTFT) und Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HTFT).

Fahrweise	T-Bereich / °C	Bevorzugte Produktart
LTFT	200 - 250	Mitteldestillate und Wachse
HTFT	300 - 350	Kohlenwasserstoffe im Siedebereich von Benzin sowie Olefine

Die Auftrennung der erhaltenen Produkte erfolgt dabei nach Siedefraktion und Funktionalität. Die Hauptprodukte der FTS bilden lineare Paraffine und α -Olefine. Nebenprodukte, die jedoch nur 10 bis 15 % (g g^{-1}) der FT-Produkte ausmachen, sind sauerstoffhaltige Verbindungen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren. Daneben können noch verzweigte Verbindungen entstehen, wobei es sich dabei hauptsächlich um Monomethyl-verzweigte Verbindungen handelt. Die bei der LTFT erhaltenen Wachse können über das Hydrocracking zu Diesel überführt werden. Kurzkettige Paraffine und Olefine, als Hauptprodukt bei der HTFT, werden durch Oligo- und Isomerisierung sowie Hydrierung zu Benzin weiterverarbeitet [de Klerk-2008, Steynberg et al.-2004].

2.3.3. Technische Prozessführung

Die stark exotherme Reaktion ($\Delta_{\text{R}}H^{\circ} = -152 \text{ kJ mol}^{-1}$) spielt für die Reaktionsführung im technischen Maßstab eine große Rolle, um irreversible Schädigung des Katalysators und Hotspots, aufgrund einer schlechten Wärmeabfuhr, zu vermeiden. Zudem nimmt die unerwünschte CH_4 -Bildung mit der Temperatur zu, sodass eine effiziente Temperaturkontrolle wichtig ist, um die gewünschte Produktselektivität zu erhalten. Der vorliegende Phasenzustand, in der Gasphase oder gelöst in einer flüssigen, sogenannten *Slurry*-Phase, die Geschwindigkeit der Katalysatordeaktivierung sowie Katalysator austauschstrategien sind weitere Faktoren, die die Auslegung des Reaktors bestimmen. Eine Gegenüberstellung der drei Reaktor-Grundtypen für die FTS mit den Reaktionsbedingungen sowie der erhaltenen Produktklasse zeigt **Tabelle 4** [Murzin-2013]. Die Vor- und Nachteile dieser Reaktoren werden im Folgenden kurz erläutert.

Tabelle 4: Gegenüberstellung der drei Reaktor-Grundtypen für die Fischer-Tropsch-Synthese [Murzin-2013].

		Slurry-Reaktor	Wirbelschicht	Festbett
Reaktionsbedingungen	$T_{\text{ein}}/T_{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	260/265	320/325	223/236
	p / bar	15	23	25
	Umsatz / %	87	85	60-66
Produkte / % (g g^{-1})	CH_4	6,8	10	2
	C_2	4,4	8	1,9
	C_3	9,3	13,7	4,4
	C_4	8	11,3	4,5
	$\text{C}_5\text{-C}_{11}$ (Benzin)	18,6	40	18
	$\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ (Diesel)	14,3	7	14
	C_{19+} (Wachse)	37,6	4	52
	Oxigenate	1	6	3,2

Beim Suspensionsreaktor wird der Katalysator in fein verteilter Form in den unter Reaktionsbedingungen flüssigen Wachsen suspendiert. Das Synthesegas wird von unten über eine Düse der Suspension zugeführt. Die Wärmeabfuhr erfolgt durch eingehängte Rohre im Inneren des Reaktors. Im Vergleich zum Rohrbündelreaktor ermöglicht der Suspensionsreaktor eine bessere Temperaturführung, einen geringeren Druckverlust und ist geeignet für die Synthese hochmolekularer Produkte. Der Katalysatorausaustausch kann hierbei im Gegensatz zum Festbettreaktor während des Synthesebetriebs erfolgen. Zudem liegt aufgrund der feinen Katalysatorpartikel ($< 0,2 \text{ mm}$) eine optimale Katalysatornutzung vor. Slurry-Reaktoren arbeiten isothermer im Vergleich zu Festbett-Reaktoren. Nachteilig sind die Katalysatorabtrennung von den Produkten und das schwierige *Scale-up* [Dry-1996, Maitlis et al.-2013].

Bei hohen Temperaturen (HTFT) werden Wirbelschichtreaktoren mit zirkulierender oder stationärer Wirbelschicht eingesetzt. Aufgrund der hohen Temperaturen ist der Anteil an flüssigen Komponenten sehr gering, sodass ein Zwei-Phasen-System, bestehend aus einer Gas- und einer festen Katalysatorphase, vorliegt. Die Fluidisierung ermöglicht eine sehr gute Temperaturführung. Bei der zirkulierenden Wirbelschicht (Synthol-Reaktor) wird der Katalysator vom unten einströmenden Synthesegas in die Reaktionszone befördert. Die Temperaturführung wird durch Rohre im Reaktor kontrolliert. Die Katalysatorabtrennung erfolgt nach dieser Zone zunächst zusammen mit den Produkten. Die Abtrennung der Produkte vom Katalysator erfolgt mit einem Zyklon. Ein Nachteil ist die erhaltene Produkt-

klasse, die sich auf niedermolekulare Fraktionen (Benzin) beschränkt. Zudem gestaltet sich das *Scale-up* solcher Reaktoren meist schwierig.

Der stationäre Wirbelschicht-, auch *Sasol Advanced Synthol* (SAS)-Reaktor genannt, ist eine Weiterentwicklung des Synthol-Reaktors und zeichnet sich angesichts der einfachen Bauweise durch geringe Investitions-, Betriebs- und Instandhaltungskosten aus. Ferner sind geringe Druck- sowie Katalysatorverluste zu beobachten. Im Gegensatz zum zirkulierenden Wirbelschichtreaktor wird der Katalysator in dieser Ausführung in einer stationären Wirbelschicht gehalten. Aufgrund der langsameren Gasgeschwindigkeiten ist mit geringeren Abrasionen zu rechnen [Dry-1996, Maitlis et al.-2013].

2.3.4. Katalysatoren

Für die FTS sind die Metalle Eisen, Cobalt, Ruthenium und Nickel katalytisch aktiv. Ruthenium ist trotz einer hohen FT-Aktivität vor allem aufgrund der hohen Kosten für den industriellen Einsatz ungeeignet. Die Komponente Nickel ist im Gegensatz dazu deutlich preisgünstiger, katalysiert jedoch hauptsächlich die CH_4 -Bildung. Daher werden in der technischen FTS vorzugsweise Eisen- und Cobalt-Katalysatoren eingesetzt. Cobalt ist teurer als Eisen und zeichnet sich durch eine höhere FT-Aktivität (ungefähr dreimal aktiver als Eisen-Katalysatoren) und Robustheit bei gleichzeitig kaum vorhandener WGS-Aktivität aus. Eisen benötigt dagegen hohe Temperaturen, um aktiviert zu werden und besitzt eine hohe Selektivität zu Olefinen und Oxigenaten. Eisen ist ein WGS-Katalysator und deaktiviert vergleichsweise schnell. Eisen-Katalysatoren müssen daher oft ausgetauscht werden, wohingegen Co-Katalysatoren mehrere Jahre aktiv sind und regeneriert werden können [Murzin-2013].

Da der Fokus dieser Arbeit auf Eisen-Katalysatoren beschränkt ist, wird im Folgenden ausführlicher auf dieses Katalysatorsystem eingegangen. Hierbei soll ein Einblick in die „aktive“ FT-Spezies im Zusammenhang mit den dabei vorherrschenden Eisen-Phasen gegeben und die wichtigsten Desaktivierungsmechanismen beschrieben werden. Im letzten Abschnitt soll kurz auf Co-Katalysatoren eingegangen werden.

Eisen-Katalysatoren

Eisen-Katalysatoren finden in der LTFT als Fällungskatalysatoren (ARGE-Katalysator) und in der HTFT als Schmelzkatalysatoren Verwendung. Die Fällungsmethode stellt dabei die wichtigste Syntheseroute für den industriellen Einsatz dar. Die Aktivität von Eisen-Katalysatoren muss durch den Zusatz von Promotoren erhöht werden. Angesichts der Wirkung auf das Katalysatorsystem wird zwischen physikalisch und chemisch wirkenden Promotoren unterschieden. Zu den physikalisch wirkenden Promotoren zählen Reduktions- und strukturelle Promotoren, die zu einer Erhöhung der Oberfläche oder zu einer Beeinflussung der Porenstruktur führen können ohne dabei die Produktselektivität zu verändern. Chemisch wirkende Promotoren hingegen haben einen direkten Einfluss auf die Produktselektivität, indem die lokale Elektronendichte auf der Katalysator-Oberfläche verändert und damit die Adsorption der Reaktanden erleichtert oder erschwert wird. Eine solche Veränderung wird durch Metalle hervorgerufen, die mit einer Erhöhung der Basizität auf der Oberfläche verbunden ist. Als strukturelle Promotoren werden Metall-Oxide wie Al_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 verwendet. Sie erhöhen die Oberfläche und die Dispersität des Aktivmetalls und verhindern

damit das Sintern benachbarter Eisenkristallite. Strukturelle Promotoren können dabei unter Reduktion- und Reaktionsbedingungen nicht reduziert werden [Maitlis et al.-2013]. Die Porosität kann dabei vor allem durch das Fällungsmittel bei der Katalysatorpräparation beeinflusst werden. Die Verwendung von Carbonaten anstelle von Hydroxiden als Fällungsmittel führt dabei zu einer Porositätssteigerung. Dry et al. stellte eine drastische Abnahme der BET-Oberfläche und des Porenvolumens nach der Reduktion und der FTS fest (Tabelle 5). Die BET-Oberfläche nimmt nach der Reduktion um fast die Hälfte ab und weist nach der FTS nur noch 14 % ihres Anfangswertes auf. Entsprechend nimmt das Porenvolumen mit voranschreitender Reaktionszeit stetig ab [Dry-2008, Dry-1981].

Tabelle 5: Änderung der BET-Oberfläche ($S_{m,BET}$) und des Porenvolumens (V_p) eines gefällten Eisen-Katalysators [Dry-2008, Dry-1981].

Zustand	$S_{m,BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Vor der Reduktion	355	0,39
Nach partieller Reduktion	195	0,3
Nach der FT-Reaktion	51	0,22

Das Reduktionspotential von Eisen-Katalysatoren kann durch die Zugabe von Kupfer erhöht werden. Kupfer senkt die H_2 -Dissoziationsenergie, was sich positiv auf die Reduktion des Hämatits ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu Magnetit (Fe_3O_4) auswirkt. Die Reduktionstemperatur wird dadurch erniedrigt. Kupfer verringert zudem das Sintern von Eisen-Partikel während der Aktivierungsphase mit H_2 . O'Brien et al. sprach dem Kupfer eine chemisch wirkende Promotorfunktion zu. Durch eine Erhöhung des Kupfer-Gehaltes in Eisen-Katalysatoren konnte er eine Unterdrückung der CH_4 - und eine Favorisierung der Bildung von C_{11+} -Kohlenwasserstoffen feststellen [O'Brien et al.-2004].

Die wichtigsten Zusatzkomponenten in Eisen-Katalysatoren stellen Alkalimetalle dar, die den chemisch wirkenden Promotoren zuzuordnen sind. Neben Kalium wurden in der FTS auch andere Alkalimetalle untersucht. Dabei konnte eine direkte Korrelation zwischen der Katalysator-Oberflächen-Basizität und der Kohlenwasserstoff-Selektivität festgestellt werden. Eine hohe Basizität führt zu einer Verbesserung der Adsorption von CO und CO_2 , gleichzeitig aber auch zu einer Verringerung der H_2 -Adsorptionsplätze, sodass das Verhältnis der Edukte auf der Katalysator-Oberfläche mit Hilfe von Alkalimetallen beeinflusst werden kann [Dry et al.-1968] [Dry et al.-1981]. Die Zugabe des Alkalimetalls bei der Präparation spielte dabei eine entscheidende Rolle. So kann eine nachfolgende Imprägnierung der Alkalimetall-Komponente, im Vergleich zu der gemeinsamen Fällung, eine höhere Basizität auf der Katalysator-Oberfläche generieren. Ein optimales Verhältnis des Alkalimetalls auf der Katalysator-Oberfläche kann zu einer Unterdrückung der CH_4 -Bildung und zu einer Erhöhung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit führen. Außerdem ist bei einer höheren Oberflächen-Basizität mit einer höheren Olefin-Selektivität zu rechnen, da die Wahrscheinlichkeit, aufgrund der mit CO besetzten Adsorptionsplätze, der Readsorption der Olefine zur Ausbildung der Paraffine, kleiner ist [Ribeiro et al.-2010].

Ausbildung der Fischer-Tropsch-aktiven Phase und Desaktivierung

Die FT-Aktivität beginnt mit der CO-Dissoziation auf Eisen-Katalysatoren, aus der sich anschließend die Eisen-Carbide bilden [Ribeiro et al.-2010]. Schulz et al. postulierte sechs Episoden über die Aktivierung der klassischen FTS mit H₂/CO als Ausgangsstoff, die er durch Untersuchungen der Katalysator-Oberfläche mit unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden belegte [Schulz et al.-1999]. Die sechs Episoden unterscheiden sich dabei in ihren kinetischen Regimes und beschreiben die CO-Adsorption und -Dissoziation auf der Katalysator-Oberfläche (Episode I und II), die in Episode III nahezu vollständig erfolgt und in den stationären Zustand übergeht. Erst ab diesem Zeitpunkt lässt sich eine FT-Aktivität detektieren. In Episode IV und V erreicht die FT-Aktivität ein Maximum (CO-Umsatz von 95 %), da der zuvor vollständig abgeschiedene Kohlenstoff als Ausgangsstoff für die FTS wirkt. Die CO-Dissoziation und die FTS laufen nun parallel ab. In der letzten Episode (VI) nimmt die FT-Aktivität, angesichts einer zunehmenden C-Akkumulation ab, sodass die aktiven Zentren des Katalysators blockiert werden. Die Zusammensetzung der Eisen-Phasen ändert sich während der Aktivierungsphase und ist in **Abbildung 5** dargestellt.

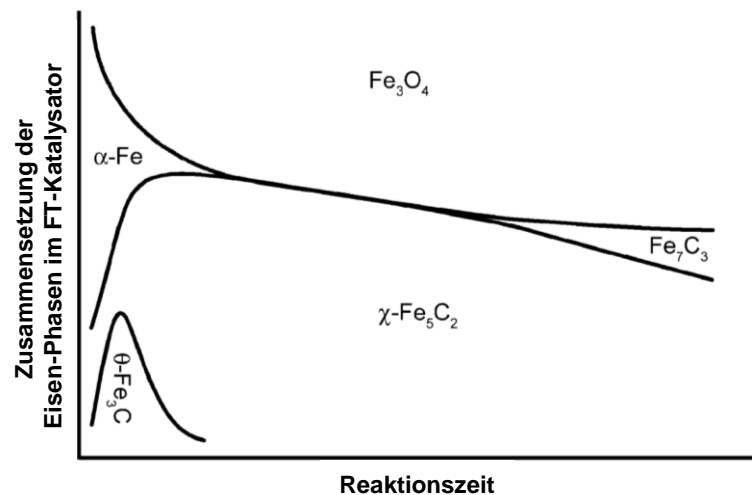


Abbildung 5: Änderung der Zusammensetzung eines reduzierten Eisen-Katalysators während der Fischer-Tropsch-Synthese [de Smit et al.-2008].

Zu Beginn liegt metallisches Eisen vor, das durch Reduktion von α -Fe₂O₃ entstanden ist. Die Reduktion erfolgt dabei zweistufig über Fe₃O₄ (Fe^{III} → Fe^{II} → Fe⁰) [Benoit-2008, Jin et al.-2000, Jozwiak et al.-2007, Li et al.-2013, Li et al.-2001, Li et al.-2007]. Die zu Beginn der Reaktion vorliegende α -Fe-Phase wird sehr schnell mit fortschreitender Reaktionszeit zu der Eisen-Carbid-Phase θ -Fe₃C (pseudo-Zementit) und Fe₃O₄ umgewandelt. Das Pseudo-Zementit geht schnell in andere Eisen-Carbid-Phasen (χ -Fe₅C₂ und Fe₇C₃) über, wobei das Hägg-Carbid (χ -Fe₅C₂ oder Fe₅C₂) den größten Anteil unter den Eisen-Carbiden darstellt [de Smit et al.-2008].

Die Desaktivierung von Eisen-Katalysatoren kann durch Phasenumwandlung, Verkokung, Sintern und Vergiftung erfolgen [de Smit et al.-2008]. Dabei beschreibt die Desaktivierung durch eine Phasenumwandlung die Umwandlung einer FT-aktiven in eine inaktive Eisen-Spezies. Da mit zunehmender FT-Aktivität, die Wassergas-Konzentration im System und damit die Oxidationswahrscheinlichkeit von metallischem Eisen und Eisen-Carbiden steigt,

kommt es zu einer Anreicherung der FT-inaktiven Eisen-Phase, dem Fe_3O_4 . Die Oxidation von metallischem Eisen ist dabei anfälliger als die Oxidation von Eisen-Carbiden, weshalb schon zu Beginn eine große Menge an Fe_3O_4 vorliegt (**Abbildung 5**). CO_2 gilt ebenso als Oxidationsmittel in der FTS und ist bei hohen Temperaturen in der Lage die beschriebenen Umwandlungen zu vollziehen [Bartholomew-2001]. Die Bildung von Koksablagerungen bei der Desaktivierung durch Verkokung führt zur Blockierung der aktiven Zentren und setzt damit die Katalysatoraktivität herab. Vor allem bei der HTFT führt das Sintern, in Folge einer zunehmenden Agglomeration von Eisenkristalliten, zu einer abnehmenden Anzahl an aktiven Zentren. In der technischen Katalyse ist zudem mit der irreversiblen Desaktivierung durch Vergiftung, aufgrund von Schwefel im Synthesegas, zu rechnen [Bartholomew-2001].

Cobalt-Katalysatoren

Im Gegensatz zu Eisen-Katalysatoren ist die Verwendung von Cobalt-Katalysatoren auf die LTFT beschränkt. Mit zunehmender Temperatur verschlechtert sich die FT-Selektivität, sodass vermehrt CH_4 entsteht. Cobalt-Katalysatoren finden meist als Metall/Träger-Katalysatoren Anwendung. Auch hier kommen dieselben Metall-Oxide als Träger wie für Eisen-Katalysatoren in Frage. Als chemisch und physikalisch wirkende Promotoren werden vor allem Edelmetalle wie Ruthenium, Platin oder Palladium eingesetzt. Neben der Fällung wird vor häufig die Imprägnierungsmethode für die Präparation von Cobalt-Katalysatoren verwendet. Bezüglich der Desaktivierung sind die bereits oben beschriebenen Mechanismen auch für das Cobalt-Katalysatorsystem zutreffend.

2.3.5. Reaktionsmechanismus

Der Mechanismus der FTS ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. In der Literatur werden drei verschiedene Mechanismen zur Beschreibung der FTS diskutiert, die sich durch die Bildung intermediärer Carbide (1.) oder sauerstoffhaltiger Zwischenstufen (2. und 3.) unterscheiden lassen:

1. Carbid-Mechanismus (CH_2 -Spezies = Methylen-Einheit)
2. Enol- oder Kondensationsmechanismus (HCOH -Spezies = Oxymethylen-Einheit)
3. CO-Insertionsmechanismus (HCO -Spezies = Formyl-Einheit)

Der reale FT-Mechanismus beinhaltet sehr wahrscheinlich alle drei Mechanismen, die abhängig vom Katalysator und den Zusätzen mehr oder minder auftreten [Gaube et al.-2008]. Was alle Mechanismen-Vorschläge gemeinsam haben, ist die Adsorption der Reaktanden auf der Katalysator-Oberfläche, die Initiation, das Wachstum und die Termination des Kettenreaktionsmechanismus sowie die Desorption der Produkte von der Katalysator-Oberfläche. Ferner wird auch die Readsorption, die zu weiteren Reaktionen führen, berücksichtigt. Im Folgenden soll kurz auf die Grundlagen der einzelnen Mechanismen eingegangen werden.

Carbid-Mechanismus

Der Carbid-Mechanismus beschreibt die Adsorption und Dissoziation des CO auf der Katalysator-Oberfläche, das in einem nächsten Schritt durch die Reaktion mit H_2 aus der Gasphase unter Wasserabspaltung zum Carbid zerfällt. Die Reaktion mit weiterem H_2 aus der Gasphase führt zur Bildung von Methylen-Einheiten auf der Katalysator-Oberfläche. Benachbarte Methylen-Einheiten sind anschließend in der Lage, gemäß **Abbildung 6**, zu

längere Polymerketten zu wachsen. Mit Hilfe des Carbid-Mechanismus kann jedoch die Bildung von Oxigenaten (Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren) nicht beschrieben werden [Anderson et al.-1958, Maitlis et al.-2013].

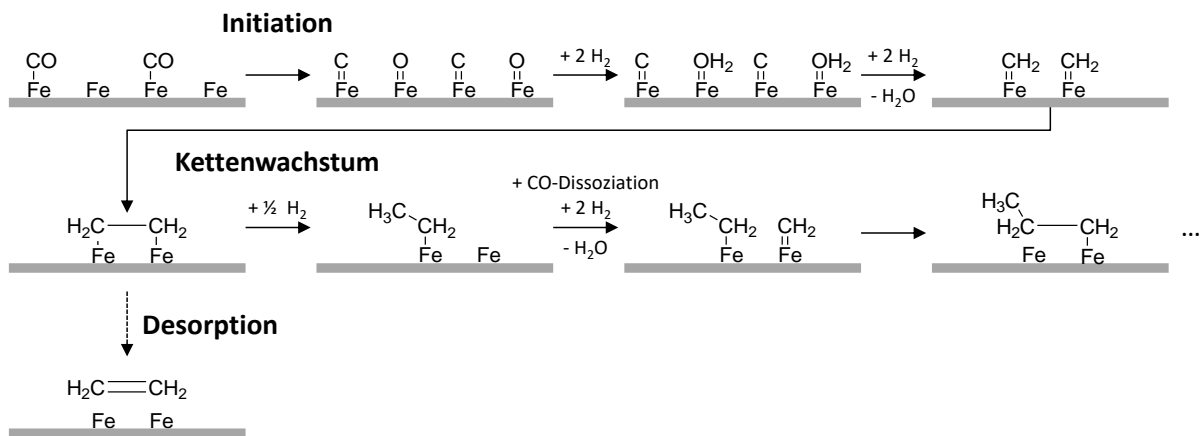


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Carbid-Mechanismus [Anderson et al.-1958, Maitlis et al.-2013].

Der Enol- oder Kondensationsmechanismus

Der Enol- oder Kondensationsmechanismus ist durch die Bildung von sauerstoffhaltigen Katalysator-Oberflächenspezies, den Oxymethylen-Einheiten (Enol-Einheiten), gekennzeichnet. Diese werden durch die Reaktion von adsorbierten CO-Molekülen an der Katalysator-Oberfläche mit H₂ aus der Gasphase gebildet. Unter Wasserabspaltung führt die Reaktion zweier benachbarter Oxymethylen-Einheiten zum Kettenwachstum (Kondensation) [Anderson et al.-1958, Maitlis et al.-2013].

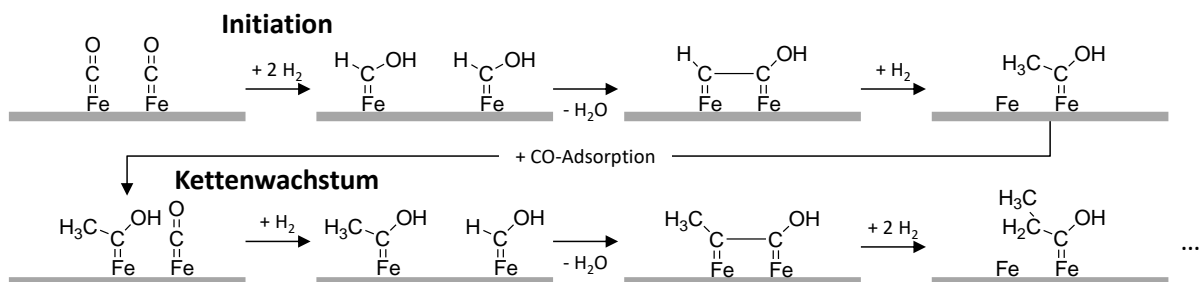


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Kondensations- oder Enol-Mechanismus [Anderson et al.-1958, Maitlis et al.-2013].

CO-Insertionsmechanismus

Die Initiation des CO-Insertionsmechanismus erfolgt nach Adsorption des H₂ auf der Katalysator-Oberfläche und einer darauf folgenden CO-Insertion unter Bildung einer Formyl-Einheit. Das Kettenwachstum kann durch die weitere Einlagerung von chemisorbierten CO-

Molekülen in die Metall-Kohlenstoff-Bindung, unter Wasserabspaltung, beschrieben werden [Anderson et al.-1958, Maitlis et al.-2013].

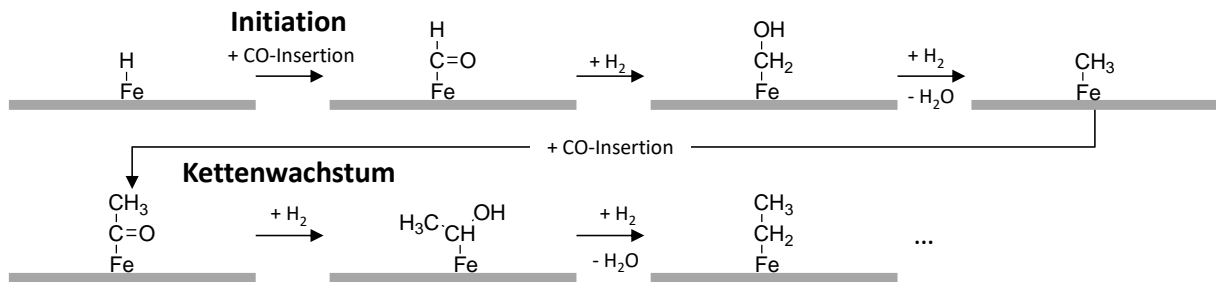


Abbildung 8: Schematische Darstellung des CO-Insertionsmechanismus [Anderson et al.-1958, Maitlis et al.-2013].

Unabhängig von den tatsächlich ablaufenden Mechanismen in der FTS kann der Mechanismus als Polymerisationsreaktion aufgefasst werden. Mit der Anderson-Schulz-Flory-Verteilung (ASF-Verteilung) kann das breite Produktspektrum der gebildeten FT-Produkte wie folgt mathematisch beschrieben werden:

$$x_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1} \quad (2-12)$$

In Gleichung (2-12) entspricht x_n dabei dem Molanteil des Kohlenwasserstoffs mit der C-Zahl n und der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α . Die Polymerisation wird dabei als ideal betrachtet. Die Verteilung kann somit allein mit Hilfe eines Faktors (α) beschrieben werden. Gleichung (2-12) gilt unter der Annahme, dass α unabhängig von der Kettenlänge n ist und dass nur eine Produktklasse (Alkane oder Alkene) der FTS entsteht. Effekte wie die Readsorption von Olefinen, Sekundärhydrierung, Isomerisierung, Bildung von Oxigenaten und verzweigten Molekülen sowie die Methanisierung werden nicht berücksichtigt. Die Gesamtproduktverteilung hängt wie in **Abbildung 9** schematisch gezeigt von der Wahrscheinlichkeit des Einschubs einer CH_2 -Einheit ab.

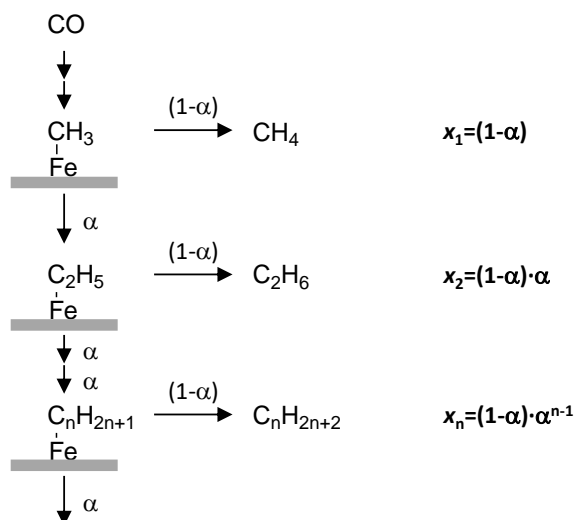


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Wachstumswahrscheinlichkeit einer adsorbierten Alkyl-Spezies.

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit wird dabei über das Verhältnis von Kettenwachstum r_p und Kettenabbruch r_t bestimmt (2-13):

$$\alpha = 1 + \frac{r_p}{r_t} \quad (2-13)$$

Eine hohe Wachstumsrate bedeutet, dass Produkte mit hohem Molekulargewicht gebildet werden. Bei einer hohen Terminationsrate hingegen tritt das Gegenteil auf und es werden bevorzugt niedrigere Produkte gebildet. Lediglich CH_4 kann mit einer Selektivität von 100 % gebildet werden ($\alpha=0$), ansonsten werden stets breite Produktverteilungen erhalten. **Abbildung 10** links zeigt die theoretisch berechnete ASF-Verteilung für verschieden α -Werte.

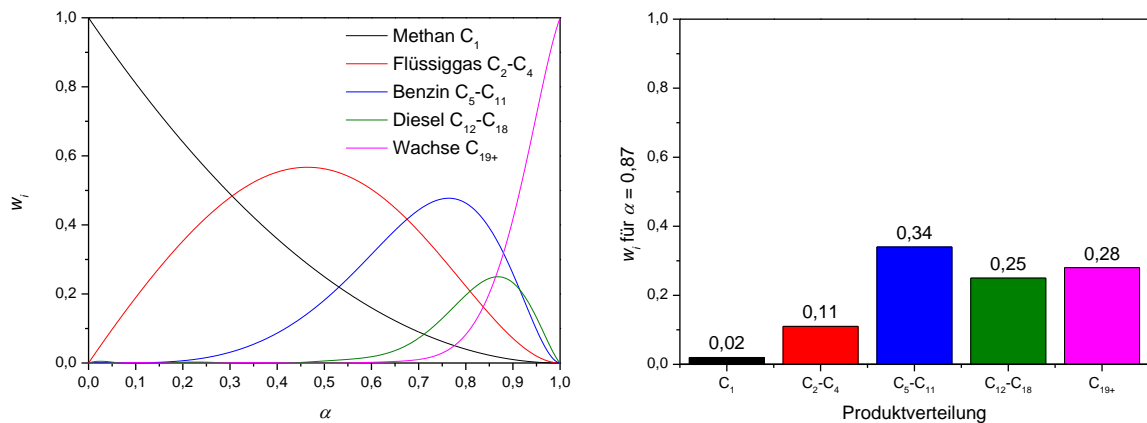


Abbildung 10: Theoretisch berechnet Anderson-Schulz-Flory-Verteilung für verschiedene Produktklassen in Abhängigkeit von der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (links). Produktverteilung bei einer Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von 0,87 (mit der höchstmöglichen Diesel-Fraktion) (rechts).

Für die Herstellung von flüssigen Treibstoffen (Diesel) ist nach **Abbildung 10** links ein α von 0,87 (Maximum der grünen Kurve) optimal. Die dabei erhaltene Produktverteilung ist in **Abbildung 10** rechts zu sehen. Das Kettenwachstum wird unter anderem durch die Temperatur, den Druck, die Zusammensetzung des Feeds sowie den Katalysator beeinflusst. Typische Werte für α bei der HTFT liegen zwischen 0,65 und 0,7 (für Fe-katalysierte Wirbelschichtreaktoren bei 340 °C) [Dry-2008], während sich der Wert für die LTFT zwischen 0,85 und 0,95 (für Co- und Fe-katalysierte Slurry-Reaktoren bei 220 bzw. 235 °C) [Dry-2008] befindet [de Klerk-2008]. Durch Logarithmieren der Gleichung (2-12) kann α durch Auftragung des logarithmierten Molanteils der Produktverteilung x_n gegen die C-Zahl n über die Steigung (2-14) ermittelt werden.

$$\lg(x_n) = \lg\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) + n \cdot \lg(\alpha) \quad (2-14)$$

2.4. Fischer-Tropsch-Synthese in überkritischen Medien

Der Einsatz von überkritischen Fluiden in der heterogenen Katalyse bietet eine Reihe von Vorteilen. Ein Fluid wird überkritisch genannt, wenn Druck und Temperatur oberhalb des kritischen Punktes liegen, was durch das Ende der Phasengrenze zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand gekennzeichnet ist. Aus prozesstechnischer Sicht stellt ein überkritisches Fluid das „ideale Lösungsmittel“ dar. Hierbei wird die hohe Dichte, wie bei einer Flüssigkeit mit der niedrigen Viskosität, wie bei einem Gas, kombiniert (**Tabelle 6**) und es können hohe Raum-Zeit-Ausbeuten realisiert werden [Baiker-1999, Kruse et al.-2007, Leitner-2002].

Tabelle 6: Größenordnung der Dichte ρ , Viskosität η und Diffusionskoeffizient D für Gase, überkritische Fluide und Flüssigkeiten.

Medium	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\eta / \text{mPa s}$	$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Gase	$0,6 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5}$
überkritische Fluide	0,2 - 1,0	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-8} - 7 \cdot 10^{-8}$
Flüssigkeiten	0,6 - 1,8	1 - 50	$2 \cdot 10^{-10} - 2 \cdot 10^{-9}$

Die Durchführbarkeit der FTS in überkritischen Fluiden (scFTS) wurde untersucht [Abbaslou et al.-2009, Benoit-2008, Biales et al.-1999, Carron-2011, Durham II -2011, Fan et al.-1999, Fan et al.-, Fan et al.-1992, Gautam-2010, Huang et al.-2004, Huang et al.-2003, Linghu et al.-2004, Madras et al.-2004, Prasert-2002, Snavely et al.-1997, Yokota et al.-1989, Yokota et al.-1991, Yokota et al.-1991, Yokota et al.-1990, Yokota et al.-1991]. In der Literatur wurden die Forschungsschwerpunkte der scFTS auf Cobalt- gefolgt von Eisen- und Ruthenium-Katalysatoren in Festbett-Reaktoren gelegt. Fujimoto et al. definierte drei Kriterien, die das überkritische Fluid für den Einsatz in der scFTS erfüllen muss [Yokota et al.-1991]:

1. Der kritische Punkt ($T_{\text{krit.}}$ und $p_{\text{krit.}}$) des Fluides sollte etwas unterhalb der Reaktionsdrucks und der -temperatur liegen, zudem soll
2. das überkritische Fluid unter Reaktionsbedingungen inert sein und zu keine Katalysatorvergiftung führen und
3. ein hohes Lösungsvermögen für langkettige Paraffine besitzen.

Als überkritische Medien kamen somit vor allem lineare gesättigte Kohlenwasserstoffe (C_3 , C_5 , C_8 , C_{10} , C_{12} und C_{16}) in ihrer reinen Form oder als Mischung zum Einsatz. *n*-Hexan erwies sich dabei als besonders gutes überkritisches Lösungsmittel, weshalb ein hoher Forschungsaufwand auf dieses Gebiet gelegt wurde. Eine ausführliche Literaturübersicht ist in [Durham II -2011] zu finden. Huang konnte zu den oben genannten Vorteilen eine schnellere Einstellung des stationären Zustands beobachten [Huang et al.-2003].

Während das Forschungsgebiet der gesättigten Kohlenwasserstoffe als überkritisches Fluid für die scFTS weitgehend untersucht wurde, ist die Verwendung von überkritischem CO_2 (sc CO_2)

als Lösungsmittel, bisher wenig erforscht [Benoit-2008]. Dabei bietet scCO₂ eine Reihe von Vorteilen im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen, wie

- moderate Bedingungen für die Überführung in den überkritischen Zustand ($T_{\text{krit}} = 31\text{ °C}$, $p_{\text{krit}} = 73,8\text{ bar}$), eine
- rückstandslose Entfernung aus den Produkten und ist
- nicht toxisch und
- nicht entflammbar.

Untersuchungen in scCO₂ wurden erstmals von Benoit im diskontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Er konnte eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und eine Unterdrückung der CO₂- (durch die WGS-Reaktion) und CH₄-Selektivität beobachten. Außerdem konnte gezeigt werden, dass eine größere Katalysator-Oberfläche in der scFTS, im Vergleich zur konventionellen FTS resultiert [Benoit-2008]. Untersuchungen im kontinuierlichen Betrieb sind von Perry zu verzeichnen. Er verglich die FTS in der Gas-, Flüssig- und in überkritischer Phase und konnte dabei feststellen, dass das scCO₂ als Lösungsmittel einen Einfluss auf die Produktverteilung der gebildeten Kohlenwasserstoffe hat. So wurde in Gegenwart von CO₂ bevorzugt Diesel (C₁₃ bis C₁₅) produziert, wohingegen ohne scCO₂ bevorzugt Benzin hergestellt wurde [Gautam-2010]. Weitere Untersuchungen im kontinuierlichen Betrieb wurden von Gautam durchgeführt. Er konnte zeigen, dass eine Druckerhöhung (83 bis 110 bar) die Produktverteilung hin zu langkettigen Kohlenwasserstoffen verschiebt. Eine Erhöhung der Temperatur (250 bis 350 °C) bewirkt den umgekehrten Fall. Weiter wurde zur Untersuchung der Lösungseigenschaften der Anteil des scCO₂ im Synthesegas variiert. Ein zunehmender Anteil an scCO₂ begünstigt die Bildung von Alkanen und unterdrückt die Bildung von Oxigenaten [Gautam-2010]. Ein detaillierter Überblick zu aktuellen Arbeiten auf diesem Gebiet kann aus dem Review von Abbaslou et al. [Abbaslou et al.-2009] entnommen werden, in dem die genannten positiven Eigenschaften überkritischer Fluide für die FTS bestätigt wurden.

2.5. CO₂-Fischer-Tropsch-Synthese in der Gasphase

In diesem Kapitel soll ein Literaturüberblick über das bisher wenig untersuchte Gebiet der CO₂-Fischer-Tropsch-Synthese (CO₂-FTS) gegeben werden. Der Fokus wird hierbei auf die eisenkatalysierte CO₂-FTS gelegt, da nur mit Eisen als Katalysator die gewünschten FT-Produkte nach einer „One-Pot-Reaktion“ gebildet werden können. In der Literatur sind für die eisenkatalysierte CO₂-FTS nur Gasphasen-Reaktion bekannt. Die untersuchten Temperaturbereiche liegen zwischen 220 und 400 °C bei Drücken von 10 bis 20 bar [Prasad et al.-2008, Riedel et al.-2001, Rodemerck et al.-2013]. Nur wenige Arbeitsgruppen haben sich mit der CO₂-FTS in kondensierter oder flüssiger Phase (Slurry-Reaktor) beschäftigt [Kim et al.-2003, Yan et al.-2000, Yan et al.-1999]. Im Folgenden soll daher ein Einblick in die bisher auf dieses Gebiet erforschten Schwerpunkte: Katalyse, Aktivierungs- und Desaktivierungsverhalten von Eisen-Katalysatoren sowie allgemeine Aspekte eingegangen werden.

2.5.1. Allgemeines

Die CO₂-Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen kann auf zwei Wegen erfolgen. Fujimoto et al. und Lee et al. sprechen dabei von der Methanol- und der nicht-Methanol-vermittelten CO₂-Hydrierung [Fujimoto et al.-1987, Lee et al.-1992]. Die Methanol-vermittelte Route erfolgt zweistufig und mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren [Fujiwara et al.-1997, Prasad et al.-2008, Wang et al.-2011]:

1. Cu/ZnO-katalysierte CO₂-Hydrierung zu Methanol
2. Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen nach dem MTG (**m**ethanol-**t**o-**g**asoline)-Prozess an Zeolith-Katalysatoren.

Die nicht-Methanol-vermittelte Route wird durch Verwendung eines Katalysators (Eisen) katalysiert. Die CO₂-Hydrierung verläuft zweistufig ab [Choi et al.-1996, Krishnamoorthy et al.-2002, Lee et al.-1989, Prasad et al.-2008, Riedel et al.-1999, Riedel et al.-2001, Riedel et al.-2003]:

1. Reverse Wassergas-Shift-Reaktion zur intermediären Bildung des CO aus CO₂
2. Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung der Kohlenwasserstoffe.

Beide Reaktionsteilschritte zusammengefasst ergeben die CO₂-FTS nach:



Die direkte Hydrierung von CO₂ spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Dies konnte bereits von Hall et al. mit der Durchführung eines Isotopen-Experimentes mit einer Mischung aus ¹²CO und ¹⁴CO₂ an Eisen-Katalysatoren belegt werden. In den gebildeten Kohlenwasserstoffen wurde nur ¹²CO eingebaut [Hall et al.-1957]. Aktuellere Arbeiten von Krishnamoorthy et al. konnten diese Ergebnisse bestätigen [Krishnamoorthy et al.-2002]. Folglich ist unter CO/CO₂-FTS-Reaktionsbedingungen immer das CO reaktiver als das CO₂. So muss das CO₂ in der CO₂-FTS erst über die rWGS zum CO umgesetzt werden, um nach der FTS abzureagieren. Die direkte Hydrierung von CO₂ zu CH₄ (Sabatier-Reaktion) (2-16) ist eine unerwünschte Nebenreaktion bei der CO₂-FTS.



2.5.2. Eisen-Katalysatoren

Während in der konventionellen FTS die Metalle Eisen und Cobalt die Bildung von Kohlenwasserstoffen katalysieren, hängt das erhaltene Produktspektrum in der CO₂-FTS vom verwendeten Katalysator (Eisen, Cobalt) ab. CO₂ verhält sich in Gegenwart von Cobalt-Katalysatoren wie ein Inertgas und führt zur Bildung von CH₄. Grund hierfür sind unterschiedliche Reaktionspfade ausgehend von CO und CO₂ als C-Quelle [Dorner et al.-2011, Gnanamani et al.-2011, Riedel et al.-1999, Rodemerck et al.-2013, Schulz et al.-1999]. Mit Eisen als Katalysator können beide Teilschritte der CO₂-FTS katalysiert werden [Kaneko et al.-2012, Riedel et al.-1999]. Die in der konventionellen FTS eingesetzten Eisen-Katalysatoren eignen sich ebenfalls für die CO₂-FTS [Fiato et al.-1998, Martinelli et al.-2014]. Zur

Verbesserung der katalytischen Performance werden auch hier vor allem Kalium als elektronischer Promotor [Choi et al.-1996, Ding et al.-2014, Dorner et al.-2010, Dorner et al.-2010, Martinelli et al.-2014, Nam et al.-2000, Prasad et al.-2008, Rodemerck et al.-2013, Wang et al.-2013, Yan et al.-2000], Kupfer als reduktionsfördernder Promotor [Kim et al.-2003, Martinelli et al.-2014, Prasad et al.-2008] und Aluminiumoxid als struktureller Promotor zugesetzt.

Neben Kalium, Kupfer und Aluminiumoxid sind weitere Promotoren wie Zink, Mangan, Ruthenium, Lanthan und Cobalt bekannt, auf die im Folgenden kurz eingegangen werden soll. Zu den basischen Promotoren zählt das Zink [Martinelli et al.-2014, Prasad et al.-2008, Rodemerck et al.-2013]. Dem Mangan wird neben der basischen ebenso eine reduktionsfördernde Eigenschaft zugesprochen [Dorner et al.-2010, Li et al.-2007, Rodemerck et al.-2013]. Nach Abbot et al. wirkt Mangan zugleich als chemisch wirkender und struktureller Promotor, was bei Fe/Al₂O₃-Katalysatoren die Dispersion des Eisens erhöhen soll [Abbott et al.-1986]. Als aktiver FT-Katalysator ist Ruthenium auch in der CO₂-FTS aktiv [Lee et al.-2004, Nam et al.-2000]. Nam et al. untersuchte den Einfluss von Lanthan auf einen Fe-K/Al₂O₃-Katalysator. Mit zunehmendem Lanthan-Anteil nimmt die C₅₊-Kohlenwasserstoff-Ausbeute zu und die C₂-C₄-Olefin-Ausbeute ab. Mit Lanthan konnten Nam et al. ein anderes Reduktionsverhalten des Eisen-Oxides feststellen, das nicht zweistufig sondern dreistufig verläuft [Nam et al.-2000]. Da Cobalt nach wie vor für die konventionellen FTS einen hervorragenden LTFT-Katalysator darstellt, sind in der CO₂-FTS Untersuchungen zur Cobalt-dotierten Eisen-Katalysatoren bekannt. Sathawong et al. konnten jedoch nur mit zusätzlicher Kalium-Dotierung eine FT-Aktivität für Fe-Co-Katalysatoren erzielen [Sathawong et al.-2014]. Der in der konventionellen FTS häufig verwendete Strukturpromotor SiO₂ (ARGE-Katalysator) erwies sich für die CO₂-FTS als ungeeignet [Ding et al.-2014, Jun et al.-2004, Prasad et al.-2008, Yan et al.-2000]. So konnte Prasad et al. zeigen, dass die Dispersion der Aktivmetalle auf Aluminiumoxid deutlich besser gelingt als auf SiO₂ [Nam et al.-2000, Prasad et al.-2008, Yan et al.-2000].

Bei der Präparation ist das Verhältnis zwischen Eisen und Kalium von großer Bedeutung. Ein zu hoher Kalium-Gehalt wirkt sich negativ auf die Katalysator-Aktivität aus, da es in Folge einer vermehrten Anzahl an CO₂-Adsorptionsplätze zur Desaktivierung durch eine zunehmende C-Akkumulation kommt [Jun et al.-2004, Prasad et al.-2008]. Nach Riedel et al. beträgt das optimale Eisen:Kalium-Verhältnis = 100:10 (in g) [Riedel et al.-2001], nach Yan et al. 100:6 (in g) [Yan et al.-2000].

2.5.3. Ausbildung der Fischer-Tropsch-aktiven Phase und Desaktivierung mit CO₂ als Ausgangsstoff

Vor allem Schulz, Riedel und Gnanamani et al. untersuchten die Aktivierungs- und Desaktivierungsphase in der CO₂-FTS [Gnanamani et al.-2013, Gnanamani et al.-2011, Riedel et al.-2003, Schulz et al.-1999]. Die von Schulz et al. postulierten Episoden (siehe Kapitel 2.3.4) sind mit CO₂ als Ausgangsstoff ebenso zutreffend, mit dem Unterschied, dass die Episoden länger andauern. Grund hierfür ist, dass das für die FTS benötigte CO erst gebildet werden muss. Außerdem liegen, aufgrund der Einschränkung durch das thermodynamische Gleichgewicht geringere CO-Konzentrationen vor. Bei der Aktivierung mit CO₂ entfällt die Episode 6, da die CO-Dissoziation vergleichsweise langsamer abläuft und eine Akkumulation damit erschwert wird. Der Katalysator bleibt dadurch über einen längeren Zeitraum aktiv. In

Hinblick auf das erhaltene Produktspektrum konnten Schulz et al. zeigen, dass unabhängig von den Ausgangsstoffen (H_2/CO oder H_2/CO_2), nach Erreichen der Stationarität, dieselbe Produktverteilung resultiert [Schulz et al.-1999]. Die Präsenz unterschiedlicher Eisen-Phasen in der Aktivierung und der Reaktion ist bereits aus der konventionellen FTS bekannt. Riedel et al. untersuchte, in Anlehnung an den Forschungsergebnissen von Schulz [Schulz et al.-1999], die bei der Aktivierung und während der Reaktion vorliegende Zusammensetzung der Eisen-Phasen im Katalysator bei einem $H_2:CO_2$ -Verhältnis von drei [Riedel et al.-2003]. Die Zusammensetzung der Eisen-Phasen ist in **Abbildung 11** gezeigt. Diese bestehen vorwiegend aus α -Fe und Fe_3O_4 sowie aus Fe_2O_3 und Fe_5C_2 .

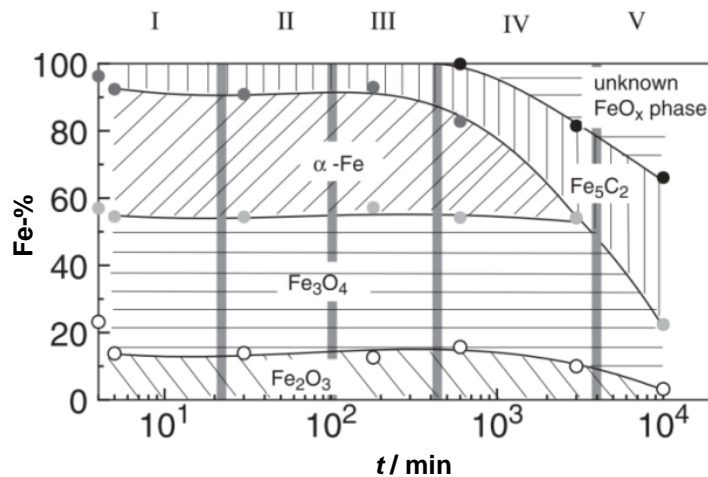


Abbildung 11: Zusammensetzung der Eisen-Phasen mit der Reaktionszeit während der Fischer-Tropsch-Synthese für einen Fe-Cu-Al-K-Katalysator bei 250 °C, 10 bar und einem $H_2:CO_2$ -Verhältnis von drei [Riedel et al.-2003].

Das für die FT-Aktivität verantwortliche Eisen-Carbid wird durch Reaktion von α -Fe mit C aus der CO-Dissoziation gebildet (ab Episode IV in **Abbildung 11**), die in den ersten drei Episoden dominiert. Die Eisen-Phasen α -Fe, Fe_3O_4 und Fe_2O_3 wirken hierbei als Katalysator. Eine zusätzliche H_2 -Quelle wird durch das WGS-Gleichgewicht zur Verfügung gestellt, wodurch ein H_2 -spillover vom oxidischen zum carbidischen Teil des Eisens möglich ist. Diese zusätzliche H_2 -Quelle soll unterstützend bei der Hydrierung des C aus der CO-Dissoziation wirken und damit für die zunehmende FT-Aktivität verantwortlich sein. In Episode V kann eine fast vollständige Umwandlung der metallischen und oxidischen Eisen-Spezies zum Fe_5C_2 sowie zu einer unbekannt oxidischen Eisen-Phase (FeO_x) beobachtet werden. Während bei der konventionellen FTS verschiedene Eisen-Carbide bekannt sind, konnte mit H_2/CO_2 als Ausgangsstoff nur das Fe_5C_2 nachgewiesen werden [Riedel et al.-2003].

