Aktivierung von Kohlenstoffdioxid unter Fischer-Tropsch Bedingungen in Anwesenheit von Ammoniak

Arbeit zur Erlangung des Grades und Titels eines Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

Institut für Chemie

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

von Herrn:	Lennart Schubert
geboren am:	03.09.1984 in Stade
Erstgutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. habil. Frank Rößner Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Zweitgutachter:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael Wark Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Disputation am: 18.01.2019

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von März 2012 bis Februar 2015 in der Arbeitsgruppe der Technischen Chemie 2 des Instituts für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.
In erster Linie gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. habil. Frank Rößner für die Bereitstellung des Themas sowie für die ständige Diskussionsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.
Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael Wark danke ich für die Bereitschaft, diese Arbeit als Zweitgutachter zu bewerten.
Mein Dank richtet sich ebenso an die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Technische Chemie 2, die mich durch das gute Arbeitsklima und die Kollegialität bei meiner Arbeit unterstützt haben. Ein besonderer Dank gebührt Herrn M.Sc. Sebastian Decker, M.Sc. Andreas Thomé und Herrn Stefan Petrasz für ihre große Hilfsbereitschaft, vor allem in analytischen und technischen Angelegenheiten sowie deren Bereitschaft zur immerwährenden wissenschaftlichen Diskussion. Außerdem Danke ich den auszubildenden Laboranten Kevin König, Michael Lang und Michael Bruns, die immer gern bereit waren mich auch bei langwierigen Aufgaben zu unterstützen.
Weiteren Dank richte ich an Herrn M.Sc. Lennart Weber und die Lufa Nord-West GmbH für die Durchführung der Elementaranalyse meiner Katalysatoren.
Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die mich nicht nur während meiner Doktorarbeit, sondern während der gesamten Studienzeit nach besten Möglichkeiten unterstützt haben. Für die Aufmunterung, Ermutigung, Geduld und auch nötige Ablenkung gilt mein ganz besonderer Dank meiner Frau Miriam.

Die Wissenschaft nötigt uns,
den Glauben an einfache
Kausalitäten aufzugeben.

(Friedrich Nietzsche)

Inhaltsverzeichnis

Danksagung **I**

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis **V**

Abbildungsverzeichnis **VIII**

Tabellenverzeichnis **XI**

1. Einführung und Motivation **1**
1.1. Rohstoff Kohlenstoffdioxid 2
1.2. Ziele der Arbeit 4

2. Theorie **5**
2.1. Fischer-Tropsch Synthese 5
2.1.1. Produktbildung der Fischer-Tropsch Synthese 8
2.1.2. Katalysatoren für die Fischer-Tropsch Synthese 10
2.1.3. Promotoren in der Fischer-Tropsch Synthese 14
2.2. Kohlenstoffdioxid-Aktivierung unter Fischer-Tropsch Bedingungen 16
2.2.1. Methanisierung von Kohlenstoffdioxid 18
2.2.2. Einfluss von Wasser auf die Fischer-Tropsch Synthese 22
2.3. Ammoniak unter Fischer-Tropsch Bedingungen 24
2.3.1. Ammoniak in der Fischer-Tropsch Synthese 24

3. Experimenteller Teil **27**
3.1. Präparation der Katalysatoren 27
3.1.1. Vollkatalysatoren 27
3.1.2. Trägerkatalysatoren 28
3.2. Charakterisierung der Katalysatoren 29
3.2.1. Element-Analyse 29
3.2.2. Temperatur programmierte Reduktion 30
3.3. Experimentelle Durchführung 30
3.3.1. Schematischer Aufbau 31
3.3.2. Gaschromatographische Analytik 32
3.3.3. Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Experimente 37
3.3.4. Kohlenstoffmonoxid-Kohlenstoffdioxid Switch-Experimente 37

4. Ergebnisse und Diskussion **39**
4.1. Element Analyse 39
4.2. Temperatur programmierte Reduktion 41
4.2.1. Reduktion von Eisen-haltigen Katalysatoren 41
4.2.2. Reduktion von Cobalt-haltigen Katalysatoren 48
4.2.3. Reduktion von bimetallischen Cobalt-Eisen Katalysatoren 50
4.3. Eisen-Katalysatoren für Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Synthese . . . 55
4.3.1. Einfluss der Temperatur 55
4.3.2. Einfluss der Kalium-Promotierung auf die Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Reaktion 60
4.3.3. Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Reaktion für Eisen-Kalium Katalysatoren 63
4.4. Cobalt-Katalysatoren für Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Synthese . . 66
4.5. Geträgerte Katalysatoren für Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Synthese 70
4.6. Kohlenstoffmonoxid-Kohlenstoffdioxid Switch-Experimente 76
4.6.1. Eisen 77
4.6.2. Cobalt 86
4.7. Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Experimente mit Ammoniak 89
4.7.1. Ammoniak-Zersetzung 89
4.7.2. Einfluss auf den Umsatz 91
4.7.3. Einfluss auf die Selektivität 92
4.7.4. Einfluss auf die Olefinbildung 93

5. Zusammenfassung **96**

6. Synopsis **99**

Literaturverzeichnis **102**

A. Verwendete Chemikalien und Geräte **ii**
A.1. Chemikalienliste ii
A.2. Geräteliste iii

B. Analytik und Kalibration **v**
B.1. Kalibration der MFCs v
B.1.1. Fluidat on the net v
B.2. Retentionszeiten vii
B.3. Response Faktoren x
B.4. Berechnungen xi
B.4.1. Umsatz, Selektivität xiii
B.4.2. Olefin/Paraffin Verhältnis xiv

C. Versuchsbedingungen **xv**
C.1. Bestimmung der Isothermen Zone xv
C.2. Experimentübersicht xvii

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Griechische Buchstaben

α Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

β Heizrate

χ Molare Konzentration

ν Stöchiometrische Konstante

Lateinische Buchstaben

S_A engl. *surface area* Oberfläche

V_A Avogardro Volumen

R allgemeine Gaskonstante

S Selektivität

X Umsatz

Y Ausbeute

Abkürzungen

a-MFC analog Mass Flow Controller

ASF Anderson-Schulz-Flory

BTL engl. *Biomass To Liquid* - Biomassenutzung zur Erzeugung fl. Kohlenwasserstoffe

CHx Cyclohexan

CS Carbosieve - Säule zur Bestimmung von CO, H_2, CO_2, CH_4

CTL engl. *Coal To Liquid* - Kohlenutzung zur Erzeugung fl. Kohlenwasserstoffe

DRIFTS engl. *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy*- Diffuse fouriertransformierte Infrarot-Reflexions-Spektroskopie

FD Filmdicke

FDV Feindosierventil

FID Flammenionisationsdetektor

FT Fischer-Tropsch

FTS Fischer-Tropsch Synthese

GC Gaschromatograph

GDM Gasdruckminderer

Gew.-% Gewichtsprozent

GHSV engl. *Gas hourly space velocity* - Raumgeschwindigkeit

GTL engl. *Gas To Liquid* - Erdgasnutzung zur Erzeugung fl. Kohlenwasserstoffe

ICP-OES engl.: *inductive coupled plasma optical emission spectrometry* - optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas

ID Innendurchmesser

ISTD Interner Standard

MFC engl.: *Mass Flow Controller* - Massendurchflussregler

MS Massenspektrometer

MSD Massenselektiver Detektor

MSI engl.: *Metal Support Interaction* - Metall-Träger Wechselwirkung

MV Magnetventil

NTP normal Temperatur und Druck (O °C, 1013,25 hPa)

PP Porapack P - Säule zur Bestimmung von NH_3

RDS engl. *Rate Determing Step* - Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

RSV Rückschlagventil

RT Raumtemperatur

RWGS engl. *reverse watergas shift* - Reverse Wassergas-Shift-Reaktion

SP-SPL Split-Splitless, Betriebsmodi GC-Inlet

STP Standard Temperatur und Druck (20 °C, 1023,25 hPa)

TCD engl.: *Thermal Conductivity Detector* - Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

TON engl. *turnover number* - Wechselzahl, Umsatz am aktiven Zentrum pro Katalysatorvoluemen

TOS engl. *time on stream* - Reaktionszeit

TPR engl.: *Temperature Programmed Reduction* - Temperatur Programmierte Reduktion

V Ventil

WGS engl. *watergas shift* - Wassergas-Shift Reaktion

WLD Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)

wt. % engl.: *weight percent* - Gewichtsprozent (Gew.-%)

WV Wegeventil

Abbildungsverzeichnis

1.1. Konzept zur CO_2 Nutzung der Firma Sunfire 2
1.2. Schema einer direkten Nutzung von CO_2: CO_2 to liquid 3

2.1. Bildungsmechanismus der Fischer-Tropsch Produkte 6
2.2. Produktverteilung in Abhängigkeit von α nach ASF 7
2.3. Oberflächenpolymerisation der CO-FTS 9
2.4. Veränderung des Fe-FTS Katalysators mit der Zeit 11
2.5. Restrukturierte Co-Oberfläche 12
2.6. Restrukturierte Co-Oberfläche 13
2.7. Verschiedene Bindungsmöglichkeiten für CO in der FTS 14
2.8. Dissoziativer Mechanismus und Hydrierung 20
2.9. Assoziativer Mechanismus an Ru 21
2.10. Stabilität von Cobalt als Funktion des H_2- und H_2O-Partialdrucks . . . 23
2.11. Bildungsmechanismus von Amiden 25

3.1. Aufbau der Katalyseanlage 32
3.2. Beispielchromatogramm FID 35

4.1. Mechanismus der Eisenreduktion 42
4.2. TPR Profile der Fe-Vollkatalysatoren 43
4.3. TPR Profile geträgerter und ungeträgerter Fe-Katalysatoren 45
4.4. TPR Profile geträgerter und ungeträgerter FeK-Katalysatoren 47
4.5. TPR Profile der Cu haltigen $Fe - K$ Katalysatoren 48
4.6. TPR Profil geträgerter und ungeträgerter Co Katalysatoren 49
4.7. TPR Profile bimetallischer $FeCo$ Katalysatoren 51
4.8. TPR Profile bimetallischer $FeCoK$ Katalysatoren 52
4.9. TPR Profile bimetallischer $FeCoCuK$ Katalysatoren 53
4.10. TPR Profile bimetallischer $FeCo$ Katalysatoren 53
4.11. Temperaturabhängigkeit des Umsatzes, $Fe0K$ 56
4.12. Bildung aktiver Phasen der FTS 56
4.13. Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Selektivität bei 250 °C, $Fe0K$ 57
4.14. Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Selektivität bei 300 °C, $Fe0K$ 58
4.15. Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Selektivität bei 350 °C, $Fe0K$ 58
4.16. Temperaturabhängigkeit des Umsatzes, $Fe0K$ 59

4.17. Temperaturabhängigkeit der Selektivität, $Fe0K$ 60
4.18. Einfluss des Kaliumanteils auf den Umsatz, Fe 61
4.19. Selektivität in Abhängigkeit der Kaliumpromotierung, Fe 62
4.20. Olefinbildung in Abhängigkeit der Kaliumpromotierung, Fe 63
4.21. Temperaturabhängigkeit des Umsatzes, $Fe10K$ 230-350 °C 64
4.22. Temperaturabhängigkeit der Selektivität, $Fe10K$ 230-350 °C 65
4.23. Bildung aktiver Phasen der FeK-FTS 66
4.24. Vergleich Co, Fe, $Fe10K$ Umsatz 67
4.25. Initialphase der CO_2-FTS an Co 68
4.26. Vergleich Co, Fe, $Fe10K$ Selektivität 69
4.27. Vergleich Co, Fe, $Fe10K$ Olefinbildung 70
4.28. Bildung aktiver Phasen der Co-FTS 70
4.29. Umsatz geträgerte Katalysatoren 71
4.30. Selektivität SiO_2-geträgerter Fe-Katalysatoren 72
4.31. Selektivität Al_2O_3-geträgerte Fe-Katalysatoren 73
4.32. Selektivität Al_2O_3-geträgerte Co-Katalysatoren 74
4.33. Selektivität geträgerter bimet. Katalysatoren 75
4.34. Olefinbildung geträgerte Fe-Katalysatoren 76
4.35. Umsatzverlauf CO-CO_2 Switch, Fe0K 78
4.36. Ausbeute an FTS-Produkten im Verlauf CO-CO_2 Switch, Fe0K 79
4.37. Ausbeute an CH_4 im Verlauf CO-CO_2 Switch, Fe0K 79
4.38. Ausbeute an CO im Verlauf CO-CO_2 Switch, Fe0K 80
4.39. Mechanismus Switch Experimente an Fe 81
4.40. Umsatzverlauf CO-CO_2 Switch, Fe5K 83
4.41. Ausbeute an C_{2+} im Verlauf CO-CO_2 Switch, Fe5K 84
4.42. Ausbeute an CH_4 im Verlauf CO-CO_2 Switch, Fe5K 84
4.43. Ausbeute an CO/CO_2 im Verlauf CO-CO_2 Switch, Fe5K 85
4.44. Mechanismus Switch Experimente an Fe-K 85
4.45. Umsatzverlauf CO-CO_2 Switch, Co 86
4.46. Ausbeute an C_{2+} im Verlauf CO-CO_2 Switch, Co 87
4.47. Ausbeute an CH_4 im Verlauf CO-CO_2 Switch, Co 87
4.48. Mechanismus Switch Experimente an Co 88
4.49. Thermodynamische Simulation der NH_3-Zersetzung 90
4.50. Einfluss von NH_3 auf den CO_2 Umsatz 92
4.51. Einfluss von NH_3 auf die Produktselektivität 93
4.52. Einfluss von NH_3 auf die Olefinbildung 94

5.1. Mechanismus Switch Experimente 97

6.1. Mechanism of switch experiments 100

B.1. MFC Kalibration vi

C.1. Technische Zeichnung Single-Reaktor xvi
C.2. Isotherme Zone xvi

Tabellenverzeichnis

2.1. Einfluss der Prozessparameter auf die FTS 7
2.2. Überblick über Fischer-Tropsch Katalysatoren 10
2.3. Vergleich der Katalysatoren Fe und Co für die FTS 11

3.1. Zusammensetzung der K-promotierten Eisen-Vollkatalysatoren 28
3.2. Zusammensetzung der geträgerten Katalysatoren 29
3.3. Parameter TPR 30
3.4. Parameter der *in situ* Reduktion 33
3.5. Parameter Hewlett 5890 mit TCD 34
3.6. Parameter Hewlett Packard 6890 mit FID 35
3.7. Parameter Hewlett Packard 6890 mit 5973 MSD 36

4.1. Element-Analyse der Eisen-Vollkatalysatoren per ICP-OES 39
4.2. Element-Analyse der geträgerten Katalysatoren per ICP-OES 40
4.3. Reduktionsgrad Eisenvollkatalysatoren 44
4.4. Reduktionsgrad Eisenträgerkatalysatoren 46
4.5. Reduktionsgrad Co-Katalysatoren 50
4.6. Reduktionsgrad bimetallischer Katalysatoren 51
4.7. NH_3-Zersetzung 91

A.1. Liste der verwendeten Chemikalien ii
A.2. Liste der verwendeten Geräte und Arbeitsmittel iii

B.1. Umrechnung mittels Fluidat on the net vii
B.2. Retentionszeiten GC-TCD viii
B.3. Retentionszeiten GC-FID viii
B.4. Retentionszeiten GC-MSD ix
B.5. Zusammenfassung der TCD Responsefaktoren x
B.6. Response Faktoren beispielhafter Komponenten xi

C.1. Übersicht der verwendeten Volumen- und Molflussraten xvii
C.2. Liste der verwendeten Katalysatoren und Versuchsbedingungen xvii

1. Einführung und Motivation

Die Anfang des 20. Jahrhunderts von Sabatier und Senderens [1] entdeckte CO-Methanisierung führte in den 1920er Jahren zur Entwicklung der Fischer-Tropsch Synthese durch Franz Fischer und Hans Tropsch. Dieser Prozess findet seit nunmehr 80 Jahren seine technische Anwendung und kann in folgende Schritte unterteilt werden [2, 3]:

1. Synthesegaserzeugung aus Kohle, Erdgas oder Biomasse, Entschwefelung des Synthesegases

2. Fischer-Tropsch Oberflächenpolymerisation an Katalysatoren der Gruppe VIII, zur Bildung von 1-Olefinen und *n*-Paraffinen versch. Kettenlänge

3. Auftrennung und Aufarbeitung der Produkte

Als technische Produkte sind Benzin, Diesel und Wachs-Fraktionen zu verstehen. Die kurzkettigen Fraktionen dienen häufig als Edukte für die chemische Industrie, während langkettige Wachse katalytisch besonders selektiv zu Diesel- und Benzin-Kraftstoffen gecrackt werden können. Die dadurch erhaltenen Kraftstoffe sind denen der klassischen Erdölverarbeitung in Reinheit und Qualität deutlich überlegen. Sie haben eine sehr enge Kettenlängenverteilung und enthalten keinen Schwefel. Im Zuge der Erzeugung von chemischen Grundprodukten wurde in den letzten Jahren auch die Zumischung von Ammoniak zur Fischer-Tropsch Synthese zur Erzeugung von Aminen, Nitrilen und Amiden untersucht [4, 5]. Diese stellen *high value* Produkte dar und können für die Erzeugung von Pharmazeutika, Farben und Lacken oder Düngemitteln verwendet werden.
Die Verfahren werden häufig auch nach ihrem Einsatzprodukt *Coal to Liquid* (CTL) für Kohle, *Gas to Liquid* (GTL) für Erdgas und *Biomass to Liquid* (BTL) für Biomasse, bezeichnet. Mit Ausnahme der Nutzung von Biomasse wird dabei jedoch nach wie vor ein auf fossiler, nicht regenerativer Energie basierendes Produkt erhalten und bei seiner Nutzung CO_2 in die Atmosphäre ausgestoßen. Es besteht ein gesellschaftlicher Konsens, dass die Klimaerwärmung zumindest eine anthropologische Beschleunigung durch vermehrte Nutzung fossiler Brennstoffe und Waldrodung erfahren hat [6]. Die Reduktion der Ausstöße, die Speicherung oder die Nutzung von CO_2 sind Themen, die die gesamte Gesellschaft beschäftigen.

1.1. Rohstoff Kohlenstoffdioxid

Der Klimawandel, die immer knapper werdenden fossilen Brennstoffe sowie eine stabile Energieversorgung stellen eine große Herausforderung besonders an die Forschung. Dabei steht vor allem die Energiewende und langfristig die Nutzung vom klimaschädlichem CO_2 als Ausgangsstoff im Vordergrund. Dieser künstliche CO_2-Kreislauf würde den geschädigten natürlichen C-Kreislauf der Erde entlasten.
Die ökologischen Interessen verbunden mit der aktuellen Gesetzesentwicklung lassen das Thema der CO_2-Nutzung auch für die Wirtschaft interessant und rentabel werden. So beschäftigt sich zum Beispiel *Sunfire* intensiv mit diesen Verfahren, basierend auf CO_2 und H_2O. Die Verfahren *Power to Gas* und *Power to liquid* stellen dabei vielversprechende Verfahren dar, über die einerseits erneuerbare Flüssigkraftstoffe gewonnen sowie alternative Energiespeicher geschaffen werden können.
Ein Schema beider Verfahren findet sich in Abbildung 1.1.

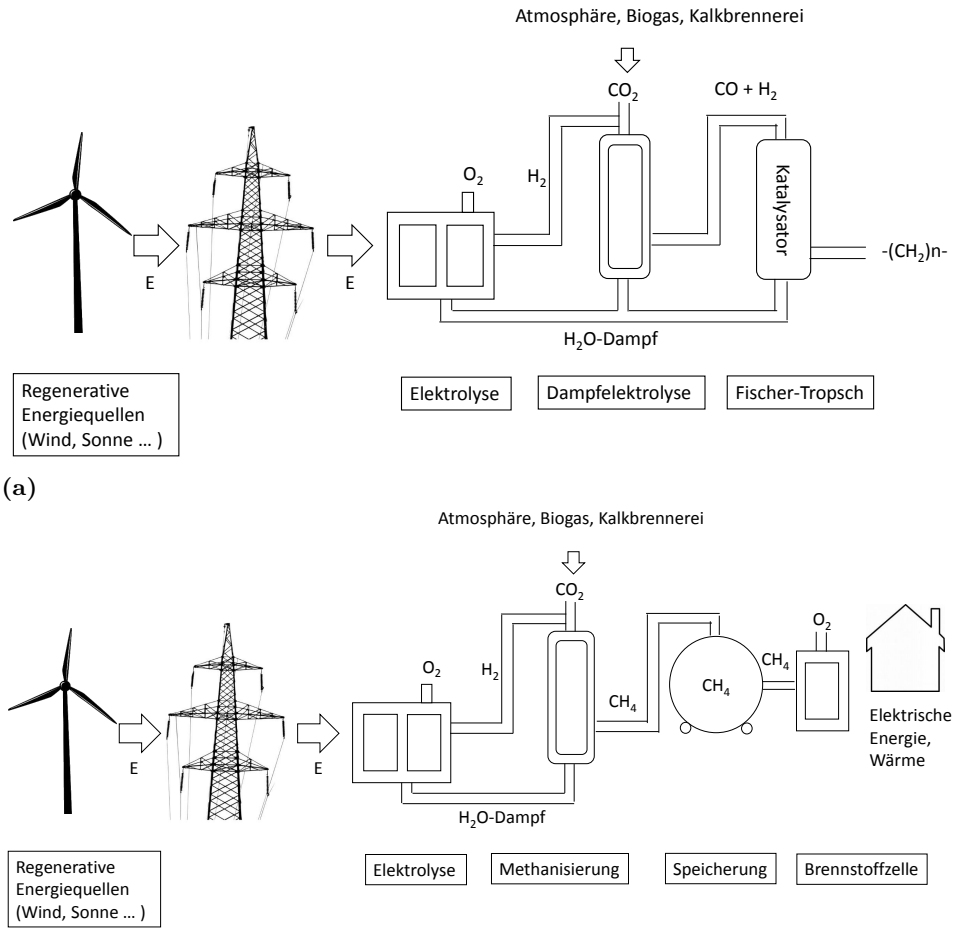


Abbildung 1.1.: *Konzepte zur CO_2 Nutzung der Firma* Sunfire:*1.1a- Power to liquid, 1.1b- Power to gas*

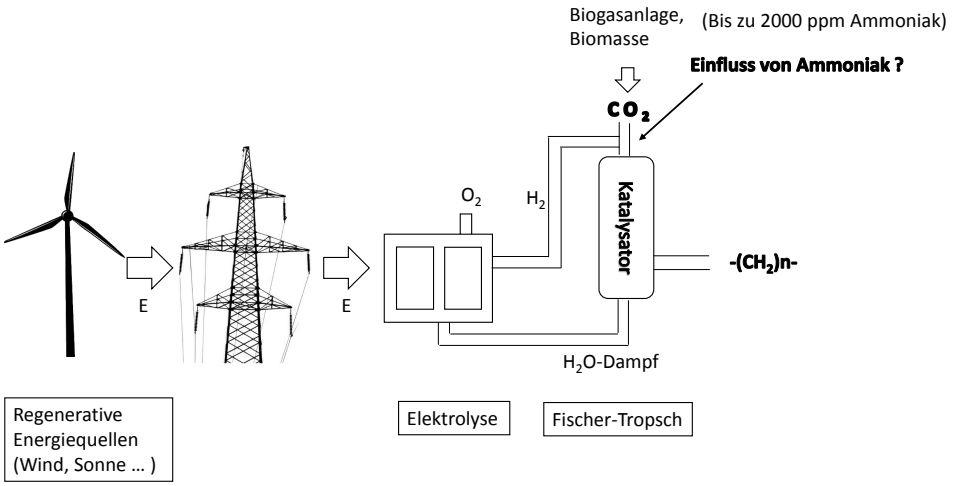


Abbildung 1.2.: *Schema einer direkten Nutzung von CO_2: CO_2 to liquid*

Bei dem Konzept Power to Liquid sollen mit CO_2 und H_2O mittels erneuerbarer Energie und durch die Nutzung der hocheffizienten Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse Kraftstoffe erzeugt werden. Dabei wird zunächst Wasserstoff aus der Elektrolyse von Wasser gewonnen und im Anschluss CO_2 über eine Konvertierung zu Synthesegas umgesetzt. Als CO_2-Quellen kommen neben der Biomasse, Kraftwerksabgase oder chemische Betriebe wie Kalkbrennerei oder Röstereien in Frage. Selbst die Nutzung des im Meerwasser gespeicherten CO_2 wird von der US Navy untersucht [7]. Durch eine anschließende Fischer-Tropsch Reaktion wird das Synthesegas zu Benzin und Diesel umgesetzt.
Beim Power to Gas-Konzept wird anstelle der Konvertierung das CO_2 direkt mit H_2 zu Methan umgesetzt. Das Methan kann dann in großen Tanks gespeichert und bei Bedarf zu elektrischer Energie oder Wärme umgewandelt werden. Diese Form der Speicherung ermöglicht eine zeitliche Entkopplung von Erzeugung und Verbrauch und würde demnach die Stromnetze entlasten. Dies ist besonders wichtig für die effiziente Nutzung erneuerbarer Energien, deren Ausbeute nicht kalkulierbar ist.
Ein weiterer Vorteil ist der schwefelfreie sowie infrastruktur- und motorenkompatible Flüssigkraftstoff, der aus dem Fischer-Tropsch Verfahren entsteht. Zudem bietet das Verfahren die Möglichkeit, große Mengen an CO_2 in einen künstlichen CO_2 Kreislauf zu überführen.
Der Wirkungsgrad der Verfahren wird von der Firma Sunfire auf ca. 70 % geschätzt. Ein großer Anteil des Wirkungsgrades geht beim *Gas-to-fuel*-Verfahren vor allem bei der Erzeugung von Synthesegas verloren. Dieser energieaufwändige Prozess beträgt in der klassischen Fischer-Tropsch Synthese ca. 30 % der Gesamtenergiekosten [3]. Aus diesem Grunde ist es sehr interessant, auch die direkte Umsetzung von CO_2 zu höheren Kohlenwasserstoffen in Betracht zu ziehen. Ein mögliches Schema dieser direkten CO_2-Nutzung ist in Abb. 1.2 dargestellt.
Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Nutzung von CO_2 aus regenerativen Quellen wie

der Biomasse (*Biomass to Liquid* BTL) ist der Einfluss von Verunreinigungen. Das Synthesegas enthält häufig Schwefelverbindungen sowie einen nicht unerheblichen Teil Ammoniak. Eine Bewertung des Einflusses von Ammoniak auf die Fischer-Tropsch Reaktion ist Gegenstand aktueller wissenschaftlicher Literatur. Der Einfluss von Ammoniak auf die direkte Aktivierung von CO_2 ist bisher nicht erforscht.
Die Aktivierung von CO_2 stellt thermodynamisch eine große Herausforderung dar [8]. Die hohe thermodynamische Stabilität des Edukts kann entweder durch energiereiche Reaktanden, subsequente Hydrierung von Doppelbindungen oder die Bildung von mindestens zwei Molen H_2O pro Molekül CO_2 ausgeglichen werden. Auf die Methanisierung und die Fischer-Tropsch Reaktion von CO_2 treffen der erste und letzte Punkt zu, doch ein Katalysator ist notwendig, um die Reaktion zu beschleunigen. Die Kenntnis über den Mechanismus der CO_2-Aktivierung und die Entwicklung eines geeigneten Katalysators, der über die Methanbildung hinaus Fischer-Tropsch Produkte bildet, stellen dabei die größte wissenschaftliche Herausforderung dar. Die Schaffung eines künstlichen C-Kreislaufes durch die direkte Nutzung von CO_2 wäre wünschenswert.

1.2. Ziele der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Nutzung von CO_2 als Edukt für die Fischer-Tropsch Reaktion zu erproben und geeignete Bedingungen für die Aktivierung zu finden. Vor allem die technisch relevanten Katalysatoren Fe und Co sollten auf ihre Eignung zur CO_2 Aktivierung untersucht werden. Relevante Einflüsse durch Träger und Promotoren sollen beleuchtet werden. Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Einfluss von Ammoniak auf die Fischer-Tropsch Synthese mit Kohlendioxid. Dies wurde bereits für CO als Edukt untersucht und die Bildung von N-haltigen Verbindungen aus Oxygenaten konnte belegt werden. Aufgrund des höheren Anteils an O in dem CO_2 basierten Synthesegas scheint die Bildung größerer Mengen an Oxygenaten nicht unwahrscheinlich. Daher sollen die gemachten Ergebnisse der Ammoniak-Nutzung zur Erzeugung von N-haltigen Wertprodukten auf die CO_2-Fischer-Tropsch übertragen werden.

2. Theorie

2.1. Fischer-Tropsch Synthese

Die Fischer-Tropsch Synthese (*FTS*) stellt eine alternative Route zur Erzeugung von Brennstoffen wie Benzin und Diesel wie auch Grundstoffen für die chemische Industrie dar. Als Edukt dient dabei eine Mischung aus Wasserstoff und CO, das Synthesegas (*Syngas*). Zur Herstellung von Synthesegas kommt heutzutage eine ganze Reihe von Stoffen in Frage. Dies reicht von Methan und dem klassischen Einsatzstoff Kohle bis hin zu Biomasse. Derzeit rechnet man, dass Methan- und Kohlevorkommen die noch förderbaren Erdölvorkommen um das etwa 1,5- beziehungsweise das 25-Fache überschreiten [9]. Dabei unberücksichtigt bleibt die Biomasse als regenerative Quelle für die FTS. Für die Wirtschaftlichkeit der FTS spielt heutzutage nicht mehr nur der Rohölpreis, sondern vor allem auch die politische Situation eine große Rolle.
Entwickelt wurde das Verfahren um 1920 durch Franz Fischer und Hans Tropsch. Bis 1938 waren in Deutschland neun Anlagen im Betrieb. Doch nach dem zweiten Weltkrieg wurde der Betrieb eingestellt und es gab eine Verschiebung zur Petrochemie. Lange Zeit wurde das Verfahren aus politischen Gründen nur in Südafrika (Sasol, 1955, 1980, 1982, 1995, 1998) großtechnisch eingesetzt und weiterentwickelt. Seit der ersten Ölkrise in den 1970er Jahren beginnt jedoch ein Umdenken und nicht nur in Südafrika, sondern auch in Malaysia (Shell, 1993) und Katar (Sasol, 2006) werden immer größere Anlagen in Betrieb genommen [10].
Die zugrunde liegende Reaktion ist eine exotherme heterogen katalysierte Reaktion von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Als Katalysator haben Eisen- und Cobalt-Katalysatoren technische Relevanz. Produkte sind 1-Olefine und n-Paraffine verschiedener Kettenlänge, als Koppelprodukt entsteht Wasser.

$$nCO + 2nH_2O \longrightarrow (CH_2)_n + H_2O \qquad \Delta H^R = -158kJ \cdot mol^{-1} \tag{2.1}$$

Die Bildung von Fischer-Tropsch Produkten wird als eine nicht triviale Oberflächenpolymerisation verstanden [11, 12]. Das Kettenwachstum erfolgt aufgrund einer Produktdesorptionshemmung der chemisorbierten Kette. Als Hauptprodukte entstehen 1-Olefine und n-Paraffine verschiedener Kettenlänge N. Die Desorption von Paraffinen ist dabei ca. 5 mal langsamer als die der 1-Olefine [11]. Die Anteile der Olefine/Paraffine ist eine Kenngröße der FTS. Die Verschiebung dieses Verhältnisses wird durch die Behinderung

oder Begünstigung der Readsorption und Hydrierung der 1-Olefine hervorgerufen [13, 14]. Das Netzwerk möglicher Reaktionen der adsorbierten Oberflächenspezies Sp_N, der Kettenlänge N ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Als Kettenfortschritt wird dabei das lineare

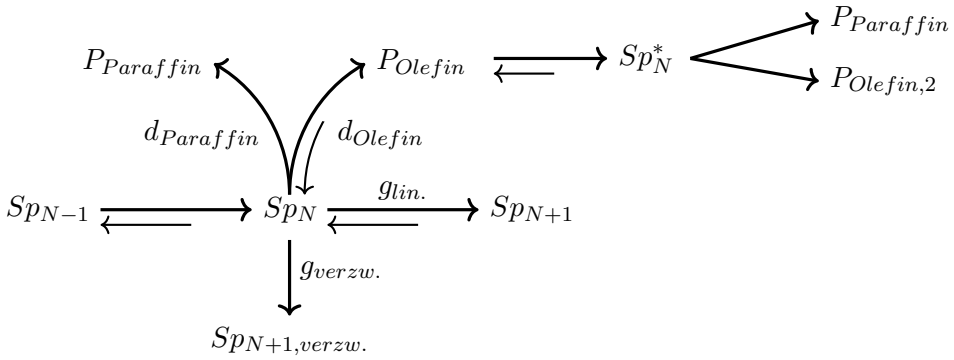


Abbildung 2.1.: *Bildungsmechanismus der Fischer-Tropsch Produkte, adaptiert aus [15]*

Wachstum einer Oberflächenspezies Sp_N mit der Wahrscheinlichkeit g_{lin} beschrieben. Als Nebenreaktion kann mit der Wahrscheinlichkeit $g_{verzw.}$ eine Kettenverzweigung auftreten. Als Abbruchreaktion wird die Desorption als Paraffin $P_{Paraffin}$, mit der Wahrscheinlichkeit $d_{Paraffin}$, und die Desorption als Olefin, P_{Olefin}, mit der Wahrscheinlichkeit d_{Olefin}, beschrieben. Bei Readsorption des Olefins an einer anderen Spezies Sp_N^* kann es nicht nur zur Addition und Bildung eines Paraffins, sondern auch zur Bindungsverschiebung und zur Bildung eines 2-Olefins kommen. Die Produktverteilung der Hauptprodukte der Polymerisation kann nach der *Anderson-Schulz-Flory (ASF)*-Kinetik durch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α beschrieben werden

$$lg\left(\frac{W_N}{W}\right) = N \cdot lg\alpha + lg\frac{1-\alpha}{\alpha} \tag{2.2}$$

α – Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

N – Kettenlänge

W_N – Massenanteil, der Kettenlänge N

W – Gesamtmasse

Die Abbildung 2.2 gibt eine grafische Darstellung der Zusammensetzung bei idealer Verteilung der Produkte nach ASF. Typischerweise wird jedoch eine erhöhte Methanbildung beobachtet, welches auf verschiedene aktive Zentren am Katalysator zurückgeführt wird. Einige davon katalysieren kein Kettenwachstum, sondern nur die Bildung von Methan. Die Bildung von C_2 in verringertem Maße wird auf die hohe Reaktivität der primär gebildeten C_2-Olefine zurückgeführt. Dies macht die Reinsertion in längere Ketten sehr wahr-

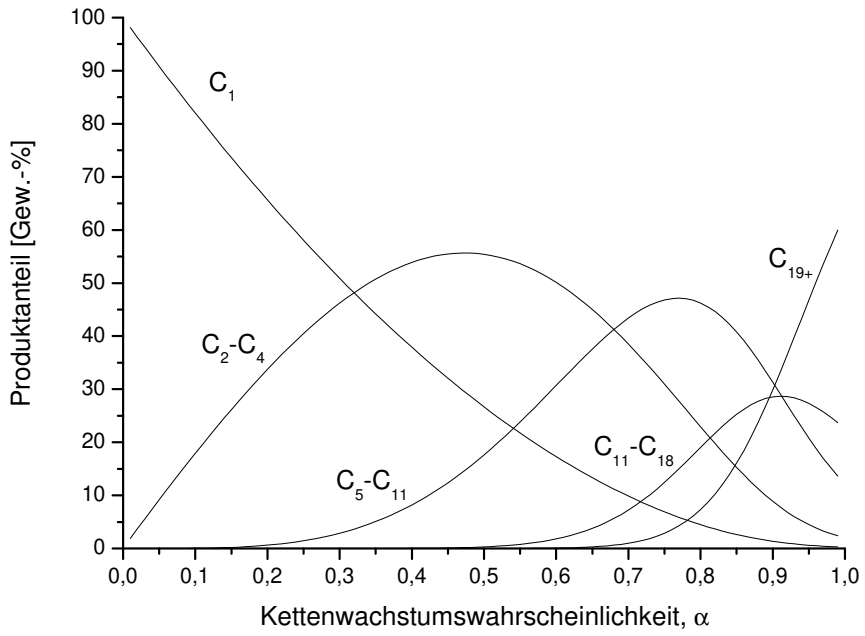


Abbildung 2.2.: *Produktverteilung in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α nach ASF, adaptiert aus [16]*

scheinlich (Vgl. Abb. 2.1). Außerdem ist die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit nicht unabhängig von der Kettenlänge, was auf Unterschiede in Diffusion und Löslichkeit zurückzuführen ist. Zudem hat das H_2-Partialdruck Verhältnis starken Einfluss auf diese Sekundärreaktion, wodurch die Bildung der Primärprodukte 1-Olefine benachteiligt wird [9, 17–19]. Einen Überblick über die relevanten Prozessparameter und deren Einfluss auf die FTS gibt Tabelle 2.1:

Tabelle 2.1.: *Einfluss der Prozessparameter auf die Fischer-Tropsch Synthese, + Zunahme , - Abnahme, ∼ kein klarer Einfluss, adaptiert aus [20]*

	Temperatur	**Druck**	H_2/CO	**Verweilzeit**	**Kalium**
Methan Selektivität	+	-	+	+	-
Kettenwachstum	-	+	-	∼	+
Ketten Verzweigung	+	-	∼	∼	-
Olefin Selektivität	∼	∼	-	-	+
Oxygenat Selektivität	-	+	-	-	+
Kohlenstoff Ablagerung	+	∼	-	∼	+

Die Methanselektivität steigt typischerweise mit zunehmender Temperatur. Gleichzeitig sinkt die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und die Bildung von Oxygenaten. Reaktivere Moleküle führen zu einer stärkeren Kettenverzweigung, außerdem kommt es zu einer stärkeren Kohlenstoffablagerung auf dem Katalysator. Bei höherem Druck wird in erster Linie die Wachstumswahrscheinlichkeit erhöht und Methanbildung verringert. Die Kettenverzweigung nimmt ab. Oxygenate können vermehrt gebildet werden. Druck und Temperatur sind Antagonisten der FTS. Eine Erhöhung des Wasserstoffanteils führt zu einer stärkeren Hydrierung der C-Spezies auf der Oberfläche und damit zur Bildung von Methan. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit sinkt. Olefine und Oxygenate werden vollständig hydriert.

2.1.1. Produktbildung der Fischer-Tropsch Synthese

Bezüglich der Bildung der Haupt- und Nebenprodukte der Fischer-Tropsch besteht in der Literatur eine große Vielzahl an Bildungsmechanismen, die häufig jeweils nur eine Teilmenge der erhaltenen Produkte abbilden. Die prominentesten sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Es handelt sich um den Alkyl-Mechanismus, den CO-Insertions-Mechanismus und den Enol-Mechanismus. Als Ausgangsstoffe dienen immer dissoziativ adsorbierter Wasserstoff (20) sowie Kohlenmonoxid (1). Nach der Adsorption von Kohlenmonoxid kommt es zur schrittweisen Dissoziation und Hydrierung des Kohlenstoffs (2-6). Die resultierende Alkyl-Spezies ist der Kettenstarter des *Alkyl-Mechanismus*. In diese Kette kann nach und nach eine Methyliden-Spezies (5) insertieren. Als Kettenabbruch ist eine H-Addition zur Bildung eines n-Paraffins oder eine β-H-Spaltung zur Bildung eines 1-Olefins denkbar. Der Alkyl-Mechanismus ist der am meisten anerkannte Mechanismus zur Bildung von Fischer-Tropsch Produkten, kann jedoch die Bildung von Oxygenaten nicht erklären [15, 21].
Die Bildung von Oxygenaten wird durch den *CO Insertions-Mechanismus* in die Methyliden-Spezies erklärt und wurde zuerst durch Schulz und Pichler postuliert [11, 22]. Die gebildete Aldehyd-Spezies (8) wird hydriert und kann durch Abspaltung als Alkohol oder durch H-Abspaltung als Aldehyd das Kettenwachstum beenden. Beim Alkylmechanismus ist außerdem die Insertion von CO als Kettenabbruch möglich. Untersuchungen an Rh mittels DFT Berechnungen durch Jenness *et al.* zeigten eine starke Abhängigkeit vom Träger für die Bildung von Oxygenaten. Bei einer stärkeren Metall-Trägerwechselwirkung war der letzte Hydrierungsschritt einer CH_3 Spezies behindert, während für eine CO Insertion und damit Kettenabbruch und Bildung einer Oxygenatspezies eine verringerte Aktivierungsenergie gefunden wurde [23].
Zwei weitere in der Literatur beschriebene Mechanismen sind der *Alkenyl-* und *Enol-Mechanismus*. Hierbei treten Vinyl-Spezies oder Enol-artige Spezies als Kettenstarter auf. Untersuchungen von Gaube *et al.* [21] legen nahe, dass die Fischer-Tropsch Reaktion nur

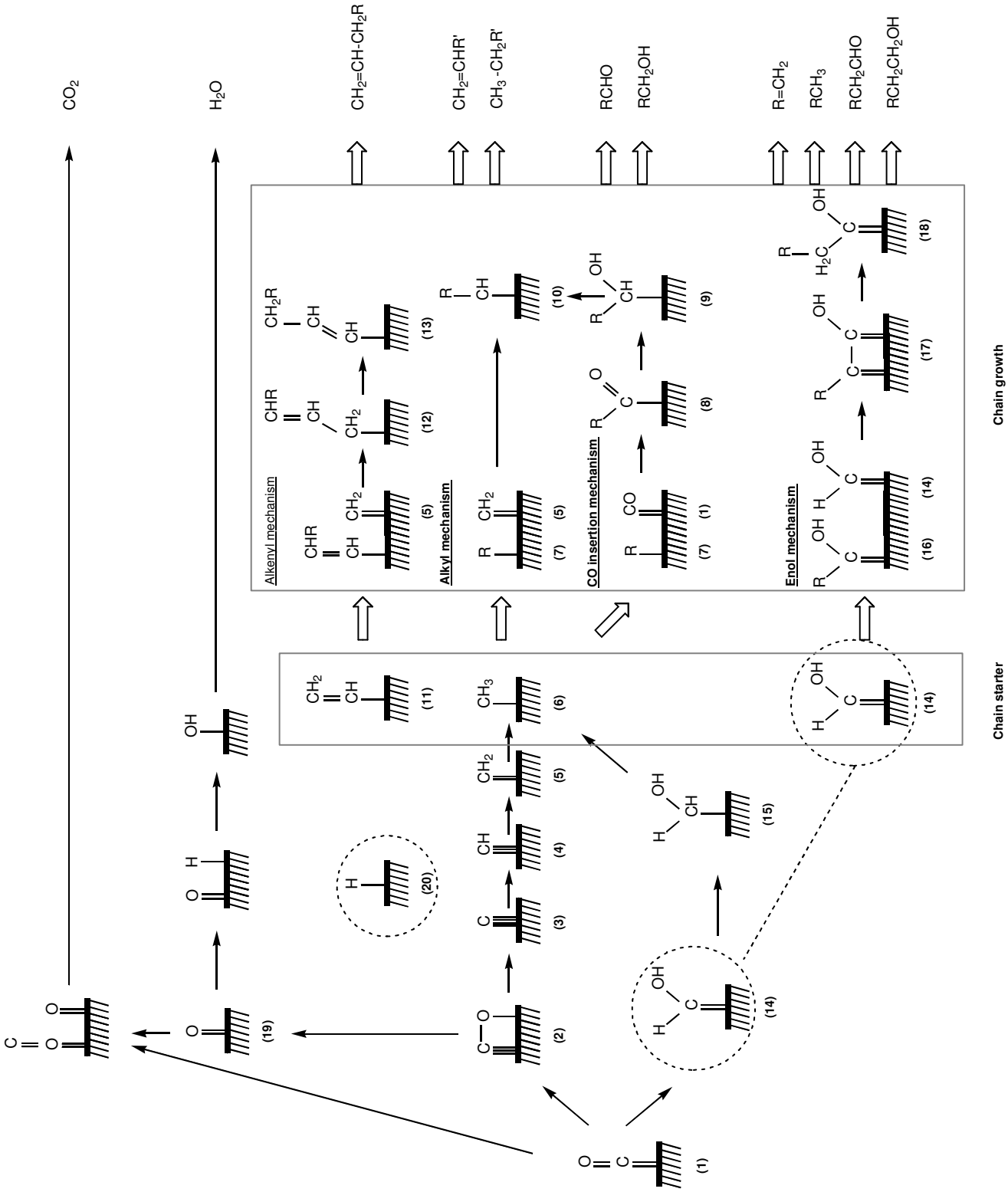


Abbildung 2.3.: *Oberflächenpolymerisation der CO-FTS, adaptiert aus [20]*

über die beiden oben beschriebenen Mechanismen abläuft. Gaube untersuchte die Produktspektren verschiedener Katalysatoren und Promotoren und konnte zwei voneinander unabhängige Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten bestimmen. Die niedrigere Wachstumswahrscheinlichkeit wurde dem Alkyl-Mechanismus, die höhere dem CO-Insertions-Mechanismus zugeordnet. Gaube *et al.* konnten außerdem zeigen, dass an Cobalt und Eisen prinzipiell beide Mechanismen ablaufen, jedoch in unterschiedlichem Maße. Außerdem besteht mittlerweile die Meinung, dass Olefine das eigentliche Primärprodukt der Fischer-Tropsch darstellen, doch aufgrund ihrer Möglichkeit zu Reinsertion zu Paraffinen abreagieren. Dieses Phänomen könnte jedoch durch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten der Produkte beeinflusst werden [14].

2.1.2. Katalysatoren für die Fischer-Tropsch Synthese

Tabelle 2.2.: *Überblick über Fischer-Tropsch Katalysatoren, adaptiert aus [10]*

Aktives Metall	Preis	FT-Aktivität	WGS Aktivität	Hydrier-Aktivität
Ni	++++	+	+/-	+++++
Fe	+	+	+++	+
Co	+++	+++	+/-	+++
Ru	+++++	+++++	+/-	+++

Die Fischer-Tropsch Synthese wird seit langem intensiv untersucht. Es gibt eine Reihe von aktiven Katalysatoren, die hauptsächlich aus der Gruppe VIII stammen. Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht. Obwohl Ru die höchste FT Aktivität hat, ist es aufgrund des Preises wie auch seiner starken Hydrierfähigkeit von geringer technischer Bedeutung. Nickel zeigt eine zu starke Tendenz zur Bildung von Methan, weshalb es in der Methanisierung von CO und CO_2 standardmäßig verwendet wird. Außerdem ist die Bildung von Nickelcarbonylen und Desaktivierung von Nickelkatalysatoren nicht unwahrscheinlich. Dies macht den Katalysator trotz der geringen Rohstoffpreise im Betrieb recht teuer. Daher kommen zumeist Fe und Co basierte Katalysatoren zum Einsatz.
Einen generellen Vergleich der beiden aktiven Metalle gibt die folgende Tabelle 2.3.
Cobalt weist eine deutlich höhere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit als Eisen auf und ist technisch gesehen stabiler. Eisen ist jedoch aufgrund seiner WGS/RWGS und seiner guten Beeinflussbarkeit durch Promotoren sehr flexibel. Co wird daher häufig zur Herstellung von wachsartigen Produktschnitten verwendet. Diese können sehr selektiv zu hochwertigen Dieselkraftstoffen gecrackt werden. Fe wird dem gegenüber häufiger für die Produktion von kurzzeitigen Rohstoffen für die chemische Industrie eingesetzt.
Die Frage der Produktbildung und der aktiven Phase ist noch nicht abschließend geklärt.

Tabelle 2.3.: *Vergleich der Katalysatoren Fe und Co für die FTS, zusammengestellt [2, 24, 25]*

Fe	Co
Breiter Temperaturbereich einsetzbar	Bei hohen Temperaturen fast nur CH_4
$\frac{H_2}{CO}$ durch WGS intrinsisch regulierbar	Hohes $\frac{H_2}{CO}$ führt zu starker CH_4-Bildung
Deaktivierung durch Wasser	Tolerant gegen Wasser, Partikel > 7 nm
gute Beeinflussung durch Promotoren	wenige chem. Promotoren
WGS/RWGS aktiv	nicht WGS/RWGS aktiv
Lebensdauer ca. 6 Monate	Lebensdauer bis zu 5 Jahre
Olefin Readsorption unwahrscheinlich	Olefin Readsoprtion bekannt
$0{,}5 < \alpha < 0{,}7$	$0{,}7 < \alpha < 0{,}8$

Ein häufig beobachtetes Phänomen ist dabei die *Formierung* einer aktiven Phase zu Beginn der Reaktion. Dies wird einer Carbidisierung oder Rekonstruktion der Oberfläche zugeschrieben und geht vielfach mit der Änderung der Selektivitäten und Umsätze sowohl für Cobalt als auch Eisen einher [15, 22, 26, 27].
Schulz *et al.* [15] untersuchten die Zeitabhängigkeit der Produktbildung in Zusammenhang mit der Veränderung der Katalysatorzusammensetzung. Durch *in-situ* spektroskopische Methoden konnten sie nachweisen, dass an Fe die aktive Phase Eisenkarbid ist. Abbildung 2.4 zeigt diese Abnahme mit der Zeit. Der Anteil an $\alpha - Fe$ nimmt dabei

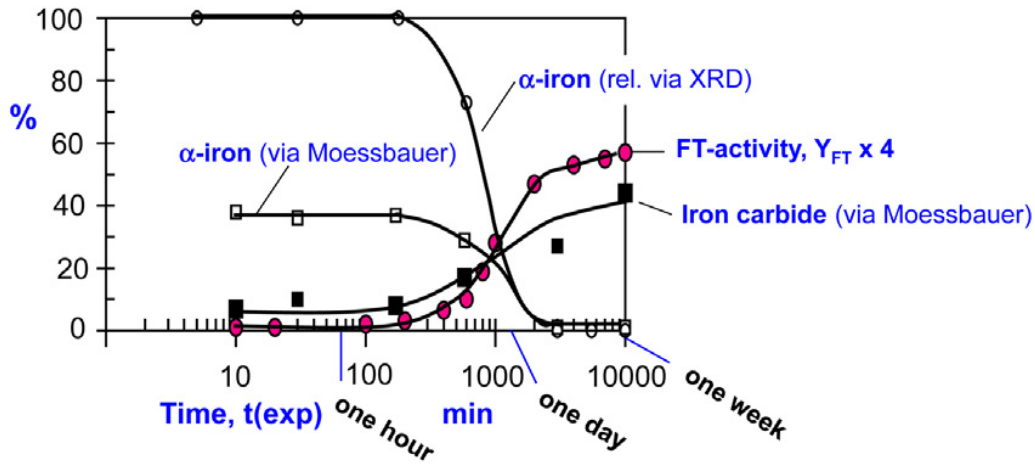


Abbildung 2.4.: *Veränderung des Fe-FTS Katalysators mit der Zeit, adaptiert aus [15]*

kontinuierlich ab, während gleichzeitig die FT-Aktivität ansteigt. Die Messungen mittels XRD und Mössbauer decken sich dabei qualitativ. Ebenso konnte in gleichem Maße die

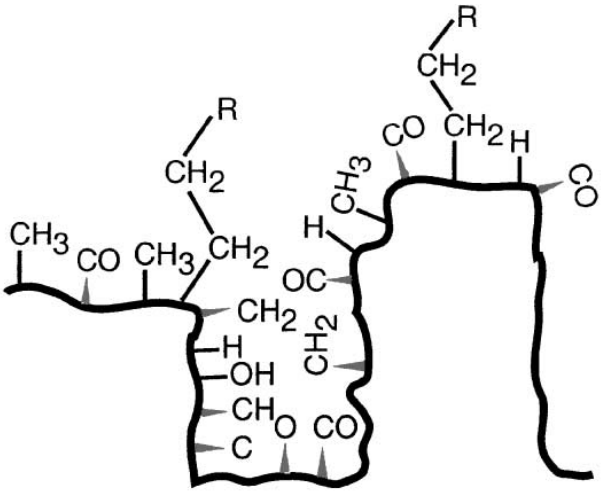


Abbildung 2.5.: *Restrukturierte Co-Oberfläche unter FT-Bedingungen, adaptiert aus [28], Hoch und niedrig koordinierte Reaktionszentren*

Bildung von $Fe-$Carbid nachgewiesen werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit früheren Vermutungen [22].

