Herstellung kurz- und mittelkettiger Olefine durch Fischer-Tropsch-Synthese

Von der Fakultät für Ingenieurswissenschaften der Universität Bayreuth zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation

> von Dipl.-Ing. Dominik Schröder aus Arnsberg

Erstgutachter:Prof. Dr.-IngZweitgutachter:Prof. Dr. PerTag der mündlichen Prüfung:10.01.2022

Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess Prof. Dr. Peter Wasserscheid 10.01.2022

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik Universität Bayreuth

2022

"Überall geht ein frühes Ahnen dem späteren Wissen voraus." — Alexander von Humboldt

> Meinen Eltern Meiner Liebe Meinen Freunden

Kurzfassung

Ziel – Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der technischen Herstellung von kurz- und mittelkettigen 1-Olefinen mittels Fischer-Tropsch-Synthese. Sie wurde im Rahmen des Projektes "Olefine durch Fischer-Tropsch-Synthese" in Zusammenarbeit mit der Evonik Industries AG erstellt. Die Synthese der Zielfraktion von C_3 – C_8 -1-Olefinen sollte mittels Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (200–250 °C) erfolgen. Herkömmliche Fischer-Tropsch-Katalysatoren produzieren in diesem Temperaturbereich hochmolekulare Kohlenwasserstoffe. Es sollten Katalysator/Prozessbedingungen ermittelt werden, welche eine mittlere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von ≈ 0.72 und ein hohes 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis aufweisen.

Methoden – Die eingesetzten Katalysatoren wurden selbst hergestellt, als gemahlene Partikel mit einem Durchmesser $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$ mit Quarzsand verdünnt und in einen Festbettreaktor eingebaut. Nach erfolgter Reduktion wurden die Katalysatoren für 144 Stunden Time-on-Stream bei $p = 20 \,\text{bar}$, $T = 210/220 \,^{\circ}\text{C}$, einer Gaszusammensetzung von $H_2/\text{CO}_x = 2/1$ und einem Umsatz von $\chi_{\text{CO}_x} \approx 10 \,\%$ betrieben, um einen stationären Zustand zu gewährleisten. Die Gasphase wurde mit einer Gasanalyse hinsichtlich der Permanentgaszusammensetzung untersucht. Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe wurde aus der Superposition dreier Gaschromatogramme (Gasphase, wässrige und organische Flüssigphase) ermittelt.

Ergebnisse – Für ein Katalysatorscreening wurden sowohl Eisensinterkatalysatoren als auch kobaltbasierte Katalysatoren auf einem SiO₂-Träger (Aerolyst 3041, Evonik Industries AG) genutzt. Diese wurden zusätzlich mit Mangan als Promotor beschichtet. Die Eisensinterkatalysatoren wiesen eine hohe Selektivität zu hochmolekularen Kohlenwasserstoffen mit einem α -Wert von 0,83 auf. Für einen 1,5 Gew.- $%_{Mn}$, 10 Gew.- $%_{Co}$ auf SiO₂ Katalysator konnte ein α von 0,72 mit einer Selektivität zur Zielfraktion (C₃-C₈-1-Olefinen) von $S_{\rm C} = 38\%$ erzielt werden. Dieser wurde als Katalysator für weitere Untersuchungen festgelegt. In einer Parametervariation konnte festgestellt werden, dass der α -Wert für steigende Temperaturen, steigenden Druck und steigende H₂-Konzentration sinkt. Ein steigender Umsatz und eine Erhöhung der H₂-Konzentration wirken sich negativ auf das 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis aus. Für den Einsatz als technischer Partikel mit $d_{\rm P} = 1,6$ mm konnten eine stark veränderte Aktivität und Selektivität festgestellt werden. Es wurde eine nahezu doppelte Reaktionsrate $r_{\rm CO}$, eine höhere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α und ein verringertes 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis im Vergleich zum gemahlenen Katalysator festgestellt. Diese Effekte werden der Readsorption von Olefinen und Folgereaktionen aufgrund von Stofftransportlimitierungen in der Pore zugeschrieben.

Abstract

Purpose – This dissertation deals with the production of short- and medium-chain 1-olefins by Fischer-Tropsch synthesis. The thesis was prepared within the framework of the project "Olefins by Fischer-Tropsch Synthesis" in cooperation with Evonik Industries AG. The synthesis of the target fraction of C_3 – C_8 1-olefins was to be carried out by low-temperature Fischer-Tropsch synthesis (200–250 °C). Conventional Fischer-Tropsch catalysts produce high molecular weight hydrocarbons in this temperature range. Catalyst/process conditions should be found, which meet the target of an intermediate chain growth probability (≈ 0.72) and a high 1-olefin-to-paraffin-ratio.

Methods – The catalysts used were prepared in-house, ground to particles with a diameter $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, diluted with quartz sand and inserted into a fixed-bed reactor. After reduction was complete, the catalysts were run for 144 h of time-on-stream under p = 20 bar and $T = 210/220 \,{\rm °C}$. A gas composition of $H_2/CO_x = 2/1$ and a conversion of $\chi_{CO_x} \approx 10\%$ were realized to ensure a steady-state. The gas phase was analyzed by using a gas analyser (with regard to the permanent gas composition). The distribution of hydrocarbons was calculated from the superposition of three gas chromatograms (gas phase, aqueous and organic liquid phase).

Findings – For a catalyst screening, both iron-sintered catalysts and cobalt-based catalysts on a SiO₂-support (Aerolyst 3041, Evonik Industries AG) were used. These were additionally promoted with manganese(oxide). The iron-sintered catalysts exhibited high selectivity to high molecular weight hydrocarbons with an α -value of 0.83. For a 1.5 wt.-%_{Mn}, 10 wt.-%_{Co} on SiO₂ catalyst, an α of 0.72 was obtained with a selectivity to the target fraction (C₃-C₈ 1-olefins) of $S_{\rm C} = 38$ %. The latter was determined to be the catalyst for further investigations. In a parameter variation, it was found that the α -value decreases for increasing temperatures, pressure and H₂-concentration. Increasing CO conversion and H₂-concentration had a negative effect on the 1-olefin-to-paraffin-ratio. For use as a technical particle with $d_{\rm P} = 1.6$ mm, a strong change in activity and selectivity was observed. An almost doubled reaction rate $r_{\rm CO}$, an increased chain growth probability α and a reduced 1-olefin-to-paraffin-ratio compared to the powdered catalyst was found. These effects are assumed to be due to the readsorption of olefins and successive secondary reactions due to mass transfer limitations inside the pore.

Verzeichnis eigener Publikationen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Beiträge in Fachzeitschriften

Schröder, D., Thiessen, J., Jess, A. und Scholz, J., "Influence of the formation of short-chain olefins by manganese/cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis on the selectivity and effective reaction rate", *Catalysis Science & Technology*, Jg. 10, Nr. 2, S. 475–483, 2020. DOI: 10.1039/C9CY02022E.

Tagungs- und Kongressbeiträge:

Schröder, D., Thiessen, J., Jess, A. und Scholz, J., *"Fischer-Tropsch Process for the Synthesis of Feedstock Materials for the Fine-Chemical Industry*" (Poster). DGMK Conference 2017 on Petrochemistry and Refining in a Changing Raw Materials Landscape, Dresden, 9.–11. Oktober 2017.

Danksagung

Ich möchte meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess herzlich für die Möglichkeit danken, dass ich die vorliegende Arbeit am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik anfertigen und unter hervorragenden Bedingungen promovieren konnte. Ich danke Ihnen für die konstruktiven Diskussionen insbesondere im Bereich der Stofftransportphänomene, das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheiten sowie die stets hohen Ansprüche, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Peter Wasserscheid danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats sowie für den einen oder anderen Kniff im Schlittenfahren.

Frau Dr.-Ing. Judith Scholz von Evonik Industries AG danke ich für die immer angenehme und ergiebige Hilfestellung.

Besonderer Dank gilt Herr Dr.-Ing. Johannes Thiessen, der immer Zeit und ein offenes Ohr für meine Fragen hatte. Seine kritischen Fragen gaben wertvolle Hinweise und war immer mit Ratschlägen und Unterstützung bei Problemstellungen zugegen. Für die gewissenhafte Durchsicht und Korrektur dieses Manuskripts gebührt ihm ebenfalls mein Dank. Herr Dr. rer. nat. Wolfgang Korth danke ich für die fruchtbaren Diskussion, fachlich sowie fachfremd - und wenn notwendig bis zu später Stunde.

Mein ganz besonderer Dank gebührt den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls, die im hohen Maße zum Erfolg dieser Promotion beigetragen haben. Frau Birgit Brunner danke ich für die Inspirationen und Hilfestellungen, um selbst die kleinsten Peaks auszuwerten und für das immer offene Ohr in theoretischen und praktischen Fragestellungen der Analytik. Herr Jörg Gerchau danke ich für wertvolle Tipps und eine helfende Hand im Aufbau der Versuchsanlage, die Ratschläge im Fachlichen und Privaten sowie auch die instantane Hilfe bei Problem mit dem Versuchsstand. Frau Rita Pannek danke ich für das Rückenfreihalten bei allen verwaltungstechnischen Vorgängen rund um das Thema Promotion und Arbeiten im Öffentlichen Dienst.

Für die fachlichen Diskussionen, die produktive Zusammenarbeit im Labor und unzähligen Morgen im Fitnessstudio und auf dem Fahrrad danke ich Stefan Rößler. Für die gemeinsame Zeit an der frische Luft samt Kuchen und Eis sowie etliche Stunden in Sauna und bei guten Filmen danke ich Johannes Clausnitzer. Kevin Glowienka danke ich für das Zuflüstern von Karriereoptionen im Akademischen sowie Wirtschaftlichen und die stets lustigen Abende mit kühlen Getränken. Marta Matínez Molina danke ich für die vielen neuen Worte, die sie mir auf katalanisch beigebracht hat, und für das ständig offene Ohr bei Problemen jeglicher Art. Für die Diskussionen diverser Fragestellungen und die schöne kollegiale Zeit am Lehrstuhl, im Büro 1.21.1 sowie im Privatem, danke ich ebenfalls Alexander Duerksen, Panagiota Katharina Garbis, Andy Gradel, Florian Radakovitsch, Peter Rausch, Andreas Reul, Johannes Schäffer, George Tauer und Bastian Zehner. Ebenfalls danke ich Sebastian Müllner und Florian Peterhoff für die tatkräftige Unterstützung im Labor.

Für die langen Nächte und das Beseitigen ungezählter Rechtschreibfehler sowie wertvolle Ratschläge bei der Wahl der Formulierung danke ich insbesondere Sebastian Müllner, Nina Braun und Albert Maximilian Kammler-Stoer. Für das Motivieren und die Begleitung bei den langen Tagen des Schreibens in der Bibliothek danke ich Sabine Rönnberg.

Weiterhin danke ich meinen Freunden und meiner Familie für ihre Unterstützung und Ablenkungen in Form von Sport, Essen, Kaltgetränken oder im Allgemeinen für das Bereichern meines Lebens. Dafür, dass sie mich unterstützt und verständnisvoll akzeptiert haben, wenn ich zeitlich und emotional unpässlich war. Zusätzlich danke ich Herrn Meinolf Schennen für die überragende Unterstützung und den Glauben an mich während der Schulzeit, da diese Arbeit heute ohne ihn sicherlich nicht vorliegen würde.

Ein ganz herzlicher Dank gebührt meiner Freundin Meike für ihr Verständnis und ihre liebevolle Unterstützung beim Anfertigen und dem Feinschliff dieser Arbeit. Danke für deine Liebe, vor allem in den langen Arbeitstagen und kurzen Nächten.

Nicht zuletzt gebührt meinen Eltern Walter und Bärbel großer Dank, da sie während der Schulzeit und dem Studium nicht nur finanziell, sondern vor allem emotional immer für mich da waren. Dafür, dass sie immer an mich geglaubt haben, und dafür, dass sie sich stundenlang meine Hochs und Tief zu Herzen genommen haben.