Für die Desaktivierung von Eisen-Katalysatoren in der CO_2 -FTS sind die bereits in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Phänomene verantwortlich. Die Wasserbildung ist eines der größten Probleme in der FTS. Im Vergleich zur konventionellen FTS entstehen bei der CO_2 -FTS pro Mol CH_2 -Einheit zwei Mol Wasser. Dies resultiert in einer geringeren Reaktionsrate bei der Umsetzung von CO_2 im Vergleich zu CO [Krishnamoorthy et al.-2002, Riedel et al.-1999]. Die höhere Wasserbildung wirkt sich inhibierend auf die rWGS aus und führt damit zu einer geringeren CO -Konzentration (Verschiebung des Gleichgewichtes zur Edukt-Seite) [Riedel et al.-2001, Rohde et al.-2005]. Eine weitere häufig auftretende Desaktivierungserscheinung bei

gefällten Katalysatoren ist auf das Wachstum der Kristalle unter Reaktionsbedingungen zu zurückzuführen [Prasad et al.-2008].

2.6. Reverse Wassergas-Shift- und Sabatier-Reaktion

Das Wassergas-Shift-Gleichgewicht ist eine wichtige Nebenreaktion der FTS. Es beschreibt die exotherme Umsetzung von CO mit Wasser zu CO₂ und H₂ (Wassergas-Shift-Reaktion (WGS)). Mit steigender Temperatur verschiebt sich das chemische Gleichgewicht in die andere Richtung (reversen Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS)) (2-17).



Die WGS- bzw. rWGS-Reaktion kann durch die Metalle Kupfer [Liu et al.-1999, Stone et al.-2003], Gold, Eisen und Nickel in beide Richtungen katalysiert werden [Smith et al.-2010]. Obwohl Kupfer-Katalysatoren die aktivste Katalysator-Komponente darstellen, tritt aufgrund der schlechten thermischen Stabilität bei hohen Temperaturen eine Katalysator-Desaktivierung in Form von Sintern auf. Um diesem Effekt entgegenzuwirken untersuchten Chen et al. Eisen-Kupfer-Katalysatoren mit dem Ergebnis, dass Eisen thermisch stabilisierend wirkt [Chen et al.-2004].

In **Abbildung 12** links ist der CO₂-Gleichgewichtsumsatz für die rWGS-Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene H₂:CO₂-Verhältnisse (1; 2; 3; 6) gezeigt. Eine Erhöhung der Temperatur ist mit einer Erhöhung des Gleichgewichtsumsatzes verbunden (endotherme rWGS-Reaktion). Ferner wirkt sich eine Erhöhung des H₂:CO₂-Verhältnisses ebenso positiv auf den Gleichgewichtsumsatz aus. In der CO₂-FTS wird das CO aus der rWGS-Reaktion gebildet (2-17). Bei einem stöchiometrischen H₂:CO₂-Verhältnis für die CO₂-FTS variiert der Gleichgewichtsumsatz für das in dieser Arbeit relevante Temperaturfenster von 23 (300 °C) bis 38 % (400 °C). Neben der CO₂-FTS ist die Sabatier-Reaktion (2-18), die direkte Hydrierung von CO₂ zu Methan (CH₄), thermodynamisch möglich.



Werden beide Reaktion berücksichtigt (rWGS- und Sabatier-Reaktion), so sinkt der Gleichgewichtsumsatz mit zunehmender Temperatur bis auf ein Minimum und nimmt ab ca. 300 bis 600 °C (in Abhängigkeit vom H₂:CO₂-Verhältnis) wieder zu (gestrichelte Linie in **Abbildung 12** rechts bei 1 bar). Bei niedrigen Temperaturen (links vom Minimum) wird die Sabatier-Reaktion thermodynamisch bevorzugt, bei hohen Temperaturen (rechts vom Minimum) nähert sich die Gleichgewichtskurve, der von der rWGS-Reaktion (vergleiche **Abbildung 12** links) an, und die Sabatier-Reaktion wird vollständig unterdrückt. Eine Druckerhöhung auf 150 bar (durchgezogenen Linien in **Abbildung 12** rechts) führt dazu, dass die Sabatier-Reaktion auch bei höheren Temperaturen thermodynamisch favorisiert wird. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete CO₂-FTS bei Temperaturen von 300 bis 400 °C und einem Druck von 150 bar bedeutet dies, dass die Sabatier-Reaktion immer thermodynamisch begünstigt ist (siehe **Abbildung 12** rechts). Eine Steigerung des Gleichgewichtsumsatzes kann jedoch durch eine Erhöhung des H₂:CO₂-Verhältnisses ermöglicht werden.

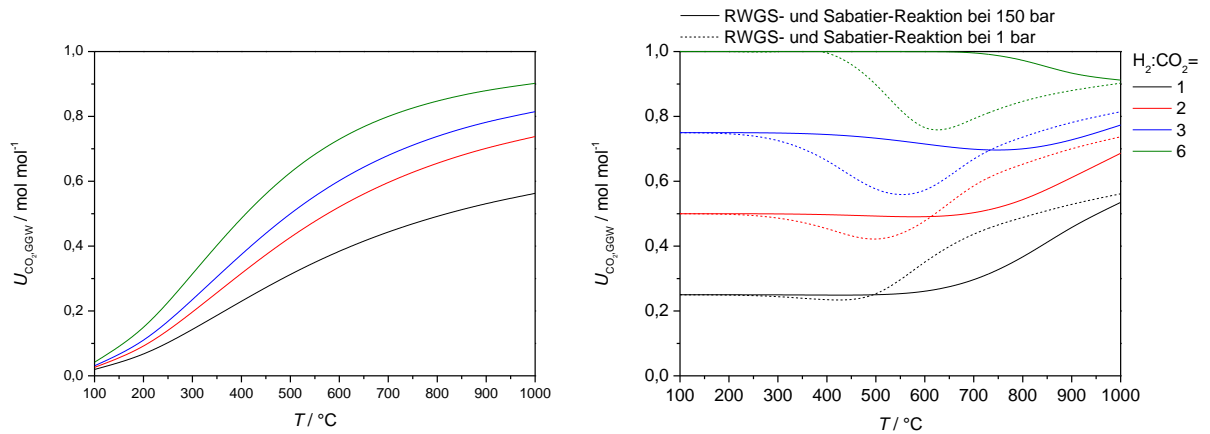


Abbildung 12: Berechnung des CO₂-Gleichgewichtsumsatzes für die reverse Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS) für verschiedene H₂:CO₂-Verhältnisse = 1; 2; 3; 6, ohne (links) und mit Berücksichtigung der Sabatier-Reaktion bei Atmosphären- und Reaktionsdruck bei 150 bar (rechts). Die Berechnungen wurden mit Aspen Plus[®] unter Verwendung der Peng-Robinson-Zustandsgleichung durchgeführt.

3. Strategie und Versuchsplanung

Die eisenkatalysierte CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen stellt ein vielversprechendes Konzept zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen dar. Für das vorgestellte Konzept unter überkritischen Bedingungen sind keine Literaturdaten bekannt, sodass sich die Ziele dieser Arbeit in vier Arbeitspakete gliedern lassen.

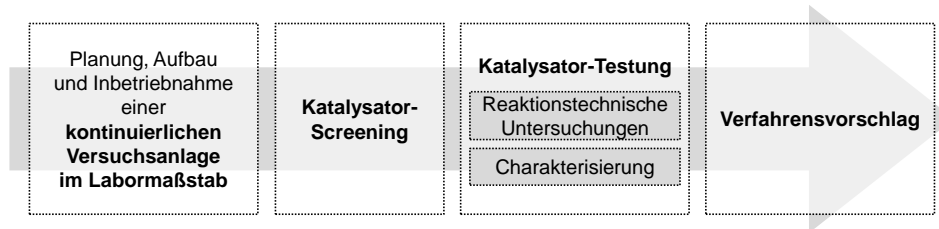


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Strategie und Versuchsplanung für die Untersuchung zur CO₂-Fischer-Tropsch-Synthese zu Kohlenwasserstoffen unter überkritischen Bedingungen.

Zu Beginn standen die Planung, der Aufbau sowie die Inbetriebnahme einer **kontinuierlichen Versuchsanlage im Labormaßstab** für die Umsetzung von heterogen-katalysierten Hochdruckreaktionen im Vordergrund (1. Arbeitspaket).

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin ein geeignetes Katalysatorsystem für diese Reaktion zu entwickeln. Dies erfolgte durch ein vorgelagertes **Katalysator-Screening** anhand von Vorversuchen im

- diskontinuierlichen und
- kontinuierlichen

Betrieb. Dazu wurden Metall/Träger- sowie Vollkatalysatoren auf Eisen-Basis präpariert. Als Bewertungskriterium für das Screening wurden eine hohe Kohlenwasserstoff-Selektivität und eine niedrige Methan-Selektivität festgelegt. In der kontinuierlichen Versuchsanlage wurde die Testung anhand von *T*-Screenings von 300 bis 400 °C durchgeführt. Als Ergebnis der Vorversuche sollte eine Vorauswahl von Katalysatoren, nach Prüfung auf die Eignung im betrachteten Reaktionssystem, getroffen werden (2. Arbeitspaket).

Die ausgewählten Katalysatoren wurden einer **Katalysator-Testung**, durch

- reaktionstechnische Untersuchungen (*T*, *p*, τ_{mod} , Laufzeit)

sowie durch Untersuchung typische Parameter der Katalyse wie der

- Einfluss verschiedener Promotoren und
- dessen Promotorzusammensetzung,

unterzogen. Mit der Charakterisierung (TG, BET, XRD und ICP-OES) dieser Katalysatoren sollten Struktur-Wirkungs-Beziehungen, die mit der Katalysator-Aktivität korreliert werden können, identifiziert werden (3. Arbeitspaket).

Mit der Vorstellung eines **Verfahrensvorschlags** soll die Realisierbarkeit dieses Konzeptes wiedergegeben werden (4. Arbeitspaket).

4. Experimentelles

Im ersten Teil dieses Kapitels sollen die verwendeten Apparaturen und analytischen Untersuchungsmethoden vorgestellt werden. Der zweite Teil beinhaltet die präparativen Arbeiten für die Katalysator-Herstellung sowie die Durchführung der Messungen. Im letzten Abschnitt soll auf die Grundlagen, die für die Auswertung der erhaltenen Messdaten relevant sind, eingegangen werden.

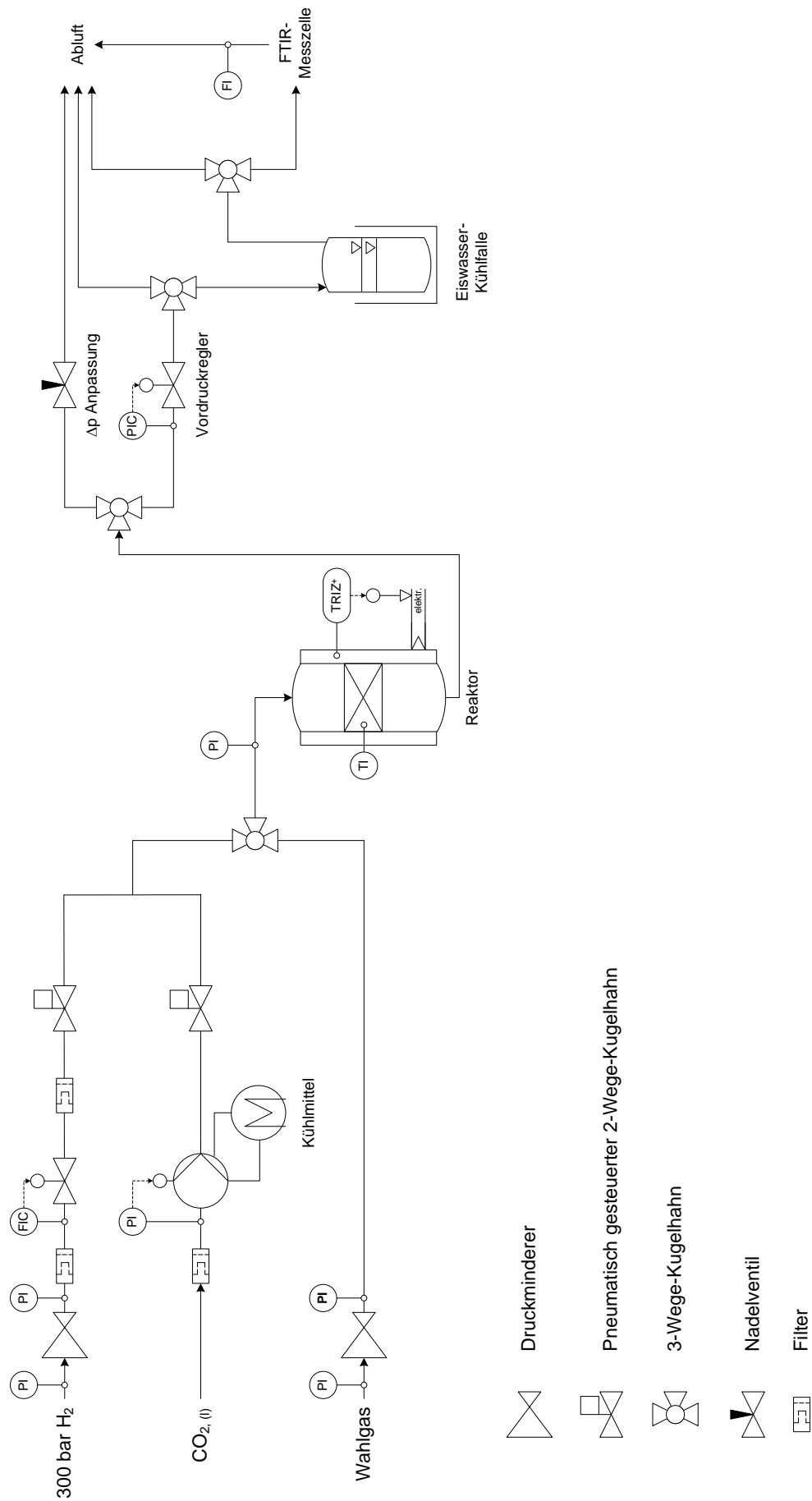
4.1. Apparatives

4.1.1. Aufbau des diskontinuierlich betriebenen Reaktors

Die Vorversuche werden in einem diskontinuierlich betriebenen Reaktor durchgeführt. Es handelt sich hierbei um einen zylindrischen Edelstahlkörper (WN 1.4571) mit einer Wandstärke von 4 cm und einem Reaktorvolumen von 34,2 mL. Der Reaktor ist für eine Maximaltemperatur von 500 °C bei einem maximalen Druck von 450 bar ausgelegt. Für die Dichtigkeit des Reaktors zwischen Reaktordeckel und zylindrischem Körper sorgt ein austauschbarer Graphitring. Der Reaktordeckel verfügt über eine Temperaturmessung im Inneren des Reaktors mit Hilfe eines Thermoelements vom Typ K (NiCr-Ni). Der Reaktor wird elektrisch über einen Aluminiumblock (WN 1.7711) mit vier Heizpatronen von jeweils 500 W beheizt und mit Hilfe eines Temperaturreglers (Modell: 808 und PT 100) der Firma Eurotherm geregelt. Die Temperaturmessung erfolgt auch hier über ein Thermoelement vom gleichen Typ. Ein weiterer Anschluss ist für die Druckmessung mit einem Manometer vorgesehen. Für das Befüllen und Entleeren des Reaktors ist ein Hochdrucknadelventil angebracht. Die Durchmischung der Reaktanden erfolgt mit Hilfe eines neodymbasierten Stabmagneten, der von einem Magnetprüher angetrieben wird. Zum Schutz gegen Überdruck ist der Reaktor mit einer Berstscheibe ausgestattet, die einem Druck bis zu 500 bar standhält. H₂ wird dabei direkt aus einer 300 bar Druckgasflasche mit Druckminderer entnommen. Das CO₂ wird in flüssiger Form aus einer Steigrohrflasche mit Hilfe einer Pumpe (Modell: *Preparative Pump P1800*) der Firma Knauer in den Reaktor gefördert. Zur Sicherstellung der CO₂-Flüssigphase im Pumpenkopf wird der CO₂-Feed mit Hilfe eines Kryostaten auf -15 °C herab gekühlt.

4.1.2. Aufbau der kontinuierlich betriebenen CO₂-Hydrierungsanlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine kontinuierlich betriebene Anlage für die Durchführung der Hochdruckexperimente geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen (Fließbild in **Abbildung 14**).



- Druckminderer
- Pneumatisch gesteuerter 2-Wege-Kugelhahn
- 3-Wege-Kugelhahn
- Nadelventil
- Filter

Abbildung 14: Fließbild der kontinuierlich betriebenen CO₂-Hydrierungsanlage.

Der modulare Aufbau der Versuchsanlage ist in **Abbildung 15** schematisch dargestellt. Die Anlagensteuerung wird im Anhang (Kapitel 11.7) kurz erläutert.

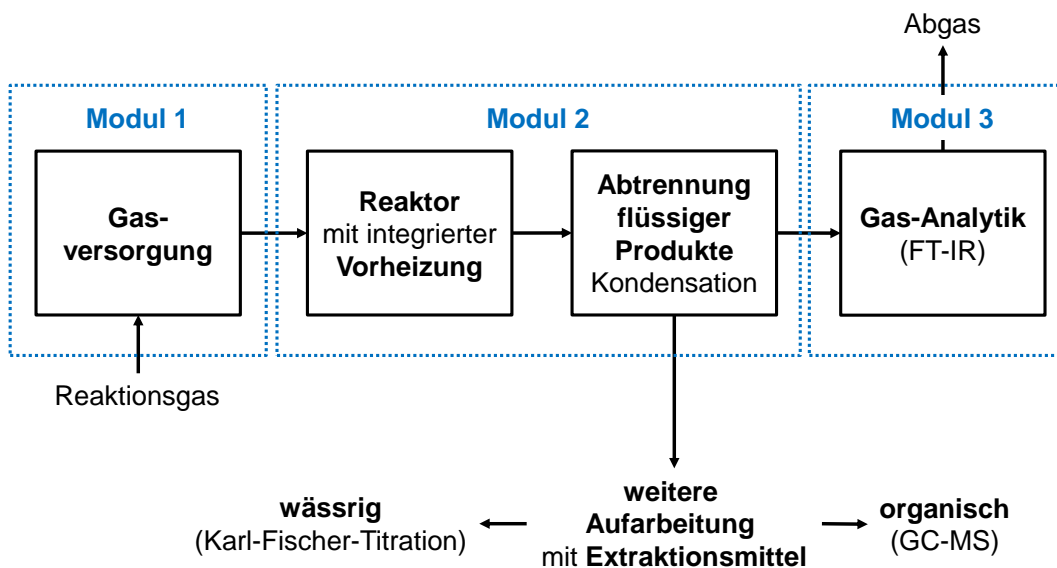


Abbildung 15: Schematische Darstellung des modularen Aufbaus der kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage für die Umsetzung von heterogenkatalysierten Hochdruckreaktionen.

Die einzelnen Module sollen in den nachfolgenden Abschnitten kurz vorgestellt werden.

Modul 1: Gasversorgung

In diesem Modul ist die Gasversorgung untergebracht. Die Reaktanden H_2 und CO_2 können simultan oder separat dem Reaktor-Modul zugeführt werden. Der H_2 wird dabei aus einer 300 bar Druckgasflasche mit Druckminderer entnommen und mit Hilfe eines digitalen Hochdruck-Massendurchflussreglers (Modell: *In-Flow*) der Firma Wagner dosiert. Das CO_2 wird in flüssiger Form aus einer Steigrohrflasche mit Hilfe einer Pumpe (Modell: *Preparative Gradient Pump 80P*) der Firma Knauer gefördert. Zur Sicherstellung der CO_2 -Flüssigphase im Pumpenkopf wird der CO_2 -Feed mit Hilfe eines Kryostaten auf -15 °C herab gekühlt. Für die Berechnung des CO_2 -Umsatzes wird der Massenstrom des CO_2 mit einem Coriolis-Massendurchflussmesser (Modell: *mini Cori-Flow*) der Firma Wagner, der unmittelbar hinter der Pumpe geschaltet ist, aufgezeichnet. Zum Schutz der Fördereinheiten vor Rückdiffusion des Reaktionsgemisches wurden nachgeschaltete pneumatisch gesteuerte 2-Wege-Hähne installiert, die im Falle eines Stromausfalls automatisch schließen. Die pneumatische Steuerung wird über ein 5/2-Wege-NAMUR-Steuerventil (Modell: *NM-521-H*) zur Ansteuerung doppelwirkender Stellantriebe mit einem Schwenkwinkel von 90° (Modell: *AD-001/090-V09-F actubar*) der Firma bar gewährleistet. Die Reaktionsgase werden anschließend vermischt und in das Reaktor-Modul gefördert. Die Gasversorgung verfügt außerdem über eine Wahlgasleitung (**Abbildung 14**).

Modul 2: Reaktoren und Aufarbeitung

Das Reaktor-Modul beinhaltet den Reaktor mit Heizmantel sowie die Aufarbeitungseinheit. Dabei kann für das Reaktor-Modul zwischen einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel

(CSTR=continuous stirred tank reactor) und einem Strömungrohr (PFR=plug flow reactor) gewählt werden (**Abbildung 14**). Beide Reaktoren werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Kontinuierlich betriebener Rührkessel

Der kontinuierlich betriebene Rührkessel besteht aus einem zylindrischen Edelstahlkörper mit einer Wandstärke von 2,5 cm und einem herausnehmbaren Reaktoreinsatz mit einem Leervolumen von 47,1 mL. Der Reaktor ist für eine Maximaltemperatur von 400 °C bei einem maximalen Druck von 400 bar ausgelegt. Für die Dichtigkeit des Reaktors zwischen Reaktordeckel und zylindrischem Körper sorgt ein austauschbarer Graphitring. Die Temperaturmessung im Inneren des Reaktors wird mit Hilfe eines Thermoelements vom Typ K (NiCr-Ni) realisiert. Der Reaktor wird elektrisch über einen Aluminiumblock (WN 1.7711) mit vier Heizpatronen von jeweils 500 W beheizt. Die Druckmessung erfolgt über ein Manometer, das an die Reaktorzuleitung gekoppelt ist. Die Durchmischung der Reaktanden erfolgt mit Hilfe eines neodymbasierten Stabmagneten, der von einem Magnetrührer angetrieben wird (siehe **Abbildung 16**). Der herausnehmbare Reaktoreinsatz enthält die Katalysatorschüttung, die zwischen Quarzwolle und zwei Metallnetzen fixiert ist (siehe **Abbildung 18** rechts).

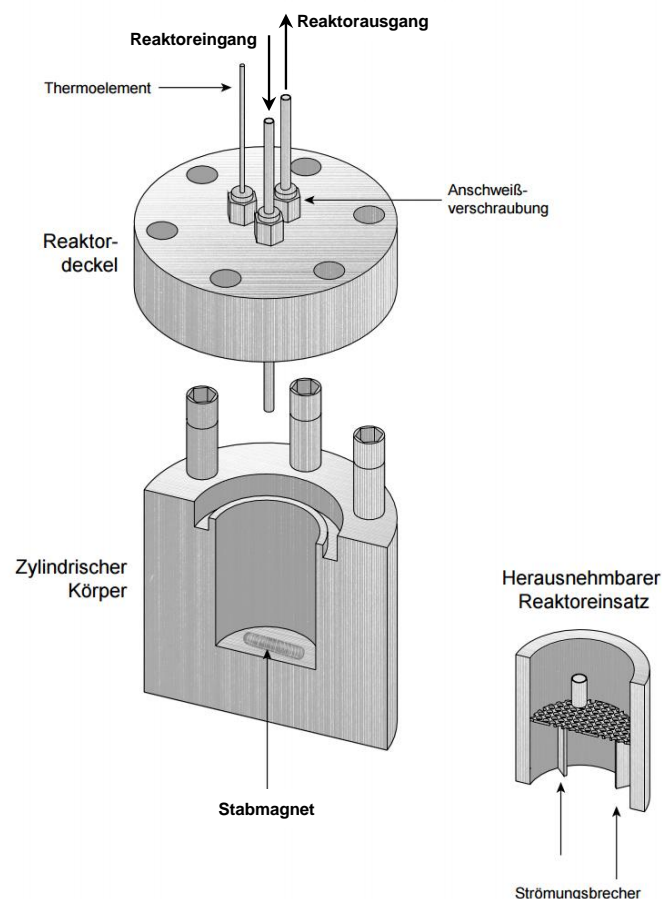


Abbildung 16: Querschnitt des kontinuierlich betriebenen Rührkessels (links) mit herausnehmbarem Reaktoreinsatz (rechts) für die kontinuierlich betriebene Versuchsanlage.

Rohrreaktor

Der Rohrreaktor besteht aus einem Edelstahlrohr ($d_a = 6,35$ mm, $d_i = 4,57$ mm, $L = 75$ cm) mit einem Rohrvolumen von 12,3 mL. Der Reaktor wird elektrisch über einen Aluminiumblock mit einer 500 W und zwei 400 W Heizpatronen, wie in **Abbildung 17** gezeigt, beheizt. Die Katalysatorschüttung wird zwischen zwei Quarzwolle-Einheiten fixiert. Das Thermoelement (Typ K, NiCr-Ni, mit Einstechspitze) wird dabei so fixiert, dass dessen Spitze in der Mitte der Katalysatorschüttung platziert wird (**Abbildung 18** links). Die Höhe der Katalysatorschüttung beträgt je nach eingesetzter Katalysatormenge ca. 7 cm (für 0,5 g) bzw. ca. 12 cm (für 1 g). Bei zu hoher Wärmetönung der Reaktion wurde der Katalysator mit SiO_2 im Verhältnis 1:1 verdünnt, um eine bessere Temperaturkontrolle gewährleisten zu können.

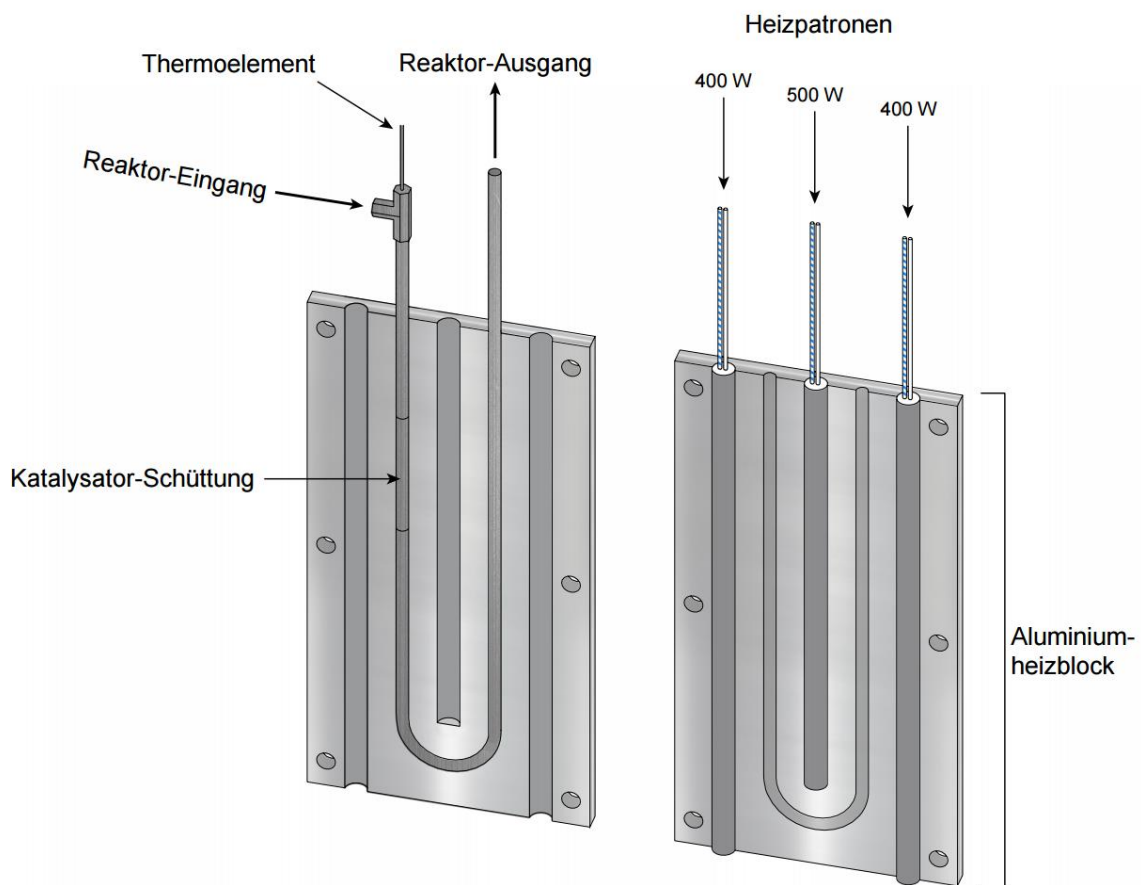


Abbildung 17: Schematischer Aufbau des Rohrreaktors mit Aluminiumheizblock für die kontinuierlich betriebene Versuchsanlage.

Der Feedstrom kann über einen 3-Wege-Hahn entweder in die Reaktorbypassleitung, die den Feedstrom über ein Nadelventil in die Abluft umleitet oder dem Reaktor zugeführt werden. Um einen konstanten Druck während der Reaktion gewährleisten zu können, ist dem Reaktor ein Vordruckregler (Modell: KPB) der Firma Swagelok® nachgeschaltet, der den Systemdruck zwischen 0 und 206 bar bei einer maximalen Temperatur von 80 °C regeln kann. Der Produktstrom wird nach Passieren des Vordruckreglers auf Atmosphärendruck entspannt und in der nachfolgenden Aufarbeitungseinheit aufgetrennt (**Abbildung 14**).

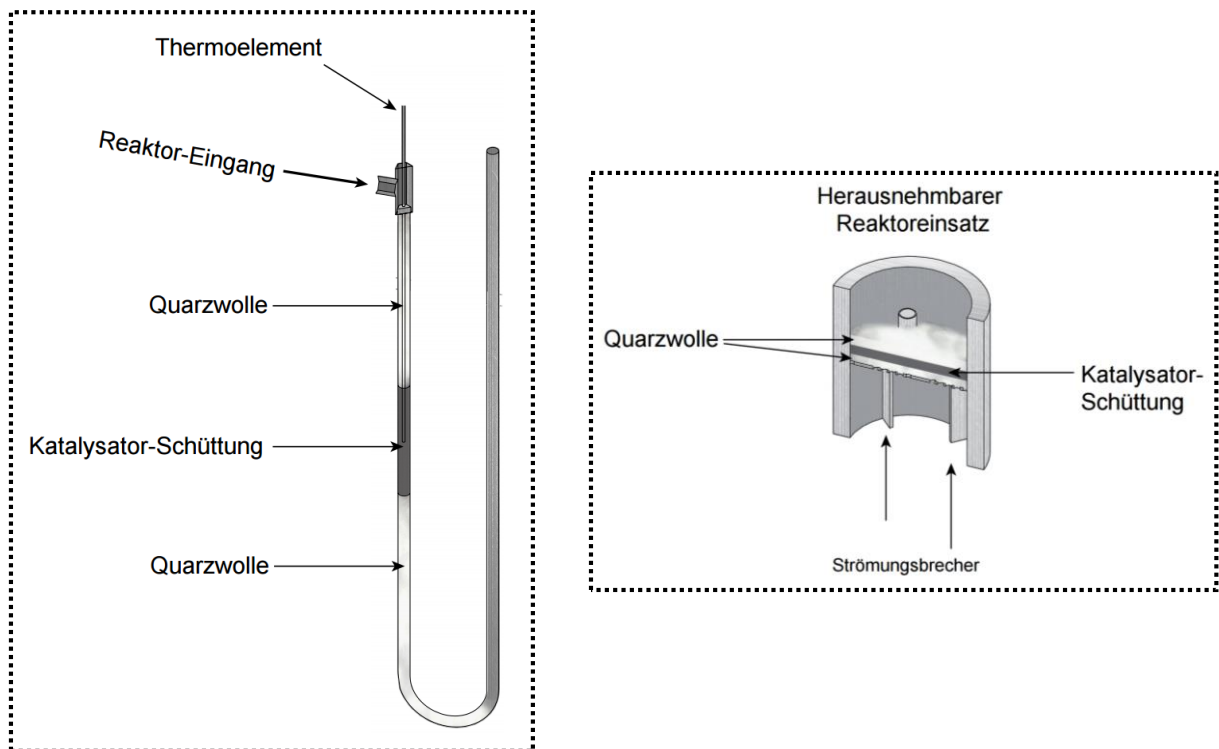


Abbildung 18: Darstellung der Katalysator-Schüttung im PFR (links) und im CSTR (rechts).

Aufarbeitung

Die Reaktionsmischung besteht aus einem Flüssig-Flüssig-Gas-Gemisch, das die Produkte:

- gasförmige Kohlenwasserstoffe von C_2 bis C_4
- flüssigen Kohlenwasserstoffe von C_5 bis C_{35} ,
- Wasser,
- CH_4 ,
- CO sowie die
- nicht umgesetzten Edukte CO_2 und H_2

enthält. In der Aufarbeitungseinheit dieses Moduls wird der flüssige Anteil (organisch-wässrige Phase) des Produktgemisches von dem gasförmigen Produktgemisch getrennt und einer weiteren Aufarbeitung unterzogen. Ersteres erfolgt durch Kondensation in einer Eiswasserkühlfalle. Für die Aufarbeitung der organisch-wässrigen Phase wird die organische Phase mit einem geeigneten Extraktionsmittel aufgenommen und durch Ausfrieren der wässrigen Phase bei -18 °C abgetrennt. Aufgrund der guten Lösungseigenschaften für dieses Trennsystem und des niedrigen Schmelzpunktes (dieser muss unterhalb des Schmelzpunktes von Wasser liegen) wurde Toluol als Extraktionsmittel gewählt. Die nach der Kondensation austretende gasförmige Produktmischung kann entweder über zwei Waschflaschen der Abluft zugeführt oder in das Gas-Analytik-Modul geleitet werden (**Abbildung 14**). Eine schematische Darstellung der Aufarbeitungseinheit ist in **Abbildung 19** gegeben.

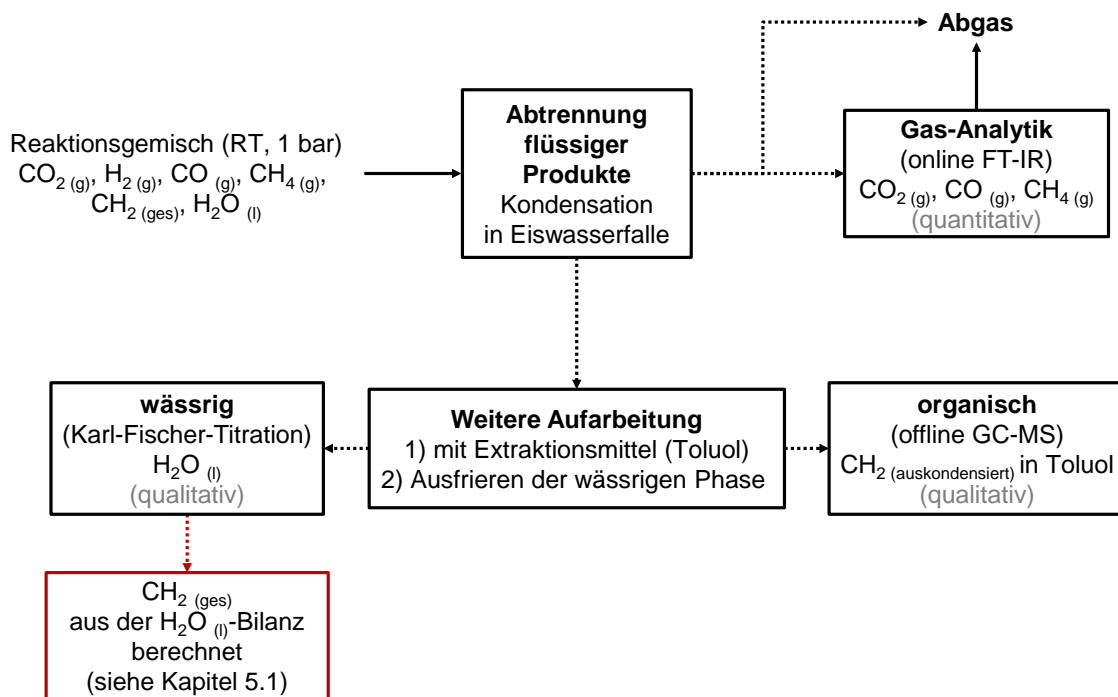


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Produktaufarbeitung. RT = Raumtemperatur, $\text{CH}_2 (\text{ges}) = \text{C}_2 - \text{C}_{35}$ -Kohlenwasserstoffe.

Modul 3: Gasanalytik

In dem Gasanalytik-Modul wird der Gasstrom durch eine Infrarot-Messzelle geleitet und analysiert. Die Analytik wird in Kapitel 4.1.3 vorgestellt.

4.1.3. Analytik

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Analytiksystem entwickelt, das die quantitative Bestimmung der Komponenten: CO_2 , CO und CH_4 infrarotspektroskopisch und Wasser sowie auskondensierte Kohlenwasserstoffe gravimetrisch ermöglicht. Die Bestimmung der Gesamtzahl der Kohlenwasserstoffe wird aus der gebildeten Wassermenge bilanziert, da eine Trennung zwischen gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffe durch Kondensation nicht möglich ist. Eine ausführliche Darstellung der Problematik ist in Kapitel 5.1 und 5.3 gegeben. Des Weiteren wurde der Wasser-Gehalt der wässrigen Phase mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die auskondensierte Kohlenwasserstofffraktion wird qualitativ mit Hilfe der GC-MS-Spektroskopie untersucht. Im Folgenden sollen die verwendeten Analytiksysteme und deren Durchführungen kurz vorgestellt werden.

4.1.3.1. Online-FT-IR - Gasanalyse

Die Charakterisierung des Gasstroms erfolgt an einem FT-IR-Spektrometer vom Typ alpha-T der Firma Bruker[®] mit eigens angefertigter Gasmesszelle (Abbildung 20). Diese besteht aus einem Edelstahlgrundkörper, der über zwei angeschweißte 1/4“-Leitungen den Gasein- bzw. Gasauslass ermöglicht. Zwei $1 \pm 0,1$ mm dicke ZnSe-Fenster ($d = 15 \pm 0,2$ mm) mit Teflondichtungsringen verschließen die Zelle gasdicht. Die Spektrenaufnahme erfolgt über die Software Opus 6.5 der Firma Bruker[®]. Weitere Geräteeinstellungen für die Aufnahme der Spektren sind aus Tabelle 7 zu entnehmen.

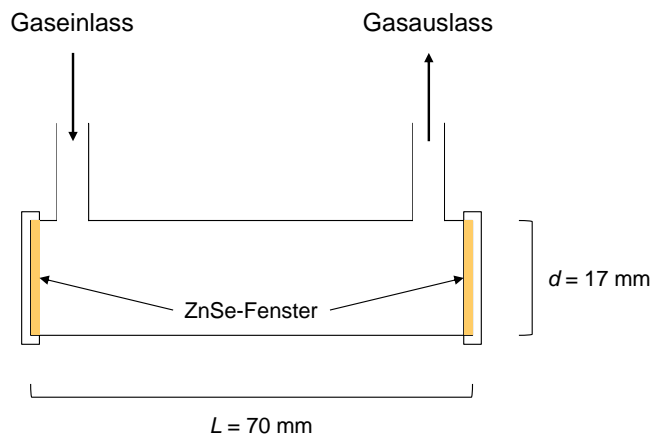


Abbildung 20: Schematische Darstellung der FT-IR-Gasmesszelle.

Für die quantitative Analyse der Komponenten CO_2 , CO und CH_4 wird der Volumenstrom des Reaktionsgases mit einem nachgeschalteten Trommelzähler der Firma Brand gemessen. Die Gasmesszelle wird daher für mindestens 5 min mit Stickstoff (kaltvergas) gespült. Bei jeder nachfolgenden Probenmessung wird das Spektrum mit dem zuvor aufgenommenen Hintergrundspektrum korrigiert und das Absorptionsspektrum erzeugt.

Tabelle 7: Gerätespezifikationen und -einstellungen für die Aufnahme von Absorptionsspektren.

Parameter	Einstellung
Gasmesszelle	Eigenbau, Edelstahl
Fenster	Zinkselenid
Auflösung	1 cm^{-1}
spektraler Bereich	$375 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
optische Weglänge	10 cm
Hintergrundmessung	120 Scans (in Stickstoff)
Probenmessung	60 Scans

4.1.3.2. Offline GC-FID - Gasanalyse

Zur Identifizierung der Kohlenwasserstoffe in der Gasphase wurde ein Teil des Gasstroms nach der Kondensation der flüssigen Produkte in einem Gasballon aufgenommen und offline an einem Gaschromatographen (GC) mit Flammionisationsdetektor (FID) analysiert. Die Messungen wurden mit einem Gerät von *Hewlett Packard* (5890 Series II) durchgeführt. Für die Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe wurde eine HP-AL/S-Säule ($50 \text{ m} \times 0,535 \text{ mm} \times 15 \mu\text{m}$) von *J&W Scientific* verwendet. Als mobile Phase wurde Helium

(Helium N50, Air Liquide) mit einem Eingangsvolumenstrom von 7 ml min^{-1} , bei einem Säulendruck von $0,76 \text{ bar}$, verwendet. Daraus resultiert eine Geschwindigkeit auf der Säule (*total flow*) von $44,7 \text{ mL min}^{-1}$. Die Detektion erfolgte mit einem FID ($220 \text{ }^\circ\text{C}$, Injektor $220 \text{ }^\circ\text{C}$), wobei ein Splitverhältnis von 1:5 gewählt wurde. Als Brenngas wurden $40 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$ und 400 ml min^{-1} Luft gewählt. Um die Aufenthaltszeit der Probe im Detektor und damit eine Rückvermischung zu verringern, aus der eine Peakverbreiterung resultieren kann, wurde ein Make-up-Gas (20 mL min^{-1} Helium) eingeleitet. Um eine gute Trennung der einzelnen Komponenten zu erreichen und ein breites *Tailing* der Peaks zu verhindern, wurde der GC-Ofen während der Analyse nach dem in **Abbildung 21** gezeigten Temperaturprogramm aufgeheizt.

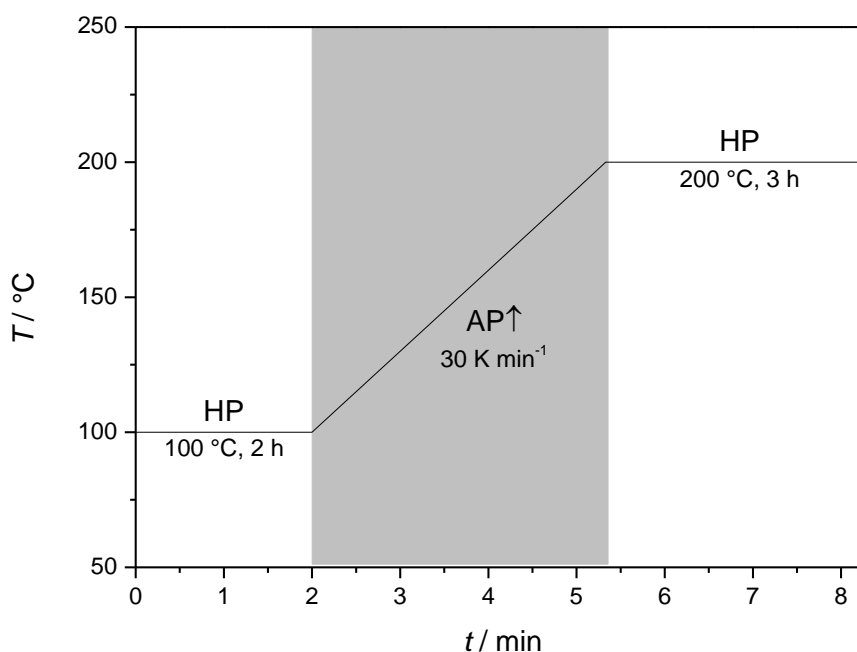


Abbildung 21: Temperaturprogramm für die gaschromatographische Auftrennung der Gasphase mit einer Messdauer von $8,33 \text{ min}$. HP=Haltephase (weiß), AP↑=Aufheizphase (grau).

Für die Messung der Gasphase am GC-FID wird das gasdichte Ventil am Gasballon über eine Teflonleitung mit der GC-Apparatur verbunden. Die Gasleitung wird vor der Messung für mindestens 5 min gespült und anschließend im strömungslosen Zustand bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck injiziert. Die Kalibrierung der Prüfgase erfolgte ebenso auf diese Weise (Kapitel 11.5).

4.1.3.3. Offline GC-MS - Organische Flüssigphasenanalyse

Für eine qualitative Analyse der organischen Flüssigphase wird die Methode der Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung angewandt, die extern durch Mitarbeiter der MS-Abteilung an der TU Darmstadt mit einem Fisons MD 800 offline GC-MS erfolgt. Als Trennsäule wird eine DB5-Säule verwendet. Das Temperaturprogramm ist in **Abbildung 22** gezeigt. Die Injektor-Temperatur beträgt dabei $260 \text{ }^\circ\text{C}$.

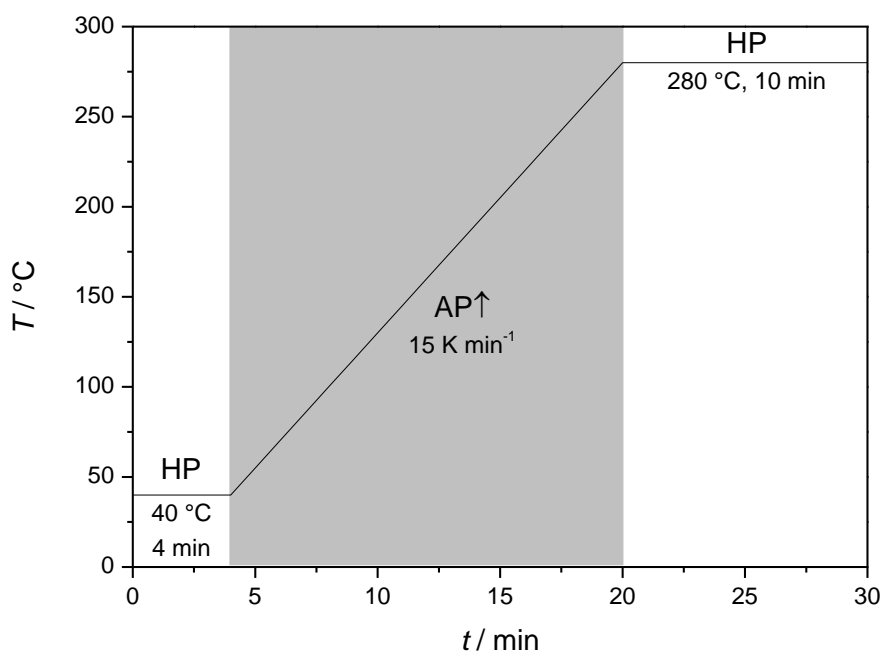
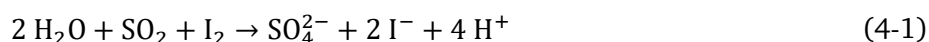


Abbildung 22: Temperaturprogramm für die gaschromatographische Auftrennung der organischen Produktphase. HP=Haltephase (weiß), AP↑=Aufheizphase (grau).

4.1.3.4. Karl-Fischer-Titration - Bestimmung des Wasser-Gehaltes

Die Bestimmung des Wasser-Gehaltes der wässrigen Flüssigphase erfolgt mit dem Karl-Fischer-Verfahren. Dabei handelt es sich um ein potentiometrisches Verfahren, bei dem eine wassersensible Reaktion als Indikator dient. Die in Gleichung (4-1) gezeigte Reaktion zwischen Schwefeldioxid SO_2 und Iod I_2 finde dabei nur in Anwesenheit von Wasser statt.



Zur Stabilisation des SO_2 dient Methanol CH_3OH , mit dem ein saurer Ester gebildet wird. Zur Neutralisation dient eine Base RN. In dieser Karl-Fischer-Apparatur wird Imidazol verwendet.



Bei der Titration wird der Ester durch Iod in Anwesenheit von Wasser reduziert.



Sobald das Wasser verbraucht ist, kann Iod nicht mehr reduziert werden. Es kommt zu einem Potentialsprung, der gemessen wird und den Endpunkt der Titration festlegt. Die Titration wird mit einem Karl-Fischer-Automaten der Firma Metrohm (Modell: 720 KFS Titrino) durchgeführt.

4.1.4. Methoden der Katalysatorcharakterisierung

In diesem Kapitel werden die Apparaturen der Charakterisierungsmethoden, die für die Untersuchung der hergestellten Katalysatoren verwendet wurden, vorgestellt.

4.1.4.1. Thermogravimetrie

Die Durchführung der thermogravimetrischen Untersuchungen erfolgte mit einem Gerät vom Typ STA-449 C Jupiter[®] der Firma Netzsch. Die Versuchsanlage verfügt über eine Gasversorgung, mit der verschiedene Gase oder Gasgemische über Massendurchflussregler in die Probekammer der Thermogravimetrie (TG) gefördert werden können. Das Probenträgersystem besteht aus zwei Korund-Tiegeln, die senkrecht an einer Halterung befestigt sind. Integrierte Thermolemente, die direkt an die Messelektronik der Mikrowaage gekoppelt sind, zeichnen dabei die Temperaturänderungen im Verlauf der Messung auf. Für die thermogravimetrischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurde die DTG-Kurve als Methode für die Charakterisierung der Katalysatoren angewandt.