Auf Cobalt wird ein starker Aktivitätsanstieg im Verlauf der Reaktion beobachtet. Schulz *et al.* schreiben dies einer Segregation des Cobalts durch starke CO-Adsorption zu [28]. Dies ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Umstrukturierung der Oberfläche ist dabei thermodynamisch gegenüber einer Sinterung bevorzugt [29]. An hoch koordinierten Co-Zentren tritt demnach eine CO-Dissoziation auf und Hydrierreaktionen und Methanisierung sind möglich.

In neueren Untersuchungen zur Kinetik konnten Schulz *et al.* die Formierungsphase bei Cobalt anhand des Produktspektrums in der Initialphase belegen. Durch die selbstorganisierte Umstrukturierung wird der Umsatz erhöht, die Methanselektivität sinkt und der Olefinanteil steigt. Außerdem konnte anhand des Anteils der verzweigten Produkte gefolgert werden, dass die Fischer-Tropsch Reaktion durch Vereinzelung der Reaktionszentren in der neuen Co-Oberfläche stattfindet. Eine sterisch anspruchsvolle Reaktion, wie die Bildung verzweigte Produkte, ist nach der Initialphase nicht mehr so wahrscheinlich.

Eine Änderung der Oberfläche kann mit geringerem CO und höherem H_2 Partialdruck erzwungen werden. Dies verschiebt die Reaktion von FTS Produktspektrum zur sterisch wenig anspruchsvollen Methanbildung [15].

Weitere Belege für die starke Abhängigkeit der Methanbildung von dem auf der Oberfläche vorliegenden H/C-Verhältnis fanden Visconti [30]. Melaet *et al.* [31] konnten an Co/Al_2O3 Katalysatoren außerdem feststellen, dass die Partikelgröße einen Einfluss auf die Selektivität hat. Die kleineren Cobalt-Partikel zeigten eine starke Tendenz zur Methanbildung, während die größeren Partikel Fischer-Tropsch artige Produkte bildeten.

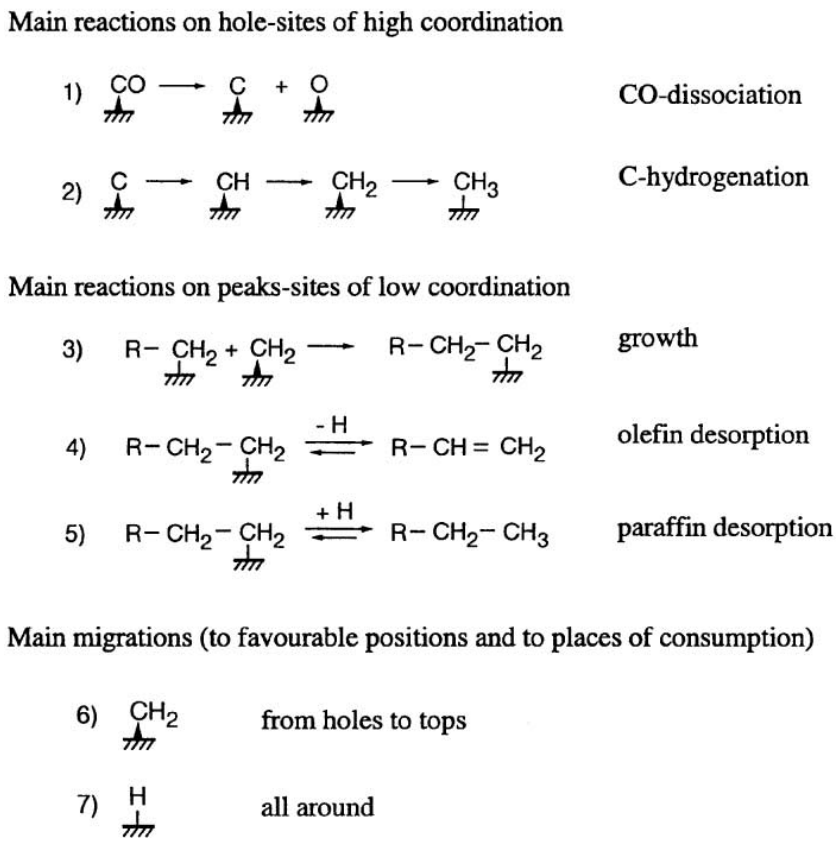


Abbildung 2.6.: *Restrukturierte Co-Oberfläche unter FT-Bedingungen, adaptiert aus [28], Hauptreaktionen an den jeweiligen Zentren*

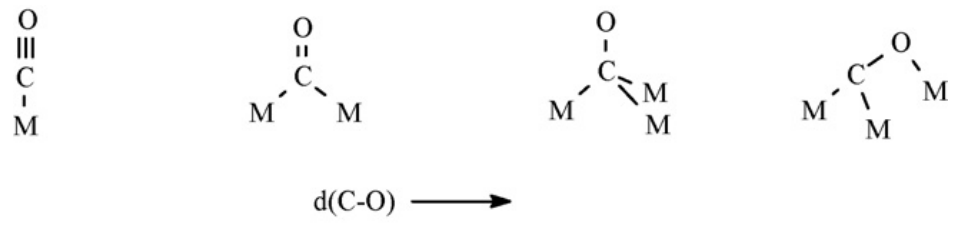


Abbildung 2.7.: *Verschiedene Bindungsmöglichkeiten für CO in der FTS, $M = Fe, Co$, adaptiert aus [21]*

2.1.3. Promotoren in der Fischer-Tropsch Synthese

Die beiden FTS-aktiven Metalle Fe und Co unterscheiden sich stark in ihrer Beeinflussung durch Promotoren. Eisen Katalysatoren lassen sich gut durch Promotoren beeinflussen. Als prominentestes Beispiel gilt dabei die Promotierung mit Alkalimetallen, im Besonderen Kalium. Bereits Fischer untersuchte den Einfluss von Promotoren auf die nach ihm benannte Synthese. Kazansky *et al.* konnten die elektronische Wechselwirkung von Alkali-Promotoren auf adsorbiertes CO mittels IR-Untersuchungen nachweisen[32].
Die Bildung der aktiven Spezies an Fe, dem Fe-Carbid, steht im direkten Zusammenhang mit der Dotierung durch K. Diese erhöhen die Carbidbildungsrate und führen damit zur Reduktion der $\alpha - Fe$ Phase. Li *et al.* konnten eine schnellere FeC_x Bildung in Anwesenheit von Cu, K aus Fe_2O_3 spektroskopisch nachweisen [26]. Die Aktivität des Katalysators kann dadurch nicht nur in der Initialphase, sondern insgesamt gesteigert werden.
Bukur [13] fand bei der Untersuchung von Eisen-basierten Vollkatalysatoren, dass K die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit erhöht und die Methanselektivität senkt. Außerdem wird die Readsorption von Olefinen verringert, was zu einer höheren Ausbeute an Olefinen führt. Cu fördert ebenfalls das Kettenwachstum, Sekundärreaktion wie die Olefin-Hydrierung und die Bildung verzweigter Produkte werden ebenfalls verstärkt. Gaube *et al.* [21] konnte dies auf die Adsorption von CO in unterschiedlicher Geometrie zurückführen. Abbildung 2.7 zeigt die Unterschiede in der Adsorption auf Eisen und Cobalt. Während an Co die linke, lineare Bindungsform vorherrschend ist, zeigt Fe eher das oxythophile rechte Adsorptionsverhalten. Durch die Promotion mit K wird die elektronische Dichte erhöht und wie bereits oft beschrieben die Adsorption von CO erhöht [13, 21]. Damit ist die Adsorption nach der linken Geometrie bevorzugt und Fe zeigt ein Co-ähnliches Verhalten.

Aluminiumoxid ist ein häufig eingesetzter Strukturpromoter bei Fe-Vollkatalysatoren. Cu wird ebenfalls häufig zugesetzt und dient meist als Reduktionspromoter [12]. Es wurden jedoch auch höhere Selektivitäten zu Oxygenaten vor allem Alkoholen durch die Do-

tierung mit Cu berichtet. Li *et al.* [26] berichten, dass die Carbidisierungsrate von Fe basierten Katalysatoren mit Cu und K anstiegt und diese Kombination daher wirkungsvoll als Promotor eingesetzt werden kann.
Kalium wirkt bei Co-Katalysatoren nicht aktivierend auf die $CO-M$-Bindung und unterdrückt lediglich die H-Adsorption [33]. Der positive Einfluss auf die CO-Adsorptionsstärke und die Veränderung der Absorptionsgeometrie tritt hier nicht ein, da Co von sich aus schon dieses Verhalten zeigt [21]. Es gibt jedoch eine ganze Reihe an untersuchten Promotoren für die Co-basierte-FTS. Die Effekte sind häufig nicht klar abgegrenzt und es kommt in der Literatur zu gegensätzlichen Beobachtungen bei Einsatz des gleichen Promotors. Insgesamt ist der Effekt der Promotierung weniger groß und daher die Situation weniger klar als bei Fe. Häufig eingesetzt werden Edelmetalle als Reduktionspromotoren. Einen chemischen oder synergetischen Effekt haben diese häufig nicht. Sie führen zur Umsatzsteigerung durch Bereitstellung einer größeren aktiven Oberfläche bei niedrigeren Temperaturen und verhindern teilweise das Verkoken des Katalysators durch die Wasserstoffaktivierung. Andere untersuchte Promoten sind z. B. Cu. Es bildet $Co-Cu$ Legierungen und verbessert die WGS Aktivität [10]. Außerdem wird häufig von einer stärkeren Oxygenatbildung durch Cu-Promotierung berichtet. Cobalt selbst ist inaktiv für die Alkoholsynthese, aber ausgehend von Methanol-Synthese-Katalysatoren untersuchten Courty *et al.* [34] die Eignung von $Co-Cu-Cr-Al$ Katalysatoren für die Bildung von kurzkettigen Alkoholen aus Synthesegas. Bei den kupferreichen Katalysatoren war Methanol das Hauptprodukt, mit steigendem Cobaltanteil erhöhte sich die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen. Die Zugabe von Chrom verhinderte die Bildung von längeren Ketten, ohne die Alkoholbildung zu hemmen, und erhöhte daher die Selektivität zu Methanol. Die Autoren beobachteten die Bildung der Alkohole gleichzeitig mit den korrespondierenden Alkanen. Es muss sich daher um eine Fischer-Tropsch artige Aufbaureaktion bzw. eine FTS mit verschobenen Selektivitäten handeln. Auch ein Patent von 1985 hat $Co-Cu-Zn-Al$ zur Synthese von primären Alkoholen zur Grundlage [35]. Kielmann *et al.* untersuchten den Mechanismus der Alkoholbildung und konnten die Insertion einer $C_1H_{0-1}O_{1-2}$ Einheit in die Alkylspezies beobachten. Ob dies eine Formiat bzw. Carbonat Spezies oder eine CO Insertion ist, war nicht zu klären [36]. Aufgrund der übrigen Literatur zur Bildung der Fischer-Tropsch Produkte spricht jedoch vieles für einen CO-Insertionsmechanismus. Baker *et al.* [37] untersuchten die Bildung von Alkoholen aus einer CO/CO_2 Synthesegas-Mischung an $Co-Cu/SiO_2$ Katalysatoren. Dabei war jedoch nur der reine Co Katalysator für die Bildung höherer Alkohole aktiv. Die Autoren nahmen an, dass ein Zusammenspiel von metallischem Co und nicht reduzierten Co-Ionen für die Bildung von Alkoholen verantwortlich ist. Auf SiO_2 führte Cu als Reduktionspromoter jedoch zur vollständigen Reduktion des Katalysators unter den gegebenen Bedingungen. Außerdem war häufig eine verminderte Aktivität des Katalysators zu beobachten. Mouaddib *et al.* [38] untersuchten ebenfalls $Co-Cu$ Katalysatoren für die Bildung von Alkoholen, stellten jedoch keine Legierungsbildung fest. Sie hielten fest,

dass sowohl Co als auch Cu in metallischer Form vorliegen muss, um die Synthese zu ermöglichen. Über den Einfluss von Co Ionen wurde keine klare Aussage gemacht.
Wang *et al.* [39] berichteten, dass im Gegensatz zu $Cu-ZnO$ Katalysatoren an $Co-Cu$ Katalysatoren durch die Addition von CO_2 keine Verbesserung der Methanolbildung hervorgerufen wird. Außerdem führte die Imprägnierung von Co zu einer Unterdrückung der Alkoholsynthese durch Blockierung der dafür aktiven Zentren. Sie schlussfolgerten, dass die Reaktion nicht wie bei CO_2 an $Cu-ZnO$ über eine $HCOO$-Spezies, sondern über eine direkte Hydrierung der CO-Spezies verläuft. Eine ähnliche Beobachtung machten Boz *et al.* [33] bei der Erhöhung der CO_2-Konzentration auf 10 Vol.-% im Synthesegas. Der verwendete $Co-Cu-ZnO-K_2O$ Katalysator bildete dabei kaum noch Methanol und vermehrt Methan. Die Bildung verzweigter Kohlenwasserstoffe wurde nicht beobachtet. Dies lässt den Rückschluss zu, dass Co durch die Addition von Cu stark beeinflusst wird. Es wurden jedoch zwei Mechanismen identifiziert. Einer führte zur Bildung von Methanol und ein anderer zur Bildung von höheren Alkoholen. Ähnlich wie bei der Fischer-Tropsch scheint es aktive Zentren für Methanbildung und Kettenwachstum zu geben.
Cobalt wird aufgrund seines hohen Rohstoffpreises außerdem häufig als geträgerte Katalysator eingesetzt. Der Träger erhöht die Dispersion und damit die aktive Oberfläche bei gleicher Katalysatormasse [10]. Im Zusammenhang mit dem Träger sind immer wieder die Bildung von Spinellen von Bedeutung. Co-Aluminate und -Silikate sind eine häufig beobachtete und schwer reduzierbare Verbindung. Die Bildung erfolgt bei der Reduktion der Oxide unter Anwesenheit von Wasser [40].

2.2. Kohlenstoffdioxid-Aktivierung unter Fischer-Tropsch Bedingungen

CO_2 als Edukt für die FTS ist weniger gut untersucht. Aufgrund seiner Reaktionsträgheit kam es als mildes Oxidationsmittel in Frage und wird zur *ex-situ* Charakterisierungen als Passivierungsmittel eingesetzt, um pyrophore Fe-basierte Katalysatoren zu schützen. Bekannt für CO_2 sind die folgenden Reaktionen:

$$CO_2 + 3H_2 \longrightarrow CH_3OH + H_2O \quad \text{Methanolbildung} \tag{2.3}$$

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + 3H_2O \quad \text{RWGS} \tag{2.4}$$

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 4H_2O \quad \text{Methanisierung} \tag{2.5}$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO \quad \text{Boudouard Rkt.} \tag{2.6}$$

$$CO_2 + CH_4 \longrightarrow 2H_2 + 2CO \quad \text{Dry reforming} \tag{2.7}$$

$$nCO_2 + 3nH_2 \longrightarrow (CH_2)_n + 2nH_2O \quad \text{FTS} \tag{2.8}$$

Die Methanolbildung, die *reverse watergas shift* Reaktion (RWGS) sowie die Methanisierung laufen alle katalytisch ab. Boudouard und *dry reforming* sind nicht katalytische Reaktionen, wobei beide erst bei hohen Temperaturen im Gleichgewicht stehen. Die CO_2 Fischer-Tropsch Reaktion stellt letztlich das Ziel dar. Als mögliche Katalysatoren kommen hier ebenfalls die technisch relevanten Metalle Co und Fe in Frage.
Über die direkte Aktivierung von CO_2 ist im Bereich der Fischer-Tropsch noch nicht viel publiziert worden. CO_2 ist thermodynamisch viel stabiler und die Adsorption an Metallzentren ist eher schwach. Die Idee CO_2 als C_1-Baustein zu verwenden ist relativ neu und hat nicht unwesentlich durch die Klimadebatte an Präsenz gewonnen. Da der Bildungsmechanismus Fischer-Tropsch artiger Produkte für CO_2 unklar ist, wurden eine Reihe von Katalysatoren untersucht, die mal die RWGS Aktivität, mal die direkte Aktivierung von CO_2 verbessern sollen. Daher lohnt sich ein Blick in andere Systeme der Synthesegaschemie.
Ein technisches Großprodukt der Synthesegaschemie ist Methanol. Dieses kann über einen Kupfer-Zinkoxid-Katalysator aus CO und Wasserstoff oder CO_2/H_2 gewonnen werden. Ausgehend von dem ursprünglich Zinkoxid basierten Verfahren wurden auch $Fe - Zn$ und $Cu - Zn$ Katalysatoren untersucht und es konnten gute Umsätze und Methanolselektivitäten festgestellt werden [41, 42]. Wie bereits erwähnt schlussfolgerten Wang *et al.* [39], dass der Mechanismus jedoch anders verläuft und das Zn dabei eine dominierende Rolle einnimmt. Im Zuge dessen wurden eine Reihe von $Co - Cu$ basierten Katalysatoren für die Aktivierung von CO_2 untersucht.
Erste Untersuchungen zum Einfluss von CO_2 auf die FTS wurden durch den Co-Feed von CO_2 in eine Fischer-Tropsch Reaktion gemacht. In den meisten Fällen wurde eine Verschiebung des Produktspektrums in Richtung von Methan und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen beobachtet [43]. Für Cobalt-Katalysatoren fanden Kim *et al.* Hinweise auf eine Desaktivierung des Katalysators durch Reoxidation [44]. Andere Arbeiten erklären dies Verhalten mit der Verdünnung der Edukte durch CO_2 [30, 45, 46] und schlussfolgern, dass CO_2 an sich inert ist. Riedel *et al.* [46] untersuchten sowohl Co als auch Fe Katalysatoren für die FTS von CO/CO_2. Sie fanden heraus, dass die FTS mit CO_2 an Cobalt nicht durchführbar ist, da CO_2 dort lediglich als Diluent dient und die Aktivität daher senkt. Diese Verringerung des CO Partialdrucks führt zu einer Verarmung der Oberfläche an reaktivem CO. Die stark gebundenen CO Spezies werden daraufhin zum thermodynamisch stabilsten Produkt Methan umgesetzt. An Fe jedoch änderte sich das Produktspektrum mit Zumischen von CO_2 nicht, was die Autoren auf die in-situ Bildung von CO aus CO_2 über die RWGS Reaktion zurückführten. Yao *et al.* untersuchten den periodischen Wechsel von $CO-$FTS auf CO_2-FTS an geträgerten Co-Katalysatoren. Während die Umsätze nicht stark vom verwendeten Edukt abhingen und sich im Verlauf der Gesamtmessung nur wenig änderten, gab es drastische Unterschiede in der Selektivität. CO_2 zeigte dabei eine deutlich erhöhte Tendenz zur Bildung von Methan und kurzkettigen Paraffinen. Es wurden zwei stabile Betriebszustände, je einer für CO und

CO_2, nachgewiesen. Sie fanden dabei keine nachhaltige Veränderung des Katalysators durch Umschalten auf CO_2. Nach Zurückschalten auf CO wurden die gleichen Produktzusammensetzungen wie bei der initialen Messung reproduziert. CO_2 wirkte demnach nicht desaktivierend, jedoch konnte eine leichte Abnahme der Aktivität dem entstehenden Produktwasser zugeschrieben werden. Für die Veränderungen der Selektivität machten die Autoren eine veränderte Zusammensetzung der Produkte in den Katalysatorporen verantwortlich [43]. Melaet *et al.* [31] untersuchten die Partikelgrößenabhängigkeit der CO und CO_2 Hydrierung an Co/Al_2O_3. Für CO wurde eine Partikelgrößenabhängigkeit gefunden (kl. Partikel bilden Methan, große Partikel FT-Produkte), während mit CO_2 bei allen verwendeten Partikelgrößen und Temperaturen lediglich Methan erhalten wird.
Für Eisen-basierte Katalysatoren zeigt sich ein komplett anderes Verhalten. Diese haben aufgrund der RWGS Aktivität die Möglichkeit CO in-situ zu bilden, dass in die normale FTS eingeht [45]. Daher zeigen sich dort häufig die gleichen Produktspektren jedoch mit verringerter Aktivität und einer geringeren Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Liu *et al.* fanden bei der Untersuchung von $Fe-Cu-K$ Katalysatoren, dass CO_2 keinen, Wasser aber einen signifikanten Einfluss auf die FTS hat [47]. Das zugeführte Wasser inhibierte die FTS Reaktion stark. Sakurai *et al.* fanden bei der Untersuchung von Fe-haltigen Gold-Katalysatoren bei höheren Temperaturen einen Anteil an C_2 und C_3. Auffällig war, dass bei diesen Katalysatoren keine Bildung von Methanol nachgewiesen werden konnte [48]. Satthawong *et al.* untersuchten bimetallische alumina-geträgerte $Fe-Co-K$ Katalysatoren. Sie fanden für kleine Mengen Co einen drastischen Anstieg der Aktivität und eine Steigerung der Olefin-Selektivität. Bei geringer Zugabe von Co konnte die Fähigkeit zur $C-C$-Bindung, dem Kettenwachstum, erhalten werden. Bei größerem Cobaltanteil wurde jedoch fast nur Methan gebildet. Die Promotierung mit Kalium konnte die Methanbildung teilweise unterdrücken [49]. Kang *et al.* untersuchten die FTS von CO_2 reichem Synthesegas an Fe-Katalysatoren. Die Reaktion verlief über eine RWGS Reaktion, die mit steigender Temperatur und steigendem Druck zunahm. Die Carbidisierungsrate nahm dadurch ab und der Umsatz von CO_2 zu Kohlenwasserstoffen ebenfalls. Die Methanselektivität blieb relativ konstant niedrig und konnte durch steigende CO_2/CO-Verhältnisse weiter verringert werden. Dieser Effekt wurde auf die Inhibierung durch Produktwasser zurückgeführt [50].
Da der Mechanismus der Aktivierung unter Fischer-Tropsch Bedingungen unklar ist, soll auf die besser untersuchte Methanisierungsreaktion im Folgenden näher eingegangen werden.

2.2.1. Methanisierung von Kohlenstoffdioxid

Die Methanisierungsreaktion wurde wissenschaftlich als Modellsystem schon lange untersucht und so gibt es im Vergleich zur CO_2-FTS viele Quellen, die die Nutzung von

CO_2 beschrieben und Vermutungen über den Reaktionsmechanismus aufstellen. Generell verläuft die CO_2 Methanisierung im Vergleich mit der CO-Methanisierung deutlich selektiver zu Methan. Das häufigste Nebenprodukt stellt CO dar. Eine Bildung von Fischer-Tropsch artigen Produkten wird eher selten und nur bei höheren Temperaturen beobachtet. Obwohl die Methanisierung von CO_2 thermodynamisch favorisiert ist ($\Delta H_{298K} = -252,9\ kJ/mol$), ist sie kinetisch stark limitiert. Daher ist ein Katalysator notwendig, um gute Reaktionsraten zu erreichen[51]. Als aktive Katalysatoren für die CO_2 Hydrierung werden im Allgemeinen die CO-Methanisierungskatalysatoren herangezogen. Nach Entdeckung der Reaktion durch Sabatier und Senderens [1] beschäftigten sich viele Wissenschaftler mit dem Thema der CO-Methanisierung. Daher gibt Mills 1974 bereits ein umfangreiches Übersichtspapier und vergleicht Katalysatoren sowohl für die CO als auch die CO_2 Methanisierung [52]. Er stellt heraus, dass die CO Hydrierung nicht durch die Anwesenheit von CO_2 beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu findet eine CO_2 Umsetzung in Anwesenheit von CO nicht mehr statt. Außerdem ist die CO_2 Methanisierung im Gegensatz zu CO sehr selektiv und findet bereits bei niedrigeren Temperaturen statt. Generell verläuft die Methanisierung von CO_2 mit höherer Reaktionsrate, Selektivität und mit geringerer Aktivierungsenergie ab als die von CO, jedoch wird die CO_2 Methanisierung durch kleine Mengen an Gasphasen CO bereits stark behindert [53]. Bei der Untersuchung von Methanisierungskatalysatoren fand Weatherbee *et al.* , dass die TON für die CO_2-Methanisierung in der Reihenfolge $Co/SiO_2 > Ru/SiO_2 > Ni/SiO_2 > Fe/SiO_2$ abnahm, während die Selektivität zu Methan in der Reihe $Ru/SiO_2 > Co/SiO_2 > Ni/SiO_2 > Fe/SiO_2$ abnahm. Besonders hohe Konzentrationen von CO und C_{2+} wurden für die Fe und Co basierten Katalysatoren gefunden [54].

2.2.1.1. Mechanismus der Kohlenstoffdioxid-Methanisierung

Der Mechanismus der Methanisierung wird seit der Entdeckung der Reaktion kontrovers diskutiert. Manche Autoren vermuten, dass CO_2 in einem ersten Schritt über die RWGS Reaktion CO bildet, dass im Folgenden dann hydriert wird. Dies wird häufig als dissoziativer Mechanismus bezeichnet. Andere Autoren postulieren, besonders für nicht WGS-aktive Katalysatoren, eine direkte Aktivierung des CO_2 über eine Anlagerung an den Katalysator, was daher als assoziativer Mechanismus bezeichnet werden kann.

Dissoziativer Mechanismus

Die erste Beschreibung der Methanisierung von Kohlenstoffdioxid erfolgte 1930 durch Bahr [56], dieser postulierte einen Reaktionsmechanismus über die Zersetzung des CO_2 zu $CO(a)$. Diese Reaktion entspricht einer umgekehrten Wasser-Gas-Shift Reaktion (RWGS)

$$\begin{tikzcd}
CO(a) \arrow[r] & C_\alpha(a) \arrow[r] & CH_x \arrow[r, "CH_x", "k_p"'] \arrow[d, "kt"'] & C_2(a) \arrow[r] \arrow[d] & C_3(a) \arrow[r, dotted] \arrow[d] & C_n(a) \arrow[d] \\
 & & CH_4 & CH_2 & CH_3 & CH_n
\end{tikzcd}$$

Abbildung 2.8.: *Dissoziativer Mechanismus und Hydrierung [55]*

und er fand dafür Belege bei der Untersuchung von Co und Fe basierten Katalysatoren [56, 57]. Die möglichen Elementarreaktionen und deren Aktivierungsenergien wurden von Choe *et al.* untersucht [58]:

$$CO_{2,ads.} \longrightarrow CO_{ads.} + O_{ads.} \qquad E_A = 1.27eV \tag{2.9}$$

$$CO_{ads.} \longrightarrow C_{ads.} + O_{ads.} \qquad E_A = 2.97eV \tag{2.10}$$

$$2CO_{ads.} \longrightarrow C_{ads.} + CO_{2,gas} \qquad E_A = 1.93eV \tag{2.11}$$

$$C_{ads.} + H_{ads.} \longrightarrow CH_{ads.} \qquad E_A = 0.72eV \tag{2.12}$$

$$CH_{ads.} + H_{ads.} \longrightarrow CH_{2,ads.} \qquad E_A = 0.52eV \tag{2.13}$$

$$CH_{2,ads.} + 2H_{ads.} \longrightarrow CH_{4,gas} \qquad E_A = 0.50eV \tag{2.14}$$

Der RDS ist die Bildung von $CO_{ads.}$. Die Komproportionierung zu $C_{ads.}$ und CO_2 ist energetisch benachteiligt. Die Hydrierung der im Folgeschritt gebildeten $C_{ads.}$-Spezies ist energetisch nicht stark gehemmt und verläuft schnell. Auch Visconti *et al.* berichteten, dass die CO und CO_2 Hydrierung über den selben Mechanismus abläuft. Die Dissoziation von CO_2 zu CO und die anschließende Hydrierung der CO Spezies bildet den RDS. Die RWGS wird als Reaktion herangezogen [30]. Peebles, Goodman und White [59] untersuchten die Methanisierung von CO_2 an Ni(100) bei großen H_2/CO_2 Verhältnissen und fanden heraus, dass der Mechanismus über eine Dissoziation zu $\eta^2 - CO(a)$ verläuft. Bei geringen CO_2-Partialdrücken fanden sie als RDS die Bildung von C_α, ansonsten dominierte die Bildung von $\eta^2 - CO(a)$. Fujita *et al.* [60] fanden für die Methanisierung von CO_2 an Ni/Al_2O_3 zwei CO(a) Spezies, eine schwach ($\eta^1 - CO(a)$) und eine stark gebundene ($\eta^2 - CO(a)$) Spezies. Der Anteil an carbidischem Kohlenstoff $C_c(a)$ sowie der Anteil an linear gebundenem $\eta^1 - CO(a)$ war vernachlässigbar klein. Eine gute Übersicht gibt Wang [51].

Assoziativer Mechanismus

Der assoziative Mechanismus verläuft über eine Anlagerung der CO_x Komponente am Metallzentrum. Die $C-O$ Bindungsaufspaltung erfolgt dabei wasserstoffunterstützt. Dieser Mechanismus tritt sowohl für CO als auch für CO_2 Methanisierung auf. Ein Beispiel dafür ist der Mechanismus, der von Marwood *et al.* [61] für die Methanisierung von CO_2 am Ru Katalysator gefunden wurde. Danach bildet CO_2 zunächst eine Hydrogencarbonat

Intermediat-Spezies, die über weitere Intermediate zu metallgebundenem CO abgebaut wird. Der Mechanismus der Methanisierung kann mit Hilfe der *Langmuir-Hinschelwood*

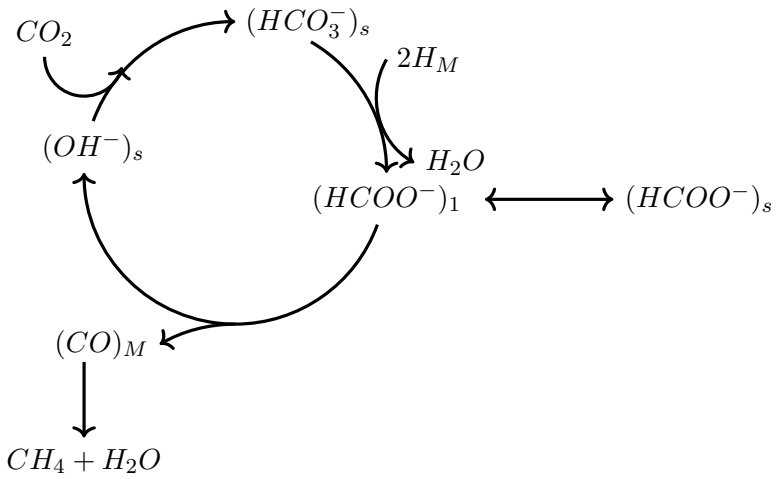


Abbildung 2.9.: *Assoziativer Mechanismus an Ru [61]*

Kinetik beschrieben werden. In der Literatur besteht Uneinigkeit bezüglich des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (engl.*rate determing step, RDS*). Sughrue and Bartholomew [62] stellten bei der CO-Methanisierung einen Wechsel des RDS in Abhängigkeit der Temperatur fest. Während Marwood *et al.* weiterhin von der Bildung von CO durch diesen Mechanismus ausgingen, formulierten Pichler [22] einen über $OH-C-OH$ verlaufenden Mechanismus, in dem das CO_2 Wasserstoff assistiert mit Abspaltung von Wasser direkt in eine CH_2O Spezies und dann weiter in CH_3OH und CH_4 übergeht. Pan *et al.* fanden bei DFT-Berechnungen auf Al_2O_3, dass die Adsorption von Wasser zu einer partiell hydroxylierten Oberfläche führt. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen CO_2 und der Oberfläche reduziert, jedoch bilden sich gleichzeitig leicht Bicarbonat-Spezies [63]. Eine Veränderung der Wasserstoffübertragung auf partiell oder komplett hydroxylierten Aluminiumoberflächen fanden Ge *et al.* . Dadurch wird die Carbonat-Bildung vereinfacht. Aus adsorbiertem Carbonat-Spezies entsteht dann im Folgeschritt $CO_{ads.}$ [6] Der Einfluss der gebildeten Carbonat-, Bicarbonat- und Formiat-Spezies auf die Methanisierungsreaktion ist jedoch umstritten. Auch Upham *et al.* fanden auf teilweise hydrierten Ru-Ceroxiden Carbonat-Spezies, die in Zusammenhang mit der Methanbildung standen. Einige der gebildeten Carbonat Spezies waren jedoch unter reinem Wasserstoff stabil, obwohl kein Edukt mehr zugeführt wurde und kein Methan mehr gebildet wurde. Auf zu hydrierten und zu oxidierten Oberflächen fand außerdem auch keine Methanisierung statt [64]. Manche Autoren sehen die Carbonat Spezies als inerte Zuschauer-Liganden, die sich an der Grenzfläche Metall-Träger bilden [65].
Verschiedene Autoren konnten bei der Untersuchung von CO_2-Hydrierung und der CO/CO_2-FTS an Co auf den Trägern SiO_2, Al_2O_3 und MgO Bicarbonat- und Formiat Spezies nachweisen. Diese traten nur bei Aluminium- und Magnesiumoxid geträgerten Katalysa-

toren auf und waren nicht an der Reaktion beteiligt [30, 65–67]. Es wurde vermutet, dass an Al_2O_3 und MgO CO_2 als Bicarbonat adsorbiert, an Co/Al_2O_3 jedoch als Carbonat. Bei SiO_2 traten diese Spezies nicht auf. Der Umsatz von CO_2 hatte bei der Untersuchung ein Optimum bei $15\ Gew-\%\ Co$ und einer Reduktionstemperatur von 550 °C. Das bei allen Trägern gefundene chemisorbiertes CO wurde als Edukt für die Methanbildung identifiziert. Die Umsätze waren jedoch durchgehend bei unter 10 % [65].

2.2.2. Einfluss von Wasser auf die Fischer-Tropsch Synthese

Zennaro *et al.* fanden bei kinetischen Studien an Co zwar keinen Einfluss des Produktwassers [67], aber viele Autoren schreiben die Desaktivierung von Co der Reoxidation durch Wasser zu [68–70]. Allerdings fanden Batista *et al.* eine verringerte Selektivität und gleichzeitige Erhöhung der CO_2 Selektivität bei der Zugabe von Wasser zum Synthesegas. Der betrachtete Co/Al_2O_3 Katalysator bildete dabei statt Methan CO, was die Autoren der Inhibierung der Wassergasshift-Reaktion zuschrieben [71]. Li *et al.* fanden für die Zugabe von kleinen Mengen Wasser (-5 Vol.-%) sogar eine Verbesserung der Aktivität, durch größere Mengen jedoch eine starke Desaktivierung [72]. Dies konnte durch Schulz *et al.* für ungeträgerte und durch Das *et al.* für geträgerte Co Katalysator bestätigt werden. Eine Co-Adsorption von Wasser führte zu einer Vereinzelung der Reaktionszentren. Dadurch wird das H/C Verhältnis verringert, und einige Autoren sehen dies als Grund für die verringerte Methanselektivität und den erhöhten Umsatz an [12, 73, 74]. Die Reoxidation von Co unter Fischer-Tropsch Bedingungen ist partikelgrößenabhängig [70]. Eine Berechnung des stabilen Raums für Cobalt unter Fischer-Tropsch Bedingungen findet sich in Abbildung 2.10. Zu diesem Ergebnis kamen auch Wang *et al.* . Sie untersuchten die Katalysatoren ex-situ und stellten eine Oxidation der Partikel bis zu einer Größe von 3,5 nm fest. Einhergehend damit erhöhte sich die Methanselektivität und die TOF nahm ab [75].
Durch den Einsatz *in situ* magnetischer Techniken konnten Fischer *et al.* erstmal den Reduktionsgrad wie auch die Kristallitgröße von Co-basierten Fischer-Tropsch Katalysatoren *in operando* verfolgen. Es zeigte sich, dass eine hohe H_2O Konzentration, wie sie 65-75 % CO Umsatz entspricht, bei Co Partikel kleiner 4,4 nm wie vorhergesagt zu einer Reoxidation der Partikel führt [27]. Darüber hinaus kann es jedoch zur Ausbildung von trägerabhängigen Cobaltspezies wie Co-Aluminaten kommen. Die Reoxidation von Vollkatalysatoren ist allerdings thermodynamisch nicht begünstigt [70, 76].
Storsæter *et al.* beobachteten eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Trägermaterial, was den Einfluss von Wasser auf die Co-FTS anging. Bei Aluminiumoxid führte ein Co-Feed von Wasser zu einer Desaktivierung, während durch die Reaktion gebildetes Wasser die Umsätze nicht beeinflusste. Bei SiO_2 wurde eine Desaktivierung durch beide Fälle, bei TiO_2 eine Verbesserung der Aktivität für beide Fälle beobachtet. Außerdem

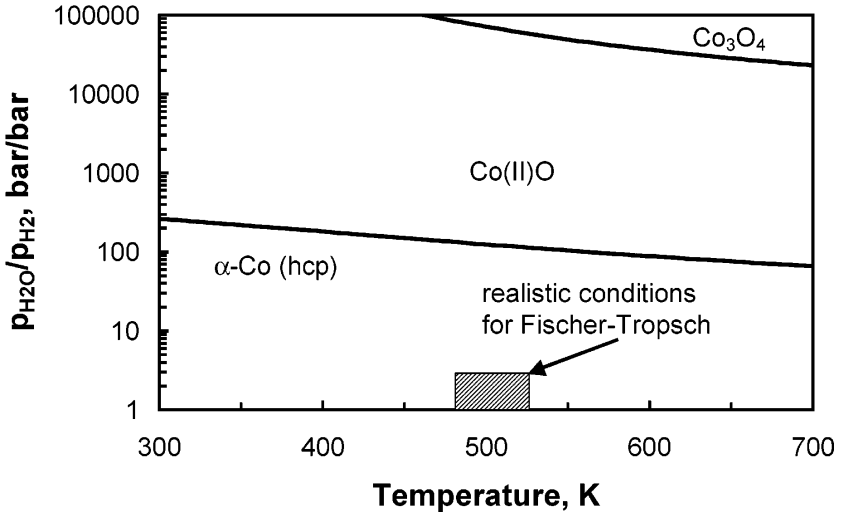


Abbildung 2.10.: *Stabilität von Cobalt als Funktion des Wasserstoff- und Wasserpartialdrucks, adaptiert aus [70]*

führte der höhere Wasserpartialdruck, gleichwohl ob intrinsisch gebildet oder zugeführt, bei allen Co-basierten Katalysatoren zu einer Steigerung der C_{5+}- und Verringerung der CH_4-Selektivität. Dieses stark unterschiedliche Verhalten wurde den dominanten Desaktivierungsmechanismen auf dem jeweiligen Träger zugeschrieben[77]. Iglesias zeigte eine weitere Ursache auf: Die Anwesenheit einer in den Poren vorliegenden Wasser-Phase könnte zur Erleichterung der CO und H_2 Diffusion führen. Einen Hinweis darauf gibt die unterschiedliche Abhängigkeit des Umsatzes vom Wasserpartialdruck für unterschiedlich poröse Träger. Bei kleineren Porendurchmesser kam es zu einer starken, bei größeren Poren zu gar keiner Abhängigkeit [76]
Erklärbar wäre dies auch durch unterschiedliche Größen der Cobalt Partikel bei unterschiedlichen Trägern.
Eine Co-Adsorption von geringen Mengen Wasser auf der Oberfläche verringerte jedoch die Methanselektivität und erhöhte den Umsatz [72, 73], was ein Indiz für die Beschleunigung der Bildung der aktiven Phase auf Cobalt sein könnte. Der Effekt von Wasser auf die CO_2-Methanisierung ist in der Literatur unzureichend dokumentiert. Aziz *et al.* berichten, dass bei CO_2 Methanisierung an Nickel 0,5 Vol. % H_2O bereits negative Einflüsse auf die Reaktion zeigen. Der Umsatz brach dabei um 30 % ein, was einer Verringerung der Carbonyl-Spezies durch die Co-Adsorption von Wasser zugeschrieben wurde. Außerdem stellten sie ein Temperaturoptimum bei 340 °C für die CO_2 Methanisierung fest [78]. Geht man von einer Reaktion über CO oder eine Carbonat-Spezies als Intermediat aus, so sind die Ergebnisse in Übereinstimmung mit Batista *et al.* , die für die Anwesenheit von Wasser eine Verringerung der WGS Reaktion an Cobalt nachweisen konnten [71]. Jiménez *et al.* [79] beobachteten, dass die Zugabe von Wasser zu einer $CO/CO_2 - H_2$ Synthesegasmischung an Ru-Katalysatoren die RWGS Reaktion unterdrückte und dadurch die gewünschte FTS ermöglichte. Dabei stieg allerdings auch

die Methanselektivität mit zunehmenden Wassergehalt. Die CO_2 Methanisierung blieb davon jedoch unbeeinflusst.

2.3. Ammoniak unter Fischer-Tropsch Bedingungen

Über den Einfluss von Ammoniak in der Fischer-Tropsch Synthese gibt es in der wissenschaftlichen Literatur unterschiedliche Meinungen. Mal wird Ammoniak als nicht stabil unter den Bedingungen, mal als Katalysatorgift beschrieben. In der offenen Literatur findet sich wenig zu der Nutzung von Ammoniak als Synthesebaustein. Die Patentliteratur und eigene Arbeiten auf dem Gebiet sind jedoch vorhanden und sollen hier kurz zusammengefasst werden.

2.3.1. Ammoniak in der Fischer-Tropsch Synthese

Der Einsatz von Ammoniak als Synthesebaustein ist in der wissenschaftlichen Literatur wenig diskutiert. Im Zuge der Verwendung von Biomasse als Edukt für die Synthesegaserzeugung beschäftigen sich einige Autoren mit dem Einfluss typischer Verunreinigungen wie Ammoniak auf die Fischer-Tropsch Synthese.
Pendyala *et al.* [80] untersuchten den Effekt von Ammoniak Verunreinigungen im Synthesegas auf Co-basierte FTS. Beimengen zwischen 1 und 1200 ppm verursachten eine Verringerung der Aktivität um 5 %. Für höhere Konzentrationen an Ammoniak wurde eine Verbesserung der C_{5+}- und Olefin-Ausbeuten sowie gleichzeitig eine Verringerung in der Methan-Selektivität beobachtet. Dieser Effekt wurde auf eine Vergiftung der metallischen Cobalt-Zentren durch starke Ammoniak Adsorption zurückgeführt und war reversibel. Diese Anlagerung führt zu einer Verarmung an Wasserstoff-Adsorbtionszentren, was in einem günstigen H/C-Verhältnis resultiert und damit die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit erhöht. Borg *et al.* [81] wiederum fanden keine Beeinträchtigungen für die Fischer-Tropsch Reaktion.
Die ersten systematischen Arbeiten zur Nutzung von CO und NH_3 zur Bildung von stickstoffhaltigen Wertprodukten auf der Basis eines Kettenwachstumsmechanismus wurden von Röttig *et al.* durchgeführt [82–85]. Verwendet wurde ein mit Cu und Erdalkali-Metallen dotierter geschmolzener Eisenkatalysator. Unter Reaktionsbedingungen (T = 230 °C, H_2/CO = 1, 1,3 Vol.-% NH_3) wurde ein flüssiges Produkt erhalten, dass aus bis zu 18 Gew.-% N-haltigen Verbindungen bestand. Der Großteil davon waren aliphatische Amine. In Übereinstimmung mit dessen Ergebnissen konnte Bashkirow *et al.* [86, 87] bis zu 25 % aliphatischer Amine unter anderen Bedingungen ebenfalls an einem geschmolzenen Fe-Katalysator erhalten. Bei der Substitution von Ammoniak durch Methylamin [88] und Butylamin als Stickstoffquellen [89] fanden Kagan *et al.* jedoch vornehmlich

sekundäre Amine im Produktspektrum.
Andere Zusammensetzungen des Eduktgases untersuchten Kölbel und Engelhardt [90]. Die nach ihnen benannte Kölbel-Engelhardt Synthese verwendete Wasserdampf und CO zur Erzeugung von langkettigen Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Komponenten. Durch den Zusatz von Ammoniak konnten primäre Amine im Bereich von $C_1 - C_{20}$ direkt unter Kölbel-Engelhardt-Bedingungen gebildet werden [91, 92] sowie in Anlehnung an die Versuche von Röttig tertiäre Amine [93] und cyclische Alkyl-Amine [91]. Als Katalysator kam ein gefällter Eisenkatalysator mit 0,2 Gew.-% Cu und 0,6 Gew.-% K zum Einsatz. Kanowski [94] konnte unter diesen Reaktionsbedingungen auch an 26 Gew.-% Co/ThO_2-Katalysatoren kurzkettigere primäre ($C_1 - C_6$) Amine gewinnen.
Der Kettenwachstumsmechanismus der Kölbel-Engelhardt Synthese wurde als Enol-basierter Mechanismus postuliert. Die Bildung der Amine durch die Zugabe von Ammoniak ist dabei eine Kettenabbruchreaktion [81].
Gredig *et al.* untersuchten die Bildung von Methylaminen (Monomethylamin MMA, Dimethylamin DMA und Trimethylamin TMA) aus $CO_2/H_2/NH_3$ über Cu/Al_2O_3 Katalysatoren. Die Zusammensetzung der Amine hing von der Temperatur und dem NH_3/CO_2-Verhältnis ab. Die Produktausbeute stieg generell mit der Temperatur an und erreichte bei 300 °C bis zu 1.2 mol-%. Es wurden Ammoniak Anteile bis 20 mol-% untersucht. Bei dem Wechsel von CO_2 auf CO verschob sich die Selektivität stark zu MMA und bei Methanol als Edukt wurde nur TMA gebildet. Beide postulierten Reaktionswege gehen von einem gleichen Intermediat aus. Entweder es ist Methanol, dass im Folgenden adsorbiert wird, oder Ammoniak reagiert mit Wasserstoff zu einem Intermediat, dass in Abwesenheit von Ammoniak Methanol bildet [95, 96].

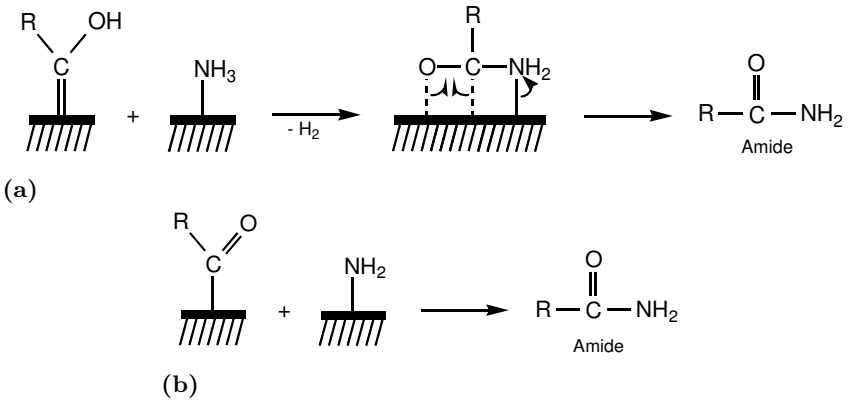


Abbildung 2.11.: *Bildungsmechanismus von Amiden*
2.11a adaptiert aus [98], 2.11b adaptiert aus [4]

Zusammenfassend ist die Bildung von Aminen mit Ammoniak-haltigem Synthesegas sowohl an Fe als auch an Co Katalysatoren möglich. Dies zeigten auch eigene Vorarbeiten. Ammoniak in einer Konzentration von bis zu 200000 ppm beeinträchtigte die FTS Ak-

tivität nicht. Ein Zusatz von 20000 ppm verbesserte die Olefin-Selektivität enorm [97]. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass besonders an K-haltigen Fe-Katalysatoren die Bildung von stickstoffhaltigen Verbindungen durch Sekundärreaktion mit Oxygenaten oder aus Primärreaktion einer gemeinsamen Vorstufe entstehen [5, 98]. Die Bildung von Amiden kann über die in Abbildung 2.11 dargestellten Schritte verlaufen. Beide Additionen stellen Kettenabbrüche dar. Ein möglicher Bildungsmechanismus von Aminen kann analog der Hydroaminierung formuliert werden. Dabei werden Ethyliden-Spezies vermutet, die auch im Bereich einer Fischer-Tropsch Synthese auftreten können [99]. Auch Gredig *et al.* formulieren die Bildung von Aminen aus einer Aldehyd-Vorstufe [96]. Über die aktive Spezies ist wenig bekannt. Hummel *et al.* [100] fanden bei Fe-Katalysatoren, dass FeN sich binnen Minuten unter $NH_3 - CO$-FTS zum Carbid umwandelt. Sie konnten damit erfolgreich Acetonitril herstellen. Auch andere Autoren gehen von einer Fe-Carbid Spezies als aktive Phase aus [5, 96, 97].

3. Experimenteller Teil

3.1. Präparation der Katalysatoren

Es wurden sowohl Eisen- als auch Cobalt-Vollkatalysatoren zur Aktivierung von CO_2 unter Fischer-Tropsch Bedingungen untersucht. Die Eisen-basierten Vollkatalysatoren wurden darüber hinaus noch mit verschiedenen Kaliumgehalten dotiert. Des Weiteren kamen geträgerte Eisen-, Cobalt- und bimetallische Eisen-Cobalt-Katalysatoren zum Einsatz. Als Träger wurde sowohl Siliziumoxid (SiO_2) als auch Aluminiumoxid (Al_2O_3) verwendet.[1] Die Herstellung wird im Folgenden für die Träger- und Vollkatalysatoren getrennt beschrieben.

3.1.1. Vollkatalysatoren

Die Herstellung der Vollkatalysatoren erfolgte über eine Fällungsreaktion zwischen den jeweiligen Metallnitraten und einer Ammoniumhydroxid-Lösung. Dazu wurde in einem Becherglas eine 1 molare Lösung der Metallnitrate ($Fe(NO)_3 \cdot 9\ H_2O$ bzw. $Co(NO)_3 \cdot 6\ H_2O$) vorgelegt und auf 70 °C erhitzt. Eine 5 Gew.-%-Ammoniumhydroxid-Lösung wurde ebenfalls auf 70 °C erhitzt und bis zum Erreichen des pH = 7 bzw. pH = 7,5 langsam unter konstantem Rühren zugegeben. Das entstandene Metallhydroxid wurde abfiltriert und mit vollentsalztem Wasser nitratfrei gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen im Trockenschrank bei 100 °C über Nacht getrocknet. Die Kalzinierung erfolgte für 4 h bei 400 °C in einem Muffelofen unter Luft. Die Heizrate betrug $1\ \frac{°C}{min}$. Danach wurde der Katalysator durch Verpressen, Mörsern und Sieben in die Kornfraktion $200 - 315\ \mu$ m gebracht.