Inhaltsverzeichnis

Sy	mbo	l- und A	Abkürzungsverzeichnis	۷
1	Einl	eitung		1
2	The	oretisc	he Grundlagen und Hintergrund	3
	2.1	Preise	ntwicklung und Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe	3
	2.2	Grund	lagen der Fischer-Tropsch-Synthese	5
		2.2.1	Historie und Stand der Technik	5
		2.2.2	Reaktionen und Produktverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese	8
			2.2.2.1 Haupt- und Nebenreaktionen der Fischer-Tropsch-Synthese	8
			2.2.2.2 Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese	9
			2.2.2.3 Produktverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese	12
		2.2.3	Formalkinetische Ansätze zur Beschreibung der intrinsischen Kinetik der	
			Fischer-Tropsch-Synthese	15
	2.3	Kataly	satoren in der Fischer-Tropsch-Synthese	16
		2.3.1	Eisenkatalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese	18
		2.3.2	Kobaltkatalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese	19
			2.3.2.1 Kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese - Trägermaterial	20
			2.3.2.2 Kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese - Promotoren	21
			2.3.2.3 Kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese - Deaktivierung	24
	2.4	Reakte	oren und Prozessentwicklung in der Fischer-Tropsch-Synthese	27
		2.4.1	Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese	27
		2.4.2	Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese	30
3	Ziel	und Ur	nfang der Arbeit	31
4	Ехр	erimen	telle Methoden und Versuchsauswertung	33
	4.1	Herste	ellung von geträgerten Katalysatoren	33
	4.2	Metho	den der Charakterisierung von Katalysatoren	34
	4.3	Aufba	u der Fischer-Tropsch-Laboranlage	37
	4.4	Versuo	chsdurchführung	41
	4.5	Metho	den der Permanentgas- und Kohlenwasserstoff-Analytik	42
		4.5.1	Messinstrumente für die Permanentgas- und Kohlenwasserstoff-Analytik	42
		4.5.2	Probennahme und Analyse der Fischer-Tropsch-Produkte	42
	4.6	Versuo	chsauswertung	44
		4.6.1	Abgeleitete Messgrößen	44
		4.6.2	Bestimmung der Produktverteilung	45
		4.6.3	Reaktionskinetische Auswertung	47

5	Erge	ebnisse	e der Unte	ersuchungen und Diskussion	49
	5.1	Scree	ning von	Fischer-Tropsch-Katalysatoren für eine maximierte $C_3 - C_8$ -	
		Olefina	ausbeute		49
		5.1.1	Untersuc	chung der Eisensinterkatalysatoren	50
			5.1.1.1	Einfluss der Manganbeladung auf Eisensinterkatalysatoren	52
			5.1.1.2	Temperatureinfluss auf Eisensinterkatalysatoren	54
		5.1.2	Untersuc	chung der Kobaltkatalysatoren	56
			5.1.2.1	Variation der Manganbeladung auf Basis eines geträgerten	
				10Co-SiO ₂ -Katalysators	56
			5.1.2.2	Mehrfachimprägnierung des 1,5Mn10Co-SiO ₂ -Katalysators	64
		5.1.3	Vergleich	n der untersuchten Kobalt- und Eisensinterkatalysatoren	68
	5.2	Unters	suchunger	am 1,5Mn10Co-SiO ₂ -Katalysator als Feinkorn	70
		5.2.1	Operand	lo-XRD-Messungen der Reduzierbarkeit des 1,5Mn10Co-SiO2-	
			Katalysa	tors	70
		5.2.2	Katalysa	torcharakteristika, Selektivitäten und detaillierte Verteilung der	
			Produkte	e des 1,5Mn10Co-SiO ₂ -Katalysators als Feinkorn	73
		5.2.3	Variation	der Reaktionsbedingungen für den 1,5Mn10Co-SiO ₂ -Katalysator	
			als Feink	orn	79
			5.2.3.1	Temperaturvariation am 1,5Mn10Co-SiO ₂ -Katalysator - Feinkorn .	79
			5.2.3.2	Variation des Gesamtdruckes am 1,5Mn10Co-SiO ₂ -Katalysator -	04
					81
			5.2.3.3	Umsatzvariation durch verweilzeitvariation am 1,5Min10Co-SiO ₂ -	~~
				Katalysator - Feinkorn	83
			5.2.3.4	Variation der Kohlenmonoxidkonzentration am 1,5Mn10Co-SiO ₂ -	
				Katalysator - Feinkorn	84
			5.2.3.5	Variation der Wasserstoffkonzentration am 1,5Mn10Co-SiO ₂ -	
				Katalysator - Feinkorn	86
			5.2.3.6	Kinetische Modellierung für den 1,5Mn10Co-SiO ₂ -Katalysator -	
				Feinkorn	87
		5.2.4	Bewertu	ng der erzielten Olefinselektivität hinsichtlich des theoretischem	
			Maximur	ns	92
	5.3	Unters	suchunger	a am 1,5Mn10Co-SiO ₂ -Katalysator als technischer Partikel	94
		5.3.1	Partikeld	lurchmesser von 1,6 mm - 1,5Mn10Co-SiO ₂ - Grobkorn	94
			5.3.1.1	Vergleich unterschiedlicher Beschichtungsmethoden zur	
				Herstellung des Grobkornkatalysator	96
			5.3.1.2	Einlaufverhalten des 1,5Mn10Co-SiO ₂ Katalysator - Grobkorn	98
			5.3.1.3	Umsatzvariation durch Verweilzeitvariation am 1,5Mn10Co-SiO2-	
				Katalysator - Grobkorn	100
			5.3.1.4	Variation des Gesamtdruckes am 1,5Mn10Co-SiO ₂ -Katalysator -	
				Grobkorn	102
			5.3.1.5	Variation der Wasserstoffkonzentration am 1,5Mn10Co-SiO2-	
				Katalysator - Grobkorn	103

			5.3.1.6	Temperaturvariation am 1,5Mn10Co-SiO ₂ -Katalysator - Grobkorn .	104
		5.3.2	Partikelo	urchmesser von 0,8 mm - 1,5Mn10Co-SiO ₂ - Mittelkorn	109
			5.3.2.1	Einlaufverhalten des 1,5Mn10Co-SiO ₂ Katalysator - Mittelkorn	. 111
			5.3.2.2	Temperaturvariation am 1,5Mn10Co-SiO2-Katalysator - Mittelkorn .	. 112
			5.3.2.3	Umsatzvariation durch Verweilzeitvariation am 1,5Mn10Co-SiO2-	
				Katalysator - Mittelkorn	115
6	Zusa	ammen	fassung	und Ausblick	121
7	Sum	mary a	ind outlo	ok	127
An	hang	A Erg	gänzunge	en zu den theoretischen Grundlagen	133
	A.1	Aspek	te der tecl	nnischen Katalyse	133
		A.1.1	Historie	der Katalyse	133
		A.1.2	Terminol	ogie und Kennzahlen in der Katalyse	134
		A.1.3	Reaktior	smechanismen der Oberflächenkatalyse	135
		A.1.4	Quantita	tive Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen	137
	A.2	Stofftra	ansport in	porösen Systemen	138
	A.3	Reakti	onsprodu	kte der Fischer-Tropsch-Synthese und ihr Einfluss auf das Reaktions-	
		system	ı		142
		A.3.1	Einfluss	von Kohlenwasserstoffen auf die Fischer-Tropsch-Synthese	142
		A.3.2	Einfluss	von Kohlendioxid auf die kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese	ə 144
		A.3.3	Einfluss	von Wasser auf die kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese	144
	A.4	Herste	llung von	Alkoholen und Olefinen mittels Fischer-Tropsch-Synthese	145
		A.4.1	Hochtem	peratur-Fischer-Tropsch-Synthese zu 1-Olefinen	145
		A.4.2	Niederte	mperatur-Fischer-Tropsch-Synthese zu 1-Olefinen	146
		A.4.3	Weitere	Ansätze zur selektiven Herstellung von 1-Olefinen mittels Fischer-	
			Tropsch-	Synthese	147
	A.5	Ergänz	zende Abl	bildungen zu den theoretischen Grundlagen	149
Ar	hang	B Erg	gänzunge	en zu den experimentellen Methoden	153
	B.1	Bestim	nmung dei	^r thermischen Stabilität	153
	B.2	In-Ope	erando-Be	stimmung des Reduktionsgrades mittels XRD	155
	B.3	Berech	nnung des	theoretischen Thiele-Moduls und des Porennutzungsgrades	156
	B.4	Reakti	onskinetis	che Auswertung	157
	B.5	Bestim	nmung dei	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	160
	B.6	Kumul	ierte Mas	senströme aus der Gaschromatographie	162
	B.7	Param	eter und I	Methoden der Gaschromatographie	164
	B.8	Param	eter und I	Methoden der Chemisorptionsmessung	170
	B.9	Reduk	tions- unc	I Anfahrvorschriften für die genutzten Katalysatoren	176
	B.10	Herste	llungsmet	hoden der genutzten Katalysatoren	177

Anhang	C Erg	gänzende Diagramme und Tabellen	181
C.1	Bestim	nmung der reaktionskinetischen Parameter	181
C.2	Opera	ndo-XRD-Messungen weiterer Katalysatorsysteme	183
C.3	Weiter	e Charakterisierungen der Katalysatorsysteme	186
	C.3.1	Charakterisierung der Eisensinterkatalysatoren	186
	C.3.2	Charakterisierung verschieden häufig Imprägnierter	
		Katalysatoren	188
	C.3.3	Charakterisierung verschiedener Partikeldurchmesser	190
C.4	Beschi	ichtung des 1,5Mn10Co-SiO ₂ -Katalysators mit Polyethylenglykol	192
	C.4.1	Thermische Stabilität von Polyethylenglykol	192
	C.4.2	Reduktion und Porenfüllgrade eines mit Polyethylenglykol beschichteten Ka-	
		talysators	194
	C.4.3	Selektivität und Aktivität des mit Polyethylenglykol beschichteten	
		Kobaltkatalysators	197
		C.4.3.1 Einlaufverhalten des 1,5Mn10Co-SiO ₂ Katalysator - Mittelkorn mit	
		PEG-Beschichtung	199
		C.4.3.2 Temperaturvariation am 1,5Mn10Co-SiO ₂ Katalysator - Mittelkorn	
		mit PEG-Beschichtung	201
		C.4.3.3 Variation des Gesamtdruckes am 1,5Mn10Co-SiO ₂ Katalysator -	
		Mittelkorn mit PEG-Beschichtung	202
C.5	Einlaut	fverhalten des 10Co-SiO ₂ -Katalysators ohne Mn-Promotor	205
C.6	Einlaut	fverhalten des 3,0Mn20Co-SiO ₂ -Katalysators	207
C.7	Theore	etische Zunahme der Reaktionsrate aufgrund einer steigenden Kettenwachs-	
	tumsw	ahrscheinlichkeit durch Olefin-Sekundärreaktionen	208
C.8	Verglei	ich der Aktivität und Selektivität für einen weiteren Mangan-Eisenkatalysator	211
C.9	Weiter	e Untersuchungen am technischen Partikel	215
	C.9.1	Theoretisches Thiele-Modul und Porennutzungsgrad	215
	C.9.2	Oberflächencharakterisierung mittels Quecksilberporosimetrie und Stickstoff-	
		Physisorption	216
	C.9.3	Olefin/Paraffin-Verhältnisse für das Grobkorn in Abhängigkeit der Reaktor-	
		temperatur	217
	C.9.4	Umsatzvariation für unterschiedliche Temperaturen am Grobkornkatalysator .	218
	C.9.5	Bildungsraten von C_2-C_5 für den Mittelkornkatalysator	221
Anhang	D Ak	tivitäts- und Selektivitätsdaten der untersuchten Katalvsatoren	227
D.1	Manga	anmessreihe	228
D.2	Eisenn	nessreihe	236
D.3	Weiter	e Versuche zu 1,5Mn10Co-SiO ₂	244
D.4	Druckv	variation zu 1,5Mn10Co-SiO $_2$.	254
Literatu	rverzei	ichnis	259

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Genutzte SI-Basiseinheiten

Symbol	Bedeutung	Einheit
t	Zeit	s
l	Länge	m
m	Masse	kg
Ι	Stromstärke	А
T	Thermodynamische Temperatur	Κ
n	Stoffmenge	mol

Lateinische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
A_i	GC-Peakfläche	As oder Vs $$
$A_{\rm ext,m}$	massenbezogene externe Oberfläche	$\mathrm{m}^2\mathrm{g}^{\text{-}1}$
$A_{\rm int,V}$	volumenbasierte Oberfläche	$\mathrm{m}^2\mathrm{m}^{-3}$
$A_{\rm Kat}$	spezifische Katalysatoroberfläche	$\mathrm{m}^2\mathrm{kg}^{-1}$
$A_{\rm m}$	Fläche eines Oberflächenmetallatoms	m^2
с	Konzentration	$ m molm^{-3}$
$c^{\mathbf{p},i}$	Spezifische Wärmekapazität	$\mathrm{Jkg^{-1}K^{-1}}$
$D_{ m mol}$	Diffusionskoeffizienten	$\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{\text{-}1}$
d	Durchmesser	m
$E_{\rm A}$	Aktivierungsenergie	$\mathrm{Jmol^{-1}}$
$E_{\mathrm{D},i}$	Desorptionsenergie	$\mathrm{Jmol^{-1}}$
$F_{\rm Pore}$	Porenfüllgrad	_
$f_{i\rm O/M}$	Sauerstoff-zu-Metall-Verhältnis	—
HA	Henry-Koeffizient	${\rm Pa}{\rm m}^3{\rm mol}^{-1}$
$I_1(i) / I_0(i)$	Verhältnis der Besselfunktionen	1
j	C-Zahl	_
K(T)	temperaturabhängige Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante	$m_3 mol_1$
$K_{\rm A}$	Adsorptionsgleichgewichtskonstanten	_
$K_{\rm D}$	Dissoziationsfaktor	_
k(T)	temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\mathrm{mol}^{a}\mathrm{m}^{b}\mathrm{kg}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$
k_0	präexponentieller Faktor	$\mathrm{mol}^{a}\mathrm{m}^{b}\mathrm{kg}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$
k_{A}	oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\mathrm{mol}^{a}\mathrm{m}^{b}\mathrm{kg}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$
$k_{ m m}$	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\mathrm{mol}^{a}\mathrm{m}^{b}\mathrm{kg}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$
KF_i	GC-Korrekturfaktor	— (%)
L	Porenlänge	m

Symbol	Bedeutung	Einheit
M_a	molare Masse	kg mol ⁻¹ (%)
MB_{χ, CO_x}	umsatzbezogener Wiederfindungsfaktor von $\mathrm{CO}/\mathrm{CO}_2$	
$m_{\rm C,KWST}$	Gesamtkohlenstoffmasse an Kohlenwasserstoff	kg
$m_{\rm CO}$	Reaktionsordnung bezüglich CO	
\dot{m}_i	Massenstrom	${\rm kgs^{-1}}$
n_i	Stoffmenge	mol
n_{H_2}	Reaktionsordnung bezüglich H_2	
P_D	Dispersion	— (%)
p_i	Druck/Partialdruck	Pa
$Q_{ m A}$	Adsorptionsenthalpie	$ m Jmol^{-1}$
$R_{\rm metall}$	Reduktionsgrad	— (%)
r_i	Reaktionsrate	$ m molkg^{-1}s^{-1}$
$r_{{\rm BC},i}$	Kohlenstoff bezogene Bildungsrate	${\rm kgs^{-1}}$
$r_{\rm P}$	Partikelradius	m
S_i	Selektivität	
u	V <ariable< td=""><td></td></ariable<>	
U	Anzahl der verwendeten Metalloxide	
V_i	Volumen	m^3
$V_{\rm m}$	Volumen eines Metallatoms	m^3
$V_{\rm Pore}$	kumuliertes Porenvolumen	$\mathrm{m}^{3}\mathrm{kg}^{-1}$
\dot{V}_i	Volumenstrom	$\mathrm{m}^3\mathrm{s}^{-1}$
W	Öleinheit toe (tonne of oil equivalent)	1 toe = 41,868 GJ
x_i	Stoffmengenanteil	— (%)
Z	Faktor für bimodale ASF-Verteilung	—