4.1.4.2. Stickstoff-Physisorption nach der Brunauer-Emmett-Teller-Methode

Die Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Messungen werden an einem Gerät der Firma Quantachrome (Modell: QDS-MP-30) durchgeführt. Für die Auswertung der Messungen wurde die Software QuadraWin 6.0 verwendet. Durch Auftragung der adsorbierten Menge in Abhängigkeit vom Partialdruck in der Gasphase (relativer Druck) bei konstanter Temperatur wird die Adsorptionsisotherme erhalten. Nach IUPAC wurden die experimentell gefundenen Adsorptionsisothermen in sechs verschiedene Typen eingeteilt [Thommes et al.-2015]. Die Typ IV Isotherme ist dabei die am häufigsten auftretende Isotherme bei katalytischen Materialien [Murzin-2013]. Nähere Informationen zu den Isothermen können aus der Literatur [Thommes et al.-2015] entnommen werden. Zudem ist eine weitere Unterteilung nach Hysterese-Typen gängig [Thommes et al.-2015]. Neben der Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche wurde die Porengrößenverteilung für alle Katalysatoren mit Hilfe der Barrett-Joyner-Halenda (BJH)-Methode ermittelt. Die BJH-Methode gilt unter der Annahme zylindrischer Poren für mesoporöse Materialien.

4.1.4.3. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die XRD-Messungen (XRD = *X-ray diffraction*) erfolgten extern durch S. Klemenz in der Arbeitsgruppe von Prof. Albert des Eduard-Zintl-Instituts an der TU Darmstadt. Die Messungen wurden mit einem STADI P Pulverdiffraktometer der Firma STOE Cie GmbH in Debye-Scherrer-Geometrie unter Verwendung von MoK_{α1}-Strahlung und mit einem Germanium-Einkristall(111)-Monochromator durchgeführt. Die Proben wurden hierfür in Glas-Kapillaren überführt. Die Detektion gebeugter Strahlen erfolgt mit einem ortsempfindlichen Detektor. Für die qualitative Auswertung der erhaltenen Pulverdaten wurde das Programm WinXPOW verwendet. Mit diesem ist es möglich auf die PDF-Datenbank (*powder diffraction file*) [ICDD-2010], in der experimentelle und berechnete Diffraktogramme von bekannten Substanzen katalogisiert sind, zuzugreifen und mit dem gemessenen Diffraktogramm zu vergleichen. Auf diese Weise können z.B. Substanzen und Substanzgemische identifiziert werden. Daneben können strukturelle Informationen eines kristallinen Materials gewonnen sowie Phasenanalysen durchgeführt werden.

4.1.4.4. Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die optische Emissionsspektroskopie erlaubt es Informationen über die Zusammensetzung einer Probe zu erhalten. Die ICP-OES-Messungen (ICP-OES = *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) erfolgten extern durch Mitarbeiter des Leibniz-Instituts für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT) an einem Varian 715-ES ICP-Emissionsspektrometer. Die Messung von festen Probenmaterialien erfordert eine Probenvorbereitung durch Anwendung eines Aufschlussverfahrens um die zu untersuchenden Elemente in Lösung zu überführen. Dabei wird zwischen Druck- (HF/HCl bzw. HF/HNO₃) und Königwasseraufschluss (HCl/HNO₃) unterschieden.

4.2. Präparatives

4.2.1. Methoden der Katalysatorpräparation

In diesem Abschnitt sollen die für die Herstellung der Eisenkatalysatoren verwendeten Präparationsmethoden für Metall/Träger-Katalysatoren und Vollkatalysatoren kurz vorgestellt werden. Während für die Präparation der geträgerten Katalysatoren die *incipient wetness*-Imprägnierungsmethode verwendet wurde, erfolgte die Herstellung der Vollkatalysatoren entweder mit Hilfe der Co-Fällungsmethode oder durch die Kombination der Co-Fällungs- und der *incipient wetness*-Methode. Im Folgenden soll kurz auf die Grundlagen dieser zwei Methoden eingegangen werden.

4.2.1.1. Co-Fällungsmethode

Die Co-Fällungsmethode beschreibt die gemeinsame Fällung von mehr als einem Metallsalz aus einer wässrigen Lösung. Die in der wässrigen Lösung befindlichen Metallsalze werden durch kontrollierte Zugabe eines Fällungsmittels, meist eine Lauge oder Säure, durch Änderung des pH-Wertes gefällt. Das feste Produkt der Fällung wird abfiltriert, gewaschen, um Fremd-Ionen zu entfernen und durch eine nachfolgende thermische Behandlung unter bestimmten Bedingungen (Kalzinierung) in den angestrebten Katalysator überführt. Die Entfernung der wässrigen Lösung kann auch durch Verdampfung des Wassers erfolgen.

4.2.1.2. *Incipient wetness*-Methode

Die *incipient wetness*-Methode, auch trockene Imprägnierung (*engl. dry impregnation*) genannt, ist eine besondere Form der Kapillarimprägnierung. Dabei wird die zu beladene Aktivkomponente in eine dem Porenvolumen des imprägnierenden Feststoffs entsprechende Menge gelöst und auf diesen getropft. Der zu imprägnierende Feststoff wirkt dann äußerlich trocken. Die treibende Kraft dieser Imprägnierungsmethode ist die Kapillarkraft.

4.2.2. Präparation von Metall/Träger-Katalysatoren

Für die Herstellung der Metall/Träger-Katalysatoren ist die Kenntnis über das Porenvolumen des Trägermaterials erforderlich. Dies wurde an erster Stelle mit dem Lösungsmittel, in dem die Präkursoren für die Imprägnierung gelöst werden sollten, für das entsprechende Trägermaterial experimentell bestimmt. Für eine bestimmte Metallbeladung und -zusammensetzung (% g g⁻¹) wird die entsprechende Menge an Metallsalz bzw.

-salzen in der dem Porenvolumen des Trägers entsprechenden Menge gelöst und auf den Träger aufgebracht. Dies kann für die Imprägnierung von mehr als einer Komponente auf zwei Wegen erfolgen:

1. **Imprägnierung** der gemeinsam gelösten Metallsalze oder
2. **sukzessive Imprägnierung** der einzeln gelösten Metallsalze.

Im nächsten Schritt wird das überschüssige Lösungsmittel durch Trocknung über Nacht oder durch Verdampfung am Rotationsverdampfer aus der Katalysatorvorstufe entfernt. Für die sukzessive Imprägnierung wird dieser Vorgang nach jedem Imprägnierungsschritt wiederholt. Abschließend wird der Katalysator gemörsert und mit einem 160 μm -Sieb klassiert.

4.2.3. Präparation von Vollkatalysatoren

Für die Präparation von Vollkatalysatoren wurden Präparationsmethoden verwendet, die sich in der Zugabe des Alkalimetalls unterscheiden und am Beispiel des Katalysatorsystem Fe-Cu-Al₂O₃-K beschrieben werden sollen:

1. **Alkalimetall-Dotierung durch Imprägnierung:** Herstellung der Fe-Cu-Al-Mischoxide mit der Co-Fällungsmethode bei
 - a. Raumtemperatur oder
 - b. Erwärmung der Metallsalzlösung auf 80 °Cmit anschließender Imprägnierung des Alkalimetalls (Kalium) auf die Fe-Cu-Al-Mischoxide durch Anwendung der *incipient wetness*-Methode.
2. **Alkalimetall-Dotierung durch Co-Fällung: Gemeinsame Fällung aller Katalysatorbestandteile inklusive des Alkalimetalls.**

Im Folgenden soll kurz auf die zwei Präparationsmethoden für die Herstellung eines Katalysators mit einer Zusammensetzung von Fe-Cu-Al₂O₃-K eingegangen werden. Nach der Methode der Alkalimetall-Dotierung durch Imprägnierung werden für die Herstellung der Fe-Cu-Al-Mischoxide die Metallsalze Eisen-, Kupfer- und Aluminiumnitrat in einer entsprechenden Menge an destilliertem Wasser gelöst, so dass eine Lösung mit einer Metallionenkonzentration von 0,5 mol L⁻¹ entsteht. Unter Rühren wird die wässrige Metallsalzlösung entweder bei Raumtemperatur oder bei 80 °C so lange mit einer 10 % (g g⁻¹) Ammoniak-Lösung versetzt, bis ein pH-Wert von 7 resultiert. Abschließend wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen (ca. 1 L) und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Der Niederschlag wird anschließend gemörsert und kann nun für die Dotierung des Kaliums verwendet werden. Für die Imprägnierung mit der *incipient wetness*-Methode wird die entsprechende Menge an Kaliumsalz (Carbonat oder Nitrat) in einer, dem Porenvolumen des Niederschlags, entsprechende Menge an destilliertem Wasser gelöst und unter stetigem Rühren auf den Niederschlag getropft. Der imprägnierte Niederschlag wird erneut über Nacht getrocknet, gemörsert und mit einem 160 μm -Sieb klassiert.

Bei der Alkalimetall-Dotierung durch die Co-Fällungsmethode werden alle Metallsalze Eisen-, Kupfer- und Aluminium- und Kaliumnitrat in einer entsprechenden Menge an destilliertem Wasser gelöst, sodass eine Lösung mit einer Metallionenkonzentration von 0,5 mol L⁻¹ entsteht. Unter Rühren wird die wässrige Metallsalzlösung bei 80 °C so lange mit einer

10 % (g g⁻¹) Ammoniak-Lösung versetzt, bis ein pH-Wert zwischen 7 und 8 resultiert. Im Rotationsverdampfer wird das überschüssig Wasser aus der Suspension entfernt. Das Präzipitat wird gemörsert und im Trockenschrank über Nacht getrocknet.

4.2.4. Kalzinierung

Die Kalzinierung der hergestellten Katalysatorvorstufen erfolgt in einem speziell dafür umgebauten Muffelofen der Firma Heraeus. Die Apparatur verfügt über eine Gasversorgung, mit der Luft, N₂, H₂ oder ein anderes Gas über die Wahlgasleitung dem System zugeführt werden kann. Der Volumenstrom wird dabei über Rotameter eingestellt. Für den Kalzinierungsprozess wird die Katalysatorvorstufe in ein Glasrohr mit vier Kammern überführt, das durch einen Motor konstant gedreht wird. Hierdurch wird eine gleichmäßige Durchmischung der Katalysatorvorstufe im Verlauf der Kalzinierung sichergestellt. Über das Glasrohr wird ein Glasaußenrohr befestigt. Dadurch werden die während des Kalzinierungsprozesses entstandenen Gase kontrolliert in die Abluft geleitet. Ein Temperaturregler der Firma Eurotherm wird für die Programmierung des Temperaturprofils verwendet. Die Kalzinierung, der in dieser Arbeit präparierten Katalysatorvorstufen, erfolgt prinzipiell gleich.

Tabelle 8: Bedingungen für den Kalzinierungsprozess der präpartierten Katalysatorvorstufen in Abhängigkeit von der Präparationsmethode: 1) Alkalimetall-Dotierung durch Imprägnierung und 2) Alkalimetall-Dotierung durch Co-Fällung.

Katalysatorsystem	Präparationsmethode	$T_{\text{Kalzinierung}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{Kalzinierung}} / \text{h}$
Metall/Träger-Katalysatoren	1)	500	5
		350	5
Vollkatalysatoren	1)	500	6 (CSTR/PFR) 10 (Batch)
	2)	350	5

Die Katalysatorvorstufe wird in einem konstanten Luftstrom ($\dot{V}_{\text{Luft}} = 50 \text{ NmL min}^{-1}$) für eine bestimmte Zeit und Temperatur in Abhängigkeit von der Präparationsmethode erhitzt (Tabelle 8). Die Aufheizgeschwindigkeit beträgt dabei 5 K min^{-1} . Die nach dem Kalzinierungsvorgang erhaltenen Mischoxide werden erneut gemörsert und mit einem $160 \mu\text{m}$ Sieb klassiert.

4.2.5. Reduktion

Die aus der Kalzinierung erhaltenen Metall-Oxide müssen in die metallische Form überführt werden. Da metallisches Eisen und Kupfer in fein dispergierter Form an Luft nicht stabil ist und innerhalb kürzester Zeit oxidieren würde, wird der Mischoxid-Katalysator unmittelbar vor der Reaktion in-situ im Reaktor reduziert. Bei der Reduktion werden allein das Eisen- und das Kupfer-Oxid zu metallischem Eisen bzw. Kupfer reduziert, während Aluminium in der oxidischen Form verbleibt. In welcher Form das Alkalimetall (Kalium) hierbei vorliegt kann

nicht eindeutig bestätigt werden. XRD-Untersuchungen der Einzelbestandteile eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators lassen allerdings vermuten, dass es sich hierbei um K₂O handeln könnte (siehe hierzu **Abbildung 75** in Kapitel **11.10.1**). Für die Durchführung der diskontinuierlich betriebenen Experimente erfolgt die Reduktion mit einem 5 % (L L⁻¹) H₂:Ar-Gemisches bei 9,5 bar für 10 h sowie für die kontinuierlich betriebenen Experimente im H₂-Strom ($\dot{V}_{\text{H}_2} = 0,85 \text{ NL min}^{-1}$) bei 150 bar und je nach Katalysator für 3 oder 5 h. Die Reduktionstemperatur beträgt dabei 400 °C.

4.3. Versuchsdurchführung

Im Folgenden sollen die Versuchsdurchführung der diskontinuierlich und kontinuierlich betriebenen Experimente sowie die thermogravimetrischen Untersuchungen vorgestellt werden.

4.3.1. Diskontinuierlich betriebene Experimente

Die Durchführung der diskontinuierlich betriebenen Experimente gliedert sich in zwei Abschnitte: der Reduktion des Katalysators und der Reaktion. Dabei wird der Mischoxid-Katalysator unmittelbar vor der Reaktion in-situ im Reaktor reduziert. Nach Abwiegen der erforderlichen Katalysatormasse und Verschließen des Reaktors wird der Reaktionsraum 15-mal mit 9,5 bar eines 5 % (L L⁻¹) H₂/Ar-Gemisches gespült und anschließend bei 9,5 bar und 400 °C ($t_{\text{Heizrata}} = 5 \text{ K min}^{-1}$) für zehn Stunden reduziert. Nach Abkühlen des Reaktors kann die Reaktion gestartet werden. Hierzu wird der Reaktor nach Entspannung auf Atmosphärendruck sechsmal mit 80 bar H₂ gespült, bei 80 bar H₂ belassen und anschließend mit CO₂ befüllt, sodass ein Druck von 100 bar resultiert. Alle Experimente werden bei 400 °C und mit einer Reaktionszeit von vier Stunden durchgeführt. Je nach Füllmenge und Volumen stellt sich in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Dichte ein entsprechender Druck von ca. 180 bis 200 bar ein. Nach Ende der Reaktion wird der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und der Abgasstrom mittels FT-IR analysiert.

4.3.2. Kontinuierlich betriebene Experimente

Die Durchführung der kontinuierlich betriebenen Experimente kann ebenso in zwei Abschnitte, der Reduktion des Katalysators und der Reaktion, unterteilt werden. Dabei wird der Mischoxid-Katalysator unmittelbar vor der Reaktion in-situ im Reaktor reduziert. Nach Abwiegen der erforderlichen Katalysatormasse (0,5 bis 1 g) und Verschließen des Reaktors wird der Mischoxid-Katalysator bei Reaktionsdruck (150 bar) und 400 °C mit einem konstanten H₂-Strom ($\dot{V}_{\text{H}_2} = 0,85 \text{ NL min}^{-1}$) und in Abhängigkeit vom Katalysator für eine bestimmte Zeit reduziert (Kapitel **4.2.5**). Nach Abkühlen des Reaktors auf Reaktionstemperatur werden die Volumenströme für H₂ und CO₂ entsprechend eingestellt und dem Reaktionssystem zugeführt. Um stationäre Bedingungen zu gewährleisten, wird mindestens eine halbe Stunde (> viermal die Verweilzeit) gewartet, bis der erste Messwert erfasst wird. Der Produktstrom wird in einen mit Eiswasser gekühlten Kondensator geleitet, in dem ein Teil der Produkte (flüssige Produkte) für eine bestimmte Zeit auskondensiert wird. Das zweiphasige Flüssigkeitsgemisch besteht aus einer wässrigen und einer organischen Phase. Zur Abtrennung der organischen Phase wird das Flüssigkeitsgemisch mit ca. 2 mL Toluol versetzt. Durch Ausfrieren des Wassers bei -18 °C lässt sich die organische Phase anschließend

abtrennen und mittels GC-MS qualitativ analysieren. Der Wasser-Gehalt der wässrigen Phase wird mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration bestimmt, um den Gehalt gelöster Carbonsäuren und Kohlenwasserstoffe zu bestimmen. Die gasförmigen Produkte sowie nicht umgesetzte Edukte werden in-situ infrarotspektroskopisch untersucht. Für die quantitative Auswertung der infrarotspektroskopischen Untersuchung der Gasphase wird der Volumenstrom mit einem nachgeschalteten Trommelzähler gemessen.

4.3.3. Thermogravimetrische Untersuchungen

Für die TG-Messung werden ca. 50 mg des Katalysators in einem Korund-Tiegel eingewogen und zusammen mit dem leeren Referenztiegel vermessen. In dieser Arbeit wurde der Kalzinierungs- und Reduktionsvorgang verschiedener Katalysatoren sowie Reinsubstanzen untersucht. Dabei wurden dieselben Bedingungen wie bei der Kalzinierung bzw. der Reduktion eingestellt (siehe Temperaturprogramme in **Abbildung 23**).

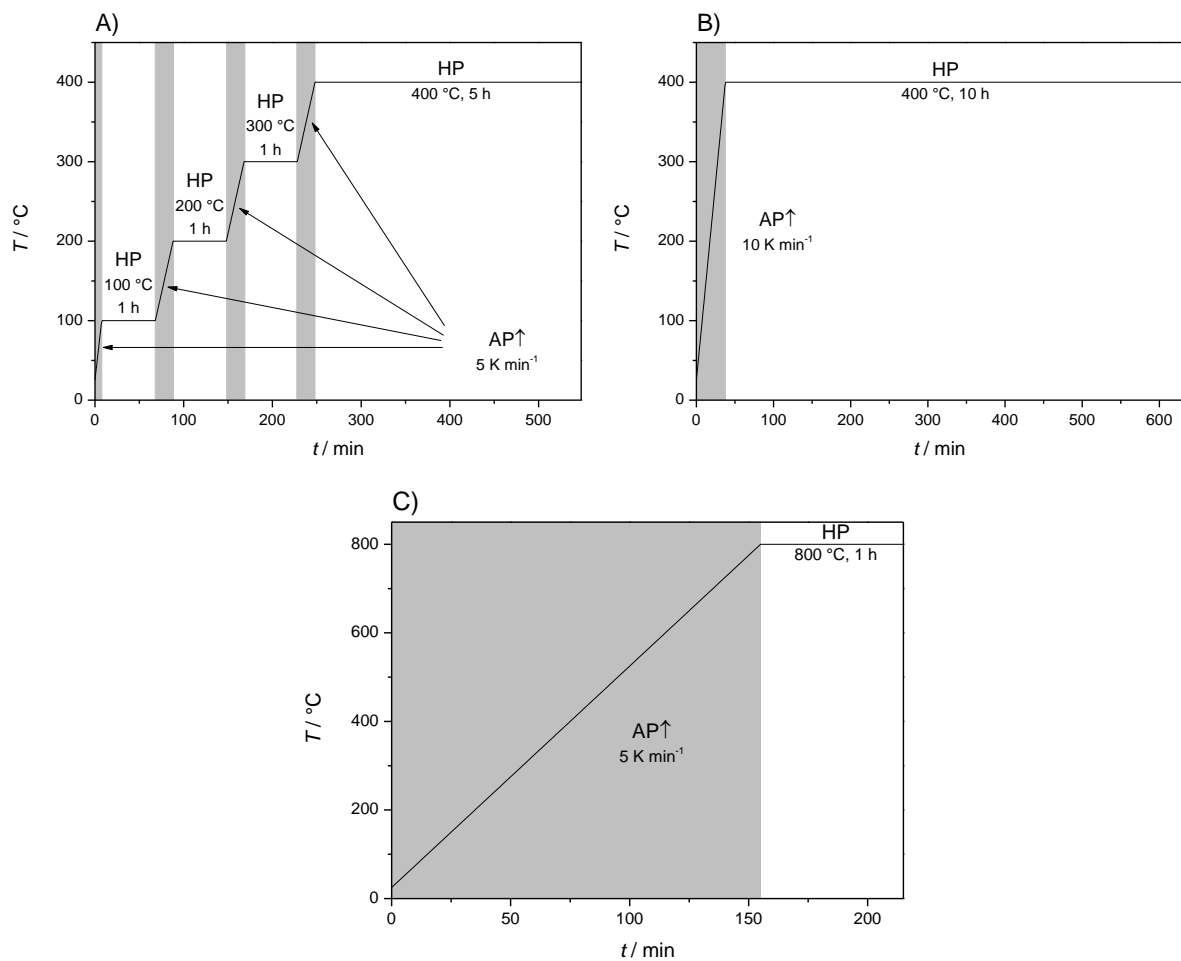


Abbildung 23: Verwendete Temperaturprogramme für die Durchführung der TG-Messungen. HP=Haltephase (weiß), AP↑=Aufheizphase (grau). A) Stufenweise Reduktion von 100 bis 400 °C in 100 °C-Schritten, B) Reduktion bei 400 °C und C) Reduktion bei 800 °C.

Bei der Reduktion ist jedoch zu beachten, dass die Messungen bei Atmosphärendruck stattfanden, wohingegen die Reduktion für die kontinuierlichen Experimente bei Reaktionsdruck durchgeführt wurde. Für die Reduktion wurde ein reiner H_2 -Strom eingestellt. Da die

Kalzinierung der Katalysatoren unter Luftatmosphäre erfolgte, wurde in den TG-Messungen hierfür ein O₂:N₂-Verhältnis von 20:80 (synthetische Luft) eingestellt. Um die Reaktionen der einzelnen Katalysatorbestandteile (Reinsubstanzen), die während des Kalzinierungsvorgangs zu den oxidischen und metallischen Formen übergehen, zu bestätigen, wurden diese einzeln gefällt und in der TG-Versuchsanlage kalziniert und reduziert. Die Ergebnisse wurden anschließend den Messungen der Katalysatoren gegenübergestellt.

5. Grundlagen der Auswertung

5.1. Allgemeines

Mit Hilfe der Software Aspen Plus[®] wurde die Kondensation des FT-Reaktionsgemisches in der Eiswasserkühlfalle (siehe Kapitel 4.1.2) in einem Phasenabscheider (Flash) simuliert. Unter den gegebenen Bedingungen (siehe **Abbildung 24**) werden das Wasser und die C₁₀₊-Kohlenwasserstoffe (> 99 % (g g⁻¹)) auskondensiert. Entsprechend können die Komponenten CO₂, H₂, CO, CH₄ sowie die C₂-C₃-Kohlenwasserstoffe über die Gasphase (> 99 % (g g⁻¹)) abgetrennt werden.

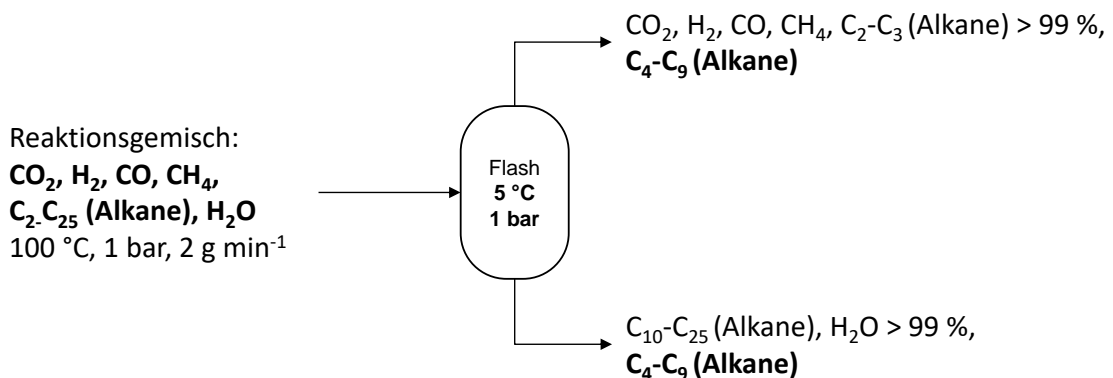


Abbildung 24: Simulation der Kondensation des FT-Reaktionsgemisches in einer Eiswasserkühlfalle (Flash) mit Aspen Plus[®] unter Verwendung der Peng-Robinson-Zustandsgleichung.

Eine vollständige Abtrennung der C₄-C₉-Kohlenwasserstoffe über die Gas- bzw. Flüssigphase ist nicht gegeben. **Tabelle 9** zeigt den Massenanteil der C₄-C₉-Kohlenwasserstoffe in der Gasphase, der mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Eine Bestimmung der gesamten Kohlenwasserstoff-Menge in der Gas- oder in der Flüssigphase ist damit nicht möglich. Dennoch kann durch Kondensation des flüssigen Anteils und nach Abtrennung der auskondensierten organischen Phase in guter Näherung aus der Wasserbilanz auf die Gesamtzahl der Kohlenwasserstoffe (gasförmig und flüssig) geschlossen werden. Die Grundlagen für diese Annahme werden in Kapitel 5.2 bis 5.6 beschrieben.

Tabelle 9: Massenanteil der C₄-C₉-Kohlenwasserstoffe in der Gasphase. Der restliche Anteil liegt gelöst in der flüssigen Phase vor.

Massenanteil der C ₄ -C ₉ -Kohlenwasserstoffe in der Gasphase / % (g g ⁻¹)	
C ₄ > 98 %	C ₇ > 61 %
C ₅ > 95 %	C ₈ > 29 %
C ₆ > 85 %	C ₉ > 13 %

5.2. Reaktionen

Die CO₂-FTS setzt sich aus zwei Teilreaktionen zusammen. Das CO₂ wird im ersten Schritt (rWGS-Reaktion) zu CO umgesetzt, das im nächsten Schritt nach der klassischen FTS zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt wird (Bruttogleichung (5-3)). Außerdem sind die direkte Bildung von CH₄ nach der Sabatier-Reaktion (5-2) sowie die reverse Wassergas-Shift-Reaktion (rWGS) (5-1) mögliche Nebenreaktionen, die separat berücksichtigt werden müssen (Abbildung 25).

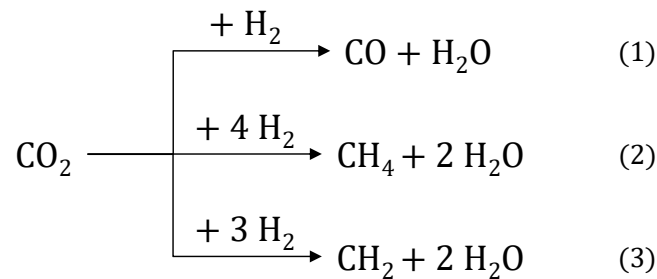


Abbildung 25: Reaktionsschema der CO₂-FTS (3) und mögliche Nebenreaktionen: Sabatier-Reaktion (2), reverse Wassergas-Shift-Reaktion (1).

Die folgenden Gleichungen stellen die Basis zur Berechnung der reaktionstechnischen Kennzahlen (Umsatz, Selektivität und Ausbeute) dar, die in Kapitel 5.6 aufgeführt sind:



5.3. FT-IR-Gasanalyse

Für das Katalysator-Screening in diskontinuierlich und kontinuierlich betriebener Fahrweise wurde die Extinktionsintensität kohlenwasserstoffhaltiger Schwingungsbanden als Bewertungskriterium gewählt. Die Extinktionsintensitäten sollen dabei relativ zueinander betrachtet werden. Die FT-IR-Spektren wurden dabei nach der Reaktion bei Raumtemperatur und nach Entspannung auf Atmosphärendruck aufgenommen.

Für die reaktionstechnischen Untersuchungen erfolgte die Bestimmung der Komponenten: CO₂, CO und CH₄ quantitativ mit Hilfe der FT-IR-Gasanalyse. Für CO wurde die Integration des P-Zweiges und für CO₂ das gesamte Integral bei 700 cm⁻¹ verwendet. Die CH₄-Kalibrierung erfolgt über die Integration bei 3085 cm⁻¹ mit einer Basislinienkorrektur (Abbildung 26).

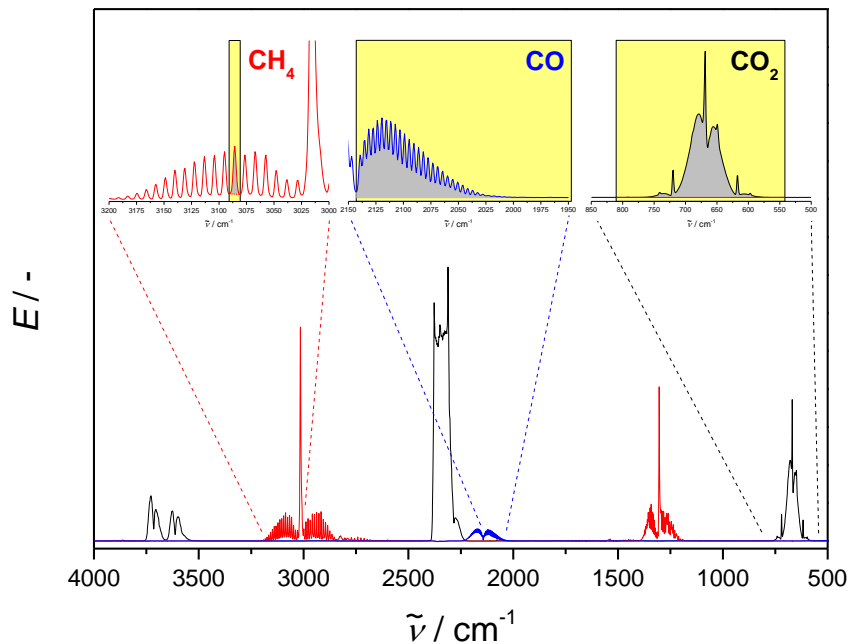
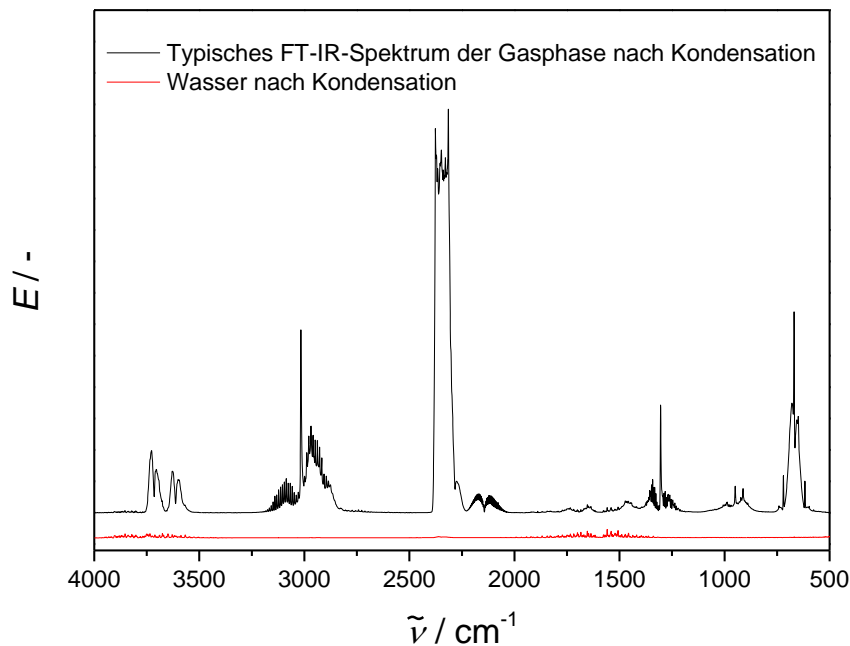


Abbildung 26: Darstellung der Integrationsgrenzen für die Integration der entsprechenden Rotationsbanden für die Kalibrierung der IR-Gasmesszelle der CO_2 -, CO - und CH_4 -Volumenanteile.

Aufgrund von Überlagerungen im Bereich der Kohlenwasserstoff-Schwingungsbanden ($=\text{C-H}$ -, $-\text{C-H}$ - und $\text{C}=\text{C}$) ist eine qualitative und quantitative Erfassung der einzelnen Kohlenwasserstoffe nicht möglich. So kann anhand der C-H-Schwingungsbanden nur auf die Summe der Kohlenwasserstoffe geschlossen werden. Diese Ansicht lässt allerdings keine eindeutige Bestimmung der einzelnen gasförmigen Kohlenwasserstoffe zu. Außerdem ist eine vollständige Abtrennung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit Hilfe einer Eiswasserkühl-falle nicht möglich (siehe Kapitel 5.1). Eine Kalibrierung der einzelnen Kohlenwasserstoff-Substanzen ist daher in diesem Zusammenhang nicht sinnvoll.

Eine Möglichkeit, eine eindeutige Aussage über die Gesamtzahl der gebildeten Kohlenwasserstoffe (ohne CH_4) treffen zu können, stellt die Bilanzierung aus der gebildeten Wassermenge dar. Diese kann qualitativ und quantitativ erfasst werden. Mit der Kenntnis aus der quantitativen Bestimmung der Komponenten: CO_2 , CO , CH_4 und nach Abtrennung der auskondensierten Kohlenwasserstoffe ist es möglich die Gesamtzahl der Kohlenwasserstoffe in CH_2 -Einheiten zu bestimmen. Die Bilanzierung aus der auskondensierten Wassermenge ist nur möglich, wenn alles Wasser über die Eiswasserkühl-falle auskondensiert wird. Mit den Ergebnissen aus der Simulation (**Abbildung 24**) kann eine nahezu vollständige Abtrennung der wässrigen Phase ($> 99\%$ (g g^{-1})) angenommen werden. Dieses Ergebnis soll experimentell anhand einer Messung von einem typischen FT-IR-Spektrum der Gasphase nach Kondensation bestätigt werden. Hierfür wurde dieses in **Abbildung 27** mit einem FT-IR-Spektrum von reinem Wasser nach Kondensation verglichen. Aus **Abbildung 27** wird ersichtlich, dass der Wasseranteil in der Gasphase zu vernachlässigen ist. Die oben beschriebene Annahme für die Ermittlung der Gesamtzahl der Kohlenwasserstoffe aus der Wasserbilanz kann damit bestätigt werden.



Reaktionsbedingungen: $0,5 \text{ g}_{\text{Kat}}$, $325 \text{ }^\circ\text{C}$, 150 bar , $\text{H}_2:\text{CO}_2=3$, $\tau_{\text{mod}}=0,9 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$.

Abbildung 27: Typisches FT-IR-Spektrum der Gasphase eines kontinuierlich betriebenen Experimentes mit einem Fe - Cu - Al_2O_3 - K-Katalysator (schwarz) und von reinem Wasser (rot) nach Kondensation.

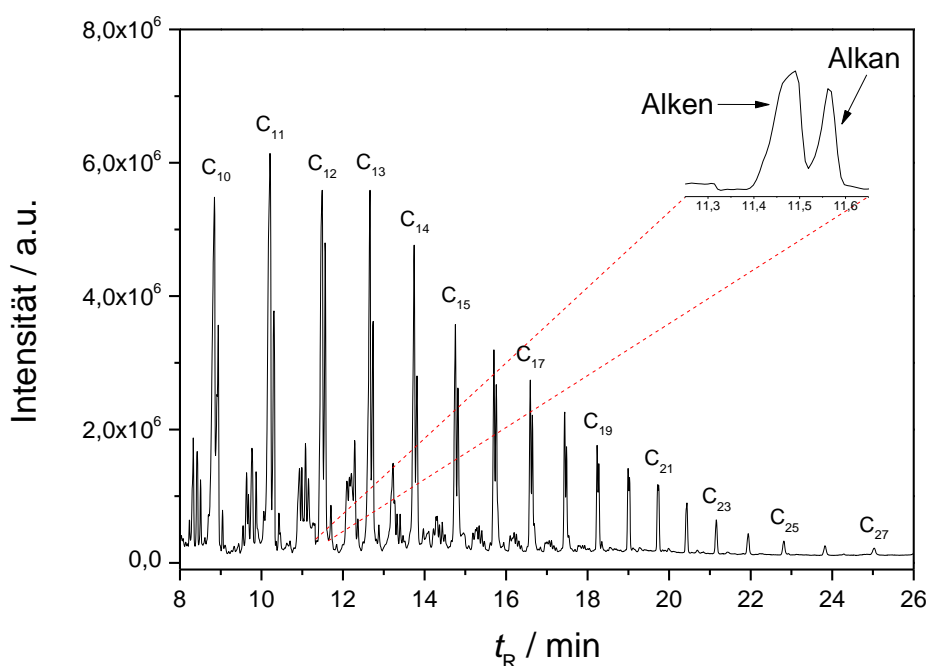
Des Weiteren kann die Bilanzierung der Gesamtzahl der Kohlenwasserstoffe aus der Wassermenge nur erfolgen, wenn diese keine gelösten Nebenprodukte beinhaltet. In diesem Zusammenhang wurde der Wasser-Gehalt der wässrigen Phase mittels Karl-Fischer-Titration für das Katalysatorsystem Fe-Cu- Al_2O_3 -K ermittelt. Der Massenanteil an Wasser betrug dabei 98 bis 100 % (g g^{-1}). Da die Titration von reinem destillierten Wasser einen Massenanteil von 99 bis 100 % (g g^{-1}) lieferte, kann angenommen werden, dass es sich bei der wässrigen Phase der auskondensierten Proben und unter Verwendung von Katalysatoren dieser Art in sehr guter Näherung um reines Wasser handelt [Beißwenger-2014]. Nichtsdestotrotz sollen die aus der Wasserbilanz ermittelten Selektivitäten als Orientierungswerte dienen, um eine Vergleichbarkeit der Katalysatoren untereinander ermöglichen zu können. Weitere Analysemethoden, zur Bestätigung dieser Ergebnisse, sind daher unabdingbar. Näheres zur Bilanzierung ist in Kapitel 5.6 aufgeführt.

Da in dem beschriebenen Überlagerungsbereich der Kohlenwasserstoffe ebenso die Schwingungsbanden des CH_4 -Moleküls zu berücksichtigen sind, wurden für die Bestimmung der CH_4 -Volumenanteile unterschiedliche Integrationsgrenzen mit unterschiedlichen Integrationsmethoden untersucht. Die Auswertung der Untersuchungen führte zu der oben aufgeführten Integrationsmethode (Abbildung 26). In diesem Bereich kann die Überlagerungen mit Kohlenwasserstoffen, durch die Erzeugung einer Basislinie, korrigiert werden. Eine ausführliche Darstellung der Problematik sowie die daraus resultierende Vorgehensweise zur Lösung dieser ist im Anhang (Kapitel 11.4.2) beschrieben.

5.4. Gaschromatographische Analyse der Gas- und Flüssigphase

Die Gas- und Flüssigphase der Kohlenwasserstoffe wurde gaschromatographisch untersucht. **Abbildung 28** und **Abbildung 30** zeigen ein typisches Gaschromatogramm der organischen Flüssigphase und der Gasphase. Die organische Flüssigphase zeigt das Spektrum einer typischen Fischer-Tropsch-Verteilung (FT-Verteilung), die hauptsächlich aus Alkanen und Alkenen besteht. Die Peaks mit geringerer Intensität konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Hierbei ist eine Verteilung von verzweigten Kohlenwasserstoffen denkbar.

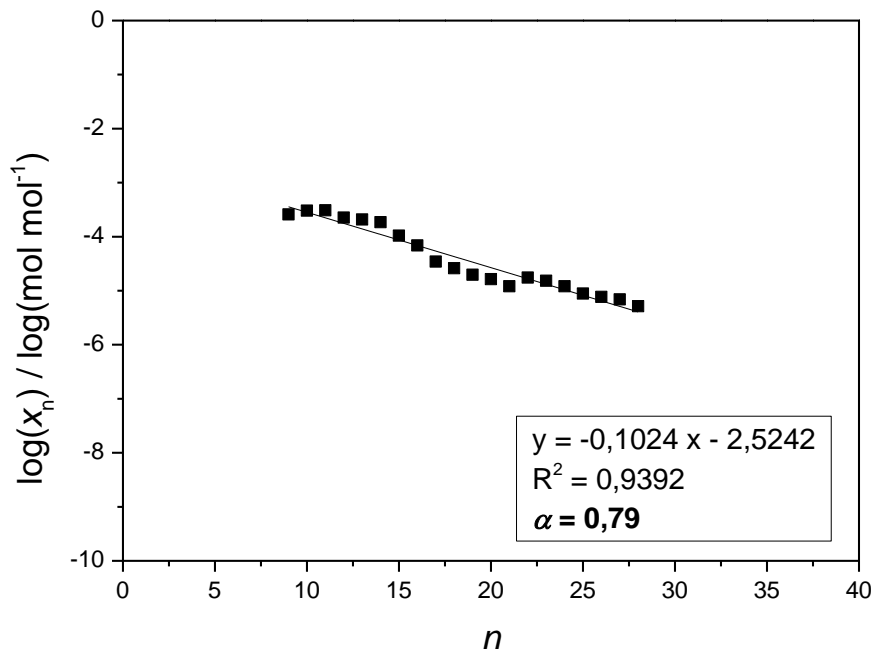
In der Gasphase ist der gleiche Trend festzustellen. Neben dem CH_4 -Peak ist eine klassische FT-Verteilung zu beobachten, bei der die mit blauen Ziffern markierten Peaks mit einem entsprechenden Prüfgasgemisch identifiziert werden konnten (siehe auch Kapitel 11.5). Die abnehmende Intensität mit zunehmender C-Zahl ist aufgrund der in Kapitel 5.1 beschriebenen Kondensation über die Eiswasserkühlfalle zu erklären.



Reaktionsbedingungen: $0,5 \text{ g}_{\text{Kat}}$, 150 bar, $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3$, $\tau_{\text{mod}}=0,9 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$.

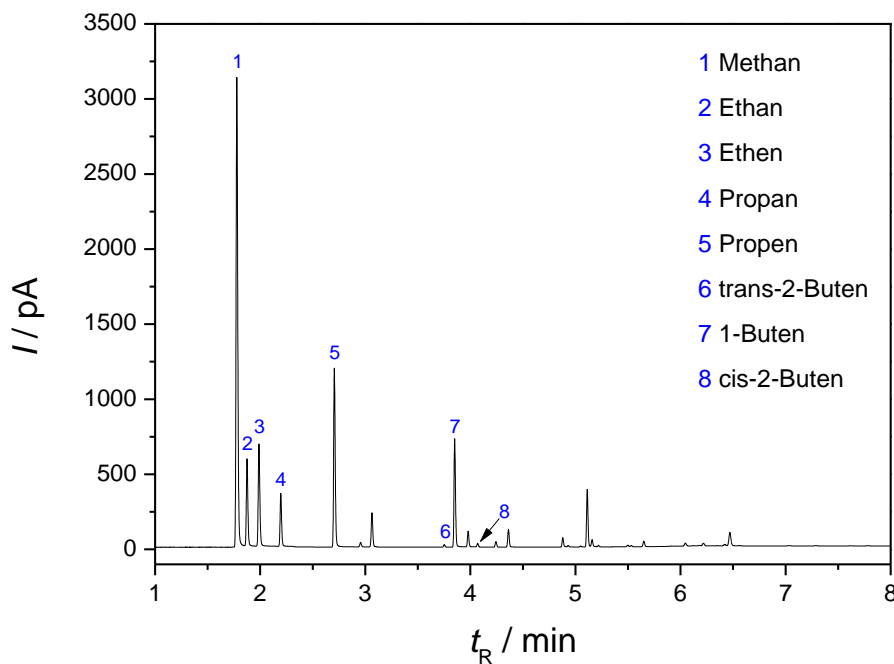
Abbildung 28: Gaschromatogramm (GC-MS) der auskondensierten organischen Flüssigphase eines Fe - Cu - Al_2O_3 - K-Katalysators.

Für die organische Flüssigphase (**Abbildung 28**) wurde die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit der Alkane, nach der in Kapitel 5.5 beschriebenen Vorgehensweise, ermittelt (**Abbildung 29**). Die Bestimmung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ergab hierbei eine Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von rund 0,8.



Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat}, 150 bar, 350 °C, H₂:CO₂=3, $\tau_{\text{mod}}=0,9$ g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

Abbildung 29: Abschätzung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit der Alkane für einen Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator.



Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat}, 150 bar, 325 °C, H₂:CO₂=3, $\tau_{\text{mod}}=0,9$ g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

Abbildung 30: Gaschromatogramm (GC-FID) der Gasphase eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators. Blau markierte Peaks konnten nach der Kalibrierung mit einem entsprechenden Prüfgasgemisch bestimmt werden.

5.5. Abschätzung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

Die Bestimmung der Anderson-Schulz-Flory-Verteilung (ASF-Verteilung) (siehe auch Kapitel 2.3.5) erfordert die Kenntnis der Menge jeder Kohlenwasserstoff-Komponenten für jede homologe Reihe der gebildeten Kohlenwasserstoffe. Aufgrund der genannten Problematik bei der Bestimmung der gasförmigen Kohlenwasserstoff-Menge standen für die Bestimmung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit nur die in Toluol extrahierten Komponenten zur Verfügung. Daher wurde für ausgewählte Katalysatoren und Reaktionsbedingungen GC-MS-Untersuchungen mit einem externen Standard, bestehend aus *n*-Hexadecan, *n*-Tetra- und *n*-Heptacosan durchgeführt. Um die Menge der Kohlenwasserstoffe ermitteln zu können, wurde hierzu ein GC-MS-Chromatogramm ohne den externen Standard und eins mit einer definierten Menge des externen Standards hintereinander aufgenommen. Die Zunahme des Peakintegrals der drei auch im FT-Spektrum erhaltenen *n*-Alkane konnte für die Abschätzung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit genutzt werden (2-14).

5.6. Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Für die betrachteten Reaktionen (5-1) bis (5-3) wird der Umsatz auf CO₂ bezogen und kann bei bekanntem Eingangs- ($\dot{n}_{CO_2,0}$) und Ausgangsstoffmengenstrom (\dot{n}_{CO_2}) an CO₂ berechnet werden. Für die Berechnung der Selektivität sind die Ausgangsstoffmengenströme (\dot{n}_x mit $x = CH_4, CO$) der jeweiligen Produkte erforderlich. Somit können die Gleichungen (5-4) bis (5-7) für den CO₂-Umsatz und die Selektivitäten definiert werden:

$$U_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,0} - \dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO_2,0}} = 1 - \frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO_2,0}} \quad (5-4)$$

$$S_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4}}{\dot{n}_{CO_2,0} - \dot{n}_{CO_2}} \quad (5-5)$$

$$S_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{CO_2,0} - \dot{n}_{CO_2}} \quad (5-6)$$

$$S_{CH_2} = \frac{\dot{n}_{CH_2}}{\dot{n}_{CO_2,0} - \dot{n}_{CO_2}} \quad (5-7)$$

Der Eingangsstoffmengenstrom des CO₂ ($\dot{n}_{CO_2,0}$) wird über ein Corioliskraft-Durchflussmessgerät (CoriFlow) gemessen. Da die Anschaffung des Gerätes zu einem späteren Zeitpunkt dieser Arbeit erfolgte, wurde für die Experimente vor dem Einbau des CoriFlows der Eingangsstoffmengenstrom des CO₂ ($\dot{n}_{CO_2,0}$) durch Bilanzierung der gebildeten Produkte ($\dot{n}_{CH_4}, \dot{n}_{CO}, \dot{n}_{CH_2}$) sowie des nicht umgesetzten CO₂ (\dot{n}_{CO_2}) bestimmt.

$$\dot{n}_{CO_2,0} = \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CH_2} \quad (5-8)$$

Die Gesamtzahl der Kohlenwasserstoffe wird aus der gebildeten Wassermenge ermittelt. Das erhaltene Reaktionswasser (siehe **Abbildung 25**) setzt sich aus den Wasseranteilen der oben aufgeführten drei Gleichungen (5-1) bis (5-3) ($\dot{n}_{H_2O,rWGS}, \dot{n}_{H_2O,SR}, \dot{n}_{H_2O,FT}$) zusammen.

$$\dot{n}_{H_2O,gesamt} = \dot{n}_{H_2O,rWGS} + \dot{n}_{H_2O,SR} + \dot{n}_{H_2O,FT} \quad (5-9)$$

Mit den bekannten Größen aus der infrarotspektroskopischen Kalibrierung für CO₂, CO, CH₄, der gravimetrisch ermittelten Menge an Wasser (nach Abtrennung der auskondensierten Kohlenwasserstoffe) und den Stoffmengenbilanzen (5-10) bis (5-12) können die einzelnen Wasseranteile in (5-9) quantifiziert werden:

$$\dot{n}_{H_2O,rWGS} = \dot{n}_{CO} \quad (5-10)$$

$$\dot{n}_{H_2O,SR} = 2 \dot{n}_{CH_4} \quad (5-11)$$

$$\dot{n}_{H_2O,FT} = 2 \dot{n}_{CH_2} \quad (5-12)$$

Gleichung (5-9) kann damit wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{n}_{H_2O,gesamt} = \dot{n}_{CO} + 2 \dot{n}_{CH_4} + 2 \dot{n}_{CH_2} \quad (5-13)$$

Für die Selektivität der Gesamtzahl der Kohlenwasserstoffe resultiert dann:

$$S_{CH_2} = \frac{\frac{1}{2} [\dot{n}_{H_2O,gesamt} - \dot{n}_{CO} - 2 \dot{n}_{CH_4}]}{\dot{n}_{CO_2,0} - \dot{n}_{CO_2}} \quad (5-14)$$

5.7. Modifizierte Verweilzeit

Die Verweilzeit (τ) ist eine reaktionstechnische Kenngröße, die aus dem Quotienten von Reaktorvolumen (V_R) und Eingangsvolumenstrom unter Reaktionsbedingungen (RB) ($\dot{V}_{Edukte,RB}$) gebildet wird:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_{Edukte,RB}} \quad (5-15)$$

Für eine bessere Vergleichbarkeit untereinander, wird in dieser Arbeit die Katalysatormasse als Bezugsgröße herangezogen (5-16):

$$\tau_{mod} = \frac{m_{Kat}}{\dot{V}_{Edukte,RB}} \quad (5-16)$$

Der Eingangsvolumenstrom der Edukte unter Reaktionsbedingungen ($\dot{V}_{Edukte,RB}$) wird mit Hilfe der von Kommoß experimentell bestimmten Dichten für ein stöchiometrisches H₂:CO₂-Verhältnis von drei berechnet [Kommoß-2016] (Kapitel 11.3).

$$\dot{V}_{Edukte,RB} = \frac{\dot{m}_{Edukte,RB}}{\rho_{exp}} \quad (5-17)$$

6. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, die auf der Grundlage der in Kapitel 3 beschriebenen Strategie und Versuchsplanung erarbeitet wurden, vorgestellt. Die Vorauswahl zur Bestimmung eines geeigneten Katalysatorsystems lässt sich in folgende Punkte gliedern:

1. Katalysator-Screening auf Eisen-Basis (**Kapitel 6.1**) in
 - a. diskontinuierlich (**Kapitel 6.1.1**) und
 - b. kontinuierlich (**Kapitel 6.1.2**)

betriebener Fahrweise. Anhand dieser Vorversuche wurden geeignete Katalysatoren ermittelt:

- Fe - Cu - Al₂O₃ - K (mit zwei unterschiedlichen Zusammensetzung)
- Fe - Cu - La₂O₃ - K

Die Katalysator-Testung (T , p , τ_{mod} , Laufzeit) sowie die Untersuchung katalytischer Parameter (Einfluss verschiedener Promotoren sowie dessen Zusammensetzung) sollten erste Trends bezüglich der katalytischen Performance offenlegen. Für die kontinuierlich betriebenen Messungen wurden zwei Reaktortypen (CSTR und PFR) verwendet.