3.1.1.1. Imprägnierung mit Kalium

Als chemischer Promotor wurde den Eisen-Vollkatalysatoren Kalium zugesetzt. Die theoretische Zusammensetzung findet sich in Tabelle 3.1. Bei den Vollkatalysatoren wird das Kalium/Eisen Verhältnis angegeben. Dazu wurde ein Teil des Eisenkatalysators vorgelegt

[1] Die verwendeten Chemikalien sind genauer im Anhang in Abschnitt A.1 aufgeführt.

und unter Rühren mit einer 0,33 molaren Lösung aus Kaliumnitrat versetzt. Die Suspension wurde bei 100 °C im Trockenschrank langsam getrocknet und anschließend nochmals unter oben angegebenen Bedingungen kalziniert.

Tabelle 3.1.: *Zusammensetzung der K-promotierten Eisen-Vollkatalysatoren*

Bezeichnung	**K/Fe**$_{theo.}$
$Fe2K$	2
$Fe5K$	5
$Fe10K$	10

3.1.2. Trägerkatalysatoren

Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren wurde 20 Gew.-% Metall auf Siliziumoxid und Aluminiumoxid aufgebracht (Vgl. A.1). Als katalytisch aktive Komponente wurden entweder Eisen, Cobalt oder eine 1:1 Mischung aus beiden Metallen mittels Imprägnierung bzw. Co-Imprägnierung auf den Träger aufgebracht. Dazu wurden 0,33 molare Metall-Nitrat-Lösungen aus $Fe(NO)_3 \cdot 9\ H_2O$ bzw. $Co(NO)_3 \cdot 6\ H_2O$ oder einem äquimolaren Gemisch beider hergestellt. Die Imprägnierung erfolgte in einem Schritt. Die erhaltene Suspension wurde im Muffelofen mit einer Heizrate von 1 $^{\circ}/min$ auf 100 °C aufgeheizt und über Nacht getrocknet. Anschließend erfolgte eine Kalzinierung entsprechend der in 3.1.1 angegebenen Parameter. Erhalten wurden die in Tabelle 3.2 vorgestellten Basiskatalysatoren.
Für die in Tab. 3.2 angegebenen K-promotierten Katalysatoren wurde ein Teil der Basiskatalysatoren verwendet und wie bereits für die Vollkatalysatoren beschrieben (vgl. 3.1.1.1) mit einer Kaliumnitrat-Lösung imprägniert. Die anschließende Trocknung und der Kalzinierungsschritt erfolgten analog der Vollkatalysatoren.
Zur Herstellung der $Cu-K$-promotierten Katalysatoren wurde abermals ein Teil der Basiskatalysatoren mit einer 0,33 molaren KNO_3-Lösung und einer 0,33 molaren $Cu(NO_3)_2$ co-imprägniert. Die Trocknung und Kalzinierung wurden analog durchgeführt.

Tabelle 3.2.: *Zusammensetzung der geträgerten Katalysatoren*

Bezeichnung		**Gew.-%$_{theo.}$**			
		Fe	Co	Cu	K
Basiskatalysatoren	$Fe20/SiO_2$	20	-	-	-
	$Fe20/Al_2O_3$	20	-	-	-
	$Fe10Co10/SiO_2$	10	10	-	-
	$Fe10Co10/Al_2O_3$	10	10	-	-
	$Co20/SiO_2$	-	20	-	-
	$Co20/Al_2O_3$	-	20	-	-
K-promotierte	$Fe20K2/SiO_2$	20	-	-	2
	$Fe20K2/Al_2O_3$	20	-	-	2
	$Fe10Co10K2/SiO_2$	10	10	-	2
	$Fe10Co10K2/Al_2O_3$	10	10	-	2
	$Co20K2/SiO_2$	-	20	-	2
	$Co20K2/Al_2O_3$	-	20	-	2
Cu-K-promotierte	$Fe20Cu2K2/SiO_2$	20	-	2	2
	$Fe20Cu2K2/Al_2O_3$	20	-	2	2
	$Fe10Co10Cu2K2/SiO_2$	10	10	2	2
	$Fe10Co10Cu2K2/Al_2O_3$	10	10	2	2
	$Co20Cu2K2/SiO_2$	-	20	2	2
	$Co20Cu2K2/Al_2O_3$	-	20	2	2

3.2. Charakterisierung der Katalysatoren

3.2.1. Element-Analyse

Zur Überprüfung des Gehalts der Metalle und Promotoren wurden die hergestellten Katalysatoren quantitativ mittels *inductive coupled plasma optical emission spectrometry* (ICP-OES) bei der *LUFA Nord-West* untersucht. Zum Einsatz kam ein iCAP 7000 von *thermo scientific*. Bei dem Verfahren werden die Proben zunächst mit Säure aufgeschlossen. Ein Aerosol der Probe wird anschließend im 6.000-12.000 K heißen Argon-Plasma angeregt. Die erzeugten Ionen emittieren eine charakteristische Ionenstrahlung, die mit einem Spektrometer aufgezeichnet wird. Die Intensität der erhaltenen Spektren lässt Rückschlüsse auf die Konzentration der einzelnen Ionen bzw. Atome zu.

Tabelle 3.3.: *Parameter der TPR Messungen*

Vorbehandlung	50 ml/min Ar bei 150 °C für 2h
Reduktionsgas	5 Vol.-% H_2 in Ar
Flussrate	50 ml/min
Heizrate	10 °C/min
Temperaturbereich	60 - 750 °C
Einwaage Vollkatalysator	100 mg, 200 mg Diluent
Einwaage getr. Katalysator	300 mg
Korngröße	200 - 315 μm
Kühlfalle	Eis/Kochsalz-Mischung

3.2.2. Temperatur programmierte Reduktion

Die *temperatur programmierte Reduktion* (TPR) ist eine gängige Technik zur Charakterisierung des Reduktionsverhaltens metallhaltiger Katalysatoren. Es handelte sich um eine Apparatur der Firma *Raczek Analysentechnik GmbH, Hannover*. Die Detektion der Gaszusammensetzung erfolg mittels eines WLD mit W-Au-Filament. Als Reduktionskomponente wurde 5 Vol.%-Wasserstoff 3.0 in Argon 4.8 (*Air Liquide Alphagaz*) verwendet. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch ein ins Katalysatorbett eingeführtes Thermoelement. Der Ofen konnte in einem Temperaturbereich zwischen 25-750 °C mit Heizraten zwischen 1-20 °C/min betrieben werden. Der Temperaturgradient zwischen Ofen und Katalysator betrug 20 °C und wurde entsprechend berücksichtigt. Vor jeder Messung wurde eine Vorbehandlung zum Entfernen adsorbierten Wassers durchgeführt. Nach Abkühlen der Anlage wurde die Messung gestartet. Die experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt. Eine Quantifizierung der erhaltenen Reduktionsspektren in Bezug auf den Reduktionsgrad konnte mit Hilfe einer Kalibrationsmessung durchgeführt werden. Dazu wurde eine Bypassschaltung mit Probenschleife diskontinuierlich mit Reduktionsgas gefüllt und anschließend detektiert. Der erhaltenen Signal -Fläche kann somit eine definierte H_2 Gasmenge zugeordnet werden.

3.3. Experimentelle Durchführung

Der folgende Abschnitt beschreibt den schematischen Aufbau der Testanlage zur Aktivierung von CO_2, die gaschromatographische Analytik sowie die Parameter der Reduktion und Probenvorbereitung. Des weiteren wird die Durchführung der verschiedenen katalytischen Versuche erläutert. Es wurden Fischer-Tropsch Synthesen mit reinem CO_2 als

Edukt sowie CO_2-FTS mit 5 Vol.-% Ammoniak durchgeführt. Außerdem wurde der periodische Eduktgaswechsel CO/CO_2 (Switch-Experimente) durchgeführt.

3.3.1. Schematischer Aufbau

Bei der verwendeten Katalyseanlage handelt es sich um einen kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor mit angeschlossener *online*-Gaschromatographie. Ein Schema der Anlage findet sich in Abb. 3.1.
Sie besteht aus einem U-förmigen Stahlrohrreaktor (Äußerer Durchmesser = 1/4", Innendurchmesser = 0,5 cm), der mit einer Mischung aus Katalysator und Diluent bzw. geträgertem Katalysator (Vollkatalysator $\approx$ 400 mg + $\approx$ 200 mg SiO_2, getr. Katalysator 600 mg) gefüllt und mit Glaswolle fixiert wird. Der Diluent dient bei den Vollkatalysatoren zur Verbesserung der Gasströmung wie zur Erhöhung der Wärmekapazität im Katalysatorbett. Dadurch werden auftretende Hot Spots durch die Reaktion vermieden. Das U-Rohr befindet sich in einem beheizten und nach außen hin isolierten Aluminiumblock. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch zwei im Block befindliche Thermoelemente des Typ-K. Da die Temperaturkontrolle außerhalb des Katalysatorbetts erfolgte, wurde vor den Messungen zunächst die *isotherme Zone* bestimmt, in die der Katalysator eingebracht wurde (Vgl. C.1).
Die Gase werden über *Mass flow controller* (MFC) digital ($CO/CO_2, H_2, Ar/Chx$) bzw. analog (N_2, NH_3) geregelt.[2] Die MFCs wurden zuvor für das jeweilig eingesetzte Gas im vollen Messbereich kalibriert. (Vgl. B.1). Verschiedene Absperrventile (V) und Rückschlagventile (RSV) gewährleisten die Arbeitssicherheit. Eine Spülschaltung der Ammoniak-führenden Anlagenteile ließ sich über V-4 realisieren.
Mittels eines 3/2-Wege Ventils (3/2-WV) kann zwischen CO und CO_2 als Eduktgas gewechselt werden, ein 4/2-Wegeventil (4/2-WV) ermöglicht eine Umschaltung zwischen Bypass und Reaktor. Nach Verlassen des Reaktors werden in einem auf 100 °C beheizten Abscheider schwersiedende Produkte auskondensiert. Über eine separate Stickstoffleitung kann der Bereich von der Gaszuleitung bis zum Feindosierventil (FDV) unter Druck gesetzt werden. Das Feindosierventil ermöglicht die Steuerung der Druckverluststufe sowie der Flussrate der Produktgase nach dem Reaktor. Die Flussrate wurde so gewählt, dass sie den Flow der Eduktgase immer leicht überschreitet und für jede Messung relativ konstant gehalten werden kann. Die Druckleitung kompensiert dabei die Volumenkontraktion der FTS. Dadurch blieb die Verweilzeit im Reaktor wie auch in der Transferleitung nach der Druckverluststufe konstant. Eine Metallfritte verhinderte, dass Katalysatorpartikel in die drucklose Transferleitung eindringen können. Die Temperaturkontrolle des beheizten Abscheiders und Rohrleitungen (grau hinterlegt), des Reaktorblocks, die Steuerung der Magnetventile (MV) sowie der digital-MFCs erfolgte über eine in der Carl von Ossietzky

[2] Weitere Informationen zu den verwendeten Geräten finden sich im Anhang (A.2).

Universität Oldenburg entwickelten Reaktorsteuerung.
Die Analytik der Produkte erfolgt durch drei in Reihe geschaltete *online*-Gaschromatographen (GC). Als interner Standard (ISTD) dient eine Mischung aus Cyclohexan (CHx) in Argon (Ar) bekannter Konzentration. Dieses wird in einem konstanten Volumenstrom hinter dem FDV eingespeist. Cyclohexan fungiert dabei als ISTD für GC-MSD und GC-FID und Argon für GC-TCD. Vor Eintritt in den GC-TCD dient eine Kühlfalle bei Raumtemperatur zur Abscheidung sämtlicher flüssiger Produkte, so dass die Permanentgase CO, CO_2, CH_4, Ar störungsfrei detektiert werden können. Vor jeder katalytischen Mes-

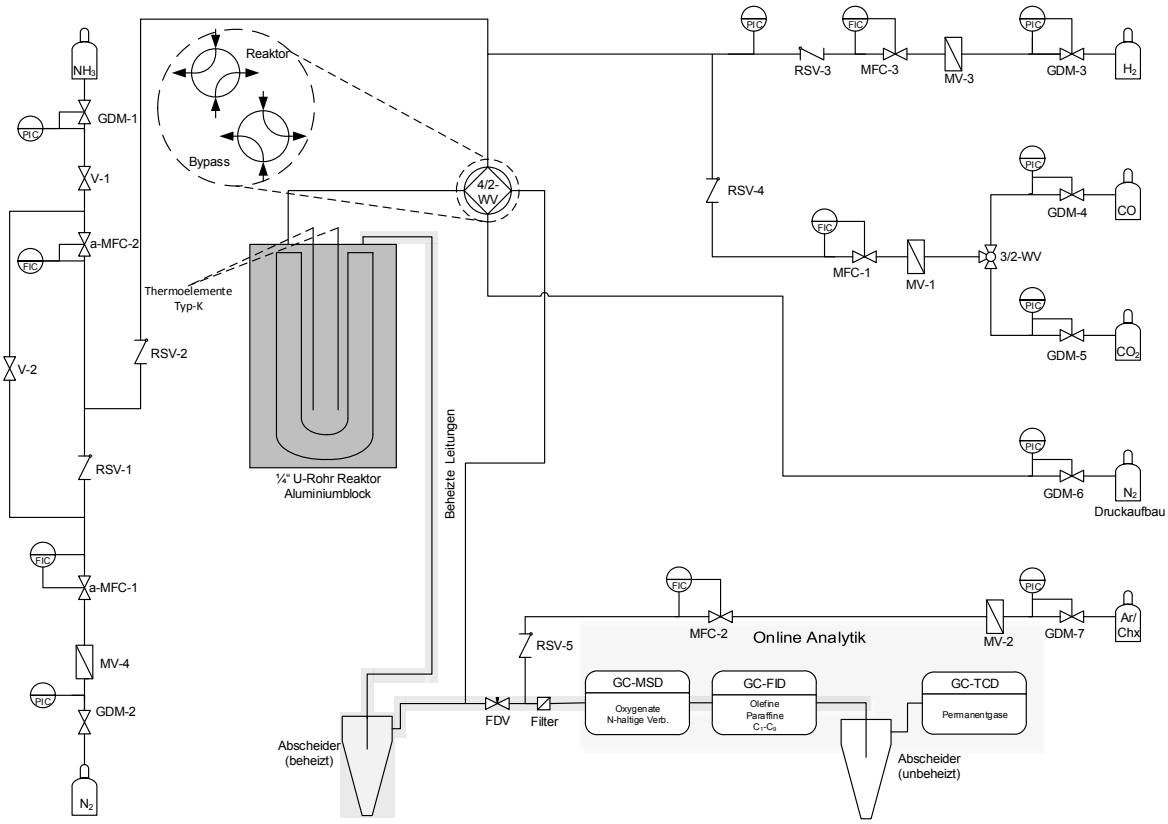


Abbildung 3.1.: *Aufbau der Katalyseanlage, adaptiert aus [5]*

sung wurde der Reaktor auf Leckagen und Druckanstieg über der Katalysatorschüttung getestet. Trat dieser nicht auf, so konnte die *in situ* Reduktion der oxidischen Vorstufe gestartet werden. Die Parameter der Reduktion sind in Tabelle 3.4 angegeben.

3.3.2. Gaschromatographische Analytik

Die gaschromatographische Analytik gliedert sich in drei aufeinander folgenden *online*-Gaschromatographen. Eine Übersicht der jeweiligen Retentionszeiten findet sich im Anhang (B.2). Bei diesen Messungen diente ein definiertes Gemisch von Cyclohexan in Argon *(Ar/Chx)* als interner Standard. Die Berechnung des Umsatzes (X) konnte jedoch nicht

Tabelle 3.4.: *Parameter der* in situ *Reduktion (Gasfluss NTP)*

Gas	Wasserstoff
Flussrate	20 ml/min
Temperaturprogramm	RT - 100 °C in 1 °C/min
	60 min Haltezeit
	100 °C - 430 °C in 1 °C/min
	740 min Haltezeit
Druck	atmosphärisch

mit Hilfe des ISTD vorgenommen werden. Da die Detektion von CO_2 und NH_3 aufgrund der stark deformierten Peakform zu einem Fehler von 10 % und mehr führte. Daher wurde der Umsatz aus den gebildeten Produkten Co, CH_4, und C_{2+} ermittelt. Über das gelöste Cyclohexan konnte für den GC-FID und den GC-MS auf die molare Flussrate der gebildeten Produkte geschlossen werden. Die Selektivitäten wurden anschließend aus den Verhältnissen der gebildeten Produktmengen errechnet.[3]
Für die Analytik der Permanentgase CO, H_2, CO_2, Ar und CH_4 kam ein Hewlett Packard 5890 mit TCD mit einer gepackten *Carbosieve S-II* (CS) Säule zum Einsatz. Die Bestimmung des Ammoniaks wurde mit dem selben GC über eine gepackte *Porapack P* (PP) Säule realisiert. Beide Füllmaterialien hatten eine Meshgröße von 80/100. Für das Umschalten zwischen den beiden gepackten Säulen wurde eine Kombination aus zwei 10-WV und einem 14-WV verwendet. Die Probenschleifengröße betrug 1 ml. Argon diente bei den CS Messungen als ISTD zur Reduktion zufälliger Detektionsschwankungen und zum Ausgleich von Veränderungen der Gaszusammensetzung bei veränderlichem Umsatz. Die genauen Parameter sind in Tabelle 3.5 angegeben. Die Trennung erfolgte isotherm für 16 min (CS) bzw. 8 min (PP). Während der Messreihen ohne NH_3 wurde alle 16 Minuten eine Messung durchgeführt, während der Untersuchungen mit NH_3 wurden beide Methoden abwechselnd verwendet.

[3] Die genauen Berechnungen finden sich im Anhang B.4

Tabelle 3.5.: *Parameter Hewlett 5890 mit TCD*

Gaschromatograph	**Hewlett Packard 5890 Packard Series II (online)**
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)
	$T_{Detektor} = 180\ °C$
Säule 1 (CS)	gepackte Säule (3 m x 3,2 mm)
Stationäre Phase	Carbosieve S-II, 80/100
Säule 2 (PP)	gepackte Säule (4 m x 3,2 mm)
Stationäre Phase	Porapack P, 80/100
Trägergas	Stickstoff
Fluggeschwindigkeit	15 ml/min
Injektor	Splitless
Temperatur Ofen	150 $°C$
Ventile	2 10-WV, 1 14-WV

Für die Bestimmung der Olefine und Paraffine im Bereich zwischen $C_1 - C_9$ wurde ein Hewlett Packard 6890 mit FID und *Agilent HP Q-PLOT* Kapillarsäule und 1 ml Probenschleife verwendet. Außerdem konnten einige verzweigte Paraffine im C_4 und C_6 Bereich identifiziert werden. Komponenten über C_9 konnten aufgrund ihres Dampfdruckes zwar nachgewiesen, jedoch nicht sicher quantifiziert werden. Der Vorteil der verwendeten PLOT-Säule ist die gute Trennung im Bereich der niedrig siedenden $C_1 - C_3$ Komponenten. Als ISTD kam in diesem Fall im Argon gelöstes Cyclohexan (Chx) zum Einsatz. Diese Komponente entsteht im Verlauf der Fischer-Tropsch Reaktion nicht und wurde benutzt, um die Messfehler des Gaschromatographen auszugleichen, und diente als Bezugspunkt für den Vergleich zwischen GC-FID und GC-MSD. Zur Berechnung der Molaren Flussraten der gebildeten Produkte wurde neben dem ISTD Chx auch die bekannten Response-Faktoren der jeweiligen Komponente verwendet (vgl. B.6 u. [101]). Bei den verwendeten Parametern (Vgl. Tab.3.6) konnte alle 43 min eine Messung durchgeführt werden. Die Abbildung 3.2 zeigt ein verkürztes Beispielchromatogramm des FID. Die Fraktion C_{7+} wird aufgrund des geringen Umsatzes nicht mit aufgeführt.

Tabelle 3.6.: *Parameter Hewlett Packard 6890 mit FID*

Gaschromatograph	**Hewlett Packard 6890 (online)**
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
	$T_{Detektor} = 250\ °C$
Säule	Agilent HP Plot Q
	15m x 0,32 mm ID, 0,20 μm FD
Stationäre Phase	Divenylbenzol/-Styrol
Trägergas	Wasserstoff
	3 ml/min für 1 min danach 1 ml/min
Säulendruck	114 kPa
Injektor	Split Injektor
	$T_{Injektor} = 230\ °C$
	Splitverhältnis 1:1
Temperaturprogramm	40 °C, 3 min isotherm
	mit 8 °C/min auf 120 °C, 5 min isotherm
	mit 8 °C/min auf 230 °C, 10 min isotherm

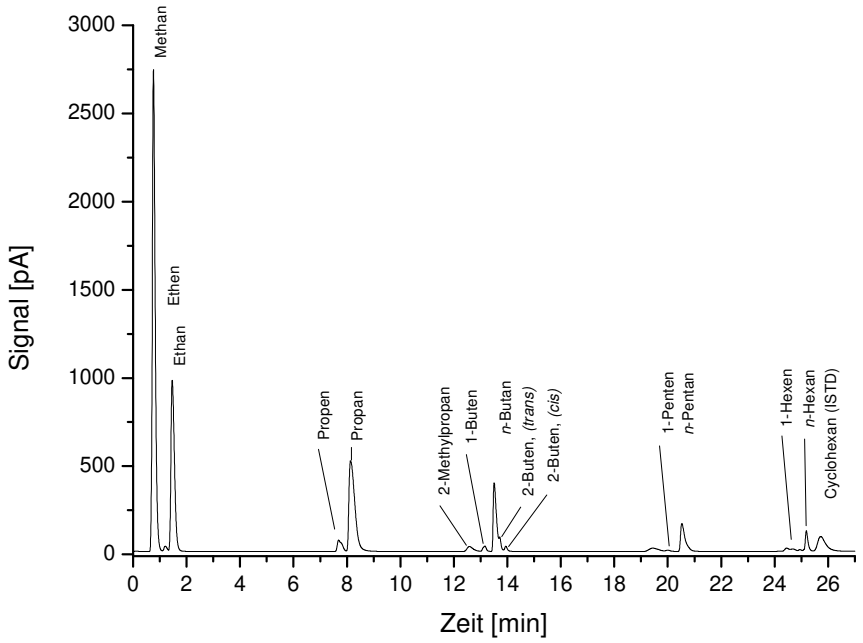


Abbildung 3.2.: *Beispielchromatogramm des FID (C_{7+} der Übersichtlichkeit wegen nicht aufgeführt)*

Die Analyse der N-haltigen Verbindungen sowie der Oxygenate und einiger verzweigter Paraffine erfolgte über ein *6890* GC-MSD der Firma HP mit einem ebenfalls von HP hergestellten 5973 Quadrupol MS. Als Säule wurde eine *Optima 1 MS Accent* Kapillarsäule eingesetzt. Die Probenschleifengröße betrug ebenfalls 1 ml und als ISTD kam, wie bereits erwähnt, Chx zum Einsatz. Ein sogenannter *Cryo* mit Flüssigstickstoff-Kühlung wurde verwendet, um das in Tab. 3.7 angegebene Ofenprogramm zu realisieren. So gelang die Auftrennung der Amine.
Zur Bestimmung der molaren Flussrate der Produkte wurde ein sog. *Ion extract* angewendet (vgl. [101]). Das so erhaltene Spektrum des jeweiligen stärksten Ions wurde zuvor kalibriert und anschließend integriert. Aufgrund des hohen Stickstoffverbrauchs und der hohen analytischen Komplexität wurde diese Methode nur bei wenigen Messungen und insbesondere bei der Untersuchung des Einflusses von Ammoniak eingesetzt. Es konnte alle 2 h eine Messung durchgeführt werden.

Tabelle 3.7.: *Parameter Hewlett Packard 6890 mit 5973 MSD*

Gaschromatograph	**Hewlett Packard 6890 (online)**
Detektor	Massenselektiver Detektor 5973 (MSD)
	$T_{Detektor} = 150\ °C$
	Solvent Delay = 12 min
	Scan Range = 12-300 amu bei 4,83 scans/sec
Säule	Optima 1 MS Accent
	60m x 0,25 mm ID, 0,25μm FD
Stationäre Phase	Dimethylpolysiloxan
Trägergas	Helium
	2,7 ml/min
Säulendruck	118 kPa
Injektor	Split Injektor
	$T_{Injektor} = 230\ °C$
	Splitverhältnis 1:1
Temperaturprogramm	-40 °C, 3 min isotherm
	mit 8 °C/min auf 120 °C, 5 min isotherm
	mit 8 °C/min auf 230 °C, 10 min isotherm

Da Umsatz und Selektivität wie bereits erwähnt aufgrund von hohen Integrationsfehlern für die Bestimmung des Edukt CO_2 über eine Kohlenstoffbilanz aus der Produktbildung ermittelt wurde, bestimmte das längste Messintervall der GC-Kaskade die maximale

Anzahl der Messpunkte. Die experimentellen Daten der einzelnen Gaschromatographen wurde daher anhand ihrer Time on stream (TOS) abgeglichen und ausgewertet. Die langsamste und damit für die Auftragung begrenzende Bestimmung der Produkte fand mit dem Intervall von ca. $1h^{-1}$ am GC-FID satt. Die Details der Auswertung sind im Anhang B.4 angegeben.

3.3.3. Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Experimente

Die Aktivierung von CO_2 wurde sowohl mit als auch ohne den Einfluss von NH_3 untersucht. Es wurde ein Eduktgemisch aus reinem CO_2 und H_2 im stöchiometrischen Verhältnis $H_2/CO_2 = 3$ (r) vorgelegt. Bei der Untersuchung des Ammoniak-Einflusses wurde zusätzlich 5 Vol.-% NH_3 zudosiert. Die $GHSV$ wurde durch Stickstoff als Balance-Gas auf $1920h^{-1}$ konstant gehalten. In den oben beschriebenen U-förmigen 1/4-Rohrreaktor wurden zwischen 400 und 600 mg Katalysator eingebracht. Als optimale Reaktionstemperatur wurde 300 °C ermittelt und, so weit nicht anders angegeben, verwendet.[4] Durch das Feindosierventil wurde der Druck im Reaktor auf 4 bar (a) und der Gasfluss durch die Transferleitung auf ca. $60 - 70$ ml/min (NTP) konstant gehalten. Dies wurde im Verlauf der Messung durch ein Manometer und einen Blasenzähler regelmäßig überprüft. Die Versuche wurden mindestens 24 h *time on stream* (TOS) durchgeführt, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass der stationäre Zustand erreicht war. Die Zeitskalen bei Versuchsverläufen beziehen sich ebenfalls auf die TOS. Alle angegeben Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten sowie Olefin/Paraffin Verhältnisse beziehen sich auf diesen Zustand und wurden zwischen 10 und 24 h TOS ausgewertet.
Bei der Untersuchung des Ammoniak-Einflusses wurde nach mindestens 24 h TOS 5 Vol.-% NH_3 zugeschaltet und in gleichem Maße das Balance-Gas Stickstoff reduziert. Es folgte eine weitere Untersuchung für mindestens 24 h TOS. Auch hier wurde auf die Einstellung eines stationären Zustandes gewartet. Untersucht wurden die Vollkatalysatoren und die geträgerten Katalysatoren. Für die Untersuchung des Ammoniak-Einflusses wurden lediglich die Vollkatalysatoren verwendet.

3.3.4. Kohlenstoffmonoxid-Kohlenstoffdioxid Switch-Experimente

Zum Vergleich der klassischen FTS mit der CO_2-FTS und des Einflusses von CO_2 auf die klassische FTS wurde periodisch zwischen den Edukten gewechselt. Alle 24 h (TOS) wurde durch Umschalten am 3/2-WV zwischen CO_2-FTS und CO-FTS gewechselt. Dabei wurde das H_2/CO_x-Verhältnis (r) stöchiometrisch beibehalten, d.h. für CO_2 : $r = 3$ und für $CO : r = 2$. Für die Dosierung von CO und CO_2 wurde der gleiche MFC

[4] Eine Übersichtstabelle mit Angabe aller untersuchten Katalysatoren und den jeweiligen Testbedingungen findet sich im Anhang C.2.

verwendet, der zuvor für beide Fluide kalibriert wurde. Zur Beibehaltung der GHSV von $1920\ h^{-1}$ wurde Stickstoff verwendet. Gestartet wurden die Messungen stets mit CO und wurden für die Dauer von mindestens 5 Tagen durchgeführt. Bei den einzelnen Stufen wurde sichergestellt, dass der stationäre Zustand eingestellt war. Ansonsten verlief die Durchführung der Experimente analog zu 3.3.3. [5]

[5] Übersicht der exeprimentellen Parameter C.2

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten zusammengefasst und diskutiert. Im ersten Teil werden die Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung durch Element-Analyse und TPR vorgestellt. Im zweiten Teil wird auf die Ergebnisse der einzelnen Fischer-Tropsch Experimente eingegangen.

4.1. Element Analyse

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der verwendeten Katalysatoren und zur Überprüfung der verwendeten Präparationsmethode für promotierte Vollkatalysatoren wie auch geträgerter Katalysatoren wurden die Katalysatoren einer ICP-OES Messung unterzogen. Dabei werden mittels Säureaufschluss die Bestandteile des Katalysators gelöst und anschließend im Plasma quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse der Element-Analyse der promotierten Eisen Katalysatoren sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1.: *Element-Analyse der Eisen-Vollkatalysatoren per ICP-OES*

Bezeichnung	**Gew.-%**$_{theo.}$		**Gew.-%**$_{prakt.}$		**Abweichung** [%]	
	Fe	**K**	**Fe**	**K**	**Fe**	**K**
$Fe2K$	69	1	49	0,3	- 30	-70
$Fe5K$	66	5	41	2,6	- 38	-48
$Fe10K$	63	9	47	5,5	- 25	-38

Mittels ICP Analyse konnten die Promotierung durch K bestätigt werden, allerdings zeigt sich eine Abweichung von dem theoretischen Gewichtsanteil zu dem ermittelten Wert. Die negative Abweichung im Eisengehalt beträgt zwischen 25 und 30 %. Die Abweichung der Kupfergehalte vom Nominalwert liegen zwischen 38 und 70 %. Der Grund für die Abweichung liegt in der Vollständigkeit des Säureaufschlusses. Lump *et al.* verglichen verschiedene Aufschlussverfahren von Staubproben im Hinblick auf die Vollständigkeit des Aufschlusses und fanden ebenfalls Abweichungen zwischen den Aufschlussmethoden von bis zu 70 % [102]. Bei einem Säureaufschluss lagen die Abweichungen für Fe und Co zwischen 20 und 30 %, für K etwa bei 60 %. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten

Säureaufschluss der Vollkatalysatoren, konnte das Material nicht vollständig gelöst werden, so dass ein geringer Feststoffanteil zurück blieb, welche die Abweichungen erklärt. Aus diesem Grund wurde für eine Probe die Aufschlusszeit und die Verdünnung deutlich erhöht. Für $Fe10K$ bei 80-facher Verdünnung und verlängerter Aufschlusszeit konnte somit die korrekte Menge von 9 Gew-% K detektiert werden.
Da die Abweichung für die Elemente konsistent ist, wurden die übrigen Katalysatoren nicht erneut mit erhöhter Aufschlusszeit und Verdünnung vermessen. Außerdem ist die Präparationsmethode der Imprägnierung sehr gut etabliert und ein Verlust an Material bei der Präparation kann ausgeschlossen werden. Ausgehend von der Stichprobe bei $Fe10K$ und der konsistenten Abweichung wird angenommen, dass die theoretische Zusammensetzung bei allen verwendeten Vollkatalysatoren erreicht wurde. Für die weitere Bezeichnung werden die theoretischen Gewichtsanteile, wie in Tab. 4.1 unter *Bezeichnung* angegeben, verwendet. Tabelle 4.2 zeigt einen Vergleich der theoretischen Gewichtsanteile zu den mittels ICP-OES ermittelten der geträgerten Katalysatoren.

Tabelle 4.2.: *Element-Analyse der geträgerten Katalysatoren per ICP-OES*

Bezeichnung	**Gew.-%$_{theo.}$**				**Gew.-%$_{prakt.}$**				**Abweichung [%]**			
	Fe	Co	Cu	K	Fe	Co	Cu	K	Fe	Co	Cu	K
Basiskatalysator												
$Fe20/SiO_2$	20				16,9				-16			
$Fe20/Al_2O_3$	20				18,5				-8			
$Fe10Co10/SiO_2$	10	10			8,5	8,27			-15	-17		
$Fe10Co10/Al_2O_3$	10	10			9,26	8,69			-7	-13		
$Co20/SiO_2$		20				17,0				-15		
$Co20/Al_2O_3$		20				18,1				-10		
Kalium												
$Fe20K2/SiO_2$	20			2	16,1			0,69	-20			-66
$Fe20K2/Al_2O_3$	20			2	17,4			0,55	-13			-73
$Fe10Co10K2/SiO_2$	10	10		2	9,3	8,52		1,10	-7	-15		-45
$Fe10Co10K2/Al_2O_3$	10	10		2	8,69	8,20		0,71	-13	-18		-65
$Co20K2/SiO_2$		20		2		17,2		0,86		-14		-57
$Co20K2/Al_2O_3$		20		2		17,4		0,91		-13		-55
Kalium-Kupfer												
$Fe20Cu2K2/SiO_2$	20		2	2	18,3		1,0	1,36	-9		-50	-32
$Fe20Cu2K2/Al_2O_3$	20		2	2	16,0		0,76	1,49	-20		-62	-26
$Fe10Co10Cu2K2/SiO_2$	10	10	2	2	9,39	8,55	1,07	1,32	-6	-15	-47	-34
$Fe10Co10Cu2K2/Al_2O_3$	10	10	2	2	6,82	6,12	0,86	1,31	-32	-39	-57	-35
$Co20Cu2K2/SiO_2$		20	2	2		13,6	1,02	1,08		-32	-49	-46
$Co20Cu2K2/Al_2O_3$		20	2	2		16,0	0,95	1,33		-20	-53	-34

Die Abweichung im Fe und Co Gehalt zu den Nominalwerten liegen für die Trägerkatalysatoren zwischen 10 und 20 %. Die Ursache für die geringere Abweichung verglichen mit den Vollkatalysatoren kann durch einen vollständigeren Aufschluss erklärt werden. Für die Gehalte an Cu und K zeigen sich Abweichungen gegenüber Nominalwert zwischen 30 und 70 %. Dies ist in Übereinstimmung mit den in der Literatur [102] ermittelten elementspezifisch höheren Abweichungen. Außerdem ist der Gewichtsanteil der Promotoren bezogen auf das Gesamtgewicht am geringsten, so dass sich bereits kleine Abweichungen im Aufschluss stark auf das Ergebnis auswirken. Systematische Abweichungen der Präparationsmethode liegen in der Reinheit der verwendeten Eisen- und Cobaltsalze, sowie dem Wassergehalt der verwendeten Precursorlösungen. Da die Abweichungen für alle präparierten Katalysatoren im gleichen Bereich liegen, wird die Präparation als erfolgreich angesehen und die Katalysatoren können in der Katalyse direkt miteinander verglichen werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden zur Bezeichnung der Katalysatoren die theoretischen Gewichtsanteile, wie in Tab. 4.2 unter *Bezeichnung* aufgeführt, verwendet.

4.2. Temperatur programmierte Reduktion

Bei der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) wird der Wasserstoffverbrauch an einem Katalysatorsystem bei einer definierten Heizrate detektiert, was Aufschluss über das Reduktionsverhalten des Materials gibt. Anhand der Lage und Ausprägung der Reduktionspeaks kann eine Aussage über Reduzierbarkeit und die Wechselwirkungen der Metalle und Promotoren mit dem Trägermaterial getroffen werden. Untersucht wurden Eisenvollkatalysatoren mit Kaliumpromotierung (2, 5, 10 Gew.-%) und ein Cobaltvollkatalysator. Außerdem wurden verschiedene geträgerte Eisen-, Cobalt- und bimetallische Eisen-Cobalt Katalysatoren mit den jeweiligen Vollkatalysatoren verglichen. Besondere Beachtung kommt dabei dem Effekt des Trägermaterials wie auch dem Effekt der verwendeten Promotoren (Kalium, Kupfer) zu.

4.2.1. Reduktion von Eisen-haltigen Katalysatoren

Die Reduktion von Fe_2O_3 zu metallischen Eisen läuft im allgemeinen in zwei Reaktionsschritten ab. Im unteren Temperaturbereich wird zunächst Hämatit zu Magnetit umgewandelt. Bei höheren Temperaturen findet schließlich die Reduktion zu metallischem

Eisen statt. Die beiden Reaktionsgleichung sind im Folgenden beschrieben.

$$3Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O \tag{4.1}$$

$$2Fe_3O_4 + 8H_2 \longrightarrow 6Fe + 8H_2O \tag{4.2}$$

Liegt das Eisen als Wüstit (FeO) vor, so kann es noch zu einem dritten Reduktionspeak kommen. Wüstit kann jedoch im Gegensatz zu Hämatit und Magnetit nur im Hochtemperaturbereich über 750 °C reduziert werden [103–105].
Mit Hilfe einer neuartigen Methodik zur Temperatur programmierten Reduktion (*iTPR*) untersuchte Thome [106] sehr detailliert den Einfluss der Einwaagen und der Heizrate auf das Reduktionsverhalten von Eisen-Vollkatalysatoren. Er fand heraus, dass sowohl durch Erhöhung der Heizrate wie auch durch Erhöhung der Katalysatoreinwaage die Maxima der Reduktionsstufen zu höheren Temperaturen verschoben werden können. Des weiteren zeigten die Ergebnisse, dass sich *in-situ* eine Wüstit Phase (FeO) bilden kann, welche sich anschließend erst bei hohen Temperaturen über 800 °C zu Eisen reduzieren lässt. Dieses Phänomen trat vor allen auf, wenn die Reduktion der Magnetit Phase aufgrund hoher Heizraten oder hoher Einwaage im Temperaturbereich unter 700°C nicht vollständig abgeschlossen war.
Abbildung 4.1 zeigt die postulierten Reduktionsschritte für einen Eisenvollkatalysator

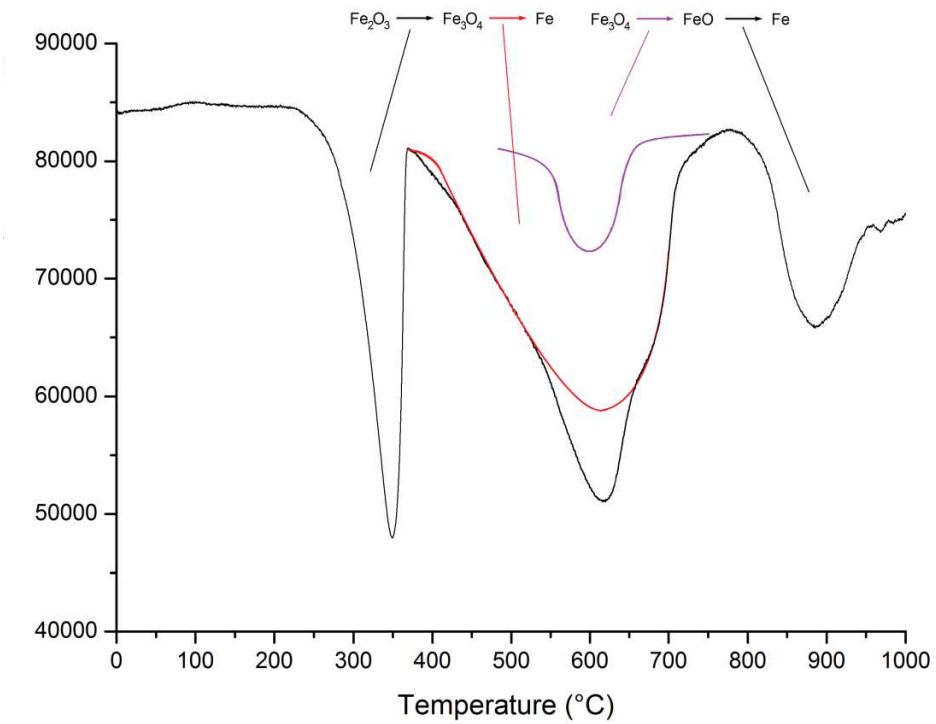


Abbildung 4.1.: *Mechanismus der Eisenreduktion, adaptiert aus [106]*

bei einer Heizrate von 10 K/min. Die einzelnen Reaktionen sind hier dekonvolutiert über dem Gesamtspektrum dargestellt. Zunächst findet bei einer Temperatur von 350 °C die Reduktion von Hämatit zu Magnetit statt. Der nächste Reduktionsschritt findet in einem Temperaturbereich von 600 bis 700 °C statt. Wird dieser Bereich langsam genug durchlaufen bzw. liegt genug Reduktionsmittel vor, so wird Magnetit direkt zu metallischem Eisen reduziert. Bei der unvollständigen Reduktion wird eine Wüstit Phase gebildet. Die Reduktion dieser Phase tritt erst bei 900 °C ein.

Abbildung 4.2 zeigt die Reduktionsprofile der Vollkatalysatoren Fe, $Fe2K$, $Fe5K$ und $Fe10K$ in einem Temperaturbereich von 60 °C und 750 °C. Die genauen Messparameter sind in Kap. 3.2.2 beschrieben. Das TPR Spektren des Fe-Vollkatalysators zeigt

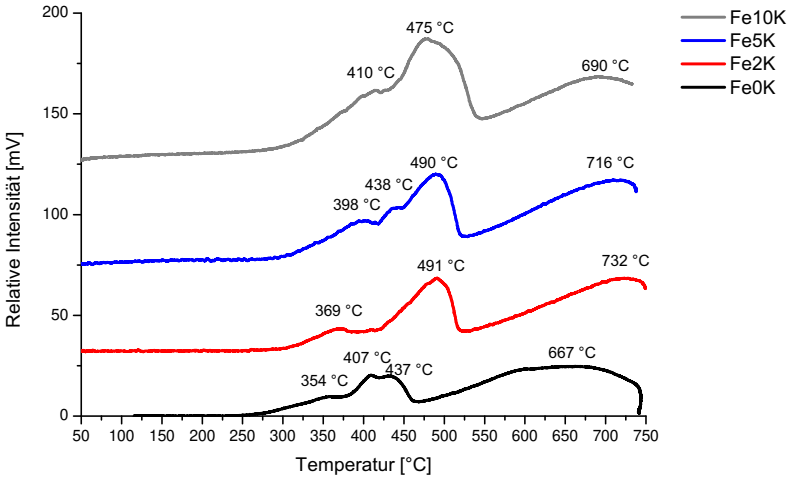


Abbildung 4.2.: *TPR Profile der Fe-Vollkatalysatoren, 5 Vol-% H_2/Ar, $50ml/min$ (NTP), $\beta = 10$ °C/min, 100 mg Einwaage*

zwei Hauptreduktionsbereiche im Niedrig- und Hochtemperaturbereich zwischen 300 und 450 °C sowie 450 °C und 750 °C (Vgl. Abb. 4.2). Im ersten Bereich zwischen 300 und 450 °C sind drei Temperaturmaxima bei 350, 400 und 430 °C zu finden. Es ist bekannt, dass in diesem Bereich vorwiegend die Reduktion von Hämatit zu Magnetit (Maximum 400 °C, Gl. 4.1) stattfindet [104]. Jin *et al.* [104] beobachteten, dass das Auftreten von weiteren unterliegenden Reduktionspeaks stark von der Vorbehandlung der Katalysatoren abhängig ist. Insbesondere durch eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur konnte das Auftreten zusätzlicher Peaks reduziert werden. Dies spricht für die Reduktion von Precursorresten auf der Probe. Da die Eisenvollkatalysoren durch die Fällung von Eisennitrat hergestellt wurden, ist es wahrscheinlich, dass es sich im unteren Temperaturbereich ebenfalls um die Reduktion von Nitratresten handelt. Im zweiten Bereich zwischen 450 und 750 °C findet die Reduktion von Magnetit zu metallischem Eisen statt (Maximum 650 °C, Gl. 4.2). Die Reduktion von Wüstit zu metallischem Eisen würde erst bei höheren

Temperaturen über 750 °C auftreten, weshalb hier keine Aussage über das Vorhandensein der Phase gemacht werden kann.
Für die mit Kalium promotierten Proben zeigt sich ein ähnliches Reduktionsverhalten, wobei sich die Maxima der Reduktionspeaks um circa 50 °C zu höheren Temperaturen verschieben. Ebenfalls treten 2-3 Reduktionspeaks im unteren Temperaturbereich bis 500 °C auf. Auffällig ist jedoch, dass mit zunehmender Kalium Konzentration der Peak bei 480 °C deutlich zunimmt. Die Verschiebung der Reduktionstemperatur zu höheren Temperaturen für die Reduktion von Hämatit zu Magnetit durch Kalium wurde in der Literatur bereits beschrieben [5] und kann auf die Hinderung der Wasserstoff-Adsorption durch erhöhte Oberflächenbasizität zurückgeführt werden [107]. Weiterhin gibt es auch Literatur, welche die Bildung von $KFeO_2$ unter reduktiven Bedingungen beschreibt [108]. Diese Phase ist nur unter reduktiven Bedingungen stabil und reagiert an Luft zu Kaliumcarbonat weiter. In Tabelle 4.4 sind die Flächenanteile der beiden Temperaturbereiche sowie der Reduktionsgrad bis 750 °C gegenübergestellt.

Tabelle 4.3.: *Flächenanteile der Reduktionspeaks und Reduktionsgrad der Eisenvollkatalysatoren*

Katalysator	**Flächenanteil** [%]		**Red.-grad**
	A) 300-450 °C	**B) 450-750 °C**	**bis 750 °C** [%]
$Fe0K$	29	71	40
$Fe2K$	38	62	50
$Fe5K$	48	52	71
$Fe10K$	59	41	90

Die Betrachtung der Flächenanteile der Reduktionsstufen des Eisenvollkatalysators zeigt ein Verhältnis von 29 % für die erste Stufe und 71 % für die zweite Reduktionsstufe. Dies steht im Gegensatz zu dem stöchiometrischen Verhältnis von 1:4. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei der Reduktion ein hoher Anteil an Wüstit entstanden ist. Die Kalium-promotierten Eisenkatalysatoren zeigen darüber hinaus bei gleicher Einwaage eine Erhöhung des Wasserstoffverbrauchs im ersten Reduktionsschritt sowie eine Erhöhung des Gesamtwasserstoffverbrauchs. Da Kalium nicht dafür bekannt ist, die Reduktion von Eisen zu fördern, ist das Auftreten einer weiteren Phase hier wahrscheinlich. Auch Stobbe *et al.* postulierten das Auftreten einer $KFeO_2$ Phase, die eine Reduktionsstufe im Bereich um 400 °C aufwies [109]. In Übereinstimmung mit diesem Postulat steigt bei den verwendeten Katalysatoren der Anteil der ersten Reduktionsstufe mit zunehmender Kaliumpromotierung systematisch an und weist für die erste Stufe bei $Fe10K$ bereits 59 % auf. Aufgrund der Flächenverhältnisse lässt sich schlussfolgern, dass die Reduktion der FeK Katalysatoren bei Erreichung der Maximaltemperatur von 750 °C noch nicht

vollständig ist. Der Reduktionsgrad, berechnet aus dem Wasserstoffverbrauch bis 750 °C, steigt ebenfalls mit zunehmender Kaliummenge von 40 bis 90 % an. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass dies nicht dem tatsächlichen Reduktionsgrad unter Katalysebedingungen entspricht, da sich die Reduktionsparameter zur Katalysatoraktivierung deutlich von der hier in der TPR verwendeten Heizraten unterscheiden (siehe Kap. 3, Tab. 3.4). Bei der Reduktion vor Katalyse wird die oxidische Katalysatorvorstufe mit reinem Wasserstoff bei geringerer GHSV und geringerer Heizrate durchströmt. Die Maximaltemperatur von 430 °C wurde außerdem für 12h gehalten. Die Abkühlung erfolgte unter Inertgas, so dass davon ausgegangen wird, dass bei Beginn der Katalyse ein vollständig reduzierter Katalysator vorlag.

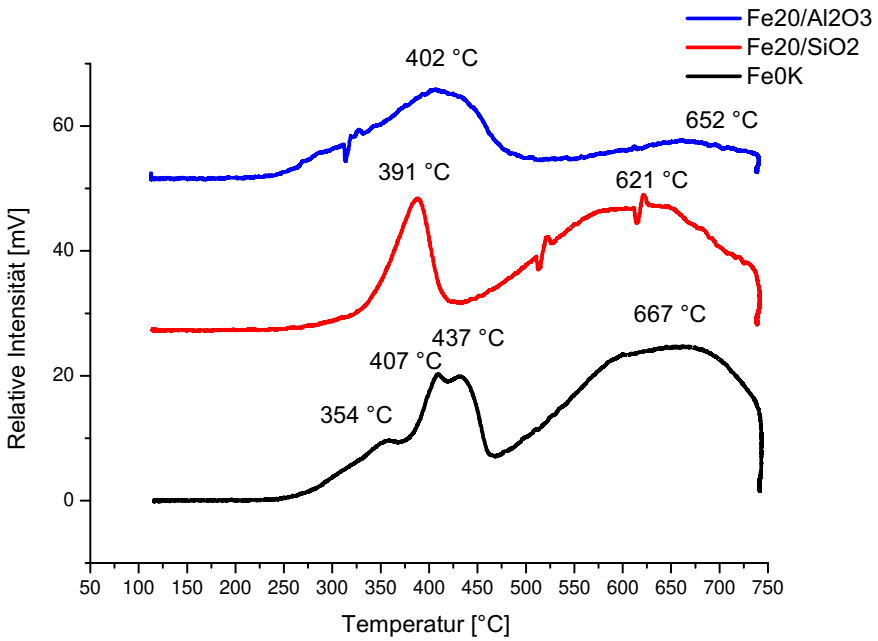


Abbildung 4.3.: *TPR Profile zum Vergleich geträgerter und ungeträgerter Fe-Katalysatoren, 5 Vol-% H_2/Ar, $50ml/min$ (NTP), $\beta = 10$ °C/min 300 mg Einwaage getr. Kat., 100 mg Vollkat.*

In Abbildung 4.3 werden die erhaltenen TPR Profile der geträgerten Eisenkatalysatoren mit dem Vollkatalysator verglichen. Wie bereits bei dem $Fe0K$ beschrieben, treten auch bei den geträgerten Katalysatoren zwei Reduktionsstufen auf. Die erste liegt in einem Bereich zwischen 300-475 °C, die zweite in einem Bereich zwischen 550 und 720 °C. Beide werden entsprechend dem Übergang Magnetit zu Hämatit und Hämatit zu Eisen zugeordnet. Im Vergleich zum Eisenvollkatalysator kann es bei den geträgerten Systemen aufgrund von Träger-Metallwechselwirkungen zu einer deutlichen Veränderung des Reduktionsverhaltens kommen.