Griechische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	${ m Ketten wachstum swahrscheinlich keit}$	
$ar{lpha}$	mittleres Alpha für Fe-Katalysatoren	
$\overrightarrow{\alpha}$	Beschleunigung	${\rm ms^{-2}}$
$\alpha_{\rm C5+}$	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit aus der Gasphase	
$lpha_u$	Umsatz der TG Experimente	
β_{T}	Heizrate	$\rm Ks^{-1}$
Δi	Differenz zweier Größen	variabel
ϵ	Porosität	
η	Porennutzungsgrad	
θ	Bedeckungsgrad	

Symbol	Bedeutung	Einheit
ϑ	Temperatur	$^{\circ}\mathrm{C}$
θ_i	Bedeckungsgrad	
$ heta_{ m Hg}$	Kontaktwinkel Hg	0
$\lambda_{25^\circ\mathrm{C}}$	Wärmeleitfähigkeit bei 25 °C	$\rm Wm^{-1}K^{-1}$
ν_i	Stöchiometrischer Faktor	
ξ	C-Zahl des "Knickpunktes" der bimodale ASF-Verteilung	
$ ho_i$	Dichte	${ m kgm^{-3}}$
$\sigma_{ m Hg}$	Oberflächenspannung Hg	${ m N}{ m m}^{-1}$
au	Tortuosität	
au'	modifizierte Verweilzeit	${\rm kg}_{\rm Akt}{\rm s}{\rm m}{}^{-3}$
$\boldsymbol{\varphi}_i$	Volumenanteil	- (Vol%)
Φ	Weisz-Modul	
ϕ	Thiele-Modul	
χ_i	Umsatz	— (%)
ω_i	Massenanteil	$-(\text{Gew}\%_i)$
ω_m	Katalysator beladung mit Metall m	- (Gew% _m)

Indizes

Symbol	Bedeutung
298	Bei einer Temperatur von $298\mathrm{K}$ gültiger Wert
$^{\mathrm{a,b},i}$	kontextbezogener Platzhalter einer Komponente
Akt	Aktivkomponenten
aus	Wert am (Reaktor)Ausgang
С	Kohlenstoffbasis
C_3H_6	Bezogen auf Cyclopropan (Interner Standard)
CO	Kohlenmonoxid
$\rm CO_2$	Kohlendioxid
eff	Gibt den effektiven Wert hervorgehoben durch Stofftransportphänomene an
ein	Wert am (Reaktor)Eingang
ext	extern, Katalysatoraußenseite
fl	flüssig/Flüssigphase
g	gasförmig/Gasphase
ges	gesamt
H_2	Wasserstoff
j	Kettenlänge der KWST, C-Zahl
Kat	bezogen auf den Katalysator
KF,leer	Kühlfalle vor dem Einbau, ohne Probe
KF,voll	Kühlfalle nach dem Einbau, mit Probe

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bedeutung
Lsg	bezogen auf ein Lösung/Volumen
max	Höchstwert
num	Numerisch bestimmter Wert
Р	bezogen auf den Partikel (entweder Katalysator- oder Co-Partikel)
Pore	Porenwert
Prom	Promotor
Reaktor	auf den Reaktorbetrieb bezogener Parameter
S	fest/auf Feststoff bezogen
Zyl	zylindrische Porenstruktur

Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
AS	Abgasstrang
ASF	Anderson-Schulz-Flory-Verteilung
BET	Stickstoffphysisorption nach Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Stickstoffphysisorption nach Barrett, Joyner, Halenda
CNT	Kohlenstoff-Nanotubes
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EtOH	Ethanol
EXP	Exponentialfunktion auf Basis der Eulerschen Zahl e
FK	Feinkornkatalysator, $d_{\rm P} \leq 150\mu{\rm m}$ (engl.: FG)
FTO	Fischer-Tropsch-Synthese zu Olefinen
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
GA	Gasanalyse
GC	Gaschromatographie/Gaschromatograph
GK	Grobkornkatalysator, $d_{\rm P} = 1.6 \mathrm{mm}$ (engl.: LG)
HG-Poro	Quecksilberporosimetrie
HTFT	Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KF	Kühlfalle
KWST	Kohlenwasserstoffe
LH	Langmuir-Hinshelwood(-Mechanismus)
LTFT	Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
MK	Mittelkornkatalysator, $d_{\rm P}\approx 0.8{\rm mm}$ (engl.: MG)
MB	Massenbilanz
RDS	Rate-determining step - Geschwindigkeitsbestimmender Schritt
RWGS	Reverse Wassergas-Shift-Reaktion

Symbol	Bedeutung	
SMDS	Shell middle distillate synthesis - Shell Mitteldestillat Synthese	
STP	Standardbedingungen, hier: 273,15 K (0 °C); 1000 hPa	
TG	Thermogravimetrie	
TOF	Turnover frequency	
TON	Turnover number	
TOS	Time on Stream	
TPD	Temperatur-programmierte Desorption, auch thermische Desorptionsspektro-	
	skopie (TDS)	
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion	
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion - Wassergas-Konvertierungsreaktion	
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl.: TCD)	
XRD	Röntgendiffraktometrie	
TG	Thermogravimetrie	
MB_{χ, CO_x}	umsatzbezogener Wiederfindungsfaktor von $\mathrm{CO}/\mathrm{CO}_2$	

Konstanten

Symbol	Bedeutung	Wert	Einheit
N_A	Avogadro-Konstante	$6{,}022140\cdot10^{23}$	mol^{-1}
R	Gaskonstante	$8,\!314459$	$\mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}$
$V_{\rm m}$	Molares Volumen (0 °C, 1000 hPa)	$22{,}710954\cdot10^{-3}$	$\mathrm{m}^{-3}\mathrm{mol}^{-1}$
e	Eulersche Zahl	2,718281	
π	Kreiszahl	$3,\!141592$	_

Wichtige Gleichungen und Definitionen

Symbol	Bedeutung	Definition
ω_i	Massenanteil/Gehalt	$rac{m_i}{m_{ m ges}}$
x_i	Stoffmengenanteil	$\frac{n_i}{n_{ ext{ges}}}$
c_i	${\it Stoffmengenkonzentration}$	$\frac{n_i}{V_{\rm Lsg}}$
χ_i	Umsatz	$\frac{\dot{n}_{i,\mathrm{ein}} - \dot{n}_{i,\mathrm{aus}}}{\dot{n}_{i,\mathrm{ein}}}$

Symbol	Bedeutung	Definition
$r_{\rm i}$	Reaktionsrate	$rac{\dot{n}_{i,\mathrm{ein}}-\dot{n}_{i,\mathrm{aus}}}{\dot{m}_{\mathrm{Akt}}}$
S_i	Selektivität bezüglich Kohlenstoff	$rac{m_{\mathrm{C},i}}{m_{\mathrm{C,ges}}}$
x_j	Stoffmengenverteilung nach Schulz-Flory	$(1-\alpha)\cdot \alpha^{j-1}$
k(T)	Arrhenius-Gleichung	$k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\rm A}}{{\rm R} \cdot T}\right)$
φ_i	Volumenanteil	$\frac{V_i}{V_{\rm ges}}$

1 Einleitung

Die Beschaffung und Verfügbarkeit von Einsatzstoffen in der chemischen Industrie ist durch immer neue Technologien, wie etwa das sog. Hydraulic Fracturing, oder die globale Nachfrage nach Rohöl (und dem somit schwankendem Rohölpreis) teils starken Schwankungen unterworfen. Hiervon bleiben wichtige Einsatzstoffe wie Olefine nicht ausgeschlossen. Bei diesen handelt es sich um organische Verbindungen mit einer oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (Alkene, Cycloalkene, Polyene).

Höhere Olefine wie 1-Buten fallen als Sekundärprodukt im Steamcracker an; in diesem werden langkettige Kohlenwasserstoffe primär zu C_1 – C_3 -Kohlenwasserstoffen gespalten. Wird die Betriebsweise, und somit die Ausbeute an den Produkten, verändert, kann es zu Verknappungen der einzelnen Stoffströme kommen. Auch dadurch können Preisschwankungen entstehen. Da die Industrie jedoch auf eine verlässliche Quelle an Einsatzstoffen angewiesen ist, ist die Entwicklung alternativer/neuer Syntheseverfahren erstrebenswert. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese eben dieser Olefine als Einsatzstoffe für die Feinchemie-Industrie durch ein etabliertes Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kohlenwasserstoffen, die Fischer-Tropsch-Synthese. Diese Synthese von Kohlenwasserstoffen ging in den 1920er Jahren aus den Forschungen von Franz Fischer und Hans Tropsch am Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim an der Ruhr hervor [1–3]. Bei dieser werden an einem Metall-Katalysator durch eine Polymerisationsreaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff sowohl Paraffine (Alkane), sauerstoffhaltige Verbindungen (Alkohole, Carbonsäuren etc.) als auch Olefine gebildet.

Für die Industrie sind insbesondere die reaktiven kurz- (C_2-C_4) und mittelkettigen (C_4-C_8) 1-Olefine interessant. Aktuelle Studien im Forschungsbereich der Fischer-Tropsch-Synthese zeigen vielversprechende Ansätze auf, Olefine mit der kobaltkatalysierten Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (200–240 °C) mit einer technisch relevanten Selektivität zu erzeugen. Durch den Einsatz von Mangan als Katalysatorzusatz (Promotor) kann die Ausbeute an Olefinen weiter gesteigert werden; es werden jedoch generell längerkettige Kohlenwasserstoffe gebildet [4–9]. Bei sehr hohem Mangananteil konnte eine Abnahme der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe bei gleichbleibendem Anteil an Olefinen festgestellt werden [10], d.h. es werden mehr kurz- und mittelkettige 1-Olefine produziert. Aus dieser Beobachtung resultiert das Interesse, 1-Olefine mithilfe eines industriell einsetzbaren, zusätzlich mit Mangan beschichteten Katalysators zu synthetisieren.

In der Fischer-Tropsch-Synthese können Olefine bereits mittels Eisenkatalysatoren bei Temperaturen über 300 °C in Wirbelschichtreaktoren synthetisiert werden. Nach aktuellem Stand der Technik werden bei niedrigen Temperaturen von 200–240 °C (abhängig vom eingesetzten Katalysator) hauptsächlich hochmolekulare Kohlenwasserstoffe/Wachse gebildet [11], die anschließend im Cracker gespalten werden können. Durch ein System bei niedrigen Temperaturen, welches die Olefine direkt bildet, könnten Festbett-Rohrbündelreaktoren oder Blasensäulenreaktoren anstelle der aufwendigeren Wirbelschichtreaktoren eingesetzt werden. Nach aktuellem Forschungsstand ist nur unzureichend untersucht, wie sich 1-Olefine in hohen Konzentrationen in einem durch Stofftransport limitierten Bereich verhalten. Dieser Bereich ist in den Poren von Katalysatorpartikeln, wie sie in der Industrie Anwendung finden, häufig nicht zu umgehen [12]. Dies ist insbesondere wichtig, da 1-Olefine zu Sekundärreaktionen neigen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysators (Verbrauch an Edukt) als auch das Produktspektrum/die Selektivität (Anteil der gebildeten Kohlenstofffraktionen im Bezug auf die gebildete Gesamtmasse an Kohlenwasserstoffen) beeinflussen können [4, 13–18].

Zielsetzung

Aus dem industriellen Bedarf gepaart mit der Reaktivität von kurz- und mittelkettigen 1-Olefinen ergeben sich die folgende Punkte, die zur Findung eines (Industrie-)Katalysators zur Olefinsynthese mittels Fischer-Tropsch-Synthese in dieser Arbeit betrachtet werden:

- Durch die Variation des Mangan-Anteils in Kobalt- und Eisenkatalysatoren sollte ein geeigneter Katalysator zum technischen Einsatz für die Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese identifiziert werden. Anschließend sollte der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung untersucht werden.
- Für industrielle Anwendungen werden Partikel mit Durchmessern von mehreren Millimetern benötigt. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Stofftransportlimitierung untersucht. Somit sind Aussagen über die effektive Reaktionsrate sowie über Änderungen im Produktspektrum/in der Selektivität möglich.

Für die Untersuchungen wurde ein Festbettreaktor als Versuchsanlage genutzt. In diesem wurden die (gemahlenen) Katalysatoren mit einer Quarzsand-Verdünnung zur besseren Wärmeverteilung eingebaut und mit Synthesegas beaufschlagt. Hierbei wurden Standard-Bedingungen¹ als Ausgangsbasis definiert, um eine Vergleichbarkeit der Experimente zu gewährleisten. Die Analytik der Reaktionsprodukte erfolgte mittels Gaschromatographie und die Aktivitätsbestimmung über eine Gasanalyse.

Nachfolgend werden sowohl die notwendigen theoretischen Grundlagen zur Katalyse, Reaktionstechnik und Fischer-Tropsch-Synthese im Kapitel 2 als auch die genaue Zielsetzung in Kapitel 3 abgesteckt. Im Kapitel 4 werden die verwendete Versuchsanlage sowie die eingesetzte Analytik im Detail vorgestellt; die experimentell gemessenen Daten werden in Kapitel 5 präsentiert. Eine abschließende Betrachtung erfolgt in Kapitel 6.