In Kombination mit Methoden der Katalysatorcharakterisierung (TG, BET, XRD und ICP-OES) sollten Struktur-Wirkungs-Beziehungen, die mit der katalytischen Performance korrelieren, identifiziert werden:

2. Reaktionstechnische Untersuchungen und Charakterisierung (**Kapitel 6.2**)
 - a. Industrieller FT-Katalysator als Benchmark (**Kapitel 6.2.1**)
 - b. Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 6,6 - 15,7 - 4) (**Kapitel 6.2.2 und 6.2.3**)
 - c. Fe - Cu - Al₂O₃ - AM-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10) mit AM=K, Na (**Kapitel 6.2.4**)
 - d. Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10,5 - 7 - 2) (**Kapitel 6.2.5**)

Die Ergebnisse der Performance-Tests sollen in einen Verfahrensvorschlag (**Kapitel 7**) einfließen und die Realisierbarkeit des betrachteten Konzeptes wiedergeben.

6.1. Katalysator-Screening

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus dem Katalysator-Screening zur Bestimmung geeigneter Katalysatoren für die CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen präsentiert. Hierzu wurde eine Reihe von literaturbekannten Katalysatoren für die CO₂-FTS auf Eisen-Basis präpariert und anhand von Vorversuchen erstmalig getestet. In der Literatur sind sowohl Metall/Träger- als auch Vollkatalysatoren für die entsprechende Gasphasenreaktion bekannt. Die Eisen-Katalysatoren unterscheiden sich dabei in ihren Metall-Zusätzen und ihrer Zusammensetzung. Das Screening erfolgte dabei in diskontinuierlich (**Kapitel 6.1.1**) und kontinuierlich betriebener Fahrweise (**Kapitel 6.1.2**), wobei bei der kontinuierlich betriebenen Fahrweise zwei Reaktortypen (CSTR und PFR) verwendet wurden. Das Ziel dieser Vorversuche war es, eine Vorauswahl geeigneter Katalysatoren zu treffen und diese

Katalysatoren in reaktionstechnischen Untersuchungen (Kapitel 6.2) auf ihre katalytische Performance zu testen. Die nachfolgenden Ergebnisse besitzen qualitativen Charakter und sind relativ zueinander zu betrachten.

6.1.1. Vorversuche in diskontinuierlich betriebener Fahrweise

Für das erste Katalysator-Screening wurde ein diskontinuierlich betriebener Reaktor verwendet. Es wurden die Metall/Träger-Katalysatoren und der Vollkatalysator in **Tabelle 10** getestet. Bei den Metall/Träger-Katalysatoren wurde eine Beladung von 20 % (g g^{-1}) gewählt. Die Zusammensetzung ist aus **Tabelle 10** zu entnehmen. Bei dem Vollkatalysator bezieht sich die Zusammensetzung auf die Massen-Verhältnisse in g. So bedeutet beispielsweise die Schreibweise für den Vollkatalysator Fe - Cu - Al_2O_3 - K (100 - 10 - 13 - 10), dass 100g Fe, 10g Cu, 13g Al_2O_3 und 10g K enthalten sind.

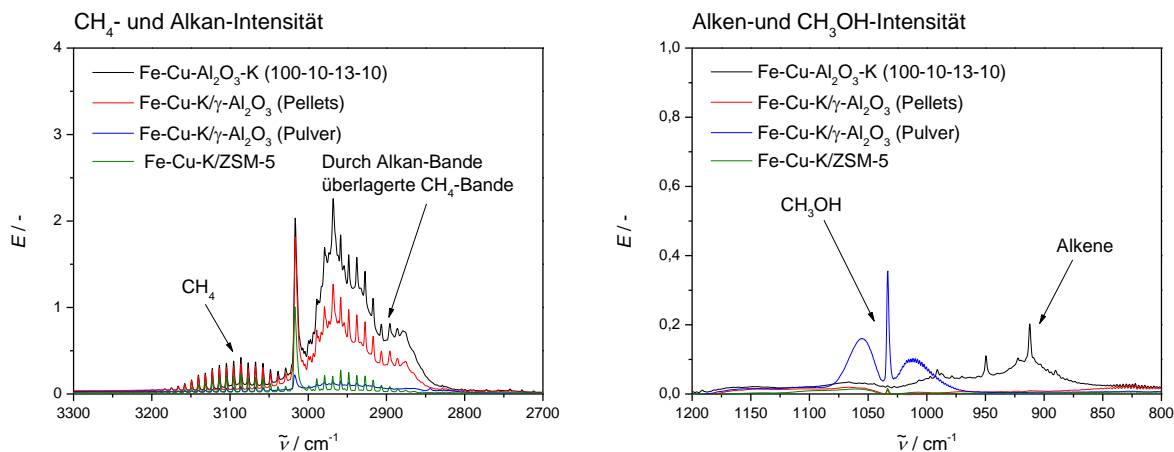
Tabelle 10: Katalysatoren für das Katalysator-Screening in diskontinuierlich betriebener Fahrweise mit einer Gesamtmetallbeladung von jeweils 20 % (g g^{-1}). Bei dem Vollkatalysator bezieht sich die Zusammensetzung auf die Massen-Verhältnisse in g.

Art des Katalysators	Katalysator [Literaturangabe]	Zusammensetzung / % (g g^{-1})
Metall/Träger-Katalysatoren	Fe - Cu - K / γ - Al_2O_3 (Pulver)[Prasad et al.-2008]	80 - 10 - 10
	Fe - Cu - K / γ - Al_2O_3 (Pellets)	80 - 10 - 10
	Fe - Cu - K / ZSM-5	80 - 10 - 10
Vollkatalysator	Fe - Cu - Al_2O_3 - K [Riedel et al.-2001]	100 - 10 - 13 - 10

Die Bildung von Alkanen (siehe **Abbildung 31** links) wird vor allem durch den Vollkatalysator begünstigt. Die Intensität der Alkan-Bande nimmt in der Reihenfolge

Fe - Cu - Al_2O_3 - K > Fe - Cu - K / γ - Al_2O_3 (Pellets) > Fe - Cu - K / γ - Al_2O_3 (Pulver) > Fe-Cu-K/ZSM-5

ab. Die Bildung von Alkenen kann nur mit dem Vollkatalysator erzielt werden (**Abbildung 31** rechts). Dabei ist der Fe - Cu - K / γ - Al_2O_3 (Pulver)-Katalysator selektiver für die Methanol-Synthese (**Abbildung 31** rechts).



Reaktionsbedingungen: 1 g_{Kat}, 200 bar, 400 °C, H₂:CO₂=3, 4 h.

Abbildung 31: Ausgewählte Bereiche der FT-IR-Spektren nach der Reaktion für die in Tabelle 10 aufgeführten Katalysatoren.

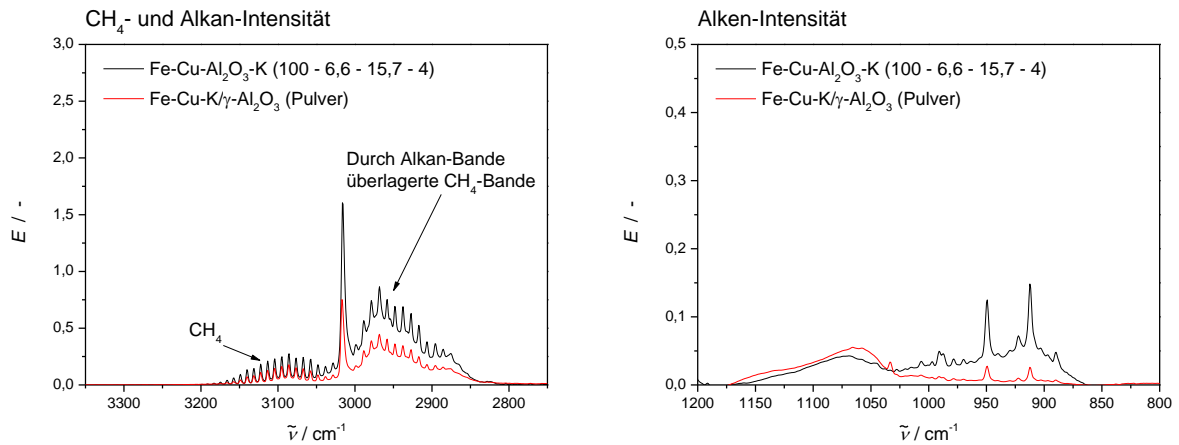
6.1.2. Vorversuche in kontinuierlich betriebener Fahrweise

Das Katalysator-Screening in kontinuierlich betriebener Fahrweise erfolgte für die Katalysatoren in **Tabelle 11**. Der Metall/Träger-Katalysator Fe - Cu - K / γ -Al₂O₃ (Pulver) [Prasad et al.-2008] aus Kapitel 6.1.1 wurde erneut im CSTR untersucht. Eine andere Zusammensetzung des Vollkatalysators (Fe - Cu - Al₂O₃ - K) in **Tabelle 10** [Riedel et al.-2001] wurde in Anlehnung an Yan et al. [Yan et al.-2000] synthetisiert und ebenfalls im CSTR getestet (siehe **Tabelle 11**).

Tabelle 11: Katalysatoren für das Katalysator-Screening in kontinuierlich betriebener Fahrweise. Bei den Vollkatalysatoren bezieht sich die Zusammensetzung auf die Massen-Verhältnisse in g (fett markiert).

Reaktortyp	Katalysator [Literaturangabe]	Zusammensetzung / % (g g ⁻¹)
CSTR	Fe - Cu - Al₂O₃ - K [Yan et al.-2000]	100 - 6,6 - 15,7 - 4
	Fe - Cu - K / γ -Al ₂ O ₃ (Pulver) [Prasad et al.-2008]	80 - 10 - 10
PFR	Fe - Cu - La₂O₃ - K [Rodemerck et al.-2013]	100 - 10,5 - 7 - 2
	Fe - Cu - Al - K / TiO ₂ [Rodemerck et al.-2013]	20 - 0,3 - 2,14 - 1,78
	Fe - Cu - La - K / TiO ₂ [Rodemerck et al.-2013]	20 - 4 - 3,2 - 1,1
	Fe - Zn - Ru - K / TiO ₂ [Rodemerck et al.-2013]	20 - 4,3 - 0,1 - 2,1
	Fe - Cu - Zn - K / TiO ₂ [Rodemerck et al.-2013]	20 - 4 - 2,2 - 1,7
	Fe - Cu - Mn - Zn - K / TiO ₂ [Rodemerck et al.-2013]	10 - 2 - 2 - 2 - 0,6

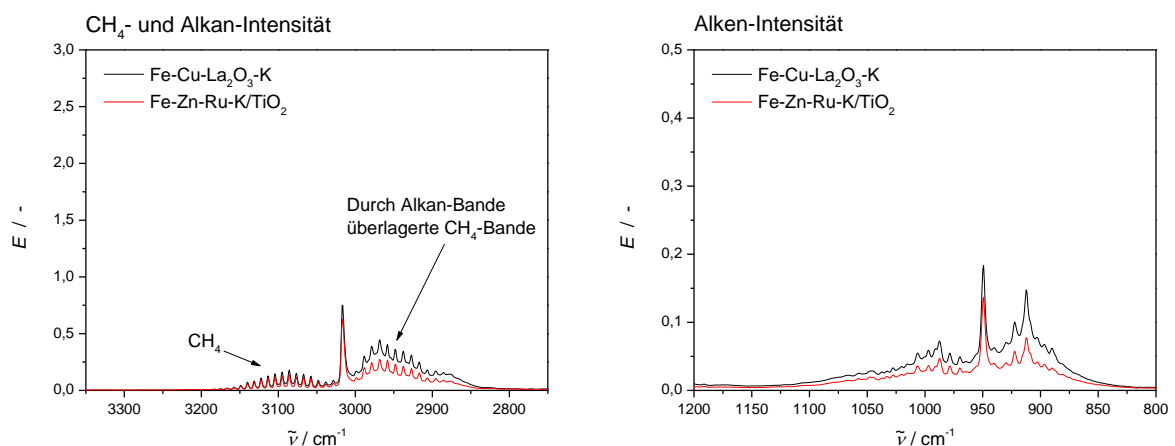
Neben den Untersuchungen im CSTR wurde eine weitere Messreihe im PFR durchgeführt. Hierzu wurde ein Vollkatalysator mit La_2O_3 , anstelle von Al_2O_3 , sowie fünf Fe / TiO_2 -Katalysatoren mit unterschiedlichen Promotoren [Rodemerck et al.-2013] präpariert und in der CO_2 -FTS unter überkritischen Bedingungen getestet. Die Ergebnisse aus den Vorversuchen im CSTR sind in **Abbildung 32** dargestellt.



Reaktionsbedingungen: $0,5 \text{ g}_{\text{Kat}}$, 150 bar, $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3$, $\tau_{\text{mod}}=0,9 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$.

Abbildung 32: Ausgewählte Bereiche der FT-IR-Spektren nach der Reaktion für die in Tabelle 11 aufgeführten Katalysatoren im CSTR. Die Messung des Fe - Cu - Al_2O_3 - K (schwarz) wurden bei 95 bar durchgeführt.

Die Ergebnisse aus den Vorversuchen in kontinuierlich betriebener Fahrweise sind in **Abbildung 33** aufgetragen. Der Übersicht halber wird nur der aktivste unter den Metall / TiO_2 -Katalysatoren aufgetragen. Hierbei handelt es sich um den Fe - Zn - Ru - K / TiO_2 -Katalysator. Eine Zusammenstellung aller Metall / TiO_2 -Katalysatoren ist aus dem Anhang (Kapitel 11.9) zu entnehmen.



Reaktionsbedingungen: 1 g_{Kat} , 150 bar, $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3$, $1,8 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$.

Abbildung 33: Ausgewählte Bereiche der FT-IR-Spektren nach der Reaktion für die in Tabelle 11 aufgeführten Katalysatoren im PFR.

Auch hier lässt sich der in Kapitel 6.1.1 beschriebene Trend beobachten. Die Intensität der Kohlenwasserstoff-Banden für die Alkene und Alkane ist für Vollkatalysatoren höher als die für Metall/Träger-Katalysatoren:

Alkane: $\text{Fe - Cu - Al}_2\text{O}_3\text{-K} > \text{Fe - Cu - La}_2\text{O}_3\text{-K} > \text{Metall} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Metall} / \text{TiO}_2$

Alkene: $\text{Fe - Cu - La}_2\text{O}_3\text{-K} > \text{Fe - Cu - Al}_2\text{O}_3\text{-K} > \text{Metall} / \text{TiO}_2 > \text{Metall} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Bei Betrachtung der Metall/Träger-Katalysatoren wird ersichtlich, dass die Bildung der Kohlenwasserstoffe auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger favorisiert wird. Im Vergleich zum Fe - Cu - Al_2O_3 - K-Katalysator weist der Fe - Cu - La_2O_3 - K-Katalysator eine höhere Alken- und eine niedrigere CH_4 -Selektivität auf.

6.1.3. Zusammenfassung

Das Katalysator-Screening zur Bestimmung geeigneter Katalysatoren für die CO_2 -FTS unter überkritischen Bedingungen ergab folgende Ergebnisse:

- Vollkatalysatoren sind Metall/Träger-Katalysatoren vorzuziehen.
- Unter den Metall/Träger-Katalysatoren sind $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - im Vergleich zu TiO_2 -Trägern aktiver.
- Im Vergleich zum Fe - Cu - Al_2O_3 - K- ist der Fe - Cu - La_2O_3 - K-Katalysator selektiver für die Bildung von Alkenen und weist eine niedrigere CH_4 -Selektivität auf.

Mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse konnten die in **Abbildung 34** gezeigten Katalysatoren für die Katalysator-Testung herangezogen werden.

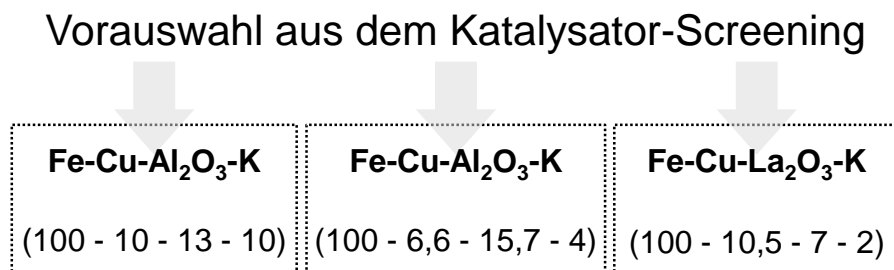


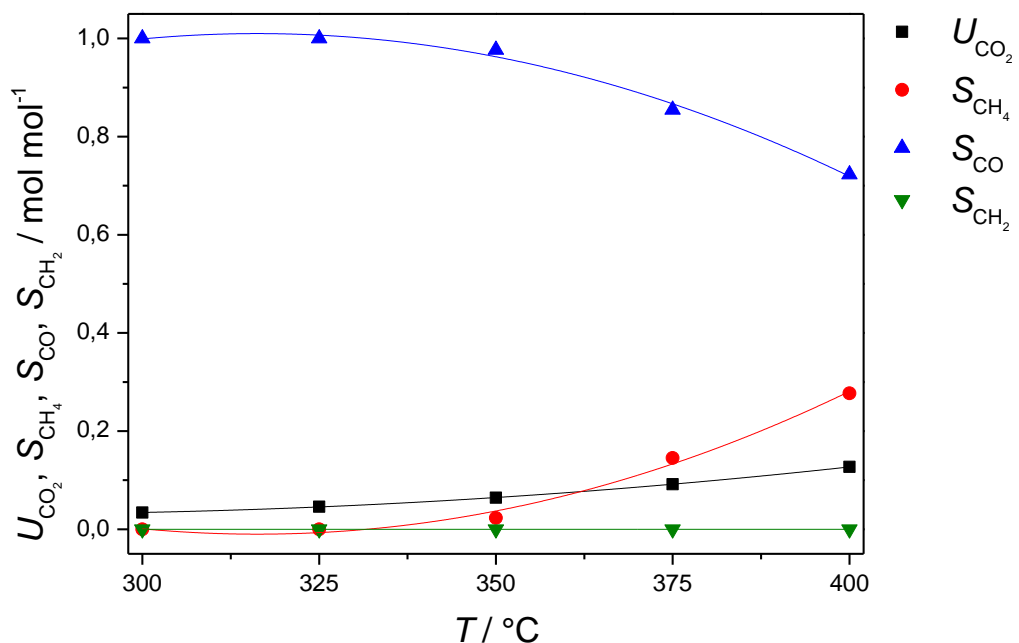
Abbildung 34: Katalysator-Vorauswahl hinsichtlich der Eignung in der CO_2 -FTS unter überkritischen Bedingungen.

6.2. Reaktionstechnische Untersuchungen und Charakterisierung

Die katalytische Performance der aus dem Katalysator-Screening ermittelten Katalysatoren soll anhand von reaktionstechnischen Untersuchungen in diesem Kapitel bestimmt werden. Als Benchmark wurde hierfür ein industrieller FT-Katalysator (Kapitel 6.2.1) gesetzt. Darauf anknüpfend sollen die Katalysatoren mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden untersucht werden.

6.2.1. Industrieller Fischer-Tropsch-Katalysator Fe - Cu - SiO₂ - K₂O (100 - 5 - 24 - 4)

Bei dem industriellen FT-Katalysator handelt es sich um einen Fällungskatalysator der Firma Ruhrchemie, der von der Firma Sasol in der ARGE-Hochlastsynthese eingesetzt wird. Der FT-Katalysator wurde nach der Versuchsdurchführung dieser Arbeit im PFR (siehe Kapitel 4.3.2) gemessen. Das Ergebnis aus dem *T*-Screening ist in **Abbildung 35** gezeigt. Der industrielle FT-Katalysator führt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (siehe **Abbildung 35**) fast ausschließlich zur Bildung von CO bei einem maximalen CO₂-Umsatz von 10 %. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Sabatier-Reaktion zu, während die CO-Selektivität herabgesetzt wird.



Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat}, 150 bar, H₂:CO₂=3, $\tau_{\text{mod}}=0,9$ g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

Abbildung 35: CO₂-Umsatz und Produktselektivität in Abhängigkeit von der Temperatur für einen industriellen ARGE-Katalysator Fe - Cu - SiO₂ - K₂O (100 - 5 - 24 - 4).

Die FT-Inaktivität kann in einer länger benötigten Formierungsphase des FT-Katalysators begründet liegen. Der ARGE-Katalysator ist für die konventionelle FTS ausgelegt, die sich von den Reaktionsbedingungen dieser Arbeit unterscheidet (vergleiche hierzu Kapitel 2.3).

6.2.2. Das Katalysatorsystem Fe - Cu - Al₂O₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 4)

Die Eignung des Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators konnte in den kontinuierlich betriebenen Vorversuchen im CSTR bereits festgestellt werden. In diesem Kapitel soll der Einfluss der einzelnen Promotoren auf die katalytische Performance untersucht werden. Der aus dieser Variation aktivste Katalysator soll weiteren reaktionstechnischen Untersuchungen (Variation der Temperatur sowie der Katalysatorbelastung) unterzogen und das Desaktivierungsverhalten des Katalysators ermittelt werden (Kapitel 6.2.3). Die Messungen wurden im CSTR durchgeführt.

6.2.2.1. Einfluss der Promotoren - Variation der Kupfer-, Aluminiumoxid- und Kalium-Zusammensetzung

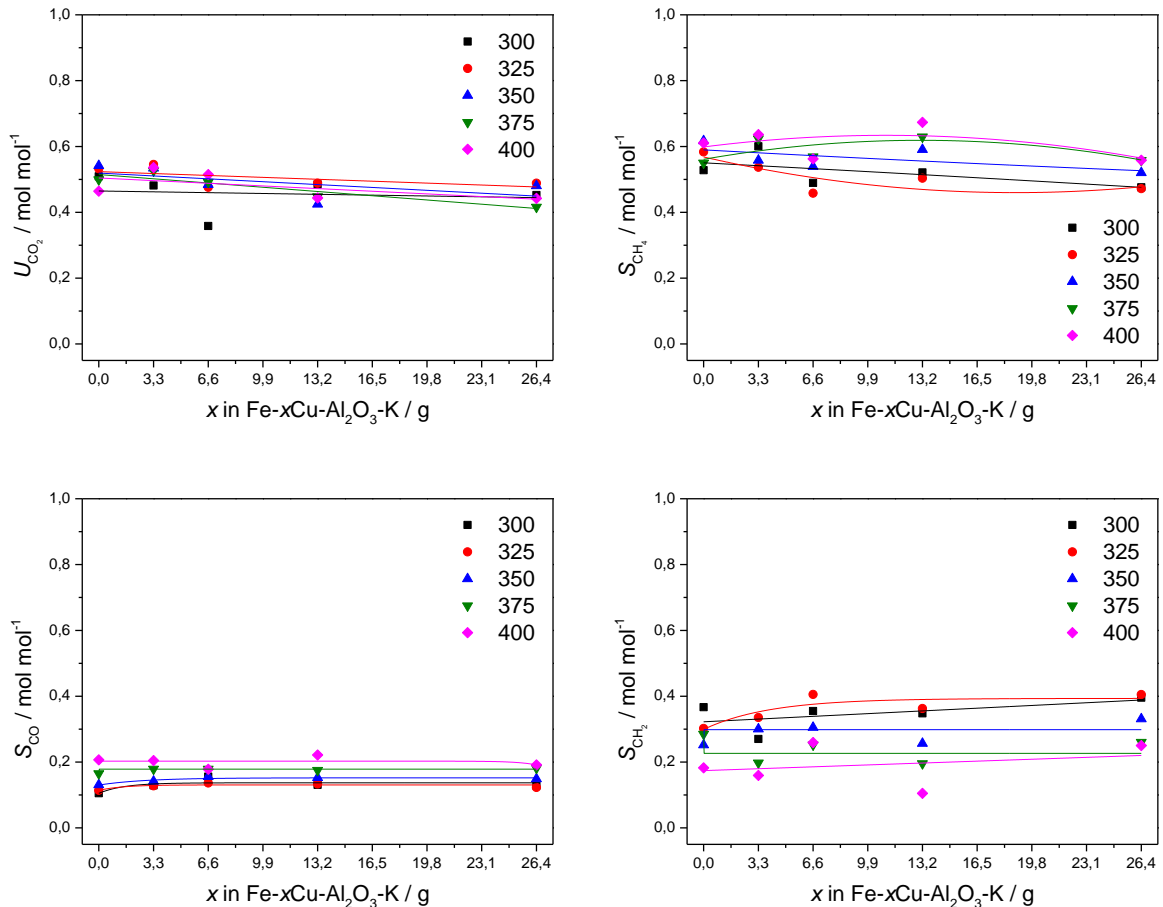
Bei den Untersuchungen wurde der Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 6,6 - 15,7 - 4) als Referenzkatalysators [Yan et al.-2000] betrachtet. Zur Untersuchung des Einflusses wurde der Gehalt (x, y, z) des zu untersuchenden Promotors (Cu, Al₂O₃, K) variiert (siehe Tabelle 12). Bei der Variation wurde die Zusammensetzung aller anderen Katalysatorbestandteile konstant gehalten.

Tabelle 12: Katalysatorzusammensetzung des Referenzkatalysators Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 6,6 - 15,7 - 4) und der für die Variation des Cu-, Al₂O₃- und K-Gehaltes präparierten Katalysatoren. Der Eisen-Gehalt beträgt konstant 100 g.

Katalysator		x/g	y/g	z/g
Referenzkatalysator	Fe - xCu - yAl ₂ O ₃ - zK	6,6	15,7	4
Cu-Variation	Fe - xCu - Al ₂ O ₃ - K	0	15,7	4
		3,3		
		13,2		
		26,4		
Al ₂ O ₃ -Variation	Fe - Cu - yAl ₂ O ₃ - K	6,6	0	4
			7,85	
			31,4	
K-Variation	Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - zK	6,6	15,7	0
				2
				8
				16

Variation der Kupfer-Zusammensetzung

In **Abbildung 36** ist der CO_2 -Umsatz und die Produktselektivitäten (CH_4 , CO und CH_2) für verschiedene Temperaturen (300 - 400 °C) und in Abhängigkeit von der Kupfer-Zusammensetzung $x\text{Cu}$ in einem Fe - $x\text{Cu}$ - Al_2O_3 - K-Katalysator mit $x=0; 3,3; 6,6; 13,2$ und $26,4$ aufgetragen.



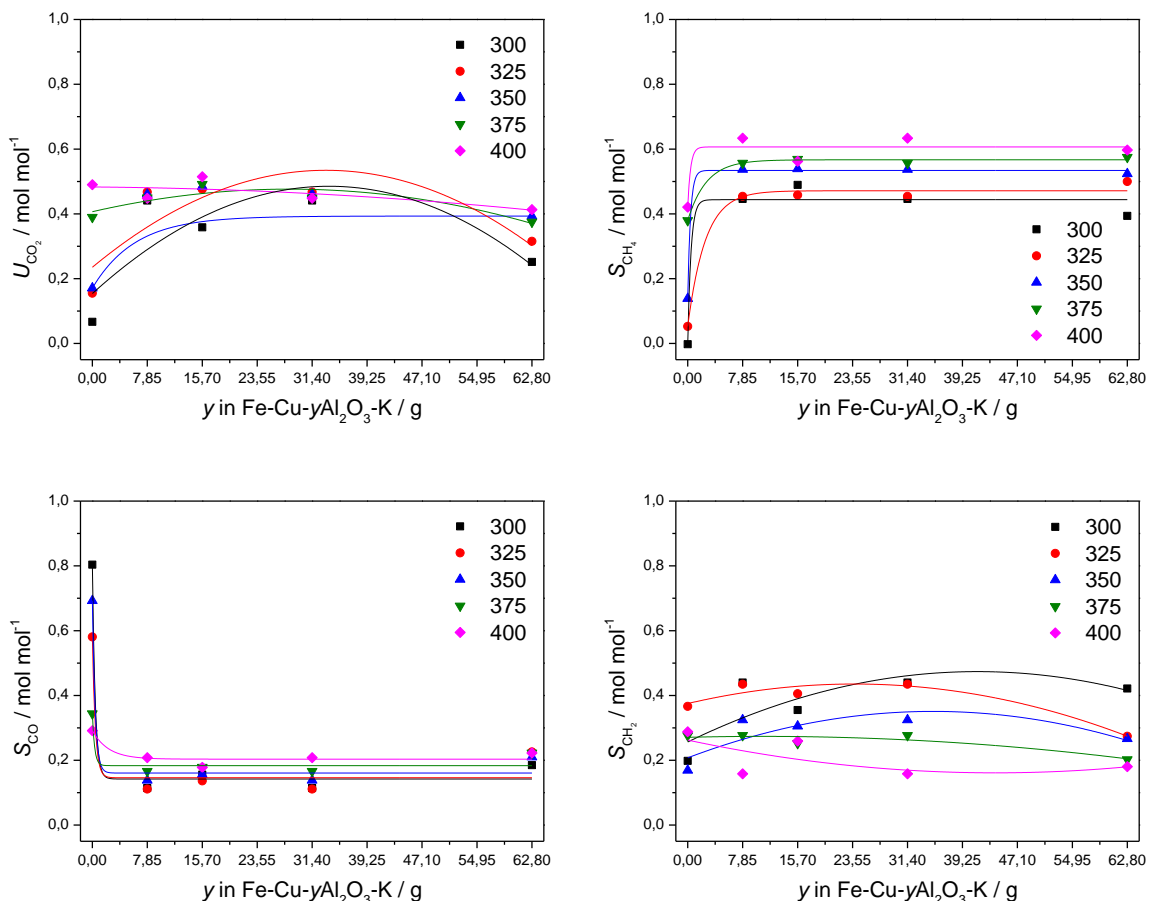
Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat}, 150 bar, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3$, $\tau_{\text{mod}}=0,9$ g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

Abbildung 36: Variation der Kupfer-Zusammensetzung $x\text{Cu}$ in einem Fe - $x\text{Cu}$ - Al_2O_3 - K-Katalysator mit $x=0; 3,3; 6,6; 13,2; 26,4$. CO_2 -Umsatz (oben links), CH_4 - (oben rechts), CO - (unten links) und CH_2 -Selektivität (unten rechts) [Beißwenger-2014].

Die Variation des Kupfer-Gehaltes zeigt keinen Einfluss auf den CO_2 -Umsatz (**Abbildung 36** oben links). Dieser Trend lässt sich ebenso für die CO -Selektivität feststellen (**Abbildung 36** unten links). Die CH_4 -Selektivität nimmt mit zunehmendem Kupfer-Gehalt im Katalysator geringfügig ab (**Abbildung 36** oben rechts). Die CO - und CH_4 -Selektivität nimmt dabei mit der Temperatur zu. Im Gegensatz dazu ist eine leichte Zunahme der Kohlenwasserstoff-Selektivität mit abnehmender Temperatur zu beobachten (**Abbildung 36** unten rechts).

Variation der Aluminiumoxid-Zusammensetzung

Die Variation des Aluminiumoxid-Gehaltes in dem Katalysator Fe - Cu - $y\text{Al}_2\text{O}_3$ - K mit $y=0$; 7,85; 15,7; 31,4 und 62,8 ergab die in **Abbildung 37** dargestellten Verläufe für den CO_2 -Umsatz und die Produktselektivitäten. Im Gegensatz zur Kupfer-Variation zeigt die Variation des Aluminiumoxid-Gehaltes einen Einfluss auf den CO_2 -Umsatz. So ist die Anwesenheit von Aluminiumoxid im betrachteten Katalysatorsystem notwendig, um hohe CO_2 -Umsätze, wie im Falle des Referenzkatalysators, erzielen zu können. Diese Aussage kann jedoch nur bei niedrigen Temperaturen unter $350\text{ }^\circ\text{C}$ getroffen werden. Oberhalb dieser Temperatur (375 und $400\text{ }^\circ\text{C}$) (**Abbildung 37** oben links) zeigt der Aluminiumoxid-Gehalt keinen Einfluss auf den CO_2 -Umsatz. Die CH_4 -Selektivität (**Abbildung 37** oben rechts) nimmt mit zunehmendem Aluminiumoxid-Gehalt und mit der Temperatur zu. Der entgegengesetzte Verlauf tritt bei der CO-Selektivität auf (**Abbildung 37** unten links). Zwischen 300 und $350\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt der aluminiumoxidfreie Katalysator fast ausschließlich rWGS- und FT-Aktivität. Oberhalb von $350\text{ }^\circ\text{C}$ und mit zunehmendem Aluminiumoxid-Gehalt sind kaum Unterschiede in der CO- und CH_4 -Selektivität zu verzeichnen. Die Kohlenwasserstoff-Selektivität sinkt ab einem Aluminiumoxid-Gehalt von ca. 30 g und mit zunehmender Temperatur (**Abbildung 37** unten rechts) ab.

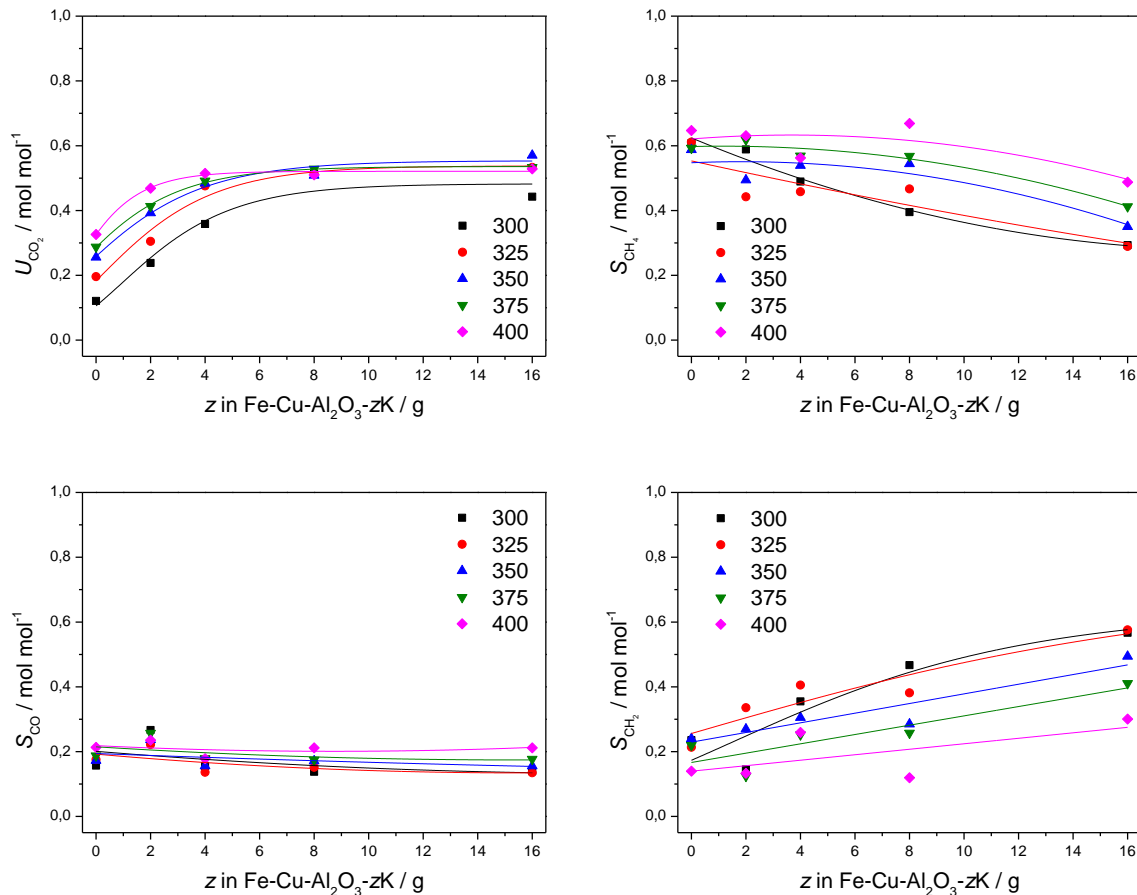


Reaktionsbedingungen: $0,5\text{ g}_{\text{Kat}}$, 150 bar , $\text{H}_2:\text{CO}_2=3$, $\tau_{\text{mod}}=0,9\text{ g}_{\text{Kat}}(\text{mL s}^{-1})^{-1}$.

Abbildung 37: Variation der Aluminiumoxid-Zusammensetzung $y\text{Al}_2\text{O}_3$ in einem Fe - Cu - $y\text{Al}_2\text{O}_3$ - K-Katalysator mit $y=0$; 7,85; 15,7; 31,4; 62,8. CO_2 -Umsatz (oben links), CH_4 - (oben rechts), CO- (unten links) und CH_2 -Selektivität (unten rechts) [Beißwenger-2014].

Variation der Kalium-Zusammensetzung

Für die Variation des Kalium-Gehaltes in dem Katalysator Fe - Cu - Al₂O₃ - zK mit z=0; 2; 4; 8 und 16 resultieren folgende Trends für den CO₂-Umsatz und die Produktselektivitäten (Abbildung 38).



Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat}, 150 bar, H₂:CO₂=3, $\tau_{mod}=0,9$ g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

Abbildung 38: Variation der Kupfer-Zusammensetzung zK in einem Fe - Cu - Al₂O₃ - zK-Katalysator mit $z=0; 2; 4; 8; 16$. CO₂-Umsatz (oben links), CH₄- (oben rechts), CO- (unten links) und CH₂-Selektivität (unten rechts) [Beißwenger-2014].

Der CO₂-Umsatz nimmt mit zunehmendem Kalium-Gehalt für Temperaturen zwischen 300 und 400 °C zu und erreicht ab einem Kalium-Gehalt von $z=8$ g ein Plateau (Abbildung 38 oben links). Während das Kalium keinerlei Einfluss auf die CO-Selektivität hat (Abbildung 38 unten links), lässt sich mit zunehmendem Kalium-Gehalt im Katalysator die unerwünschte CH₄-Bildung (Abnahme der CH₄-Selektivität) unterdrücken (Abbildung 38 oben rechts). Der Einfluss auf die Kohlenwasserstoff-Selektivität ist in dieser Variationsreihe von größerer Bedeutung. Die Kohlenwasserstoff-Selektivität nimmt im Vergleich zum kaliumfreien Katalysator für einen Kalium-Gehalt von 16 g um ein Dreifaches zu (Abbildung 38 unten rechts). Außerdem wurden mit diesem Katalysator (mit einem Kalium-Gehalt von 16 g) höhere Kohlenwasserstoffe erhalten. Dieser Trend ist temperaturabhängig. Hohe Kohlenwasserstoff-Selektivitäten, bei gleichzeitig hohem CO₂-Umsatz, können somit bei Temperaturen kleiner 350 °C erzielt werden.

6.2.2.2. Charakterisierung

Die Katalysatoren aus Kapitel 6.2.2.1 wurden mittels N_2 -Physisorptionsmessungen untersucht. Nach IUPAC weisen alle Katalysatoren aus der Variation des Kupfer-, Aluminium- und Kalium-Gehaltes eine Typ IV(a)-Adsorptionsisotherme mit einer Hysterese auf, die einer Mischform aus der H2(a)- und H2(b)-Hysterese zuzuordnen ist (Abbildung 39, Abbildung 40 und Abbildung 41 links) [Thommes et al.-2015]. In Abbildung 39 links ist exemplarisch die Adsorptionsisotherme für den Referenzkatalysator gezeigt. Das Auftreten der Hysterese deutet auf die Anwesenheit von Flaschenhalsporen hin, die sich durch einen engeren Porenradius am Porenausgang im Vergleich zum Porenradius im Inneren der Pore charakterisieren lassen. Diese Art von Pore steht häufig in Verbindung mit den Phänomenen der Poren-Verstopfung. Auf der rechten Seite in Abbildung 39 sind die Porengrößenverteilungen für verschiedene Kupfer-Zusammensetzungen $x\text{Cu}$ in einem $\text{Fe} - x\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}$ -Katalysator aufgetragen. Die Bestimmung der Porengrößenverteilungen mit Hilfe der BJH-Methode ergab enge Verteilungen der Poren mit einem Porenradius von 20 bis 30 Å. Mit zunehmendem Kupfer-Gehalt verschiebt sich die Verteilung zu niedrigeren Porenradien (Ausnahme: $x\text{Cu} = 3,3 \text{ g}$). Der mittlere Porenradius nimmt dabei von 27 auf 22 Å ab. Die Breite der Porengrößenverteilung bleibt über die Variationsreihe unverändert.

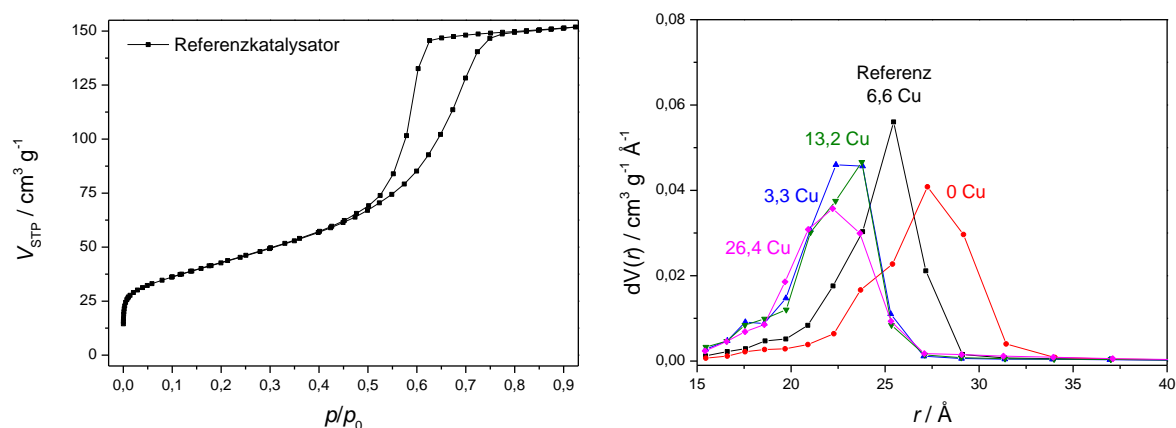


Abbildung 39: Adsorptionsisotherme des Referenzkatalysators $\text{Fe} - \text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}$ (100 - 6,6 - 15,7 - 4) (links) und Porengrößenverteilung $dV(r)$ (rechts) für verschiedene Kupfer-Zusammensetzungen $x\text{Cu}$ in einem $\text{Fe} - x\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}$ -Katalysator mit $x=0; 3,3; 6,6; 13,2; 26,4$.

Für die Katalysatoren aus der Kupfer-Variation wurden BET-Oberflächen zwischen 140 und $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ gemessen (Tabelle 13). Aus Tabelle 13 wird ersichtlich, dass der Kupfer-Zusatz keinen Einfluss auf die katalytische Performance hat. Ohne Kupfer wird im Verhältnis mehr CH_4 als Kohlenwasserstoffe gebildet. In der Gesamtbetrachtung lässt sich allerdings keine Struktur-Wirkungs-Beziehung (Trend) feststellen.

Tabelle 13: Spezifische BET-Oberfläche ($S_{m,BET}$), U_{CO_2} , S_{CH_2} und S_{CH_4} für verschiedene Kupfer-Zusammensetzungen xCu in einem Fe - xCu - Al_2O_3 - K-Katalysator mit $x=0; 3,3; 6,6; 13,2; 26,4$. Reaktionsbedingungen: 325 °C, 150 bar, 0,5 g Katalysator, $0,9 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$.

xCu	$S_{m,BET} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$U_{CO_2} / \%$	$S_{CH_2} / \%$	$S_{CH_4} / \%$
0	139	53	30	58
3,3	168	55	34	54
6,6 (Referenz)	154	48	41	46
13,2	163	49	36	50
26,4	143	49	41	47

In **Abbildung 40** links ist die Adsorptionsisotherme für den aluminiumoxidfreien Katalysator (rot) und den Katalysator mit dem 4-fachen Aluminiumoxid-Gehalt (schwarz) gezeigt. Letztere (schwarz in **Abbildung 40** links) ist exemplarisch für die Adsorptionsisothermen der aluminiumoxidhaltigen Katalysatoren aufgetragen. Die Adsorptionsisotherm ohne Aluminiumoxid-Zusatz (rot in **Abbildung 40** links) unterscheidet sich von den anderen Isothermen. Die Porengrößenverteilung für die Aluminiumoxid-Variation ist in **Abbildung 40** rechts illustriert. Die aluminiumoxidhaltigen Katalysatoren zeigen, ähnlich wie bei der Kupfer-Variation, eine enge Verteilung der Poren mit Porenradien zwischen 20 und 30 Å. Der mittlere Porenradius für die aluminiumoxidhaltigen Katalysatoren liegt zwischen 22 und 25 Å. Für den aluminiumoxidfreien Katalysator resultiert eine vergleichsweise breite Verteilung der Poren mit Porenradien zwischen 50 und 100 Å, die der Übersicht halber nicht in der Abszisse in **Abbildung 40** rechts berücksichtigt wurde.

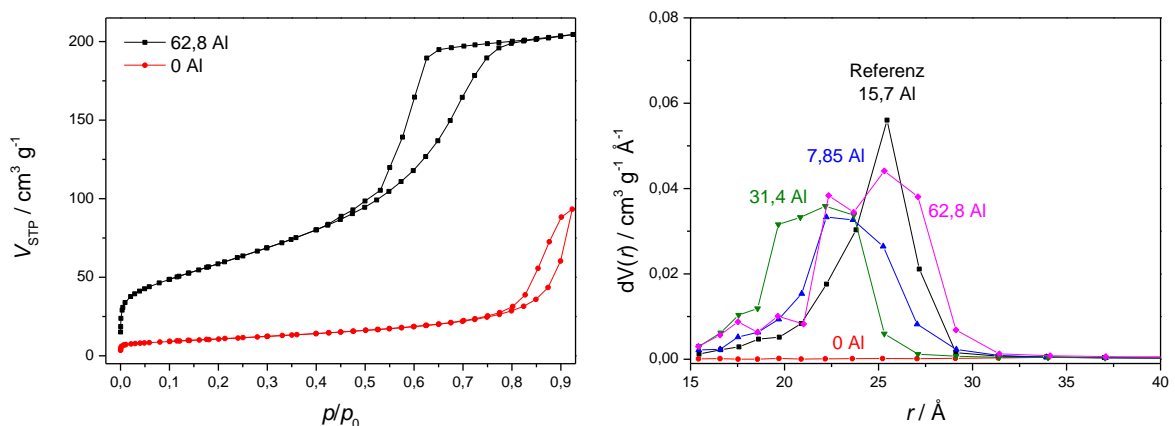


Abbildung 40: Adsorptionsisotherme eines aluminiumoxidfreien Katalysators Fe - Cu - K (100 - 6,6 - 4) (rot) und eines Katalysators mit dem 4-fachen Aluminiumoxid-Gehalt Fe - Cu - Al_2O_3 - K (100 - 6,6 - 62,8 - 4) (schwarz) (links) sowie Porengrößenverteilung $dV(r)$ (rechts) für verschiedene Aluminiumoxid-Zusammensetzungen yAl_2O_3 in einem Fe - Cu - yAl_2O_3 - K-Katalysator mit $y=0; 7,85; 15,7; 31,4; 62,8$.

Die spezifische BET-Oberfläche nimmt von 40 auf 220 m² g⁻¹ aufgrund des zunehmendem Aluminiumoxid-Gehalt zu (**Abbildung 40** rechts). Der Vergleich mit den Ergebnissen aus den T-Screening-Experimenten zeigt, dass der Aluminiumoxid-Zusatz erforderlich ist, um hohe Kohlenwasserstoff-Selektivitäten zu erreichen. Allerdings nimmt die katalytischer Performance ab einem $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ g ab und es wird vermehrt CH₄ gebildet.

Tabelle 14: Spezifische BET-Oberfläche ($S_{\text{m,BET}}$), U_{CO_2} , S_{CH_2} und S_{CH_4} für verschiedene Aluminiumoxid-Zusammensetzungen $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in einem Fe - Cu - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ - K-Katalysator mit $\gamma=0; 7,85; 15,7; 31,4; 62,8$. Reaktionsbedingungen: 325 °C, 150 bar, 0,5 g Katalysator, 0,9 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

γAl	$S_{\text{m,BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$U_{\text{CO}_2} / \%$	$S_{\text{CH}_2} / \%$	$S_{\text{CH}_4} / \%$
0	38	16	37	5
7,85	139	47	43	45
15,7 (Referenz)	154	48	41	46
31,4	165	47	43	45
62,8	218	32	27	50

In **Abbildung 41** links sind die Adsorptionsisothermen für den Katalysator ohne Kalium-Zusatz (rot) sowie mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (pink) gezeigt. Mit zunehmendem Kalium-Gehalt verschiebt sich das Ende der Hysterese zu niedrigen Relativdrücken, was mit einer erschwerten Desorption aus der Pore zusammenhängt. Aus der Porengrößenverteilung in **Abbildung 41** rechts wird ersichtlich, dass sich die Verteilung mit zunehmendem Kalium-Gehalt zu niedrigeren Porenradien verschiebt (Ausnahme: Referenzkatalysator Fe - Cu - Al₂O₃ - K).