Im Gegensatz zum Fe-Vollkatalysator verläuft die Reduktion überwiegend im unteren

Temperaturbereich ab. Dies wird vor allem deutlich, wenn man die Intensitäten der Reduktionsstufen miteinander vergleicht (siehe Tab. 4.4). Die erste Reduktionsstufe nimmt bei geträgerten System 67% ein und die zweite 33%. Dies steht im klaren Gegensatz zu den stöchiometrisch vorgegebenen Intensitäten, wie sie aus Gl. 4.1-4.2 folgen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der 2. Reduktionspeak zu deutlich höheren Temperaturen verschoben ist. Ein Grund für das veränderte Reduktionsverhalten lässt sich durch Träger-Metall Wechselwirkung von Eisen und Al_2O_3 erklären. Wan *et al.* beobachteten starke Wechselwirkungen mit Aluminiumträgern aus durch Fällung hergestellten Eisen Katalysatoren [110]. Der SiO_2 geträgerten Katalysator zeigt ein fast identisches Reduktionsverhalten wie der Eisen-Vollkatalysator. Vergleicht man den Reduktionsgrad, so ergibt sich ein fast identischer Reduktionsgrad von 40% für den Vollkatalysator und für SiO_2 geträgerte Katalysatoren.
Aus den TPR Spektren lässt sich ergänzend ableiten, dass die Wechselwirkung zwischen Eisen und SiO_2-Träger schwächer ausgeprägt ist als mit Al_2O_3.

Tabelle 4.4.: *Flächenanteile der Reduktionspeaks und Reduktionsgrad der geträgerten Eisenkatalysatoren*

Katalysator	**Flächenanteil** [%]		**Red.-grad**
	A) 300-520 °C	**B) 520-750 °C**	**bis 750 °C** [%]
$Fe20/SiO_2$	22	78	40
$Fe20K2/SiO_2$	34	66	33
$Fe20Cu2K2/SiO_2$	29	71	40
$Fe20/Al_2O_3$	67	33	21
$Fe20K2/Al_2O_3$	20	80	53
$Fe20Cu2K2/Al_2O_3$	66	34	88

In Abb. 4.4 ist das Reduktionsverhalten der K-promotierte Proben zu sehen. Wie auch bereits für die Vollkatalysatoren beschrieben, zeigt sich ein sehr ausgeprägter Reduktionsschritt zwischen 460 und 490 °C. Eine mögliche Erklärung ist die Verschiebung des Reduktionsschrittes von Magnetit zu höheren Temperaturen aufgrund der verminderten Wasserstoffadsorption durch K oder das Auftreten einer weiteren Eisen-Kalium-Phase, welche in diesem Bereich reduziert wird. Die Bildung von Aluminaten mit Co basierten Katalysatoren ist seit den 80er Jahren literaturbekannt [111], aber die Bildung von Aluminaten im System Fe/Al_2O_3 ist thermodynamisch limitiert. Die hohen Oxidationsstufe des Fe(III) in Magnetit stabilisiert das Eisen gegen eine Spinell-Bildung. Eine Festphasenreaktion zwischen Aluminiumoxid und Eisen ist daher eher unwahrscheinlich [112]. Wüstit kann bei der Reduktion von Hämatit zu Magnetit je nach Reaktionsbedingungen gebildet werden [105]. Stabilisierung von Wüstit durch die starke Metall-Träger Wechselwirkung

bei Al_2O_3 könnte eine Ursache für das Auftreten dieser Phase sein. Wan *et al.* beobachteten starke Wechselwirkungen zwischen Aluminiumträgern und durch Fällung hergestellten Eisen Katalysatoren [110]. Die verwendeten Katalysatoren zeigten eine Verringerung in der Carbidisierung und daher eine geringere Aktivität unter CO-Fischer-Tropsch Bedingungen. Sie schlussfolgerten, dass die Wechselwirkung von Al_2O_3 und Eisen die Wüstit Phase stabilisiert und die Reduktion zu metallischem Eisen verhindert. Abb. 4.5 zeigt

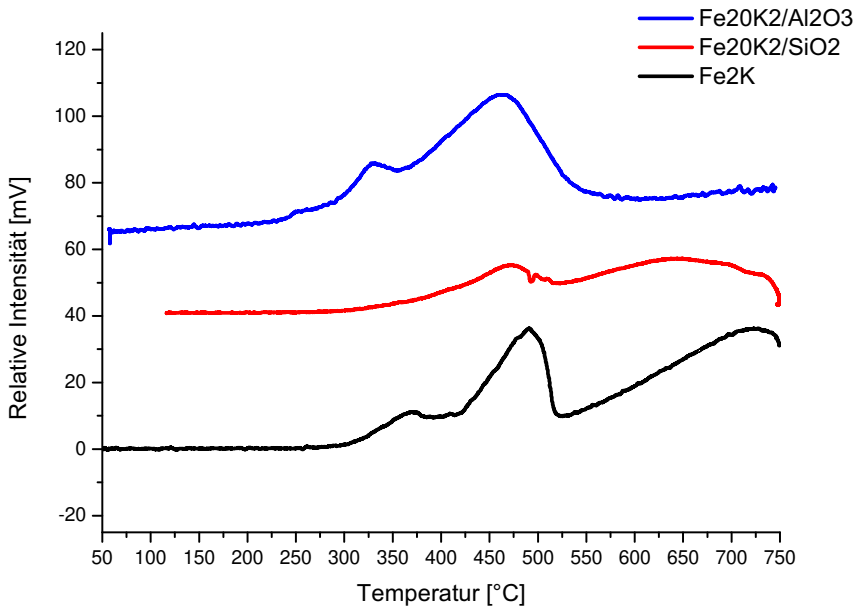


Abbildung 4.4.: *TPR Profile zum Vergleich geträgerter und ungeträgerter FeK-Katalysatoren, 5 Vol-% H_2/Ar, $50ml/min$ (NTP), $\beta = 10$ °C/min 300 mg Einwaage getr. Kat., 100 mg Vollkat.*

einen Vergleich der Trägerkatalysatoren mit und ohne Cu Promotierung auf den verwendeten Trägermaterialien. Betrachtet man zunächst die Wirkung auf die Al_2O_3 geträgerten Katalysatoren, so kann festgestellt werden, dass die Reduktionspeaks im unteren Temperaturbereich durch die Promotierung mit Kupfer zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden und auch ein zweiter Reduktionsschritt im Hochtemperaturbereich auftritt. Die Reduktionsstufen haben ihre Maxima bei 343 °C und 674 °C. Diese können dem Übergang Hämatit zu Magnetit und Magnetit zu Eisen zugeordnet werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass bereits der Einsatz geringer Mengen von Kupfer eine Verbesserung der Reduzierbarkeit von Hämatit zu Magnetit und in geringerem Maße die Reduktion von Hämatit zu Eisen hervorruft [104, 113]. An den reduzierten Kupfer-Zentren wird Wasserstoff zunächst dissoziativ gespalten und steht damit aktiviert für die Reduktion des Eisens zur Verfügung. Dieser Effekt zeigt sich auch deutlich im Reduktionsgrad, der für den Cu-haltigen Katalysator von 53% auf 80% ansteigt. Auf SiO_2 lässt sich eine Reduktion der Peak-Temperatur für den ersten Reduktionsschritt (Hämatit zu Magnetit) um

150 °C auf 322 °C feststellen. Der zweite Peak der Reduktion von Magnetit zu Eisen wird durch die Promotierung mit Cu nicht beeinflusst. Trotzdem steigt der Reduktionsgrad von 33 auf 40% an.

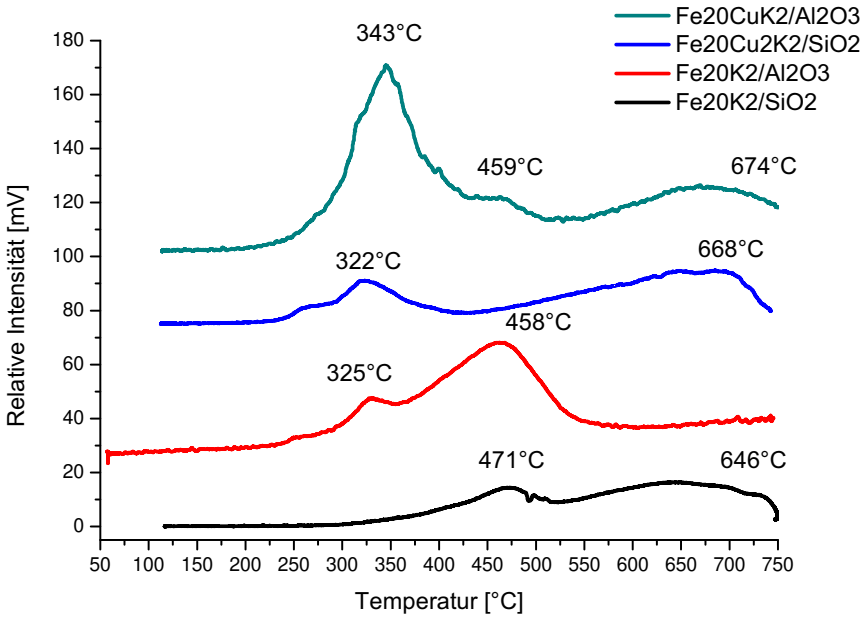


Abbildung 4.5.: *TPR Profile zum Vergleich Cu haltigen $Fe-K$ Katalysatoren , 5 Vol-% H_2/Ar, $50ml/min$ (NTP), $\beta = 10$ °C/min 300 mg Einwaage getr. Kat.*

4.2.2. Reduktion von Cobalt-haltigen Katalysatoren

Die Reduktion von Cobaltoxid zu metallischem Cobalt erfolgt in zwei Schritten:

$$Co_3O_4 + H_2 \longrightarrow 3CoO + H_2O \tag{4.3}$$

$$3CoO + 3H_2 \longrightarrow 3Co + 3H_2O \tag{4.4}$$

In einem ersten Schritt wird Co(III) zu Co(II) reduziert. Im Anschluss folgt die weitere Reduktion zu metallischem Cobalt. In Abbildung 4.6 sind die $H_2 - TPR$ Profile der Cobalt-haltigen Voll- und Träger-Katalysatoren Co, $Co20/Al_2O_3$, $Co20K2/Al_2O_3$ und $Co20Cu2K2/Al_2O_3$ abgebildet. Tabelle 4.5 zeigt die Reduktionsgrade der Cu-basierten Katalysatoren. Die Reduktion des Vollkatalysators zeigt das charakteristische Reduktionsverhalten von Co(III) zu metallischen Cobalt. Der erste Reduktionspeak bei 355 °C wird der Reduktion von Co(III) zu Co(II) zugeschrieben. Die zweite Reduktionsstufe zu

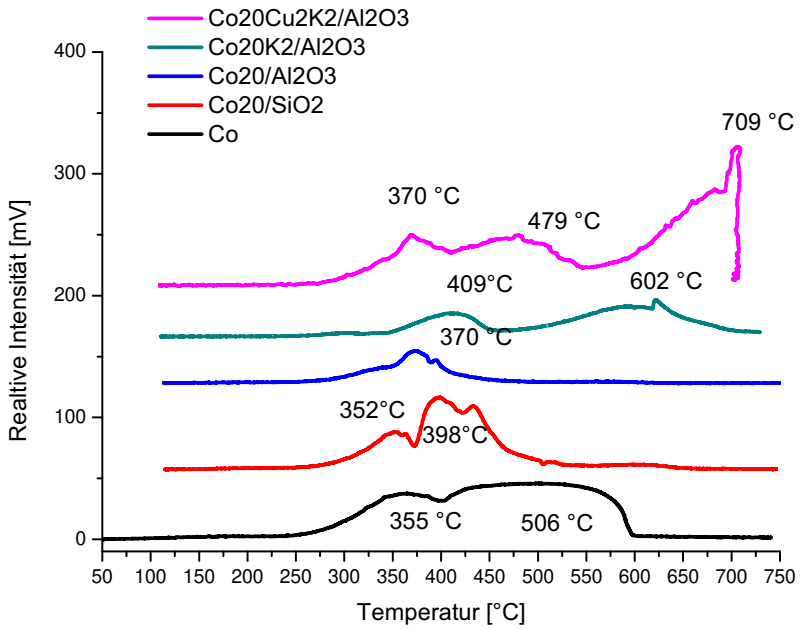


Abbildung 4.6.: *TPR Profil zum Vergleich geträgerter und ungeträgerter Co Katalysatoren, 5 Vol-% H_2/Ar, $50ml/min$ (NTP), $\beta = 10$ °C/min, 300 mg Einwaage getr. Kat., 100 mg Vollkat*

metallischem Cobalt ist bei 600 °C abgeschlossen. Der Reduktionsgrad des Vollkatalysators am Ende der Messung beträgt 100%.
Im Gegensatz dazu weisen die geträgerten Systeme einen geringeren Reduktionsgrad auf. Anhand der TPR-Profile von Co/SiO_2 lassen sich analog zum Vollkatalysator zwei Reduktionsstufen ableiten und den jeweiligen Co-Spezies zuordnen. Die erste Reduktionsstufe weist eine vergleichbare Temperatur im Bezug auf den Vollkatalysator auf, während die zweite Reduktion von CoO zu Co für den Si-geträgerten Katalysator eine deutliche Verschiebung um 100 °C zu geringeren Temperaturen zeigt. Die geringere Temperatur lässt sich durch eine geringe Einwaage im Vergleich zum Vollkatalysator erklären, so wie es von Thome nachgewiesen wurde[106]. Der Reduktionsgrad liegt mit 43% deutlich unter dem des Vollkatalysators. Eine mögliche Ursache wäre das Vorhandensein von sehr kleinen Cobaltpartikeln, die erst bei höheren Temperaturen reduziert werden können, so wie es von Prieto *et al.* nachgewiesen wurde. Prieto *et al.* untersuchten anhand Kristallitgrößenvariation von Cobaltkatalysatoren die Reduzierbarkeit auf SiO_2 und den Einfluss auf die Fischer-Tropsch Reaktion. Sie fanden, dass mit abnehmender Kristallitgröße die Reduktionstemperaturen systematisch zu höheren Temperaturen verschoben wurden [114]. Partikel mit einer Partikelgröße kleiner 6nm zeigten unter 600 °C keine Reduzierbarkeit.
Co/Al_2O_3 weist im TPR Profil nur eine Reduktionsstufe im unteren Temperaturbereich auf. Außerdem ließ sich der Katalysator Co/Al_2O_3 im betrachteten Temperaturbereich nur zu 43% reduzieren. Für die geringere Reduzierbarkeit gibt es zwei mögliche Ursachen.

Tabelle 4.5.: *Reduktionsgrad der Cobalt-Katalysatoren*

Katalysator	**Reduktionsgrad** [%]
Co	100
$Co20/SiO_2$	43
$Co20/Al_2O_3$	14
$Co20K2/Al_2O3$	34
$Co20CuK2/Al_2O_3$	87

Zum einen ist die Bildung von Co-Aluminaten bekannt, die zu schwer reduzierbaren Spezies oberhalb von 1000 °C führen [40], und zum anderen ist auch hier das Auftreten von sehr kleinen Cobaltkristalliten wahrscheinlich. Durch die Promotierung mit Kalium und vor allem Kupfer traten im TPR Profil Reduktionsstufen in höherem Temperaturbereich auf und der Reduktionsgrad konnte von 14% auf 34% für $Co20K2/Al_2O_3$ gesteigert werden. Der geträgerte CoK Katalysator zeigt eine Reduktionsstufe bei 409 °C und eine bei 602 °C. Die Verschiebung der Reduktionstemperatur zu höheren Temperaturen ist wie aus vorhergehenden Kapiteln durch die Kalium-Promotierung erklärbar. Der Katalysator $Co20Cu2K2/Al_2O_3$ weist darüber hinaus drei Reduktionsstufen auf: Die erste Co-Spezies wird bei 370 °C reduziert, die zweite Reduktionsstufe findet bei 479 °C und die dritte bei 709 °C statt. Der Reduktionsgrad des Katalysators betrug 87%. Die Steigerung des Reduktionsgrades wurde bereits im System $Fe-Cu$ beobachtet. Sie kann durch die Aktivierung von Wasserstoff mit Hilfe des Cu-Promotors erklärt werden. Darüber hinaus fanden Baker *et al.* [37] bei geträgerten Katalysatoren mit Cobalt und Kupfer die Bildung von $Cu-Co$-Legierungen. Die gebildete Legierungsphase war in der Katalyse für Hydrierungsreaktionen jedoch inaktiv. Durch das Auftreten einer solchen Legierungsphase kann das Auftreten einer dritten Reduktionsstufe im Reduktionsprofil ebenfalls erklärt werden.

4.2.3. Reduktion von bimetallischen Cobalt-Eisen Katalysatoren

Die bimetallischen Katalysatoren zeigen ein sehr komplexes Reduktionsspektrum, das geprägt ist von einer Überlagerung von Reduktionsschritten. Aus der Literatur ist außerdem bekannt, dass bimetalische $Fe-Co$ Katalysatoren Legierungen bilden und Eisen häufig die Cobalt Partikel nach Reduktion überdeckt. Besonders die 50-50 $Fe-Co$ Mischungen zeigten bei Untersuchungen von Lögdberg *et al.* auf Aluminiumoxid und Duvenhage *et al.* auf TiO_2 die Tendenz zur Bildung von schwer reduzierbaren Spinel-Strukturen und Aluminaten [74, 111, 115]. Die Reduktionsgrade der Katalysatoren sind in Tabelle 4.6 dargestellt. Für die bimetallischen Katalysatoren zeigt sich der gleiche Trend wie für die

Tabelle 4.6.: *Reduktionsgrad bimetallischer Katalysatoren*

Katalysator	Reduktionsgrad [%]
$Fe10Co10/Al_2O_3$	61
$Fe10Co10K2/Al_2O_3$	65
$Fe10Co10Cu2K2/Al_2O_3$	98
$Fe10Co10/SiO_2$	58
$Fe10Co10K2/SiO_2$	99
$Fe10Co10Cu2K2/SiO_2$	97

monometallischen Katalysatoren. Mit Promotierung durch Kupfer steigen die Reduktionsgrade der Katalysatoren systematisch an. Abbildung 4.7 zeigt den Vergleich des bimetallischen $Fe-Co$ Katalysators geträgert auf Aluminumoxid. Wie anhand der Markierungen

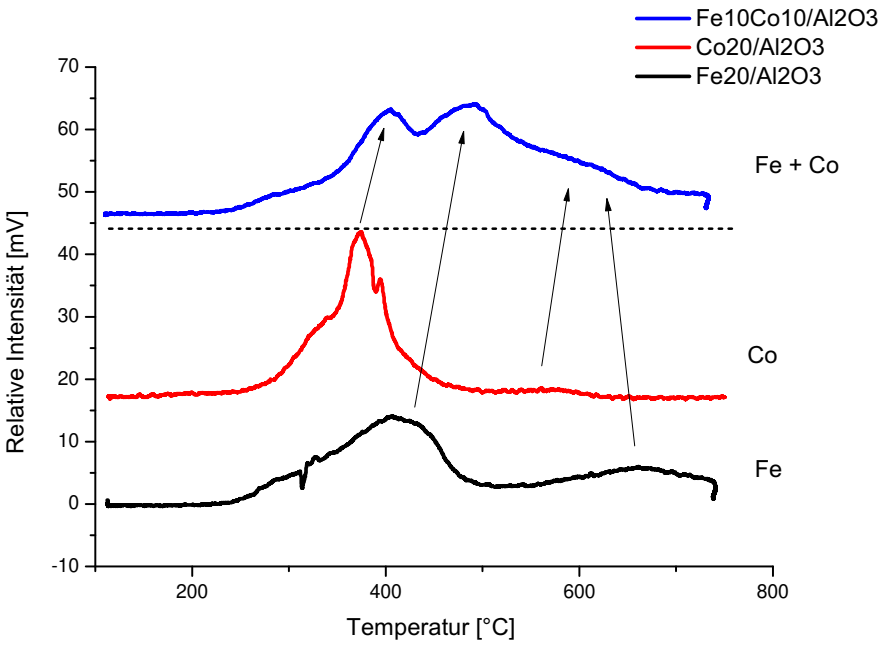


Abbildung 4.7.: *TPR Profile $FeCo/Al_2O_3$ im Vergleich zu Fe und Co Trägerkatalysatoren auf Al_2O_3, 5 Vol-% H_2/Ar, $50ml/min$ (NTP), $\beta = 1$ °C/min 300 mg Einwaage getr. Kat.*

gezeigt werden soll, treten die Reduktionspeaks der monometallischen geträgerten Fe und Co Katalysatoren hier überlagert auf. Deutlich wird auch eine Verschiebung der Reduktionstemperatur der einzelnen Peaks zu leicht höheren Temperaturen. Der erste Reduktionspeak entspricht der Reduktion von Cobaltoxid Co_3O_4 zu CoO. Die zweite Reduktionsstufe kann der Reduktion von Hämatit zu Magnetit zugeordnet werden. Im Anschluss darauf sind überlagert die Reduktion von CoO und Magnetit zu erkennen.

Abbildung 4.8 zeigt das Reduktionsprofil der K-promotierten bimetallischen $Fe - Co$ Katalysatoren mit den K-promotierten monometallischen Katalysatoren geträgert auf Al_2O_3. Die Abfolge der Reduktionsstufen richtet sich hier ebenfalls nach der Abfolge der beiden monometallischen Varianten und die Reduktionsprofile treten überlagert auf. Zunächst wird die Hämatitphase zu Magnetit reduziert, danach findet die Reduktion von Co_2O_3 zu CoO statt. Im Anschluss werden in einer breiten Reduktionsstufe Magnetit und CoO zu den metallischen Phasen reduziert. Abbildung 4.9 zeigt den bimetallischen

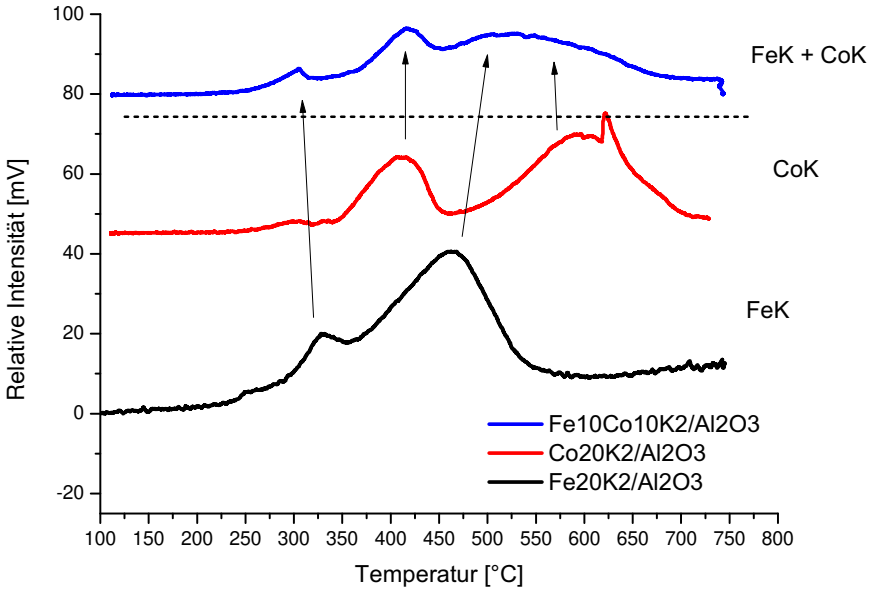


Abbildung 4.8.: *TPR Profile $FeCoK/Al_2O_3$ im Vergleich zu FeK und CoK Trägerkatalysatoren auf Al_2O_3, 5 Vol-% H_2/Ar, $50ml/min$ (NTP), $\beta = 10$ °C/min 300 mg Einwaage getr. Kat.*

$Cu - K$-promotierten $FeCo/Al_2O_3$ Katalysator im Vergleich zu den monometallischen Katalysatoren mit $Cu - K$ auf Al_2O_3. Durch die Überlagerung der beiden Spektren im Falle des bimetallischen Katalysators zeigt sich ein breites Reduktionsprofil ohne starke Ausprägung von Reduktionsmaxima. Daher ist die Zuordnung der einzelnen Reduktionsstufen schwierig.

Ein ähnliches Reduktionsprofil zeigt sich auch für mit Kalium und Kupfer dotierten Katalysatoren auf SiO_2 geträgert in Abbildung 4.10. Auch hier scheint es eine Überlagerung der einzelnen Komponenten zu geben.

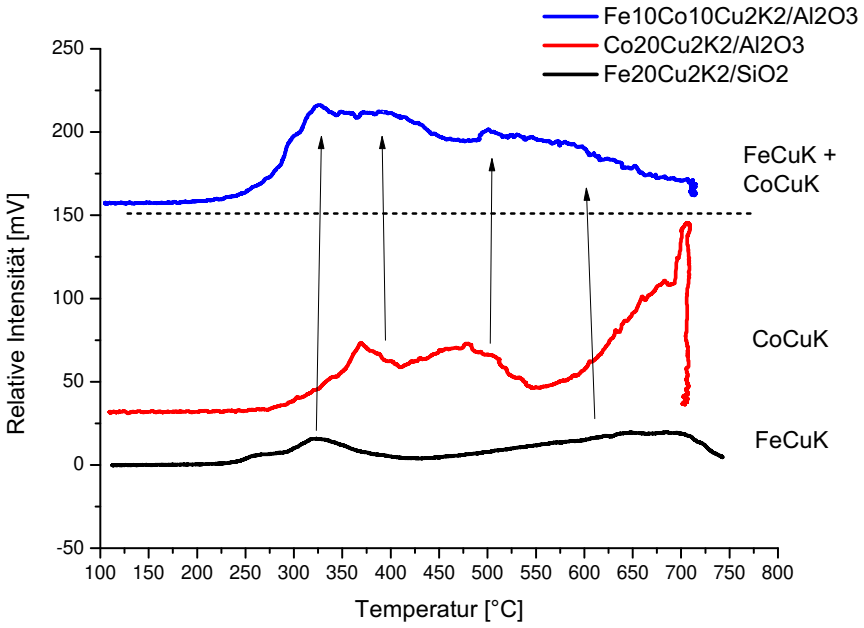


Abbildung 4.9.: *TPR Profile $FeCoCuK/Al_2O_3$ im Vergleich zu $FeCuK$ und $CoCuK$ Katalysatoren geträgert auf Al_2O_3, 5 Vol-% H_2/Ar, $50ml/min$ (NTP), $\beta = 10$ °C/min 300 mg Einwaage getr. Kat.*

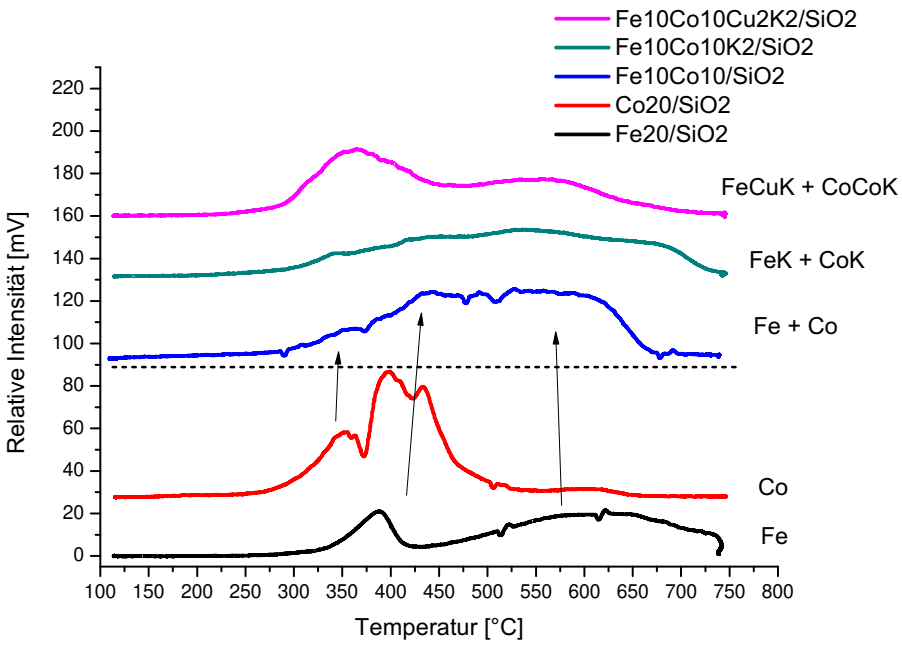


Abbildung 4.10.: *TPR Profile zum Vergleich bimetallischer $FeCo$ Katalysatoren geträgert auf SiO_2, 5 Vol-% H_2/Ar, $50ml/min$ (NTP), $\beta = 10$ °C/min 300 mg Einwaage getr. Kat.*

Zusammenfassend können die folgenden Feststellungen gemacht werden:

Fe Eisen zeigt zwei Reduktionspeaks. K-Promotierung verschiebt die Reduktionstemperatur zu höheren Temperaturen, die Menge an K ist dabei nicht bestimmend. Cu reduziert für alle Fe-Systeme die Reduktionstemperatur. Die geträgerten Katalysatoren zeigen einen geringeren Reduktionsgrad als die Vollkatalysatoren für SiO_2 und Al_2O_3 durch die Bildung schwer reduzierbarer Spezies. Doch auch hier führt Kalium zu einer Erhöhung und Kupfer zu einer Erniedrigung der Reduktionstemperaturen.

Co Der Vollkatalysator zeigt zwei Reduktionspeaks, während die geträgerten Co-Katalysatoren ähnlich der Fe-Katalysatoren eine geringere Reduzierbarkeit aufweisen. Auf Al_2O_3 scheint die Bildung von Spinell-Phasen wahrscheinlich. Die Promotierung mit Cu führt auf dem Al_2O_3-Träger zu einem dritten Reduktionspeaks bei 709 °C, der entweder auf eine $CoCu$-Legierung oder auf ein verbessertes Reduktionsverhalten hinweist.

$Fe - Co$ Die bimetallischen Katalysatoren zeigen eine Überlagerung der Reduktionspeaks von Cobalt und Eisen. Auffällig ist, dass die Cu-Dotierung für alle Katalysatorsysteme die Reduktionstemperatur reduziert.

4.3. Eisen-Katalysatoren für Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Synthese

Die Ergebnisse der CO_2 Aktivierung unter Fischer-Tropsch Bedingungen an Eisen-Vollkatalysatoren werden im Folgenden erläutert. In Abschnitt 4.3.1 wird der Einfluss der Temperatur auf die FTS beschrieben, bevor in Abschnitt 4.3.2 auf den Effekt der Promotierung mit Kalium eingegangen wird. Die Produkte der Fischer-Tropsch Reaktion sind CO, CH_4 und die zusammengefasste organische Fraktion C_{2+}. Außerdem wurde der Anteil der 1-Olefine innerhalb der korrespondierenden *n*-Paraffine betrachtet.

4.3.1. Einfluss der Temperatur

Durch Variation der Temperatur in dem Bereich von 230 - 350 °C wurde der Einfluss der Temperatur auf den CO_2 Umsatz bestimmt. Die Abbildung 4.11 zeigt die Temperaturabhängigkeit der CO_2 Fischer-Tropsch Reaktion am Beispiel des Eisen-Vollkatalysators. Aufgetragen ist der CO_2 Umsatz im zeitlichen Verlauf über 20h exemplarisch für Temperaturen 250 °C, 300 °C und 350 °C.
Betrachtet man die zeitlichen Verläufe der ermittelten CO_2 Umsätze in Abhängigkeit der Temperatur lassen sich drei Fälle unterscheiden:

- geringer oder stetig steigender CO_2 Umsatz (230-270 °C)
- hohe Anfangsaktivität, aber stetig fallender CO_2-Umsatz (330-350 °C)
- Initialphase mit steigendem Umsatz, danach stabil (300 °C)

Allen drei Temperaturbereichen gemein ist, dass sich die Bildung von FT-Produkten erst nach einer Anfangsphase zeigt. Die Ausbildung einer katalytisch aktiven Phase am Anfang einer Reaktion wird Formierungsphase genannt und ist auch aus der klassischen CO-FTS bekannt. Zunächst werden hauptsächlich Produkte wie CO der RWGS und Methan als direktes Hydrogenierungsprodukt erhalten. Dies wird in der Literatur durch die langsame Bildung Fischer-Tropsch aktiver Zentren erklärt [15]. Abbildung 4.12 zeigt schematisch die aktiven Phasen der Fischer-Tropsch Reaktion mit Kohlenstoffdioxid. Unter CO-Verbrauch wird am Anfang das aktive Eisen-Carbid Fe_5C_2 aus $\alpha - Fe$ gebildet [15]. Die direkte Carbidisierung von α-Eisen mit CO_2 ist nicht möglich. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass es mit CO_2 haltigem Synthesegas zur Ausbildung von amorphen Eisenoxid-Spezies kommt. Diese Phase ist für die RWGS Reaktion aktiv [116–118] und kann für den Carbidisierungsprozess benötigtes *in-situ* gebildetes CO bereit stellen. Zusammenfassend konkurrieren die Bildung von zwei verschiedenen katalytisch aktiven Phasen miteinander.

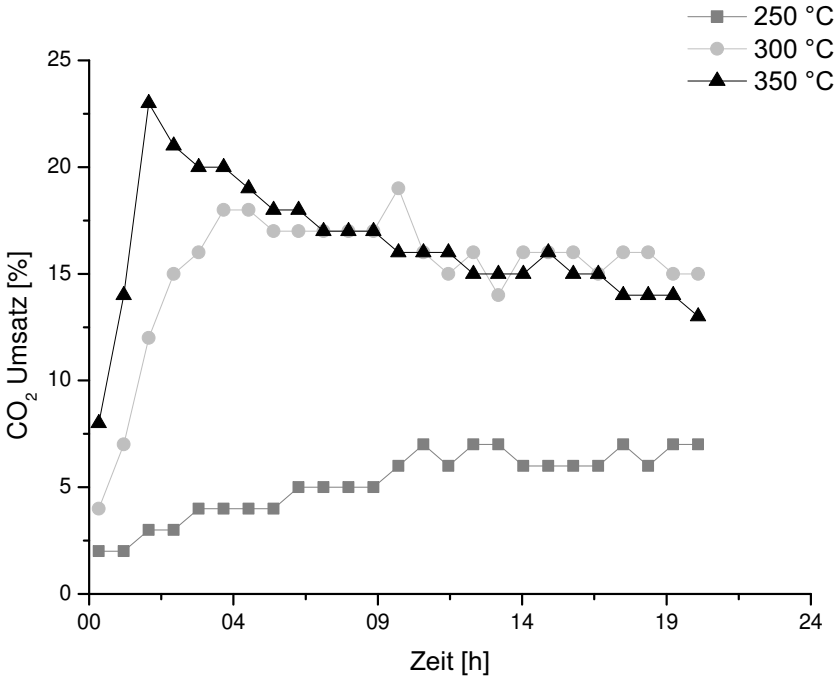


Abbildung 4.11.: *Temperaturabhängigkeit des Umsatzes,* $Fe0K$, $T = 250\ °C, 300\ °C, 350\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$

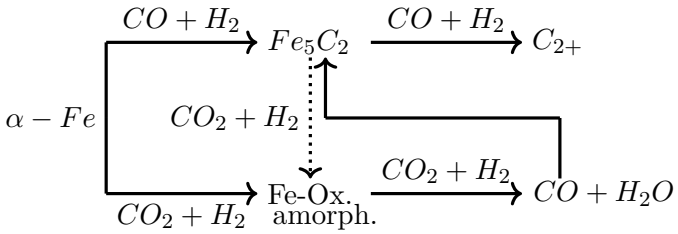


Abbildung 4.12.: *Reaktionsnetzwerk zur Bildung der aktiven Phasen in der FTS mit* CO_2*an Fe[15, 29, 116–118]*

Die Dauer dieser Phase und die Selektivitäten zu den klassifizierten Produkten im weiteren zeitlichen Verlauf sind jedoch für die drei betrachteten Temperaturregime unterschiedlich.

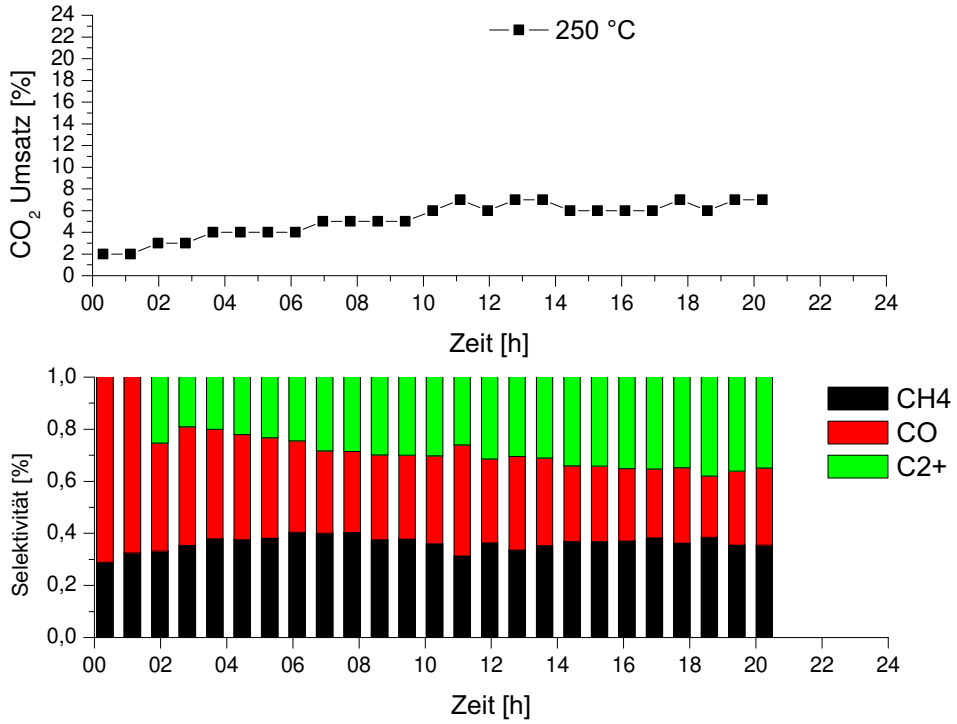


Abbildung 4.13.: *Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Selektivität,* $Fe0K$, $T = 250\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$

Abbildungen 4.13-4.15 zeigen den zeitlichen Verlauf des Umsatzes und der Selektivität zu den drei klassifizierten Produktfraktionen Methan (CH_4), Kohlenstoffmonoxid (CO) und höhere Kohlenwasserstoffe (C_{2+}) für die entsprechend dem Verlauf der Umsatz-Zeit Diagramme repräsentativ ausgewählten Temperaturen 250, 300 und 350 °C.
Bei 250 °C (Abb. 4.13) stabilisiert sich der CO_2 Umsatz nach 10h und erreicht einen Wert von 7%. Der Anteil an FT-Produkten ist im zeitlichen Verlauf stetig steigend, was darauf hindeutet, dass die Anzahl der FTS-aktiven Zentren steigend ist. Der Anteil an CO im Produktspektrum nimmt gleichzeitig ab. Dies stütz die These, dass CO als Zwischenprodukt gebildet wird und im Verlauf der Reaktion abreagiert.
Bei 300 °C (Abb. 4.14) tritt nach 4h ein relativ konstanter CO_2 Umsatz von 18% ein. Nach 4h Formierungsphase ist die Selektivitätsverteilung konstant. Bei dieser Temperatur zeigt sich ein Selektivitäts-Maximum zur gewünschten C_{2+}-Fraktion. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur werden hauptsächlich CO und Methan gebildet. Es ergeben sich für $Fe0K$ bei 300 °C Selektivitäten von 31% für Methan, 16% für Kohlenmonoxid und 53% für C_{2+}. Bei 350 °C (Abb. 4.15) erreicht der Umsatz bereits nach 2h ein Maximum von 23%. Der Umsatzverlauf ist für diese Temperatur jedoch nicht stabil und

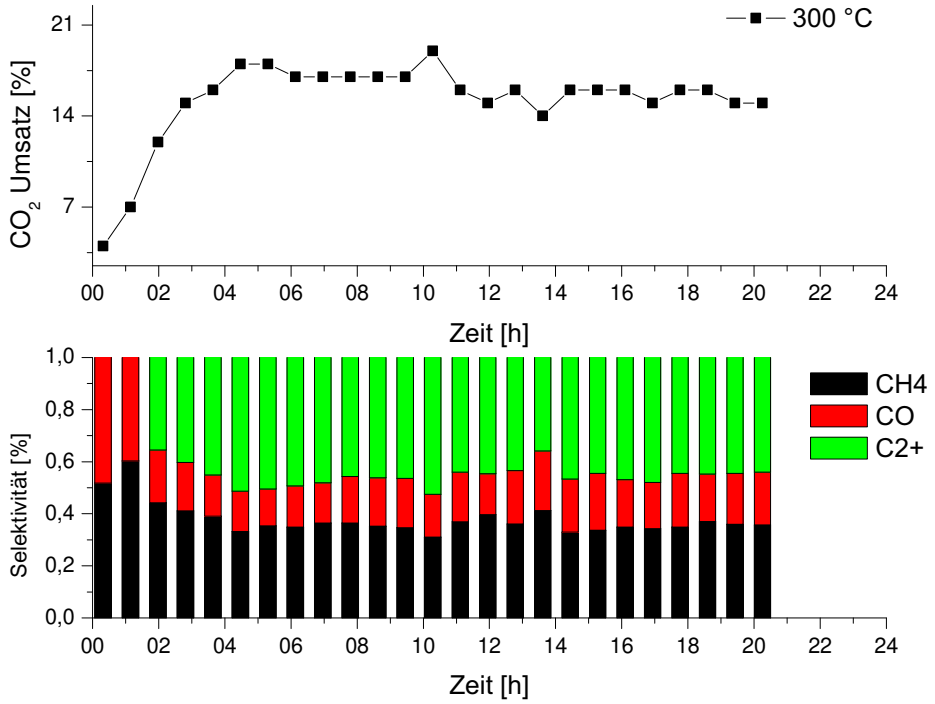


Abbildung 4.14.: *Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Selektivität,* $Fe0K$, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$

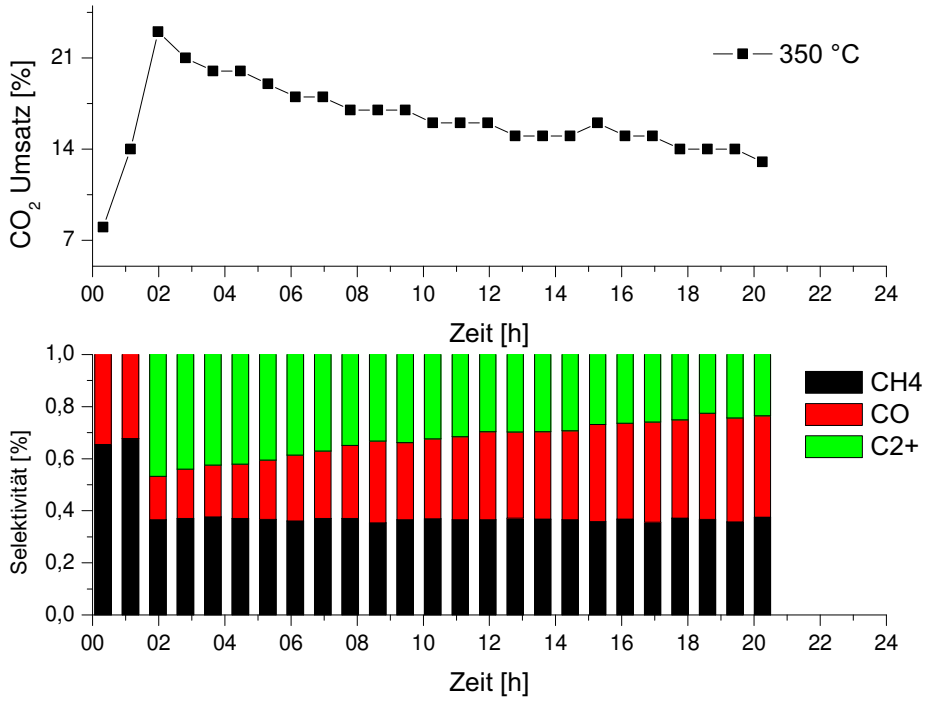


Abbildung 4.15.: *Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Selektivität,* $Fe0K$, $T = 350\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$

verringert sich im Laufe der Messung kontinuierlich auf 13%. Dieser Verlauf könnte sich durch eine Desaktivierung z.B. durch Verkokung erklären lassen. Der Verlauf der Selektivität über die Zeit stützt diese These. Für 350 °C zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der C_{2+} Fraktion und eine Verschiebung zur Bildung von CO. Dies zeigt eine Abnahme der FTS-aktiven Zentren.
Unterhalb von 300 °C ist der Katalysator wenig aktiv. Dies könnte daran liegen, dass die RWGS Reaktion zu langsam bei geringer Temperatur und zu ineffizient an Fe abläuft und daher nicht genug Edukt CO bereitgestellt wird. Die RWGS Reaktion ist mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H^R = 40\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ eine leicht endotherme Reaktion [119]. Die Folge wäre eine unzureichende Carbidisierung des Katalysators und auch damit eine verringerte aktive FTS-Phase. Riedel *et al.* beschrieben eine deutlich verzögerte Carbidisierung mit CO_2/H_2 Synthesegas [116]. Oberhalb von 300 °C scheint die RWGS Reaktion gegenüber der Fischer-Tropsch Reaktion dominierend zu sein. Ein Temperaturoptimum für die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen wurde bei 300 °C gefunden. Für die Bewertung der Katalysatoren wurde daher die nach 20h erhaltenen Umsätze für alle untersuchten Temperaturen in Abb. 4.16 zusammengefasst. Erkennbar ist das Umsatz-Maximum bei 330 °C.

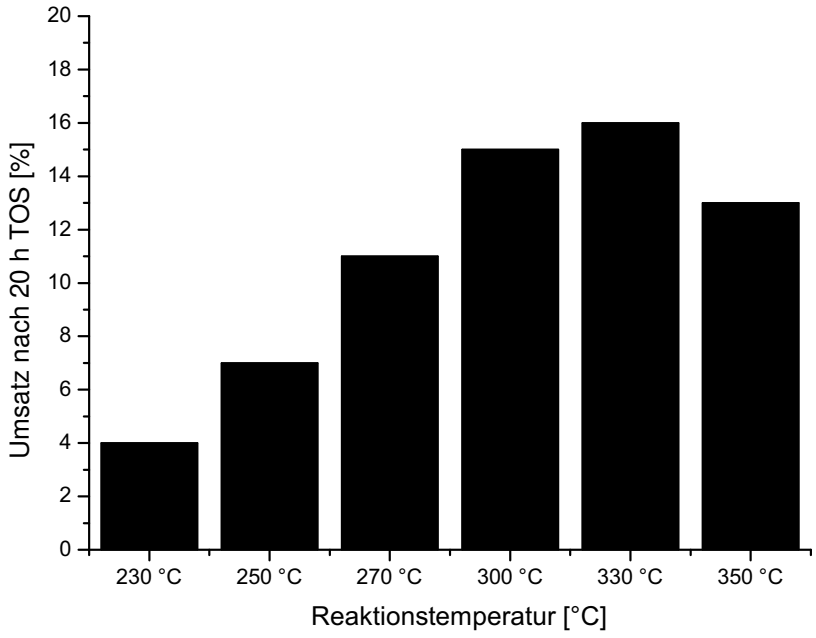


Abbildung 4.16.: *Umsatz nach 20h TOS für verschiedene Temperaturen,* $Fe0K$, $T = 230 - 350\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$

In Abbildung 4.17 sind die Selektivitäten im stabilisierten Zustand (nach ca. 10h TOS) abgebildet. Der stabile Umsatz, die relativ geringe Zeit bis zur Einstellung eines stabilen

Umsatz und das Selektivitätsmaximum für FT-Produkte stellen den Grund für die Auswahl von 300 °C als Betriebstemperatur der CO_2-FTS dar.

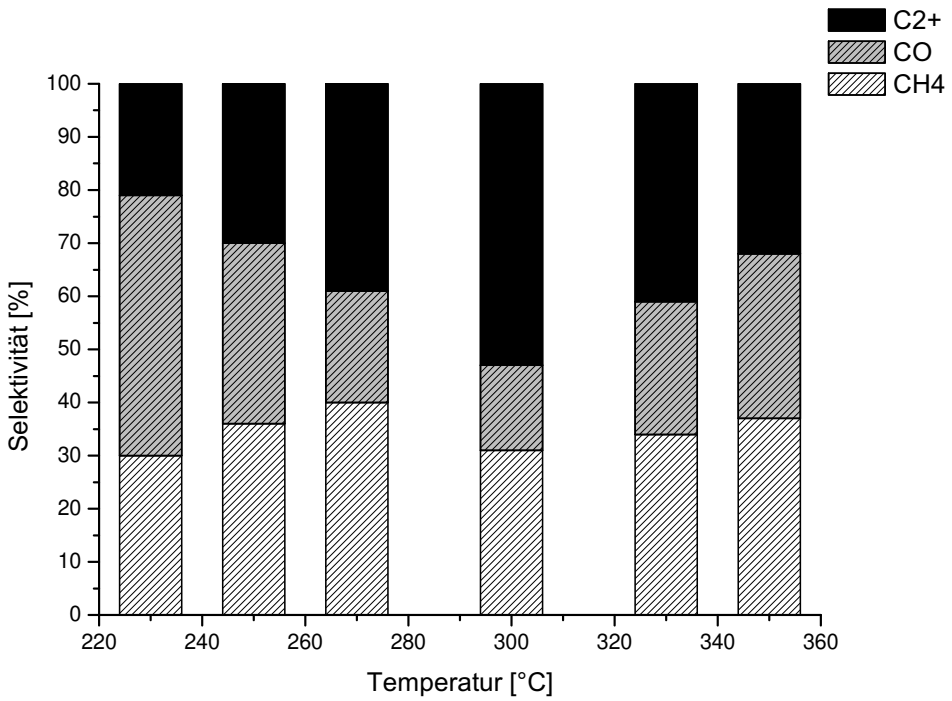


Abbildung 4.17.: *Temperaturabhängigkeit der Selektivität,* $Fe0K$, $T = 230 - 350\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$

4.3.2. Einfluss der Kalium-Promotierung auf die Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Reaktion

In der klassischen Fischer-Tropsch Synthese nimmt Kalium eine wichtige Rolle als chemischer Promotor ein. Die Effekte der K-Dotierung mit 2-5 Gew.-% K sind für CO-Fischer-Tropsch sehr gut untersucht. Kalium verringert die Methanselektivität, erhöht die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und die Olefin-Bildung [120]. Der Einfluss der Kalium-Promotierung auf die CO_2-Fischer-Tropsch ist jedoch weniger gut untersucht. Im Folgenden sollen die Einflüsse der Kaliumpromotierung auf den Umsatz, die Selektivität, die Olefinbildung und die Temperaturabhängigkeit näher beleuchtet werden. In Abbildung 4.18 ist der Umsatz in Abhängigkeit der Promotierung mit K für 2 Gew.-%, 5 Gew.-% und 10 Gew.-% im stationären Zustand nach 24h TOS dargestellt. Es zeigt sich, dass mit Kalium-Zusatz unabhängig von der Menge an K der Umsatz abnimmt. Die Katalysatoren $Fe2K$, $Fe5K$ und $Fe10K$ verhalten sich in Bezug auf Umsatz und

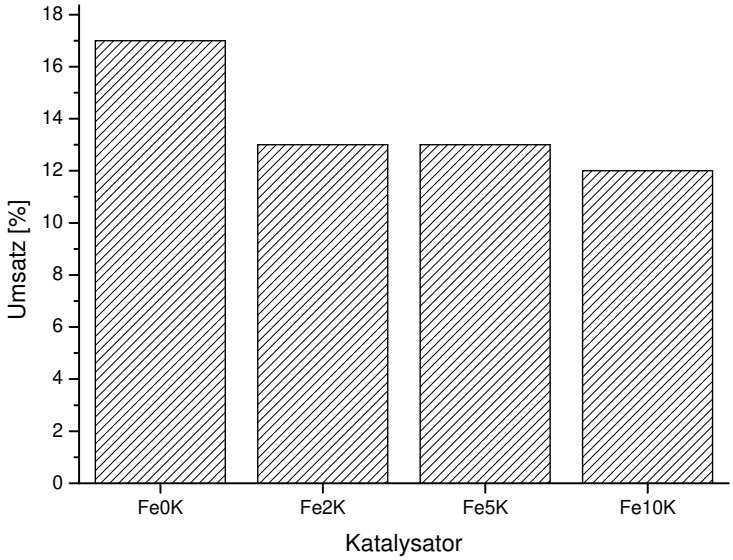


Abbildung 4.18.: *Einfluss des Kaliumanteils auf den Umsatz Fe basierter Katalysatoren, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$, $t_{TOS} = 24h$*

Selektivität weitestgehend gleich. Eine Verringerung des Umsatzes mit Kaliumpromotierung ist aus der klassischen Fischer-Tropsch Synthese nur für Co-basierte Katalysatoren literaturbekannt [32, 121]. Beim Vergleich der TPR Profile der promotierten FeK Vollkatalysatoren mit dem unpromotierten Eisenkatalysator zeigte sich eine Verschiebung der Reduktionstemperatur und ein nicht-stöchiometrischer Flächenanteil der Reduktionsstufen. Dies könnte durch das Auftreten einer FeK-Phase erklärt werden. Obwohl der bestimmte Reduktionsgrad mit zunehmender Promotierung stieg könnte angenommen werden, dass die katalytisch aktive Phase zugunsten der FeK-Phase abnimmt und so die beobachteten Unterschiede in der katalytischen Aktivität hervorgerufen wurden.