 $^{^1}$ $\vartheta_{\rm Reaktor}$ = 220 °C, $p_{\rm Reaktor}$ = 20 bar, H_2/CO = 2/1, $\chi_{\rm CO}$ = 10 %, $d_{\rm P}$ = 150 $\mu{\rm m}$

2 Theoretische Grundlagen und Hintergrund

2.1 Preisentwicklung und Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe

Global betrachtet ist Erdöl mit einem Anteil rund 30% (Jahr 2017) der wichtigste Primärenergieträger und wird es auch wahrscheinlich in den kommenden Jahren bleiben [19]. Ein Versorgungsengpass mit Erdöl, Kohle oder Erdgas ist für die nächsten Jahrzehnte nicht abzusehen [20, 21]; eine Veränderung in der internationalen Energie- und Rohstofflandschaft aufgrund der globalen Energiewende ist allerdings verstärkt festzustellen. Durch das Übereinkommen von Paris vom 12. Dezember 2015, dem Nachfolger des Kyoto-Protokolles (11. Dezember 1997), und der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (UNFCCC) wurden neue Ziele bezüglich des Anstiegs der globalen Mitteltemperatur (weniger als 2 °C) von 197 Staaten ratifiziert. Eine Veränderung des Umgangs mit fossilen Rohstoffen ist somit unumgänglich. Im Jahre 2019 (Jahr 2000 in Klammern) leisteten die fossilen Energieträger mit 81(80) % den Hauptanteil, um den Primärenergiebedarf zu decken, gefolgt von 10(7) % erneuerbaren Energien, 5(7) % Kernenergie und 4(6) % traditioneller Biomasse [22, 23]. Dabei betrug der Primärenergiebedarf im Jahr 2000 10,1 Gtoe bzw. im Jahr 2019 14,4 Gtoe [22, 23].

Der Ölpreis kann weder durch Experten noch durch Modelle mit ausreichender Sicherheit vorhergesagt werden [24, 25]. Der Einbruch des Ölpreises in 2014 durch die Überproduktion der OPEC konnte beispielsweise aus der seinerzeit vorliegenden Datenlage nicht erklärt werden [24, 25]. Nach Caldara et al. ist eine Korrelation von Fördermenge und Preis nicht gegeben und hängt stark von dem aktuellen Markt ab [26]. Für 35 bis 50 % der Ölpreisfluktuationen gelten Engpässe in Bedarf und Versorgung als Ursache, wobei sich Preissenkungen positiv auf die Ökonomie von Industrienationen auswirken, jedoch nachteilig auf die von Entwicklungsländern [26]. Wie in Abbildung 2.1 zu sehen, ist der inflationsbereinigte Ölpreis großen Schwankungen unterworfen. Eine Ölpreiserhöhung um 10% schwächte die globale Wirtschaft in einem Jahr um 0.5% [27]. Somit ist der Ölpreis eine wichtige Einflussgröße auf die weltweite Wirtschaft, da an ihm auch die Preise der Einsatzstoffe der Chemieindustrie gekoppelt sind. So liegt zwischen dem lokalen Ethylenpreis und dem Rohölpreis eine Kointegrationsbeziehung vor [28]. Das gilt auch für generelle Warenwerte wie etwa Kupfer oder Kaffee [29]. Auf dieser Gegebenheit lässt sich ein System zur Modellbildung der Ölpreisfluktuation ableiten. Als Indikator für Ölpreisschwankungen kann der Preis von technischen Metallen herangezogen werden, da diese (noch) empfindlicher auf den Mark reagieren [26, 30].

Werden die globalen Reserven (mit der heutigen Technologie und Preisen wirtschaftlich förderbar) und Ressourcen (mit der heutigen Technologie und Preisen nicht wirtschaftlich förderbar, jedoch möglicherweise in der Zukunft) betrachtet, muss von keiner unmittelbaren Verknappung an Rohstoffen ausgegangen werden [3]. Im Jahr 2015 lagen der weltweiten Verbrauch² von Öl bei 4,34 Gtoe a⁻¹ und von Erdgas bei 3,25 Gtoe a⁻¹ [3, 33]. Unter diesen Voraussetzungen würden die globalen Reserven noch 50 bzw. 55 Jahre (216 Gtoe Öl, 178 Gtoe Erdgas) und die Ressourcen noch ca. 100 bzw. 240 Jahre (457 Gtoe Öl, 781 Gtoe Erdgas) zu Verfügung stehen [3, 33]. Obwohl

² Verbrauch und Bestände angegeben in Öleinheit toe (tone of oil equivalent). Dies entspricht mit 41,868 GJ der Energiemenge, die beim Verbrennen von einer Tonne Öl freigesetzt wird.



Abb. 2.1: Vergleich der Ölpreise in Dollar pro Barrel. In (----) sind die Tageswerte angegeben. Durch (-----) sind die Inflationsbereinigten Werte dargestellt [31, 32, Aufgerufen am 4.12.2018].

Reserven und Ressourcen noch etliche Jahre verfügbar sein werden, darf die Endlichkeit der Vorkommen zum Wohle der Nachfolgegenerationen nicht außer acht gelassen werden [3].

Obwohl für fossile Rohstoffe mittelfristig keine Knappheit zu befürchten ist [3], gibt es dennoch Bestrebungen, synthetische Kohlenwasserstoffe herzustellen. Diese Bestrebungen können auf ökonomischen Faktoren, wie einer kontinuierlichen, preisstabilen Versorgung mit Spezialchemikalien beruhen. Gleichzeitig ist mit einer Verschärfung der CO₂-Grenzwerte zu rechnen, um dem anthropogen verursachten Klimawandel³ entgegen zu treten. Als vielversprechende Technologie hat sich der Sammelbegriff *Power-to-X* (PtX) herausgestellt und umfasst die Erzeugung von Wärme (*Power-to-Heat* PtH), flüssigen (*Power-to-Liquid* PtL) oder gasförmigen (*Powerto-Gas* PtG) Kohlenwasserstoffen als auch Spezialchemikalien (*Power-to-Chemicals* PtC) [38], mit denen sich die Kohlendioxidemissionen verringern lassen. Als Verfahren kommen hierfür vorwiegend *Methanisierung*, *Methanolsynthese* oder *Fischer-Tropsch-Synthese* in Betracht [38]. Die synthetisierten Kohlenwasserstoffe tragen durch ihre hohe Energiedichte zur Reduzierung der CO₂-Emissionen, zur Energiespeicherung und zur Versorgung mit Chemikalien bei [39]. Die Verfahren stellen somit einen großen Schritt zur (vollständigen) Substitution fossiler Energieträger dar [39].

³ Der Anteil von CO₂ in der Atmosphäre stieg von 290 ppm im Jahre 1850 (280 ppm vor der Industralisierung) auf jetzige 415 ppm [34]. Der Klimawandel wird diesen anthropogenen Emissionen zugeschrieben [35–37].

2.2 Grundlagen der Fischer-Tropsch-Synthese

In dem nachfolgenden Kapitel soll sowohl auf den Stand der Technik als auch auf die Historie der fast 100 Jahre alten Fischer-Tropsch-Synthese eingegangen werden. Neben den technischen Fortschritten gehört dazu auch die Betrachtung der Haupt- und Nebenreaktionen sowie des Reaktionsmechanismus und der Produktverteilung. Außerdem wird auf die Möglichkeiten, die Reaktionskinetik mathematisch zu beschreiben, eingegangen. Grundlagen der Katalyse werden in Anhang A.1 und Prinzipien des Stofftransports in porösen Systemen in Anhang A.2 betrachtet.

2.2.1 Historie und Stand der Technik

Erste Erkenntnisse auf dem Gebiet der synthetischen Kohlenwasserstoffe wurden im Jahr 1902 mit der Methanisierung von CO_2 und H_2 über Nickel- oder Kobaltkatalysatoren durch Sabatier und Senderens veröffentlicht [40-42]. Diese Experimente gelten als die Geburtsstunde der Erzeugung synthetischer Kohlenwasserstoffe [42]. Zwei Verfahren zur Synthese von Kraftstoffen wurden zu Beginn des 20. Jahrhunderts in Deutschland entwickelt [43]. In den Jahren 1910 bis 1925 entwickelte Friedrich Bergius (1884–1949) das erste Verfahren, ein Hochdruckverfahren zur Kohleverflüssigung, welches anschließend durch *Matthias Pier* (1882–1965) modifiziert wurde [44]; das Bergius-Pier-Verfahren. Zwischenzeitlich reichte die Badische Anilin- & Soda-Fabrik BASF im Jahr 1913 ein Patent über die künstliche Erzeugung von Kohlenwasserstoffen ein [45, 46], verfolgte dieses jedoch nicht weiter [43]. Zu diesem Zeitpunkt herrschte die Ansicht vor, dass hauptsächlich sauerstoffhaltige Verbindungen bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid entstehen würden [45]. Zu Beginn der 1920er Jahre wurde das zweite Verfahren zur Erzeugung synthetischer KWST entwickelt, die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) [47]. Die exotherme Polymerisationsreaktion erzeugt aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlängen und wurde durch Franz Fischer (1877–1947) und Hans Tropsch (1889–1935) am Kaiser Wilhelm Institut für Kohlenforschung in Mühlheim an der Ruhr untersucht [1-3]. Bis heute ist die FTS Gegenstand der Forschung. Aus Forschungen von Otto Roelen (1897–1993), Mitglied der Forschungsgruppe um Fischer und Tropsch, ging die Hydroformylierung (Oxosynthese) hervor [48]. Bei FTS Versuchen⁴ mit Zugabe von Ethen und Ammoniak konnte Roelen die Bildung von C₃-Oxo-Produkten aus Ethen und Synthesegas feststellen und erlangte so Rückschlüsse auf die Oxosynthese [3, 48]. Eine Patentierung der Hydroformylierung erfolgte 1952 [48, 49].

Für die technische Anwendung haben sich die Metalle Nickel, Kobalt, Eisen und Ruthenium als geeignete FTS-Katalysatoren herausgestellt [50], wobei nur Kobalt und Eisen eine industrielle Anwendung finden. Die heute genutzten, großtechnischen Fischer-Tropsch-Reaktoren lassen sich anhand der Reaktionstemperatur in zwei Temperaturbereiche aufteilen [50–52]. In der Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HTFT) von 300 bis 350 °C werden Eisenkatalysatoren genutzt und in Wirbelschichtreaktoren überwiegend lineare Paraffine und 1-Olefine in der Benzinfraktion hergestellt. Es handelt sich um eine Zwei-Phasen-Reaktion mit dem Katalysator als Feststoff und gasförmigen Reaktanten/Produkten [11]. In der Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (LTFT) von 200 bis 240 °C werden mittels Kobalt- und Eisenkatalysatoren hochmolekulare Kohlenwasserstoffe/Wachse gebildet. In dieser Drei-Phasen-Reaktion liegen

⁴ Der FTS-Katalysator bestand ungefähr aus 32 % Co, 2 % ThO₂, 3 % MgO und 64 % Kieselguhr [41].

neben dem Katalysator als Feststoff und den gasförmigen Reaktanten die Produkte sowohl flüssig als auch gasförmig vor [11]. Der große Vorteil bei der Erzeugung von synthetischen Kohlenwasserstoffen durch FTS liegt in dem variablen Produktspektrum. Es kann vereinfacht anhand der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α beschrieben werden, mit welchem Massenanteil Kohlenwasserstoff-Fraktionen erzeugt werden, siehe Abbildung 2.2. Die Produktverteilung (α -Wert) ist spezifisch für die genutzten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen und kann durch Variation von diesen angepasst werden. Die Erzeugung von Mitteldestillat erfolgt in der kobaltkatalysierten FTS meist in zwei Schritten. Zuerst wird mittels FTS ein wachsreiches C_{20+} -Produkt erzeugt, welches anschließend in einen Crackprozess in die gewünschten Fraktionen überführt wird [53, 54]. Das so entstandene Dieselöl ist frei von schädlichen Verunreinigungen wie Schwefel, Stickstoffverbindungen und Aromaten [55]. Weiterhin ist der Diesel-Kraftstoff mit einer Cetanzahl größer 70 [55, 56] bei geforderten Cetanzahlen zwischen 48 und 55 (Euro 2–4) [52, 57] sehr hochwertig.



Abb. 2.2: Massenanteil $\omega_{\rm C}$ an Kohlenstoff der gängigen petrochemischen Fraktionen in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α [3].