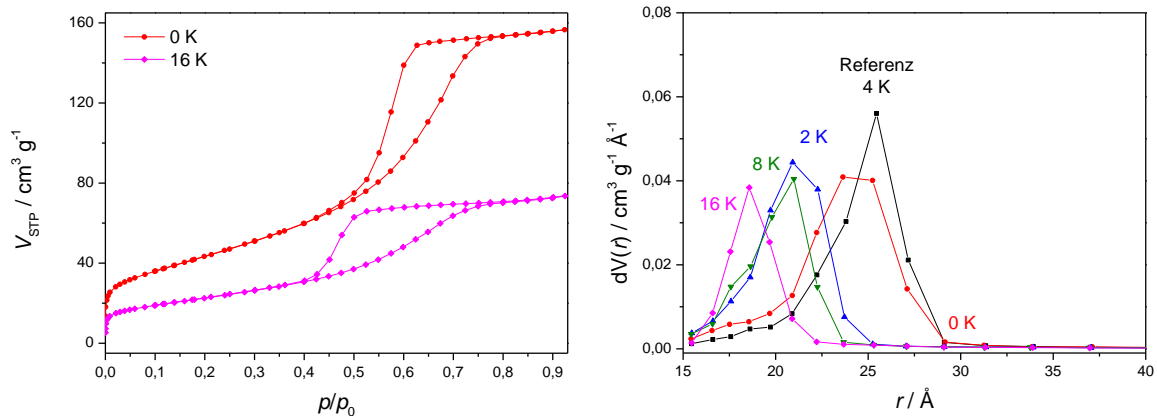


Abbildung 41: Adsorptionsisotherme eines kaliumfreien Katalysators Fe - Cu - Al₂O₃ (100 - 6,6 - 15,7) (rot) und eines Katalysators mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt Fe - Cu - Al₂O₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 4) (pink) (links) sowie Porengrößenverteilung $dV(r)$ (rechts) für verschiedene Kupfer-Zusammensetzung zK in einem Fe - Cu - Al₂O₃ - zK -Katalysator mit $z=0; 2; 4; 8; 16$.

Zudem wird eine Verbreiterung der Verteilung mit abnehmendem Kalium-Gehalt festgestellt (**Abbildung 41** rechts). In diesem Zusammenhang wird eine sinkende Kohlenwasserstoff-Selektivität und eine zunehmende CH₄-Selektivität beobachtet (**Tabelle 15**). Die Bestimmung der BET-Oberfläche zeigt, dass diese mit zunehmendem Kalium-Gehalt abnimmt (**Tabelle 15**), was bereits aus der Literatur bekannt ist [Maitlis et al.-2013, Milburn et al.-1996]. Allerdings ist eine kontinuierliche Zunahme der katalytischen Performance zu erkennen.

Tabelle 15: Spezifische BET-Oberfläche ($S_{m,BET}$), U_{CO_2} , S_{CH_2} und S_{CH_4} für verschiedene Kalium-Zusammensetzungen zK in einem Fe - Cu - Al₂O₃ - zK -Katalysator mit $z=0; 2; 4; 8; 16$. Reaktionsbedingungen: 325 °C, 150 bar, 0,5 g Katalysator, 0,9 g_{kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

zK	$S_{m,BET} / m^2 g^{-1}$	$U_{CO_2} / \%$	$S_{CH_2} / \%$	$S_{CH_4} / \%$
0	162	20	21	61
2	155	30	34	44
4 (Referenz)	154	48	41	46
8	129	51	38	47
16	83	53	58	29

Die reduktionsfördernde Promotorwirkung des Kupfers in dem betrachteten Katalysator wurde untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Zusatz von Kupfer die Reduktion des Eisen-Oxids erleichtert. Um diesen Effekt zu bestätigen, wurden TG-Untersuchungen durchgeführt, die das Reduktionsverhalten des kupferfreien Katalysators im Vergleich zum Referenzkatalysator zeigen sollen. In **Abbildung 42** sind die Ergebnisse aus der TG-Untersuchung für den Referenzkatalysator (durchgezogene Linie) und den kupferfreien (gestrichelte Linie) Katalysator gezeigt. Die TG-Kurven zeigen ein unterschiedliches Reduktionsverhalten. Der Massenverlust des Referenzkatalysators erfolgt bereits bei niedrigeren Temperaturen. Der erste scharfe Peak der DTG-Kurve ist auf die Reduktion des Kupfer-Oxids (CuO) zurückzuführen (vergleiche hierzu **Abbildung 76** im Anhang). Die TG- bzw. DTG-Kurve für die Reduktion des Eisen-Oxids (zweite Stufe bzw. Peak in **Abbildung 42** links) ist für den kupferfreien Katalysator um ca. 180 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Die Reduktion des Eisen-Oxids verläuft damit ohne Kupfer erst bei höheren Temperaturen ab. Die reduktionsfördernde Eigenschaft des Kupfers für das Fe - Cu - Al₂O₃ - Katalysatorsystem konnte damit bestätigt werden.

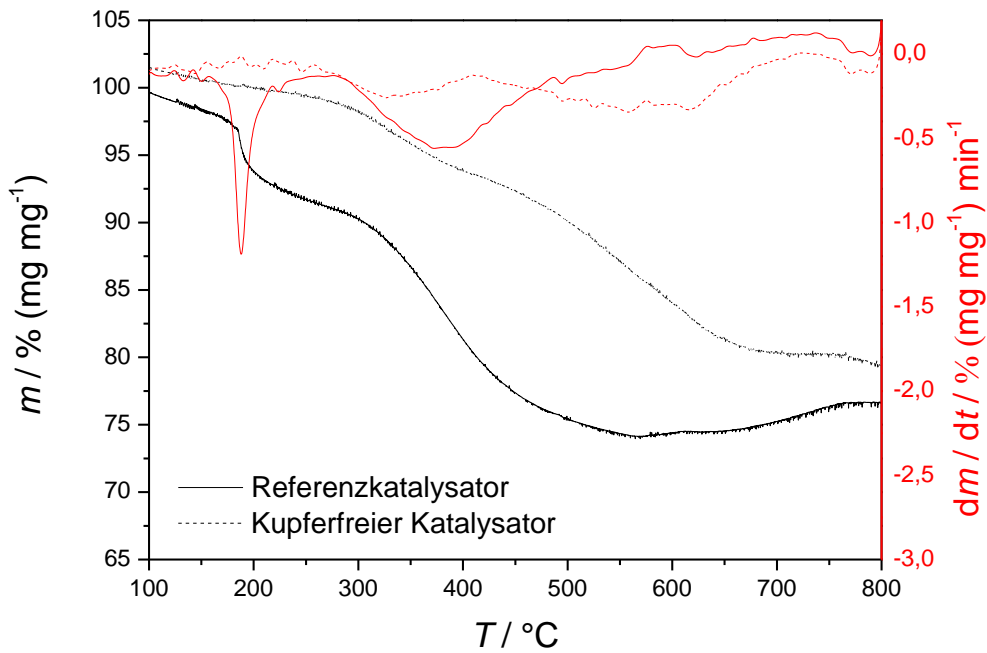


Abbildung 42: Masseänderung (schwarz) und erste zeitliche Ableitung der Masseänderung (rot) in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Reduktion des Referenzkatalysators Fe - Cu - Al₂O₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 4) (durchgezogene Linie) und des kupferfreien (gestrichelte Linie) Katalysators Fe - Al₂O₃ - K (100 - 15,7 - 4) in reinem H₂-Strom und Atmosphärendruck.

6.2.2.3. Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus der Variation der Promotorzusammensetzung eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 4) sind in **Tabelle 16** zusammengefasst:

Tabelle 16: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Variation der Promotorzusammensetzung (Cu, Al und K) des Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 4).

Promotor-zusammensetzung	U_{CO_2}	S_{CH_4}	S_{CO}	S_{CH_2}
xCu ↑	konst.	↓	konst.	↑
yAl ↑ bis y=30 g	↑	↑	↓	↑
zK ↑	↑	↓	↓	↑

Die katalytische Performance konnte bei der Variation der Promotorzusammensetzung allein durch Erhöhung des Kalium-Gehaltes verbessert werden. Der Zusatz von Aluminiumoxid ist erforderlich, sollte aber einen Gehalt von 30 g (bezogen auf 100 g Eisen) nicht überschreiten, da der CO₂-Umsatz und die Kohlenwasserstoff-Selektivität mit zunehmendem Aluminiumoxid-Gehalt wieder abnehmen. Kupfer zeigt keinen Einfluss auf die katalytische Performance. Allerdings konnte die reduktionsfördernde Eigenschaft des Kupfers bestätigt werden. Höherer

Kohlenwasserstoffe konnten allein mit dem Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,6 - 15,7 - 16) erhalten werden. Aus diesem Grund wurden weitere reaktionstechnischen Untersuchungen (Kapitel 6.2.3) für diesen Katalysator durchgeführt.

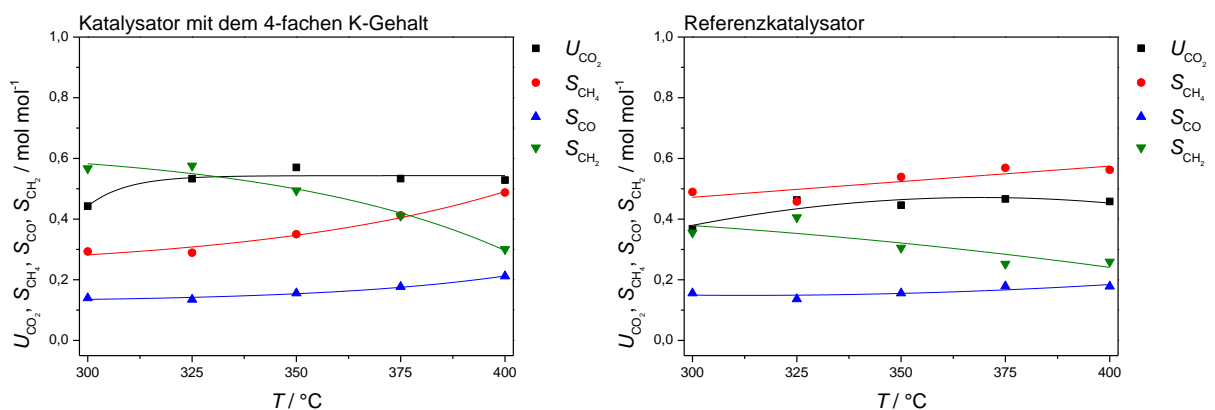
Die N₂-Physisoptionsmessungen haben gezeigt, dass es sich bei den untersuchten Katalysatoren um mesoporöse Materialien mit Porenradien zwischen 20 und 30 Å und einer BET-Oberfläche von 80 bis 220 m² g⁻¹ handelt (γAl = 0 ausgenommen). Aus dem Verlauf der Hysterese kann die Form der Poren abgeleitet werden. Für die hier untersuchten Katalysatoren sind Poren mit engen Porenausgängen, sogenannten Flaschenhalsporen, abzuleiten.

6.2.3. Das Katalysatorsystem Fe - Cu - Al₂O₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 16)

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse aus den reaktionstechnischen Untersuchungen im CSTR des Katalysators mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,6 - 15,7 - 16) vorgestellt werden.

6.2.3.1. Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur ist in **Abbildung 43** links im Vergleich zum Referenzkatalysator Fe - Cu - Al₂O₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 4) **Abbildung 43** rechts gezeigt. Die Produktselektivität ändert sich mit der Temperatur bei nahezu konstantem CO₂-Umsatz, der zwischen 300 und 325 °C leicht zunimmt. Für die Bildung von Kohlenwasserstoffen sind niedrige Temperaturen unter 325 °C notwendig. Die Kohlenwasserstoff-Selektivität nimmt ab Temperaturen größer 325 °C von ca. 60 auf 30 % ab. Das unerwünschte Nebenprodukt CH₄ wird bevorzugt bei höheren Temperaturen gebildet. Die CO-Selektivität ist über den gemessenen Temperaturbereich nahezu konstant. Im Vergleich zum Referenzkatalysator (**Abbildung 43** rechts) lässt sich eine höhere Kohlenwasserstoff-Selektivität bei gleichzeitig niedrigerer CH₄-Bildung und höherem CO₂-Umsatz erzielen.

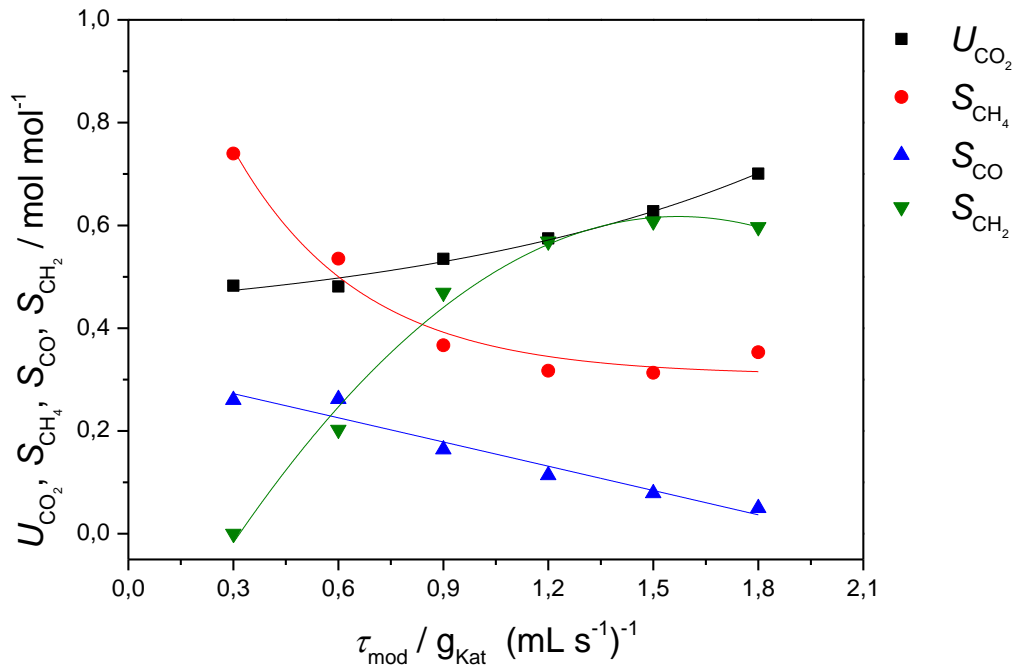


Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat}, 150 bar, H₂:CO₂=3, τ_{mod}=0,9 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

Abbildung 43: CO₂-Umsatz und Produktselektivität in Abhängigkeit von der Temperatur für den Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,6 - 15,7 - 16) (links) und den Referenzkatalysator Fe - Cu - Al₂O₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 4) (rechts) [Beißwenger-2014].

6.2.3.2. Einfluss der Katalysatorbelastung

Der Einfluss der Katalysatorbelastung ist in **Abbildung 44** dargestellt. Auf Basis der Ergebnisse aus dem T -Screenings in Abschnitt 6.2.3.1 wurde für die Variation der modifizierten Verweilzeit bei einer Temperatur von 325 °C gewählt.



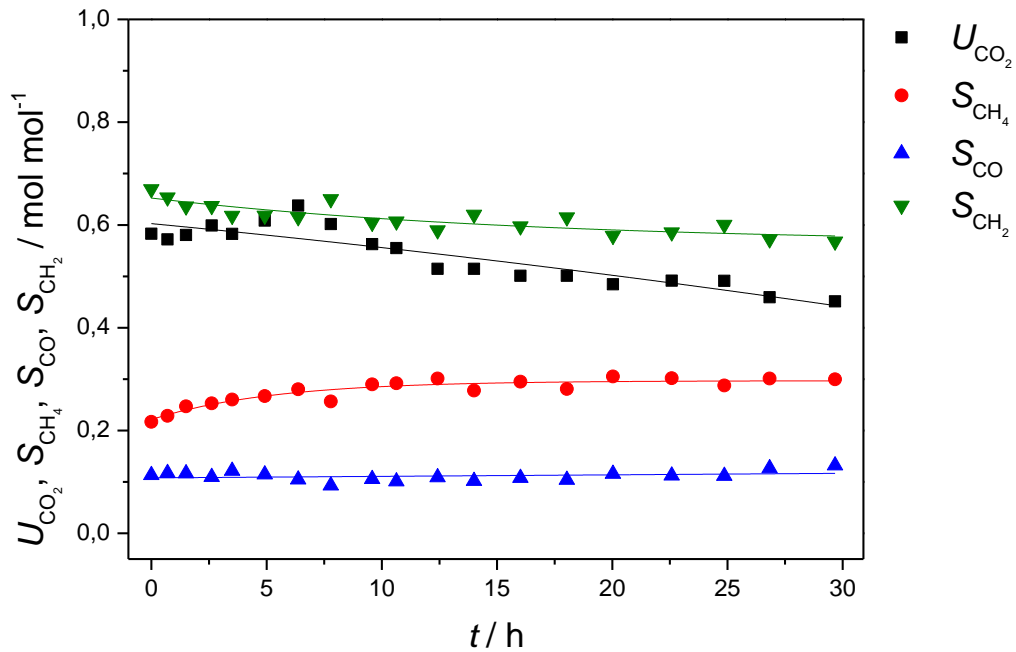
Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat} , 150 bar, 325 °C, $\text{H}_2:\text{CO}_2=3$.

Abbildung 44: CO_2 -Umsatz und Produktselektivität in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit für den Fe - Cu - Al_2O_3 - K-Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,6 - 15,7 - 16) [Beißwenger-2014].

Eine hohe modifizierte Verweilzeit ($\tau_{\text{mod}}=1,8 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$) begünstigt die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei gleichzeitiger Unterdrückung der CH_4 -Selektivität (**Abbildung 44**). Die CO-Selektivität nimmt dabei mit zunehmender modifizierter Verweilzeit ab. Außerdem kann eine CO_2 -Umsatzsteigerung von 50 auf 70 % beobachtet werden.

6.2.3.3. Stabilitätsmessung

Um das Desaktivierungsverhalten des Katalysators zu untersuchen, wurde dieser für 30 h einer Stabilitätsmessung unterzogen. Die Änderung des CO_2 -Umsatzes und der Produktselektivität in Abhängigkeit von der Laufzeit ist in **Abbildung 45** dargestellt. Mit der Laufzeit nimmt der CO_2 -Umsatz nach einer leichten Anstiegsphase um ein $\frac{1}{4}$ des Anfangswertes ab (nach 30 h). Die CO-Selektivität ist über die gemessene Reaktionszeit konstant (10 %). Die CH_4 -Selektivität nimmt in den ersten 10 h von 20 auf 30 % zu und bleibt hierbei konstant. Zu Beginn der Reaktion ist eine hohe Kohlenwasserstoff-Selektivität von ca. 70 % zu beobachten, die nach 30 h auf 60 % abnimmt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Katalysator nach einer Einlaufphase, in der die Kohlenwasserstoff-Selektivität am höchsten ist, eine abnehmende katalytische Performance zeigt. Erst nach 10 h weisen die verschiedenen Produktselektivitäten konstante Werte auf.



Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat}, 150 bar, 325 °C, H₂:CO₂=3, $\tau_{\text{mod}}=0,9 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$.

Abbildung 45: CO₂-Umsatz und Produktselektivität in Abhängigkeit von der Laufzeit für den Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,6 - 15,7 - 16) [Beißwenger-2014].

6.2.3.4. Charakterisierung

Im Vergleich zum Referenzkatalysator Fe - Cu - Al₂O₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 4) weist der Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,6 - 15,7 - 16) eine um die Hälfte geringere BET-Oberfläche auf (siehe Kapitel 6.2.2.2). Untersuchungen zum Reduktionsvorgang zeigen, dass die Reduktion des CuO (erste TG-Stufe bzw. erster DTG-Peak) für den Referenzkatalysator bei einer niedrigeren Temperatur (200 °C) stattfindet. Die Reduktion des CuO für den Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt erfolgt erst bei 250 °C. Entsprechend setzt auch die Reduktion des Eisen-Oxids für den Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt bei einer höheren Temperatur ein. Eine Erhöhung des Kalium-Gehaltes hat einen Einfluss auf die Reduktionstemperatur des Kupfer- und des Eisen-Oxids in einem Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 6,6 - 15,7 - 4) (**Abbildung 46**).

Die Phasenzusammensetzung des Katalysators vor und nach der Reaktion wurde mit Hilfe von XRD-Messungen bestimmt, um mögliche Phasenänderungen, bedingt durch die Reaktion, identifizieren zu können. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Eisen in kalzinierten FT-Katalysatoren als $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vorliegt [Bukur et al.-1995, de Smit et al.-2008]. Der hier vermessene Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,6 - 15,7 - 16) liegt amorph vor, sodass keine Aussage über die vorliegende Eisen-Phase im Katalysator möglich ist. Mit dem Kenntnis aus der Literatur sind jedoch die in **Abbildung 47** aufgeführten simulierten Diffraktogramme für Eisen-Oxid und Eisen-Oxidhydroxid-Phasen denkbar.

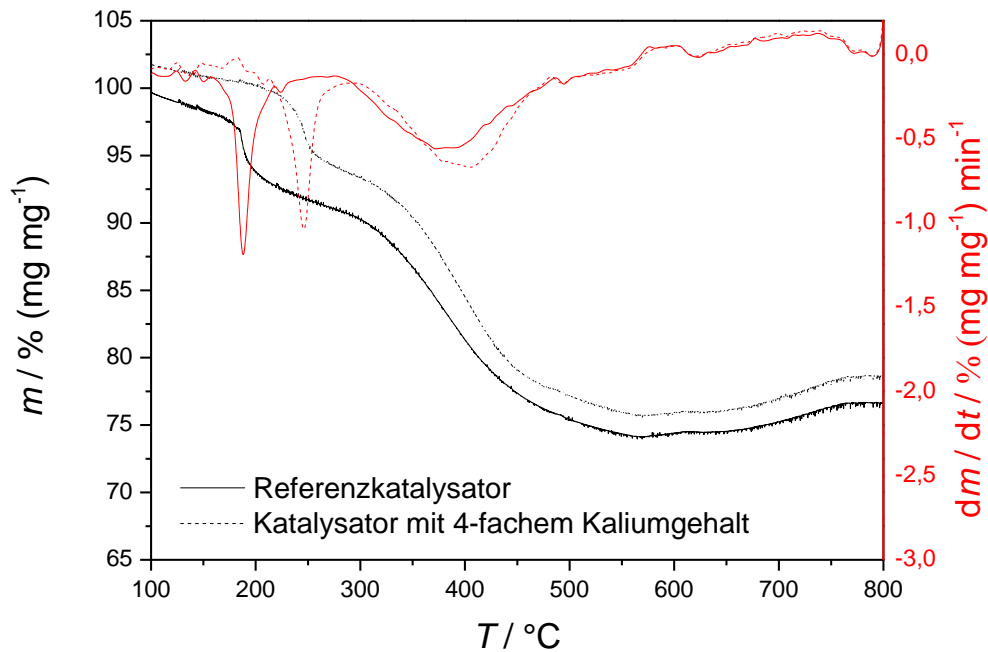


Abbildung 46: Masseänderung (linke y-Achse in schwarz) und erste zeitliche Ableitung der Masseänderung (rechte y-Achse in rot) in Abhängigkeit von der Temperatur für die Reduktion des Referenzkatalysators Fe - Cu - Al_2O_3 - K (100 - 6,6 - 15,7 - 4) (durchgezogene Linie) und des Katalysators mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt Fe - Cu - Al_2O_3 - K (100 - 6,6 - 15,7 - 16) (gestrichelte Linie) in reinem H_2 -Strom und Atmosphärendruck.

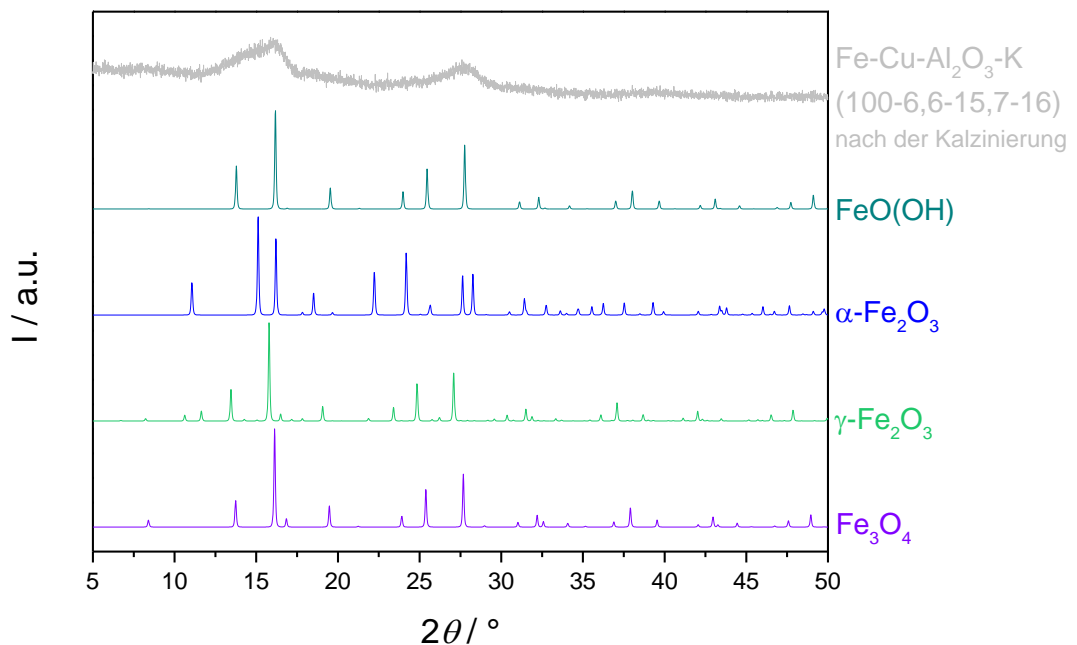


Abbildung 47: Pulverdiffraktogramme eines Fe - Cu - Al_2O_3 - K-Katalysators mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,6 - 15,7 - 16) (grau) nach der Kalzinierung. Vergleich des Pulverdiffraktogramms mit den simulierten Diffraktogrammen des Eisen(III)-oxidhydroxids ($\text{FeO}(\text{OH})$), Hämatits ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Maghemits ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und des Magnetits (Fe_3O_4).

Die XRD-Messung des Katalysators nach der Reaktion (nach 30 h) zeigt, dass sich die Kristallgröße verändert hat. Anhand der simulierten Pulverdiffraktogramme konnte metallisches Kupfer, Fe_3O_4 und das Fe_5C_2 detektiert werden (**Abbildung 48**). Die für die FTS wichtigste Eisen-Phase stellt Fe_5C_2 [Bukur et al.-1995, de Smit et al.-2008, Gnanamani et al.-2013] dar, das sich erst unter FT-Reaktionsbedingungen bildet. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass nach 30 h sowohl die FT-aktive Fe_5C_2 -Phase, als auch die FT-inaktive Fe_3O_4 -Phase des Eisens vorhanden sind. Das Pulverdiffraktogramm des Katalysators zeigt zudem kristallines SiO_2 , das aus der Quarzwolle aus der Katalysatorfixierung im Reaktor hervorgeht. Die XRD-Messung der amorphen Quarzwolle vor der Reaktion (grau in **Abbildung 48**) soll diese Annahme bestätigen. Neben der Auffindung des FT-inaktive Fe_3O_4 kann die Desaktivierung des Katalysators des Weiteren mit der Zunahme der Kristallgröße erklärt werden. Dieser Zusammenhang wurde bereits von Prasad et al. beobachtet [Prasad et al.-2008].

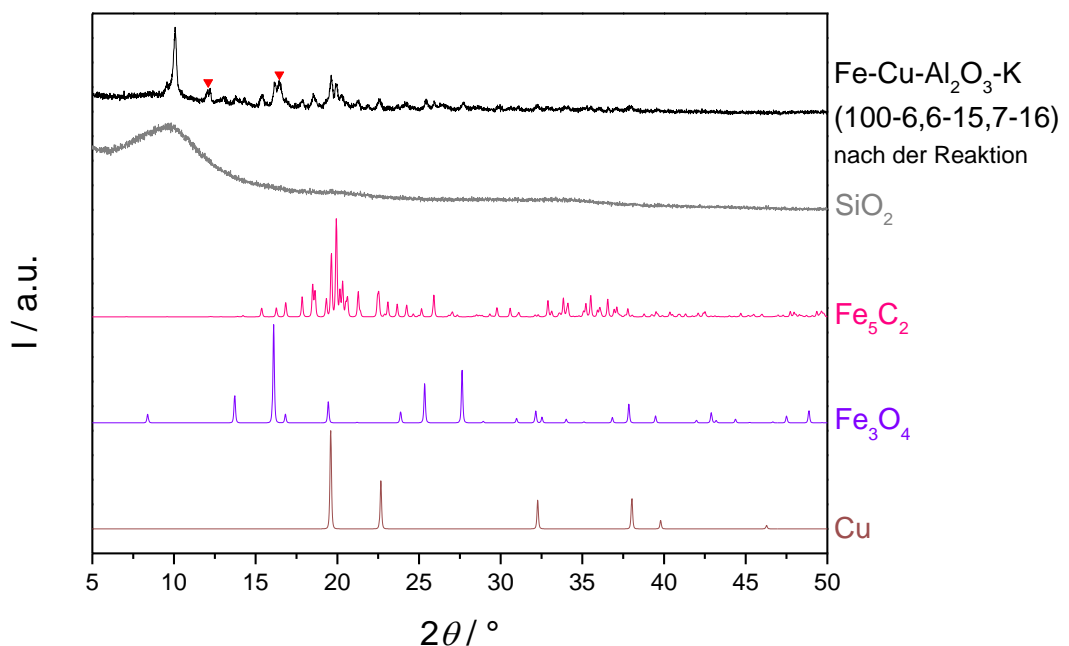


Abbildung 48: Pulverdiffraktogramme eines Fe - Cu - Al_2O_3 - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 16) nach der Reaktion (schwarz) und der Quarzwolle aus der Katalysatorfixierung (grau). Vergleich der Pulverdiffraktogramme mit den simulierten Diffraktogrammen des Hägg-Carbids (Fe_5C_2), Magnetits (Fe_3O_4) und des metallischen Kupfers (Cu). Die rot markierten Reflexe (▼) konnte nicht zugeordnet werden.

Die ICP-OES-Messung konnte zeigen, dass die erstrebte Katalysatorzusammensetzung (100 - 6,6 - 15,7 - 16) mit der verwendeten Präparationsmethode (Alkalimetall-Dotierung durch Imprägnierung) (Kapitel 4.2.3) erzielt werden konnte. Diese beträgt für den Fe - Cu - Al_2O_3 - K-Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,2 - 15,2 - 15,7).

6.2.3.5. Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus den reaktionstechnischen Untersuchungen eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 16) sind in **Tabelle 17** zusammengefasst.

Tabelle 17: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den reaktionstechnischen Untersuchungen (T , τ_{mod}) für einen Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,6 - 15,7 - 16).

Reaktionsparameter	U_{CO_2}	S_{CH_4}	S_{CO}	S_{CH_2}
$T \uparrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow
$\tau_{\text{mod}} \uparrow$	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\uparrow

Eine Erhöhung der modifizierten Verweilzeit ($\tau_{\text{mod}} = 1,8 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$) begünstigt den CO₂-Umsatz und die Kohlenwasserstoff-Selektivität. Die CH₄-Selektivität nimmt dabei ab. Gleichzeitig ist eine Erhöhung der CO- und CH₄-Selektivität zu verzeichnen. Die höchste Kohlenwasserstoff-Selektivität wurde für den Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,6 - 15,7 - 16) bei den in **Tabelle 18** aufgeführten Reaktionsbedingungen erhalten. Die Durchführung einer Stabilitätsmessung (bis 30 h) konnte einen konstanten Verlauf des CO₂-Umsatzes und der Produktselektivitäten nach 10 h zeigen.

Tabelle 18: Optimale Reaktionsbedingungen für einen Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator mit dem 4-fachen Kalium-Gehalt (100 - 6,6 - 15,7 - 16), CO₂-Umsatz und Produktselektivitäten.

Reaktionsbedingungen	$U_{\text{CO}_2} / \%$	$S_{\text{CH}_4} / \%$	$S_{\text{CO}} / \%$	$S_{\text{CH}_2} / \%$
0,5 g, 150 bar, 325 °C, H ₂ :CO ₂ =3, 1,8 g _{Kat} (mL s ⁻¹) ⁻¹	70	35	5	60

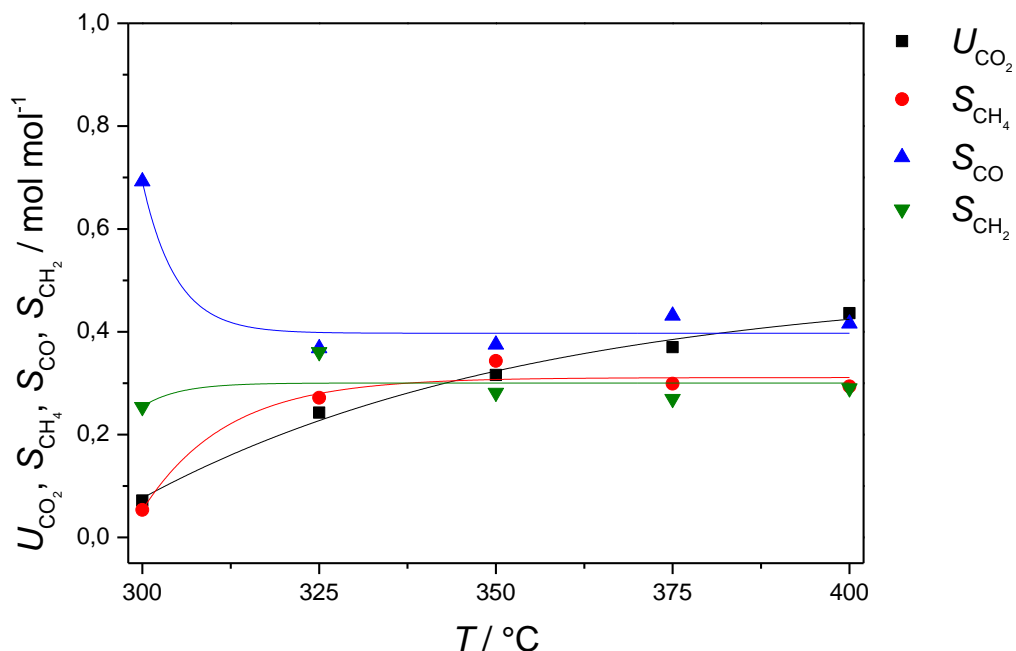
Eine Erhöhung des Kalium-Gehaltes hat einen Einfluss auf die Reduktionstemperatur des Kupfer- und des Eisen-Oxids in einem Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 6,6 - 15,7 - 4). Durch Untersuchungen der Phasenzusammensetzung des Katalysators vor (amorph) und nach der Reaktion (kristallin) mit Hilfe von XRD-Messungen konnte eine Zunahme der Kristallgröße beobachtet werden. Ferner konnte Kupfer, die FT-inaktive Eisen-Phase Fe₃O₄ und die FT-aktive Eisen-Phase Fe₅C₂ in dem Katalysator nach der Reaktion detektiert werden. Die für die FTS wichtigste Eisen-Phase stellt Fe₅C₂ dar, die sich erst unter FT-Reaktionsbedingungen ausbildet.

6.2.4. Das Katalysatorsystem Fe - Cu - Al₂O₃ - AM mit AM = K, Na (100 - 10 - 13 - 10)

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse aus den reaktionstechnischen Untersuchungen im PFR für einen Fe - Cu - Al₂O₃ - AM-Katalysator mit Kalium bzw. Natrium als Alkalimetall (AM) und mit einer Zusammensetzung von (100 - 10 - 13 - 10) vorgestellt werden.

6.2.4.1. Einfluss der Temperatur und des Drucks

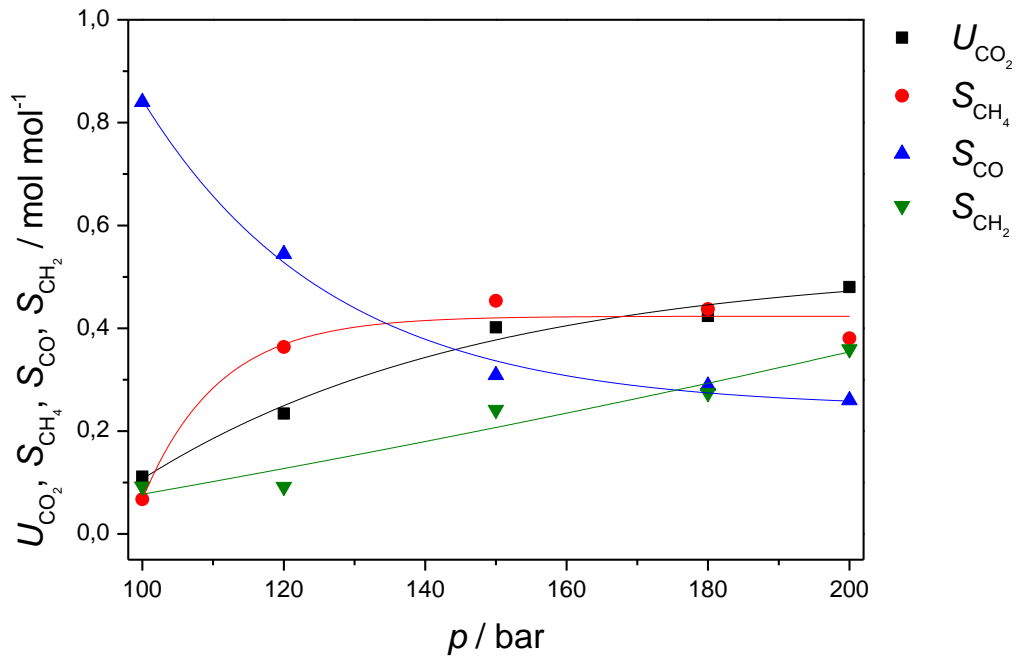
In **Abbildung 49** ist der Einfluss der Temperatur auf den CO₂-Umsatz und die Produktselektivität für den Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator gezeigt. Der CO₂-Umsatz nimmt von ca. 10 auf 40 % mit der Temperatur zu. Ebenso ist mit der Temperatur ein Anstieg der CH₄-Selektivität von ca. 5 auf 30 % zu beobachten, der ab einer Temperatur von 350 °C konstant bleibt. Die CO-Selektivität nimmt ab einer Temperatur von 325 °C auf einen Wert von ca. 40 % ab. Die Kohlenwasserstoff-Selektivität ist nach einem leichten Anstieg von 300 auf 325 °C mit einem Wert von ca. 30 % gleichbleibend.



Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat}, 150 bar, H₂:CO₂=3, τ_{mod}=0,9 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

Abbildung 49: CO₂-Umsatz und Produktselektivität in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10).

Die Druckabhängigkeit für dieses Katalysatorsystem ist in **Abbildung 50** bei einer Temperatur von 325 °C gezeigt, da bei dieser Temperatur die höchste Kohlenwasserstoff-Selektivität erzielt werden konnte (Kapitel 6.2.4.1). Ein Druckanstieg wirkt sich positiv auf den CO₂-Umsatz und die Kohlenwasserstoff-Selektivität aus. Bei Drücken kleiner 150 bar überwiegt die rWGS-Reaktion und es wird verhältnismäßig mehr CO gebildet. Steigt der Druck, so nimmt auch die FT-Aktivität zu (Zunahme der Kohlenwasserstoff-Selektivität von ca. 5 auf 35 %). Eine Druckerhöhung führt zu einem Anstieg der CH₄-Selektivität, die allerdings einen Wert von rund 40 % zwischen 120 und 200 bar nicht überschreitet.

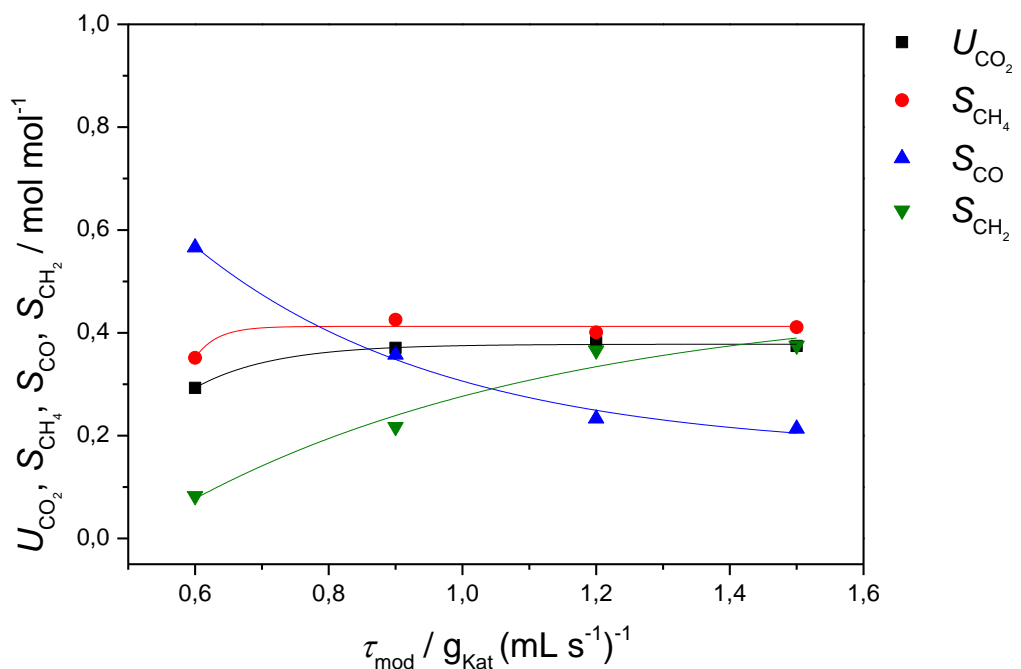


Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat}, 325 °C, H₂:CO₂=3, $\tau_{\text{mod}}=0,9 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$.

Abbildung 50: CO₂-Umsatz und Produktselektivität in Abhängigkeit von dem Druck für einen Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10).

6.2.4.2. Einfluss der Katalysatorbelastung

Der Einfluss der Katalysatorbelastung ist in **Abbildung 51** dargestellt.



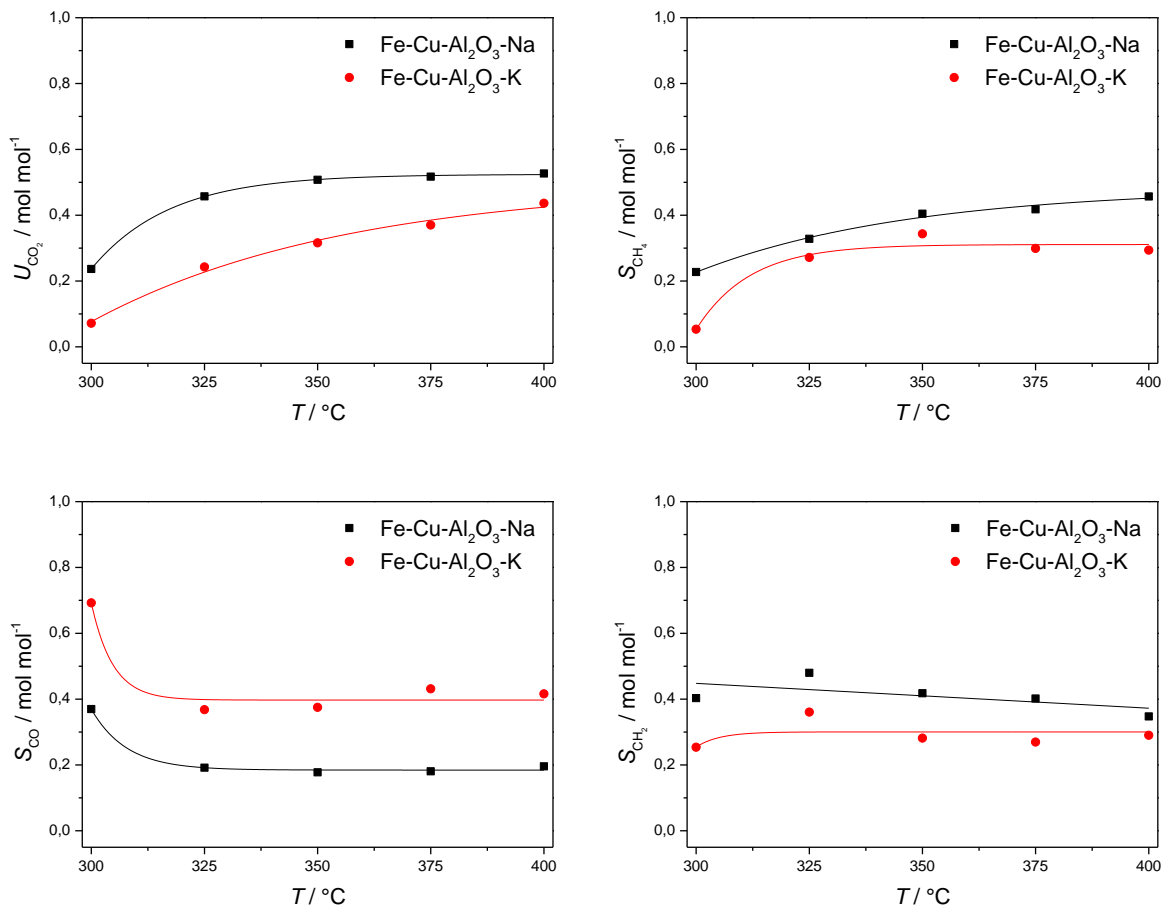
Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat}, 150 bar, 325 °C, H₂:CO₂=3.

Abbildung 51: CO₂-Umsatz und Produktselektivität in Abhängigkeit von der Katalysatorbelastung für einen Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10).

Die Untersuchungen wurden ebenso bei einer Temperatur von 325 °C durchgeführt, da hierbei die höchste Kohlenwasserstoff-Selektivität erzielt werden konnte (Kapitel 6.2.4.1). Der CO₂-Umsatz nimmt mit zunehmender Verweilzeit am Katalysator ebenso wie die Kohlenwasserstoff-Selektivität zu. Eine geringe Katalysatorbelastung (hohe modifizierte Verweilzeit) wirkt sich demnach positiv auf die Kohlenwasserstoff-Selektivität (Anstieg von ca. 10 auf 40 %) aus. Die Katalysatorbelastung zeigt in diesem Fall keinen Einfluss auf die CH₄-Selektivität. Diese weist fortwährend einen Wert von 40 % auf.

6.2.4.3. Substitution des Kaliums durch Natrium

Die Änderung der CO₂-Umsatzes und der Produktselektivitäten durch Substitution des Alkalimetalls Kalium durch Natrium wurde untersucht. Das Ergebnis ist in **Abbildung 52** gezeigt. Die Substitution bewirkt eine Erhöhung des CO₂-Umsatzes und der Kohlenwasserstoff-Selektivität. Allerdings ist hierbei eine Erhöhung der CH₄-Selektivität um ca. 10 % zu beobachten. Dieser Zusammenhang könnte mit der niedrigeren Basizität des Natriums im Vergleich zu Kalium erklärt werden (siehe hierzu Kapitel 2.5.2).



Reaktionsbedingungen: 0,5 g_{Kat}, 150 bar, H₂:CO₂=3, τ_{mod} =0,9 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

Abbildung 52: CO₂-Umsatz (oben links), CH₄- (oben rechts), CO- (unten links) und CH₂-Selektivität (unten rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Fe - Cu - Al₂O₃ - AM-Katalysator mit AM = K (rot), Na (schwarz) (100 - 10 - 13 - 10).

6.2.4.4. Charakterisierung

Das vorliegende Phasengemisch im kalzinierten Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (Fe - Cu - Al - K-Mischoxid) wurde mit den Phasen in den einzelnen Bestandteilen verglichen, um die Wiederfindung dieser zu ermitteln. Hierfür wurden die Bestandteile (Eisen, Kupfer, Aluminiumoxid und Kalium) einzeln gefällt, in der TG-Apparatur kalziniert und reduziert. Die Pulverdiffraktogramme hierzu können aus dem Anhang (Kapitel 11.10.1) in **Abbildung 72** für Eisen, **Abbildung 73** für Kupfer, **Abbildung 74** für Aluminiumoxid und **Abbildung 75** für Kalium entnommen werden. Das Pulverdiffraktogramm des kalzinierten Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (Fe - Cu - Al - K-Mischoxid) und die der Einzelbestandteile nach der Kalzinierung in der TG-Apparatur sind in **Abbildung 53** zusammen aufgetragen. Von den Einzelbestandteilen wird hauptsächlich α -Fe₂O₃ (blau) sowie amorphes γ -Al₂O₃ (grün) in der kalzinierten Katalysatorprobe wiedergefunden. Die Reflexe des CuO (rot) sowie des KNO₃ (hellblau) werden möglicherweise aufgrund ihres niedrigen Gehaltes überlagert.

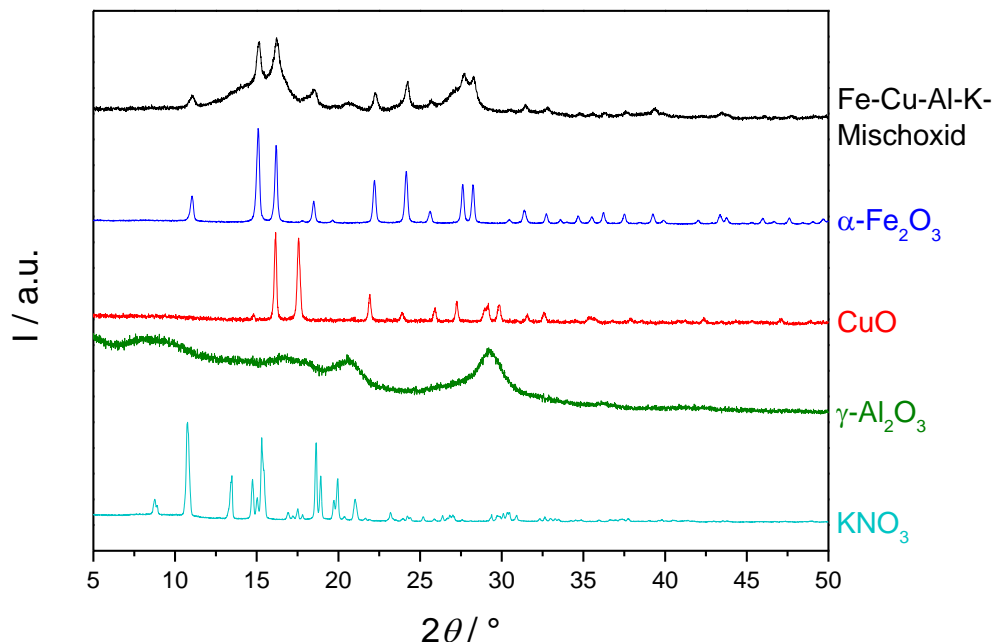


Abbildung 53: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des kalzinierten Katalysators (Fe-Cu-Al-K-Mischoxid) (schwarz) mit den Pulverdiffraktogrammen der einzelnen Bestandteile (α -Fe₂O₃, CuO, γ -Al₂O₃ und KNO₃) nach der Kalzinierung. Erläuterungen zu den vorhandenen Phasen in den einzelnen Bestandteilen siehe im Anhang in Kapitel 11.10.1.