Betrachtet man den Einfluss der Promotierung auf die Selektivität zu CH_4, CO und C_{2+} im Vergleich mit dem unpromotierten Katalysator (Abb. 4.19), so zeigt sich eine starke Verschiebung der Selektivität zu CO. Gleichzeitig nimmt die C_{2+} wie auch die CH_4 Selektivität ab. Die Änderung der Selektivität ist unabhängig von der Menge an zugesetztem Kalium. Es ist literaturbekannt, dass Kalium die Aktivität von Fe für die RWGS Reaktion deutlich erhöht [29]. Außerdem führt Kalium zu einer Stabilisierung der $M - C$ Bindung und einer Aufweitung der $C - O$-Bindung durch Charge-Transfer Effekte [32]. Wie in der klassischen Fischer-Tropsch Synthese bekannt kommt es dadurch zu einer Hemmung der Reaktion von C-Spezies mit Wasserstoff, d.h. zu einer Reduktion der Methanselektivität [13]. Dieser Trend lässt sich ebenfalls bei CO_2 als Edukt beobachten. Jedoch steigt gewöhnlich bei der CO-FTS die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit durch

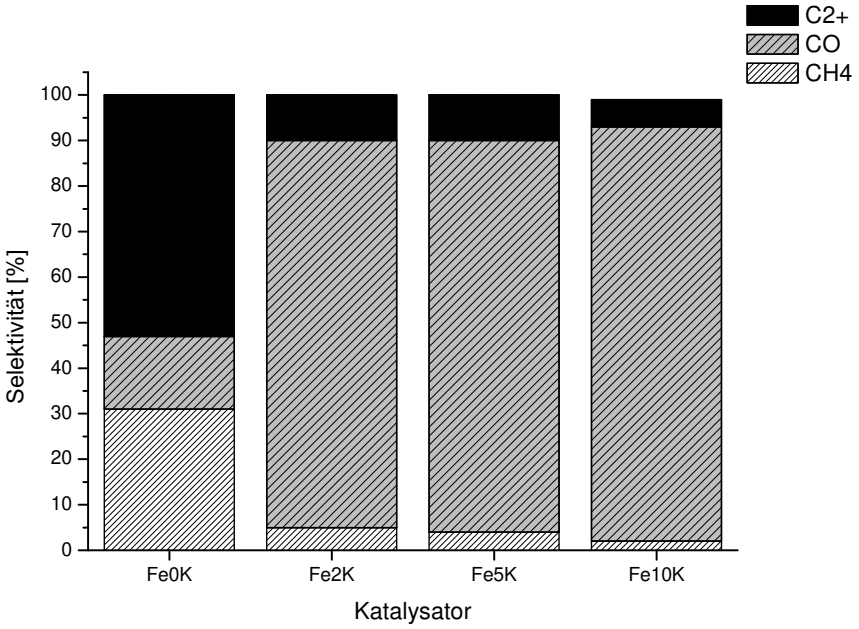


Abbildung 4.19.: *Selektivität in Abhängigkeit der Kaliumpromotierung Fe basierter Katalysatoren, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$, $t_{TOS} = 24h$*

K Promotierung an, da die CO-Aktivierung effektiver verläuft und die Desorption von CO reduziert ist. In den durchgeführten CO_2-FT-Experimenten wird lediglich der Schritt der RWGS Reaktion gefördert, es kommt nicht zu einer Folgereaktion des entstehenden CO. Die Bildung von C_{2+} Produkten, sowie die Hydrierung von Olefinen zu Paraffinen nimmt stark ab. Dies wird in Abb. 4.20 deutlich. Dort ist der Anteil der 1-Olefine von der Summe aus 1-Olefin und korrespondierenden n-Paraffin der jeweiligen Kettenlänge dargestellt. Auch bei CO_2-FTS zeigt sich eine Abhängigkeit des Olefinanteils im Produktspektrum von der Promotierung mit Kalium. Während $Fe0K$ keine große Tendenz zur Bildung von Olefinen zeigt, erhöht sich der Molenbruch der Olefine mit Promotierung auf 0,9. Olefine entstehen bei der FTS als Primärprodukte und reagieren in einer Sekundärreaktion durch Readsorption am aktiven Zentrum zu Paraffinen weiter [11]. Die signifikante Steigerung der Olefinanteile im Produktspektrum und die generelle Abnahme der C_{2+}-Fraktion an den K-dotierten Katalysatoren weist auf die Benachteiligung der Readsorption von Olefinen und die Begünstigung des Kettenabbruchs gegenüber dem Kettenwachstum hin. Die Unterdrückung der Sekundärreaktionen durch die Kalium Zugabe ist auch für die CO-FTS literaturbekannt. Dort zeigt sich ein starker Einfluss auf den Anteil der gebildeten 1-Olefine. Kalium unterdrückt die Readsorption dieser Spezies und daher treten sie gehäuft im Produktspektrum auf [13, 14]. Für die höchste Kaliumpromotierung $Fe10K$ weicht der Olefinanteil im Produktspektrum im Bereich $C_7 - C_9$ am deutlichsten von den anderen K-promotierten Katalysatoren ab. Im Vergleich zu $Fe2K$

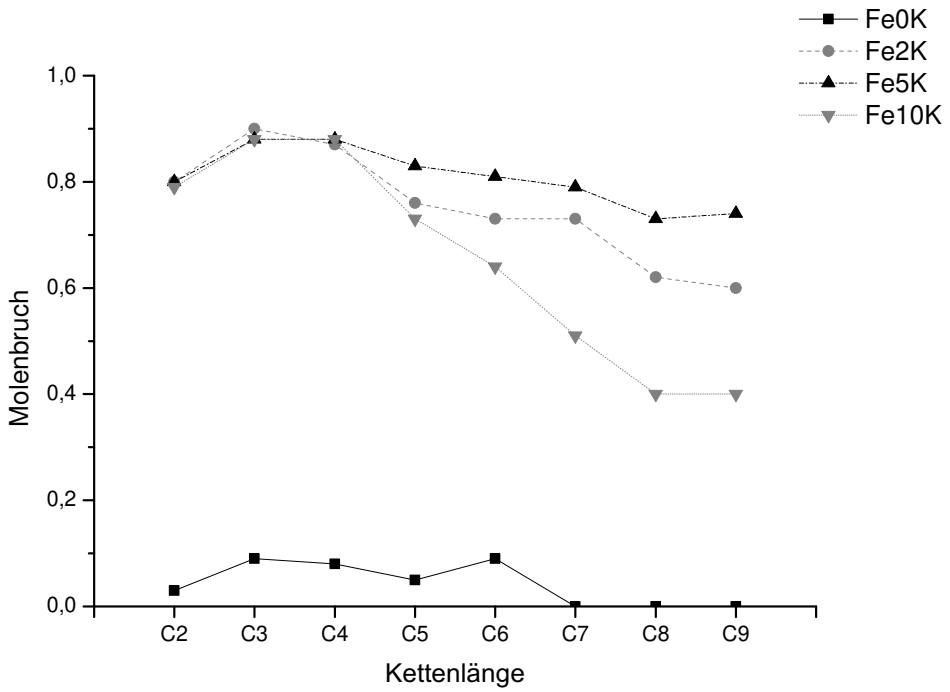


Abbildung 4.20.: *Olefinbildung in Abhängigkeit der Kaliumpromotierung Fe basierter Katalysatoren, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$, $t_{TOS} = 24h$*

und $Fe5K$ zeigen sich dort jedoch nochmals deutlich reduzierte Produktausbeuten für die C_{2+} Fraktion. Daher ist die Veränderung des Olefinanteils in der höherkettigen C-Fraktion innerhalb der Messschwankung.
Zusammenfassend dominiert mit $Fe-K$ Katalysatoren bei 300 °C die RWGS Reaktion. Die C_{2+}-Bildung nimmt mit Kalium stark ab, darüber hinaus zeigt sich ein erhöhter Anteil der primär gebildeten Olefine im Gegensatz zu einem reduzierten Sekundärproduktanteil der Paraffine.

4.3.3. Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Reaktion für Eisen-Kalium Katalysatoren

Um sicherzustellen, dass die hohe Tendenz zur RWGS Reaktion katalysiert durch $Fe-K$ nicht durch eine falsche Temperaturführung der Reaktion bedingt war, wurde die Temperatur der Reaktion zwischen 250 und 350 °C variiert. Abbildung 4.21 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes der CO_2-FTS an Kalium-promotierten Eisenvollkatalysatoren nach einer Reaktionszeit von 24h TOS. Exemplarisch dargestellt ist der Katalysator $Fe10K$, da alle K-promotierten Katalysatoren die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen. Unterhalb von 230 °C waren die Kalium-promotierten Katalysatoren nicht aktiv,

darüber hinaus wurden, wie bei Fe, drei Regime der Formierungsphase unterschieden. Zwischen 250-270 °C stieg der Umsatz mit zunehmender Zeit langsam an. Bei 300 °C stellte sich nach einem kurzen Umsatz-Maximum nach 4h Stunden ein stabiler Zustand ein. Wie auch bei Fe zeigten die Kalium-Eisen Katalysatoren eine Desaktivierung oberhalb von 300 °C .

Betrachtet man die Selektivitätsänderung mit der Temperatur (Abb. 4.22) so stellt man

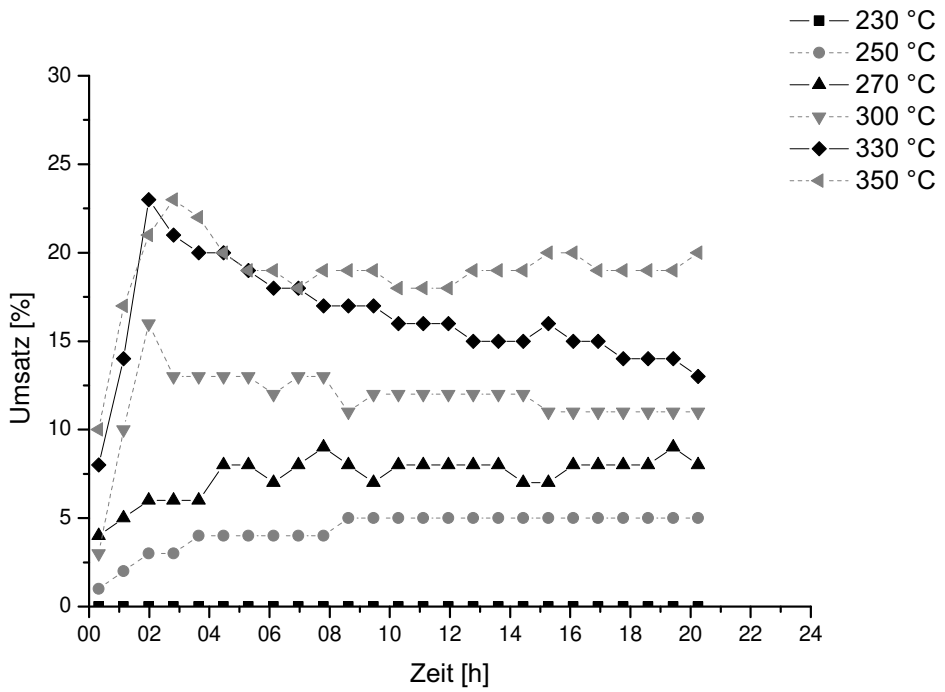


Abbildung 4.21.: *Temperaturabhängigkeit des Umsatzes der CO_2-FTS, $Fe10K$, $T = 230 - 350$ °C, $p = 4$ bar (g), $GHSV = 1920$ h^{-1}, $H_2/CO_2 = 3$*

fest, dass auch hier ein Selektivitätsoptimum zu C_{2+} bei 300 °C vorliegt. Für alle betrachteten Temperaturen wird CO als Hauptprodukt gebildet. Es zeigt sich jedoch, wie im Falle des unpromotierten Fe-Katalysators, ein C_{2+} -Maximum bei 300 °C.

In der CO-FTS an Fe führt die Dotierung mit K zu einer deutlichen Erhöhung der Carbidisierungsrate[26] und ist einhergehend mit einer Aktivitätssteigerung. Es ist außerdem bekannt, dass die Wasserstoffadsorption durch K abgeschwächt und die CO-Wechselwirkung mit dem Metall erhöht wird [13, 33]. Es kann daher angenommen werden, dass im Falle der CO_2-FTS zunächst CO aus der RWGS gebildet werden muss. Die geringe CH_4 und C_{2+} Selektivität und die gleichzeitig hohe CO Selektivität zeigt eine starke Dominanz der RWGS Reaktion unter den gegebenen Reaktionsbedingungen. Dies spricht, wie bereits beschrieben, dafür, dass das gebildete CO jedoch an dem K-dotierten Katalysator nicht zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe beiträgt. Eine mögliche Ursache wäre die reduzierte H_2-Adsorption, wodurch die Carbidisierung und somit die Ausbildung

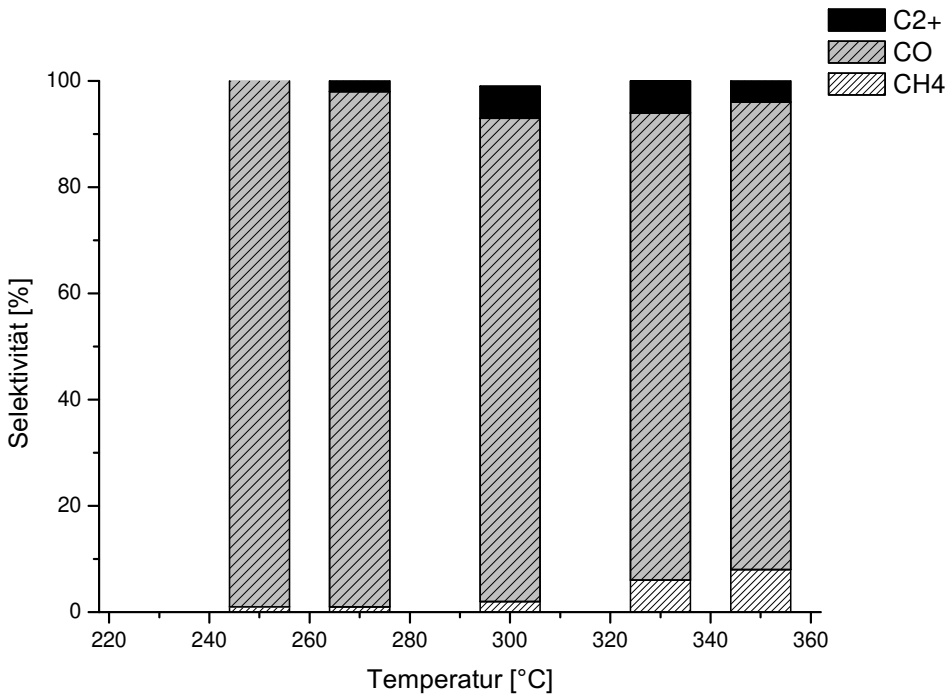


Abbildung 4.22.: *Temperaturabhängigkeit der Selektivität der CO_2-FTS, $Fe10K$, $T = 230 - 350\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$*

Fischer-Tropsch-aktiver Zentren gehemmt wird.
Riedel *et al.* fanden ebenfalls im Vergleich von CO_2-FTS zu CO-FTS eine geringere Carbidisierung und eine deutliche Verzögerung der FTS-Aktivität mit CO_2 [116]. Der Grund für die retardierte Carbidisierung mit CO_2 ist nicht vollständig erklärt und soll durch $CO - CO_2$-Switch Experimente (Kap. 4.6) weiter vertieft werden.
Die Readsorption der Olefine scheint, ebenso wie für die CO-FTS literaturbekannt [13], durch K unterdrückt zu werden. Eine Erhöhung der Oxygenatausbeute mit $Fe-K$ konnte nicht beobachtet werden, da weder mit noch ohne Promotierung Oxygenate gebildet wurden.
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass von den betrachteten Eisen-Vollkatalysatoren $Fe0K$ sowohl die besten Umsätze wie auch die höchste Selektivität zur gewünschten Produktfraktion aufweist. Abbildung 4.23 zeigt das vermutete Reaktionsnetzwerk und die Bildung der aktiven Phasen für Eisen-Vollkatalysatoren während der CO_2-FTS. In-situ wird die aktive Phase das Hägg-Carbid Fe_5C_2 aus dem $\alpha - Fe$ gebildet. Bei CO_2-FTS kann es durch Inhibierung und Carbidisierung mit CO_2 zur Bildung von amorphem Eisenoxid kommen. Dieses ist für die RWGS Reaktion aktiv und stellt so CO bereit. Es kommt zu einer Gleichgewichtsausbildung der beiden katalytisch aktiven Phasen. Durch Zugabe von Kalium wurde der Umsatz reduziert und die Ausbeute an längerkettigen Kohlenwasserstoffen sank. Dies könnte durch eine verminderte Carbidisierungsrate und

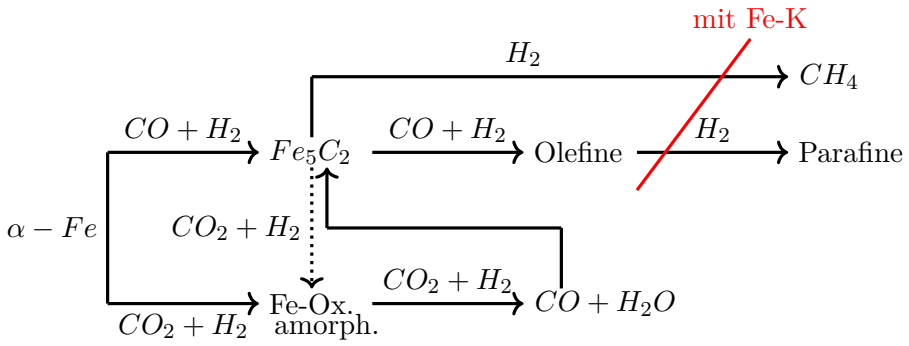


Abbildung 4.23.: *Reaktionsnetzwerk zur Bildung der aktiven Phasen in der FTS mit CO_2[15, 29, 116–118] an Fe-K*

damit geringere Anzahl an FTS-aktiven Zentren erklärt werden. Der Anteil an Hydrierreaktionen, die zur Bildung von Methan und Paraffinen führen, wurde mit Kaliumzugabe deutlich verringert. Dies ist auf eine schwächere Wasserstoff-Adsorption zurückzuführen. Dadurch sank die Readsorptionsrate ab, was gleichzeitig an einer höheren Ausbeute an primär gebildeten 1-Olefinen wie auch einer Verringerung des Kettenwachstums deutlich wurde.

4.4. Cobalt-Katalysatoren für Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Synthese

Neben den bereits betrachteten Eisen Katalysatoren wurde auch Cobalt auf die Eignung für die CO_2-Fischer-Tropsch untersucht. In der klassischen Fischer-Tropsch zeigt Cobalt im Vergleich zu Eisen-Katalysatoren eine höhere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, geringere Tendenz zur Bildung von Olefinen und gilt als nicht aktiv für die Wasser-Gas-Shift Reaktion [2, 24, 25]. Abbildung 4.24 zeigt den Vergleich der CO_2-Umsätze für $Fe0K$, $Fe10K$ und Co im Verlauf der Zeit. Am Anfang der Reaktion zeigt der Co-Katalysator einen Umsatz von bis zu 60 % und sinkt dann stark ab, bis er nach 8 h einen konstanten Umsatz von 15% erreicht hat. Dagegen zeigt der Eisen-Katalysator ein Umsatzmaximum nach 4 h und bleibt danach im weiteren Reaktionsverlauf konstant.

Abbildung 4.25 zeigt den zeitlichen Verlauf der Produktbildung an dem Cobalt-Katalysators bis 16h TOS. Dabei wird deutlich, dass der hohe anfängliche Umsatz aus der Bildung von Methan herrührt. Der Anteil an gebildetem Methan nimmt jedoch schnell ab. Gleichzeitig reduziert sich auch der C_{2+} Anteil im Verlauf der Initialphase und in stationärem Zustand werden nur noch wenig FT-Produkte gebildet. Außerdem steigt im Verlauf der Messung bis Erreichen des stationären Zustandes der Anteil an CO. Nach 16 h zeigt sich eine konstante Produktverteilung von 45 % CH_4, 33 % CO und 22 % C_{2+}.

In Abbildung 4.26 sind die gebildeten Produkte der drei Katalysatoren nach 24h TOS

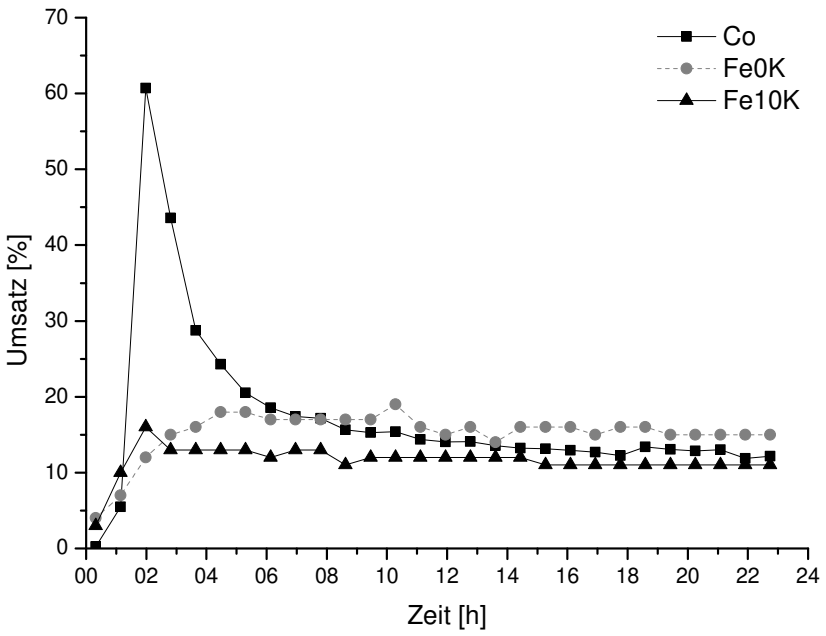


Abbildung 4.24.: *Umsatz im Vergleich:* Co, $Fe0K$ *und* $Fe10K$, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$

dargestellt. Bei Betrachtung der stationären Selektivitäten fällt auf, dass an Co verglichen mit den Fe Katalysatoren mehr CH_4 gebildet wird. Die Selektivität zu CO und C_{2+} liegt jeweils zwischen denen von $Fe0K$ und $Fe10K$. Auffällig ist, dass bei Cobalt, welches als nicht Wassergasshift-aktiv gilt, trotzdem CO beobachtet werden kann. Der Anteil der gebildeten Olefine lässt sich aus Abbildung 4.27 entnehmen und liegt ebenfalls zwischen $Fe0K$ und $Fe10K$. Auf die Gründe für die Selektivitätsverteilung bei CO_2-FTS an Cobalt und vor allem das Auftreten von CO als Produkt soll im Folgenden weiter eingegangen werden.

Als aktive Phase der FTS für Cobalt gilt in der Literatur metallisches Co. Fischer *et al.* konnten dies auch *in-situ* verfolgen [27]. Viele Autoren beschrieben die Inital-Phase der FT auf Co als Umstrukturierung der Oberfläche [15, 30, 31]. Über stark gebundenes CO kommt es zur morphologischen Umstrukturierung der Co-Oberfläche, wodurch sich Co-Zentren hoher und niedriger Koordination ausbilden. An hoch koordinierten Co-Zentren findet die CO-Dissoziation sowie Hydrierreaktionen und Methanisierung statt. An niedrig koordinierten Zentren werden Kettenwachstum und -verzweigung katalysiert. Man kann somit von mindestens zwei Reaktionszentren ausgehen, die das Produktspektrum beeinflussen. Durch die selbstorganisierte Umstrukturierung wird der Umsatz erhöht, die Methanselektivität sinkt und der Olefinanteil steigt. Dies deutet auf die vermehrte Bildung hoch koordinierter Co-Zentren unter CO_2-FTS Bedingungen hin.

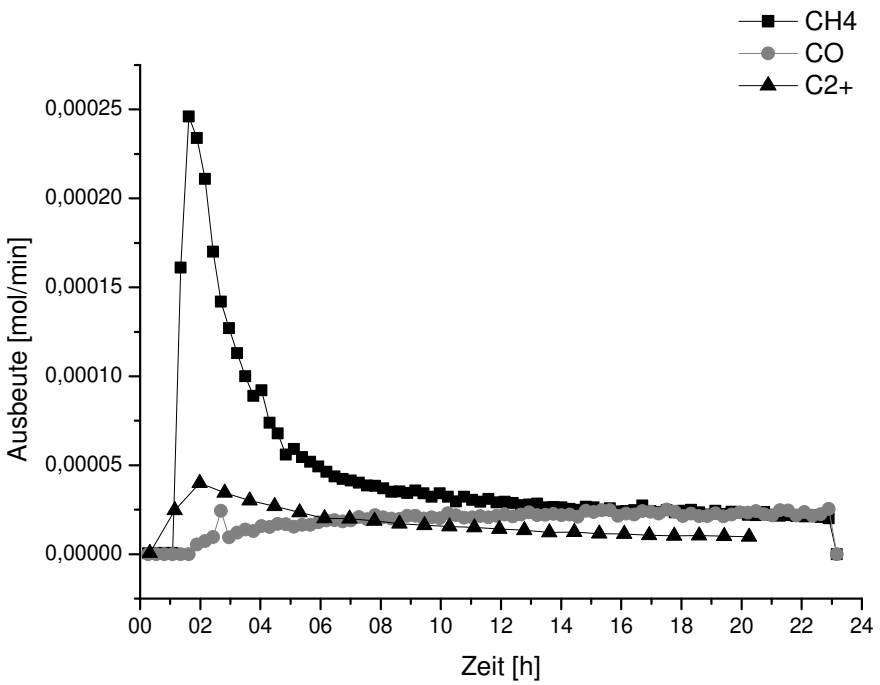


Abbildung 4.25.: *Initialphase der CO_2-FTS an Co*

Aus dem Verlauf der Aktivität und Selektivität ist zu erkennen, dass zunächst hohe Methanselektivitäten und hohe Aktivitäten vorhanden sind. Dies deutet auf eine hohe Menge an hoch-koordinierten metallischen Co Zentren hin. Über den Verlauf werden FT-Aktive Zentren ausgebildet, allerdings scheint die Ausbildung unter CO_2 nicht vollständig zu verlaufen, da verglichen mit der CO-FTS geringere Mengen an C_{2+} im Produktspektrum erhalten werden.
Aus der Literatur sind übereinstimmend hohe Methanselektivitäten bei der Verwendung von CO_2 als Edukt bekannt. Yao *et al.* schalteten zwischen CO und CO_2 als Eduktgas um und stellten dabei fest, dass es zwei stabile Produktverteilungen gab. Mit CO erhielten sie ein Produktspektrum analog bekannter Fischer-Tropsch Verteilungen, mit CO_2 stieg die Methanselektivität deutlich an und die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit nahm zu [43]. Chakrabarti *et al.* führten CO-FTS mit isotopenmarkiertem CO_2 durch. Dabei stellten sie fest, dass die Aktivierung von Kohlenstoffdioxid an Cobalt über die Dissoziation von CO_2 zunächst zu oberflächengebundenen CO-, C- und O-Spezies verläuft. Die gebundene C-Spezies reagiert ausschließlich zu Methan und es konnte kein isotopenmarkierter Kohlenstoff im Produktspektrum der Fischer-Tropsch Reaktion nachgewiesen werden [122]. Außerdem verfolgte Lahtinen *et al.* die Dissoziation von CO_2 auf einer Cobaltfolie zu CO, C und O. Zudem konnte er die anschließende Hydrierung der C-Spezies spektroskopisch nachweisen [123].
Damit wird deutlich, dass die Fischer-Tropsch Reaktion an Cobalt für CO und CO_2 nach

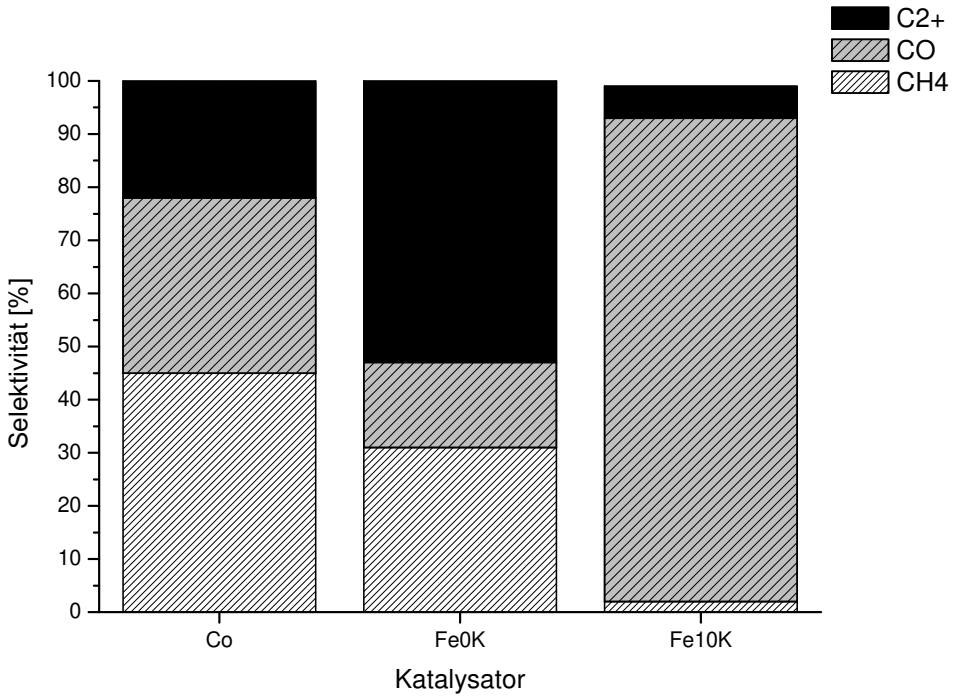


Abbildung 4.26.: *Selektivität im Vergleich: Co, $Fe0K$ und $Fe10K$, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$, $t_{TOS} = 24h$*

zwei verschiedenen Mechanismen verläuft. Abbildung 4.28 zeigt schematisch den postulierten Ablauf der Reaktion unter CO_2-FTS Bedingungen. Zunächst kommt es zur Aufspaltung des CO_2 und zur Bildung von oberflächengebundenem C, CO und O Spezies. Durch Hydrierreaktion mit Wasserstoff wird die C-Spezies direkt in Methan umgesetzt. Die CO Spezies kann unter Bildung von stark adsorbiertem CO zur Umwandlung der Cobalt Oberfläche und Ausbildung FTS-aktiver Zentren mit niedriger Koordination führen. An diesen Zentren kann die Fischer-Tropsch Reaktion stattfinden und es kommt zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen.

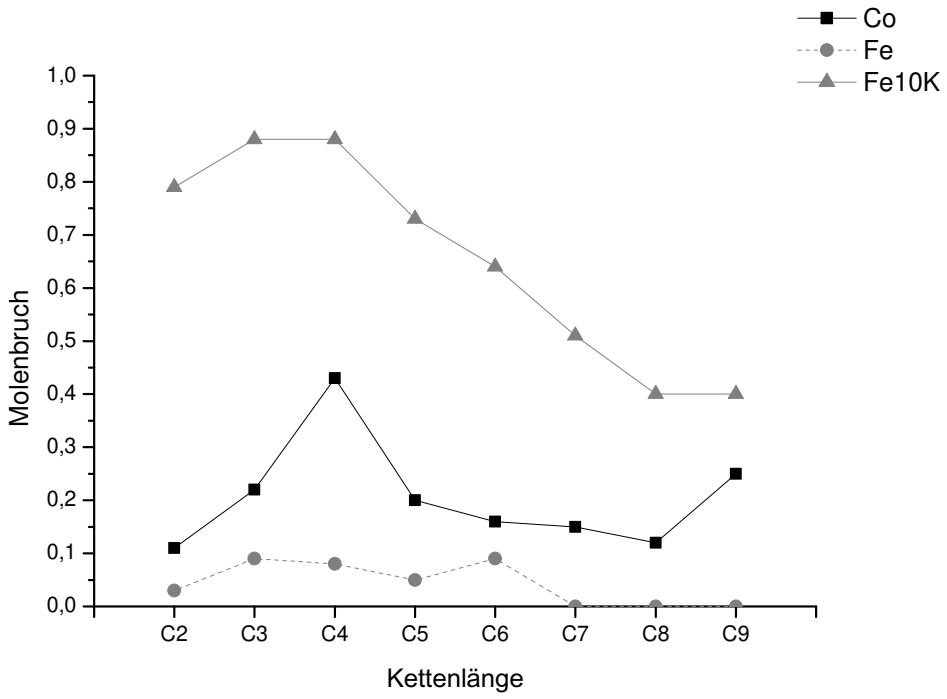


Abbildung 4.27.: *Olefinbildung im Vergleich: Co, $Fe0K$ und $Fe10K$, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$, $t_{TOS} = 24h$*

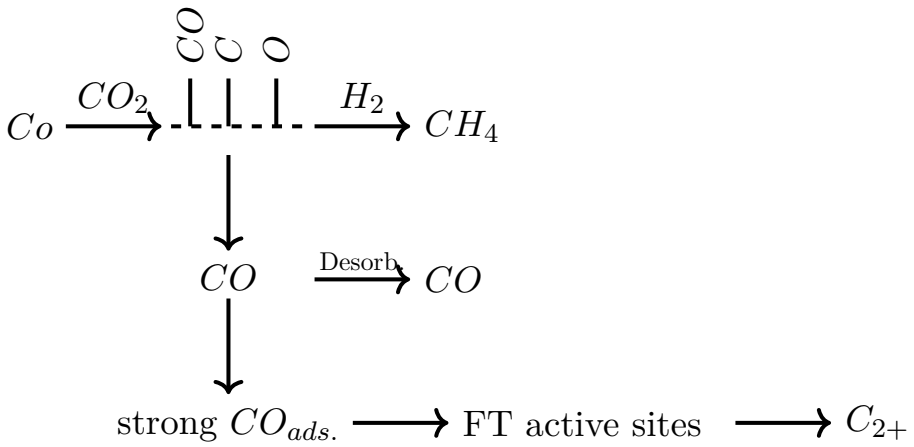


Abbildung 4.28.: *Bildung der aktiven Phasen in der FTS mit CO_2 an Co*

4.5. Geträgerte Katalysatoren für Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Synthese

Neben den Vollkatalysatoren wurden auch geträgerte Katalysatoren untersucht. Dabei wurden jeweils 20 Gew.-% katalytisch aktives Metall eingesetzt. Es wurden sowohl Fe, Co als auch bimetallischen $Fe - Co$ 1:1 Katalysatoren untersucht. Als Träger kamen

SiO_2 und Al_2O_3 zum Einsatz. Außerdem wurde in Mengen von 2 Gew.-% Kalium und Kupfer als Promotoren zugesetzt. Die Präparation und genaue Zusammensetzung der Katalysatoren findet sich in den Abschnitten 3.1 und 4.1.

Abbildung 4.29 zeigt die Aktivität der geträgerten Katalysatoren für die CO_2-FTS. Dar-

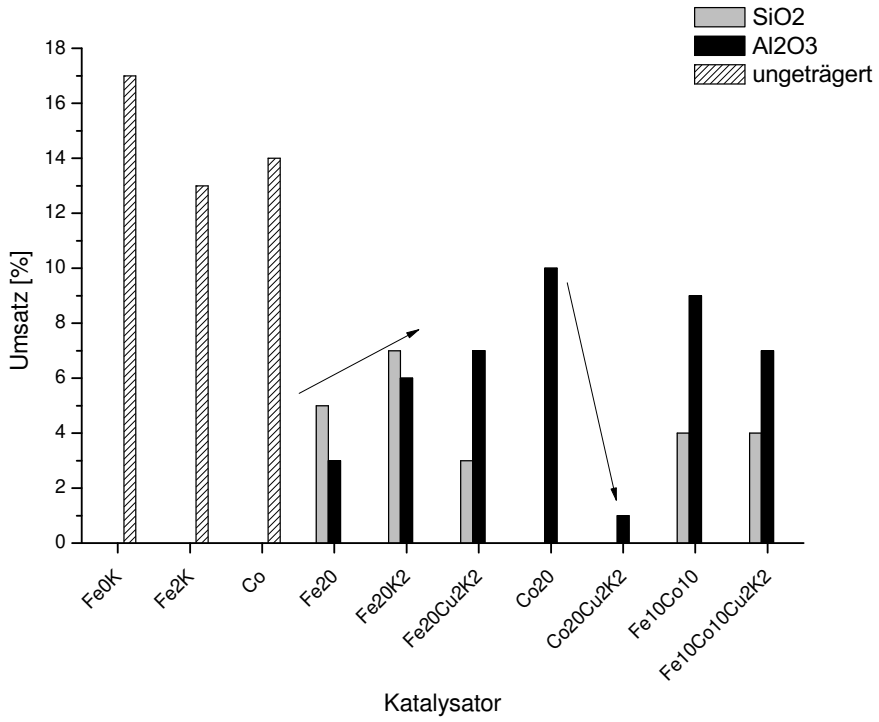


Abbildung 4.29.: *Übersicht der Umsätze geträgerte Katalysatoren im Vergleich zu ungeträgerten Katalysatoren bei 300 °C nach 20 h*

gestellt ist der Umsatz an CO_2 für die jeweilige Katalysatorzusammensetzung. Die beiden Trägermaterialien wurden gruppiert dargestellt. Als Vergleich dient eine Auswahl der ungeträgerten Katalysatoren (Fe, $Fe2K$ und Co). Die Umsätze der Trägerkatalysatoren liegen unter denen der Vollkatalysatoren. Den höchsten Umsatz zeigt $Co20/Al_2O_3$ mit 10 %. Eine Promotierung mit Kalium und Kupfer führt zur einer deutlichen Verringerung der Aktivität, obwohl sich aus den TPR Daten ein erhöhter Reduktionsgrad von 87% im Vergleich zu 43% ergab (Vgl. Abschnitt 4.2). Der geringe Umsatz am $CoCuK$-Katalysator lässt daher eine Deaktivierung des Cobalts durch Kupfer vermuten. In den TPR Profilen trat zudem eine zusätzliche Hochtemperaturreduktionsstufe auf, die auf die Ausbildung einer bimetallischen $CoCu$-Phase schließen lässt. Das Auftreten dieser Phase und der damit verbundene Verlust an Aktivität wurde auch übereinstimmend von Baker *et al.* beobachtet [37].

Der Umsatz der geträgerten Eisenkatalysatoren auf Al_2O_3 stieg hingegen durch den Zusatz von Promotoren an. Dies ist in Übereinstimmung mit den ermittelten Reduktionsgrad, der sich von 21% auf 88% durch KCu steigern ließ. Für die bimetallischen

Katalysatoren zeigt sich hingegen eher eine Verringerung des Umsatzes durch die Zugabe von Cu und K. Eine mögliche Ursache könnte ebenfalls die Bildung einer inaktiven $CoCu$-Phase sein, wodurch die katalytische Aktivität nur noch durch die Eisenkomponenten gegeben wäre. Ein Indiz dafür wäre eine damit verbundene Selektivitätsänderung, auf die in den folgenden Abschnitten weiter eingegangen wird.

Abbildung 4.30 und 4.31 geben einen Vergleich der Selektivität zu CO, CH_4 und C_{2+}

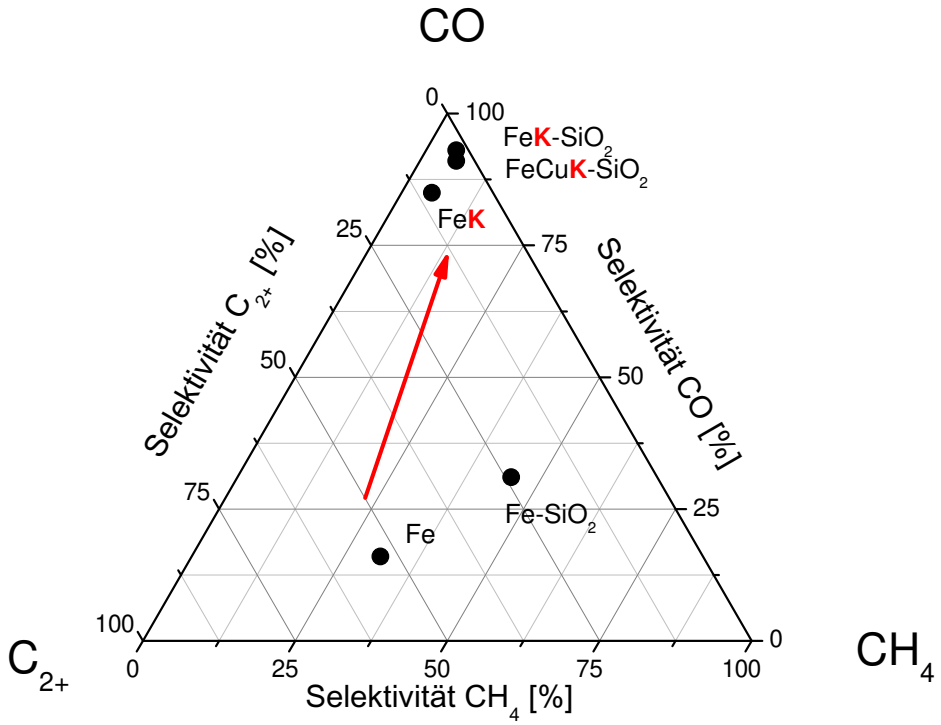


Abbildung 4.30.: *Ternäre Darstellung der Selektivität der Fe-SiO_2 geträgerter Katalysatoren im Vergleich zu $Fe0K$ und $Fe2K$ bei 300 °C nach 20 h*

auf Eisen für die beiden Trägermaterialien und die ungeträgerten Katalysatoren. Da alle Umsätze in einem ähnlichen Bereich liegen, können die Selektivitäten direkt miteinander verglichen werden. Zum direkten Vergleich aller Katalysatoren und deren Selektivität zu CO, CH_4 und C_{2+} wurde ein ternäres Diagramm gewählt. Die Selektivitäten zu den drei Produktgruppen sind auf je einer Achse aufgetragen. Für die Fischer-Tropsch sinnvoll wäre eine hohe Selektivität zu C_{2+} bei gleichzeitig geringer CH_4 und CO Selektivität. Dies entspricht einer Lage in der linken unteren Ecke des Diagramms.

Deutlich erkennbar ist, dass der Fe-Vollkatalysator der beste Katalysator für die CO_2-FTS ist. Dieser zeigt die höchste Selektivität zu C_{2+} Produkten. $Fe2K$ zeigt deutlich verringerte C_{2+} Selektivität und deutlich erhöhte CO Selektivität, so wie es bereits in Kapitel 4.3.2 für die Vollkatalysatoren mit Kalium beobachtet wurde. Der geträgerte Katalysator ohne Promotierung weist eine ähnliche Selektivität wie der Fe-Vollkatalysator

auf, während ebenfalls durch die Promotierung mit K und $Cu - K$ die Selektivität zu CO verschoben wird.

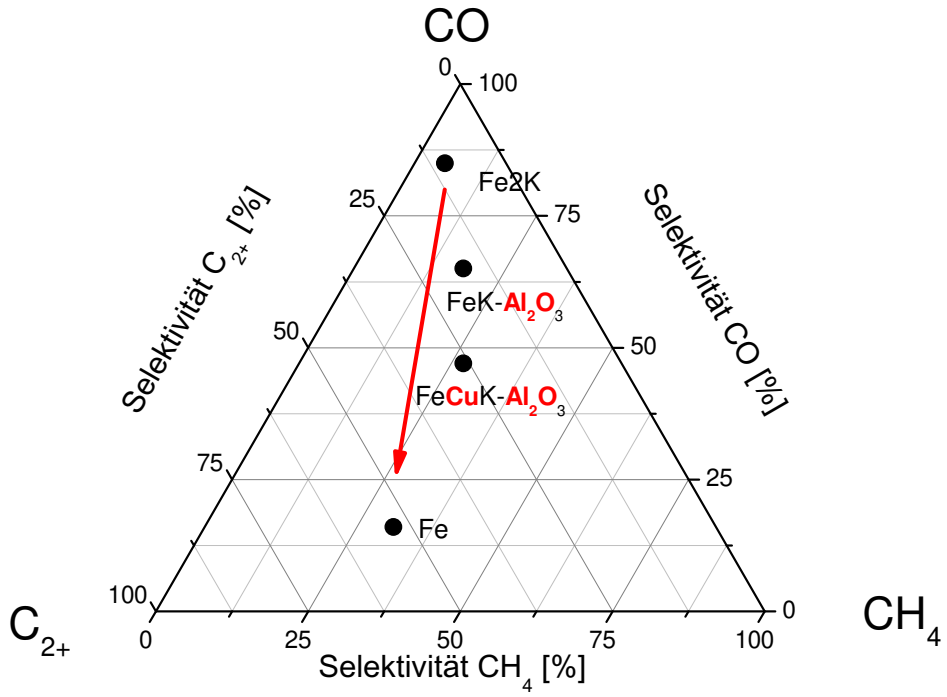


Abbildung 4.31.: *Ternäre Darstellung der Selektivität der Fe-Al_2O_3 geträgerter Katalysatoren im Vergleich zu $Fe0KundFe2K$ bei 300 °C nach 20 h*

Im Gegensatz dazu zeigt sich auf Al_2O_3 (Abb. 4.31) für die Promotierung der Fe basierten Katalysatoren, dass diese sich mit zunehmender Promotierung, FeK und $FeCuK$, den Selektivitäten des Fe-Vollkatalysators annähern und vermehrt C_{2+} bilden. Das Phänomen, dass die Promotierung mit Kalium und Kupfer für die Aluminium geträgerten Systeme zu einer verbesserten C_{2+}-Selektivität sowie einer Erhöhung der Aktivität führt, während die SiO_2-geträgerten Systeme primär CO bilden, könnte durch den sauren Charakter des Trägers Al_2O_3 erklärt werden. SiO_2 ist als Trägermaterial deutlich basischer, wodurch die Wirkung des Kaliumpromotors verstärkt werden könnte. Diese Trägerwechselwirkung auf die Kaliumpromotierung wurde bereits in der Literatur beschrieben [124, 125].

Abbildung 4.32 zeigt den Einfluss des Trägermaterials für das Cobalt-System. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel 4.4 diskutiert, wird mit Cobalt im Vergleich zu Eisen-basierten Katalysatoren mehr Methan gebildet. Dies wurde auf die Unterschiede der Aktivierung von CO_2 gegenüber CO zurück geführt. Die Methanbildung stellt eine Primärreaktion dar, während die FTS mit CO_2 an Co eine in geringem Maße auftretende Parallel- oder Folgereaktion darstellt. Der Grund für die erhöhte CH_4 Selektivität auf den geträgerten Systemen im Vergleich zu Cobalt-Vollkatalysatoren lässt sich über kleinere Co-

balt Kristallite erklären. Trägermaterialien stabilisieren durch ihre Wechselwirkung die Dispersion der Metalle und könnte so zur Stabilisierung hoch koordinierter Co-Zentren beitragen. Diese wiederum werden als vorherrschende katalytisch aktive Spezies für die Methan-Bildung angesehen. Bei der systematischen Untersuchung von verschiedenen Partikelgrößen von Cobalt auf die Fischer-Tropsch Reaktion, konnten Schulz *et al.* in verschiedenen Arbeiten eine steigende Methanselektivität mit abnehmender Kristallitgröße beobachten[15, 28, 29]. Da die TPR Spektren für die geträgerten Cobaltkatalysatoren eine deutliche Erhöhung der Reduktionstemperatur zeigten, kann angenommen werden, dass es sich hier ebenfalls um sehr kleine Kristallite handelt.