Die erste kommerzielle FTS-Anlage, das Steinkohlen-Bergwerk Rheinpreussen, nahm 1936 mit einer Kapazität von etwa 30 kt a^{-1} den Betrieb auf [41]. Der Reaktor wurde nach dem Ruhrchemie-Verfahren bei Normaldruck mit einem Kobaltkatalysator im Mehrstufenfestbett betrieben [58]. Die Rheinpreussen-Anlage gehörte zu den neun FTS-Anlagen des Dritten Reiches, die zwischen 1938/1939–1945 ein Produktionsvolumen von insgesamt 0,6 Mt a⁻¹ aufwiesen [41, 42]. Nach dem zweiten Weltkrieg lag die Arbeit in Deutschland besonders auf der Weiterentwicklung des bereits genutzten Ruhrchemie-Verfahrens. Die Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie-Lurgi entwickelte die ARGE- oder Hochlastsynthese bei Mitteldruck mit einem Eisenkatalysator im Rohrbündel-Festbettreaktor, welcher in Südafrika von der South African Synthetic Oil Limited (SASOL) gebaut wurde [15, 58]. Anfang der 1950er Jahre wurde durch Carthage Hydrocol Inc. in Brownsville - Texas ein Wirbelschichtreaktor (ca. 365 kt a⁻¹ [58]) errichtet, jedoch wenige Jahre später aufgrund von Unwirtschaftlichkeit wieder abgeschaltet [15, 59–61]. Durch die SASOL wurden 1956 in Sasolburg Reaktoren mit zirkulierender Wirbelschicht (Synthol-Prozess) gebaut [11, 15, 62, 63]. Durch extensive Ölförderung der Nachkriegsjahre wurde die FTS unrentabel und erst durch die Ölkrise 1973 als Technologie wiederentdeckt. SASOL baute am Standort Sasolburg 1980 und 1982 zwei weitere Anlagen [11], die Mitte der 90er Jahre großteils auf eine stationäres Wirbelschichtverfahren, den Advanced Synthol Prozesses, umgestellt wurden [63]. Die kombinierte Kapazität aller drei FTS-Anlagen liegt bei ungefähr 7 Mt a⁻¹ [3]. Anfang der 90er wurden die ersten FTS-Werke auf Basis von Erdgas als C-Quelle in Mosselbay und Malaysia realisiert [11]. In Mosselbay, Südafrika, entstand 1992/1993 für die PetroSA ein HTFT System in einer zirkulierenden Wirbelschicht mit einer Kapazität vom 1,1 Mt a⁻¹ [3, 41]. Nahezu zeitgleich wurde 1993 durch Shell in Malaysia ein Kobalt-LTFT System in einem Rohrbündel-Festbettreaktor mit einer Kapazität von 0,7 Mt a⁻¹ realisiert [3, 41]. Das Konzept nach Shell, die Erzeugung von Synthesegas aus Erdgas, die hochselektive Synthese von Wachsen und das anschließe Cracken der hochmolekularen Produkte wird als Shell middle distillate synthesis (SMDS) bezeichnet [64]. 13 Jahre später (2006) realisierte SASOL LTFT-Kobalt-Blasensäulenreaktoren (1,7 Mt a⁻¹) in Katar [3, 41]. Im Jahr 2011 folgte das Shell Pearl GTL in Katar und gilt als weltweit größte FTS-Anlage. Mittels des SMDS-Prozesses werden 6 Mt a⁻¹ an FT-Produkten hergestellt, weitere 5 Mt a⁻¹ durch die Prozessierung von Flüssiggas [50]. Das Shell Pearl GTL Werk besitzt somit eine gesamte Kapazität von 11 Mt a⁻¹ [50, 65] bei 24 Festbettreaktoren; jeder von diesen wiegt 1200 t und ist mit 29000 Rohren (Kobaltkatalysator) bestückt [66]. Im Jahr 2014 folgte in Nigeria ein FTS-Anlage der Chevron Nigeria/SASOL mit einer Kapazität von 1,7 Mt a⁻¹ und 2016/2017 in China eine Anlage mit einer Kapazität von 4 Mt a⁻¹ [3]. Die in den letzten 30 Jahren realisierten FTS-Anlagen wurden vor allem in erdgasreichen Ländern wie Katar, Südafrika, Nigeria und Malaysia gebaut; hingegen setzt China primär auf Kohle als C-Quelle [3, 41, 67]. Die Produktionsmenge der mittels FTS erzeugten synthetischen Kohlenwasserstoffe lag mit 23 Mt a⁻¹ im Jahr 2018 bei 0.5% des globalen Erdölverbrauchs zu diesem Zeitpunkt [3].

Für den Einsatz in der technischen Chemie ist das FT-Produkt (Syncrude - Rohöl-Äquivalent der FTS) jedoch ohne Aufarbeitung ungeeignet, da spezifische Fraktionen in hohen Anteilen benötigt werden. Dementsprechend kann/muss der FTS-Anlage eine Verfeinerung (Raffinerie) des Produktes angeschlossen werden. *De Klerk* beschreibt beispielsweise eine konzeptionelle Anlage, mit der hauptsächlich C_2 - C_4 -Olefine erzeugt werden könnten, siehe Abbildung 2.3 [52]. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn das Produktspektrum der FTS über die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit hinsichtlich der gewünschten Fraktion angepasst wird [52]. Wird die Rohölaufbereitung mit der Aufbereitung von FTS-Produkten verglichen, wird die weniger komplexe Aufarbeitung der Produkte ersichtlich [68, 69]. Die generelle Stofftrennung ist für Syncrude einfacher; es werden keine Säuren (H₂SO₄, HF) oder halogenierte KWST für Alkylierung und katalytische Reformierung benötigt [69]. Weiterhin sind im Syncrude Olefine, anders als in Rohöl, enthalten [69]. Ein Herausforderung für das Design von FTS-Anlagen ist jedoch, dass die meisten Raffinerie-Technologien spezifisch auf das Aufbereiten von Rohöl ausgelegt wurden [68]. Eine Auswahl von ökologisch und ökonomisch sinnvollen Technologien bezüglich Syncrude muss daher besonders betrachtet werden [68].



Abb. 2.3: Konzeptionelle FTS-Anlage zur selektiven Synthese von C₂-C₄ Kohlenwasserstoffen. Die gestrichelten Linien (----) geben alternative Routen und Nebenprodukte an. (Abbildung erstellt in Anlehnung an *de Klerk* [52].)

2.2.2 Reaktionen und Produktverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese

Nachfolgend soll auf die Hauptreaktion, die Bildung längerkettiger Kohlenwasserstoffe, als auch auf die Nebenreaktionen wie etwa die Wassergas-Shift-Reaktion eingegangen werden. Es folgt eine Betrachtung der Elementarschritte des CO-Insertionsmechanismus. Dieser stellt neben dem Kondensationsmechanismus und dem Carbidmechanismus einen in der Literatur diskutierten Reaktionsmechanismen der FTS dar. Abschließend soll die Produktverteilung samt mathematischer Beschreibung und häufigen Abweichungen dargestellt werden.

2.2.2.1 Haupt- und Nebenreaktionen der Fischer-Tropsch-Synthese

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese handelt es sich um eine oberflächenkatalysierte Polymerisationsreaktion. Dies gilt vornehmlich für die Hauptreaktion, in der gesättigte (Paraffine) und ungesättigte (Olefine) lineare Kohlenwasserstoffe (KWST) gebildet werden. Nach Gl. $(R 2.1)^5$ wird aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff eine Methylengruppe – (CH_2) – und Wasser/Kohlendioxid gebildet. Die Methylengruppe nimmt an dem Kettenwachstum der Kohlenwasserstoffe teil, während Wasser das Hauptnebenprodukt der Polymerisationsreaktion bildet.

$$CO + 2H_2 \longrightarrow -(CH_2) - +H_2O$$
 $\Delta_R H_{300}^\circ = -165,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (R 2.1)

Für die Bildung von Kohlenwasserstoffen mit der C-Zahl/Kettenlänge j ergeben sich die Reaktionsgleichungen für die Synthese von Paraffinen nach Gl. (R 2.2) und von Olefinen nach Gl. (R 2.3) [70].

⁵ Reaktionsenthalpie nach *Speight* [56, S. 215, Tab. 7.2].

$$jCO + (2j+1)H_2 \longrightarrow C_jH_{2j+2} - +jH_2O$$
 (R 2.2)

$$jCO + 2jH_2 \longrightarrow C_jH_{2j} - +jH_2O$$
 (R 2.3)

Neben der Bildung von KWST ist die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS)⁶ nach Gleichung $(R 2.4)^7$ eine der wichtigsten (Neben)Reaktionen der FTS und wurde 1780 von *Felice Fontana* (1730–1805) entdeckt [71].

$$H_2O + CO \Longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \qquad \Delta_R H_{300}^\circ = -39.8 \,\mathrm{kJ} \,\mathrm{mol}^{-1} \qquad (R\,2.4)$$

Diese tritt vernachlässigbar an Kobaltkatalysatoren unter FTS-Bedingungen auf. Eisenkatalysatoren zeigen WGS-Aktivität [11, 52, 72], da Magnetit (Fe₃O₄) als die aktivste WGS-Phase gilt [73–76]. Von besonderem Interesse ist die WGS, wenn unterstöchiometrisches Synthesegas, wie es aus Kohle oder Biomasse gewonnen wird (H₂/CO = 0,7–1,0), eingesetzt wird [77, 78].

Als weitere Nebenreaktionen gelten die Methanisierung nach Gleichung (R 2.5) oder die Alkoholbildung⁸ nach Gleichung (R 2.6). Eine weitere Nebenreaktion ist die nach *Octave L. Boudouard* (1872–1923) benannte Boudouard-Reaktion (R 2.7), welche die Bildung von festem Kohlenstoff und Kohlendioxid aus Kohlenmonoxid beschreibt [82].

$$3 H_2 + CO \longrightarrow CH_4 + H_2O$$
 (R 2.5)

$$2 jH_2 + CO \longrightarrow C_jH_{2j+2}O + (j-1)H_2O$$
 (R 2.6)

$$2 \operatorname{CO} \Longrightarrow \operatorname{CO}_2 + \operatorname{C}$$
 (R 2.7)

2.2.2.2 Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese

In der Fischer-Tropsch-Synthese werden bis heute die genauen mechanistischen Vorgänge kontrovers diskutiert [11]. Dabei wird eine Abhängigkeit vom Katalysator sowie ein paralleler Ablauf verschiedener Mechanismen erwogen; ein vertiefter Vergleich der Ansätze kann bei *Pöhlmann* nachgelesen werden [67]. Allen präsentierten Mechanismen liegen folgende vier Elementarschritte zugrunde [83]:

- 1. Oberflächenadsorption,
- 2. Kettenstartreaktion,
- 3. Kettenfortpflanzungsreaktion und
- 4. Kettenabbruchreaktion und Desorption des Produktes.

 $^{^{6}}$ Die Rückreaktion wird Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) genannt.

⁷ Reaktionsenthalpie nach *Speight* [56, S. 215, Tab. 7.2].

⁸ Alkohole als Primärprodukt sind aktuell Gegenstand der Forschung [79–81].

Neben einer Anzahl weiterer Reaktionsmechanismen, wie etwa dem Vinylen-Mechanismus nach Rytter et al. [84], haben sich für die FTS drei Mechanismen herauskristallisiert. Es handelt sich dabei um den von Fischer und Tropsch vorgeschlagenen Carbidmechanismus [2], dem Kondensationsmechanismus nach Anderson et al. [85] sowie den CO-Insertionsmechanismus von Pichler und Schulz [67, 86]. Als Beispiel ist der CO-Insertionsmechanismus bezüglich der Elementarschritte in Abbildung 2.4 dargestellt. Nachfolgend sollen die einzelnen Schritte der drei Mechanismen miteinander verglichen werden. Es wird ebenfalls auf die Abbildungen A.7 bis A.10 im Anhang verwiesen, die einen grafischen Vergleich aller drei Mechanismen ermöglichen.

Im ersten Schritt sämtlicher Reaktionsmechanismen steht die **Oberflächenadsorption** der Reaktanten auf dem Katalysator, siehe Abbildung A.7 (S. 149). Bei sämtlichen Ansätzen wird eine dissoziative Chemisorption von H_2 angenommen, so dass einzelne Wasserstoffatome auf der Oberfläche gebunden sind. Eine Chemisorption von CO ist ebenfalls allen Ansätzen gleich. Bei dem Carbidmechanismus wird weiterhin von einer Reaktion des Sauerstoffatoms mit dem Wasserstoff zu Wasser ausgegangen, es bleibt einzig oberflächengebundener Kohlenstoff übrig. Um die Reaktion des Sauerstoffs zu ermöglichen, wird eine Dissoziation von CO im Anschluss an die Chemisorption vermutet, in der das Sauerstoffatom als gebundene Oberflächenspezies vorliegt [87].

Nach dem Adsorbieren auf der Oberfläche folgt die **Kettenstartreaktion**, Abbildung A.8 (S. 150). Hierbei wird ein Monomer gebildet, auf dem die Polymerisationsreaktion aufbaut. Für den Carbidmechanismus wird hierbei der gebundene Kohlenstoff mittels Wasserstoff über die Zwischenprodukt CH und CH_2 zu CH_3 hydriert. Im CO-Insertionsmechanismus wird das



Abb. 2.4: Beispielhafte Visualisierung der vier Schritte des CO-Insertionsmechanismus für die Synthese von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen mittels FTS. Für einen grafischen Vergleich zwischen dem CO-Insertions-Mechanismus, dem Kondensations-Mechanismus und dem Carbid-Mechanismus sei auf die Abbildungen A.7-A.10 verwiesen.

gebundene CO zuerst zu CH_2OH hydriert und anschließend unter Wasserabspaltung weiter zu CH_3 . Beim Kondensationsmechanismus wird das CO zu dem Monomer CHOH hydriert.

Bei der **Kettenfortpflanzung**, siehe Abbildung A.9 (S. 150), werden die Kohlenwasserstoffe durch die Polymerisation der Monomere auf der Katalysatoroberfläche gebildet. Im Carbidmechanismus reagiert ein CH₂ mit dem oberflächengebundenem \square -CH₃ zu \square -CH₂-CH₃. Dieses wird unter weiterem Einbau von CH₂ verlängert. Im Kondensationsmechanismus reagieren zwei CHOH mit Wasserstoff zu \blacksquare -COH-CH₃ unter Abspaltung von Wasser. Durch weitere Reaktion mit Wasserstoff und CHOH unter Wasserabspaltung erfolgt der Kettenaufbau. Bei dem CO-Insertionsmechanismus reagiert zunächst \blacksquare -CH₃ mit adsorbiertem CO zu \blacksquare -CO-CH₃ und durch Hydrierung weiter zu \blacksquare -CHOH-CH₃. Durch weitere Hydrierung und unter Wasserabspaltung entsteht \blacksquare -CH₂-CH₃, welches wiederum mit CO weiterreagieren kann.