Für den kalium- (**Abbildung 54**) und natriumhaltigen Katalysator (**Abbildung 55**) wurden anschließend XRD-Messungen nach der Reaktion (6 h) durchgeführt. Für beide Katalysatoren konnte Fe₅C₂ als einzige Eisen-Carbid-Phase detektiert werden. Des Weiteren ist Fe₃O₄ und SiO₂, das aus der Katalysatorfixierung im Reaktor hervorgeht, enthalten. Untersuchungen zur Aktivierung eines Fe - Cu - Al - K-Katalysator mit H₂/CO₂ als Ausgangsstoff wurden von Riedel et al. durchgeführt [Riedel et al.-2003]. Sie konnten die Ausbildung des Fe₅C₂ erst nach 50 h detektieren. In der CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen wurde Fe₅C₂ nach Abbruch der Reaktion (6 h) detektiert (**Abbildung 54**). Da Eisen-Carbide für die FT-Aktivität verantwortlich sind, müssen diese zu Beginn der Reaktion entstanden sein, da bereits ab einer

Temperatur von 300 °C eine FT-Aktivität festgestellt werden konnte (**Abbildung 49**). Eine schnellere Ausbildung der Eisen-Carbide unter überkritischen Bedingungen ist in diesem Zusammenhang denkbar.

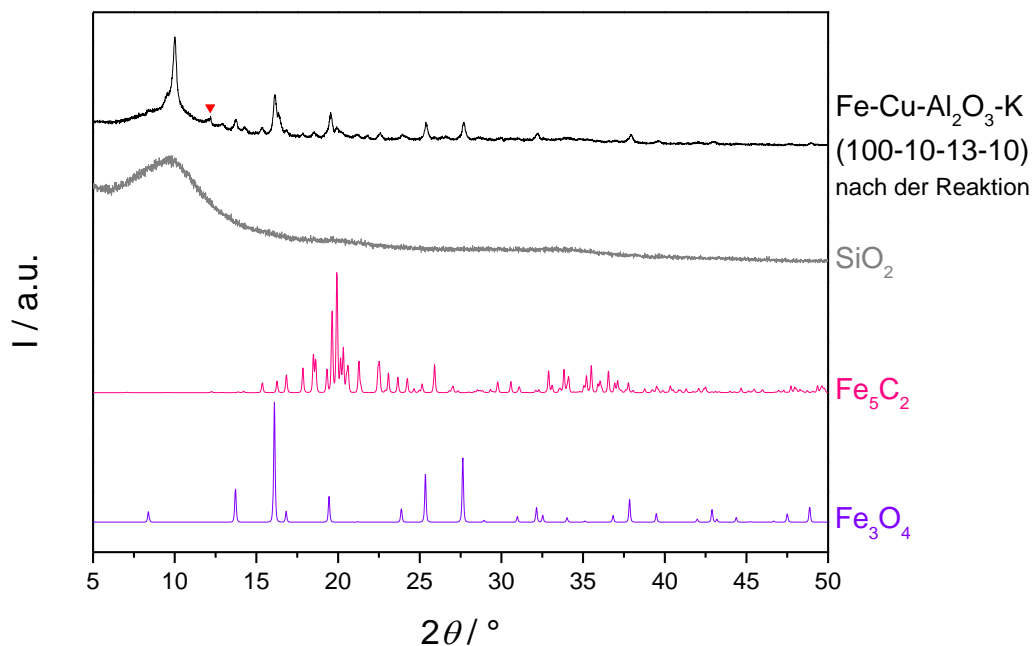


Abbildung 54: Pulverdiffraktogramme eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10) nach der Reaktion (schwarz) und der Quarzwolle aus der Katalysatorfixierung (grau). Vergleich der Pulverdiffraktogramme mit den simulierten Diffraktogrammen des Hägg-Carbids (Fe₅C₂) und des Magnetits (Fe₃O₄). Der rot markierte Reflex (▼) konnte nicht zugeordnet werden.

Für den Fe - Cu - Al₂O₃ - Na-Katalysator (nach der Reaktion) wurde eine Anpassung nach Rietveld durchgeführt. Diese Katalysatorprobe konnte ohne SiO₂-Verunreinigung isoliert werden. Das Pulverdiffraktogramm des Katalysators (schwarz) nach der Reaktion ist in **Abbildung 55** gezeigt. Neben Fe₅C₂ und Fe₃O₄ konnte im Vergleich zu dem Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator metallisches Kupfer und eine weitere Eisen-Phase detektiert werden, bei der es sich um das Eisen(II)-Carbonat, auch Siderit Fe(CO₃) genannt, handelt. Fe(CO₃) wurde bereits von Bukur et al. an einem Fe - Cu - K-Katalysator (100 - 0,3 - 0,8 in g) detektiert. Es wird während der FTS aus den Eisen-Carbiden gebildet [Bukur et al.-1995] und zählt zu den FT-inaktiven Phasen.

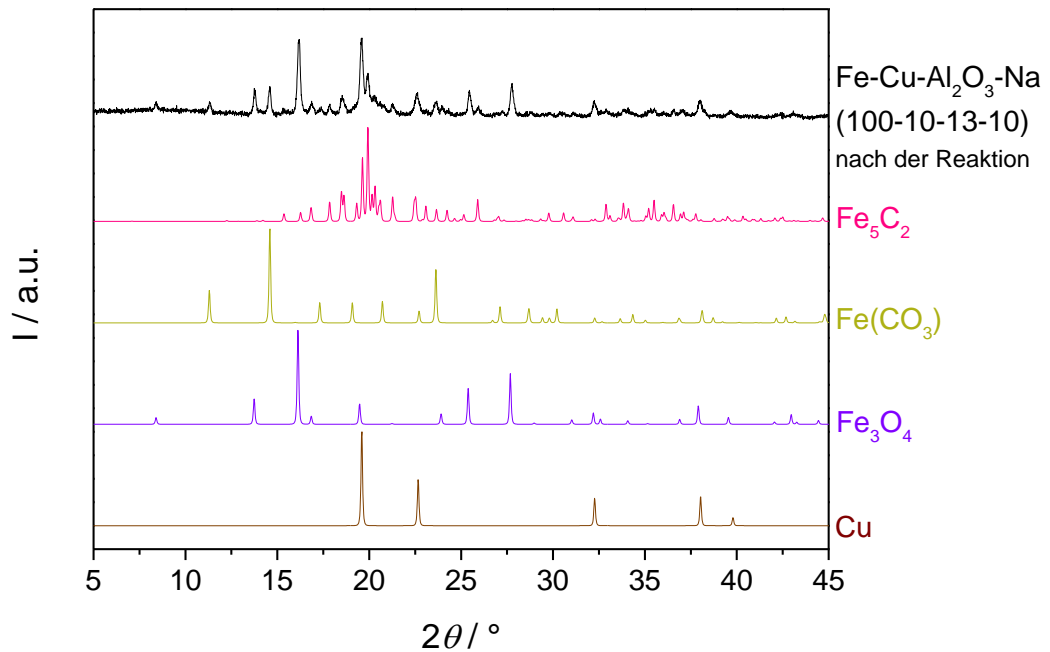


Abbildung 55: Pulverdiffraktogramm eines Fe - Cu - Al₂O₃ - Na-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10) nach der Reaktion (schwarz). Vergleich des Pulverdiffraktogramms mit den simulierten Diffraktogrammen des Hägg-Carbids (Fe₅C₂), Siderits (Fe(CO₃), Magnetits (Fe₃O₄) und des metallischen Kupfers (Cu).

Mit Hilfe der Anpassung nach der Rietveld-Methode konnte das Pulverdiffraktogramm simuliert und anhand dessen die Zusammensetzung der einzelnen Phasen in dem Fe - Cu - Al₂O₃ - Na-Katalysator (% (mol mol⁻¹)) ermittelt werden: Fe₅C₂ (42 %), Fe(CO₃) (17 %), Fe₃O₄ (33 %), Cu (8 %). Fe₅C₂ macht den größten Anteil im Katalysator aus, gefolgt von Fe₃O₄.

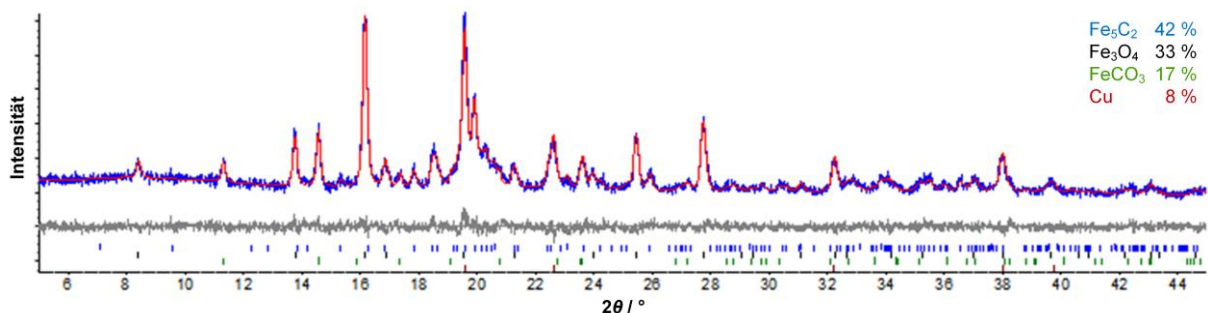


Abbildung 56: Pulverdiffraktogramm eines Fe - Cu - Al₂O₃ - Na-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10) nach der Reaktion (blau), Anpassung nach der Rietveld-Methode (rot) mit der modifizierten Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (pV-TCHZ) Profilfunktion und ein GOF von 1,05 mit $R_{wp} = 6,3$, Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (grau) sowie Reflexlagen des Hägg-Carbids (Fe₅C₂), Siderits (Fe(CO₃), Magnetits (Fe₃O₄) und des metallischen Kupfers (Cu).

Untersuchungen zum Reduktionsvorgang wurden für den kalium- und natriumhaltigen Katalysator durchgeführt. In Abhängigkeit vom Alkalimetall sind unterschiedliche Reduktionsvorgänge zu beobachten (**Abbildung 57** links). Die erste Masseänderung bei ca. 100 °C ist auf die Entfernung von Wasser, die daraufhin folgende Masseänderung auf die Reduktion des CuO, zurückzuführen (vergleiche hierzu **Abbildung 76** im Anhang). Mit abnehmendem Ionenradius des Alkalimetalls ($K > Na$) verschiebt sich die Reduktionstemperatur für die Reduktion des CuO sowie des α -Fe₂O₃ (TG-Stufen nach der CuO-Reduktion) hin zu höheren Temperaturen. Dieser Zusammenhang wurde bereits von Maitlis und Milburn et al. [Maitlis et al.-2013, Milburn et al.-1996] beobachtet. Der scharfe Peak der DTG-Kurve für die Reduktion des α -Fe₂O₃ im Falle des natriumhaltigen Katalysators spricht für eine höhere Dispersion des Eisens auf der Katalysator-Oberfläche [Yan et al.-2000].

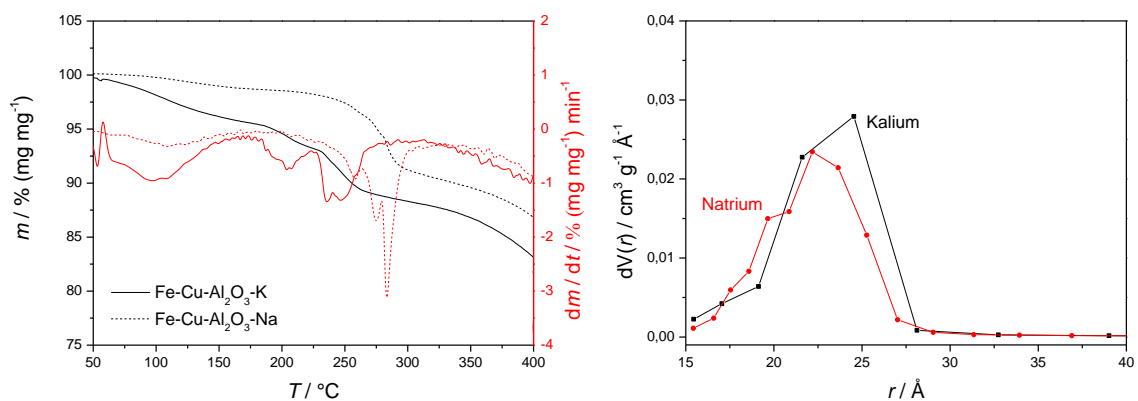


Abbildung 57: Masseänderung (linke y-Achse in schwarz) und erste zeitliche Ableitung der Masseänderung (rechte y-Achse in rot) in Abhängigkeit von der Temperatur für die Reduktion eines Fe - Cu - Al₂O₃ - AM-Katalysator mit AM = K (durchgezogene Linie), Na (gestrichelte Linie) (100 - 10 - 13 - 10) in reinem H₂-Strom und Atmosphärendruck (links). Porengrößenverteilung dV(r) eines Fe - Cu - Al₂O₃ - AM-Katalysator mit AM = K (schwarz), Na (rot) (100 - 10 - 13 - 10) (rechts).

Die Ergebnisse aus der N₂-Physisorptionsmessung sind in **Abbildung 57** rechts und in **Tabelle 19** aufgeführt. Die Klassifizierung der Adsorptionsisotherme und der Hysterese entspricht der in Kapitel 6.2.2.2 beschriebenen Typen. Die Porengrößenverteilungen für den kalium- und natriumhaltigen Katalysator sind vergleichbar und weisen eine enge Verteilung der Poren mit Porenradien zwischen 20 und 28 Å auf. Die BET-Oberfläche ist für den kaliumhaltigen Katalysator größer (**Tabelle 19**). Allerdings ist die katalytische Performance für die angegebenen Reaktionsbedingungen für den natriumhaltigen Katalysator (mit einer geringeren BET-Oberfläche) höher (**Tabelle 19**).

Tabelle 19: Spezifische BET-Oberfläche ($S_{m,BET}$), U_{CO_2} , S_{CH_2} und S_{CH_4} für einen Fe - Cu - Al₂O₃ - AM-Katalysator mit AM = K, Na (100 - 10 - 13 - 10). Reaktionsbedingungen: 325 °C, 150 bar, 0,5 g Katalysator, 0,9 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

Katalysator (Zusammensetzung in g)	$S_{m,BET} / m^2 g^{-1}$	$U_{CO_2} / \%$	$S_{CH_2} / \%$	$S_{CH_4} / \%$
Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - K (100 - 10 - 13 - 10)	135	24	36	27
Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - Na (100 - 10 - 13 - 10)	93	46	48	33

Die ICP-OES-Messung des natriumhaltigen Katalysators konnte zeigen, dass die erstrebte Katalysatorzusammensetzung (100 - 10 - 13 - 10), mit Ausnahme der Aluminiumoxidkomponente, erzielt werden konnte. Diese beträgt für den Fe - Cu - Al₂O₃ - Na-Katalysator (100 - 9,6 - 6,6 - 9,5).

6.2.4.5. Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus den reaktionstechnischen Untersuchungen eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 10 - 13 - 10) sind in **Tabelle 20** zusammengefasst.

Tabelle 20: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den reaktionstechnischen Untersuchungen (T , p , τ_{mod}) für einen Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10).

Reaktionsparameter	U_{CO_2}	S_{CH_4}	S_{CO}	S_{CH_2}
$T \uparrow$	↑	↑	↓	↓
$p \uparrow$	↑	↑	↓	↑
$\tau_{mod} \uparrow$	↑	↓	↓	↑

Ein hoher Druck und eine geringe Katalysatorbelastung (hohe modifizierte Verweilzeit) fördern die Bildung von Kohlenwasserstoffen bis zu Temperaturen von 350 °C. Die höchste Kohlenwasserstoff-Selektivität wurde für die in **Tabelle 21** aufgeführten Reaktionsbedingungen ermittelt.

Tabelle 21: Optimale Reaktionsbedingungen für einen Fe - Cu - Al₂O₃ - AM-Katalysator mit AM=K, Na (100 - 10 - 13 - 10), CO₂-Umsatz und Produktselektivitäten.

Katalysator Reaktionsbedingungen	$U_{\text{CO}_2} / \%$	$S_{\text{CH}_4} / \%$	$S_{\text{CO}} / \%$	$S_{\text{CH}_2} / \%$
Fe - Cu - Al₂O₃ - Na 0,5 g _{Kat} , 150 bar, 325 °C, H ₂ :CO ₂ =3, 0,9 g _{Kat} (mL s ⁻¹) ⁻¹	46	33	19	48
Fe - Cu - Al₂O₃ - K 0,5 g _{Kat} , 150 bar, 325 °C, H ₂ :CO ₂ =3, 0,9 g _{Kat} (mL s ⁻¹) ⁻¹	24	27	37	36

Die Substitution des Alkalimetalls Kalium durch Natrium konnte eine Verdoppelung des CO₂-Umsatzes sowie zu einer Erhöhung der Kohlenwasserstoff-Selektivität um 25 % bewirken. Nachteilig ist jedoch eine zunehmende CH₄-Selektivität um ca. 10 %.

Bei dem kalzinierten Katalysator handelt es sich um eine Mischoxid-Katalysatorvorstufe, die hauptsächlich aus α -Fe₂O₃ und γ -Al₂O₃ besteht. Die Cu- und K-Phasen werden möglicherweise überlagert und konnten daher nicht identifiziert werden. Mit Hilfe von XRD-Messungen des Katalysators nach der Reaktion (nach 6 h) konnte die FT-aktive Fe₅C₂-Phase detektiert werden. Außerdem konnte für den Fe - Cu - Al₂O₃ - Na-Katalysator mit einer Anpassung nach Rietveld folgende Zusammensetzung (% (mol mol⁻¹)) ermittelt werden: Fe₅C₂ (42 %), Fe(CO₃) (17 %), Fe₃O₄ (33 %), Cu (8 %). Fe₃O₄ und Fe(CO₃) gehören hierbei zu den FT-inaktiven Phasen.

Untersuchungen zum Reduktionsvorgang haben gezeigt, dass in Abhängigkeit vom Alkalimetall unterschiedliche Reduktionsvorgänge zu beobachten sind. Die Reduktionstemperatur verschiebt sich mit abnehmendem Ionenradius des Alkalimetalls (K > Na) zu höheren Temperaturen. Außerdem wird für den natriumhaltigen Katalysator eine höhere Dispersion des Eisens auf der Katalysator-Oberfläche, aufgrund des scharfen Peaks der DTG-Kurve für die Reduktion des α -Fe₂O₃, vermutet.

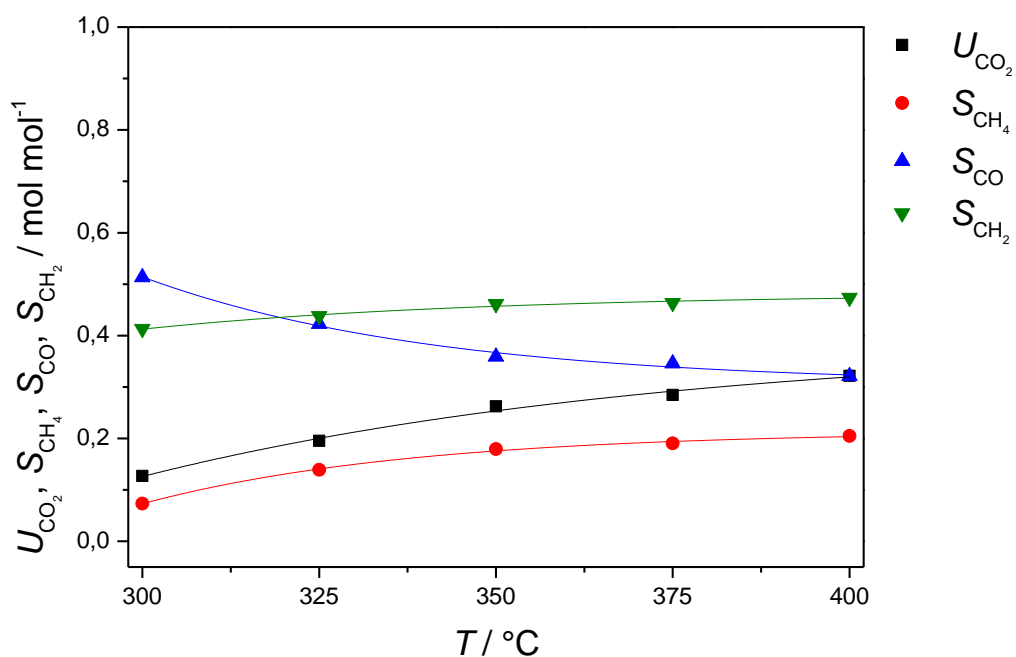
Die N₂-Physisorptionsmessungen haben gezeigt, dass es sich bei den untersuchten Katalysatoren um mesoporöse Materialien mit Porenradien zwischen 20 und 28 Å und einer BET-Oberfläche von 93 (für den natriumhaltigen Katalysator) und 135 m² g⁻¹ (für den kaliumhaltigen Katalysator) handelt. Des Weiteren gelten die in Kapitel 6.2.2.2 bzw. 6.2.2.3 in der Zusammenfassung beschriebenen Ableitungen zur Porenform aus den Verläufen der Absorptionsthermen und Hysteresen.

6.2.5. Das Katalysatorsystem Fe - Cu - La₂O₃ - K (100 - 10,5 - 7 - 2)

In den Vorversuchen konnte der Einfluss des La₂O₃ bereits als positiv bewertet werden und wird daher in diesem Kapitel anhand eines *T*-Screenings untersucht. Im Vergleich zu den aluminiumoxidhaltigen Katalysatoren (Kapitel 6.2.4 bis 6.2.3) weist dieser Katalysator einen niedrigeren Kalium-Gehalt auf.

6.2.5.1. Einfluss der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit für dieses Katalysatorsystem ist **Abbildung 58** gezeigt. Eine Temperaturerhöhung geht mit einer Erhöhung des CO₂-Umsatzes von ca. 10 auf 30 % einher. Die CH₄-Selektivität nimmt ebenso zu, wohingegen die CO-Selektivität abnimmt. Die Kohlenwasserstoff-Selektivität ist nach einem leichten Anstieg zwischen 300 und 350 °C nahezu konstant. Die CH₄-Selektivität variiert hierbei zwischen 10 und 20 %.



Reaktionsbedingungen: 1 g_{Kat}, 150 bar, H₂:CO₂=3, $\tau_{\text{mod}}=1,8 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$.

Abbildung 58: CO₂-Umsatz und Produktselektivität in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10,5 - 7 - 2).

6.2.5.2. Charakterisierung

Die Ergebnisse aus der N₂-Physorptionmessung sind in **Abbildung 59** rechts und **Tabelle 22** im Vergleich zu dem Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10) gezeigt. Die Klassifizierung der Adsorptionsisotherme und der Hysterese entspricht dabei der in Kapitel 6.2.2.2 beschriebenen Typen [Thommes *et al.*-2015]. Im Vergleich zum Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10) ist die BET-Oberfläche des Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysators kleiner und weist eine breitere Porengrößenverteilung auf. Der Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10) besteht aus Poren mit Porenradien zwischen 20 und 28 Å, der Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysators dagegen aus Poren mit Porenradien zwischen 15 und 33 Å. Ein Vergleich der reaktionstechnischen Kennzahlen in **Tabelle 22** zeigt, dass mit dem Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysators, bei ähnlichen CO₂-Umsätzen und Kohlenwasserstoff-

Selektivitäten, eine Halbierung der CH₄-Selektivität erzielt wurde. Für den Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysators wurde allerdings die doppelte Katalysatormasse eingesetzt.

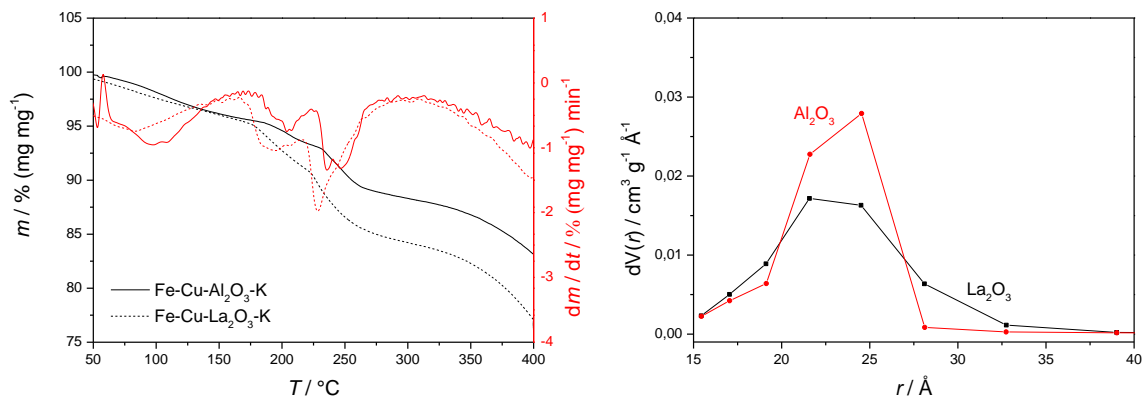


Abbildung 59: Masseänderung (linke y-Achse in schwarz) und erste zeitliche Ableitung der Masseänderung (rechte y-Achse in rot) in Abhängigkeit von der Temperatur für die Reduktion eines Fe - Cu - La₂O₃ - K- (100 - 10,5 - 7 - 2) (gestrichelte Linie) und eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 10 - 13 - 10) (durchgezogene Linie) in reinem H₂-Strom und Atmosphärendruck (links). Porengrößenverteilung dV(r) eines Fe - Cu - La₂O₃ - K- (100 - 10,5 - 7 - 2) (schwarz) und eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 10 - 13 - 10) (rot) (rechts).

Bei der Reduktion sind unter den Katalysatoren kaum Unterschiede zu erkennen (Abbildung 59 links). Die Zuordnung der TG-Stufen bzw. DTG-Peaks kann nach in Kapitel 6.2.4.4 beschriebenen Erläuterungen erfolgen. Die ICP-OES-Messung zeigte, dass die erstrebte Katalysatorzusammensetzung (100 - 10,5 - 7 - 2) nicht erzielt wurde. Diese beträgt für den Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysator (100 - 18 - 14,7 - 5,2). Der im Vergleich zum Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10) höhere Massenverlust (Reduktion des CuO) bei ca. 200 °C in Abbildung 59 links kann mit einem höheren Kupfer-Gehalt im Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysator erklärt werden.

Tabelle 22: Spezifische BET-Oberfläche ($S_{m,BET}$), U_{CO_2} , S_{CH_2} und S_{CH_4} für einen Fe - Cu - La₂O₃ - K- (100 - 10,5 - 7 - 2) und einen Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 10 - 13 - 10). Reaktionsbedingungen: 325 °C, 150 bar, 0,5 g Katalysator, 0,9 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹. Der Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysator wurde bei einer modifizierten Verweilzeit von 1,8 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹ vermessen.

Katalysator (Zusammensetzung in g)	$S_{m,BET} / m^2 g^{-1}$	$U_{CO_2} / \%$	$S_{CH_2} / \%$	$S_{CH_4} / \%$
Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - K (100 - 10 - 13 - 10)	135	24	36	27
Fe - Cu - La ₂ O ₃ - K (100 - 10,5 - 7 - 2)	111	20	44	14

6.2.5.3. Zusammenfassung

Das Ergebnis aus dem T -Screening des Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10,5 - 7 - 2) ist in **Tabelle 23** zusammengefasst.

Tabelle 23: Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem T -Screening für einen Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10,5 - 7 - 2).

Reaktionsparameter	U_{CO_2}	S_{CH_4}	S_{CO}	S_{CH_2}
$T \uparrow$	\uparrow	\uparrow	\downarrow	konstant

Mit zunehmender Temperatur kann der CO₂-Umsatz gesteigert werden. Die Kohlenwasserstoff-Selektivität ist über den gemessenen Temperaturbereich (300 - 400 °C) nahezu konstant. Die beste katalytische Performance des Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysators wurde bei 350 °C erzielt. Die reaktionstechnischen Kennzahlen hierzu sind in **Tabelle 24** zusammengefasst. Im Vergleich zu dem Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10 - 13 - 10) aus Kapitel 6.2.4.1 wird bei gleichem CO₂-Umsatz weniger CH₄ gebildet. Für den Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysators wurde allerdings die doppelte Katalysatormasse eingesetzt.

Tabelle 24: Optimale Reaktionsbedingungen für einen Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysator (100 - 10,5 - 7 - 2), CO₂-Umsatz und Produktselektivitäten.

Reaktionsbedingungen	$U_{\text{CO}_2} / \%$	$S_{\text{CH}_4} / \%$	$S_{\text{CO}} / \%$	$S_{\text{CH}_2} / \%$
1 g _{Kat} , 150 bar, 350 °C, H ₂ :CO ₂ =3, 1,8 g _{Kat} (mL s ⁻¹) ⁻¹	26	18	36	46

7. Verfahrensvorschlag

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen in einen Verfahrensvorschlag einfließen und die Realisierbarkeit der CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen wiedergeben. Das Verfahrenskonzept wurde für eine Anlagenkapazität von 100 000 t a⁻¹ Kohlenwasserstoffe (CH₂) ausgelegt. Bei einer on-stream-Zeit von 8 000 Betriebsstunden im Jahr ergeben sich hierbei 12,5 t h⁻¹ CH₂. Die Auslegung des Verfahrens erfolgt auf der Grundlage der experimentell erhaltenen Umsätze ($U_{\text{CO}_2} = 70\%$) und Selektivitäten ($S_{\text{CH}_2} = 60\%$, $S_{\text{CH}_4} = 35\%$, $S_{\text{CO}} = 5\%$) bei 325 °C, 150 bar und einem H₂:CO₂-Verhältnis von drei mit einem Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 6,6 - 15,7 - 16). Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe (*n*-Alkane bis C₂₅) wurde mit Hilfe der Anderson-Schulz-Flory-Verteilung auf Basis der experimentell erhaltenen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von 0,8 berechnet.

Das Verfahrenskonzept (Fleißbild in **Abbildung 60**) besteht aus den folgenden Verfahrensschritten:

1. Edukt-Vorbereitung (Verdichtung, Vorheizung)
2. Reaktion (**R**) unter überkritischen Bedingungen (H₂:CO₂=3, 150 bar, 325 °C)
3. Produkt-Aufarbeitung
 - Gas-Flüssig-Trennung im Hochdruckphasenabscheider (**P1**)
 - Flüssig-Flüssig-Trennung im Phasenabscheider (**P2**)
 - Abtrennung der organischen Produktphase von nicht umgesetzten Edukten (CO₂/H₂) sowie CO mittels Absorption (**K1**)
 - Regeneration des Absorptionsmittels und CH₂-Abtrennung ab C₁₁ mittels Rektifikation (**K2**)
 - CO₂-Abtrennung mittels Amin-Wäsche (**AW**) (Stand der Technik) und Rückführung
 - C₂-C₁₀-Abtrennung von CH₄/CO mittels Rektifikation (**K3**)

Das Eduktgemisch, bestehend aus H₂ und CO₂, wird mit Hilfe eines Kompressors auf Reaktionsdruck (150 bar) verdichtet und in einem Wärmetauscher durch den heißen Produktstrom vorgeheizt (200 °C). Die Reaktion erfolgt in einem Rohrbündelreaktor (**R**) bei 325 °C und 150 bar. Das auf 200 °C abgekühlte Produktgemisch wird nach Abkühlung in einem Wärmetauscher in einen Hochdruckphasenabscheider (**P1**) (35 °C, 70 bar) geleitet, in dem die gasförmige von der flüssigen Phase abgetrennt wird. Hierbei wird das Reaktionswasser abgetrennt. In einem zweiten Phasenabscheider (**P2**) (20 °C, 1 bar) werden die flüssigen Kohlenwasserstoffe vom Reaktionswasser abgetrennt. Das Wasser wird anschließend vor der Entsorgung in der Kläranlage in einer nachgeschalteten Kolonne (**K4**) mit Dampf gestrippt. Die Gasphase aus dem Hochdruckphasenabscheider (**P1**) wird in eine Absorptionskolonne (**K1**) (15 °C, 70 bar) geleitet. Bei der Auslegung der Absorptionskolonne wurde der Kompromiss zwischen einer höchst möglichen H₂- und CO-Rückführung und einer vollständigen Absorption der C₂₊-Kohlenwasserstoff mit dem intrinsischen Produktgemisch C₁₁₊-Kohlenwasserstoffen (hier C₁₁-C₂₅) eingegangen. Die hierbei angestrebte vollständige CH₄-Absorption konnte unter diesen Voraussetzungen nicht realisiert werden. Da die hohen Rohstoffkosten für den H₂ aus der Wasser-Elektrolyse die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens beeinflussen, wurde die Edukt-Rückführung einer vollständigen CH₄-Abtrennung priorisiert.

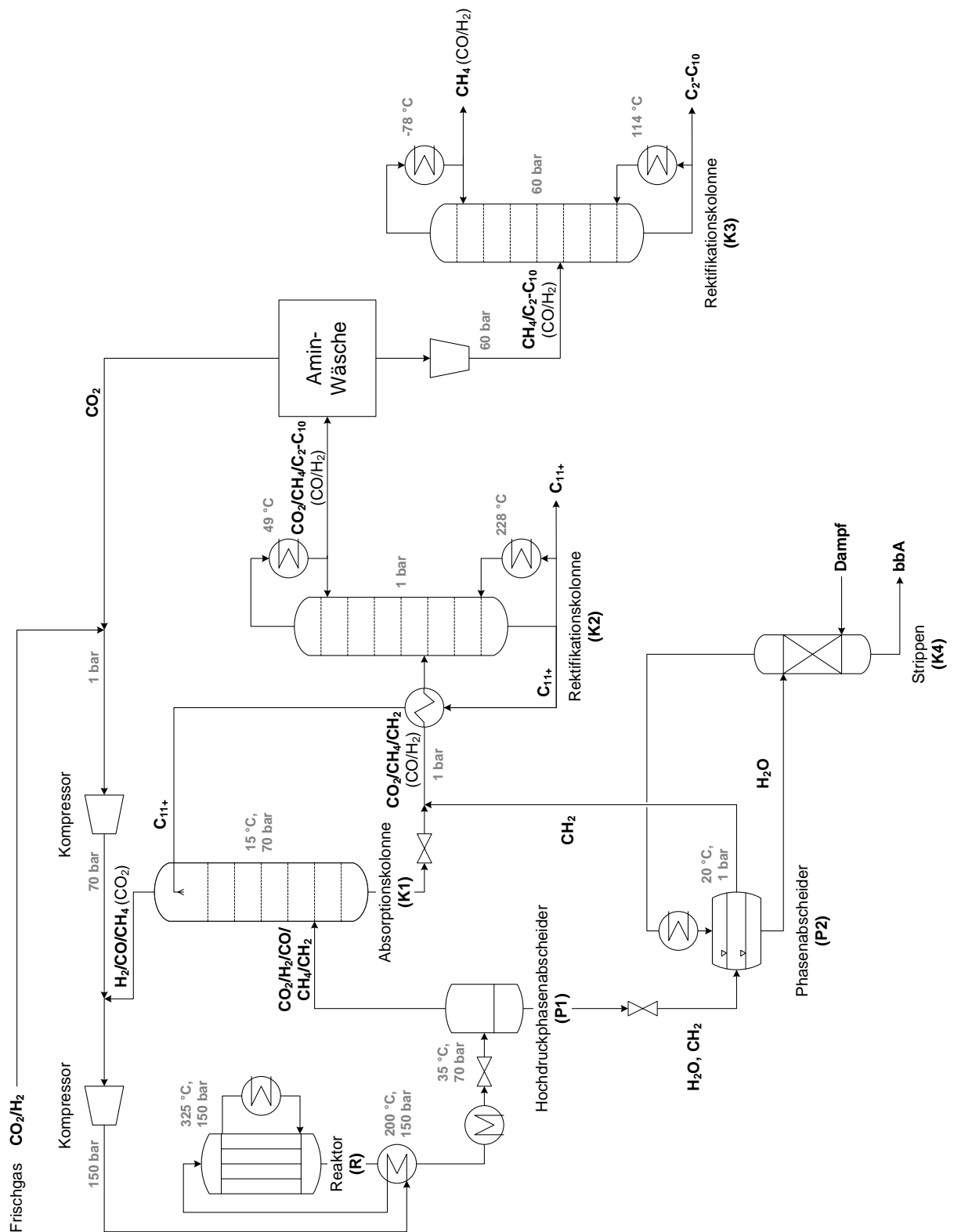


Abbildung 60: Fließbild des Verfahrenskonzeptes für die CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen (bbA = biologisch behandeltes Abwasser).

Folglich resultiert die Abtrennung aller Kohlenwasserstoffe sowie CH_4 ($26\% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$) durch Absorption mit C_{11+} -Kohlenwasserstoffen von nicht umgesetztem H_2 ($96\% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$) und CO ($89\% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$). $90\% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$ des nicht umgesetzten CO_2 werden hierbei ebenso absorbiert. Der Kopfstrom H_2 ($96\% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$), CO ($89\% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$), CH_4 ($74\% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$), CO_2 ($10\% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$) der Absorptionskolonne (**K1**) wird dem Reaktor (**R**) zurückgeführt. Alternativ besteht die Möglichkeit den zurückgeführten Strom (CH_4) in einem Reformier zu Synthesegas umzusetzen (Stand der Technik) und das umgesetzte Synthesegas dem Reaktor zuzuführen. In beiden Fällen wird für die CO_2/H_2 -Rückführung ein Umsatz von 70% und für die CO -Rückführung ein Umsatz von 100% angenommen, da CO nach der klassischen FTS zu Kohlenwasserstoffen abreagieren kann. Das zurückgeführte CH_4 wird als inert vorausgesetzt. Der hierbei anfallenden Kreislaufströme für CH_4 wurde berechnet und ist in **Tabelle 25** aufgeführt. Nähere Informationen zu der Absorptionsproblematik sind aus dem Anhang (Kapitel 11.11) zu entnehmen. Das beladene Absorptionsmittel (C_{11+}) wird in der nachgeschalteten Rektifikationskolonne (**K2**) (Verdampfer: $228\text{ }^\circ\text{C}$, Kondensator: $49\text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar) über den Sumpf, nach Abtrennung der C_{11+} -Produktfraktion, der Absorptionskolonne (**K1**) wieder zugeführt. Das nicht umgesetzte CO_2 aus dem Kopf der Rektifikationskolonne (**K2**) wird mit Hilfe einer Amin-Wäsche (**AW**) aus dem Gasstrom entfernt und in den Reaktor (**R**) wieder zurückgeführt. Der Produktstrom ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) wird auf 60 bar verdichtet und in einer Rektifikationskolonne (**K3**) (Verdampfer: $114\text{ }^\circ\text{C}$, Kondensator: $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 60 bar) vom CH_4 und CO/H_2 abgetrennt. Die Stoffströme (1-18) der wichtigsten Units, mit Ausnahme der Wasseraufbereitung (**K4**), sind in **Tabelle 25** (siehe auch **Abbildung 61**) für die jeweilige Komponente (CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 , CH_2) in t h^{-1} aufgelistet. Der Übersicht halber wurden die Kohlenwasserstoffe (CH_2) in Fraktionen ($\text{C}_2\text{-C}_{10}$ und $\text{C}_{11}\text{-C}_{25}$) separiert.

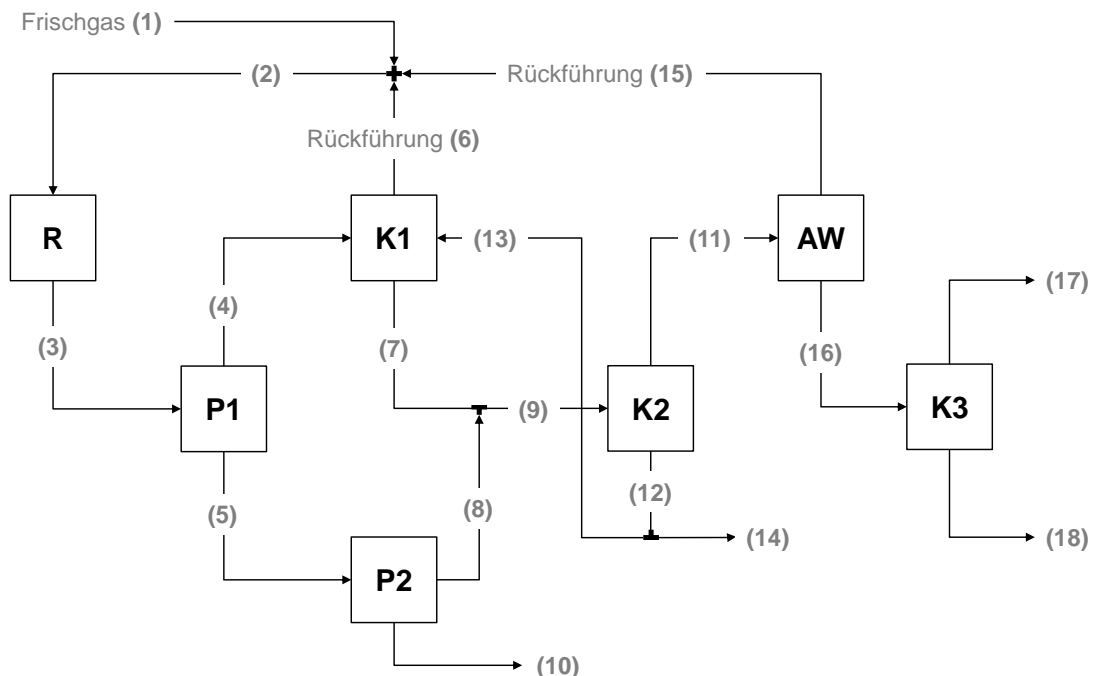


Abbildung 61: Blockfließbild mit allen Massenströmen (Ström-Nr. 1-18), mit Ausnahme der Wasseraufbereitung (**K4**), für das Verfahrenskonzept der CO_2 -FTS unter überkritischen Bedingungen. R=Reaktor, P1 und P2=Phasenabscheider, K1=Absorptionskolonne, K2 und K3=Rektifikationskolonne, AW=Amin-Wäsche.

Tabelle 25: Stoffströme (1-18) für das Verfahrenskonzept der CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen (325 °C, 150 bar) mit Rückführung des CO und Kreislaufführung des CH₄.

Strom-Nr.	$\dot{m} / \text{t h}^{-1}$							
	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	CH ₄	C ₂ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₂₅	Σ
1	61,0	9,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	70,4
2	87,1	12,2	1,7	0,0	21,1	0,0	0,0	122,1
3	26,1	2,9	1,9	49,8	28,9	8,5	4,0	122,1
4	25,2	2,9	1,9	0,0	28,8	3,4	0,0	62,2
5	0,9	0,0	0,0	49,8	0,1	5,1	4,0	59,9
6	2,5	2,8	1,7	0,0	21,1	0,0	0,0	28,1
7	22,7	0,1	0,2	0,0	7,7	3,4	366,0	400,1
8	0,9	0,0	0,0	0,0	0,1	5,1	4,0	10,1
9	23,6	0,1	0,2	0,0	7,8	8,5	370,0	410,2
10	0,0	0,0	0,0	49,8	0,0	0,0	0,0	49,8
11	23,6	0,1	0,2	0,0	7,8	8,5	0,0	40,2
12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	370,0	370,0
13	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	366,0	366,0
14	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0	4,0
15	23,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,6
16	0,0	0,1	0,2	0,0	7,8	8,5	0,0	16,6
17	0,0	0,1	0,2	0,0	7,8	0,0	0,0	8,1
18	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,5	0,0	8,5

8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die eisenkatalysierte CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen vorgestellt. Das Konzept ist von der natürlichen Photosynthese inspiriert und beschreibt die Umwandlung von CO₂ mit H₂, der aus der Wasser-Elektrolyse mit Hilfe von regenerativ erzeugtem Strom gewonnen wird, zu Kohlenwasserstoffen und Wasser. Im Zuge der Erdölverknappung ist die Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen von großer Bedeutung, da diese die Nachfrage an flüssigen Treibstoffen für eine Langstrecken-Mobilität decken und eine Langzeitspeicherung des Exzess-Stroms aus volatilen erneuerbaren Energiequellen gewährleisten können. Bei der Verbrennung flüssiger Kohlenwasserstoffe entsteht wieder CO₂ und Wasser, sodass der Kreislauf einer CO₂-neutralen Kraftstoffgewinnung aus erneuerbaren Energien geschlossen wäre.

Im Vergleich zur konventionellen FTS zeichnet sich die CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen durch die Nutzung der Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in CO₂ aus. Zudem ist die Reaktionsenthalpie der CO₂-FTS geringer als für die klassische FTS. Die genannten Punkte können zu einer besseren Temperaturkontrolle sowie zu einer Verminderung der Katalysator-Porenverstopfung durch Wachsbildung führen. Zu den Vorteilen der Umsetzung unter überkritischen Bedingungen zählen zum einen die Realisierung hoher Raum-Zeit-Ausbeuten sowie zum anderen der Einsatz von kleineren Apparaturen bei der Verfahrensauslegung, wodurch die Investitionskosten reduziert werden können.

Die Forschungsschwerpunkte dieser Arbeit können in vier Arbeitspakete (**Abbildung 62**) unterteilt werden:

1. Planung, Aufbau und Inbetriebnahme einer kontinuierlichen Labor-Versuchsanlage
2. Entwicklung eines geeigneten Katalysators für die CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C und einem Druck von 150 bar (Katalysator-Screening auf Eisen-Basis)
 - Vorauswahl geeigneter Katalysatoren
3. Testung geeigneter Katalysatoren anhand reaktionstechnischer Untersuchungen in Kombination mit Methoden der Katalysatorcharakterisierung
 - Untersuchung der katalytischen Performance
 - Zusammenhang zwischen der Katalysatorcharakterisierung und Katalysatoraktivität (Struktur-Wirkungs-Beziehungen)
4. Verfahrensvorschlag

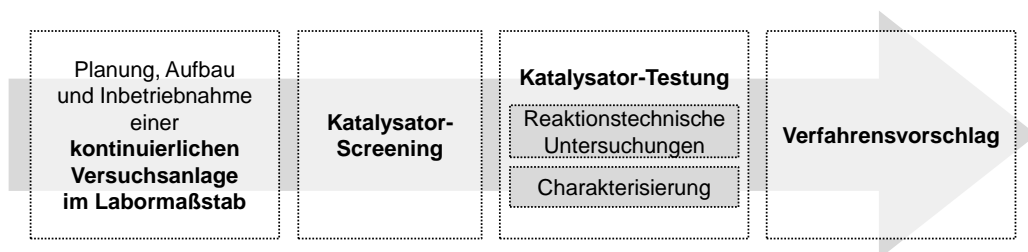


Abbildung 62: Schematische Darstellung der Forschungsschwerpunkte dieser Arbeit für die CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen.

In **Abbildung 63** ist die Vorauswahl der Katalysatoren, die hinsichtlich der Eignung in der CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen für weitere reaktionstechnische Untersuchungen ausgewählt wurden.

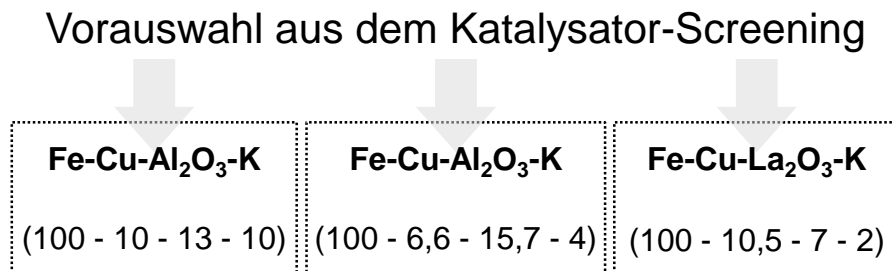


Abbildung 63: Vorauswahl hinsichtlich der Eignung in der CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen für weitere reaktionstechnische Untersuchungen.

Aus den Ergebnissen des Katalysator-Screenings sowie der reaktionstechnischen Untersuchungen lassen sich folgende *Hauptthesen* formulieren:

- Der industrielle FT-Katalysator zeigte keine FT-Aktivität in der CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen zu Kohlenwasserstoffen (siehe **Tabelle 26**) (*These 1*).
- Die CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen ist für Katalysatoren auf Eisen-Basis mit verschiedenen Zusätzen (Cu, Al₂O₃, La₂O₃, K und Na) möglich (siehe **Tabelle 26**) (*These 2*).
- Vollkatalysatoren zeigten im Vergleich zu Metall/Träger-Katalysatoren eine höhere Aktivität in der CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen (*These 3*).
- Der höchste CO₂-Umsatz in Kombination mit der höchsten Kohlenwasserstoff-Selektivität wurde mit einem Fe - Cu - Al₂O₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 16) erzielt (siehe **Tabelle 26**). Untersuchungen zum Desaktivierungsverhalten (30 h) zeigten, dass der Katalysator nach einem einleitenden Aktivitätsmaximum nach 10 h stabil ist (*These 4*).
- Ein hoher Druck (bis 200 bar) und eine hohe modifizierte Verweilzeit (bis 1,8 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹) fördern die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur von 325 °C (*These 5*).
- Bei einem Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator mit folgender Zusammensetzung (100 - 10 - 13 - 10) führt die Substitution des Kaliums durch Natrium zu einer Verdopplung des CO₂-Umsatzes, sowie zu einer Erhöhung des Kohlenwasserstoff-Selektivität um 25 % (*These 6*).
- Im Vergleich zu dem aktivsten Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 6,6 - 15,7 - 16) zeigt der La₂O₃-haltige Katalysator einen um 50 % geringeren CO₂-Umsatz (siehe **Tabelle 26**) (*These 7*).