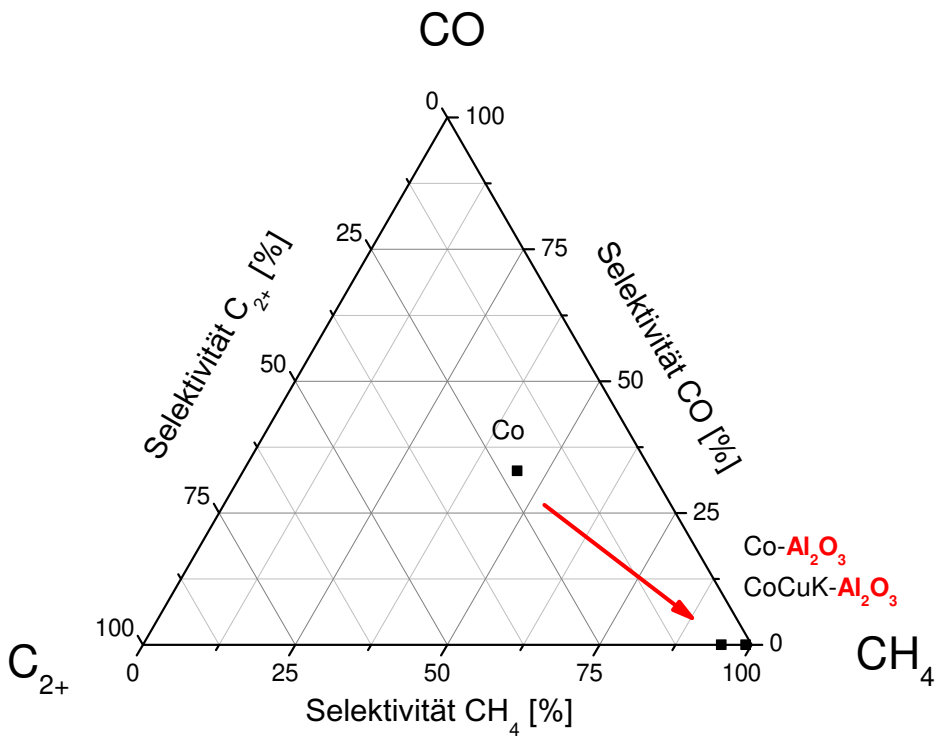


Abbildung 4.32.: *Ternäre Darstellung der Selektivität der Co-Al_2O_3 geträgerten Katalysatoren im Vergleich zum ungeträgerten Co-Katalysator bei 300 °C nach 20 h*

In Abbildung 4.33 sind die Selektivitäten der bimetallischen Katalysatoren zusammengestellt. Interessant ist, dass sich auch im Falle der bimetallischen $Fe - Co$-Katalysatoren geträgert auf SiO_2 und Al_2O_3 ausschließlich Methan bildet. Die Selektivitätsverteilung deutet auf einen dominierenden Einfluss von Cobalt-Zentren hin. Dies steht in Übereinstimmung mit der Literatur. Satthawong *et al.* [49] fanden für die Untersuchung von $Fe - Co$ Katalysatoren für die CO_2-FTS, dass hohe Mengen an Co die Reaktion in den Bereich der Methanisierung verschieben. Dagegen führten geringe Mengen bis 25 Gew.-% Co zu einer Steigerung des CO_2 Umsatzes ohne Abnahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Der Bereich des optimalen $Fe - Co$-Verhältnis wich dabei von

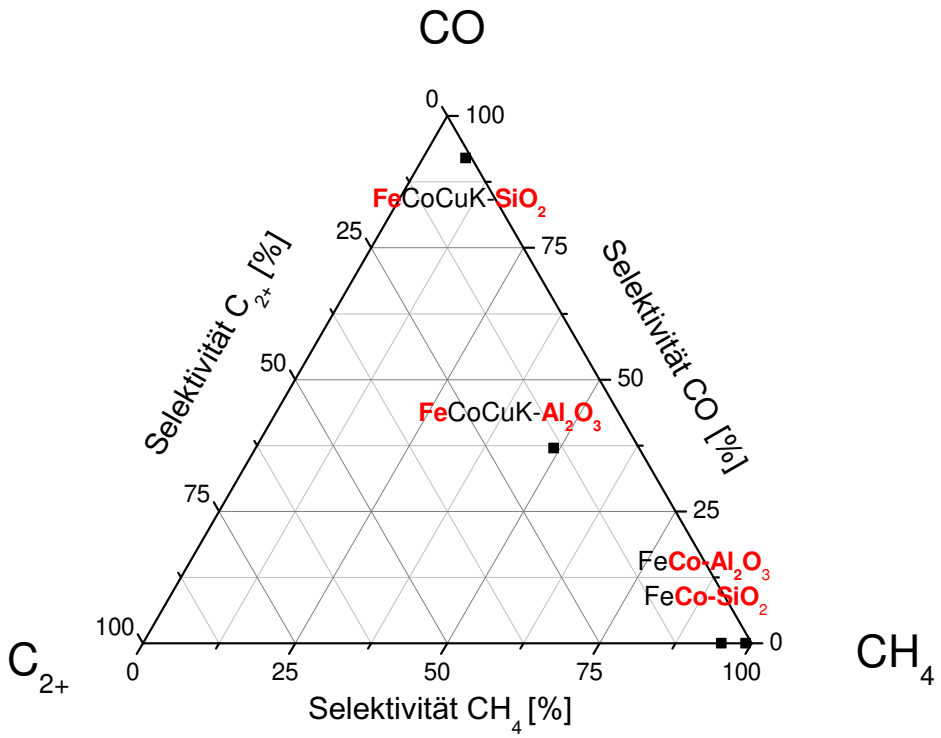


Abbildung 4.33.: *Ternäre Darstellung der Selektivität an den geträgerter bimetallischer Katalysatoren bei 300 °C nach 20 h*

dem der CO-FTS ab. Dies weist ebenfalls darauf hin, dass die Aktivierung von CO_2 gegenüber CO verschieden ist und eventuell andere Reaktionszentren benötigt werden. Durch die Promotierung mit $Cu + K$ wurde das Produktspektrum auf die Seite von CO verschoben. Dieses Verhalten bestätigt die Inaktivierung der Co-Phase in Anwesenheit von Kupfer, die auch schon im Umsatzdiagramm Abb. 4.29 diskutiert wurde. Die katalytische Aktivität scheint hier nur noch vom Eisen auszugehen, was auch die verringerte Aktivität der promotierten bimetallischen Katalysatoren erklärt.

Für die Eisen-basierten Trägerkatalysatoren wurde auch die Tendenz zur Olefinbildung untersucht. Da die Co-Katalysatoren ausschließlich CH_4 bilden, wird hier auf das Olefin/Paraffin Verhältnis nicht näher eingegangen. Anhand der Abbildungen 4.34 lässt sich erkennen, dass bei SiO_2 geträgerte Eisenkatalysatoren durch K-Promotierung der Anteil der Olefine erhöht werden kann. Auf Al_2O_3 ist dieser Effekt nicht erkennbar. Der Olefinanteil ist dort insgesamt geringer und lässt sich durch K-Dotierung nicht erhöhen. Dies bestätigt die stärkere Wirkung von Kalium auf SiO_2 gegenüber Al_2O_3, wie bereits anhand der Produkt-Selektivitäten (vgl. Abb. 4.31) deutlich wurde. Eine Promotierung mit Cu hatte keinen Effekt auf die Olefinselektivität. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Baker *et al.* [37].

Zusammenfassend ließ sich anhand der Untersuchungen zeigen, dass Fe die höchste Selektivität zu FTS Produkten zeigt. Die Promotierung der Eisenträgerkatalysatoren mit

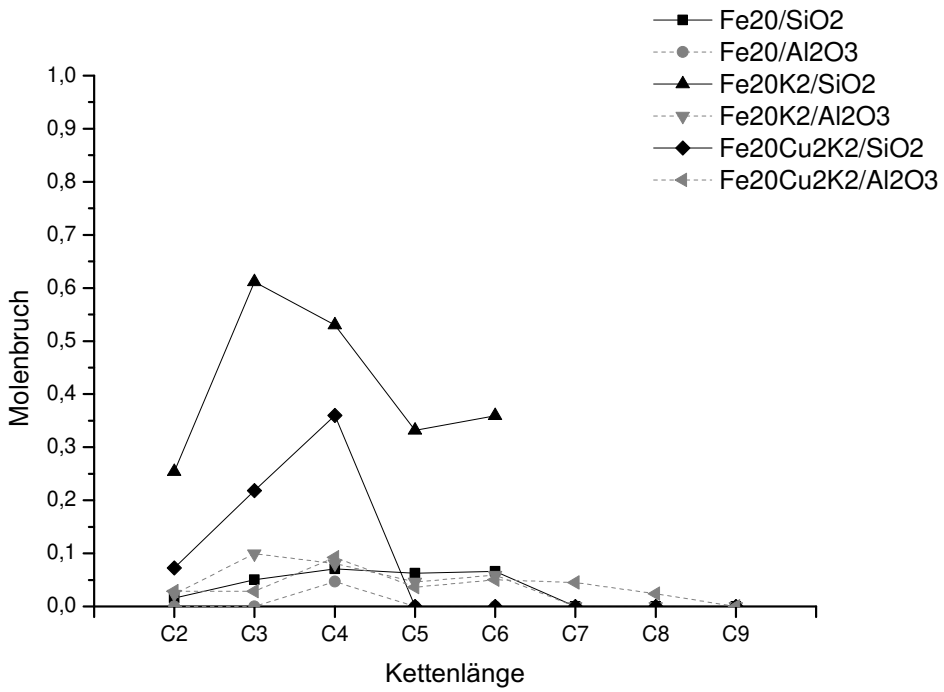


Abbildung 4.34.: *Olefinbildung geträgerte Fe-Katalysatoren,* $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$

Kalium und Kupfer führte zu einer Veränderung der Produktverteilung. Es wurde vermehrt CO gebildet, wobei dieser Effekt auf SiO_2 vermutlich aufgrund der höheren Basizität stärker ausgeprägt war. Bimetallische $Fe - Co$ Systeme verhielten sich unabhängig vom Trägermaterial in Bezug auf Umsatz und Selektivität wie reine Cobalt-Trägerkatalysatoren und bildeten hauptsächlich CH_4. Durch Promotierung mit Cu kam es zu einer Deaktivierung der Cobalt-Komponente und die bimetallischen Katalysatoren verhielten sich wie Fe-basierte Trägerkatalysatoren. Cobalt-Trägerkatalysatoren zeigten eine gegenüber dem Co-Vollkatalysator erhöhte Methanbildung, dies könnte auf die höhere Cobalt-Dispersion zurück geführt werden.

4.6. Kohlenstoffmonoxid-Kohlenstoffdioxid Switch-Experimente

Wie bereits in Kap. 3.3.4 beschrieben wurde bei den CO-CO_2 Switch Experimenten zwischen den Betriebsmodi CO-FTS und CO_2-FTS im Verlauf der Messung gewechselt. Die Temperatur bei allen Versuchen betrug 300 °C. Dabei wurde die GHSV und das H_2/CO_x Verhältnis stöchiometrisch gehalten, das heißt es wurde für die CO-FTS ein

H_2/CO-Verhältnis von 2 und für CO_2-FTS ein H_2/CO_2 von 3 verwendet. Der Gasfluss über den Katalysator wurde mit Hilfe von Stickstoff konstant gehalten. Bei den CO_2-FTS Untersuchungen ungeträgerter Eisen- und Cobalt-Katalysatoren sowie geträgerter Eisen-, Cobalt- und bimetallischer $Fe - Co$-Katalysatoren zeigten die Vollkatalysatoren die höchsten Umsätze und Selektivitäten zu höheren Kohlenwasserstoffen. Daher wurden die Vollkatalysatoren $Fe0K$, $Fe2K$, $Fe5K$, $Fe10K$ und Co für die Durchführung der Switch-Experimente ausgewählt. Bestimmt wurden die Umsätze, Selektivitäten zu CO, CO_2, CH_4 sowie C_{2+}. Alle Ergebnisse sind auf den stationären Zustand nach 24 h des jeweiligen Reaktionstyps bezogen, d.h nach 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 120 h, 144 h TOS.

4.6.1. Eisen

Fe0K

In Kapitel 4.3 wurde gezeigt, dass bei CO_2-FTS an Eisenkatalysatoren ein Temperaturoptimum für die Selektivität zu Kohlenwasserstoffen bei 300 °C existiert. Außerdem zeigten sich verglichen mit CO-FTS hohe CO und Methan Selektivitäten. Die Literatur gibt weiterhin an, dass die Formierung der katalytisch aktiven Phase gegenüber CO-FTS deutlich verlangsamt ist. Grundsätzlich unterscheiden Riedel *et al.* verschiedene Bereiche der Fischer-Tropsch Reaktion [116]. Zunächst zeigt sich eine Phase der Carbidisierung, daran anschließend findet ein Bereich mit großer RWGS Aktivität statt. Ist dieser abgeschlossen tritt ein Fischer-Tropsch aktiver Bereich auf. Zur schnellen Bildung einer aktiven Carbid-Phase wurde daher mit CO gestartet. Durch Umschaltung von CO und CO_2 soll nun die Reaktivität der beiden Medien unterschieden sowie der Einfluss auf das Produktspektrum der FT-Reaktion bestimmt werden.

In Abbildung 4.35 ist der Umsatz der aufeinander folgenden Messungen mit Kohlenmonoxid oder Kohlenstoffdioxid nach 24h TOS im jeweiligen Modus aufgetragen. Es zeigt sich zu Beginn der Messungen mit CO eine hohe Anfangsaktivität von 78%, die nach kurzer Zeit auf 13% sinkt. Diese hohe Anfangsaktivität ist bei CO_2-FTS Experimenten nicht aufgetreten und spricht für eine rasche Desaktivierung des Katalysators bei der Reaktionstemperatur von 300 °C. Bei dem erneuten Wechsel von CO_2 auf CO trat dieses Phänomen nicht mehr auf.

Im Verlauf der sukzessiven CO-FTS-CO_2-FTS Messungen lässt sich eine abnehmende Aktivität des Katalysators beobachten. Es ist deutlich erkennbar, dass der Umsatz bereits nach dem ersten Umschalten auf CO_2 von 13% auf unter 10% sinkt. Besonders im dritten Zyklus unter CO-FTS-Bedingungen sinkt der Umsatz bis auf unter 2%. Im Gegensatz zum CO Umsatz, der im Verlauf der Messungen drastisch sinkt, ist die Deaktivierung unter CO_2 nicht so stark. Dies äußert sich im Umsatzanstieg nach dem dritten Umschalten von CO auf CO_2. Entgegen der Literatur scheint die Umschaltung auf CO_2 nicht nur die Carbidisierungsrate des Fe-Katalysators zu verändern, sondern es scheint darüber hinaus

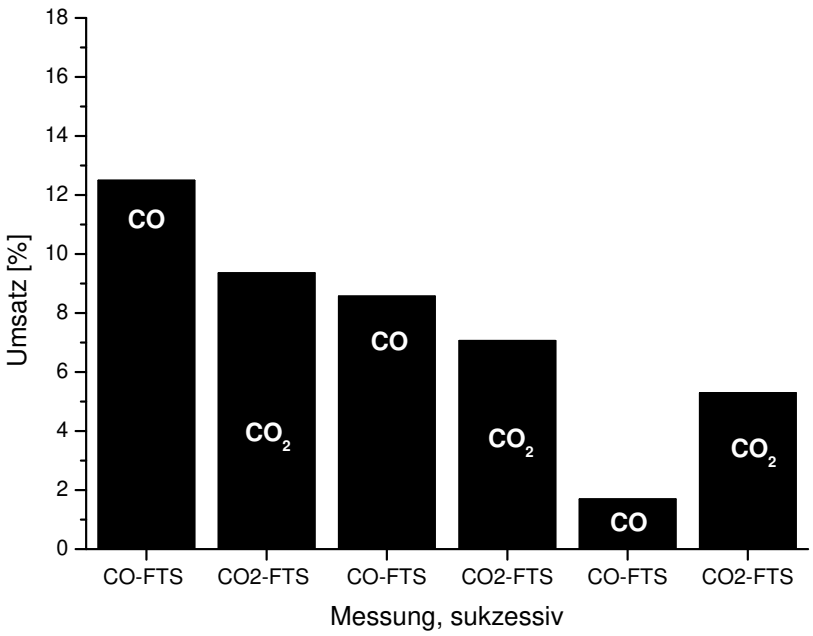


Abbildung 4.35.: *Umsatzverlauf des CO-CO_2 Switch Experiment, Fe0K, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO = 2$ bzw. $H_2/CO_2 = 3$*

zu einer Inhibierung der Fischer-Tropsch Reaktion zu kommen. Die Umsatzsteigerung unter CO_2-FTS Bedingungen spricht für andere katalytisch aktive Zentren. Es ist bekannt, dass amorphe Eisenoxide die RWGS Reaktion katalysieren [116–118]. Dies würde zu einer Veränderung der Selektivität führen. Dies soll im Folgenden näher betrachtet werden.
Die Abbildung 4.36 - 4.37 zeigen die Ausbeuten zu C_{2+}, CO und CH_4 im Verlauf der Switch-Experimente über eine Dauer von einer Woche. Trennlinien stellen die Bereiche des Gaswechsels dar. Die Messreihe wurde mit der Gaszusammensetzung CO-FTS begonnen.

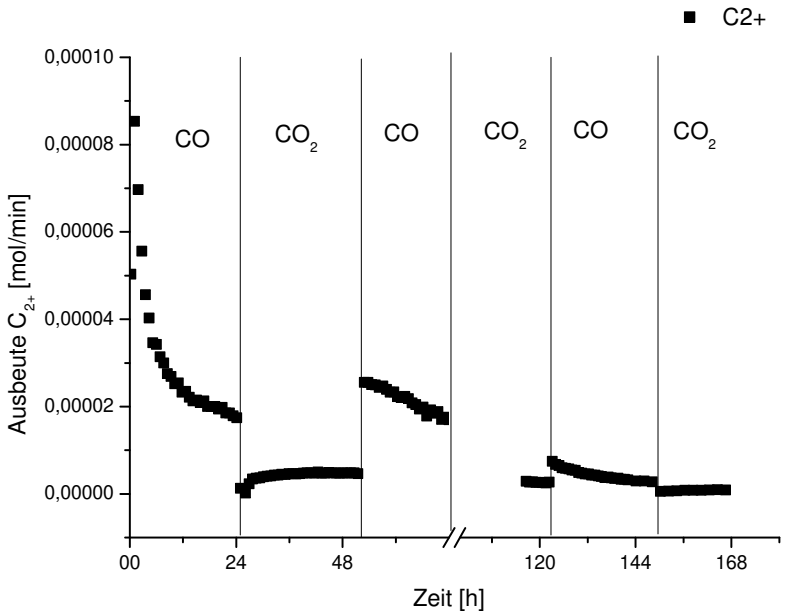


Abbildung 4.36.: *Ausbeute an C_{2+} im Verlauf des CO-CO_2 Switch Experiment, Fe0K, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO = 2$ bzw. $H_2/CO_2 = 3$*

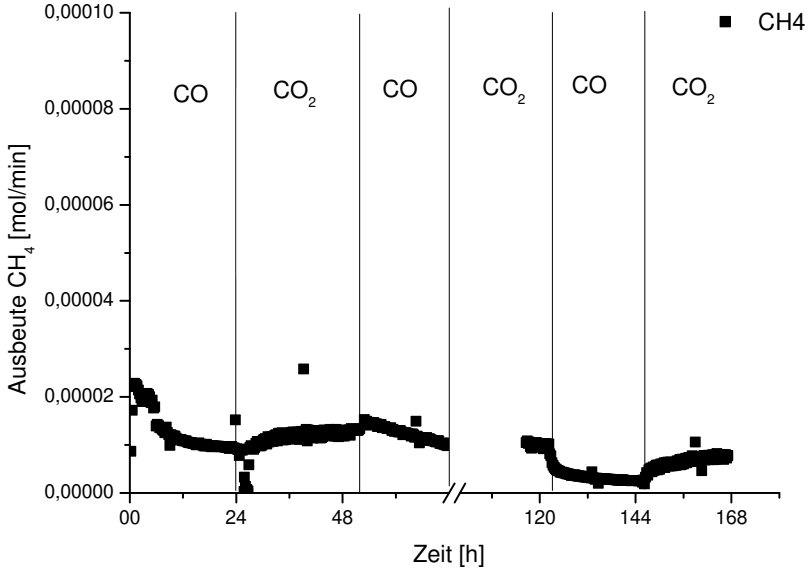


Abbildung 4.37.: *Ausbeute an CH_4 im Verlauf des CO-CO_2 Switch Experiment, Fe0K, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO = 2$ bzw. $H_2/CO_2 = 3$*

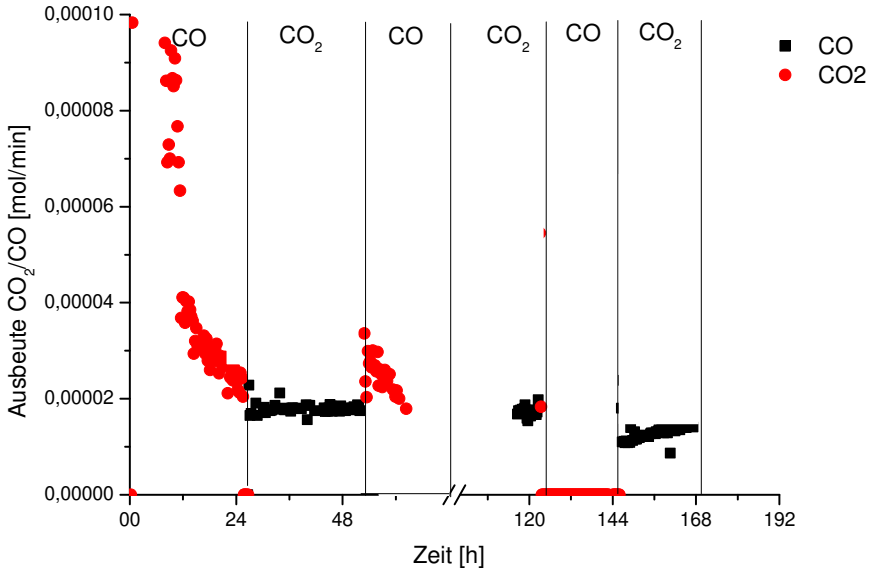
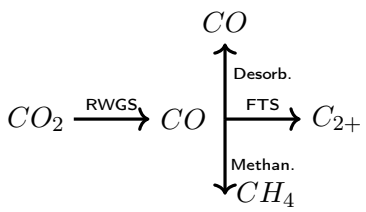


Abbildung 4.38.: *Ausbeute an CO im Verlauf des CO-CO_2 Switch Experiment, Fe0K, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO = 2$ bzw. $H_2/CO_2 = 3$*

Bei $Fe0K$ zeigte sich eine hohe Anfangsaktivität der CO-FT Reaktion. Dabei ist die Ausbeute von C_{2+} Produkten anfangs sehr hoch und sinkt bis zum Umschalten des Feedgases kontinuierlich. Wie aus Abb. 4.37 deutlich wird, nimmt die Methanausbeute ebenfalls ab. Dies geht mit der bereits beschriebenen Umsatzabnahme in den ersten 24h von 78% auf 13% einher, so dass die Selektivitäten nicht direkt verglichen werden können. Die erhöhte Reaktionstemperatur der CO-FTS führt laut Literatur zu vermehrtem Kettenabbruch, gesteigerter Methanbildung sowie Verkokung [20]. Die gleichzeitige Verringerung der C_{2+} und CH_4 Ausbeute und der sinkende Umsatz weisen auf eine Desaktivierung der FT-aktiven Zentren z.B. durch Verkokung des Katalysators hin.
Beim Wechsel des Gases auf CO_2-FTS Bedingungen stellt sich eine veränderte Aktivität und Ausbeute an Produkten ein. Während der Umsatz nur geringfügig von 13% auf 10% sinkt, ist die Ausbeute an C_{2+}-Produkten gegenüber der CO-FTS um einen Faktor vier geringer. Die Methanausbeute hingegen steigt im Verlauf der Reaktionszeit unter CO_2-FTS leicht an.



Vernachlässigt man die direkte Bildung von Methan aus CO_2 über einen assoziativen Mechanismus und betrachtet die Bildung von CH_4 und Fischer-Tropsch Produkten als Folgereaktion des in-situ gebildeten CO, so kann man aus den Produkten mit Hilfe des Kohlenstoffanteils den Umsatz des CO berechnen. Für den in-situ CO Umsatz ergibt sich damit ein Umsatz von 2%. Für die CO-Fischer-Tropsch hingegen wurde ein Umsatz von 8-13% erhalten, jedoch muss hier berücksichtigt werden, dass der Anteil an CO_2 zwischen 40-60% lag. Somit ergibt sich eine Ausbeute von Methan und C_{2+} von ebenfalls 4-5%. Die gute Übereinstimmung der Umsätze weist darauf hin, dass die geringeren C_{2+}-Ausbeuten für CO_2-FTS durch eine vorgelagerte RWGS Reaktion hervorgerufen werden könnten.

Mit Wechsel des Feedgases zu Beginn des zweiten CO-FTS-Zyklus zeigt sich erneut eine kurzzeitig erhöhte Bildung von Fischer-Tropsch Produkten. Die Ausbeute an C_{2+}, CH_4 und CO_2 ist vergleichbar mit der Ausbeute am Ende der ersten $CO-$FTS-Phase. Wie an den zeitlichen Verläufen der Ausbeuten zu erkennen ist, tritt jedoch weiterhin eine zunehmende Desaktivierung des Katalysators ein. Beim zweiten Umschalten auf CO_2-FTS Bedingungen werden ähnliche Ausbeuten an CO, CH_4 und C_{2+}-Verbindungen erhalten. Beim dritten Umschalten auf CO als Edukt liegt der Umsatz nur noch bei 2%. Die Bildung an FT-Produkten und Methan ist nur noch sehr gering. Die Verläufe der Produktausbeuten geben dabei erneut einen Hinweis auf die Abnahme der FT-aktiven Zentren, weiterhin kann kein CO_2 mehr detektiert werden. Mit Wechsel auf CO_2 kann eine Umsatzzunahme beobachtet werden. Es werden jedoch nur sehr geringe Mengen FT-Produkte gebildet. Das Hauptprodukt ist CO, es tritt jedoch ein zu der vorigen Betriebsphase mit CO_2 annähernd gleicher Anteil Methan auf, der im Verlauf der Messung wieder ansteigt. Dies ist ein Hinweis, dass die Methanisierung von CO_2 mittels Eisen anders als die Fischer-Tropsch Reaktion katalysiert wird.

Fasst man die Erkenntnisse zusammen, so lässt sich die Formierung der katalytisch akti-

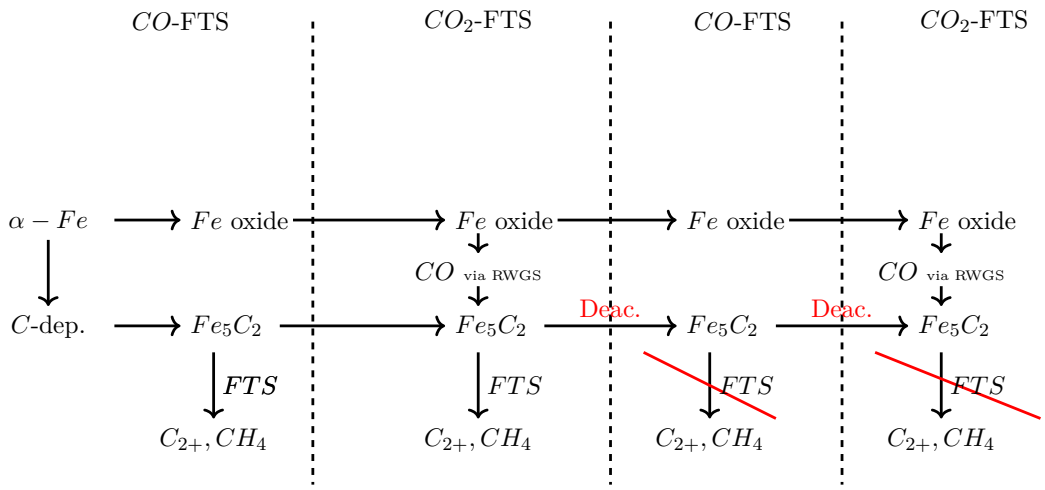


Abbildung 4.39.: *Mechanismus der CO/CO_2 Switch Experimente an Fe0K*

ven Phase wie bereits in Kapitel 4.3 in Abb. 4.12 dargestellt für die Switch-Experimente erweitern. Abbildung 4.39 zeigt den vermuteten Verlauf der katalytisch aktiven Phase im Falle des Eisen-Vollkatalysators.
Unter CO-FTS kommt es wie nach Riedel *et al.* bekannt zunächst zu einer Umwandlung von $\alpha - Fe$ zu Fe-Carbiden und Fe-Oxiden. Eisencarbide werden in der Literatur als Fischer-Tropsch aktive Phase beschrieben, während amorphe Eisenoxide als RWGS Katalysator gelten. Durch übermäßige Kohlenstoffablagerung kann zudem der Katalysator desaktiviert werden [116].
Wird nun auf CO_2-FTS umgeschaltet, so bleibt die Eisenoxid-Phase stabil. Dadurch kann weiterhin die RWGS Reaktion katalysiert werden und CO wird als Hauptprodukt erhalten [116, 117]. Die Ausbeute an FT-Produkten ist deutlich geringer, da zunächst das Zwischenprodukt CO gebildet werden muss, welches dann weiter umgesetzt werden kann. Nach dem erneuten Umschalten auf CO ist nur noch eine sehr geringe Bildung an höheren Kohlenwasserstoffen zu beobachten. Dies spricht für eine Deaktivierung der FT-aktiven Zentren auch unter CO_2-FT-Bedingungen. Nach Umschalten auf CO_2 steigt der Umsatz wieder, aber das Hauptprodukt bleibt Kohlenmonoxid und Methan. Dies spricht dafür, dass hauptsächlich amorphes Eisenoxid vorliegt, dass die RWGS Reaktion katalysiert. Die katalytisch aktive Phase zur Bildung von FT-Produkten ist vermutlich vollständig deaktiviert, weshalb sowohl unter CO_2- als auch CO-FTS keine FT-Produkte erhalten werden. Dies kann als Hinweis darauf angesehen werden, dass es sich um die gleiche aktive Phase sowohl für CO als auch CO_2 handelt, welche zur Bildung von FTS-Produkten führt.

Fe2K/5K/Fe10K

Wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, setzen die Kalium promotierten Eisen-Katalysatoren unter CO_2-FT-Bedingungen bei 300 °C ebenfalls CO_2 um. Die Proben katalysieren jedoch primär die RWGS Reaktion zu CO. Es wurden nur äußerst geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen detektiert.
Wie zuvor für Fe0K wurde nun zwischen CO und CO_2 Fischer-Tropsch Bedingungen gewechselt. Unter CO-FTS Bedingungen ist Kalium ein viel genutzter Promotor zur Steigerung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und CO-Aktivierung. Außerdem führt Kalium zu einer schnelleren Carbidisierung und damit Ausbildung der FTS-aktiven Phase [15]. Es war daher zu erwarten, dass unter CO-FTS die Fischer-Tropsch Aktivität deutlich erhöht ist. Die Katalysatoren $Fe2K$, $Fe5K$ und $Fe10K$ verhielten sich bei der $CO - CO_2$-Switch Messung identisch. Stellvertretend sei hier $Fe5K$ diskutiert. In Abbildung 4.40 ist der Umsatzverlauf über das Experiment gezeigt. Am Anfang stellt sich entgegen der Erwartungen ein relativ geringer CO Umsatz ein. Bei der Betrachtung der Produkte in Abbildung 4.41 wird deutlich, dass weder Methan noch höhere Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Das Hauptprodukt ist CO_2 und entsteht in diesem Fall aus der WGS-Reaktion. Nach dem Umschalten auf CO_2 steigt der Umsatz leicht an und es wird

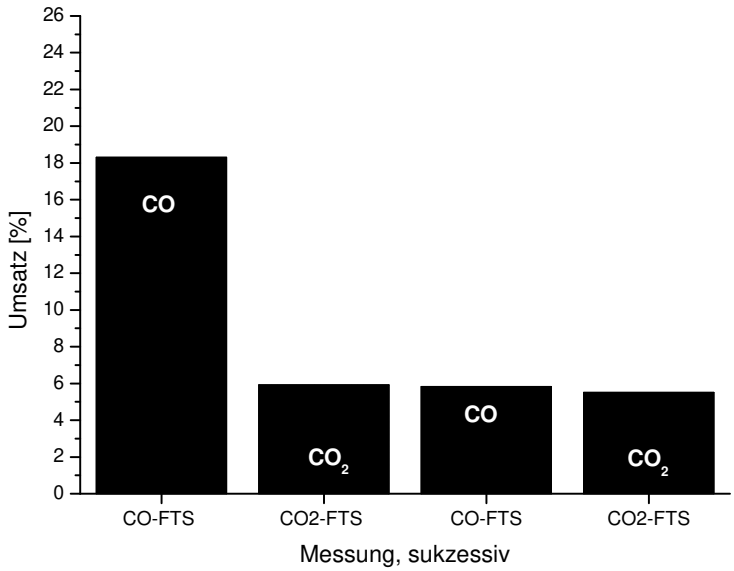


Abbildung 4.40.: *Umsatzverlauf des CO-CO_2 Switch Experiment, Fe5K, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO = 2$ bzw. $H_2/CO_2 = 3$*

CO als Hauptprodukt gebildet, was für die bereits in Kap. 4.3.2 beschriebene Ausbildung einer RWGS aktiven amorphen Eisenoxid Phase spricht.

Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass es unter der gewählten optimalen Betriebstemperatur für die CO_2 Fischer-Tropsch (300 °C) nicht zur Ausbildung der Eisencarbid-Phase kommt. Aus der Literatur ist bekannt, dass Kalium die H_2-Adsorptionsrate senkt [13, 33]. Dadurch kommt es zu einer Verringerung der Readsorptionsrate von Olefinen und folglich zur Steigerung des Olefin/Paraffin Verhältnisses [15]. Bei der verwendeten Temperatur von 300 °C scheint es zur CO / CO_2 Dissoziation zu kommen, jedoch nicht zur weiteren Hydrierreaktion. Dies wird vor allem anhand der geringen C_{2+} und CH_4 Selektivitäten und erhöhten CO bzw. CO_2 Bildung deutlich. Es muss daher geschlussfolgert werden, dass aufgrund der erhöhten Temperatur, welche für die CO_2-FTS nötig sind, der Einsatz von Kalium-haltigen Katalysatoren nicht geeignet ist, da die Reaktivität der Hydrierreaktion stark abnimmt. Somit dominieren die RWGS bzw. die WGS Reaktion (siehe Abb. 4.44)

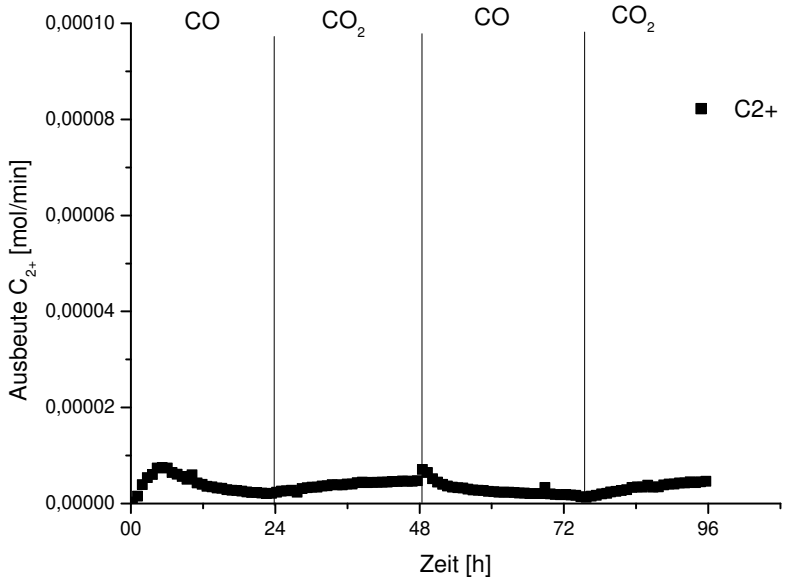


Abbildung 4.41.: *Ausbeute an C_{2+} im Verlauf des CO-CO_2 Switch Experiment, Fe5K, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO = 2$ bzw. $H_2/CO_2 = 3$*

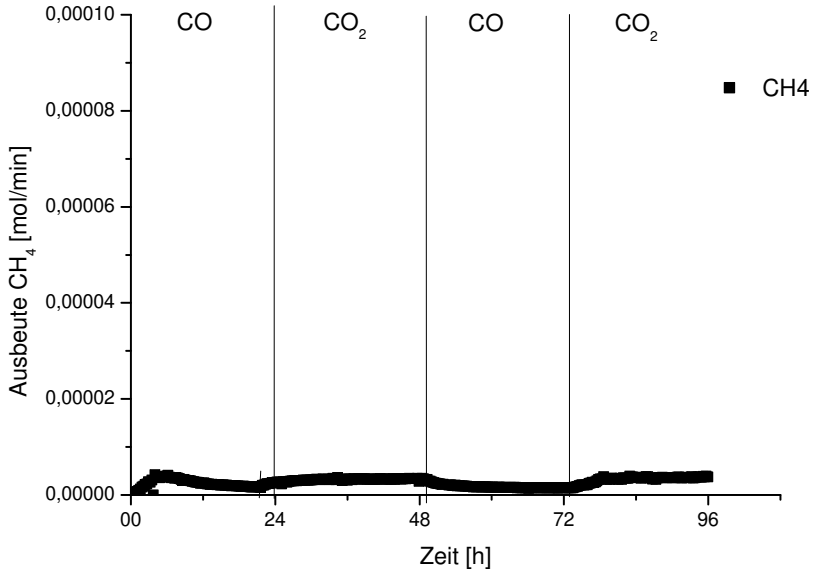


Abbildung 4.42.: *Ausbeute an CH_4 im Verlauf des CO-CO_2 Switch Experiment, Fe5K, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO = 2$ bzw. $H_2/CO_2 = 3$*

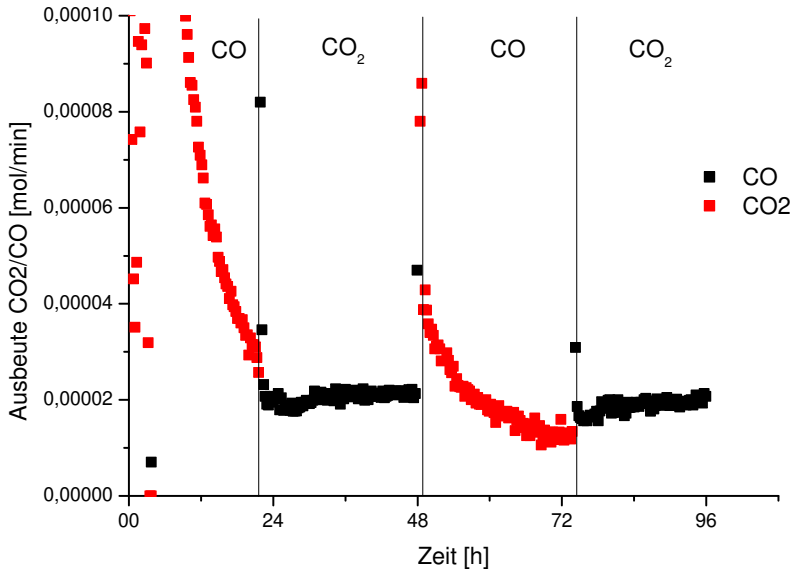


Abbildung 4.43.: *Ausbeute an CO/CO_2 im Verlauf des CO-CO_2 Switch Experiment, Fe5K, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO = 2$ bzw. $H_2/CO_2 = 3$*

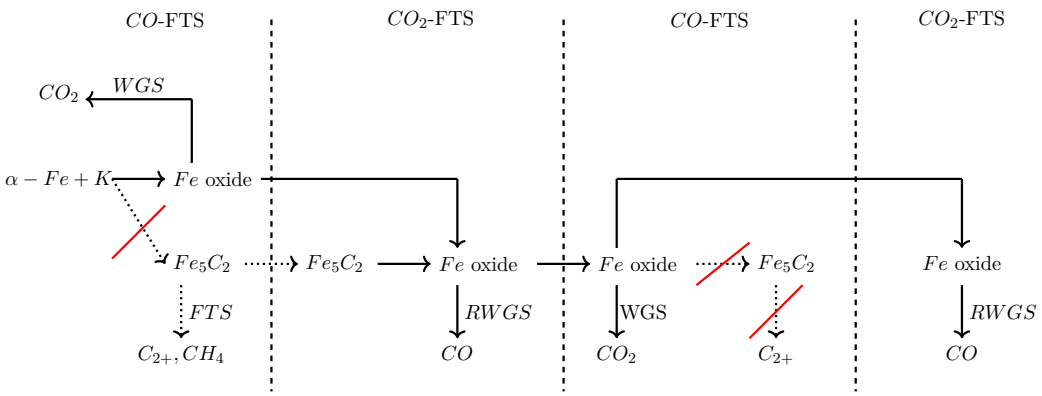


Abbildung 4.44.: *Mechanismus der CO/CO_2 Switch Experimente an Fe2K-Fe10K*

4.6.2. Cobalt

Bei der Untersuchung von CO_2-Fischer-Tropsch an Cobalt wurde eine sehr hohe Selektivität zu Methan und Kohlenmonoxid festgestellt. Im Gegensatz zur klassischen Fischer-Topsch Synthese mit CO kam es nicht zur verstärkten Bildung von höheren Kohlenwasserstoffprodukten. Dies wurde auf die unterschiedlichen Mechanismen der Aktivierung von CO und CO_2 auf Cobalt zurückgeführt. Anhand von CO-CO_2 Switch Experimenten soll nun untersucht werden, ob es sich um zwei unterschiedliche Zustände handelt, zwischen denen frei gewechselt werden kann, oder ob der Katalysator verändert wird.

Abbildung 4.45 zeigt den Umsatz im Verlauf der CO-CO_2-Switch Messungen. Anders

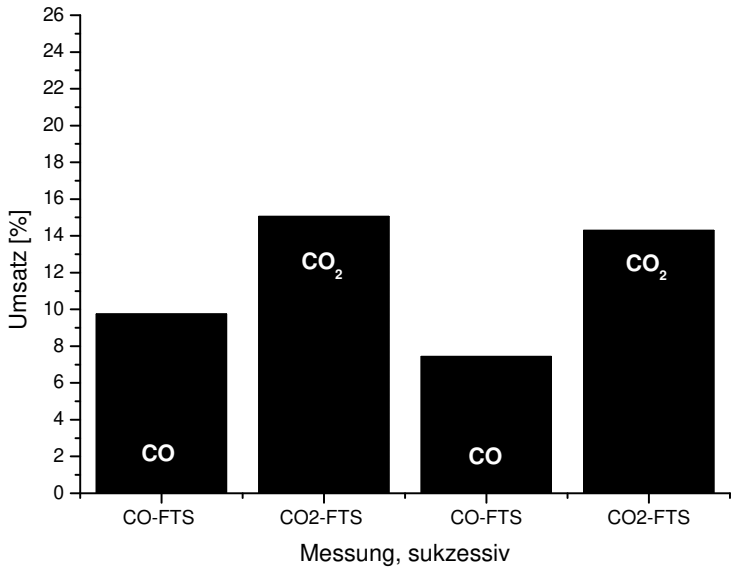


Abbildung 4.45.: *Umsatzverlauf des CO-CO_2 Switch Experiment, Co, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO = 2$ bzw. $H_2/CO_2 = 3$*

als bei den Fe-Katalysatoren ist hier ein höherer Umsatz mit CO_2 zu beobachten. Unter CO_2-FTS liegt der Umsatz mit 15 % höher als bei der klassischer Fischer-Tropsch mit 9-7%. Trotz der Tatsache, dass die Temperatur mit 300 °C deutlich oberhalb der optimalen CO-FT Betriebsbedingungen für Co-haltige Katalysatoren liegt, wird dennoch ein geringer Anteil höherer Kohlenwasserstoffe gebildet (siehe Abb. 4.46). Der Umsatz sowie die Selektivität zu C_{2+} bleibt auch nach dem Umschalten auf CO_2 konstant. Vergleicht man die Umsätze und Methanselektivitäten für die CO_2-FT, so zeigen sich höhere Umsätze und eine vermehrte Bildung von CH_4 (siehe Abb. 4.45 und 4.47). Wie in Kapitel 4.4 erläutert gibt es unterschiedliche Reaktionswege für CO_2 und CO an Co-Katalysatoren. Vergleicht man die Methanselektivät bei der CO_2-FT mit Cobalt als Katalysator (Kapitel 4.4), so ist dort die Methanselektivität mit 45 % deutlich größer als hier nach dem

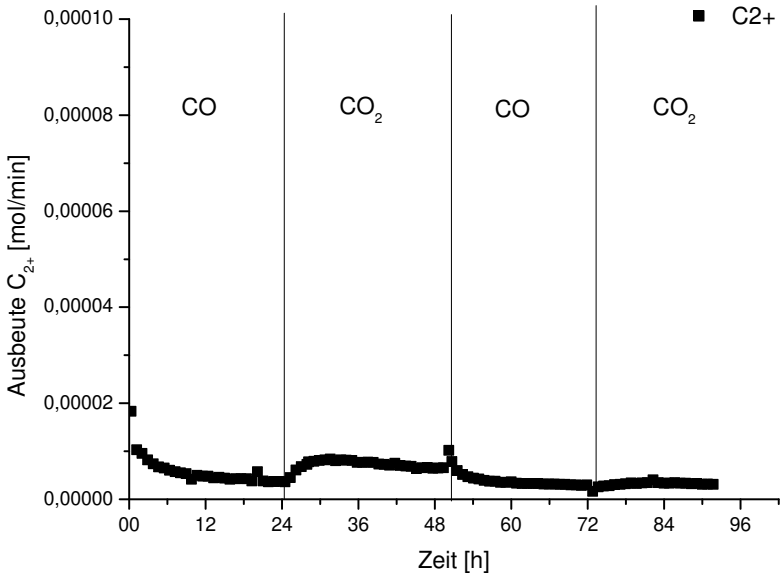


Abbildung 4.46.: *Ausbeute an C_{2+} im Verlauf des CO-CO_2 Switch Experiment, Co, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO = 2$ bzw. $H_2/CO_2 = 3$*

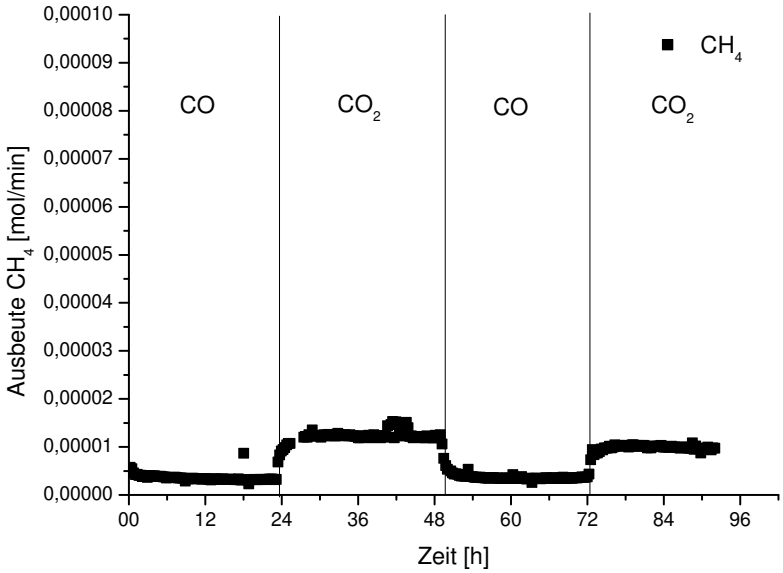


Abbildung 4.47.: *Ausbeute an Methan im Verlauf des CO-CO_2 Switch Experiment, Co, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO = 2$ bzw. $H_2/CO_2 = 3$*

ersten Umschalten von CO auf CO_2. Mit Al_2O_3 geträgerten Co-Katalysatoren wurde sogar ausschließlich Methan gebildet (siehe Kapitel 4.5). Während CO_2 an Cobalt vorwiegend methanisiert wird, bilden sich in Kohlenstoffmonoxid-haltigem Synthesegas vermehrt FT-aktive Zentren aus. Es kann also davon ausgegangen werden, dass bei dem ersten Zyklus mit CO metallisches Cobalt umgewandelt wird und somit für die Methanisierung im 2. Zyklus unter CO_2-FTS Bedingungen nicht mehr zu Verfügung steht. Trotz alledem bleibt der Umsatz und die Methanisierung nach erneutem Umschalten auf CO_2 konstant. Dies bestätigt die Theorie, dass sich die Reaktionswege von CO und CO_2 auf Cobalt grundlegend unterscheiden. Dies soll anhand Abb. 5.1b noch einmal erläutert werden: Bei CO-FTS wird zunächst durch die Chemisorption von CO FTS-

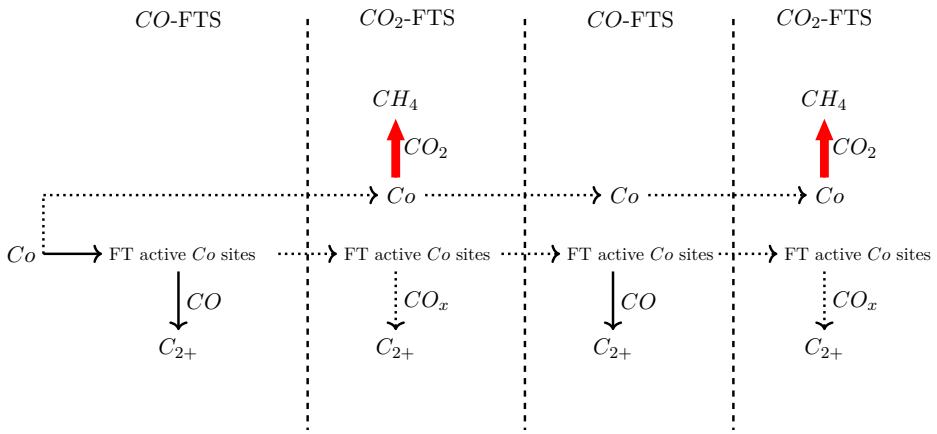


Abbildung 4.48.: *Mechanismus der CO/CO_2 Switch Experimente an Co*

aktive Zentren mit niedriger Koordination ausgebildet [15]. Diese führen in der Folge zur Bildung von FT-Produkten. Mit dem Wechsel auf CO_2 findet an diesen Zentren keine direkte FT-Reaktion statt. Stattdessen wird CO_2 aktiviert und die gebildete C-Spezies hydriert. Das *in-situ* gebildete CO kann jedoch an den FTS-aktiven Zentren zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen beitragen. Betrachtet man die Selektivitätsverteilung nach mehrmaligem Umschalten, reduziert sich die Bildung von FT-Produkten für CO_2 (vgl. Abb. 4.46-4.47). Im Gegensatz dazu bleibt die Bildung an FTS Produkten unter CO-FTS Bedingung stabil. Dies weist darauf hin, dass keine Veränderung der aktiven Phase auftritt und bestätigt die Hypothese der zwei verschiedenen Reaktionswege für CO und CO_2 [43, 122].

Zusammenfassend zeigt sich ein grundsätzlich anderer Einfluss von CO_2 auf Cobalt-basierte Fischer-Tropsch Synthese als auf Eisen-basierte FTS. Unter Verwendung von Eisen-basierten Katalysatoren zeigt sich eine irreversible Veränderung des Katalysators mit dem Wechsel der Gaszusammensetzung. Dies führte zu einer Veränderung der Aktivität unter CO-FTS und zur Stabilisierung der RWGS Reaktion unter CO_2-FTS. Bei Cobalt-haltigen Katalysatoren zeigen sich zwei stabile Reaktionswege, die nicht nachhaltig vom Wechsel auf die jeweils andere Gaszusammensetzung beeinflusst werden.

4.7. Kohlenstoffdioxid-Fischer-Tropsch Experimente mit Ammoniak

Anhand der Vollkatalysatoren Fe, $Fe2K$, $Fe5K$, $Fe10K$ und Co wurde der Einfluss von Ammoniak auf die CO_2-Fischer-Tropsch Synthese untersucht. Diese Systeme waren von den beobachteten Umsätzen und Selektivitäten vielversprechender als die geträgerten Katalysatoren. Zur Untersuchung des Einflusses von Ammoniak wurde zwischen CO_2-FTS und NH_3-CO_2-FTS mit 5 Vol.-% NH_3 hin und her gewechselt. Die GHSV wurde dabei durch Stickstoff konstant gehalten. Die Reaktionsdauer betrug jeweils einen Tag. Abgesehen von einer leichten Desaktivierung im Verlauf der Reaktion, die auch schon für die CO_2-FTS in Kap. 4.3-4.4 berichtet wurde, änderten sich die Umsätze nicht durch Zugabe von Ammoniak zur Eduktgasmischung. Auch die Selektivitäten zeigen keine sprunghaften Veränderungen durch die Zugabe von NH_3. Die kaliumdotierten Fe-Katalysatoren verhielten sich sehr ähnlich, weshalb die Ergebnisse stellvertretend im Folgenden nur anhand des $Fe2K$-Katalysators dargestellt werden.