Es besteht immer die Wahrscheinlichkeit (siehe nachfolgendes Kapitel 2.2.2.3), dass anstelle des Kettenwachstums eine **Kettenabbruchreaktion** (Abbildung A.10, S. 150) stattfindet und das gebildete Oligo- oder Polymer von der Katalysatoroberfläche desorbiert. In der Kettenabbruchreaktion können sowohl Paraffine, Olefine, Alkohole, Carbonsäuren etc. gebildet werden, wobei nicht alle Produktbildungen hier diskutiert werden sollen. Der Kettenteil der Kohlenwasserstoffe, der nicht an der Kettenabbruchreaktion teilnimmt, wird nachfolgend mit Rest R abgekürzt. Für den Carbidmechanismus und Insertionsmechanismus erfolgt ein Kettenabbruch durch die Reaktion von Wasserstoff mit $R - CH_2 - i$ zu $R - CH_3$. Durch die Hydrierung von R - CHOH - i können im Insertionsmechanismus ebenfalls Alkohole gebildet werden. Im Kondensationsmechanismus werden sowohl "klassische" KWST ($R - CH_3$) als auch Alkohole ($R - CH_2OH$) unter Wasserabspaltung gebildet.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist nach neusten Forschungen druckabhängig [88]. *Petsmann et al.* beobachtete, dass für geringe Drücke (kleiner 2 bar) die Kettenabbruchreaktion mittels Hydrierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS) ist [88]. Für hohe Drücke wird die Reaktivierung der aktiven Zentren durch Desorbieren von gebundenem Kohlenstoff in Kombination mit der Dissoziation von CO als RDS angesehen [88].

Durch die Isotopenmarkierung zeigten verschiedene Forschungsgruppen, wie etwa *Biloen et al.* [89, 90], *Bianchi et al.* [91] oder *Govender et al.* [92] Hinweise für den Carbidmechanismus. Hingegen findet ein Kettenaufbau über Sauerstoffspezies, und somit über den CO-Insertionsmechanismus, nach *Kummer et al.* [93, 94] und *Kölbel et al.* [95] statt. Berechnungen mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) stützen sowohl die Annahme des Carbidmechanismus [96] als auch des CO-Insertionsmechanismus [97]. So zeigen die DFT-Berechnungen von *Asiaee et al.* einen Carbidmechanismus als Hauptreaktionsweg, während ein steigender Anteil an Flüssigphase ein zusätzlich zum Hauptreaktionsweg steigenden Beitrag des CO-Insertionsmechanismus begünstigt [98].

Weiterhin gibt es den Ansatz, den Reaktionsmechanismus über kinetische Ansätze nachzuweisen bzw. zu modellieren [99–102]. Im Jahr 1988 erfolgten Versuche von *Wojciechowski*; dieser stellte jedoch Abweichungen von über 40 % zwischen experimentellen Daten und dem Modell⁹ fest [99].

⁹ beruhend auf dem Carbidmechanismus

Auch in neuen Studien, wie etwa von *Marchese et al.* [100], wurden immer noch Abweichungen von Experiment und Modell⁹ von über 25 % festgestellt. Somit bleibt der Nachweis des Reaktionsmechanismus

es sei an dieser Stelle auch auf die gängige Literatur von *Schulz* [15], van der Laan et al. [103] und *Davis* [104] verwiesen.

2.2.2.3 Produktverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese

Bei der Hauptreaktion der FTS handelt es sich um eine Polymerisationsreaktion; somit liegt ein breites Spektrum an Kohlenwasserstoffen im Reaktionsprodukt vor. Dieses Produktspektrum ist unabhängig vom tatsächlichen Reaktionsmechanismus. Diese Polymerisationsreaktion lässt sich mit der Schulz-Flory-Polymerisation beschreiben [105, 106]. Der Stoffmengenanteil x_j des Moleküls mit der C-Zahl j lässt sich somit abhängig vom α -Wert ausdrücken:

$$x_j = \alpha^{j-1} \cdot (1-\alpha) \tag{2.1}$$

Eine vereinfachte Darstellung der Polymerisation ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Es sei darauf hingewiesen, dass diese nur der vereinfachten Darstellung dient und nicht den Anspruch erhebt, den komplexen Reaktionsmechanismus abzubilden.



Abb. 2.5: Schematisches Kettenwachstum in der Fischer-Tropsch-Synthse für Olefine und Paraffine. (Abbildung erstellt in Anlehnung an Dry [11].)

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass mit einer adsorbierten Alkylgruppe drei Reaktionen möglich sind:

1. Es findet unter dem Einbau einer CH_2 -Gruppe eine Kettenwachstumsreaktion mit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α statt.

- 2. Die Alkylgruppe desorbiert mit einer Wahrscheinlichkeit von $1-\alpha$ von der Katalysatoroberfläche und bildet ein Olefin/Alken (C_iH_{2i}).
- 3. Die Alkylgruppe desorbiert mit einer Wahrscheinlichkeit von $1-\alpha$ von der Katalysatoroberfläche und wird mittels Wasserstoff zu einem Paraffin/Alkan (C_iH_{2i+2}) hydriert.

Neben dem Stoffmengenanteil ist vor allem der Massenanteil $\omega_{C,j}$ von besonderer Bedeutung und lässt sich nach Gl. (2.2) bestimmen. Hierbei wird die Massenverteilung der Kohlenstoffatome im gesamten Produkt beschrieben. Für eine Herleitung von Gl. (2.2) aus Gl. (2.1) sei auf Anhang B.5 verwiesen.

$$\omega_{\mathrm{C},j} = j \cdot \alpha^{j-1} \cdot (1-\alpha)^2 \tag{2.2}$$

Wie in Abbildung 2.6 ersichtlich, wirkt sich eine unterschiedliche Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α stark auf die Massenverteilung respektive das Produktspektrum aus. Wird somit der α -Wert eines Katalysators durch Modifikationen oder Variation der Reaktionsbedingungen verändert, können erhebliche Steigerungen in der Selektivität hin zur gewünschten C-Fraktion erzielt werden. In der Praxis werden immer wieder Abweichungen von der idealen Anderson-Schulz-Flory-Verteilung beobachtet, wie etwa eine mit der C-Zahl steigende Kettenwachstumswahrscheinlichkeit [107]. Die hauptsächlich auftretenden Abweichungen lassen sich in den folgenden drei Punkten beschreiben (siehe auch Abbildung 4.6):



Abb. 2.6: Massenanteil $\omega_{\rm C}$ an Kohlenstoff der einzelnen Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α .

Methanselektivität

Der Methangehalt im Produktgas wird durch die ASF-Verteilung zumeist unterschätzt, insbesondere für technische Partikel. Meist ist eine gesteigerte Selektivität zu Methan und kurzkettigen KWST für technische Partikel festzustellen. Eine mögliche Erklärung liegt in der stufenweisen Zersetzung von Olefinen unter Abspaltung von Methan [86, 105]. Weiterhin ist nach *Ponec* ein Grund in der aktiven Phase zu suchen, die die Bildung von CH_4 katalysiert [108].

Ethenselektivität

Wird die ASF-Verteilung bezüglich Ethen betrachtet, ist häufig ein geringerer Ethengehalt festzustellen als nach der Verteilung vorhergesagt. Dies ist auf die hohe Reaktivität des Ethen-Moleküls zurückzuführen. Dieses nimmt verstärkt nach Readsorption an Kettenwachstums- und Kettenfortpflanzungsreaktionen teil [86, 109, 110]. Ein Erklärungsversuch für die Teilnahme am Kettenwachstum ist, dass eine doppelte Oberflächenbindung der Form von $H-CH_2-CH_2-H_2$ vorliegt [52]. Somit ist eine verdoppelte Kettenwachstumswahrscheinlichkeit im Vergleich zu einer einfachen Oberflächenbindung ($H-CH_2-CH_3$) möglich [52]. Insbesondere bei Ethen wird diese doppelte Oberflächenbindung vermutet [52].

Zwei unterschiedliche Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten

Bei Eisenkatalysatoren kann in der FTS oft eine Superposition zweier unterschiedlicher Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten beobachtet werden, wie etwa durch *Huff et al.* beschrieben [111]. Zur Beschreibung der Stoffmengenverteilung x_j der Kohlenstoffe mit der C-Zahl j ergibt sich dann die Gleichung (2.3) [111, 112]. Für die Beschreibung der Faktors Z sei auf Gl. (4.12) im Kapitel 4.6.1 verwiesen.

$$x_j = Z(1 - \alpha_1) \cdot \alpha_1^{j-1} + (1 - Z)(1 - \alpha_2) \cdot \alpha_2^{j-1}$$
(2.3)

Um das Phänomen der zwei unterschiedlichen α -Werte zu beschreiben, werden einerseits unterschiedliche Kettenabbruchsmechanismen [113] an zwei unabhängigen aktiven Zentren [103] als Erklärung herangezogen. Zum anderen können Sekundärreaktionen auf der Oberfläche den Wechsel in der Produktverteilung klären, wie durch *Kuipers et al.* beschrieben [114].

Bestimmung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit(en)

Mittels Logarithmieren kann die Gleichung (2.1) zu Gleichung (2.4) linearisiert werden. Somit ist es möglich, wie in Abbildung 2.7 ersichtlich, aus dem experimentell bestimmten Stoffmengenanteil x_i der Kohlenwasserstoffe den α -Wert zu bestimmten.

$$\ln x_j = \ln \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) + j \ln \alpha \tag{2.4}$$

Um eine qualitative Aussage über die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zu ermöglichen, wird zumeist die C₅₊-Selektivität bei Parameterstudien angegeben. Diese ermöglicht eine Vergleichbarkeit, ohne den Aufwand eine vollständige Produktanalytik durchzuführen. Aus der C₅₊-Selektivität (dem Massenanteil $\omega_{C_{5+}}$ bezogen auf die C₂₊-Kohlenwasserstoffe) kann über Gl. (2.5) ebenfalls die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, der $\alpha_{C_{5+}}$ -Wert (gültiger Bereich von 0, 6 $\leq \alpha \leq 0, 9$), abgeschätzt werden; für die Herleitung sei auf Anhang B.5 verwiesen.

$$\alpha_{C_{5+}} = 0,5011 \cdot \omega_{C_{5+}} + 0,4335 \tag{2.5}$$



Abb. 2.7: Stoffmengenanteil x_j der einzelnen Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α .

2.2.3 Formalkinetische Ansätze zur Beschreibung der intrinsischen Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese

Die Beschreibung der intrinsischen Kinetik in der Fischer-Tropsch-Synthese kann in zwei Ansatztypen aufgeteilt werden, Potenzansätze (siehe Gl. (A.5)) und auf den Reaktionsmechanismus bezogene Ansätze wie den Langmuir-Hinshelwood-Ansatz (siehe Gl. (A.3)) [67]. Nachfolgend soll kurz auf beide und ihre Anwendung in der FTS eingegangen werden. Für weitere Informationen sei auf die gängige Literatur wie *Moazami et al.* verwiesen [115].

Potenzansatz

Der Potenzansatz ist ein rein mathematischer Ansatz, für dessen Anwendung keine Kenntnis über das Reaktionsnetzwerk notwendig ist. Dieser Vorteil lässt ihn in der Fischer-Tropsch-Synthese vermehrt Anwendung finden [116–118]. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass der Vorteil gleichzeitig auch einen Nachteil darstellt, da dieses Modell auf keiner physikalischen Grundlage basiert. Die Reaktionsordnungen sind für Wasserstoff stets positiv und für Kohlenmonoxid i.d.R. negativ, begründet durch eine unterschiedliche Adsorptionsstärke der Reaktanten auf der Katalysatoroberfläche (CO ist hier der stärker bindende Reaktant) [118, 119].

Mechanistische Ansätze

Die mechanistischen Ansätze basieren auf den im Kapitel 2.2.2.2 genannten Ansätzen. Sämtliche Ansätze gehen von einer Adsorption beider Reaktanten auf der Katalysatoroberfläche aus; es werden mehrheitlich Ansätze auf dem Prinzip des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismuss genutzt, siehe Anhang A.1.3. Eisenkatalysatoren neigen aufgrund der Wassergas-Shift-Reaktion zu einer hohen CO₂-Selektivität; diese muss in dem kinetischen Ansatz mit betrachtet werden. Für die kobaltkatalysierte FTS kann die WGS zumeist vernachlässigt werden. Der Einfluss von Wasser ist von vielen Parametern abhängig und eine pauschale Aussage schwer möglich, siehe Anhang A.3.3. Der Einfluss von Wasser wird jedoch erst ab hohen H_2O -Anteilen/CO-Umsätzen signifikant und kann daher zumindest bei Kobaltkatalysatoren vernachlässigt werden. [67]

Am häufigsten werden die Ansätze von *Rautavuoma und van der Baan* [120], *Wojciechowski* [99, 121] sowie *Yates und Satterfield* [122] verwendet. Einen Überblick über weitere Ansätze sowie die Limitierungen dieser lieferten *Moazami et al.* [115]. Der Ansatz von *Yates und Satterfield* nach Gleichung (2.6) ist der verbreitetste Ansatz zur Beschreibung der FTS-Kinetik an Co-Katalysatoren [67, 123–125].

$$r_{\rm CO} = \frac{k(T) \cdot c_{\rm CO} \cdot c_{\rm H_2}}{(1 + K(T) \cdot c_{\rm CO})^2}$$
(2.6)

Der Ansatz von Yates und Satterfield geht von einer bimolekularen Reaktion, erkenntlich am quadratischen Nenner/Hemmterm, aus [67]. Gleichzeitig wird eine dissoziative Adsorption von Kohlenmonoxid unterstellt, während die inhibierende Wirkung von Wasserstoff vernachlässigt wird [67].