In **Tabelle 26** ist der CO₂-Umsatz sowie die Selektivität des jeweiligen Produktes (CH₄, CO, CH₂) für alle Katalysatoren bei gleichen Reaktionsbedingungen (325 °C, 150 bar, H₂:CO₂=3) gegenübergestellt.

Tabelle 26: Gegenüberstellung des CO₂-Umsatzes und der Produktselektivitäten (S_{CH_4} , S_{CO} , S_{CH_2}) aller Katalysatoren bei 325 °C, 150 bar, H₂:CO₂=3 und $\tau_{\text{mod}}=0,9 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$. Der Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysator wurde bei einer modifizierten Verweilzeit von $1,8 \text{ g}_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$ vermessen.

Katalysator (Zusammensetzung in g)	$U_{\text{CO}_2} / \%$	$S_{\text{CH}_4} / \%$	$S_{\text{CO}} / \%$	$S_{\text{CH}_2} / \%$
Fe - Cu - SiO ₂ - K ₂ O (100 - 5 - 24 - 4)	5	-	100	-
Fe - Cu - La ₂ O ₃ - K (100 - 10,5 - 7 - 2)	19	18	36	46
Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - K (100 - 10 - 13 - 10)	24	27	37	36
Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - Na (100 - 10 - 13 - 10)	46	33	19	48
Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 16)	53	29	13	58

Aus der Variation des Kupfer-, Aluminiumoxid-, und Kalium-Gehaltes eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 4) können die folgenden *Thesen* zusammengefasst werden:

- Kupfer zeigt keinen Einfluss auf die katalytische Performance (*These 8*).
- Kupfer fördert die Reduktion des Eisen-Oxids im Katalysator (*These 9*).
- Der Zusatz von Aluminiumoxid ist erforderlich, sollte einen Gehalt von 30 g (in Bezug auf 100 g Eisen) nicht überschreiten, da der CO₂-Umsatz und die Kohlenwasserstoff-Selektivität mit zunehmendem Aluminiumoxid-Gehalt sinken (*These 10*).
- Ein zunehmender Kalium-Gehalt von 0 auf 16 g (in Bezug auf 100 g Eisen) führt zu einer Verdoppelung des CO₂-Umsatzes von 20 auf 53 % (*These 11*).
- Ein zunehmender Kalium-Gehalt von 0 auf 16 g (in Bezug auf 100 g Eisen) führt zu einer Verdreifachung der Kohlenwasserstoff-Selektivität von 20 auf 60 % (*These 12*).
- Ein zunehmender Kalium-Gehalt von 0 auf 16 g (in Bezug auf 100 g Eisen) führt zu Halbierung der CH₄-Selektivität von 60 auf 30 % (*These 13*).

Charakterisierung der Katalysatoren

Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte mittels N₂-Physisorptions-, ICP-OES-, TG- und XRD-Untersuchungen. Für die oben aufgeführten Katalysatoren (**Tabelle 26**) können die folgenden *Thesen* zusammengefasst werden:

N₂-Physisorption

- Bei den untersuchten Katalysatoren handelt es sich um mesoporöse Materialien mit einer engen Porengrößenverteilung von Poren mit Porenradien zwischen 20 und 30 Å und einer BET-Oberfläche von 80 bis 155 m² g⁻¹ (vergleiche **Tabelle 27**) (*These 14*).
- Alle Katalysatoren weisen eine Typ IV(a)-Adsorptionsisotherme mit einer Hysterese auf, die einer Mischform aus der H2(a)- und H2(b)-Hysterese zuzuordnen ist (*These 15*).
- Die Katalysatoren besitzen Poren mit engen Porenausgängen, die der Form einer Flaschenhalspore entsprechen (*These 16*).

Tabelle 27: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den N₂-Physisorptionsmessungen. Spezifische BET-Oberfläche ($S_{m,BET}$), mittlerer Porenradius (r_m) und Porenvolumen (V_p) für verschiedene Katalysatoren. Die Werte (*) für den industriellen Fischer-Tropsch-Katalysator Fe - Cu - SiO₂ - K₂O sind aus der Literatur entnommen [*Kaiser-2014*].

Katalysator (Zusammensetzung in g)	$S_{m,BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$r_m / \text{Å}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Fe - Cu - SiO ₂ - K ₂ O (100 - 5 - 24 - 4)	300*	58*	-
Fe - Cu - La ₂ O ₃ - K (100 - 10,5 - 7 - 2)	111	21,6	0,167
Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - K (100 - 10 - 13 - 10)	135	24,5	0,185
Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - Na (100 - 10 - 13 - 10)	93	21,5	0,152
Fe - Cu - Al ₂ O ₃ - K (100 - 6,6 - 15,7 - 16)	83	18,6	0,129

Thermogravimetrie

- Mit zunehmendem Kalium-Gehalt (4-facher Kalium-Gehalt) im Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 6,6 - 15,7 - 4) verschiebt sich die Reduktion des CuO und des α-Fe₂O₃ hin zu höheren Temperaturen (*These 17*).

Röntgenpulverdiffraktometrie

- Bei dem kalzinierten Katalysator (Fe - Cu - Al₂O₃ - K) handelt es sich um eine Mischoxid-Katalysatorvorstufe, die hauptsächlich aus Hämatit (α -Fe₂O₃) und Aluminiumoxid (γ -Al₂O₃) besteht. Die Kupfer- und Kalium-Phasen werden möglicherweise überlagert und können daher nicht identifiziert werden (*These 18*).
- Nach der Reaktion konnte bei allen Katalysatoren (mit Ausnahme des Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysators, der nicht vermessen wurde) die FT-aktive Eisen-Carbid-Phase detektiert werden. Dabei handelt es sich ausschließlich um Fe₅C₂. Außerdem wurden die FT-inaktiven Phasen: Magnetit (Fe₃O₄) und Siderit (Fe(CO₃)) nachgewiesen (*These 19*).
- Mit der Anpassung nach Rietveld konnte für den Fe - Cu - Al₂O₃ - Na-Katalysator folgende Zusammensetzung (% (mol mol⁻¹)) bestimmt werden: Fe₅C₂ (42 %), Fe(CO₃) (17 %), Fe₃O₄ (33 %), Cu (8 %) (*These 20*).
- Die Ausbildung des Fe₅C₂ erfolgt in der CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen bereits nach 6 h, die im Vergleich zur konventionellen FTS sowie zur CO₂-FTS in der Gasphase erst nach 50 h detektiert wird [*Riedel et al.-2003*]. Eine schnellere Ausbildung der Eisen-Carbide in der CO₂-FTS unter überkritischen Bedingungen ist in diesem Zusammenhang denkbar (*These 21*).

ICP-OES

- Die Bestimmung der Zusammensetzung der präparierten Katalysatoren zeigte, dass die erzielte Zusammensetzung der Katalysatoren nur beim Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysator (100 - 6,6 - 15,7 - 16) erhalten werden konnte. Bei den anderen Katalysatoren wurden geringe Abweichungen festgestellt (*These 22*).

Verfahrensvorschlag

Aus den erhaltenen Ergebnissen wurde ein Verfahrenskonzept erstellt, das die Realisierbarkeit der Umsetzung eines H₂/CO₂-Gemisches zu Kohlenwasserstoffen unter überkritischen Bedingungen zeigt. Im Gegensatz zu konventionellen Verfahren benötigt das Verfahren keinen Reformier. Die Abtrennung aller Kohlenwasserstoffe sowie (26 % (g g⁻¹)) des CH₄ erfolgt hierbei durch Absorption mit dem intrinsischen Produktgemisch ab C₁₁-Kohlenwasserstoffen von nicht umgesetztem H₂ (96 % (g g⁻¹)) und CO (89 % (g g⁻¹)). In einer nachgeschalteten Rektifikationskolonne kann das beladene Absorptionsmittel, nach Ausschleusung des gebildeten C₁₁₊-Produktgemisches, über den Sumpf der Kolonne im Kreislauf geführt werden. Die Isolierung der C₂-C₁₀-Kohlenwasserstoffe erfolgt durch anschließende Rektifikation über den Sumpf der Kolonne. Hierbei wird das CH₄ über Kopf abgetrennt.

9. Literaturverzeichnis

- [Abbaslou et al.-2009] Abbaslou, R. M., Soltan Mohammadzadeh, J. S., Dalai, A. K., *Fuel Processing Technology* **90**, 849-856 (2009).
- [Abbott et al.-1986] Abbott, J., Clark, N., Baker, B., *Applied catalysis* **26**, 141-153 (1986).
- [AGEB-2015] AGEB, A. E. e. V. (2015).
- [Agency-2010] Agency, I. E., "World Energy Outlook," (Paris 2010).
- [Anderson et al.-1958] Anderson, R. B., Hofer, L. J. E., Storch, H. H., *Chemie Ingenieur Technik* **30**, 560-566 (1958).
- [Ausfelder-2009] Ausfelder, F. B., A., "Positionspapier Verwertung und Speicherung von CO₂," (VCI, Dechema e.V., 2009).
- [Ausfelder-2008] Ausfelder, F. B., A., "Diskussionspapier Verwertung und Speicherung von CO₂," (DECHEMA e.V., 2008).
- [Baiker-1999] Baiker, A., *Chemical Reviews* **99**, 453-474 (1999).
- [Bartholomew-2001] Bartholomew, C. H., *Applied Catalysis A: General* **212**, 17-60 (2001).
- [Beißwenger-2014] Beißwenger, L., Master-Thesis, TU Darmstadt, Darmstadt (2014).
- [Benoit-2008] Benoit, J., *Supercritical Phase Fischer-Tropsch Synthesis Inhibition of Carbon Dioxide Selectivity for Enhanced Hydrocarbon Production*. (ProQuest, 2008).
- [Biales et al.-1999] Biales, J. M., Wan, Y. D., Kilpatrick, P. K., Roberts, G. W., *Energy & Fuels* **13**, 667-677 (1999).
- [BMBF-2013] BMBF, B. f. B. u. F., "Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz – Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO₂," (2013).
- [BMW-2015] BMW, B. f. W. u. E., (2015).
- [Bukur et al.-1995] Bukur, D. B., Koranne, M., Lang, X., Rao, K., Huffman, G. P., *Applied Catalysis A: General* **126**, 85-113 (1995).
- [Carron-2011] Carron, D., M.S., Southern Illinois University at Carbondale, (2011).
- [Centi et al.-2009] Centi, G., Perathoner, S., *Catalysis Today* **148**, 191-205 (2009).
- [Chen et al.-2004] Chen, C.-S., Cheng, W.-H., Lin, S.-S., *Applied Catalysis A: General* **257**, 97-106 (2004).

-
- [Choi et al.-1996] Choi, P., Jun, K.-W., Lee, S.-J., Choi, M.-J., Lee, K.-W., *Catalysis Letters* **40**, 115-118 (1996).
- [de Klerk-2008] de Klerk, A., *Green Chemistry* **10**, 1249-1279 (2008).
- [de Smit et al.-2008] de Smit, E., Weckhuysen, B. M., *Chemical Society Reviews* **37**, 2758-2781 (2008).
- [Ding et al.-2014] Ding, F., Zhang, A., Liu, M., Guo, X., Song, C., *RSC Advances* **4**, 8930-8938 (2014).
- [Dorner et al.-2010] Dorner, R. W., Hardy, D. R., Williams, F. W., Willauer, H. D., *Catalysis Communications* **11**, 816-819 (2010).
- [Dorner et al.-2010] Dorner, R. W., Hardy, D. R., Williams, F. W., Willauer, H. D., *Applied Catalysis A: General* **373**, 112-121 (2010).
- [Dorner et al.-2011] Dorner, R. W., Hardy, D. R., Williams, F. W., Willauer, H. D., *Catalysis Communications* **15**, 88-92 (2011).
- [Dry et al.-1981] Dry, M., Anderson, J., Boudart, M., by Anderson, JR and Boudart, M.(eds.), *Springer-Verlag, NY*, 159 (1981).
- [Dry-2002] Dry, M. E., *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **77**, 43-50 (2002).
- [Dry-1996] Dry, M. E., *Applied Catalysis A: General* **138**, 319-344 (1996).
- [Dry-2008] Dry, M. E., in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008).
- [Dry-1981] Dry, M. E., *Catalysis science and technology* **1**, 159-255 (1981).
- [Dry et al.-1968] Dry, M. E., Oosthuizen, G. J., *Journal of Catalysis* **11**, 18-24 (1968).
- [Durham II -2011] Durham II, J. E., Auburn University (2011).
- [Fan et al.-1999] Fan, L., Fujimoto, K., *Applied Catalysis A: General* **186**, 343-354 (1999).
- [Fan et al.-] Fan, L., Yokota, K., Fujimoto, K., *Topics in Catalysis* **2**, 267-283.
- [Fan et al.-1992] Fan, L., Yokota, K., Fujimoto, K., *AIChE Journal* **38**, 1639-1648 (1992).
- [Fiato et al.-1998] Fiato, R. A., Iglesia, E., Rice, G. W., Soled, S. L., in *Studies in Surface Science and Catalysis*, T. Inui, M. A. K. I. S. Y., Yamaguchi, T., Eds. (Elsevier, 1998), vol. Volume 114, pp. 339-344.
- [Fujimoto et al.-1987] Fujimoto, K., Shikada, T., *Applied catalysis* **31**, 13-23 (1987).

-
- [Fujiwara et al.-1997] Fujiwara, M., Kieffer, R., Ando, H., Xu, Q., Souma, Y., *Applied Catalysis A: General* **154**, 87-101 (1997).
- [Gaube et al.-2008] Gaube, J., Klein, H. F., *Applied Catalysis A: General* **350**, 126-132 (2008).
- [Gautam-2010] Gautam, J., Graduate School Southern Illinois University Carbondale, Illinois (2010).
- [Gnanamani et al.-2013] Gnanamani, M. K., Jacobs, G., Hamdeh, H. H., Shafer, W. D., Davis, B. H., *Catalysis Today* **207**, 50-56 (2013).
- [Gnanamani et al.-2011] Gnanamani, M. K., Shafer, W. D., Sparks, D. E., Davis, B. H., *Catalysis Communications* **12**, 936-939 (2011).
- [Hall et al.-1957] Hall, W. K., Kokes, R. J., Emmett, P. H., *Journal of the American Chemical Society* **79**, 2983-2989 (1957).
- [Huang et al.-2004] Huang, X., Elbashir, N. O., Roberts, C. B., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43**, 6369-6381 (2004).
- [Huang et al.-2003] Huang, X., Roberts, C. B., *Fuel Processing Technology* **83**, 81-99 (2003).
- [ICDD-2010] ICDD, I. C. f. D. D. (2010).
- [Jin et al.-2000] Jin, Y., Datye, A. K., *Journal of Catalysis* **196**, 8-17 (2000).
- [Jozwiak et al.-2007] Jozwiak, W. K., Kaczmarek, E., Maniecki, T. P., Ignaczak, W., Maniukiewicz, W., *Applied Catalysis A: General* **326**, 17-27 (2007).
- [Jun et al.-2004] Jun, K.-W., Roh, H.-S., Kim, K.-S., Ryu, J.-S., Lee, K.-W., *Applied Catalysis A: General* **259**, 221-226 (2004).
- [Kaiser-2014] Kaiser, P., Dissertation, (2014).
- [Kaneko et al.-2012] Kaneko, T., Derbyshire, F., Makino, E. et al., in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012).
- [Kim et al.-2003] Kim, J.-S., Lee, S.-B., Kang, M.-C. et al., *Korean Journal of Chemical Engineering* **20**, 967-972 (2003).
- [Kommoß-2016] Kommoß, B., Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt (2016).
- [Krishnamoorthy et al.-2002] Krishnamoorthy, S., Li, A., Iglesia, E., *Catalysis Letters* **80**, 77-86 (2002).
- [Kruse et al.-2007] Kruse, A., Vogel, H., *Chemie Ingenieur Technik* **79**, 707-720 (2007).

-
- [Lee et al.-1992] Lee, J. F., Chern, W. S., Lee, M. D., Dong, T. Y., *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **70**, 511-515 (1992).
- [Lee et al.-1989] Lee, M.-D., Lee, J.-F., Chang, C.-S., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **62**, 2756-2758 (1989).
- [Lee et al.-2004] Lee, S.-C., Jang, J.-H., Lee, B.-Y. et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **210**, 131-141 (2004).
- [Leitner-2002] Leitner, W., *Accounts of Chemical Research* **35**, 746-756 (2002).
- [Leitner-2014] Leitner, W. S., Ferdi; Wagemann, Kurt, "Diskussionspapier Überschussstrom nutzbar machen," (DECHEMA e.V., 2014).
- [Li et al.-2013] Li, S., Guo, H., Luo, C. et al., *Catalysis Letters* **143**, 345-355 (2013).
- [Li et al.-2001] Li, S., Li, A., Krishnamoorthy, S., Iglesia, E., *Catalysis Letters* **77**, 197-205 (2001).
- [Li et al.-2007] Li, T., Yang, Y., Zhang, C. et al., *Fuel* **86**, 921-928 (2007).
- [Liebeck et al.-2014] Liebeck, M., Dörr, T., Vogel, G. H., *ChemBioEng Reviews* **1**, 60-66 (2014).
- [Liebeck et al.-2013] Liebeck, M., Vogel, G. H., *Chemie Ingenieur Technik* **85**, 618-624 (2013).
- [Linghu et al.-2004] Linghu, W., Li, X., Asami, K., Fujimoto, K., *Fuel Processing Technology* **85**, 1121-1138 (2004).
- [Liu et al.-1999] Liu, Y., Liu, D., *International Journal of Hydrogen Energy* **24**, 351-354 (1999).
- [Madras et al.-2004] Madras, G., Kolluru, C., Kumar, R., *Fuel* **83**, 2029-2033 (2004).
- [Maitlis et al.-2013] Maitlis, P. M., de Klerk, A., *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*. (Wiley, 2013).
- [Martinelli et al.-2014] Martinelli, M., Visconti, C. G., Lietti, L. et al., *Catalysis Today* **228**, 77-88 (2014).
- [Mikkelsen et al.-2010] Mikkelsen, M., Jorgensen, M., Krebs, F. C., *Energy & Environmental Science* **3**, 43-81 (2010).
- [Milburn et al.-1996] Milburn, D. R., Chary, K. V., Davis, B. H., *Applied Catalysis A: General* **144**, 121-132 (1996).
- [Milburn et al.-1996] Milburn, D. R., Chary, K. V., O'Brien, R. J., Davis, B. H., *Applied Catalysis A: General* **144**, 133-146 (1996).
- [Murzin-2013] Murzin, D., *Engineering Catalysis*. (Walter de Gruyter, 2013).

- [Nam et al.-2000] Nam, S.-S., Kishan, G., Lee, M.-W., Choi, M.-J., Lee, K.-W., *Applied Organometallic Chemistry* **14**, 794-798 (2000).
- [O'Brien et al.-2004] O'Brien, R. J., Davis, B. H., *Catalysis Letters* **94**, 1-6 (2004).
- [Prasad et al.-2008] Prasad, P. S., Bae, J., Jun, K.-W., Lee, K.-W., *Catalysis Surveys from Asia* **12**, 170-183 (2008).
- [Prasert-2002] Prasert, R. T., N.; Li, X.-H.; Asami, K.; Fujimoto, K., *Fuel Chemistry Division Preprints* **47**, 2 (2002).
- [Ribeiro et al.-2010] Ribeiro, M. C., Jacobs, G., Davis, B. H. et al., *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 7895-7903 (2010).
- [Riedel et al.-1999] Riedel, T., Claeys, M., Schulz, H. et al., *Applied Catalysis A: General* **186**, 201-213 (1999).
- [Riedel et al.-2001] Riedel, T., Schaub, G., Jun, K.-W., Lee, K.-W., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40**, 1355-1363 (2001).
- [Riedel et al.-2003] Riedel, T., Schulz, H., Schaub, G. et al., *Topics in Catalysis* **26**, 41-54 (2003).
- [Rodemerck et al.-2013] Rodemerck, U., Holeňa, M., Wagner, E. et al., *ChemCatChem* **5**, 1948-1955 (2013).
- [Rohde et al.-2005] Rohde, M. P., Unruh, D., Schaub, G., *Catalysis Today* **106**, 143-148 (2005).
- [Sathawong et al.-2014] Sathawong, R., Koizumi, N., Song, C., Prasassarakich, P., *Topics in Catalysis* **57**, 588-594 (2014).
- [Schulz et al.-1999] Schulz, H., Schaub, G., Claeys, M., Riedel, T., *Applied Catalysis A: General* **186**, 215-227 (1999).
- [Smith et al.-2010] Smith, R., Loganathan, M., Shantha, M. S., *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **8**, (2010).
- [Snaveley et al.-1997] Snaveley, K., Subramaniam, B., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36**, 4413-4420 (1997).
- [Steynberg et al.-2004] Steynberg, A. P., Dry, M. E., Davis, B. H., Breman, B. B., in *Studies in Surface Science and Catalysis*, André, S., Mark, D., Eds. (Elsevier, 2004), vol. Volume 152, pp. 64-195.
- [Stone et al.-2003] Stone, F. S., Waller, D., *Topics in Catalysis* **22**, 305-318 (2003).
- [Tettenhorst et al.-1980] Tettenhorst, R., Hofmann, D. A., *CLAYS CLAY MINER. Clays Clay Miner.* **28**, 373 (1980).
- [Thommes et al.-2015] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V. et al., *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051-1069 (2015).

-
- [Vogel-2014] Vogel, G. H., *Chemie Ingenieur Technik* **86**, 2135-2149 (2014).
- [Wang et al.-2013] Wang, J., You, Z., Zhang, Q., Deng, W., Wang, Y., *Catalysis Today* **215**, 186-193 (2013).
- [Wang et al.-2011] Wang, W., Wang, S., Ma, X., Gong, J., *Chemical Society Reviews* **40**, 3703-3727 (2011).
- [Yan et al.-2000] Yan, S.-R., Jun, K.-W., Hong, J.-S., Choi, M.-J., Lee, K.-W., *Applied Catalysis A: General* **194–195**, 63-70 (2000).
- [Yan et al.-1999] Yan, S.-r., Jun, K.-w., Hong, J.-s. et al., *Korean Journal of Chemical Engineering* **16**, 357-361 (1999).
- [Yokota et al.-1989] Yokota, K., Fujimoto, K., *Fuel* **68**, 255-256 (1989).
- [Yokota et al.-1991] Yokota, K., Fujimoto, K., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **30**, 95-100 (1991).
- [Yokota et al.-1991] Yokota, K., Fujimoto, K., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **30**, 95-100 (1991).
- [Yokota et al.-1990] Yokota, K., Hanakata, Y., Fujimoto, K., *Chemical Engineering Science* **45**, 2743-2749 (1990).
- [Yokota et al.-1991] Yokota, K., Hanakata, Y., Fujimoto, K., *Fuel* **70**, 989-994 (1991).

10. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
\dot{V}_i	Volumenstrom der Komponente i	L min ⁻¹
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i	mol min ⁻¹
c_i	Konzentration der Komponente i	mol L ⁻¹
c_p	isobare Wärmekapazität	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹
D	Diffusionskoeffizient	m ² s ⁻¹
$dV(r)$	Porengrößenverteilung	cm ³ g ⁻¹ Å ⁻¹
ΔH_R^0	Standardreaktionsenthalpie	kJ mol ⁻¹
m_i	Masse der Komponente i	g
M_i	molare Masse der Komponente i	g mol ⁻¹
n	C-Zahl der Kohlenwasserstoffe	-
n_i	Stoffmenge der Komponente i	mol
p	Druck	bar
p/p_0	Relativdruck	bar bar ⁻¹
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
p_{kr}	kritischer Druck	bar
r	Porenradius	Å
r_m	Mittlere Porenradius	Å
R	universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
S_i	Ausbeute der Komponente i	% (mol mol ⁻¹)
$S_{m,BET}$	Spezifische BET-Oberfläche	m ² g ⁻¹
T	Celsius-Temperatur	°C

T_{kr}	kritische Temperatur	°C
t_R	Retentionszeit	min
t_{Red}	Reduktionszeit	h
U_i	Ausbeute der Komponente i	% (mol mol ⁻¹)
V	Volumen	L
V_P	Porenvolumen	cm ³ g ⁻¹
V_R	Reaktorvolumen	mL
w_i	Gewichtsanteil der Komponente i	% (g g ⁻¹)
X_n	Molanteil der Produktverteilung	mol mol ⁻¹
Y_i	Ausbeute der Komponente i	% (mol mol ⁻¹)

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	-
η	dynamische Viskosität	Pa s
2θ	Winkel	°
λ	Wärmeleitfähigkeit	W m ⁻¹ K ⁻¹
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm ⁻¹
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	-
ρ	Dichte	kg m ⁻³
ρ_{kr}	kritische Dichte	kg m ⁻³
τ_{hyd}	Hydrodynamische Verweilzeit	s
τ_{mod}	Modifizierte Verweilzeit	g _{Kat} (mL s ⁻¹) ⁻¹
ϕ_i	Volumenanteil der Komponente i	% (L L ⁻¹)

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AGEB	Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V.
AM	Alkalimetall
ARGE	Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie-Lurgi
ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BTL	Biomass to liquid
CCS	carbon capture and storage
CH ₂	Methylen-Einheit
CH ₂	Kohlenwasserstoffe
CH ₃ OH	Methanol
CH ₄	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CO ₂ -FTS	CO ₂ -Fischer-Tropsch-Synthese
Co-SSBD	Co-Sasol slurry bed process
CSTR	continuous stirred tank reactor
CTL	coal to liquid
DAC	Direct Air Capture
DTG	Differenzielle Thermogravimetrie
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EEV	Endenergieverbrauchern
Fe-SSBD	Fe-Sasol slurry bed process

FT-IR	fourier transform infrared spectroscopy
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GTL	gas to liquid
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HPLC	high-performance liquid chromatography
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
HTFT	High temperature Fischer-Tropsch Synthesis
HTSFTP	High-temperature slurry FT process
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LTFT	Low temperature Fischer-Tropsch Synthesis
MTFT	Middle temperature Fischer-Tropsch Synthesis
MTO	methanol to olefins
NIST	National Institute of Standards and Technology
PEV	Primärenergieverbrauch
PENG-ROB	Peng-Robinson
PFR	plug flow reactor
PtG	Power-to-Gas
PtL	Power-to-Liquid
<i>REquil</i>	Gleichgewichtsreaktor mit Stöchiometrie
RWGS	reverse water gas shift
rWGS	Reverse Wassergas-Shift
SAS	Sasol Advanced Synthol
Sasol	South African Synthetic Oil Limited

SMDS	Shell Mitteldestillat-Synthese
TG	Thermogravimetrie
tos	time on stream
WGS	Wassergas-Shift
XRD	X-ray Diffraction (Röntgenpulverdiffraktometrie)
ZSM-5	Zeolith Socony Mobil-5

11. Anhang

11.1. Verwendete Chemikalien

Tabelle 28: Auflistung der verwendeten Chemikalien.

Chemikalien	Summenformel	M / g mol ⁻¹	Reinheit / %	Hersteller
Aluminiumnitrat-Nonahydrat	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	375,13	99+	Acros Organics
Ammoniumhydroxid	NH ₄ OH	35,05	25	Acros Organics
Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	404,00	99+	Acros Organics
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	138,21	99+	Acros Organics
Kaliumnitrat	KNO ₃	101,10	99+	Acros Organics
Kohlendioxid	CO ₂	44,01	99,995	Westfalen AG
Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,60	98+	Fisher Scientific
Lanthannitrat-Hexahydrat	La(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	433,02	96+	Merck KGaA
Natriumnitrat	NaNO ₃	84,99	99+	Acros Organics
Wasserstoff	H ₂	2,02	99,999	Air Liquid AG und Linde AG

11.2. Stoffdaten

Tabelle 29: Auflistung der Stoffdaten (Molare Masse, Dichte bei Standard- (STP) bzw. Normbedingungen (N)) von Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan.

Substanz	M / g mol ⁻¹	$\rho_{\text{STP}} / \text{g L}^{-1}$	$\rho_{\text{N}} / \text{g NL}^{-1}$
H ₂	2,016	8,233 · 10 ⁻²	8,988 · 10 ⁻²
CO ₂	44,01	1,8075	1,9769
CO	28,01	1,145	1,2505
Methan	16,04	0,6567	0,7168

11.3. Modifizierte Verweilzeit

Die für die Berechnung der modifizierten Verweilzeit benötigten experimentell ermittelten Dichten [Kommöß-2016] sind in **Tabelle 30** aufgeführt.

Tabelle 30: Aus der Fit-Kurve berechnete Dichten zwischen 300 und 400 °C und 150 bar für ein H₂:CO₂-Verhältnis von drei [Kommöß-2016].

$T / ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{exp}} / \text{kg m}^{-3}$
300	35,90
325	34,61
350	33,48
375	32,52
400	31,72

Die polynomiellen Fit-Funktionen der experimentell ermittelten Dichten sind in **Abbildung 64** gezeigt.

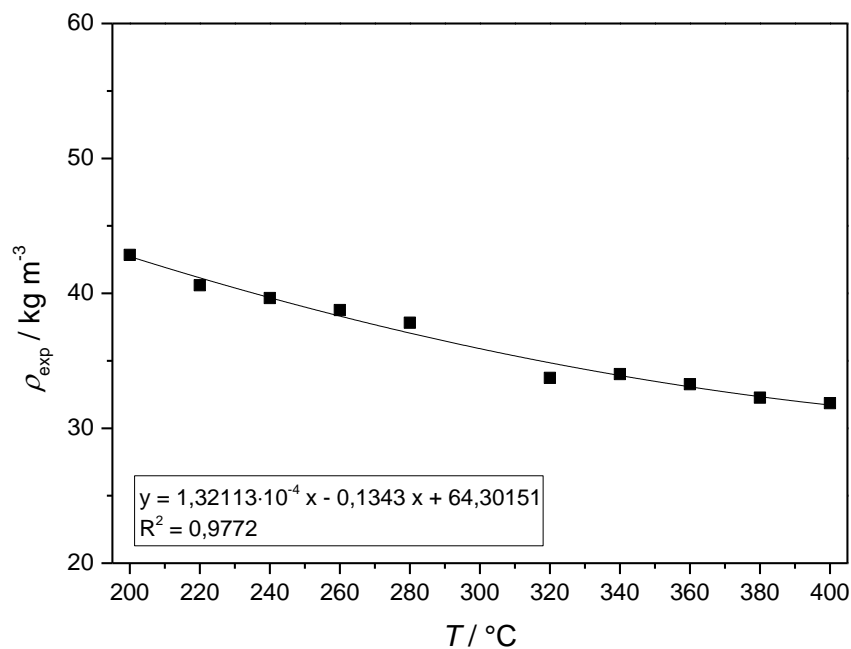


Abbildung 64: Polynomieller Fit aus den experimentell ermittelten Dichten zwischen 200 und 400 °C und 150 bar für ein H₂:CO₂-Verhältnis drei [Kommöß-2016].

Tabelle 31: Modifizierte Verweilzeit zwischen 300 und 400 °C, 150 bar, H₂:CO₂-Verhältnis von 3 und 0,5 g_{Kat}.

$\tau_{\text{hyd}} / \text{min}$	0,5	1	1,5	2	2,5	$T / ^\circ\text{C}$
$\frac{\tau_{\text{mod}}}{g_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}}$	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	300
	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	325
	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	350
	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	375
	0,3	0,6	0,9	1,2	1,6	400

Tabelle 32: Modifizierte Verweilzeit zwischen 300 und 400 °C, 150 bar, H₂:CO₂-Verhältnis von 3 und 1 g_{Kat}.

$\tau_{\text{hyd}} / \text{min}$	0,5	1	1,5	2	2,5	$T / ^\circ\text{C}$
$\frac{\tau_{\text{mod}}}{g_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}}$	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	300
	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	325
	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	350
	0,6	1,2	1,8	2,5	3,1	375
	0,6	1,2	1,9	2,5	3,1	400

11.4. Gasphasen-Analytik mittels online FT-IR

11.4.1. Untersuchung der Integrationsmethode für die Kalibrierung des CH₄-Volumenanteils

Zur Bestimmung des CH₄-Volumenanteils wurden verschiedene Integrationsmethoden untersucht, dessen Güte durch die Messung mit einem CH₄-Prüfgasgemisch ermittelt werden soll. In **Abbildung 65** sind die unterschiedlichen Integrationsmethoden A bis G gezeigt. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen durch die gewählten Wellenzahlbereiche für die Integration und die Integrationsmethode (mit oder ohne eine Basislinienkorrektur). Letzteres ist vor allem aufgrund der Überlagerungen durch Kohlenwasserstoffe in diesem Bereich sinnvoll. Die Integrationsmethode A bis E bezieht sich dabei auf die Schwingung bei 3000 cm⁻¹, die Integrationsmethoden F und G hingegen auf die Schwingung bei 1300 cm⁻¹.

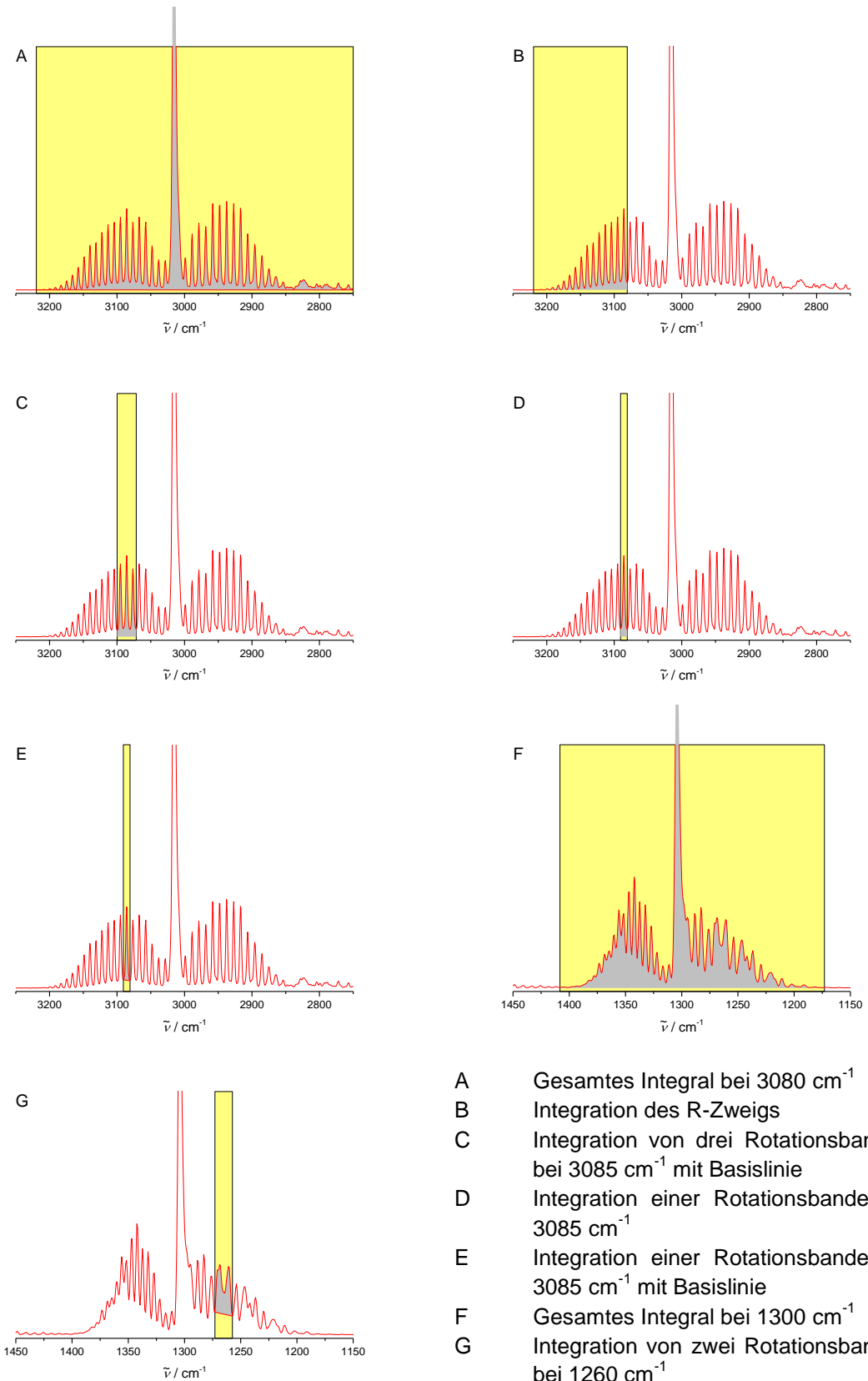


Abbildung 65: Verschiedene Integrationsmethoden zur Kalibrierung des CH_4 -Volumenanteils.

Die Auswertung der Messung mit dem CH₄-Prüfgasgemisch ($\phi_{\text{CH}_4} = 20,3 \pm 1 \% \text{ (L L}^{-1}\text{)}$) ergab die in **Tabelle 33** aufgeführten Volumenanteile für CH₄ nach der entsprechenden Integrationsmethode.

Tabelle 33: Berechnete CH₄-Volumenanteile für die Messung mit dem CH₄-Prüfgas ($\phi_{\text{CH}_4} = 20,3 \pm 1 \% \text{ (L L}^{-1}\text{)}$) in Abhängigkeit von der Integrationsmethode.

Integrationsmethode	Integrationsgrenzen	$\phi_{\text{CH}_4} / \% \text{ (L L}^{-1}\text{)}$
A	2486,45039 – 3218,92609	20,2
B	3081,49865 – 3218,92609	21,4
C	3071,58088 – 3100,62489	20,7
D	3081,49865 – 3091,41581	20,6
E	3081,49865 – 3091,41581	20,1
F	1408,25347 – 1173,07231	18,6
G	1257,36917 – 1273,68598	19,2

Die Ergebnisse aus der Untersuchung verschiedener Integrationsmethoden konnte zeigen, dass die für die Berechnung des CH₄-Volumenanteils benötigte Integrationsgrenzen aus der Schwingung bei 3000 cm⁻¹ zu wählen ist (Integrationsmethode A bis E). Die Integration der Schwingungsbande bei 1300 cm⁻¹ (Integrationsmethode F und G) liefert im Vergleich dazu geringere Werte für den zu erwartenden CH₄-Volumenanteil. Der Volumenanteil des CH₄-Prüfgases kann am genauesten mit den Integrationsmethoden A und E bestimmt werden. Aufgrund der Überlagerung durch Kohlenwasserstoffe in diesem Integrationsbereich wird für die Auswertung des CH₄-Volumenanteils die Integrationsmethode E gewählt. In diesem Bereich kann die Überlagerungen mit Kohlenwasserstoffen, durch die Erzeugung einer Basislinie, korrigiert werden.

11.4.2. Kalibrierung der FT-IR-Gasmesszelle

Für die Verbindungen CO₂, CO und CH₄ wurden Kalibrierkurven (**Abbildung 67**) erstellt, mit deren Hilfe es möglich ist, den Volumenanteil der jeweiligen Substanz im Gasstrom, bei Kenntnis des Gesamtvolumenstroms, zu bestimmen. Die Kalibrierung der IR-Gasmesszelle erfolgte durch Variation der Volumenanteile der jeweiligen Substanz (CO₂, CO und CH₄) in einem Gasgemisch. Hierfür wurden zwei zuvor kalibrierte Massendurchflussregler eingesetzt, um die entsprechenden Volumenströme einstellen zu können. Die erhaltenen Kalibriergeraden sind in **Abbildung 66** aufgetragen.

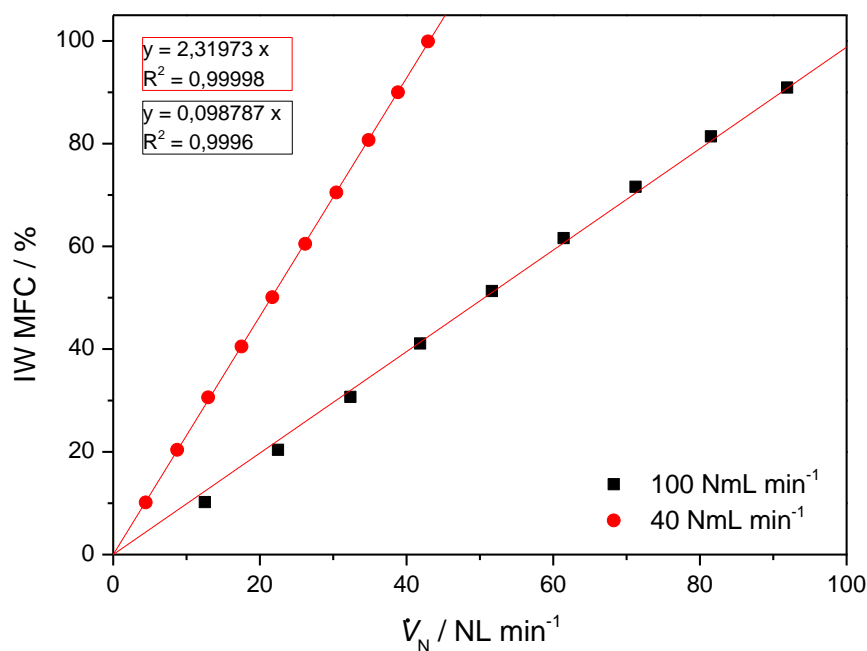


Abbildung 66: Kalibriergeraden für die Bestimmung der Normvolumenströme der Massendurchflussregler mit einem maximalen Normvolumenstrom von 40 $NmL\ min^{-1}$ (rot) und 100 $NmL\ min^{-1}$ (schwarz) für die Kalibrierung der FT-IR-Gasmesszelle (IW=Istwert).

Für die Kalibrierung der Volumenanteile der jeweiligen Substanz (CO_2 , CO und CH_4) wurde eine Verdünnungsreihe entweder mit Stickstoff oder Luft mit Hilfe der zwei zuvor kalibrierten Massendurchflussregler erstellt. Für jede Einstellung wurden Dreifachbestimmungen nach der in Kapitel 4.1.3.1 beschriebenen Standardmethode für IR-Messungen durchgeführt. Für die Auswertung werden die berechneten Volumenanteile in Korrelation mit einem Bandenintegral im Absorptionsspektrum für die jeweilige Substanz gesetzt.

Tabelle 34: Integrationsgrenzen für die Integration der entsprechenden Rotationsbanden für die Kalibrierung der IR-Gasmesszelle der CO_2 -, CO - und CH_4 -Volumenanteile vor dem Austausch der Zinkselenid-Fenster (Integration A) sowie danach (Integration B).

Substanz	Bezeichnung	Integration	Integrationsgrenzen
CO_2	Integral bei $700\ cm^{-1}$	A	541,9084 – 809,67491
		B	541,91867 – 810,39865
CO	Integration des P-Zweiges	A	1947,32837 – 2142,87042
		B	1948,07367 – 2142,88103
CH_4	Integration bei $3085\ cm^{-1}$	A	3080,73156 – 3090,64884
		B	3081,49865 – 3091,41581

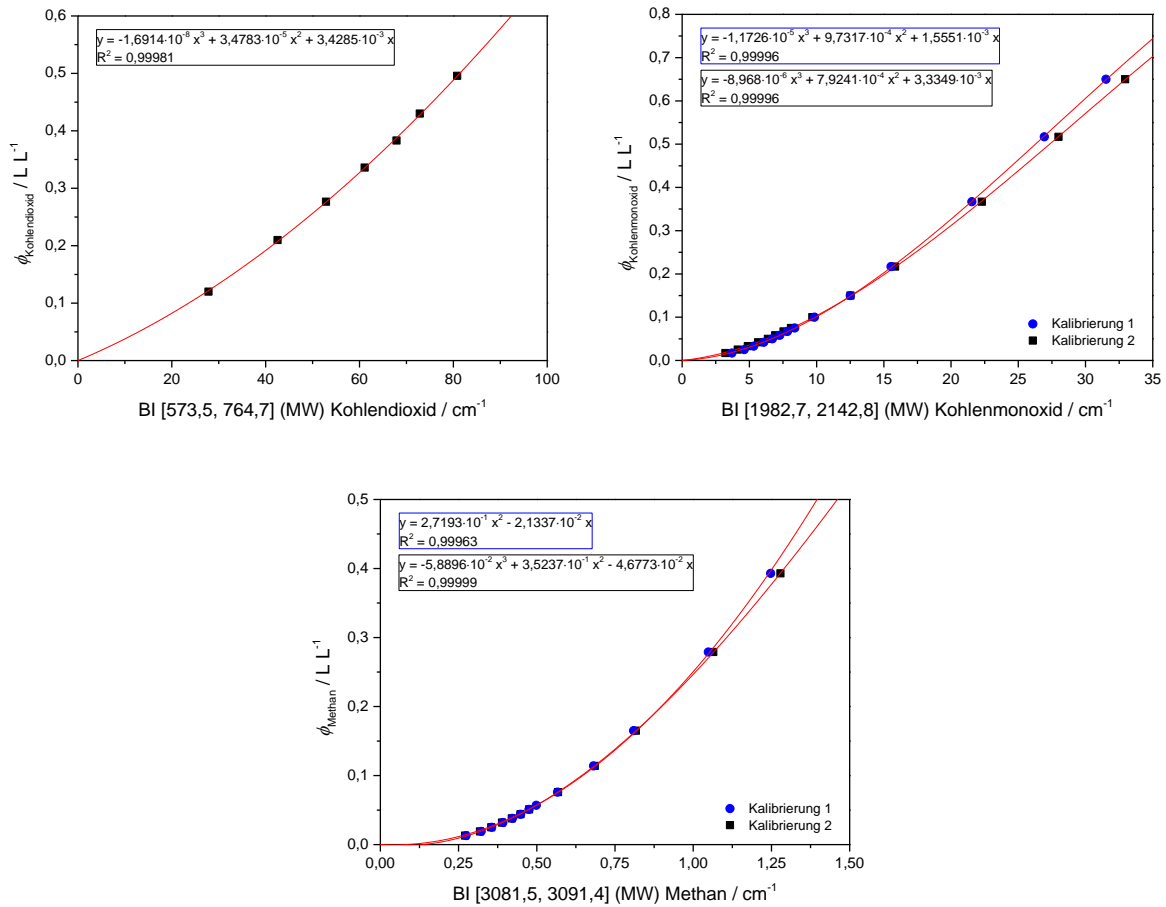


Abbildung 67: FT-IR-Kalibrierkurve für CO₂ (oben links), CO (oben rechts) und CH₄ (unten) vor Austausch der ZnSe-Fenster (blau) sowie nach dem Austausch (schwarz).

Die erhaltenen Gleichungen der Kalibrierkurven sind in **Tabelle 35** aufgelistet. Dabei ist zu beachten, dass nach Austausch der Zinkselenid-Fenster in der IR-Messzelle eine neue Kalibrierung notwendig war, die minimal unterschiedliche Integrationsgrenzen für die entsprechenden Substanzen ergab.

Tabelle 35: Kalibriergeraden und Bestimmtheitsmaße R^2 der infrarotspektroskopischen Kalibrierung von CO₂, CO und CH₄ (BLK=Basislinienkorrektur).

Substanz	Nr.	Kalibriergerade	R^2
CO ₂		$y = -1,6914 \cdot 10^{-8} x^3 + 3,4783 \cdot 10^{-5} x^2 + 3,4285 \cdot 10^{-3} x$	0,99981
CO	1	$y = -1,1726 \cdot 10^{-5} x^3 + 9,7317 \cdot 10^{-4} x^2 + 1,5551 \cdot 10^{-3} x$	0,99996
	2	$y = -8,968 \cdot 10^{-6} x^3 + 7,9241 \cdot 10^{-4} x^2 + 3,3349 \cdot 10^{-3} x$	0,99996
CH ₄ bei 3085 cm^{-1} mit BLK	1	$y = 2,7193 \cdot 10^{-1} x^2 - 2,1337 \cdot 10^{-2} x$	0,99963
	2	$y = -5,8896 \cdot 10^{-2} x^3 + 3,5237 \cdot 10^{-1} x^2 - 4,6773 \cdot 10^{-2} x$	0,99999

Das heißt, dass für die Auswertung der IR-Spektren vor Februar 2015 die Integrationsgrenzen A gewählt werden müssen. Entsprechend werden nach Februar 2015, mit der neuen Kalibrierung der IR-Messzelle, die Integrationsgrenzen B verwendet. Der y-Wert entspricht hierbei immer dem Volumenanteil der jeweiligen Substanz. Der x-Wert definiert die gemittelte Integration mit den entsprechenden Integrationsgrenzen, die aus **Tabelle 34** entnommen werden können.

11.5. GC-FID - Gaschromatogramme und Retentionszeiten der untersuchten Prüfgasgemische

In **Abbildung 68** sind die Gaschromatogramme und Retentionszeiten des Methan- (oben links), Ethen- (oben rechts), Propen- (unten links) und C₄-Prüfgasgemisches (unten rechts) abgebildet.