4.7.1. Ammoniak-Zersetzung

4.7.1.1. Theoretische Berechnung

Bezüglich der Ammoniakstabilität unter Fischer-Tropsch Bedingungen gibt es immer wieder Kontroversen. Bei der Betrachtung der Thermodynamik kann man feststellen, dass Ammoniak sich thermodynamisch zersetzen müsste. Eine Berechnung mittels *ASPEN Plus* zeigt dies deutlich in Abb. 4.49. Dazu wurde ein Gibbs-Reaktor mit den Eingangsgasströmen an H_2, CO/CO_2 der CO-FTS, CO_2-FTS und nur mit NH_3 beladen. Als Produkte wurden H_2O, N_2, H_2, CO und CO_2 zugelassen. Die Zersetzung erfolgte ausschließlich in H_2 und N_2. Der Ammoniakumsatz liegt jeweils über 94 %. Die Anwesenheit von CO_2 retardiert die Zersetzung während unter CO-FTS Bedingungen 100 % Umsatz bei jeder Temperatur thermodynamisch vorliegt. Ammoniak alleine liegt dazwischen und erreicht bei ca. 400 °C fast 100 %. Die Zersetzung ist bis in Bereiche von 50 bar druckunabhängig, danach nimmt sie geringfügig ab.
Der Vorgang der Ammoniak-Zersetzung wird im Zuge der Wasserstoffspeicherung für Brennstoffzellen derzeit wieder intensiv untersucht. Ammoniak lässt sich deutlich leich-

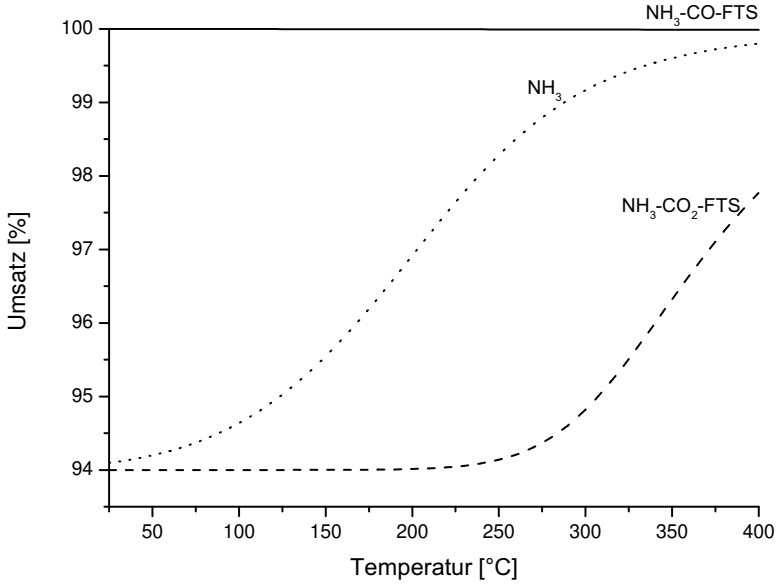


Abbildung 4.49.: *Thermodynamische Simulation der NH_3 Zersetzung bei CO_2-FTS, Gibbs-Reaktor, ASPEN Plus*

ter als Wasserstoff speichern. Die Zersetzung ist leicht endotherm und kann über die folgenden Schritte formuliert werden[126–128]:

$$NH_3(g) + M \rightleftharpoons NH_3\text{-}M \tag{4.5}$$

$$NH_3\text{-}M + M \rightleftharpoons NH_2\text{-}M + H\text{-}M \tag{4.6}$$

$$NH_2\text{-}M + M \rightleftharpoons NH\text{-}M + H\text{-}M \tag{4.7}$$

$$NH\text{-}M + M \rightleftharpoons N\text{-}M + H\text{-}M \tag{4.8}$$

$$2\ N\text{-}M \rightleftharpoons N_2\text{-}M + M \tag{4.9}$$

$$N_2\text{-}M \rightleftharpoons N_2(g) + M \tag{4.10}$$

$$2\ H\text{-}M \rightleftharpoons H_2(g) + 2\ M \tag{4.11}$$

Der RDS ist die Rekombination des atomaren Stickstoffs auf der Oberfläche. Die Reaktion scheint, abhängig vom verwendeten Katalysator, kinetisch gehemmt zu sein. Während Ru und Ni Ammoniak bei niedrigen Temperaturen zersetzen, ist die Reaktion an Fe zu langsam und wird zudem durch K-Promotierung nochmals geringer [129].
Auch für Cobalt ist eine Ammoniak Zersetzung denkbar, dabei ist die Reaktionsrate sogar höher als die an Fe. Bei Co wurde keine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Addition von Mangan oder Chrom festgestellt, aber K steigerte die Reaktionsgeschwindigkeit. Die ab 475 °C einsetzende Nitridbildung führt zur Reaktionsverlangsamung der Ammoniakzersetzung [130, 131]. Für die Fischer-Tropsch Reaktion fan-

den verschieden Autoren eine Verbesserung der Aktivität. Die Selektivität kurzkettiger Fischer-Tropsch Produkte war dabei schon bei niedrigen Temperaturen hoch [132].

4.7.1.2. Experimentelle Überprüfung

Um die Zersetzung von Ammoniak unter Reaktionsbedingungen auszuschließen, wurde NH_3 an Fe und $Fe10K$ bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C und 1 bar untersucht. Die Verringerung des Drucks gegenüber den normalen Reaktionsdrücken von 4 bar hat dabei thermodynamisch eine verbesserte Zersetzung zur Folge. Die Volumenanteile der Gase wurden dabei entsprechend den Reaktionsbedingungen eingestellt und Stickstoff zur Konstanthaltung des Gesamtvolumenstroms und der Kontaktzeit variiert. Es wurden die folgenden Gasmischungen untersucht: NH_3 allein, $NH_3 - H_2$ und $NH_3 - H_2 - CO_2$. Eine Darstellung für $Fe0K$ als Beispiel gibt Tabelle 4.7. Im Bereich der Messgenauigkeit konnte keine NH_3-Zersetzung gemessen werden.

Tabelle 4.7.: *Ammoniak Umsätze an $Fe0K$ nach ca. 45 min TOS in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung, $T = 250\ °C$, $p = 1\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$*

Gaszus.	**Kat.**	**Umsatz[%]**
$NH_3/CO/H_2$	SiO_2	0
NH_3	$Fe0K$	1
NH_3/H_2	$Fe0K$	0
$NH_3/H_2/CO$	$Fe0K$	0

Als weitere Nebenreaktion findet man in der Literatur die Bildung von Ammoniumcarbonaten oder -Bicarbonaten. Als Indiz für die Bildung dieser Spezies wurde in Vorarbeiten von Henkel an der gleichen Versuchsanlage die Bildung eines weißen Feststoffs im Bereich des Nadelventils beobachtet, außerdem konnte ein Signal im MSD dem Ammoniumbicarbonat zugeordnet werden [5]. Beides trat unter CO_2-FTS nicht auf.

4.7.2. Einfluss auf den Umsatz

Aus der Arbeit von Henkel ist bekannt, dass die Zugabe von Ammoniak zum Synthesegasgemisch den Umsatz der FTS nicht stark beeinträchtigt [5]. Anhand der wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren ist in der folgenden Abbildung der Einfluss des Ammoniak-Co-Feeds gezeigt. Die Abbildung 4.50 zeigt den Umsatz an CO_2 an den Katalysatoren Co, $Fe0/2/5K$ über den Verlauf von 48h TOS, wobei nach 24h die Zugabe von 5 Vol.-% NH_3 gestartet wurde. Entsprechend wurde die Stickstoffzugabe reduziert,

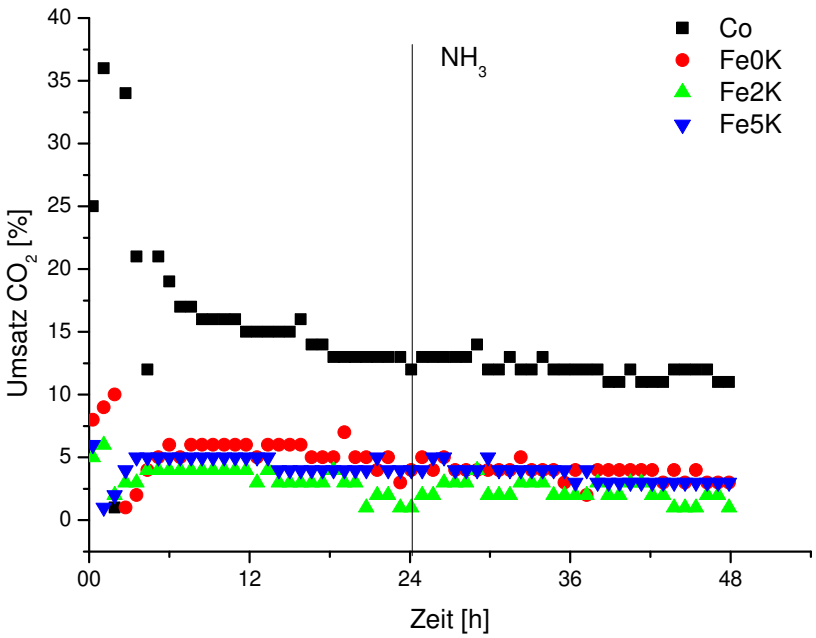


Abbildung 4.50.: *Einfluss von Ammoniak auf den CO_2-Umsatz an Fe, $Fe2K$, Co, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$, 5 vol.-% NH_3*

damit die GHSV unverändert blieb. Wie auch für die einzelnen Katalysatoren in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, zeigt Cobalt im Gegensatz zu Eisen eine höhere Anfangsaktivität (Vgl. auch 4.3-4.4). Diese nimmt mit zunehmender Reaktionszeit ab. Die Einstellung eines stationären Zustandes ist in der Regel nach 24h abgeschlossen. Wie an der Linie erkennbar, wurde nach 24h die Gaszusammensetzung durch die Zugabe von Ammoniak verändert. In dieser Folge traten für die verwendeten Katalysatoren keine sprunghaften Änderungen im Umsatz auf. Lediglich eine geringfügige weitere Abnahme der Umsätze war zu beobachten, die jedoch einhergeht mit dem vorhergehenden Reaktionsverlauf und daher nicht auf die Zugabe von NH_3 zurückgeführt werden kann.

4.7.3. Einfluss auf die Selektivität

Die Selektivität der einzelnen Katalysatoren für CO_2-FTS und $NH_3 - CO_2$-FTS ist in Abbildung 4.51 zusammenfassend dargestellt. Für die Zudosierung von NH_3 ergibt sich keine eindeutige Selektivitätsveränderung. Henkel und Rausch[5, 133] untersuchten den Einfluss von Ammoniak auf die CO-FTS. Bei deren Untersuchungen kam es zu einer Reduktion der Methanselektivität und einer Steigerung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit Zugabe von NH_3, ähnlich wie eine Dotierung mit Alkalimetallen. Die Autoren führten dies auf die veränderte Oberflächenbasizität und die die daher ge-

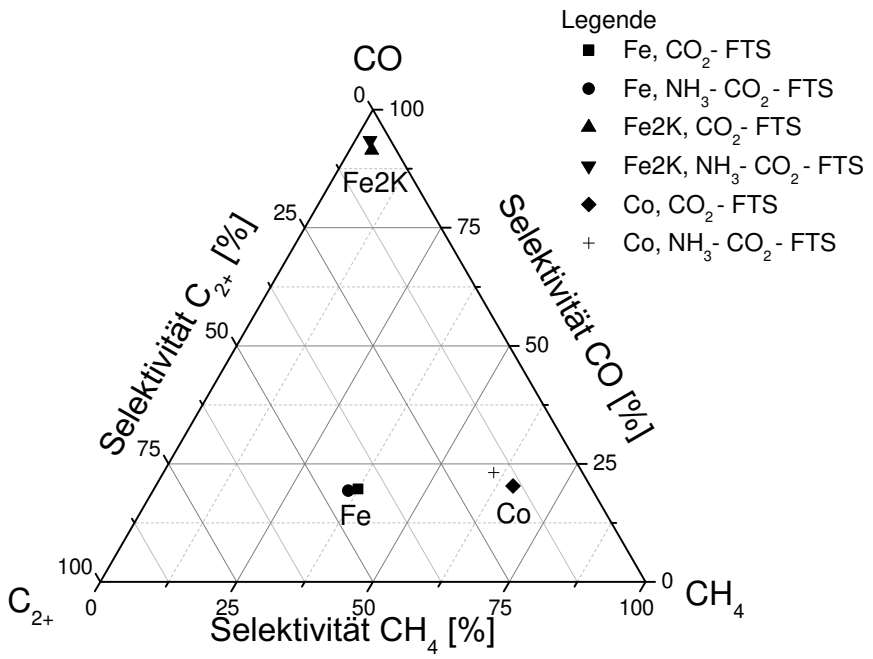


Abbildung 4.51.: *Einfluss von Ammoniak auf die Produktselektivität an Fe, $Fe2K$, Co, $T = 300$ °C, $p = 4$ bar (g), $GHSV = 1920$ h^{-1}, $H_2/CO_2 = 3$, 5 vol.-% NH_3*

hemmte H-Adsorption und die Bindungsaufweitung der $C - -O$ Bindung zurück. Dies steht damit im Gegensatz zu den Untersuchungen mit CO_2. Die Reaktionstemperaturen waren allerdings 50-70 °C höher. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die Adsorption von CO_2 mechanistisch anders verläuft oder dass Ammoniak bei diesen Temperaturen weniger stark auf der Oberfläche wirkt.

4.7.4. Einfluss auf die Olefinbildung

Der Anteil an 1-Olefine innerhalb der jeweiligen *n*-Paraffine, dargestellt in Abbildung 4.52, zeigt keine Abhängigkeit von der Ammoniak Konzentration über den gesamten C-Bereich. In der klassischen Fischer-Tropsch Synthese konnte in Vorarbeitenjedoch ein starker Einfluss festgestellt werden [5, 133]. Bei CO-FTS wurde geschlussfolgert, dass NH_3 die Basizität der Oberfläche erhöht und damit die Bindung $M - CO$ verbessert. Außerdem wurde dadurch die Readsorption der Olefine behindert, was die Ausbeute dieser erhöht. Damit wirkte Ammoniak auf die Olefinbildung wie eine K-Dotierung. Dieser Effekt kann mit CO_2 als Edukt bei 300 °C nicht beobachtet werden.

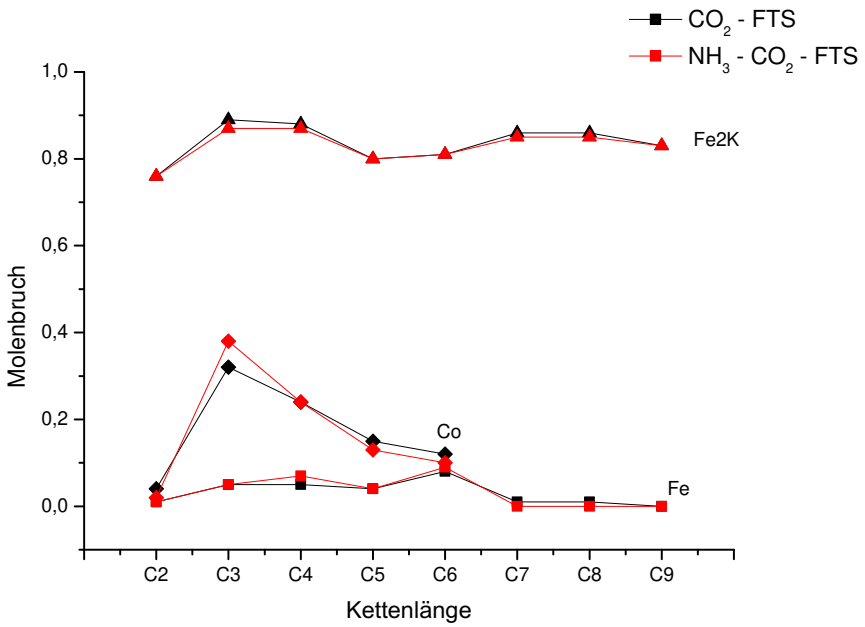


Abbildung 4.52.: *Einfluss von Ammoniak auf die Olefinbildung an* Fe, $Fe2K$, Co, $T = 300\ °C$, $p = 4\ bar\ (g)$, $GHSV = 1920\ h^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$, *5 vol.-%* NH_3

Effekt des Ammoniaks auf die Kohlenstoffdioxid-FTS: Zusammenfassung

Bei allen untersuchten Katalysatoren konnten keine N-haltigen Komponenten nachgewiesen werden. Diese werden nach Erkenntnissen von Henkel und Rausch [5, 133] aus den Oxygenaten oder einer gemeinsamen Vorstufe gebildet. Die Bildung von Oxygenaten trat bei Verwendung von CO_2 als Edukt jedoch nicht auf. In Bezug auf die These der Aktivierung von CO_2 über eine COH-Spezies nach Pichler *et al.* [22] kann geschlossen werden, dass bei einer O-haltigen Vorstufe sowohl Oxygenate als auch deren N-haltigen Pendents hätten gebildet werden müssen. Dieser Mechanismus scheint damit für die gegebene Reaktionsbedingungen nicht haltbar, oder die Bildung der N-haltigen Komponenten verläuft über die Readsorbtion von Oxygenaten. Gaube *et al.* [21] vermuteten, dass die Fischer-Tropsch Reaktion an zwei Zentren mit unterschiedlichen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten verläuft. Dabei findet an einem Zentrum ein Alkylmechanismus und am anderen ein CO-Insertionsmechanismus statt. Der CO-Insertionsmechanismus hat dabei die höhere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und wird allgemein als Möglichkeit zur Bildung von Oxygenaten gesehen. Die Tatsache, dass keine Oxygenate gebildet wurden und insgesamt ein geringes Kettenwachstum auftrat, könnte als Indiz dafür gesehen werden, dass diese CO-aktiven Zentren bei der CO_2-FTS nicht vorliegen. Die Beobachtung, dass bei Fehlen der Oxygenate auch keine N-haltigen Verbindungen gebildet werden, stützt allerdings den postulierten Bildungsmechanismus von Henkel *et al.* [5].
Zusammenfassend kann unter den untersuchten Bedingungen sowohl an Eisen als auch

an Cobalt-basierten Katalysatoren kein Effekt des Ammoniaks festgestellt werden. Es kam nicht zu einem messbaren Umsatz an NH_3. Es kam allerdings genauso wenig zu einer Desaktivierung des Katalysators. Das gesamte FT-Spektrum blieb von Ammoniak unbeeinflusst.

5. Zusammenfassung

Die CO_2-Aktivierung unter Fischer-Tropsch Bedingungen wurde anhand Eisen- und Cobalt-basierter Katalysatoren im Bereich von 230-350 °C und 4 bar(a) untersucht. Neben Vollkatalysatoren wurden auch Fe-, Co- und bimetallische $FeCo$ Katalysatoren auf Al_2O_3 und SiO_2 geträgert auf ihre Eignung geprüft. Durch Zusatz verschiedener Promotoren wie Kalium und Kupfer wurde versucht, das Produktspektrum in den Bereich der Fischer-Tropsch Produkte C_{2+} zu verschieben. Außerdem wurde durch Zugabe von 5 Vol.% Ammoniak zum H_2/CO_2-Synthesegas der Einfluss auf die Fischer-Tropsch Reaktion betrachtet.
Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der CO_2-Aktivierung wurde 300 °C als optimale Temperatur für die Bildung von Fischer-Tropsch Produkten ermittelt. An allen Vollkatalysatoren konnten CO, CH_4 und Fischer-Tropsch typische Produkte wie Paraffine und Olefine verschiedener Kettenlängen gebildet werden. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten waren dabei bei allen Katalysatoren deutlich geringer als bei der klassischer CO-Fischer-Tropsch. Insgesamt zeigten die unpromotierten Fe-Katalysatoren die höchste Tendenz zur Bildung typischer Fischer-Tropsch Produkte im Bereich C_{2+}. Kalium Promotierungen im Bereich von 2-10 Gew.% K führten zu einer Reduzierung der Aktivität der Katalysatoren verbunden mit einer Selektivitätsverschiebung zu CO.
Geträgerte Fe-Katalysatoren zeigen eine Selektivitätsabhängigkeit vom verwendeten Trägermaterial. SiO_2-geträgerte FeK-Katalysatoren verhielten sich wie die Kalium-Eisen Vollkatalysatoren und bilden hohe Anteile an CO. Kupfer als Promotor zeigt keine Änderung der Selektivität. Al_2O_3-geträgerte Katalysatoren zeigen jedoch mit zunehmender Promotierung durch K und $Cu-K$ eine Umsatzsteigerung und Verschiebung der Selektivität zu C_{2+}. Auch hatte K bei Fe-haltigen Katalysatoren auf SiO_2 geträgert einen Effekt auf das Olefin/Paraffin-Verhältnis. Die Readsorptionsrate wurde gehemmt und es entstanden primär Olefine. Auf Al_2O_3 war dieser Effekt nicht so ausgeprägt. Der Grund für diese Trägerabhängigkeit kann auf die unterschiedliche Basizität der verwendeten Trägermaterialien zurückgeführt werden. Al_2O_3 als Trägermaterial schwächt die Wirkung basischer Promotoren deutlich stärker ab, als der leicht basische Träger SiO_2.
Der verwendete Cobalt-Vollkatalysator zeigte eine deutliche Tendenz zur Bildung von Methan. Nicht nur der Anteil an C_{2+}, sondern auch das Kettenwachstum war gegenüber Fe deutlich verringert. Ohne RWGS-Aktivität konnten dennoch hohe Mengen CO an den Cobalt-Vollkatalysatoren nachgewiesen werden. Das Auftreten von CO wurde auf die Aktivierung von CO_2 zu C-, O- und CO-Spezies zurückgeführt. Während die Koh-

lenstoffspezies zu Methan hydriert wurden, ist es möglich, dass CO desorbiert und daher nicht am Kettenwachstum teilnimmt. Dies korreliert mit dem gleichzeitig geringen Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen.
Im Vergleich dazu verhielten sich die geträgerten Cobalt-Katalysatoren anders. Hier wurde ausschließlich Methan gebildet. Dieses Phänomen kann über die kleineren Kristallite auf den Trägern erklärt werden. Bei der Dotierung mit Cu sank der Umsatz an CO_2. Gleichzeitig konnte durch TPR-Untersuchungen die Bildung einer schwer reduzierbaren Spezies, wahrscheinlich einer $Co-Cu$-Legierung, gezeigt werden. Bei der Untersuchung bimetallischer geträgerter $Fe-Co$ Katalysatoren konnten keine synergetischen Effekte gefunden werden. Selektivitätsdominierend ist in den meisten Fällen die Cobalt Komponente. Besonders bei der Promotierung mit Cu wird die Bildung einer inaktiven $Co-Cu$ Phase deutlich. Der $FeCoCuK/Al_2O_3$ Katalysator zeigt ähnliche Produktverteilung wie ein $FeCuK/Al_2O_3$-Katalysator. Co wird anscheinend weitestgehend desaktiviert. Dieses Phänomen kann als weiteres Indiz für die Bildung einer FTS-inaktiven Co-Cu-Phase gesehen werden.

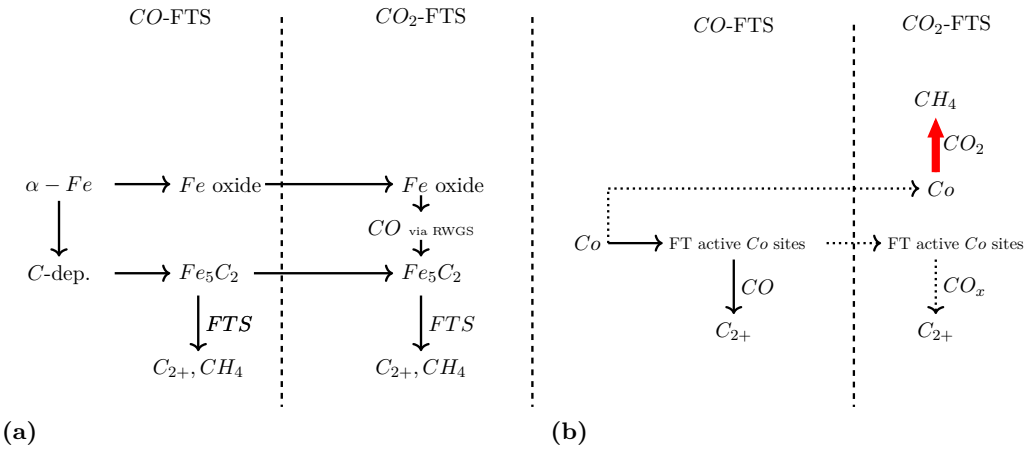


Abbildung 5.1.: *Mechanismus der CO/CO_2 Switch Experimente an:*
6.1a $Fe0K$
5.1b Co

Fasst man die Ergebnisse der CO-CO_2-Switch Experimente zusammen, so lassen sich die Unterschiede in der katalytischen Umsetzung unter FTS-Bedingungen der beiden Edukte anhand von Eisen- und Cobalt-Katalysatoren erkennen. In Abb. 5.1 sind die Reaktionswege der aktiven Phasen des Katalysators für beide Betriebsarten verdeutlicht.
Während der CO-FTS wurde ein typisches Produktspektrum an Fe festgestellt, welche aus CO_2, CH_4 und höheren Kohlenwasserstoffen bestand. Jedoch wurde im Vergleich zu anderer Literatur eine erniedrigte C_2+ und CH_4 Selektivität sowie eine erhöhte Rate an CO_2 beobachtet. Dies kann vor allem durch die rund 70 °C höhere Reaktortemperatur erklärt werden, welche zur Aktivierung von CO_2 nötig war. An Fe wurde trotz alledem

ein Anteil von rund 30 Prozent C_2+ detektiert. Bei Umschalten auf CO_2 sank die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen ab und es wurde vermehrt CO gebildet. Dies lässt sich durch die Eigenschaft von Fe-oxid, die $RWGS$-Reaktion zu katalysieren, erklären. Das entstandene CO kann dann in einem zweiten Schritt weiter an Fe-Carbid, analog der CO-FTS höhere Kohlenwasserstoffe bilden. Der deutliche Einbruch an C_2+ unter CO_2 spricht dafür, dass die FTS-Reaktion mit CO_2 über $in\ situ$ gebildetes CO verläuft.
Cobalt zeigte hingegen zwei unterschiedliche pseudostabile Reaktionsbereiche. Unter CO_2-FTS war die Methanisierung gegenüber der CO-FTS deutlich erhöht. Der Umsatz stieg mit CO_2 dabei ebenfalls deutlich an. Dies lässt sich durch die Aktivierung des CO_2 an Cobalt erklären. Die gebildeten Kohlenstoffspezies reagieren mit CO_2 jedoch bevorzugt zu Methan. Durch Umschalten der Edukte konnten zwischen den Bereichen gewechselt werden, ohne dass es zu einer Desaktivierung der CO- oder CO_2-Fischer-Tropsch aktiven Phase kam. Dies spricht dafür, dass es sich bei der Aktivierung von CO_2 und CO um unterschiedliche Reaktionspfade handelt.
Betrachtet man den Einfluss von NH_3 auf die FTS mit CO_2, so stellt man fest, dass im Gegensatz zur klassischen FTS keine Bildung von N-haltigen Komponenten beobachtet werden kann. Dies stützt die These, dass die N-haltigen Verbindungen Amine, Amide und Nitrile durch sauerstoffhaltige Vorstufen oder die Reinsertion von Oxygenaten erfolgt. Kommt es nicht zur Oxygenatbildung, so zeigt auch Ammoniak keinen Effekt auf das FT-Produktspektrum. Die Reaktion wird auch im Hinblick auf den Umsatz nicht durch die Anwesenheit von Ammoniak beeinflusst.

6. Synopsis

At reaction temperatures of 230 - 350 °C and pressures of 4 bar (a) the Fischer-Tropsch reaction of CO_2 was tested on iron and cobalt based catalyst systems. Bulk metal catalysts of Fe and Co as well as silica and alumina supported and bimetallic $FeCo$ catalysts were in the scope of the investigations. In order to shift the typical product spectra of the FTS towards C_{2+} promotors such as potassium and copper were introduced. Furthermore the addition of 5 vol-% NH_3 into the synthesis gas mixture of H_2/CO_2 and the effect on the Fischer-Tropsch reaction was studied.
During temperature variation measurements, 300 °C was derived as optimum temperature for the activation of carbon-dioxide and formation of FT-products. With all bulk metal catalysts CO, CH_4 and Fischer-Tropsch products such as paraffins and olefins of various chain lengths could be obtained. Comparing with the classical Fischer-Tropsch reaction with CO as educt, the chain growth probabilities were lowered significantly. Unpromoted iron catalyst showed the highest tendency to form typical FTS products within the C_{2+} range. The addition of potassium as promotor in the range of 2 - 10 wt.-% showed a reduction in activity and an increase in the CO selectivity.
Supported Fe-catalysts showed a strong selectivity dependence towards the used support material. Silica based Fe catalysts behave similar to bulk FeK catalyst showing high tendency to form CO and the addition of Cu showed no change in selectivity. In contrast with alumina supported catalyst with K and $K-Cu$ as promotor a increase in conversion and shift towards the desired C_{2+} fraction could be observed. Similar differentiation could be observed with the olefin/paraffin ratio. Whereas potassium on Fe/SiO_2 increased the olefin content by inhibition of readsorption this effect could not be seen with alumina support. As root cause a difference in surface acidity of the two used support materials can be suspected, leading to a weakening effect of basic promotors such as K by more acidic Al_2O_3 support compared to silica.
The used cobalt bulk catalyst formed as primary product methane with a reduced fraction of C_{2+} and chain growth compared to iron catalysts. In contrast to literature reporting no RWGS activity for Co bulk catalysts high amounts of CO could be detected in the reaction spectra. This could be explained by the activation mechanism of CO_2 to $C-$, $O-$ and CO surface species. With the preferred reaction of the C-species towards methane CO is more likely to desorb and as such does not contribute to chain growth resulting in high methane and low C_{2+} selectivities.
Compared to the bulk catalyst however supported Co catalyst showed a different beha-

vior. With smaller crystallite sizes and therefore higher surface area exclusively methane could be formed. With the addition of Cu to the supported Co catalyst a poisoning effect was visible. The conversion efficiency was significantly reduced by the addition of small amounts of Cu and TPR measurements showed the formation of a high temperature reduction peak corresponding to an inactive $Cu - Co$ phase.
Bimetallic $Fe - Co$ catalyst showed no synergetic effect and the higher intrinsic activity of Co lead to a domination on the product spectra and high methane selectivity. Again with the addition of Cu, selective poisoning of the Co function was observable with direct shift in the product spectra towards CO and C_{2+}. For example $FeCoCuK/AL_2O_3$ showed the same selectivity as $FeCuK/Al_2O_3$. This is another evidence pointing towards the formation of an inactive $Co - Cu$ phase.

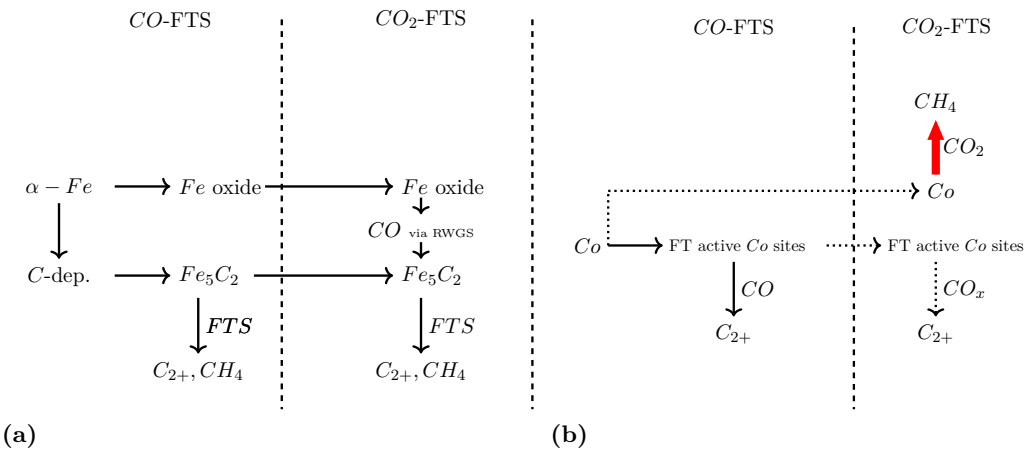


Abbildung 6.1.: *Mechanism of CO/CO_2 switch experiments on:*
6.1a $Fe0K$
6.1b Co

Figure 6.1 is summarizing the $CO - CO_2$ switch experiments and the differences in activation under FTS conditions on iron and cobalt . The reactions pathways differ for both active metals resulting in a shift of product spectra and different activation/deactivation behavior.
With Fe a typical FTS spectrum could be detected under CO-FTS. It consisted mainly of CO_2, CH_4 and higher hydrocarbons. The needed temperature of 300 °C for CO_2-FTS explains in a decrease of C_{2+} and CH_4 selectivity under CO-FTS compared to known literature. With the switch of educt gas to CO_2 however the C_{2+} selectivity decreased significantly. In correlation the CO formation was increased. This can be explained via the RWGS reaction on Fe oxides. The resulting CO can *in situ* form hydrocarbons on the carbidic Fe centres. The significant drop in activity and selectivity points towards this proposed reaction pathway.
In contrast Co showed two pseudo-stable reaction equilibria. With CO_2 methanation was the preferred catalytic reaction pathway leading to almost exclusively methane and

higher conversion rates compared to CO-FTS where more higher hydrocarbons could be observed. This is an indication that with cobalt CO_2 can directly be activated without dissociation. With the high surface coverage of hydrogen methane is than the preferred product. With switching educt gas mixture the reaction pathway changed and remained stable without deactivation throughout the measurement. This is evidence that two independent activation pathways exist for CO and CO_2 on cobalt.
With the addition of NH_3 to the CO_2-FTS in contrast to CO-FTS no N-containing products were formed. The product spectra and selectivity remained unchanged. This points out, that the proposed reaction pathway of nitrogen containing compound being formed from oxygenates is most likely. With CO_2-FTS no oxygenates could be formed as CO insertion mechanism does not play the key role - as such no N compounds could be observed.

Literaturverzeichnis

[1] Sabatier, P. ; Senderens, J.B.: Hydrogenation of CO over Nickel to Produce Methane. In: *Comptes Rendus Acad. Sci.* 134 (1902), S. 514–516 1, 2.2.1

[2] Schulz, H.: Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. In: *Applied Catalysis A: General* 186 (1999), S. 3–12 1, 2.3, 4.4

[3] Steynberg, A. ; Dry, M. (Hrsg.): *Fischer-Tropsch Technology*. Elsevier Scientific Publishing Company, 2004 1, 1.1

[4] Sango, Tawanda: *Nitrogen-containing compunds from ammonia co-feed to the Fischer-Tropsch synthesis*, University of Cape Town, Diplomarbeit, 2010 1, 2.11

[5] Henkel, Robert: *The influence of ammonia on Fischer-Tropsch synthesis and formation of N-containing compunds*, Universität Oldenburg, Diss., 2012 1, 2.3.1, 3.1, 4.2.1, 4.7.1.2, 4.7.2, 4.7.3, 4.7.4, 4.7.4, B.2, B.4

[6] *Kapitel* 3 Mechanistic Understanding of Catalytic CO_2 Activation from First Principles Theory. In: Ge, Q.: *Activation of Carbon Dioxide*. Elsevier Scientific Publishing Company, 2013, S. 49–79 1, 2.2.1.1

[7] Dimascio, F. ; Willauer, H. D. ; Hardy, D. R. ; Lewis, M. K. ; Williams, F. W.: Extraction of Carbon Dioxide from Seawater by Electrochemical Acidification Cell Part I - Initial Feasibility Studies / Navy Technology Center for Safety and Survivability Chemistry Division. 2010. – Forschungsbericht 1.1

[8] Müller, K. ; Mokrushina, L. ; Arlt, W.: Thermodynamic Constraints for the Utilization of CO_2. In: *Chemie Ingenieur Technik* 86 (2014), Nr. 4, S. 497–503 1.1

[9] Dry, M. E.: The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. In: *Catalysis Today* 71 (2002), S. 227–241 2.1, 2.1

[10] Morales, Fernando ; Weckhuysen, Bert M.: Promotion Effects in Co-based Fischer-Tropsch Catalysis. In: *Catalysis* 19 (2006), S. 1–40 2.1, 2.2, 2.1.3

[11] Schulz, H. ; Beck, K. ; Erich, E.: Mechanism of the Fischer-Tropsch Process. In: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 36 (1988), S. 457–471 2.1, 2.1.1, 4.3.2

[12] Schulz, H. ; Steen, E. van ; Claeys, M.: Selectivity and mechanism of Fischer-Tropsch synthesis with iron and cobalt catalysts. In: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 81 (1994), S. 455–460 2.1, 2.1.3, 2.2.2

[13] Bukur, D. B. ; Mukesh, D. ; Patel, S. A.: Promoter Effects on Precipitated Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990), S. 194–204 2.1, 2.1.3, 4.3.2, 4.3.2, 4.3.3, 4.6.1

[14] Todic, B. ; Olewski, T. ; Nikacevic, N. ; Bukur, D. B.: Modelling of Fischer-Tropsch Product Distribution over Fe-based Catalyst. In: *Chemical Engineering Transactions* 32 (2013), S. 793–798 2.1, 2.1.1, 4.3.2

[15] Schulz, H.: Selforganization in Fischer-Tropsch synthesis with iron- and cobalt catalysts. In: *Catalysis Today* 228 (2014), S. 113–122 2.1, 2.1.1, 2.1.2, 2.4, 2.1.2, 4.3.1, 4.12, 4.23, 4.4, 4.5, 4.6.1, 4.6.1, 4.6.2

[16] Dry, M. E. ; Anderson, J. R.: In: *Catalysis Science & Technlogy* 1 (1981), 159–255 S. 2.2

[17] Madon, R. J. ; Iglesia, E.: The Importance of Olefin Readsorption and H_2/CO Reactant Ratio for Hydrocarbon Chain Growth on Ruthenium Catalysts. In: *Journal of Catal.* 139 (1993), S. 576–590 2.1

[18] Iglesia, E. ; Soled, S. L. ; Fiato, R. A. ; Via, G. H.: Bimetallic Synergy in Cobalt-Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 143 (1993), S. 345–368

[19] Iglesia, E. ; Reyes, S. C. ; Madon, R. J.: Selectivity Control and Catalyst Design in the Fischer-Tropsch Synthesis: Sites, Pellets, and Reactors. In: *Advances in Catalysis* 39 (1993), S. 221–302 2.1

[20] Mabaso, Evans I.: *Nanosized Iron Crystallites for Fischer-Tropsch Synthesis*, University of Cape Town, Diss., 2005 2.1, 2.3, 4.6.1

[21] Gaube, J. ; Klein, H.-F.: Studies on the reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis on iron and cobalt. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 283 (2008), S. 60–68 2.1.1, 2.7, 2.1.3, 2.1.3, 4.7.4

[22] Pichler, H.: Ein Rückblick auf 25 Jahre Forschungsarbeit über die Fischer-Tropsch-Synthese und verwandte Verfahren unter besonderer Berücksichtigung des in Frage kommenden Reaktionsmechanismus. In: *Brennst.-Chem.* (1952), S. 271 2.1.1, 2.1.2, 2.1.2, 2.2.1.1, 4.7.4

[23] Jenness, G. R. ; Schmidt, J. R.: Unraveling the Role of Metal-Support Interactins in Heterogeneous Catalysis: Oxygenate Selectivity in Fischer-Tropsch Synthesis. In: *ACS Catal.* 3 (2013), S. 2881–2890 2.1.1

[24] Schulz, Hans ; Riedel, Thomas ; Schaub, Georg: Fischer-Tropsch principles of co-hydrogenation on iron catalysts. In: *Topics in Catalysis* 32 (2005), S. 117–124 2.3, 4.4

[25] Güttel, R. ; Knochen, J. ; Kunz, U. ; Turek, T.: Fischer-Tropsch-Synthese an Monolith-Katalysatoren bei Rezirkulation der Flüssigkeit. In: *Chemie Ingenier Technik* 79 (2007), Nr. 9, S. 1295 2.3, 4.4

[26] Li, S. ; Meitzner, G. D. ; Iglesia, E.: Structure and Site Evolution of Iron Oxide Catalyst Precursors during the Fischer-Tropsch Synthesis. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), Nr. 24, S. 5743–5750 2.1.2, 2.1.3, 2.1.3, 4.3.3

[27] Fischer, N. ; Clapham, B. ; Feltes, T. ; Steen, E. van ; Claeys, M.: Size-Dependent Phase Transformation of Catalytically Active Nanoparticles Captured In Situ. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014), S. 1342–1345 2.1.2, 2.2.2, 4.4

[28] Schulz, H. ; Nie, Z. ; Ousmanov, F.: Construction of the Fischer-Tropsch regime with cobalt catalysts. In: *Catalysis Today* 71 (2002), S. 351–360 2.5, 2.1.2, 2.6, 4.5

[29] Schulz, H.: Major and minor reactions in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts. In: *Topics in Catalysis* 26 (2003), Nr. 1-4, S. 73–85 2.1.2, 4.12, 4.3.2, 4.23, 4.5

[30] Visconti, C. G. ; Lietti, L. ; Tronconi, E. ; Forzatti, P. ; Zennaro, R. ; Finocchio, E.: Fischer-Tropsch synthesis on a Co/Al_2O_3 catalyst with CO_2 containing syngas. In: *Applied Catalysis A: General* 355 (2009), S. 61–68 2.1.2, 2.2, 2.2.1.1, 2.2.1.1, 4.4

[31] Melaet, G. ; Lindeman, A. E. ; Somorjai, G. A.: Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Synthesis and in the Hydrogenation of CO_2 Studied with Nanoparticle Model Catalysts on Silica. In: *Top. Catal.* 57 (2014), S. 500–507 2.1.2, 2.2, 4.4

[32] Kazansky, V.B. ; Zaitsev, A.V. ; Borovkov, V.Yu. ; Lapidus, A.L.: Infrared Diffuse Reflectance Study of Alkali promoted Iron/Alumina and Cobalt/Alumina Fischer-Tropsch Catalysts prepared by Decomposition of Carbonyls. In: *Applied Catalysis* 40 (1988), S. 17–25 2.1.3, 4.3.2, 4.3.2

[33] Boz, Ismail: Higher alcohol synthesis over a K-promoted $Co_2O_3/CuO/ZnO/Al_2O_3$ catalyst. In: *Catalysis Letters* 87 (2003), S. 187–194 2.1.3, 4.3.3, 4.6.1

[34] Courty, P. ; Durand, Daniel ; Freund, Edouard ; Sugier, Andre: $C_1 - C_6$ Alcohols from Synthesis Gas on Copper-Cobalt Catalysts. In: *Journal of Molecular Catalysis* 17 (1982), S. 241–254 2.1.3

[35] Chaumette, P. ; Courty, P. ; Durand, D. ; Grandvallet, P. ; Travers, C.: *Alcohol manufacturing process and catalyst therefor*. UK Patent, November 1985 2.1.3

[36] Kiennemann, A. ; Diagne, C. ; Hindermann, J. P. ; Chaumette, P. ; Courty, P.: Higher Alcohols Synthesis from $CO + 2H_2$ on Cobalt-Copper Catalyst: Use of Probe Molecules and Chemical Trapping in the Study of the Reaction Mechanism. In: *Applied Catalysis* 53 (1989), S. 197–216 2.1.3

[37] Baker, J. E. ; Burch, R. ; Hibble, S. J. ; Loader, P. K.: Properties of silica-supported Cu/Co bimetallic catalysts in the synthesis of higher alcohols. In: *Applied Catalysis* 65 (1990), S. 281–292 2.1.3, 4.2.2, 4.5, 4.5

[38] Mouaddib, N. ; Perrichon, V. ; Martin, G.A.: Characterization of copper-cobalt catalyst for alcohol synthesis from syngas. In: *Applied Catalysis A: General* (1994), Nr. 118, S. 63–72 2.1.3

[39] Wang, J. ; Oukaci, R. ; Wender, I. ; Blackmond, D.G.: Alcohol Synthesis from CO/H_2 over $Co/Cu/ZnO/Al_2O_3$: In situ Addition of CH_3NO_2. In: *Journal of Catal.* 153 (1995), S. 100–107 2.1.3, 2.2

[40] Sirijaruphan, A. ; Horváth, A. ; Jr., J. G. G. ; Oukaci, R.: Cobalt aluminate formation in alumina-supported cobalt catalysts: effects of cobalt reduction state and water vapor. In: *Catalysis Letters* 91 (2003), Nr. 1-2, S. 89–94 2.1.3, 4.2.2

[41] Fujiwara, M. ; Ando, H. ; Tanaka, M. ; Souma, Y.: Hydrogenation of carbon dioxide over Cu-Zn-chromate/zeolithe composite catalyst: The effects of reaction behaviour of alkenes on hydrocarbon synthesis. In: *Applied Catalysis A: General* 130 (1995), S. 105–116 2.2

[42] Fujiwara, M. ; Ando, H. ; Matsumoto, M. ; Matsumura, Y. ; Tanaka, M. ; Souma, Y.: Hydrogenation of Carbon Dioxide over Fe-ZnO/Zeolite Composite Catalysts. In: *Chemistry Letters* (1995), S. 839–840 2.2

[43] Yao, Y. ; Liu, X. ; Hildebrandt, D. ; Glasser, D.: The efffect of CO_2 on a cobalt-based catalyst for low temperature Fischer-Tropsch synthesis. In: *Chemical Engineering Journal* 193-194 (2012), S. 318–327 2.2, 4.4, 4.6.2

[44] Kim, S.-M. ; Bae, J.-W. ; Lee, Y.-J. ; Jun, K.-W.: Effect of CO_2 in the feed stream on the deactivation of $Co{-}\gamma{-}Al_2O_3$ Fischer-Tropsch catalyst. In: *Catalysis Communications* 9 (2008), S. 2269–2273 2.2

[45] Gnanamani, M. K. ; Shafer, W. D. ; Sparks, D. E. ; Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: Effect of CO_2 containing syngas over Pt promoted $Co/\gamma - Al_2O_3$ and K-promoted Fe catalysts. In: *Catalysis Communications* 12 (2011), S. 936–939 2.2

[46] Riedel, T. ; Claeys, M. ; Schulz, H. ; Schaub, G. ; Nam, S.-S. ; Jun, K.-W. ; Choi, M.-J. ; Kishan, G. ; Lee, K.-W.: Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H_2/CO and H_2/CO_2 syngas using Fe- and Co-based catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* (1999), Nr. 186, S. 201–213 2.2

[47] Liu, Z.-T. ; Li, Y.-W. ; Zhou, J.-L. ; Zhang, B.-J.: Intrinsic Kinetics of Fischer-Tropsch Synthesis over an Fe-Cu-K Catalyst. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995), Nr. 18, S. 3255–3261 2.2

[48] Sakurai, H. ; Haruta, M.: Carbon dioxide and carbon monoxide hydrogenation over gold supported on titanium, iron and zinc oxides. In: *Applied Catalysis A: General* 127 (1995), S. 93–105 2.2

[49] Satthawong, R. ; Koizumi, N. ; Song, C. ; Prasassarakich, P.: Bimetallic Fe-Co catalysts for CO_2 hydrogenation to higher hydrocarbons. In: *Journal of CO2 Utilization* 3-4 (2013), S. 102–106 2.2, 4.5

[50] Kang, S. C. ; Jun, K.-W. ; Lee, Y.-J.: Effects of the CO/CO_2 Ration in Synthesis Gas on the Catalytic Behaviour in Fischer-Tropsch Synthesis Using $K/Fe-Cu-Al$ Catalysts. In: *Energy & Fuels* 27 (2013), S. 6377–6387 2.2

[51] Wang, W. ; Gong, J.: Methanation of carbon dioxide: an overview. In: *Front. Chem. Sci. Eng.* 5 (2011), Nr. 1, S. 2–10 2.2.1, 2.2.1.1

[52] Mills, G. A. ; Steffgen, F. W.: Catalytic Methanation. In: *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 8 (1974), Nr. 1, S. 159–210 2.2.1

[53] Henderson, M.A. ; Worley, S.D.: An Infrared Study of the Hydrogenation of Carbon Dioxide on Supported Rhodium Catalysts. In: *J. Phys. Chem.* 89 (1985), S. 1417–1423 2.2.1

[54] Weatherbee, G. D. ; Bartholomew, C. H.: Hydrogenation of CO_2 on Group VIII Metals. In: *Journal of Catal.* 87 (1984), S. 352–362 2.2.1

[55] Fujita, S.-I. ; Takezawa, N.: Difference in the selectivity of CO and CO_2 methanation reactions. In: *Chemical Engineering Journal* 68 (1997), S. 63–68 2.8

[56] Bahr, H. A. ; Jessen, V.: Die Kohlenoxy-Spaltung am Kobalt. In: *Berichte der deutschen Chemieschen Gesellschaft* 63 (1930), Nr. 8, S. 2226–2237 2.2.1.1

[57] Bahr, H. A. ; Jessen, V.: Die Kohlenoxyd-Spaltung and Eisenoxyd und Eisen. In: *Berichte der deutschen Chemieschen Gesellschaft* 66 (1933), Nr. 9, S. 1238–1247 2.2.1.1

[58] Choe, S. J. ; Kang, H. J. ; Kim, S.-J.. ; Park, S.-B. ; Park, D. H. ; Huh, D. S.: Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO_2 Methanation on

the Ni(111) Surface: ASED-MO Study. In: *Bull. Korean Chem. Soc.* 26 (2005), Nr. 11, S. 1682–1689 2.2.1.1

[59] Peebles, D. E. ; Goddman, D. W. ; White, J. M.: Methanation of Carbon Dioxide on $Ni(100)$ and the Effects of Surface Modifiers. In: *J. Phys. Chem.* 87 (1983), S. 4378–4387 2.2.1.1

[60] Fujita, S.-I. ; Nakamura, M. ; Doi, T. ; Takezawa, N.: Mechanisms of methanation of carbon dioxide and carbon monoxide over nickel/alumina catalysts. In: *Applied Catalysis A* 104 (1993), S. 87–100 2.2.1.1

[61] Marwood, M. ; Doepper, R. ; Renken, A.: In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO_2. In: *Applied Catalysis A: General* 151 (1997), S. 223–246 2.2.1.1, 2.9

[62] Sughrue, E.L. ; Bartholomew, C.H.: Kinetics of Carbon Monoxide Methanation on Nickel Monolithic Catalysts. In: *Applied Catalysis* 2 (1982), S. 239–256 2.2.1.1

[63] Pan, Y. ; Liu, C.-J. ; Ge, Q.: Adsorption and Protonation fo CO_2 on Partially Hydroxylated $\gamma - Al_2O_3$ Surfaces: A Density Functional Theory Study. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 12410–12319 2.2.1.1

[64] Upham, D. C. ; Derk, A. R. ; Sharma, S. ; Metiu, H. ; McFarland, E. E.: CO_2 methanation by Ru-doped ceria: the role of the oxidation state of the surface. In: *Catalysis Science & Technlogy* (2015) 2.2.1.1

[65] Das, T. ; Deo, G.: Synthesis, characterization and *in situ* DRIFTS during the CO_2 hydrogenation reaction over supported cobalt catalysts. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 350 (2011), S. 75–82 2.2.1.1