2.3 Katalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese

Für die Hydrierung von Kohlenmonoxid eignen sich insbesondere die Übergangsmetalle der 8. bis 10. Gruppe; diese wurden ausführlich von *Vannice* bezüglich ihrer Eignung fürs die Synthese längerkettiger Kohlenwasserstoffe untersucht [127, 128]. Werden die Katalysatoren bezüglich der durchschnittlich synthetisierten Kettenlänge geordnet, ergibt sich nach *Vannice* [127]:

$$\mathrm{Ru}>\mathrm{Fe}>\mathrm{Co}>\mathrm{Rh}>\mathrm{Ni}>\mathrm{Ir}>\mathrm{Pt}>\mathrm{Pd}$$

Untermauert werden diese Aussagen durch *Maitlis et al.* [50] und *Jackson* [126], die Fe, Co, Ru und unter spezifischen Umständen Ni als Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese aufzählen. Einen Überblick über die Selektivität der CO-Hydrierung für unterschiedliche Nebenmetalle kann Abbildung 2.8 entnommen werden [126]. Durch Betrachtung des Sabatier-Prinzips (siehe Anhang A.1.3) bezüglich der CO-Hydrierung zeigen Fe, Co, Ru ein Optimum an Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Reaktanten/Produkt mit Ni nahe am Optimum [128]. Eine schematische Darstellung ist im Anhang in Abbildung A.12 zu sehen. Zusammenfassend haben sich so die Elemente Eisen, Nickel, Kobalt und Ruthenium als mögliche Katalysatoren in der Fischer-Tropsch-



Abb. 2.8: Selektivität und Eignung von Metallen der 7. bis 10. Gruppe bezüglich der Hydrierung von CO. (Abbildung erstellt in Anlehnung an Jackson [126].)
Synthese durchgesetzt [50, 52, 129]. Eine Aufstellung bezüglich der Kosten und Selektivitäten dieser Katalysatoren kann der Tabelle 2.1 entnommen werden.

Für Nickel stellt sich die Bildung von flüchtigen metallorganischen Verbindungen unter FTS-Bedingungen als problematisch heraus. Durch die Reaktion mit CO kann Nickel in Form von Nickeltetracarbonyl aus dem Reaktor ausgetragen werden¹⁰ [129, 133]. Dies führte dazu, dass bereits 1933 der vielversprechendste Nickel-Katalysator Ni-MnO-A1₂O₃-Kieselgur durch Metallverluste und eine Lebensdauer von nur 4 bis 6 Wochen nicht über die Pilot-Phase hinausgekommen ist [134, 135]. Weitere Experimente mit einem Ni-Th-Kieselgur erfolgten 1947 [135]. Nickel-Katalysatoren zeigen bei genauerer Betrachtung eine schlechte Eignung bei der Fischer-Tropsch-Synthese [108]. Sie weisen eine hohe Selektivität zu Methan und teilweise bis zu C₄-Kohlenwasserstoffen auf [108, 136, 137]. Aufgrund von Aktivität und Selektivität zu Methan stellt Nickel heute den Katalysator der Wahl für die Herstellung von synthetischem Methan dar [138].

Ruthenium gilt als der aktivste FTS-Katalysator [15, 129, 139] und erzeugt bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken ein hochmolekulares Produktspektrum; bei hohen Temperaturen jedoch hauptsächlich Methan [50, 58, 129, 140]. Industrielle Anwendung findet Ruthenium trotz hoher Aktivität und vielseitiger Selektivität nicht, da der Rohstoffpreis und die Verfügbarkeit gegen einen ökonomisch sinnvollen Einsatz sprechen [139]. So kostete Ruthenium im Jahre 1989 das 31.000-fache [141] und 2004 das 48.000-fache [59] von Eisen. Weltweit gibt es keine Mine, die ausschließlich zur Förderung von Ruthenium genutzt wird; dieses fällt vielmehr bei der Förderung von Platin oder Nickel als Sekundärrohstoff an [142]. Ruthenium findet somit hauptsächlich in Spezialanwendungen Einsatz [142] mit einer Nettonachfrage von ca. 30 t im Jahr 2019 [143]. Über eine genaue Fördermenge sind keine Daten verfügbar. Sie liegt jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit über dem Netto-Bedarf [142].

Es bleiben somit von den vier für die FTS geeigneten Katalysatoren Fe, Ni, Co und Ru nur zwei, die für einen industriellen Einsatz in Betracht gezogen werden können. Sowohl Eisen- als auch Kobaltkatalysatoren finden in großtechnischen Anlagen Anwendung. Beide wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Jedoch wurde ein besonderes Augenmerk auf den Kobaltkatalysator gelegt, da dieser sich als der besser geeignete Katalysator für die Zielsetzung dieser Arbeit herausstellte.

Tab. 2.1: Übersicht der in der Fischer-Tropsch-Synthese aktiven Übergangsmetalle mit einer Bewertung von Aktivität und Kosten nach *Morales et al.* [130].

Metall	FTS-Aktivität	WGS-Aktivität	Hydrier-Aktivität	Kosten
Nickel	х	x/o	XXXXX	xxxx
Eisen	х	XXX	х	х
Kobalt	XXX	x/o	XXX	XXX
Ruthenium	xxxxx	x/o	xxx	xxxxx

¹⁰ Der Verlust an Nickel ist so hoch, dass selbst auf CO-Chemieoptionsmessungen zur Bestimmung der Partikelgrößen verzichtet werden sollte [131, 132].

2.3.1 Eisenkatalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese

Eisenkatalysatoren zeigen sich über die verschiedenen Einsatztemperaturen als vielseitige FTS-Katalysatoren, mit denen unterschiedlichste Produktspektren erzeugt werden können. So kann mit Temperaturen kleiner 240 °C ein paraffinreiches, hochmolekulares Produkt und mit Temperaturen größer 300 °C ein olefinreiches, kurzkettiges Produkt synthetisiert werden [11]. Die Eisenkatalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese lassen sich nach Herstellungsmethode in Kategorien einteilen, z.B. Fällungs-, Schmelz- und Sinterkatalysatoren [58]. Die aus Eisen, Kupfer, Kalium und Siliziumdioxid bestehenden Fällungskatalysatoren weisen Oberflächen zwischen 100 und 400 m² g⁻¹ auf; die Oberfläche ist stark von der Zusammensetzung abhängig [58]. Ihren hauptsächlichen Einsatz finden die Fällungskatalysatoren in Niedertemperatur-Anwendungen (200 bis 240 °C) [11, 15]. Schmelzkatalysatoren besitzen mit weniger als $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die geringste Oberfläche der Eisenkatalysatoren [50, 144]. Sie weisen im rohen Zustand kein Porenvolumen und damit kaum Oberfläche auf, diese bilden sich erst im Laufe der Reduktion aus [145]. Sie werden für Hochtemperatur-Anwendungen (300 bis 350 °C) [50] und somit in Wirbelschichten [15, 51] eingesetzt. Eisensinterkatalysatoren sind für die Erzeugung von kurzkettigen Olefinen entwickelt worden und bestehen aus einer Mischung von Eisen, Kupfer und Kaliumoxid [58]. Ebenfalls wird Zinkoxid hinzugegeben, um die Kettenlänge zu beschränken und den Anteil an Olefinen zu erhöhen [58]. Die Oberfläche (70 bis 100 m² g⁻¹) sowie auch das gesamte Porenvolumen¹¹ liegen unterhalb von Fällungskatalysatoren; Sinterkatalysatoren finden bisher keinen großtechnischen Einsatz [58].

Für Eisenkatalysatoren gilt nicht das metallische Eisen als die FTS-aktive Komponente, sondern vielmehr wird Eisencarbiden diese Rolle zugeschrieben [146–152]. Die Carbide bilden sich im Verlauf der Aktivierungsphase, der sogenannten *Formierung*. In der Literatur werden jedoch auch Hämatit Fe₂O₃ [153], Magnetit Fe₃O₄ [149, 154–156] oder metallisches α -Eisen-Carbid-Gemisch [157] als mögliche aktive Komponenten benannt [146]. Den <u>nicht</u> carbidischen Phasen wird eine Initialaktivität unterstellt. So stellt nach *Grzybek et al.* metallisches Eisen die initiale, aktive Komponente dar [158, 159]. Nach einer entsprechenden Laufzeit hängt die Aktivität jedoch linear von der Menge an gebildeten Carbiden ab [158, 159]. Ein Schema der Aktivierung von Hämatit über Magnetit und Metall/Magnetit zu Carbid wird durch *Shroff et al.* beschrieben [160]. Eine finale Aussage über die aktive Phase von Eisenkatalysatoren ist nicht möglich [146].

Im Vergleich zu Co, Ni und Ru weist Fe eine hohe Wassergas-Shift-Aktivität¹² auf [11, 52, 72], siehe auch Kapitel 2.2.2.1. Für die Hochtemperaturanwendungen bei WGS-aktiven Katalysatoren gilt nicht mehr die (ideale) Abhängigkeit vom klassischen stöchiometrischen H₂/CO-Verhältnis von 2:1, sondern vom Ribblett-Verhältnis nach Gl. (2.7) [52, 59].

$$\frac{\mathrm{H}_2}{\mathrm{2CO} + \mathrm{3CO}_2} \approx 1 \tag{2.7}$$

¹¹ Es liegen weniger Makroporen (vornehmlich Bildung von hochmolekularen Verbindungen) zugunsten von Mikroporen vor [58].

 $^{^{12}\,}$ Magnetit gilt in der Literatur als aktivste WGS-Phase $[73–76]\,$

Die vorliegende hohe WGS Aktivität macht Eisen zu einem interessanten Einsatzstoff für Synthesegase mit nicht ideal¹³ stöchiometrischem H₂-zu-CO-Verhältnis. Dass ein Betrieb der Eisenkatalysatoren mit CO₂ als C-Quelle möglich ist, ist bekannt und ist weiterhin Gegenstand der Forschung [72, 147, 161–173]. *Riedel et al.* zeigten, dass die Produktverteilung sowie der Olefinanteil für die C-Quellen CO und CO₂ gleich bleiben, jedoch die Ausbeute an organischen Komponenten für CO₂/CO-Verhältnisse von mehr als 1:1 leicht zurückgeht [161]. Teilweise wird jedoch auch nur CO und CH₄ bei der Hydrierung von CO₂ erzeugt [162]. Es wird i.d.R. beobachtet, dass CO₂ zuerst über die WGS nach Gl. (R 2.4) zu CO reduziert wird, welches anschließend an der Bildung von KWST nach Gl. (R 2.1) teilnimmt [147, 163]. Eine direkte Hydrierung von CO₂ zu KWST nach Gl. (R 2.8)¹⁴ über eine dissoziative Adsorption von CO₂ auf dem Katalysator wird jedoch weiterhin als möglich erachtet [163, 164].

$$CO_2 + 3H_2 \longrightarrow -(CH_2) - + 2H_2O$$
 $\Delta_R H_{300}^\circ = -125,2 \, \text{kJ} \, \text{mol}^{-1}$ (R 2.8)

Die Wirkungsweise von Promotoren für den Eisenkatalysator kann in synergetische und elektronische Promotoren sowie in Strukturpromotoren unterteilt werden. So wird durch die Zugabe von Metalloxiden¹⁵ die hohe metallische Oberfläche sowie die generelle mechanische Stabilität erhöht; sie fungieren als Strukturpromotor [174, 175]. Als Reduktionspromotor wird bei Eisenkatalysatoren hauptsächlich Kupfer verwendet, welches jedoch eine Zunahme der WGS-Aktivität fördert [15, 176]. Bei dem Einsatz von Kupfer muss zusätzlich die Begünstigung von Sekundärreaktionen aufgrund einer gesteigerten Readsorption bedacht werden [175]. Alkalimetalle wie Kalium setzen die Bindungsenergien von Wasserstoff auf Eisen herab [177]. Somit steht auf der Oberfläche weniger Wasserstoff für Hydrierungreaktionen zur Verfügung und der Olefinanteil im Produkt steigt an[177].

Fe-Katalysatoren sind anfällig gegenüber Verkokung, Sintern und Vergiftung durch beispielweise Schwefel [146]. In technischen Anwendungen (LTFT) sind Standzeiten bis zu sechs Monaten für Eisenkatalysatoren die Regel [51, 178].

2.3.2 Kobaltkatalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich Kobaltkatalysatoren verwendet und somit soll im folgenden ein besonderes Augenmerk auf diese gelegt werden. Kobalt ist im Vergleich zu Eisen um den Faktor 1000 teurer [11, 59], und neigt für hohe Temperaturen (über 250 °C, siehe auch Kapitel 2.4.1) zu verstärkter Methanbildung [11]. Im Gegensatz hierzu steht eine lange Standzeit von bis zu fünf Jahren und hohe Aktivität bei geringen Temperaturen [51, 178]. Ebenso zeigt sich für Kobaltkatalysatoren eine geringe Aktivität bezüglich der Wassergas-Shift-Reaktion [59]. Das primäre Produktspektrum von Kobalt in der FTS sind hochmolekulare Verbindungen/Wachse ($\alpha > 0,9$) [42], die anschließend in einem Hydrocracker in die gewünschte Fraktion überführt werden [15].

 $^{^{13}}$ Etwa aus der Kohlevergasung [72] oder der Tieftemperatur-Vergasung von Biomasse [147] in der CO₂ als nutzbares C-Quelle auftritt.