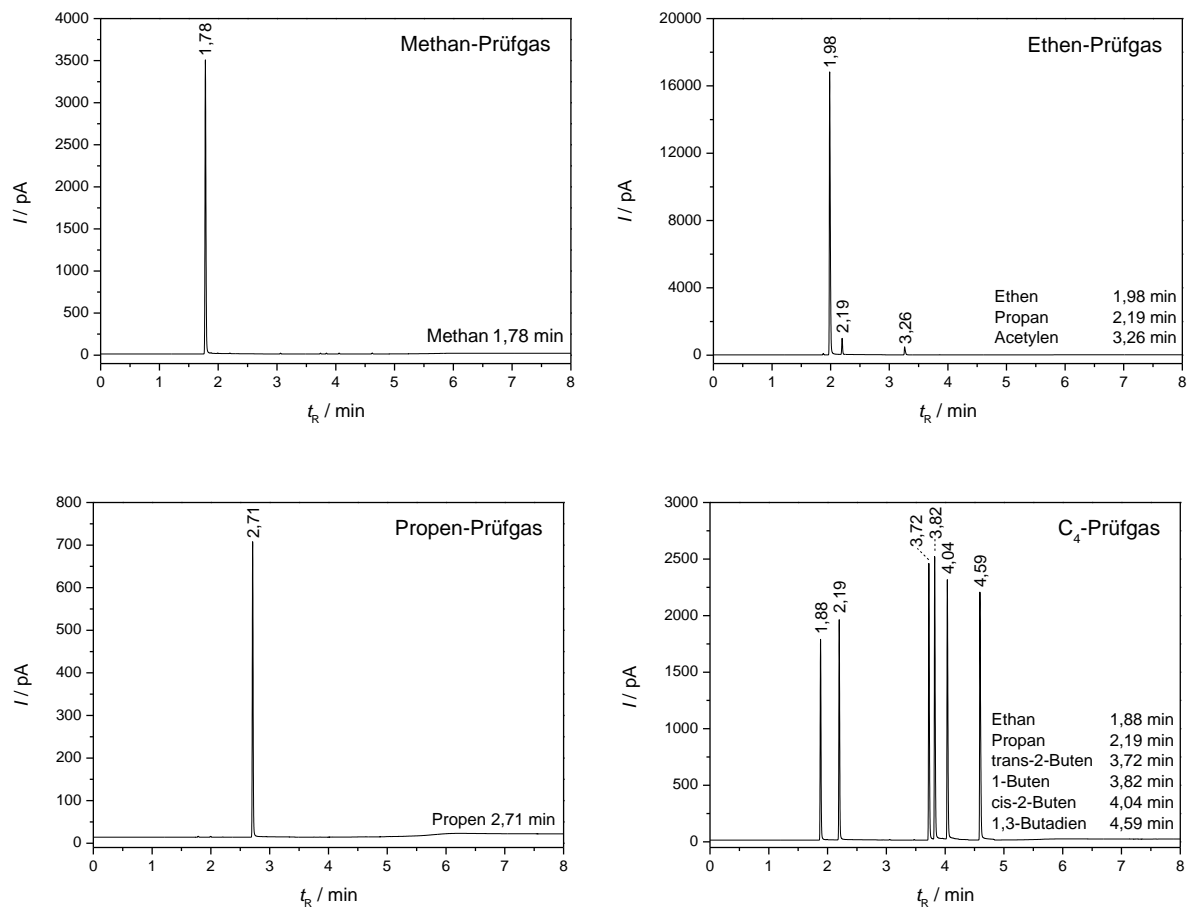


Abbildung 68: Gaschromatogramme und Retentionszeiten des Methan- (oben links), Ethen- (oben rechts), Propen- (unten links) und C₄-Prüfgasgemisches (unten rechts).

11.6. Kalibrierung der Fördereinheiten der CO₂-Hydrierungsanlage

Für die Kalibrierung des Hochdruck-MFCs und der Pumpe wurden die nachfolgenden Kalibriergeraden erhalten.

Tabelle 36: Aufzählung aller in dieser Arbeit verwendeten Kalibriergeraden und Bestimmtheitsmaße R^2 für die Kalibrierung des Hochdruck-MFCs und der Pumpe mit unterschiedlichen Messgeräten (CF = Cori-Flow, GZ = Gaszylinder, TZ = Trommelzähler).

	Messgerät	Datum	Kalibriergerade	R^2
MFC	TZ	02/2014	$y = 0,09402 x$	0,99754
	TZ	08/2014	$y = 0,08652 x$	0,99922
	TZ	11/2014	$y = 0,08543 x$	0,99962
	CF	11/2014	$y = 0,09118 x - 0,03719$	0,99994
	CF	07/2015	$y = 0,09090 x + 0,00338$	0,99996
Pumpe	TZ	08/2014	$y = 2,9811 x - 0,49569$	0,99809
	GZ	08/2014	$y = 2,59441 x$	0,99939
	CF	10/2014	$y = 3,14994 x$	0,99982
	CF	11/2014	$y = 2,73082 x$	0,99944
	TZ	11/2014	$y = 2,79743 x$	0,9985
	CF	07/2015	$y = 0,16685 x^2 + 2,25034 x$	0,99987
	CF	11/2015	$y = 0,32676 x^3 - 2,71835 x^2 + 6,15814 x$	0,99812
	CF	12/2015	$y = 2,72762 x$	0,99952
	CF	01/2016	$y = 0,15771 x^2 + 22,13016 x$	0,99982

11.7. Automatisierung der kontinuierlich betriebenen CO₂-Hydrierungsanlage

Die Automatisierung beinhaltet die Steuerung des Massendurchflussreglers, des Coriolis-Massendurchflussmessers, der pneumatisch gesteuerten Absperrhähne, der Regelung der Heizung und die Darstellung der Temperatur-Istwerte im Reaktor und im Mantel. Die Datenkommunikation für den Massendurchflussregler und den Coriolis-Massendurchflussmesser erfolgt dabei mit RS-232-Kabeln, die an den Steuercomputer angeschlossen sind, über die Software FlowDDE der Firma Bronkhorst. Die Kommunikation aller anderen Elemente (Thermoelemente, pneumatische Steuerung, Heizung) erfolgt über ein Bussystem der Firma Beckhoff über das Programm TwinCat I/O[®]. Das Bussystem besteht aus einem Buskoppler, einer analogen Eingangs- und einer digitalen Ausgangsklemme sowie einer Endklemme (Abbildung 69).

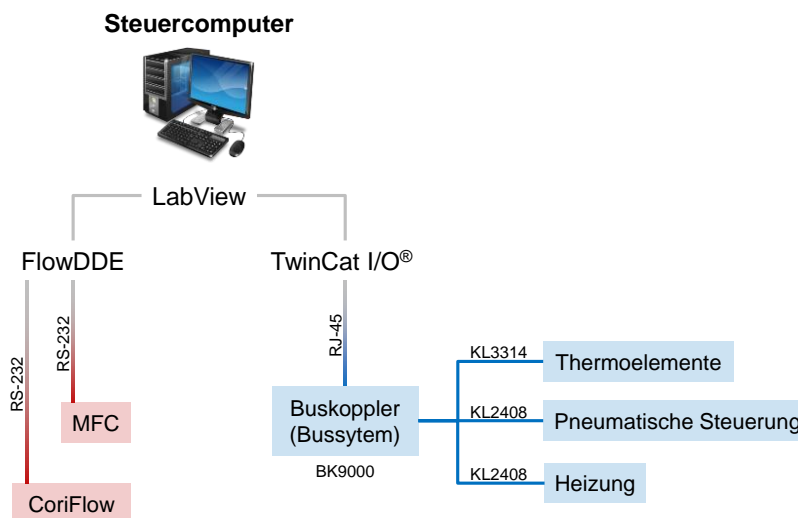


Abbildung 69: Schematische Darstellung der Anlagenautomatisierung.

Der Buskoppler BK9000 wird für die Kommunikation zwischen den einzelnen Klemmen und dem Steuercomputer benötigt, der über eine RJ-45-Cross-Over Kabel mit dem Rechner verbunden ist. Das Bussystem besteht zudem aus einer 8-Kanal-Digital-Ausgangsklemme 24 V DC (KL2408). Von den acht digitalen Ausgängen werden zwei für die Regelung der Heizung, vier für die pneumatische Ansteuerung der 2-Wege-Hähne und einer zur Erzeugung des Watchdogimpulses verwendet. Zum Auslesen der Temperatur wird eine 4-Kanal-Eingangsklemme (KL3314) verwendet. Die analoge Eingangsklemme erlaubt den direkten Anschluss von vier Thermoelementen. Die Endklemme KL9050 schließt dabei das Bussystem ab. Über das Anlagesteuerungsprogramm LabView ist es nun möglich die einzelnen Elemente über eine Benutzeroberfläche anzusteuern und zu überwachen. Die Benutzeroberfläche wird dabei das Frontpanel genannt. Die Heizleistung wird über Zeitpulse an das Spannungsversorgungsmodul geregelt. Zudem beinhaltet die Automatisierung ein autonomes Sicherheitsüberwachungssystem, das vor allem auf die Temperatur-Überwachung ausgelegt ist und die Heizelemente, beim Erreichen eines oberen Grenzwertes oder eines Drahtbruchs eines der Thermoelemente, abschaltet. Außerdem wird in bestimmten Zeitabständen (Sekunden) ein Signal (Watchdogimpuls) an das Spannungsversorgungsmodul gesendet, das im Falle eines programm-basierten Fehlers alle Heizelemente abschaltet.

11.8. CO₂-Umsatz und Produktselektivität der untersuchten Katalysatoren

Die in **Tabelle 37** bis **Tabelle 58** aufgelisteten CO₂-Umsätze und Produktselektivitäten für CO, CH₄ und CH₂ wurden, wenn nicht anders angegeben, bei einem Druck von 150 bar, einem H₂:CO₂-Verhältnis von drei und einer modifizierten Verweilzeit von 0,9 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹ gemessen. Die eingesetzte Katalysatormasse beträgt dabei 0,5 g.

Tabelle 37: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - SiO₂ - K₂O - Katalysators (100 - 5 - 24 - 4).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
300	0,03	0,00	1,00	0,00
325	0,05	0,00	1,00	0,00
350	0,06	0,02	0,98	0,00
375	0,09	0,15	0,85	0,00
400	0,13	0,28	0,72	0,00

Tabelle 38: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 4).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
300	0,36	0,49	0,16	0,35
325	0,48	0,46	0,14	0,41
350	0,48	0,54	0,16	0,31
375	0,49	0,57	0,18	0,25
400	0,51	0,56	0,18	0,26

Tabelle 39: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 0 - 15,7 - 4).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
300	0,51	0,53	0,11	0,37
325	0,53	0,58	0,11	0,30
350	0,54	0,62	0,13	0,25
375	0,50	0,55	0,17	0,28
400	0,46	0,61	0,21	0,18

Tabelle 40: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 3,3 - 15,7 - 4).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
300	0,48	0,60	0,13	0,27
325	0,55	0,54	0,13	0,34
350	0,53	0,56	0,14	0,30
375	0,53	0,62	0,18	0,20
400	0,54	0,64	0,20	0,16

Tabelle 41: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 13,2 - 15,7 - 4).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
300	0,48	0,52	0,13	0,35
325	0,49	0,50	0,13	0,36
350	0,42	0,59	0,15	0,26
375	0,45	0,63	0,18	0,20
400	0,44	0,67	0,22	0,10

Tabelle 42: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 26,4 - 15,7 - 4).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
300	0,45	0,48	0,13	0,40
325	0,49	0,47	0,12	0,41
350	0,48	0,52	0,15	0,33
375	0,42	0,56	0,18	0,26
400	0,44	0,56	0,19	0,25

Tabelle 43: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 0 - 4).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
300	0,07	0,00	0,80	0,20
325	0,16	0,05	0,58	0,37
350	0,17	0,14	0,69	0,17
375	0,39	0,38	0,34	0,28
400	0,49	0,42	0,29	0,29

Tabelle 44: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 7,85 - 4).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_4} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CO}} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$
300	0,44	0,45	0,11	0,44
325	0,47	0,45	0,11	0,43
350	0,46	0,54	0,14	0,32
375	0,45	0,56	0,17	0,28
400	0,45	0,63	0,21	0,16

Tabelle 45: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 31,4 - 4).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_4} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CO}} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$
300	0,44	0,45	0,11	0,44
325	0,47	0,45	0,11	0,43
350	0,46	0,54	0,14	0,32
375	0,45	0,56	0,17	0,28
400	0,45	0,63	0,21	0,16

Tabelle 46: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 62,8 - 4).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_4} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CO}} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$
300	0,25	0,39	0,18	0,42
325	0,32	0,50	0,23	0,27
350	0,39	0,52	0,21	0,27
375	0,37	0,57	0,22	0,20
400	0,41	0,60	0,22	0,18

Tabelle 47: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 0).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_4} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CO}} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$
300	0,12	0,61	0,16	0,24
325	0,20	0,61	0,18	0,21
350	0,26	0,59	0,17	0,24
375	0,29	0,59	0,19	0,22
400	0,33	0,65	0,21	0,14

Tabelle 48: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 2).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
300	0,24	0,59	0,27	0,14
325	0,30	0,44	0,22	0,34
350	0,39	0,49	0,24	0,27
375	0,41	0,62	0,26	0,12
400	0,47	0,63	0,24	0,13

Tabelle 49: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 8).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
300	0,51	0,39	0,14	0,47
325	0,51	0,47	0,15	0,38
350	0,51	0,54	0,17	0,28
375	0,53	0,57	0,17	0,26
400	0,51	0,67	0,21	0,12

Tabelle 50: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 16).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
300	0,44	0,29	0,14	0,57
325	0,53	0,29	0,13	0,58
350	0,57	0,35	0,16	0,49
375	0,53	0,41	0,18	0,41
400	0,53	0,49	0,21	0,30

Tabelle 51: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 16) bei 325 °C.

$\tau_{\text{mod}} /$ $g_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
0,3	0,48	0,74	0,26	0,00
0,6	0,48	0,54	0,26	0,20
0,9	0,53	0,37	0,16	0,47
1,2	0,57	0,32	0,11	0,57
1,5	0,63	0,31	0,08	0,61
1,8	0,70	0,35	0,05	0,6

Tabelle 52: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 6,6 - 15,7 - 16) bei 325 °C.

Laufzeit / h	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
0,00	0,58	0,22	0,11	0,67
0,70	0,57	0,23	0,12	0,65
1,50	0,58	0,25	0,12	0,64
2,62	0,60	0,25	0,11	0,64
3,50	0,58	0,26	0,12	0,62
4,92	0,61	0,27	0,11	0,62
6,37	0,64	0,28	0,10	0,62
7,78	0,60	0,26	0,09	0,65
9,58	0,56	0,29	0,11	0,60
10,63	0,55	0,29	0,10	0,61
12,42	0,51	0,30	0,11	0,59
14,00	0,51	0,28	0,10	0,62
16,02	0,50	0,29	0,11	0,60
18,03	0,50	0,28	0,10	0,61
20,03	0,48	0,31	0,12	0,58
22,58	0,49	0,30	0,11	0,59
24,87	0,49	0,29	0,11	0,60
26,83	0,46	0,30	0,13	0,57
29,67	0,45	0,30	0,13	0,57

Tabelle 53: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 10 - 13 - 10).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_4} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CO}} /$ (mol mol ⁻¹)	$S_{\text{CH}_2} /$ (mol mol ⁻¹)
300	0,07	0,05	0,69	0,25
325	0,24	0,27	0,37	0,36
350	0,32	0,34	0,38	0,28
375	0,37	0,30	0,43	0,27
400	0,44	0,29	0,42	0,29

Tabelle 54: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 10 - 13 - 10) bei 325 °C.

p / bar	$U_{\text{CO}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_4} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CO}} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$
100	0,11	0,07	0,84	0,09
120	0,23	0,36	0,54	0,09
150	0,37	0,43	0,36	0,22
180	0,42	0,44	0,29	0,27
200	0,48	0,38	0,26	0,36

Tabelle 55: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 10 - 13 - 10) bei 325 °C.

$\tau_{\text{mod}} / g_{\text{Kat}} (\text{mL s}^{-1})^{-1}$	$U_{\text{CO}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_4} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CO}} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$
0,3	0,15	0,10	0,47	0,43
0,6	0,29	0,35	0,57	0,08
0,9	0,37	0,43	0,36	0,22
1,2	0,38	0,40	0,23	0,37
1,5	0,37	0,41	0,21	0,38

Tabelle 56: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysators (100 - 10 - 13 - 10) bei einem H₂:CO₂-Verhältnis von 6.

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_4} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CO}} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$
300	0,40	0,13	0,16	0,71
325	0,67	0,15	0,06	0,79
350	0,81	0,18	0,04	0,78
375	0,89	0,14	0,03	0,84
400	0,88	0,17	0,04	0,79

Tabelle 57: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - Al₂O₃ - Na-Katalysators (100 - 10 - 13 - 10).

$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_4} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CO}} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$
300	0,24	0,23	0,16	0,40
325	0,46	0,33	0,06	0,48
350	0,51	0,40	0,04	0,42
375	0,52	0,42	0,03	0,40
400	0,53	0,46	0,04	0,35

Tabelle 58: CO₂-Umsatz und Produktselektivität eines Fe - Cu - La₂O₃ - K-Katalysators (100 - 10,5 - 7 - 2) bei einer modifizierten Verweilzeit von 1,8 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

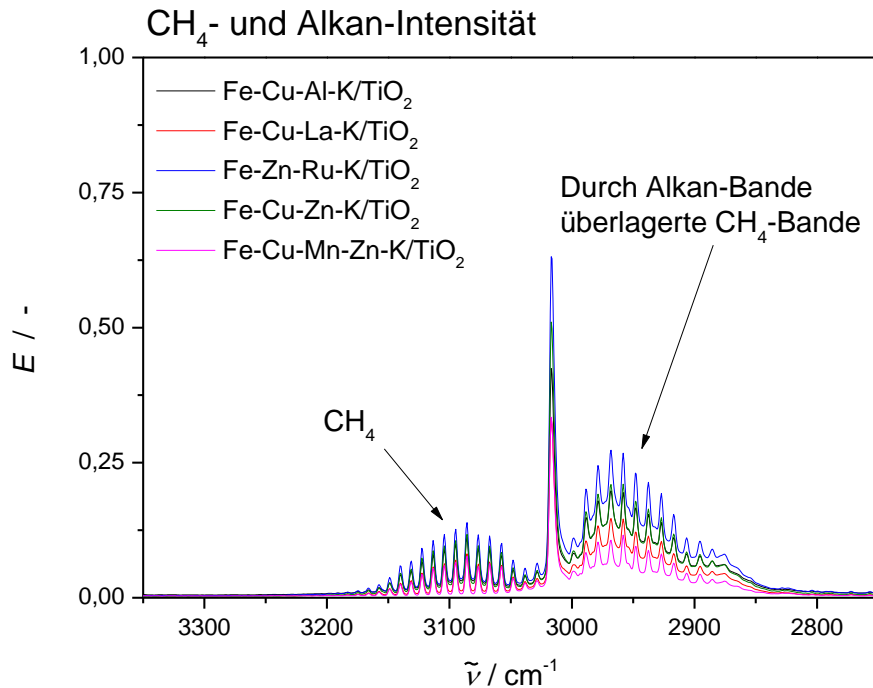
$T / ^\circ\text{C}$	$U_{\text{CO}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_4} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CO}} / (\text{mol mol}^{-1})$	$S_{\text{CH}_2} / (\text{mol mol}^{-1})$
300	0,13	0,07	0,51	0,41
325	0,20	0,14	0,42	0,44
350	0,26	0,18	0,36	0,46
375	0,28	0,19	0,35	0,46
400	0,32	0,20	0,32	0,47

11.9. Katalysator-Screening der Metall/TiO₂-Katalysatoren

In **Abbildung 70** und **Abbildung 71** sind die Ergebnisse aus dem Katalysator-Screening der Metall/TiO₂-Katalysatoren (siehe **Tabelle 59**) in kontinuierlich betriebener Fahrweise aufgetragen.

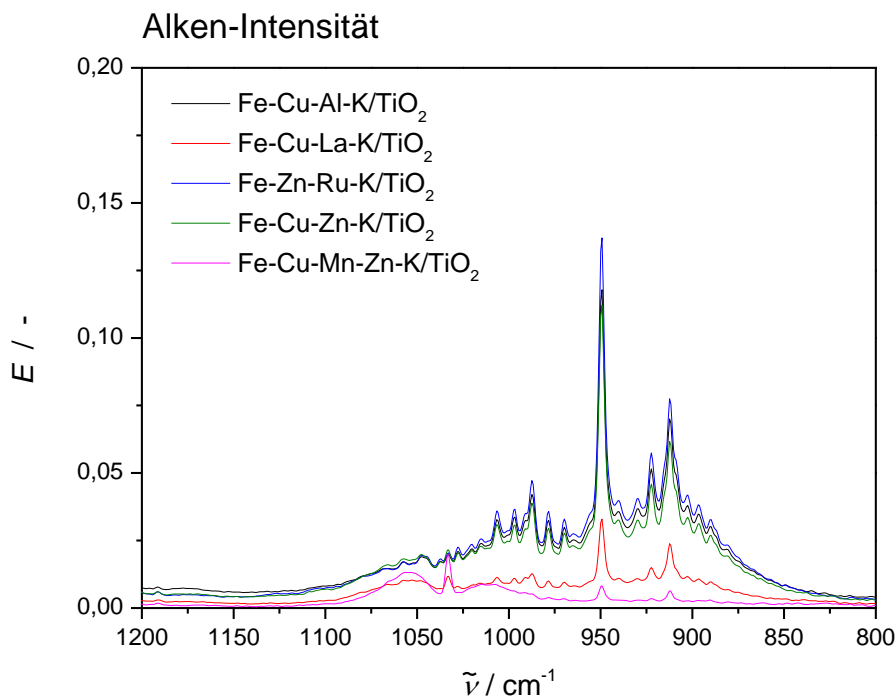
Tabelle 59: Metall/TiO₂-Katalysatoren für das Katalysator-Screening in kontinuierlich betriebener Fahrweise.

Katalysator [Literaturangabe]	Zusammensetzung / % (g g ⁻¹)
Fe-Cu-Al-K/TiO ₂ [Rodemerck et al.-2013]	20 - 0,3 - 2,14 - 1,78
Fe-Cu-La-K/TiO ₂ [Rodemerck et al.-2013]	20 - 4 - 3,2 - 1,1
Fe-Zn-Ru-K/TiO ₂ [Rodemerck et al.-2013]	20 - 4,3 - 0,1 - 2,1
Fe-Cu-Zn-K/TiO ₂ [Rodemerck et al.-2013]	20 - 4 - 2,2 - 1,7
Fe-Cu-Mn-Zn-K/TiO ₂ [Rodemerck et al.-2013]	10 - 2 - 2 - 2 - 0,6



Reaktionsbedingungen: 1 g_{Kat}, 150 bar, 350 °C, H₂:CO₂=3, 1,8 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

Abbildung 70: Ausgewählte Bereiche der FT-IR-Spektren nach der Reaktion für die in Tabelle 59 aufgeführten Metall/TiO₂-Katalysatoren im PFR.



Reaktionsbedingungen: 1 g_{Kat}, 150 bar, 350 °C, H₂:CO₂=3, 1,8 g_{Kat} (mL s⁻¹)⁻¹.

Abbildung 71: Ausgewählte Bereiche der FT-IR-Spektren nach der Reaktion für die in Tabelle 59 aufgeführten Metall/TiO₂-Katalysatoren im PFR.

11.10. Charakterisierung der Einzelbestandteile in Fe - Cu - Al₂O₃ - K-Katalysatoren

11.10.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

In **Abbildung 72** bis **Abbildung 75** sind die Pulverdiffraktogramme für die Komponenten Eisen, Kupfer, Aluminium und Kalium nach der Fällung, Kalzinierung und Reduktion im Vergleich zum jeweiligen simulierten Diffraktogrammen dargestellt.

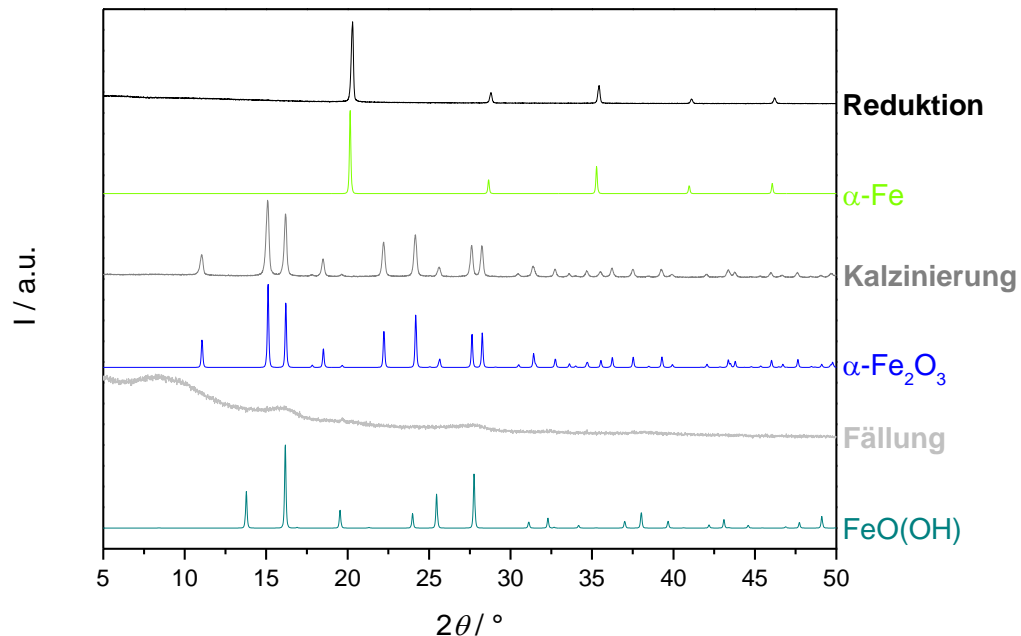


Abbildung 72: Pulverdiffraktogramme der Eisen-Komponente nach der Fällung aus dem $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ mit einer $(\text{NH}_4)^+(\text{OH})^-$ -Lösung (hellgrau), nach der Kalzinierung im Luft-Strom bei 350°C (dunkelgrau) und nach der Reduktion im H_2 -Strom bei 400°C (schwarz). Vergleich der Pulverdiffraktogramme mit den simulierten Diffraktogramme des Eisen(III)-oxidhydroxids (FeO(OH)), Hämatits ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und des metallischen Eisens ($\alpha\text{-Fe}$).

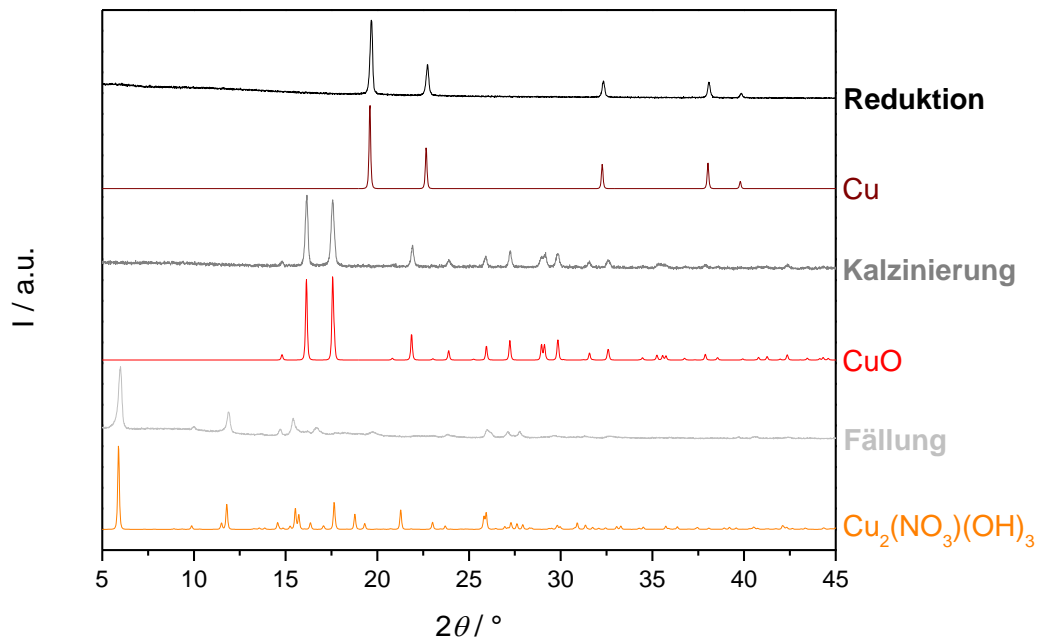


Abbildung 73: Pulverdiffraktogramme der Kupfer-Komponente nach der Fällung aus dem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit einer $(\text{NH}_4)^+(\text{OH})^-$ -Lösung (hellgrau), nach der Kalzinierung im Luft-Strom bei 350 °C (dunkelgrau) und nach der Reduktion im H_2 -Strom bei 400 °C (schwarz). Vergleich der Pulverdiffraktogramme mit den simulierten Diffraktogramme des Kupfer(II)-nitrathydroxids ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$), Kupfer(II)-oxids (CuO) und des metallischen Kupfers (Cu).

Die Gegenüberstellung der gemessenen und simulierten Diffraktogramme für die Aluminium-Komponente zeigt, dass nach der Fällung des Aluminium-Nitrats bei einem pH-Wert zwischen 6 und 8 gemäß der Literatur Boehmit (**Abbildung 74** grau) erhalten wird [Murzin-2013]. Bei dem Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm (**Abbildung 74** violett) sind bei kleinen 2θ -Werten jedoch gewisse Abweichungen festzustellen, die wie folgt erklärt werden können. Boehmit weist eine Schichtstruktur, von miteinander durch H-Brückenbindungen verknüpfte $\text{AlO}(\text{OH})$ -Schichten, auf. In diesen oktaedrischen Schichten können nun größere oder kleinere Mengen an Wasser eingelagert werden. Derartig Wassereinlagerung verursachen eine Schichtaufweitung, die eine Verschiebung des (020) Reflexes (bei $6,6^\circ 2\theta$) zu kleineren Winkeln verursacht. Die breiten Reflexe können durch das Auftreten einer kleinen Anzahl oktaedrischer Schichten von kleineren Partikeln erklärt werden [Tettenhorst et al.-1980]. Nach der Kalzinierung und Reduktion unterscheiden sich die Pulverdiffraktogramme unwesentlich voneinander. Obwohl in der Literatur zahlreiche Aluminiumoxid-Phasen existieren, sind davon nur drei Phasen bekannt, die als Katalysator-Material auftreten. Dazu gehört die nicht poröse kristalline α -Phase, die eine geringe Oberfläche besitzt, sowie die porösen amorphen η - und γ -Phasen [Murzin-2013]. Für die in **Abbildung 74** aufgeführten amorphen Diffraktogramme (schwarz und grau) könnte es sich um eine Mischphase des Al_2O_3 handeln, die aus der η - und γ -Phasen besteht.

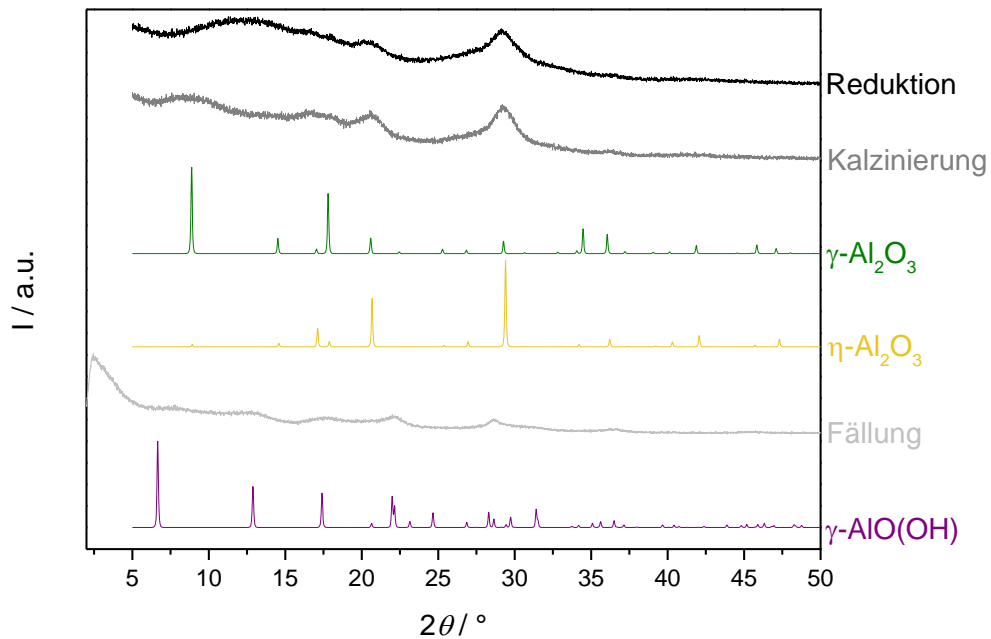


Abbildung 74: Pulverdiffraktogramme der Aluminium-Komponente nach der Fällung aus dem $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ mit einer $(\text{NH}_4)^+(\text{OH})^-$ -Lösung (hellgrau), nach der Kalzinierung im Luft-Strom bei 350°C (dunkelgrau) und nach der Reduktion im H_2 -Strom bei 400°C (schwarz). Vergleich der Pulverdiffraktogramme mit den simulierten Diffraktogramme des Aluminiumoxidhydroxids bzw. Boehmits ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) und des Aluminiumoxids in den Modifikationen ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) und ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Abbildung 75 zeigt die Pulverdiffraktogramme für die Kalium-Komponente nach der Fällung (hellgrau), Kalzinierung (dunkelgrau) und Reduktion (schwarz). Nach der Fällung und Kalzinierung liegt kristallines Kalium-Nitrat vor. Nach der Reduktion wird Kalium-Hydroxid detektiert, bei dem es sich vermutlich um Kalium-Oxid (K_2O) handelte, das bei der Überführung aus der TG-Apparatur in ein Schlenkrohr (für die XRD-Messung), aufgrund der starken Wasserempfindlichkeit, zu Kalium-Hydroxid umgewandelt wurde. Die Ausbildung einer oxidischen Form des Kaliums kann hierbei allerdings nicht bestätigt werden.

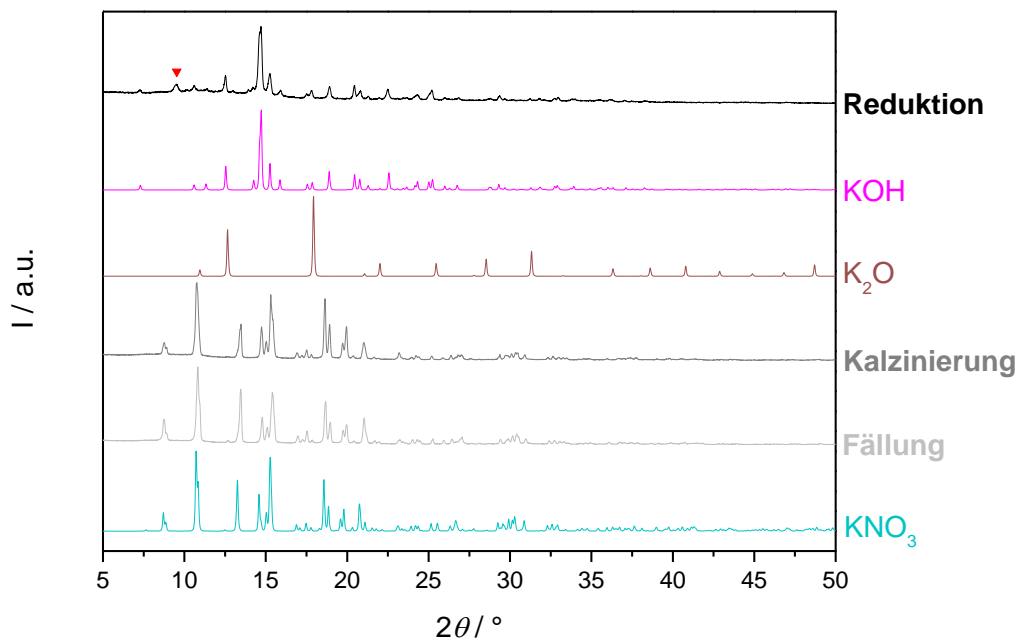


Abbildung 75: Pulverdiffraktogramme der Kalium-Komponente nach der Fällung aus dem KNO_3 mit einer $(\text{NH}_4)^+(\text{OH})^-$ -Lösung (hellgrau), nach der Kalzinierung im Luft-Strom bei 350 °C (dunkelgrau) und nach der Reduktion im H_2 -Strom bei 400 °C (schwarz). Vergleich der Pulverdiffraktogramme mit den simulierten Diffraktogramme des Kaliumnitrats (KNO_3), Kaliumhydroxids (KOH) und des Kaliumoxids (K_2O). Der rot markierte Reflex (\blacktriangledown) konnte nicht zugeordnet werden.

11.10.2. Thermogravimetrie

Das Reduktionsverhalten der Katalysatoren wurde untersucht. Zur Charakterisierung der Bestandteile des untersuchten Fe - Cu - Al_2O_3 - K-Katalysators wurden kommerzielle Metalloxide- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CuO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in der TG-Apparatur nach dem entsprechenden Reduktionsprogramm im H_2 -Strom reduziert. CuO besteht stöchiometrisch bedingt aus $80\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ Cu und $20\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ O. Der Massenverlust der CuO -Probe beträgt $21,08\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ (Abbildung 76 oben rechts). Da der Massenverlust bei der Reduktion dem Sauerstoffausbau aus einer sauerstoffhaltigen Substanz beschreibt, kann dieser unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Verbindung mit dem Reduktionsgrad des entsprechenden Metalls gleichgesetzt werden. Im Falle des CuO bedeutet dies, dass 100 \% des CuO zu Cu reduziert wurden (mit einer Abweichung von $1,08\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$). Das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ besteht aus rund 70 \% Fe und 30 \% . Der Massenverlust dieser Probe beträgt $29,72\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und liegt damit, mit einer Abweichung von $0,38\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$, ebenso vollständig reduziert vor. Die Reduktion erfolgt dabei zweistufig über das Fe_3O_4 zum Fe^0 ab. Darüber hinaus wurde La_2O_3 vermessen. Das La_2O_3 dagegen enthält stöchiometrisch bedingt $85,3\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ La und $14,7\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ und zeigt ebenso einen zweistufigen Massenverlust von insgesamt $5,43\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$. Damit werden $37\text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$ des La_2O_3 reduziert.

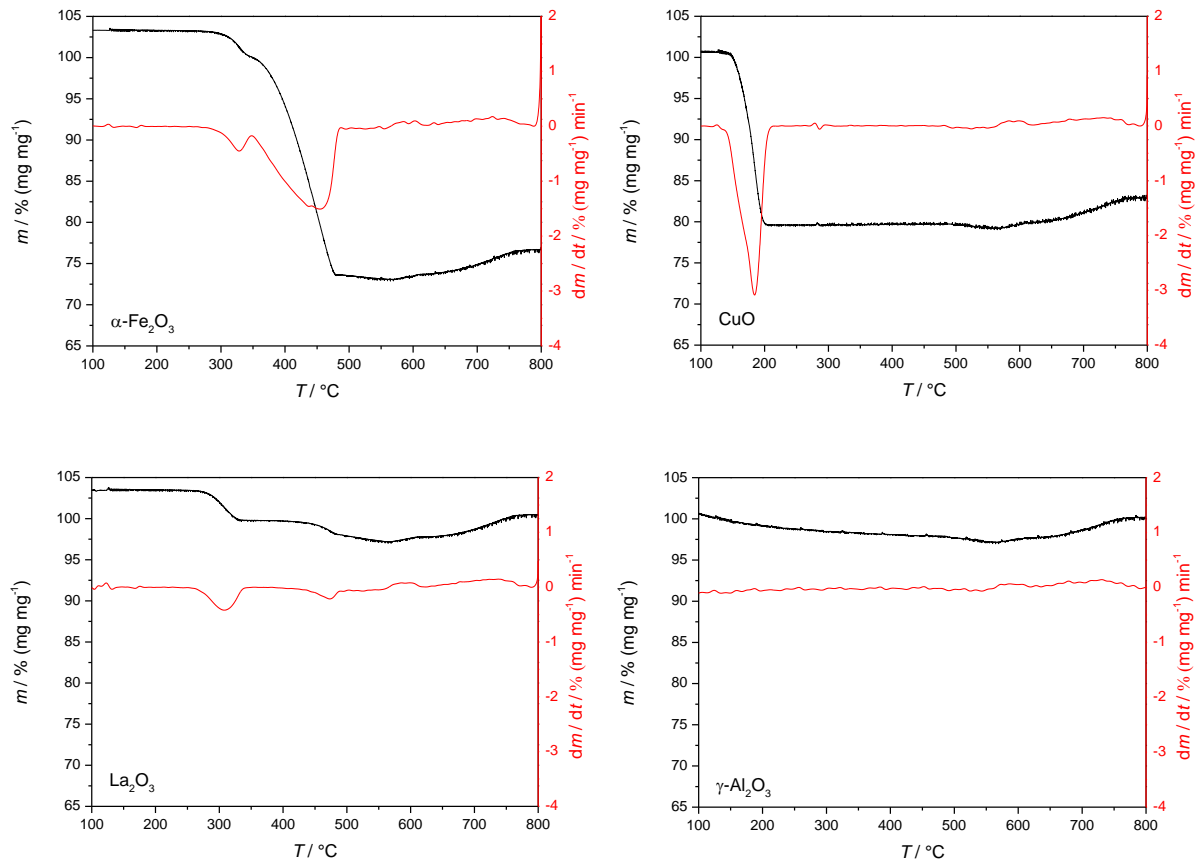


Abbildung 76: Masseänderung (linke y-Achse in schwarz) und erste zeitliche Ableitung der Masseänderung (rechte y-Achse in rot) in Abhängigkeit von der Temperatur für die Reduktion des Eisen- ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (oben links), Kupfer- (CuO) (oben rechts), Lanthan- (La_2O_3) (unten links) und Aluminiumoxids ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (unten rechts) in reinem H_2 -Strom und Atmosphärendruck.

11.11. Voruntersuchungen zur Auslegung des Verfahrenskonzeptes

Mit Hilfe der Simulationssoftware Aspen Plus[®] wurden die Units: Hochdruckphasenabscheider (P1), Phasenabscheider (P2), Absorptionskolonne (K1) und Rektifikationskolonne (K2 und K3) ausgelegt. Die Auslegung der Absorptionskolonne erfolgte mit der RadFrac-Methode und der Design Spezifikation. Um die Machbarkeit der Absorption der Kohlenwasserstoffe mit dem intrinsischen Produktgemisch C_{11+} -Kohlenwasserstoffen zur Abtrennung von nicht umgesetzten Edukten (CO_2 , H_2) und CO zu zeigen, wurde eine Voruntersuchung anhand einer Sensitivitätsanalyse (Peng-Robinson-Zustandsgleichung) durchgeführt. Eine vollständige CH_4 -Absorption wurde hierbei erzielt. Zur Untersuchung der Thematik wurde die Absorption der einzelnen Komponenten $\text{X} = \text{CO}$, CO_2 , H_2 , CH_4 und CH_2 in einem 50 %-igen X-N_2 -Gemisch exemplarisch mit Hexadekan C_{16} als Absorptionsmittel durchgeführt. Zur Vereinfachung des Systems wurde Propan als Modellkomponente für die Kohlenwasserstoffe CH_2 gewählt. Für die Absorption wurde eine Druck von 70 bar und eine Temperatur von 15 °C festgelegt. Für das X-N_2 -Gemisch wurde ein Massenstrom von 100 kg h^{-1} vorausgesetzt. Der Massenstrom des Absorptionsmittels wurde hierbei von 50 bis 1000 kg h^{-1} variiert.

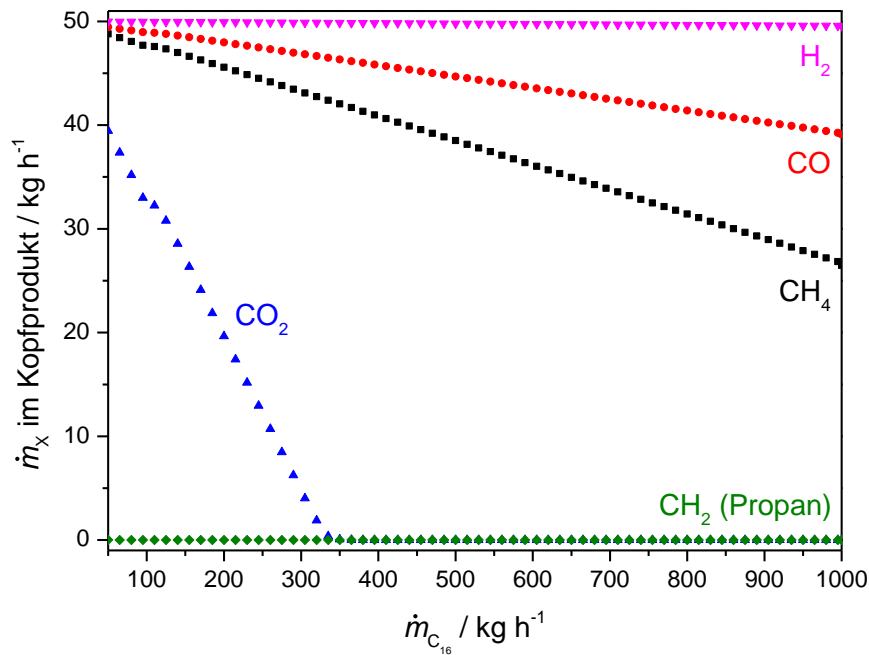


Abbildung 77: Ergebnis aus der Sensitivitätsanalyse: Massenstrom der Komponente X (X=CO, CO₂, H₂, CH₄ und CH₂ (Propan)) eines 50 %-igen X-N₂-Gemisches im Kopfprodukt der Absorptionskolonne nach Absorption mit C₁₆ als Absorptionsmittel in Abhängigkeit von dem Massenstrom des Absorptionsmittels.

In **Abbildung 77** ist der Massenstrom der Komponente X im Kopfprodukt der Absorptionskolonne in Abhängigkeit vom Massenstrom des Absorptionsmittels für das oben beschriebene Modell aufgetragen. Propan (bzw. CH₂) wird in dem betrachteten Variationsbereich vollständig absorbiert. CO₂ wird ab einem Massenstrom des Absorptionsmittels von 350 kg h⁻¹ ebenso vollständig absorbiert. H₂ hingegen kann nahezu vollständig über Kopf abgetrennt werden. Bei den Komponenten CH₄ und CO nimmt der Anteil im Kopfprodukt mit zunehmendem Massenstrom des Absorptionsmittels ab. Die Voruntersuchung konnte zeigen, dass eine Absorption der Kohlenwasserstoffe unter Abtrennung des H₂ (nahezu vollständig) sowie CO und CH₄ grundsätzlich möglich ist. Allerdings wird mit zunehmender Absorptionsmittelmenge (C₁₁₊) ebenso ein Teil des CO und CH₄ absorbiert. Eine vollständige Abtrennung des CO₂ hierbei kann hierbei nicht realisiert werden. Eine nachgeschaltete Abtrennung aus dem Produktgemisch über einen Amin-Wäscher kann das Problem lösen.

Das beladene Absorptionsmittel wird anschließend in einer Rektifikationskolonne regeneriert. Hierfür wird das intrinsische Kohlenwasserstoffgemisch ab C₁₁₊ über den Sumpf der Kolonne getrennt, um eine Rückführung der C₁₁₊-Kohlenwasserstoffe nach Ausschleusung der gebildeten Produktfraktion erzielen zu können. Die Parameter für die Rektifikationskolonne wurden mit Hilfe der DSTWU-Shortcut-Methode ermittelt.

Bei der Auslegung der Rektifikationskolonne zur Abtrennung des C₂-C₁₀-Kohlenwasserstoffgemisches von CH₄ (CO/H₂) wurde wie oben beschrieben verfahren. Die mit Hilfe der DSTWU-Shortcut-Methode ermittelten Kolonnenparameter für K1, K2 und K3 sind in **Tabelle 60** aufgeführt.

Tabelle 60: Mit Hilfe der DSTWU-Shortcut-Methode ermittelte Kolonnenparameter für die Absorptions- (K1) und Rektifikationskolonnen (K2 und K3).

Kolonnenparameter	Absorptionskolonne (K1)	Rektifikationskolonne (K2)	Rektifikationskolonne (K3)
Kolonnendruck / bar	70	1	60
Rücklaufverhältnis	-	50	0,46
Stufenzahl	20	35	10
Zulauf des Feed-Stroms	1	17	4
Kopfprodukt	CO, H ₂ , ¾ CH ₄ , (CO ₂)	CO ₂ , ¼ CH ₄ , C ₂ -C ₁₀ , (CO/H ₂)	¼ CH ₄ (CO/H ₂)
Temperatur / °C am Kondensator	-	49	-78
Sumpfprodukt	CO ₂ , ¼ CH ₄ , C ₂₊ , (CO/H ₂)	C ₁₁₊	C ₂ -C ₁₀
Temperatur / °C am Verdampfer	-	228	114

Christina Mokou
Irenenstr. 10
64293 Darmstadt

08.07.2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, 08.07.2017

Christina Mokou, M.Sc.

Christina Mokou
Irenenstr. 10
64293 Darmstadt

08.07.2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, 08.07.2017

Christina Mokou, M.Sc.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Christina Mokou, M.Sc.
Anschrift Irenenstr. 10
64293 Darmstadt
Geburtsdatum /-ort 24.08.1987 in Ioánnina (Griechenland)

Akademische Ausbildung

02.2013 - 01.2016 Darmstädter Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik, TU Darmstadt,
Promotionsstipendium unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Vogel am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

10.2010 - 11.2012 TU Darmstadt, **Master-Studium der Chemie**
Titel der Abschlussarbeit: „CO₂-Hydrierung zu Methanol unter überkritischen Bedingungen“

10.2007 - 08.2010 TU Darmstadt, **Bachelor-Studium der Chemie**
Titel der Abschlussarbeit: „Polymerisationsinhibierung von Acrylsäure - Experimentelle und simulationsgestützte Untersuchungen zur Sauerstoffverbrauchs-, Diacrylsäurebildungs- und Phenothiazinabbaukinetik“

Schulische Ausbildung

08.2004 - 06.2007 Martin-Niemöller-Schule in Wiesbaden, **Oberstufengymnasium**

08.1998 - 06.2004 Wilhelm-Heinrich-von-Riehl-Schule in Wiesbaden, Kooperative Gesamtschule (**Gymnasialzweig**)

08.1994 - 07.1998 Goetheschule in Wiesbaden, **Grundschule**

Berufliche Tätigkeiten

seit 09.2016 **Merck KGaA**
Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Produktion

WiSe 2013/14 **Lehrtätigkeit** an der TU Darmstadt, Übungsleiterin,
Übung- „Chemistry for Energy Scientists and Engineers“

04. - 05.2012 **Studentische Hilfskraft** am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, TU Darmstadt

Darmstadt, 08.07.2017

Christina Mokou, M.Sc.