[66] Fujita, S.-I. ; Terunuma, H. ; Nakamura, M. ; Takezawa, N.: Mechanisms of Methanation of CO and CO_2 over Ni. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991), S. 1146–1151

[67] Zennaro, R. ; Tagliabue, M. ; Bartholomew, C. H.: Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on titania-supported cobalt. In: *Catalysis Today* 58 (2000), S. 309–319 2.2.1.1, 2.2.2

[68] Loosdrecht, J. van d. ; Balzhinimaev, B. ; Dalmon, J.-A. ; Niemantsverdriet, J. W. ; Tsybulya, S. V. ; Saib, A. M. ; Berge, P. J. ; Visagie, H. L.: Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation? In: *Catalysis Today* 123 (2007), S. 293–302 2.2.2

[69] Jacobs, G. ; Patterson, P. M. ; Das, T. K. ; Luo, M. ; Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on Co/Al_2O_3 catalysts and XAFS characterization of reoxidation phenomena. In: *Applied Catalysis A: General* 270 (2004), S. 65–76

[70] Steen, E. van ; Claeys, M. ; Dry, M. E. ; Loosdrecht, J. van d. ; Viljoen, E. L. ; Visagie, J. L.: Stability of Nanocrystals: Thermodynamic Analysis of Oxidation and Re-reduction of Cobalt in Water/Hydrogen Mixtures. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 3575–3577 2.2.2, 2.10

[71] Batista, M. S. ; Santiago, E. I. ; Assaf, E. M. ; Ticianelli, E. A.: Evaluation of the water-gas shift and CO methanation process for purification of reformate gases and the coupling to a PEM fuel cell system. In: *Journal of Power Sources* 145 (2005), S. 50–54 2.2.2, 2.2.2

[72] Li, J. ; Jacobs, G. ; Das, T. ; Zhang, Y. ; Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a Co/SiO_2 catalyst. In: *Applied Catalysis A: General* 236 (2002), S. 67–76 2.2.2

[73] Das, T. K. ; Conner, W. ; Jacobs, G. ; Li, J. ; Chaudhari, K. ; Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on activity and selectivity for a cobalt catalyst. In: *Studies in Surface Science and Catalysis* 147 (2004), S. 331–336 2.2.2

[74] Lögdberg, S. ; Tristantini, D. ; Borg, Ø. ; Ilver, L. ; Gevert, B. ; Järås, S. ; Blekkan, E. A. ; Holmen, A.: Hydrocarbon production via Fischer-Tropsch synthesis from H_2-poor syngas over different $Fe{-}Co/\gamma{-}Al_2O_3$ bimetallic catalysts. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009), S. 167–182 2.2.2, 4.2.3

[75] Wang, Z. j. ; Skiles, S. ; Yang, F. ; Yan, Z. ; Goodman, D. W.: Partcle size effects in Fischer-Tropsch synthesis by cobalt. In: *Catalysis Today* 181 (2012), S. 75–81 2.2.2

[76] Iglesia, E.: Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysis. In: *Applied Catalysis A: General* 161 (1997), S. 59–78 2.2.2

[77] Storsœter, S. ; Borg, Ø. ; Blekkan, E. A. ; Holmen, A.: Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts. In: *Journal of Catalysis* 231 (2005), S. 405–419 2.2.2

[78] Aziz, M. A. A. ; Jalil, A. A. ; Triwahyono, S. ; Saad, M. W. A.: CO_2 methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: Influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies. In: *Chemical Engineering Journal* 260 (2015), S. 757–764 2.2.2

[79] Jiménez, V. ; Sánchez, P. ; Panagiotopoulou, P. ; Valverde, J. L. ; Romero, A.: Methanation of CO, CO_2 and selective methanation of CO, in mixtures of CO and CO_2, over ruthenium carnbon nanofibers catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 390 (2010), S. 35–44 2.2.2

[80] Pendyala, V. R. R. ; Gnanamani, M. K. ; Jacobs, G. ; Ma, W. ; Shafer, W. D. ; Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: effect of ammonia impurities in syngas feed over a cobalt/alumina catalyst. In: *Applied Catalysis A: General* 468 (2013), S. 38–43 2.3.1

[81] Borg, Ø. ; Hammer, N. ; Enger, B. C. ; Myrstad, R. ; Lindvåg, O. A. ; Eri, S. ; Skagseth, T. H. ; Rytter, E.: Effect of biomass-derived synthesis gas impurity elements on cobalt Fischer-Tropsch catalyst performance including *in situ* sulphur and nitrogen addition. In: *Journal of Catal.* 279 (20011), S. 163–173 2.3.1

[82] Röttig, W.: *Verfahren zur katalytischen Kohlenoxydhydrierung*. Deutsches Patent DE 904 891, 1954 2.3.1

[83] Röttig, W.: *Verfahren zur Gewinnung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten*. Deutsches Patent DE 932 367, 1955

[84] Röttig, W.: *Verfahren zur Herstellung von Eisenfällungskatalysatoren für die katalytische Kohlenoxydhydrierung*. Deutsches Patent DE 939 385, 1956

[85] Rottig, W.: *Catalytic Hydrogenation of Carbon Monoxide with Addition of Ammonia or Methylamin*. US Patent, January 1958 2.3.1

[86] Bashkirov, A. N. ; Kagan, Y. B. ; Kliger, G. A.: New synthesis of aliphatic amines. In: *Doklady Akademii Nauk SSSR* 109 (1956), S. 774–776 2.3.1

[87] Bashkirov, A. N. ; Kagan, Y. B. ; Kliger, G. A.: Composition of the products of synthesis of amines from carbon monoxide, hydrogen, and ammonia. In: *Izvestiya Akademii Nauk SSSR* (1958), S. 504–506 2.3.1

[88] Kagan, Y. B.: Synthesis of secondary alkylamines from carbon monoxide, hydrogen, and methylamine. In: *Neftekhimiya* 4 (1964), S. 106–110 2.3.1

[89] Kagan, Y. B.: Conversion of butylamine under the conditions of synthesis from carbon monoxide and hydrogen. In: *Izvestiya Akademii Nauk SSSR* (1959), S. 1345–1346 2.3.1

[90] Kölbel, H. ; Engelhardt, F.: Reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis VI The function of water vapour in the carbon monoxide hydrogenation. In: *Erdöl Kohle* 3 (1950), S. 529–533 2.3.1

[91] Kölbel, H. ; Abdulahad, I. ; Ralek, M.: Synthese endständiger tertiärer Dimethyl-Alkylamine. In: *Erdöl Kohle* 28 (1975), S. 385–386 2.3.1

[92] Kölbel, H. ; Trapper, J.: Aliphatic Amines from Carbon Monoxide, Steam, and Ammonia. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 5 (1966), Nr. 9, S. 843–844 2.3.1

[93] Kölbel, H.: Formation of terminal secondary and tertiary alkylamines by single-step synthesis from carbon monoxide, steam and monomethylamine and dimethylamine, respectively. In: *React. Kinet. Catal. Lett.* 1 (1972), S. 267–270 2.3.1

[94] Kanowski, S.: *Die Synthese sekundärer aliphatischer Amine aus Kohlenoxid, Wasserdampf und Methylamin*, Technische Universität Berlin. Berlin, Diss., 1973 2.3.1

[95] Gredig, Silvia V. ; Koeppel, Rene A. ; Baiker, A.: Comparative study of synthesis of methylamines from carbon oxides and ammonia over Cu/Al_2O_3. In: *Catalysis Today* 29 (1996), S. 339–342 2.3.1

[96] Gredig, Silvia V. ; Koeppel, Rene A. ; Baiker, A.: Synthesis of methylamines from CO_2, H_2 and NH_3. Catalytic behaviour of various metal-alumina catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 162 (1997), S. 249–260 2.3.1, 2.3.1

[97] Claeys, M. ; Steen, E. van ; Rössner, F. ; Rausch, A.: *Process for the Production of Hydrocarbons including Olefins from Synthesis Gas*. US Patent, June 2011 2.3.1

[98] Rausch, Andreas K.: *C-N-Kopplungen an heterogenen kobalthaltigen Katalysatoren*, Universität Oldenburg, Diss., 2007 2.11, 2.3.1

[99] *Kapitel* A multinuclear approach to the study of reaction mechanism in heterogeneous catalysis. In: Jones, J. R.: *Synthesis and applications of isotopically labelled compounds*. John Wiley & Sons, Inc., 1995, S. 751–759 2.3.1

[100] Hummel, A. A. ; Badani, M. V. ; Hummel, K. E. ; Delgass, W. N.: Acetonitrile Synthesis from CO, H_2, and NH_3 over Iron Catalysts. In: *Journal of Catal.* 139 (1993), S. 392–405 2.3.1

[101] Decker, S. ; Schubert, L. ; Schröter, F. ; Rüsch genannt Klaas, M. ; Rössner, F.: On the problems with quantitative GC analysis. In: *Sorption and chromatographic process* 13 (2013), Nr. 6, S. 785–793 3.3.2, 3.3.2, B.3, B.4

[102] Lumpp, R. ; Klein, M. ; Bieber, E. ; Bunzel, F. ; Eckermann, U. ; Frels, C. ; Günther, W. ; Hagemann, C. ; Koch, C. ; Olschewski, A. ; Temme, C.: Vergleich verschiedener Aufschlussverfahren zur Elementbestimmung in Schwebstaub und Staubniederschlag. In: *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 72 (2012), Nr. 1/2, S. 64–71 4.1, 4.1

[103] Malet, P. ; Caballero, A.: The Selection of Experimental Conditions in Temperature-programmed Reduction Experiments. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 84 (1988), Nr. 7, S. 2369–2375 4.2.1

[104] Jin, Y. ; Datye, A. M.: Phase Transformations in Iron Fischer-Tropsch Catalysts during Temperature-Programmed Reduction. In: *Journal of Catal.* 196 (2000), S. 8–17 4.2.1, 4.2.1

[105] Messi, C. ; Carniti, P. ; Gervasini, A.: Kinetics of reduction of supported nanoparticles of iron oxide. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 91 (2008), Nr. 1, S. 93–100 4.2.1, 4.2.1

[106] Thomé, A. G.: *Entwicklung eines Methanisierungskatalysators und dessen Anwendung in der inversen temperaturprogrammierten Reduktion*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Diplomarbeit, November 2014 4.2.1, 4.1, 4.2.2

[107] Faias, F. E. M. ; Neto, R. C. R. ; Baldanza, M. A. S. ; Schmal, M. ; Fernandes, F. A. N.: Effect of K promotor on the structure and catalytic behavior of supported iron-based catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis. In: *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28 (2011), Nr. 03, S. 495–504 4.2.1

[108] Ndlela, S. C. ; Shanks, B. H.: Reducibility of potassium-promoted iron oxide under hydrogen conditions. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), S. 2112–2121 4.2.1

[109] Stobbe, D. E. ; Buren, F. R. ; Dillen, A. J. ; Geus, J. W.: Potassium Promotion of Iron Oxide Dehydrogenation Catalysts Supported on Magnesium Oxide. In: *J. Catal.* 135 (1992), S. 533–547 4.2.1

[110] Wan, H.-J. ; Wu, B.-S. ; Zhang, C.H. ; Xiang, H.-W. ; Li, Y.-W. ; Xu, B.-F. ; Yi, F.: Study on $Fe - Al_2O_3$ interaction over precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. In: *Catalysis Communications* 8 (2007), S. 1538–1545 4.2.1, 4.2.1

[111] Brown, R. ; Cooper, M. E. ; Wahn, D. A.: Temperature Programmed Reduction of Alumina-Supported Iron, Cobalt and Nickel Bimetallic Catalysts. In: *Applied Catalysis* 3 (1982), S. 177–186 4.2.1, 4.2.3

[112] Bolt, P. H. ; Habraken, F. H. P. M. ; Geus, J. W.: Formation of Nickel, Cobalt, Copper, and Iron Aluminates from α- and γ-Alumina-Supported Oxides: A Comparative Study. In: *Journal of Solid State Chemistry* 135 (1998), S. 59–69 4.2.1

[113] Cairns, Pete: *Oxygenates in Iron Fischer-Tropsch Synthesis: Is Copper a selectivity promotor?*, University of Cape Town, Diss., 2008 4.2.1

[114] Prieto, G. ; Martinez, A ; Moreno-Tost, R.: Cobalt particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts. In: *Journal of Catal.* 266 (2009), Nr. 1, S. 129–144 4.2.2

[115] Duvenhage, D. J. ; Coville, N. J.: Fe:Co/TiO_2 bimetallic catalysts for the Fischer-Tropsch reaction I. Characterization and reactor studies. In: *Applied Catalysis A: General* 153 (1997), S. 43–67 4.2.3

[116] Riedel, T. ; Schulz, H. ; Schaub, G. ; Jun, K.-W. ; Hwang, J.-S. ; Lee, K.-W.: Fischer-Tropsch on iron with H_2/CO and H_2/CO_2 as synthesis gases: the episodes of formation of the Fischer-Tropsch regime and contruction of the catalyst. In: *Topics in Catalysis* 26 (2003), Nr. 1-4, S. 41–54 4.3.1, 4.12, 4.3.1, 4.3.3, 4.23, 4.6.1, 4.6.1, 4.6.1

[117] Rao, K.R.P.M. ; Huggins, Frank. E. ; Mahajan, Vikram ; Huffman, Gerald P. ; Rao, V.U.S.: The role of magnetite in Fischer-Tropsch synthesis. In: *Hyperfine Interactions* 93 (1994), S. 1745–1749 4.6.1

[118] Wang, W. ; Wang, S. ; Ma, X. ; Gong, J.: Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. In: *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011), S. 3703–3727 4.3.1, 4.12, 4.23, 4.6.1

[119] Bustamante, F. ; Enick, R. ; Rothenberger, K. ; Howard, B. ; Cugini, A. ; Ciocco, M. ; Morreale, B.: Kinetic study of the reverse water gas shift reaction in high-temperature, high-pressure homogeneous systems. In: *Fuel Chemistry Division Preprints* 47 (2002), Nr. 2, S. 663–664 4.3.1

[120] Raje, A. P. ; O'Brien, R. J. ; Davis, B. H.: Effect of Potassium Promotion on Iron-Based Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. In: *Journal of Catal.* 180 (1998), S. 36–43 4.3.2

[121] Gaube, J. ; Klein, H.-F.: The promotor effect of alkali in Fischer-Tropsch iron and cobalt catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 350 (2008), S. 126–132 4.3.2

[122] Chakrabarti, D. ; Klerk, A. de ; Prasad, V. ; Gnanamani, M. K. ; Shafer, W. D. ; Jacobs, G. ; Sparks, D. E. ; Davis, B. H.: Conversion of CO_2 over a Co-Based Fischer-Tropsch Catalyst. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015), S. 1189–1196 4.4, 4.6.2

[123] Lahtinen, J. ; Anraku, T. ; Somorjai, G. A.: C, and CO_2 hydrogenation on cobalt foil model catalysts: evidence for the need of CoO reduction. In: *Catalysis Letters* 25 (1994), S. 241–255 4.4

[124] Medema, J. ; Bokhoven, J. J. G. M. ; Kulper, A. E. T.: Adsorption of Bases on $\gamma - AL_2O_3$. In: *Journal of Catalysis* 25 (1972), Nr. 2, S. 238–244 4.5

[125] Alsawalha, Murad: *Characterization of acidic and basic properties of heterogeneous catalysts by test reactions*, Universität Oldenburg, Diss., 2004 4.5

[126] Strongin, D.R. ; Somorjai, G.A.: The Effects of Potassium on Ammonia Synthesis over Iron Single-Crystal Surfaces. In: *Journal of Catal.* 109 (1988), S. 51–60 4.7.1.1

[127] Fastrup, B.: Temperature programmed adsorption and desorption of nitrogen on iron ammonia synthesis catalysts, and consequences for the microkinetic analysis of NH_3 synthesis. In: *Topics in Catalysis* 1 (1994), S. 273–283

[128] Choudhary, T. V. ; Sivadinarayana, C. ; Goodman, D. W.: Catalytic ammonia decomposition: CO_x-free hydrogen production for fuel cell application. In: *Catalysis Letters* 75 (2001), Nr. 3-4, S. 197–201 4.7.1.1

[129] Arabczyk, W. ; Zamlynny, J.: Study of the ammonia decomposition over iron catalysts. In: *Catalysis Letters* 60 (1999), S. 167–171 4.7.1.1

[130] Lendzion-Bielun, Z. ; Narkiewicz, U. ; Arabczyk, W.: Cobalt-based Catalysts for Ammonia Decomposition. In: *Materials* 6 (2013), S. 2400–2409 4.7.1.1

[131] Lendzion-Bielun, Z. ; Pelka, R. ; Czekajlo, L.: Characterization of $FeCo$ based catalyst for ammonia decomposition. The effect of potassium oxide. In: *Polish Journal of Chemical Technology* 16 (2014), Nr. 4, S. 111–116 4.7.1.1

[132] Anderson, R. B.: Nitrided Iron Catalyst for the Fischer-Tropsch Synthesis in the Eighties. In: *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 21 (1980), Nr. 1, S. 53–71 4.7.1.1

[133] Rausch, A. K. ; Schubert, L. ; Henkel, R. ; Steen, E. van ; Claeys, M. ; Rössner, F.: Enhanced olefin production in Fischer-Tropsch synthesis using ammonia containing synthesis gas feeds. In: *Catalysis Today* (2016) 4.7.3, 4.7.4, 4.7.4

[134] Bronkhorst-High-Tech: *Fluidat on the net.* `http://www.fluidat.com`, Abruf: 23.09.2011 B.1, B.1

[135] Reuter, N. ; Meer, I. van d. ; Witte, E. de ; Flipse, L.: *Tech Tip! The Flame Ionization Detector, FID - Detector Information.* `http://www.chem.agilent.com/en-us/newsletters/einspirations/archives/pages/sep09techtip.aspx`. Version: September 2009, Abruf: 09.01.2012 B.6

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Lennart Schubert, Matrikel-Nr. 89 019 70, versichere hiermit, dass ich meine Dissertation mit dem Thema

> *Aktivierung von Kohlenstoffdioxid unter Fischer-Tropsch Bedingungen in Anwesenheit von Ammoniak*

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Gilten, den 11. April 2019

Lennart Schubert

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Lennart Schubert
Geburtsdatum	03.09.1984
Geburtsort	Stade
Nationalität	Deutsch

Beruf

seit 02/2015	Application Engineer Light Duty Diesel *BASF Catalysts Germany GmbH*

Studium

03/12-01/15	Promotion an der Universität Oldenburg *Arbeitsgruppe Technische Chemie II - Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. habil. Frank Rößner*
10/04-01/12	Diplom, Chemie (Abschluss „sehr gut“) *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg*
09/08-02/09	Auslandssemester *Universidad Castellón de la Plana, Spanien* *ERASMUS Stipendium für Auslandsaufenthalte*

Schulische Ausbildung

08/97-06/04	Abitur (Abschluss 1,6) *Gymnasium Athenaeum Stade*
08/95-06/97	Orientierungsstufe Horneburg
08/91-06/95	Grundschule Dollern-Agathenburg

Gilten, den 11. April 2019

Anhang

A. Verwendete Chemikalien und Geräte

A.1. Chemikalienliste

Tabelle A.1.: *Liste der verwendeten Chemikalien*

Hersteller	Artikel	Spezifikation
Air Liquide Alphagaz	Wasserstoff	5.0 %; Zylindergröße L50, 200 bar, $8,9m^3$
	Stickstoff	5.0 %; Zylindergröße L50, 200 bar, $9,6m^3$
	Helium	5.0; Zylindergröße L50, 200 bar, $8,9m^3$
	Kohlenmonoxid	99,5%; Zylindergröße L10, 200 bar
	Argon	4.8 ; Zylindergröße L10 200 bar
	Ammoniak	3.8; Zylindergröße L10 200 bar
Linde	Kohlendioxid	5.0, Zylindergröße L50 200 bar, $10m^3$
BI-Laborbedarfslager	Cylcohexan	zur Synthese
	Ammoniumhydroxid-Lsg.	25 Gew.-%
Baker Analyzed	Kupfernitrat	$Cu(II)(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, rein
	Kobaltnitrat	$Co(II)(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, rein
Sigma Aldrich	Eisennitrat	$Fe(III)(NO_3)3 \cdot 9\ H_2O$, 98%

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Hersteller	Artikel	Spezifikation
Chemiewerk Bad Köstritz	Köstrosolid 0409	SiO_2, K252, $S_A : 190 - 200\ m^2/g$, Porengröße: $6 - 8nm$
Sasol Germany	Puralox® UF 5/230	$\gamma - Al_2O_3$, K250, $S_A :\ 204m^2/g$ Porengröße: n.a.

A.2. Geräteliste

Tabelle A.2.: *Liste der verwendeten Geräte und Arbeitsmittel*

Hersteller	Beschreibung	Model	Details
Hewlett Packard	online-GC	*6890*	FID, 6-WV, SP-SPL, Kapillarsäule: Agilent HP Plot Q, 15m, 0,32 mm ID, 0,5μm FD, H_2
		5890 S-II	TCD,2 10-WV 1 14-WV, SPL gepackte Säulen, 1/8", N_2 Carbosieve S-II, Mesh: 80/100, 4m Porapack P, Mesh: 80/100, 3m
		6890	5973 MSD, 6-WV, Cryo, SP-SPL, Kapillarsäule: Optima 1 MS-Accent, 60 m, 0,25 mm ID, 0,5 μm FD, He
Bürkert GmbH	Magnetventil	2/2 Wege	24V, 0-12bar, Messing
	N_2 MFC	EL-Flow analog F-201C-FA-33V	Fluid: $100\ ml/min\ C_2H_6$ $p_1 = 1,5bar(a), p_2 = 1bar(a)$
	NH_3 MFC	EL-Flow analog F-201D-FA-22-E	Fluid: $50ml/minNH_3$ $p_1 = 7bar(a), p_2 = 1bar(a)$
Bronkhorst Mättig	H_2 u. Ar MFC	EL-Flow Modus	Fluid: $100\ ml/min\ Air$

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Hersteller	**Beschreibung**	**Model**	**Details**
	CO_2 MFC	F-201CV-100-MGD-22V	$p_1 = 2bar(a), p_2 = 1bar(a)$
		EL-Flow Modus	Fluid: $50ml/minCO_2$
		F-201CV-100-MBD-11-Z	$p_1 = 8bar(a), p_2 = 4bar(a)$
	Regler	analog MFC Regler	4 Kanal
		E-5155-FA	2 belegt(N_2, NH_3)
RFT	Sparstelltrafo	SST 250/10	Temperatursteuerung Heizband 4
Horst GmbH	Heizschnur	*HS 1.0*	100W versch. Längen, 0m-230V-100W-450 °C
Dräger	Gasversorgung	*Tescom Europe*	Compactpanel A, 2 Flaschen $p_{max} = 200bar(g), p_{aus} = 10bar(g)$
	Druckminderer	Tescom Europe	$NH_3, p_{max} = 200bar(g)$, $p_{aus} = 4bar(g), V_{max} = 60l/min$
Linde	Druckminderer	C200/1-10.5B	$CO, p_{max} = 200bar(g)$, $p_{aus} = 13bar(g)$
Kayser	Druckminderer	K60-87 EN 562	$Ar, p_{max} = 200bar(g)$, $p_{aus} = 10bar(g)$
Messer Griesheim	Druckminderer	CO_2 GDM	$CO_2, p_{max} = 200bar(g)$, $p_{aus} = 10bar(g)$
Raczeck Analysentechnik GmbH	TPR Anlage	WLD	Quarz-U-Rohr, 20-800 °C
		W-Au-Filament	5 Vol.% H_2/Ar

B. Analytik und Kalibration

B.1. Kalibration der MFCs

Die verwendeten *mass flow controller* (MFC) wurden nicht alle ab Werk für die entsprechenden Fluide ausgelegt, außerdem kann sich die im Gerät hinterlegte Kalibrierfunktion mit der Zeit verändern. Daher ist es erforderlich, periodisch die MFCs nachzukalibrieren. Dazu wird ein Sollwert für das entsprechende Fluid eingestellt und mit Hilfe eines Blasenzählers hinter dem MFC der Istwert ermittelt. Dies wurde jeweils mindestens 5 Mal durchgeführt. Es wurde immer über den kompletten Bereich der möglichen Flussrate kalibriert, wobei im Bereich der verwendeten Flussraten mehr Punkte aufgenommen wurden. Die einzelnen Messungen wurden gemittelt und eine Regression erstellt. Ein Beispiel dafür ist in Abb. B.1 für die Kalibration des C_2H_6-MFC und N_2 als Fluid dargestellt. Die in der Arbeit angegebenen Flussraten sind ausschließlich die realen Flussraten bei NTP.

Diese Verfahren konnte für alle Fluide außer für NH_3 angewendet werden. Aufgrund der Löslichkeit von Ammoniak in Wasser war die genaue Bestimmung mit dem Blasenzähler nicht möglich. Nach Absprache mit dem Hersteller wurde Stickstoff zur Kalibration verwendet und eine Umrechnung anhand der Fluidat Datenbank [134] durchgeführt.

B.1.1. Fluidat on the net

Die Verwendung eines anderen Fluids als im MFC spezifiziert ist nicht ratsam, dennoch kann mit Hilfe der Fluidat Datenbank ein Umrechnungsfaktor ermittelt werden. Dieser beruht auf den unterschiedlichen Wärmekapazitäten der verwendeten Fluide und deren spezifischer Dichte. Dieses Verfahren wird angewendet, wenn eine Kalibration nicht mög-

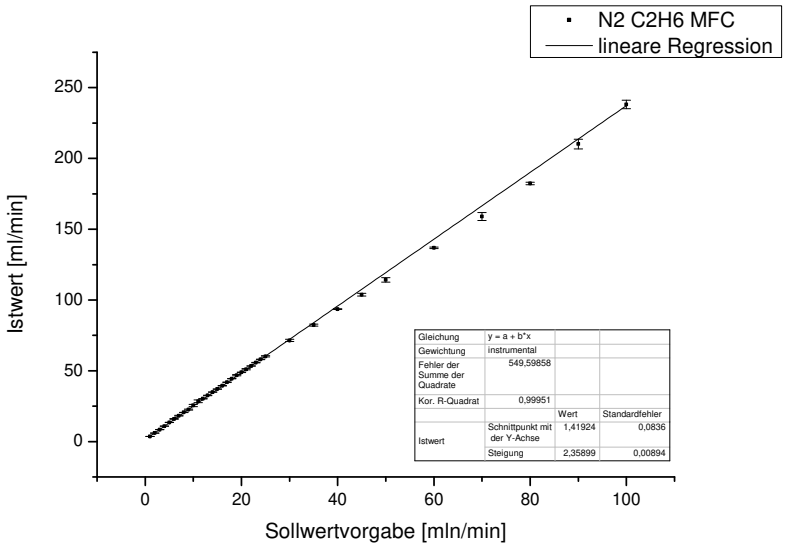


Abbildung B.1.: *Flowkalibration des 100 ml/min C_2H_6-MFC für die Verwendung mit Stickstoff*

lich ist oder die Kalibration für eine Komponente bekannt ist und mehr als eine für den jeweiligen MFC verwendet werden sollen.

$$CF_v = \frac{C_{p,1} \cdot D_{n,1}}{C_{p,2} \cdot D_{n,2}} \tag{B.1}$$

CF_v – *Umrechnungsfaktor*

$C_{p,1/2}$ – *Wärmekapazität Fluid 1/2*

$D_{n,1/2}$ – *Normal Dichte, [kg/m^3]* $0\ °C, 1013,25\ hPa$

Die Umrechnung erfolgt dann nach folgender Formel:

$$F_2 = \frac{F_1}{CF_v} \tag{B.2}$$

F_1 – *Instrument mit Fluid1, NPT*

F_2 – *Calibration mit Fluid2, NPT*

Folgende Daten wurden verwendet:

Tabelle B.1.: *Beispielhafte Umrechnung mittels Fluidat on the net für CO-MFC* EL-Flow-Select *F-201CV [134]*

	Fluid 1		**Fluid 2**	
Fluid	CO		CO_2	
Phase	Gas		Gas	
Flow	10	$^{mln}/_{min}$	$8,032$	$^{mln}/_{min}$
Druck	2	$bar\ (s)$	2	$bar\ (s)$
Temperatur	20	$^{\circ}\ C$	20	$^{\circ}\ C$
Dichte (n)	1.250	$^{kg}/_{m^3}$	$1,977$	$^{kg}/_{m^3}$
Wärmekapazität (cal)	1045	$^{J}/_{kg\ K}$	$888,7$	$^{J}/_{kg\ K}$
Viskosität	$1,665 \cdot 10^{-5}$	$Pa\ s$	$1,450\ \cdot 10^{-5}$	$Pa\ s$
Wärmeleitfähigkeit (cal)	$0,02757$	$^{W}/_{m\ K}$	$0,01979$	$^{W}/_{m\ K}$

B.2. Retentionszeiten

Für die Bestimmung der Retentionszeiten wurde auf die zuvor durchgeführten Arbeiten [5] zurückgegriffen. Aufgrund Veränderungen in der Methodik wie auch durch die veränderte Analytzusammensetzung haben sich jedoch einige Retentionszeiten verschoben. Außerdem konnte nicht alle bekannten Stoffe der vorherigen Arbeit mit CO_2 reproduziert werden. Die Retentionszeiten wurden dennoch mit angegeben und ggf. vermerkt.

Tabelle B.2.: *Retentionszeiten GC-TCD*

Komponente	**Retentionszeit** [min]
Wasserstoff	2,08
Argon	3,58
Kohlenmonoxid	4,20
Methan	7,80
Kohlenstoffdioxid	14,30
Ammoniak	2,66[a]

[a] Porapack P Säule

Tabelle B.3.: *Retentionszeiten GC-FID*

Komponente	**Retentionszeit** [min]	**Komponente**	**Retentionszeit** [min]
Methan	0,750	1-Penten	20,060
Ethen	1,195	*n*-Pentan	20,600
Ethan	1,451	1-Hexen	24,951
Propen	7,707	*n*-Hexan	25,263
Propan	8,23	Cyclohexan (ISTD)	25,791
Acetaldehyd[a]	12,068	1-Hepten	28,402
2-Methylpropan	12,592	*n*-Heptan	28,529
1-Buten	13,230	1-Octen	31,016
n-Butan	13,620	*n*-Octan	31,115
2-Buten, *(trans)*	13,780	1-Nonen	33,700
2-Buten, *(cis)*	14,003	*n*-Nonan	33,830

[a] nicht nachgewiesen für CO_2-FTS

Tabelle B.4.: *Retentionszeiten GC-MSD, adaptiert aus [5], für CO_2-FTS nicht bestimmbar*

Komponente	**Retentionszeit** [min]	**Komponente**	**Retentionszeit** [min]
Methanol	15,69	1-Hepten[b]	37,27
Acetonitril[a]	19,53	*n*-Propylamin	37,28
Ethanol	20,35	*n*-Heptan[b]	37,98
Propanal	20,58	2-Hepten, *(trans)*	38,27
2-Propanon	21,27	Propionsäure	38,60
1-Penten[b]	21,29	2-Hepten *(trans)*	38,85
n-Pentan[b]	22,27	Pentanitril[a]	40,75
2-Penten, *(trans)*	22,9	1-Pentanol	41,51
2-Penten, *(cis)*	23,68	2-Hexanon	42,25
1-Propanol	28,47	Butansäure	42,75
Butanal	29,10	1-Octen[b]	43,01
2-Butanon	29,96	*n*-Butylamin[a]	43,04
Ethylamin[a]	30,06	*n*-Octan[b]	43,60
1-Hexen,[b]	30,40	2-Octen, *(trans)*	43,76
n-Hexan[b]	30,93	2-Octen, *(cis)*	44,2
2-Hexen, *(trans)*	31,36	*n*-Pentylamin	44,70
2-Hexen, *(cis)*	35,52	Hexanitril[a]	46,03
Essigsäure	33,28	1-Hexanol	46,38
Butanitril[a]	34,37	*n*-Hexylamin[a]	47,22
Cyclohexan (ISTD)	35,22	1-Nonen[b]	47,83
1-Butanol	35,70	*n*-Nonan[b]	48,32
2-Pentanon	36,36	2-Nonen, *(trans)*	48,86
Pentanal	36,67	Pentansäure	50,84

[a] nur bei $NH_3 - CO_2$-FTS [b] quantifiziert mit GC-FID

B.3. Response Faktoren

Responsefaktoren beschrieben die Detektorempfindlichkeit der jeweiligen Komponente. Für den TCD wurden die Responsefaktoren der einzelnen Gase regelmäßig ermittelt. Dazu wurde ein Volumenstrom des jeweiligen Gases sowie ein konstanter Volumenstrom des ISTD mehrfach detektiert. Anschließend erfolgte eine Variation des Volumenstroms bei gleicher Flussrate des ISTD. Die daraus ermittelten Kalibrationspunkte haben eine lineare Abhängigkeit und wurden durch eine Regressionsgerade durch den Nullpunkt beschrieben. Die Steigung dieser Gerade stellt den gesuchten Responsefaktor dar. Die Tabelle B.5 gibt eine Übersicht.

Wie bereits erwähnt traten bei der Kalibration des TCD für CO_2 und NH_3 wie auch bei der späteren analytischen Bestimmung dieser Komponenten große Abweichungen auf. Bei der Ermittlung des NH_3 Umsatzes wurde daher auf die Flächen der Bypassmessungen zurückgegriffen. Dies Vorgehen ist prinzipiell auch für CO_2 möglich, jedoch wurden mit der Berechnung des CO_2 Umsatzes über die gebildeten Produkte genauere Ergebnisse erzielt.

Ein Vorteil des häufig verwendeten FID ist die Tatsache, dass über einen weiten Konzentrationsbereich ein sehr lineares Antwortverhalten des Detektors erhalten wird und dieses sich für verschiedene Stoffe anhand der Kalibration eines Stoffes vorhersagen lässt. Dies geschieht mit Hilfe des *Effective Carbon Number Concept (ECNC)*. Dabei wird der Response Faktor durch ein Inkrement-System, wie in Tab. B.6 beispielhaft dargestellt, berechnet. Die genauen ECN Inkremente sind immer noch ein in der Literatur kontrovers diskutiertes Gebiet. Eine gute Übersicht über die Quantifizierung organischer Verbindungen mit verschiedenen Detektoren ist bereits veröffentlicht[101].

Tabelle B.5.: *Zusammenfassung der TCD Responsefaktoren*

Komponente	**Responsefaktor**
Argon (ISTD)	1
Wasserstoff	3,1885
Kohlenmonoxid	12,696
Methan	0,4354
Kohlendioxid	19,157[a]
Ammoniak	0,0623[a]

[a] nicht verwendet

Tabelle B.6.: *Response Faktoren beispielhafter Komponenten [135]*

Atom	Hybridisierung	Art	ECN Increment
C	sp^3	Aliphat	1,00
C	sp^2ar	Aromat	1,00
C	sp^2	Olefin	0,95
C	sp	Acetylen	1,30
C	sp^2	Carbonyl	0,00
C	sp^2	Carboxyl	0,00
C	sp	Nitril	0,30
O	sp^3	Ether	-1,00
O	sp^3	*prim.* Alkohol	-0,50
O	sp^3	*sek.* Alkohol	-0,75
O	sp^3	*tert.* Alkohol	-0,25
N	sp^3	*prim.* Amin	-0,50
N	sp^3	*sek.* Amin	-0,75
N	sp^3	*tert.* Amin	-0,25

B.4. Berechnungen

Für die Berechnungen wurde zum Großteil ein ISTD zur Hilfe genommen. Dieser diente zur Berechnung der molaren Flussraten der gebildeten Produkte. Für die Berechnungen der gebildeten Stoffmengen im TCD wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$f_{TCD,i} = \frac{c_i}{c_{Ar}} \cdot \frac{A_{Ar}}{A_i} \tag{B.3}$$

$$\dot{n}_i = f_{TCD,i} \cdot \left(\frac{A_i}{A_Ar}\right) \cdot \dot{n}_{Ar} \tag{B.4}$$

$$\dot{n}_{Ar} = \frac{\chi_{Ar} \cdot \dot{V}_{ISTD}}{V_A} \tag{B.5}$$

$f_{TCD,i}$ – Responsefaktor Komp. i
c_{Ar} – Konzentration Ar
A_{Ar} – Fläche Ar
$\dot{n}_i$ – Stoffmengenstrom Komp. i
V_A – Avogardro Volumen
c_i – Konzentration Komp. i
A_i – Fläche Komp. i
χ_{Ar} – Molenbruch Ar in Ar/Chx
$\dot{V}_{ISTD}$ – Volumenstrom ISTD

Die Kalibrationsfaktoren wurden für die einzelnen Gase regelmäßig ermittelt und sind in Tab. B.5 angegeben. Für die Berechnungen der FID Messungen wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$f_{FID,i} = \frac{N_C}{\sum ECN} \tag{B.6}$$

$$n_i = \left(\frac{N_{Chx}}{N_i}\right) \cdot \left(\frac{f_{FID,i} \cdot A_i}{f_{FID,Chx} \cdot A_{Chx}}\right) \cdot \dot{n}_{Chx} \tag{B.7}$$

$$\dot{n}_{Chx} = \frac{\chi_{Chx} \cdot \dot{V}_{ISTD}}{V_A} \tag{B.8}$$

$f - FID, i$ – Responsefaktor Komp. i
$\sum ECN$ – Summe der Inkremente nach ECNC
$f_{FID,Chx}$ – Responsefaktor Chx
$\dot{n}_{Chx}$ – Stoffmengenstrom Chx
χ_{Chx} – Molenbruch Chx in Ar/Chx
N_C – Anzahl der Kohlenstoffatome
N_{Chx} – Anzahl der Kohlenstoffatome Chx
A_{Chx} – Fläche Chx
n_i – Stoffmenge Komp. i

Mit Hilfe des Inkrementsystems wird der Responsefaktor für die jeweilige Komponente i ermittelt (Vgl. B.6). Anschließend wird die Stoffmenge der Komponente i in Abhängigkeit der detektierten Fläche, der Fläche des ISTD Cyclohexan (Chx) und dem bekannten Stoffstrom ermittelt. Der Stoffmengenstrom von Cyclohexan ergibt sich aus der bekannten Flussrate des ISTD Ar/Chx und dem enthaltenen Molenbruch Cyclohexan. Der Molenbruch des Cyclohexans wie auch die Flussrate des ISTD sind im Verlauf der Messungen konstant und werden regelmäßig durch eine Kalibration überprüft.

Die Berechnungen für die Auswertung des MSD sind aufgrund des anderen Detektorverhaltens komplexer. Die Abhängigkeit des erhaltenen Signals von der Analytenmenge

ist ein Polynom zweiter Ordnung. Daher wurde zur Bestimmung der Stoffmenge der Komponente i folgende Gleichungen verwendet:

$$n_i = \left(A_{MS,i} \left(\frac{A_i}{A_{Chx}} \right)^2 + B_{MS,i} \left(\frac{A_i}{A_{Chx}} \right) \cdot \dot{n}_{Chx} \right) \tag{B.9}$$

$A_{MS,i}, B_{MS,i} -$ Kalibrationsfaktoren für Komp. i

Die Bestimmung der Kalibrationsfaktoren für die einzelnen Komponenten muss dabei im richtigen Konzentrationsbereich für jede Komponente einzeln erfolgen(Vgl. [101]). Außerdem sollte diese Kalibration periodisch durchgeführt werden um einer Degradation und damit sinkender Empfindlichkeit des MSD Rechnung zu tragen. Es war jedoch im Verlauf der Messungen mit CO_2 nicht möglich die Zielkomponenten Oxygenate und N-haltige Verbindungen aus dem Fischer-Tropsch Spektrum nachzuweisen. Ein *Ion-Extract* nach diesen Komponenten führte zu keinem Ergebnis. Daher wurde auf die weitergehende aufwändige Auswertung der MS-Daten verzichtet. Die Angabe der Berechnung dient der Vollständigkeit.

B.4.1. Umsatz, Selektivität

Mit Hilfe der eingangs erwähnten Berechnungen ist es möglich den Umsatz an CO_2 aus den Stoffmengenflussraten der Edukte und der Summer der Stoffmengenflussraten der Produkte zu bilden. Diese Verfahren wurde angewendet, da die Bestimmung der Fläche von CO_2 analytisch nicht verbessert werden konnte. Bei den vorliegenden Bedingungen kam es immer wieder zu einer Peakformveränderung und dadurch zu starken Schwankungen bei der Umsatzberechnung.

Zur Umsatzberechnung wurde demnach folgende Gleichung verwendet:

$$X = \frac{\sum \dot{n}_{Produkte}}{\dot{n}_{CO_2,0}} \tag{B.10}$$

$\sum \dot{n}_{Produkte} -$ Summe der Stoffmengenströme aller Produkte

$\dot{n}_{CO_2,0} -$ eingesetzter Stoffmengenstrom CO_2

Für die Berechnung der Selektivität wurden die Produktgruppen CO, CH_4 und C_{2+} unterschieden. Für die Gruppe der C_{2+} wurden die Stoffmengenströme aller detektierten FID Komponenten mit Ausnahme von Methan summiert. Die Berechnung der Ausbeute wurde wie folgt durchgeführt:

$$S_i = \frac{\dot{n}_i}{\sum \dot{n}_{CO,CH_4,C_{2+}}} \tag{B.11}$$

B.4.2. Olefin/Paraffin Verhältnis

Zur Berechnung des Olefin/Paraffin Verhältnisses wurde der Molenbruch des 1-Olefins aus der Summe der 1-Olefine und n-Paraffine der jeweiligen C-Zahl bestimmt. Es wurde folgende Gleichung verwendet:

$$\chi_{1-Olefin} = \frac{\dot{n}_{1-Olefin,C_i}}{\dot{n}_{1-Olefin,C_i} + \dot{n}_{n-Paraffin,C_i}} \tag{B.12}$$

Die Bestimmung erfolgte im stationären Zustand für die C-Zahlen C_1 bis C_9, wobei bei geringem Umsatz bzw. hoher Methan Selektivität nur bis C_6 ausgewertet wurde.

C. Versuchsbedingungen

C.1. Bestimmung der Isothermen Zone

Bei dem Reaktorkonzept handelt es sich um einen beheizten und durch Isolatoren thermisch abgeschirmten Reaktorblock, der für eine gute Wärmeverteilung über die Länge des verwendeten Stahl U-Rohres sorgen soll. Der Reaktorblock selbst besteht aus einer Aluminiumlegierung, die mit den verwendeten Heizpatronen der Firma *Horst* auf bis zu 430 °C beheizt werden kann. Ab einer Temperatur oberhalb von 500 °C besteht die Gefahr der Verformung und Schmelze der Legierung. Der Block gliedert sich in eine Bodenplatte, eine längere Deckelplatte, sowie eine dritte kleinere Platte als Gegenstück. Die Boden- und die Deckelplatte enthalten Ausfräsungen für das Reaktorrohr und die Verschraubungen. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch zwei von unten in die Bodenplatte eingebrachte Thermoelemente des Typ K. Abbildung C.1 zeigt eine technische Zeichnung des verwendeten Reaktors.

Zur Bestimmung der iosthermen Zone des Reaktors wurde ein Leerrohr verwendet. Dieses wurde komplett in den Block eingesetzt jedoch nicht mit den Rohrleitungen verflanscht. Daraufhin wurde der Block auf die Solltemperatur 150 °C, 250 °C und 350 °C beheizt. Mit einem starren dritten Thermoelement auf das cm-Markierungen angebracht waren wurde die Temperatur im Inneren des Reaktorrohrs gemessen. Es zeigt sich wie in Abb.C.2, dass bei allen drei betrachteten Temperaturen ab einer Tiefe von 7 cm hinter dem Reaktoreingang Isothermie gewährleistet ist. Dementsprechend wurde die Katalysatorschüttung immer in diesem Bereich eingebracht.

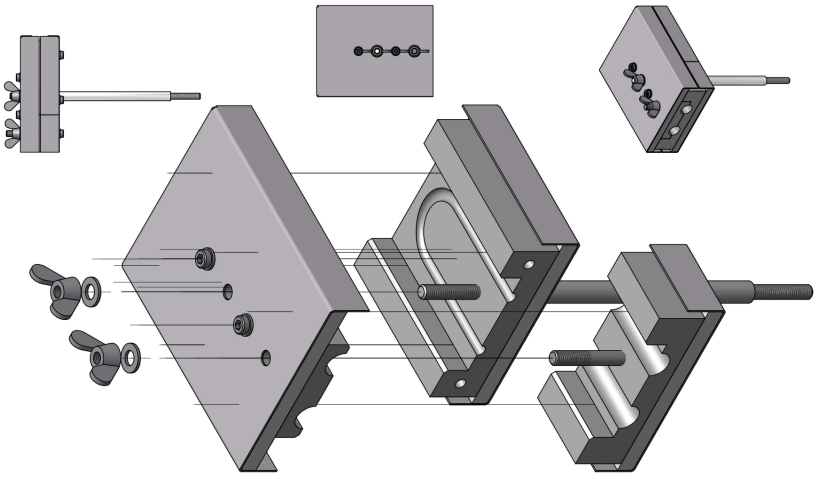


Abbildung C.1.: *Single-Reaktor Aluminiumblock, Technische Zeichnung und Entwicklung S. Petrazs*

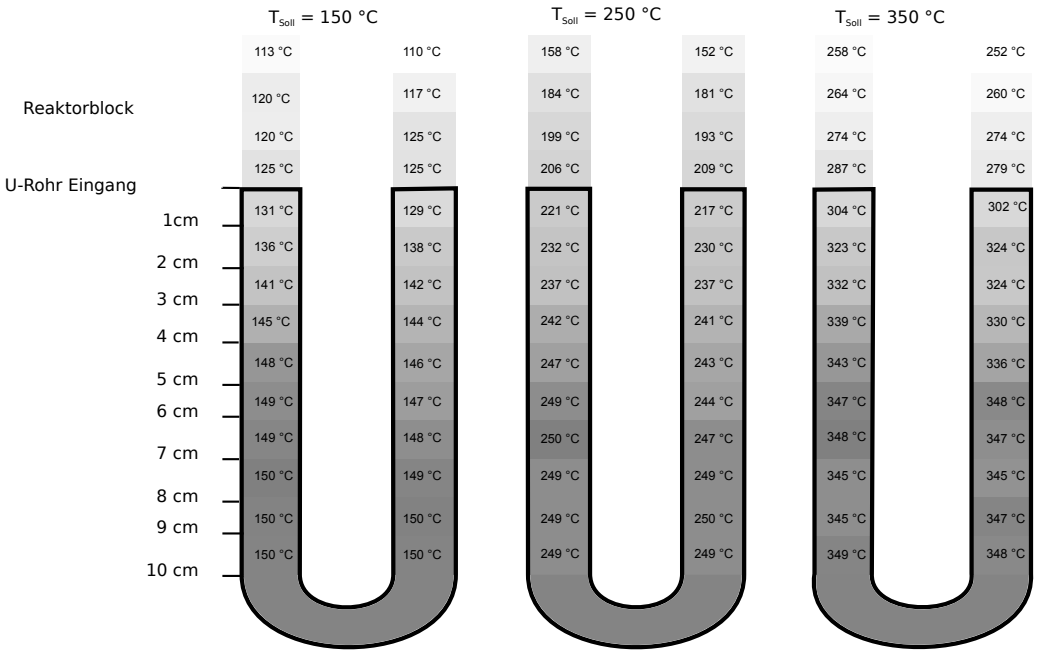


Abbildung C.2.: *Bestimmung der isothermen Zone für versch. Solltemperaturen*

C.2. Experimentübersicht

Eine Übersicht über die verwendeten Gasflüsse und die berechneten molaren Flussraten gibt Tabelle C.1. Tabelle C.2 gibt eine Übersicht über die getesteten Katalysatoren und die jeweiligen Bedingungen. Die Benennung der Katalysatoren ist konsistent und setzt sich aus dem Element und dem jeweiligen Gewichtsanteil in Gew.-% zusammen. Bei den Vollkatalysatoren sind nur die Promotoren angegeben.

Tabelle C.1.: *Übersicht der verwendeten Volumen- und Molflussraten*

Gas	**Volumenflussrate** [ml/min (NTP)]	**Molare Flussrate** [mol/min]
Wasserstoff	33	$1,37 \cdot 10^{-2}$
Wasserstoff[a]	22	$9,14 \cdot 10^{-3}$
Kohlendioxid	11	$4,58 \cdot 10^{-4}$
Kohlenmonoxid[a]	11	$4,60 \cdot 10^{-4}$
Ammoniak[b]	2	$8,40 \cdot 10^{-5}$
Stickstoff	8	$3,33 \cdot 10^{-4}$
Stickstoff[a]	11	$4,58 \cdot 10^{-4}$
Stickstoff[b]	6	$2,50 \cdot 10^{-4}$

[a] $CO - CO_2$ Switch Experimente [b] $NH_3 - CO_2$-FTS Experimente

Tabelle C.2.: *Liste der verwendeten Katalysatoren und Versuchsbedingungen*

Katalysator	**Edukt**	**Temp.** [°C]	$H_2 : CO_x$	**GHSV,** [h^{-1}]	**Sonstiges**
$Fe0K$	CO_2	230, 250, 270, **300**[a], 330, 350	**3**[a], 2, 1	1920	-
	CO	250 , **300**[a]	2	1920	-
	$NH_3 - CO_2$	300	3	1920	5 Vol.-% NH_3
$Fe2K$	CO_2	300	3	1920	-
	$CO-$	300	2	1920	-

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Katalysator	**Edukt**	**Temp.** [°C]	$H_2 : CO_x$	**GHSV,** $[h^{-1}]$	**Sonstiges**
	$NH_3 - CO_2$	300	2	1920	5 Vol.-% NH_3
$Fe5K$	CO_2	300	3	1920	-
	CO	300	2	1920	-
	$NH_3 - CO_2$	300	2	1920	5 Vol.-% NH_3
$Fe10K$	CO_2	230, 250, 270, **300**[a], 330, 350	3	1920	-
	CO	250, 300	2	1920	-
	$NH_3 - CO_2$	300	2	1920	5 Vol.-% NH_3
Co	CO_2	300	3	1920	-
	CO	300	2	1920	-
	$NH_3 - CO_2$	300	2	1920	5 Vol.-% NH_3
$Fe20/SiO_2$	CO_2	300	3	1920	-
$Fe20/Al_2O_3$	CO_2	300	3	1920	-
$Fe20K2/SiO_2$	CO_2	300	3	1920	-
$Fe20K2/Al_2O_3$	CO_2	300	3	1920	-
$Fe20Cu2K2/SiO_2$	CO_2	300	3	1920	-
$Fe20Cu2K2/Al_2O_3$	CO_2	300	3	1920	-
$Co20/Al_2O_3$	CO_2	300	3	1920	-
$Co20Cu2K2/Al_2O_3$	CO_2	300	3	1920	-
$Fe10Co10/SiO_2$	CO_2	300	3	1920	-
$Fe10Co10/Al_2O_3$	CO_2	300	3	1920	-

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Katalysator	**Edukt**	**Temp.** [°C]	$H_2 : CO_x$	**GHSV,** [h^{-1}]	**Sonstiges**
$Fe10Co10Cu2K2/SiO_2$	CO_2	300	3	1920	-
$Fe10Co10Cu2K2/Al_2O_3$	CO_2	300	3	1920	-

[a] häufigsten Bedingungen