¹⁴ Reaktionsenthalpie nach *Speight* [56, S. 215, Tab. 7.2]

 $^{^{15}}$ Al₂O₃, TiO₂ Cr₂O₃, MgO, MnO und CaO [174]

Als Herstellungsvariante für Kobaltkatalysatoren hat sich die Nassimprägnierung mittels Kapillarintrusion als gängige Methode durchgesetzt [179–181]. Diese basiert auf dem Prinzip, dass das Trägermaterial mit einer Metallsalzlösung beschichtet wird, in der die gewünschten Metall(Oxide) gelöst wurden. Das Abziehen des Lösungsmittels erfolgt meist bei Unterdruck oberhalb des Schmelzpunktes¹⁶ der Metallsalze. Die gewählte Art der Katalysatorsynthese hat sowohl Einfluss auf die Aktivität als auch die Selektivität des Katalysators [181]. Das aufgebrachte Co-Salz wird durch Kalzinieren in einem Festbett oder Wirbelschichtreaktor bei 300 bis 400 °C in Luft zu Kobaltoxid (Co₃O₄) oxidiert [182, 183]. Zur Reduktion von Kobalt(II,III)-oxid Co₃O₄ wird zuerst das Tricobalttetraoxid zu Kobalt(II)-oxid reduziert. Anschließend erfolgt die weitere Reduktion zu metallischem Kobalt. Der gesamte Reduktionsprozess wird zwischen 200 und 450 °C durchgeführt [184–187].

Die Aktivität und das Produktspektrum sind von der Dispersion und somit der Größe der Kobaltpartikel abhängig [188–192]. Nach *Bezemer et al.* liegt das Optimum der Kobalt-Partikelgröße zwischen 6 und 8 nm mit sinkender Aktivität für sowohl größere als auch kleinere Co-Partikel [190]. Für Co-Partikel kleiner 6 bis 8 nm sinkt auch die C_{5+} -Selektivität [190], was durch die geänderte Wahrscheinlichkeit von Olefin-Readsorption erklärt wird [193]. Nach *Diehl et al.* ist für Kristalle größer als 8 nm ein linearer Zusammenhang zwischen Aktivität und der Anzahl an aktiven Zentren festzustellen [191]. Im Nachfolgenden soll detailliert auf die möglichen Trägermaterialien, Promotoren und die Deaktivierung von Kobaltkatalysatoren eingegangen werden.

2.3.2.1 Kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese - Trägermaterial

Zu den bisher kommerziell genutzten Trägermaterialien für die FTS zählen Aluminiumoxid (Al_2O_3) , Siliziumdioxid (SiO_2) , Titandioxid (TiO_2) und auch Zinkoxid (ZnO) [194–196]. Diese Trägermaterialien zeichnen sich neben ihrer großen Oberfläche von größer 100 m² g⁻¹ auch durch ihr chemisch inertes Verhalten, zumindest bezüglich der Fischer-Tropsch-Synthese, aus [50]. Wie *Jacobs et al.* zeigten, kann durch die Zugabe von Reduktionspromotoren wie Platin oder Ruthenium der Reduktionsgrad¹⁷ gesteigert werden [194]. Durch die Zugabe von 0,5 Gew.-% Platin konnte der Reduktionsgrad für einen 15 Gew.-% Kobalt auf Al₂O₃ Katalysator beispielsweise verdoppelt werden, während die Zunahme für SiO₂ unwesentlich bleibt [194]. Die Reduzierbarkeit von Kobalt auf SiO₂, ohne Anwesenheit von Platin, konnte ebenfalls durch Untersuchungen am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik von *Huber* belegt werden [197].

Eine Möglichkeit, mit dem Trägermaterial Einfluss auf das Produkt zu nehmen, ist die formselektive Synthese, in der Zeolithe als Trägermaterial verwendet werden [198–203]. So konnten *Kruse et al.* [198] oder *Valero-Romero et al.* [199] mit bi-funktionalen Kobalt-Zeolith-Katalysatoren das Produktspektrum hin zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen im Bereich C₅ bis C₉ verändern.

Das Vermeiden von Hot-Spots und somit das Erzeugen einer homogenen Temperaturverteilung innerhalb der Schüttung ist Thema aktueller Forschung. Durch eine homogene Temperaturverteilung kann die (Methan)Selektivität beeinflusst und eine höhere Betriebstemperatur (gesteigerte

¹⁶ Dies soll einer nichthomogenen Verteilung der Metallpartikel entgegenwirken.

 $^{^{17}\,}$ Somit auch die aktive Oberfläche/Aktivität.

Reaktionsrate) angefahren werden, ohne ein thermisches Durchgehen des Reaktors zu riskieren. Ein Ansatz von *Visconti et al.* ist die Nutzung von beschichteten monolithischen Trägern, um neben der gleichmäßigen Temperaturverteilung ebenfalls einen geringen Diffusionsweg der Reaktanten zu ermöglichen [204, 205]. Weiterhin gelten Kohlenstoff-Nanotubes (CNT) aufgrund der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{25 \, \circ C}$ von 2000 bis 6000 W m⁻¹ K⁻¹ [206] als vielversprechendes Trägermaterial im Vergleich zu den weniger wärmeleitenden klassischen oxidischen Trägern [207]. Die CNTs sind somit im Fokus aktueller FTS-Forschung [6, 208–213]. Weder *Rose* [208] noch *Thiessen* [209] konnten jedoch eine Steigerung der Aktivität, Selektivität oder Optimierung der Wärmeverteilung in der Schüttung feststellen. [67]

Weiterer Gegenstand der FTS-Forschung sind Träger wie Cerdioxid (CeO₂) [214–216], Siliziumcarbid (SiC) [179, 217, 218], Aktivkohle [219–221] oder Bentonit/Montmorillonit [67, 222–224].

2.3.2.2 Kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese - Promotoren

Für die kobaltkatalysierte FTS sind 22 Elemente¹⁸ als Promotoren bekannt [225]. Diese lassen sich in synergetische und elektronische Promotoren sowie in Strukturpromotoren einteilen und es wird an dieser Stelle für eine detaillierte Aufteilung der 22 Promotern auf *Morales et al.* verwiesen [225]. Nachfolgend soll nur auf Edelmetalle als Reduktionspromotoren als auch auf Mangan eingegangen werden, da Mangan den essentiellen Promotor der hier genutzten Katalysatoren darstellt.

Edelmetalle als Reduktionspromotoren

Um die Reduktion von Kobaltkatalysatoren zu verbessern, können die Edelmetalle Pt, Ru, Pd, Ir und Re als Reduktionspromotoren¹⁹ eingesetzt werden [191]. Die Dotierung der Katalysatoren mit Edelmetallen erfolgt typischerweise nur mit einem geringen Massenanteil von 0,05–0,1 Gew.-% [191]. Die Steigerung der Reduzierbarkeit von CoO zu metallischem Kobalt mit Edelmetall-Promotoren ist ein häufig und gut untersuchtes Thema der Forschung [191, 226–233]. Die Edelmetalle werden im Vergleich zu Kobalt bei niedrigen Temperaturen reduziert und wirken durch eine gesteigerte dissoziative Chemisorption von Wasserstoff anschließend positiv auf die Reduktion von Kobalt [225, 230]. Als problematisch stellen sich die Edelmetall-Promotoren heraus, wenn man die gewünschte Zielfraktion hinsichtlich Olefinen optimieren will. Durch die gesteigerte Hydrierung lassen sich, im Vergleich zum nicht mit Edelmetall dotierten Katalysator, mehr gesättigte Kohlenwasserstoffe/Paraffine im Produktspektrum vorfinden [191, 234]. Tsubaki et al. konnten bei einem Vergleich unterschiedlicher Edelmetall-Promotoren feststellen, dass die Aktivität nach dem Muster

$\mathrm{RuCo} > \mathrm{PtCo} > \mathrm{PdCo} > \mathrm{Co}$

zunimmt [226]. Die Aktivitätssteigerung durch Platin [191, 226], Palladium [226], Ruthenium²⁰ [227, 228] und auch Rhenium [228, 229] lässt sich auf eine gesteigerte Dispersion des Kobalt und

¹⁸ B, Mg, K, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, La, Re, Ir, Pt, Ce, Gd und Th [225]

¹⁹ Pt, Re und Ru gelten als die effektivsten Reduktionspromotoren [191].

²⁰ Tsubaki et al. konnten keine gesteigerte Co-Dispersion bei einer Ruthenium-Dotierung feststellen [226].

eine somit erhöhte Anzahl an aktiven Zentren zurückführen [67]. Eine gesteigerte Dispersion wird nach *Diehl et al.* durch eine erhöhte Anzahl an Kristallisationskeimen hervorgerufen [191]. Durch die gestiegene Anzahl an Partikeln bei gleichbleibendem Kobaltgehalt muss zwangsweise die Partikelgröße der einzelnen Co-Partikel abnehmen [191, 228].

Mangan als Promotor

Durch Zugabe von Mangan bilden sich auf Kobaltkatalysatoren unterschiedliche Spezies, welche sich aus einem Phasendiagramm ableiten lassen [235]. So zählen *Dinsen et al.* für einen Mn-Co-SiO₂-Katalysator die Spezies CoMnO₃, γ -Mn₃O₄-Spinelle und α -Mn₂O₃ vor dem Reduzieren [4]. Die Abwesenheit von MnO_x wird durch Amorphizität oder nanokristalline Partikel erklärt [4]. Nach Beenden der Reduktion liegt sowohl metallisches Kobalt Co⁰, nicht vollständig reduziertes Cobalt(II)-oxid CoO, Mangan(II)-oxid MnO als auch eine Mn-Co-Mischphase der Form (Co_{1-x}Mn_x)₃O₄ vor [4, 236]. Die Verteilung der Mangan-Spezies auf der Katalysatoroberfläche beeinflusst maßgeblich die Effektivität des Promotors und kann durch das Imprägnieren und Kalzinieren beeinflusst werden [130, 237]. Hierbei kann Mangan(II)-oxid sowohl auf dem Kobalt-Partikel als auch auf dem Träger unterschiedliche Auswirkungen auf die Synthese haben [130]. Die gängige Beschichtungsmethode zur Herstellung des Katalysators ist die gleichzeitige Imprägnierung mit Kobalt und Mangan [4, 5, 10].

Die Eigenschaften von Mangan als Strukturpromotor sind bezüglich der Dispersion noch nicht gänzlich geklärt. Ein Ansatz, die Aktivitätserhöhung durch Mangan zu erklären, liegt in einer Erhöhung der Co-Dispersion [236, 238] und einer Verminderung der Partikelgröße [4]. Neue Studien stellen dagegen keinen Einfluss auf die Co-Dispersion fest [239]. Mangan wird durch den Einfluss auf die Selektivität ebenfalls als elektronischer Promotor angesehen [240]. Durch die Eigenschaften als starke Lewis-Säure [241] kann Mn^{2+} die Elektronendichte an den aktiven Co⁰-Zentren beeinflussen [240]. Das Resultat ist vermutlich eine verringerte Hydrierwahrscheinlichkeit der Produkte (Olefine) auf der Katalysatoroberfläche [240].

Studien zeigen, dass mittels einer Manganpromotierung der Anteil an 1-Olefin in der Produktverteilung angehoben werden kann, jedoch zeitgleich die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und somit die durchschnittliche Kettenlänge des Produktes steigt [4–9]. Das et al. konnten hingegen für die Zugabe von Mangan keinen oder einen (leicht) negativen Effekt auf die 1-Olefin-Selektivität feststellen [236, 238]. Die Veränderung der Selektivität wird durch die verhältnismäßig geringe Hydrierrate von MnO_x im Vergleich zu metallischem Kobalt Co^0 erklärt [10, 239, 240]. Begünstigt wird die steigende Kettenwachstumswahrscheinlichkeit durch die Acidität von Mangan; Johnson et al. stellten mit steigender Acidität des Promotors eine steigende C_{5+} -Selektivität (steigende Kettenlänge) fest [242]. Den Breejen et al. stellten eine steigende C_{5+} -Selektivität für geringe Mangan zu Kobalt-Verhältnisse fest (bis zu Mn/Co $\leq 0,13$), jedoch ein Absinken der C₅₊-Selektivität (gesteigerte Ausbeute an kurz- und mittelkettigen 1-Olefinen) für höhere Verhältnisse (Mn/CO > 0.13) [10]. Eine Abnahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit steigendem Mangangehalt konnte durch bereits veröffentliche Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt werden [243]. Diese generell gegensätzlichen Beobachtungen sind für Mn-promotierte Katalysatoren bekannt und hängen stark von dem Trägermaterial, der Vorbehandlung, der Beschichtungsmethode oder dem Metallverhältnis ab [5].

Für die Entwicklung der Aktivität mit steigendem Mangangehalt gibt es unterschiedliche Beobachtungen. Für ein Verhältnis von Mn/Co $\leq 0,05$ wurde entweder ein Anstieg [4] oder Abfall [239] der Aktivität festgestellt. Einigkeit herrscht darüber, dass mit weiter steigendem Mangangehalt die Aktivität absinkt [4, 239]. Die Relevanz von Mangan als Promotor wird durch Kinetikstudien von Mangan-Kobaltkatalysatoren untermauert, diese gehen jedoch nur bedingt auf die mechanistische Wirkungsweise von Mangan in der FTS ein [6, 244, 245].

Der Aktivitäts-Effekt wird von Johnson et al. durch eine von MnO_x verstärkte Kohlenmonoxid-Kobalt-Interaktion erklärt [239]. Der Kohlenstoff des CO-Moleküls interagiert mit der Kobaltoberfläche, während der Sauerstoff mit dem Mangan (Kation) interagiert [239]; zur Verdeutlichung siehe Abbildung A.11 im Anhang. Es wird eine Schwächung der C–O Bindung durch Mn^{2+} als Lewis-Säure angenommen²¹ [239]. Bei einer Dissoziation von CO agiert das Mn^{2+} -Kation als Sauerstoffakzeptor in einer Redoxreaktion; eine nachfolgende Reduktion regeneriert die aktive Phase unter Wasserabspaltung [239].

Der Einfluss von Mangan auf die Aktivität, besonders das Ansteigen und anschließende Absinken mit steigendem Mangangehalt, lässt sich ebenfalls mit der Theorie von Johnson et al. erklären [239]. Wie die Abbildung 2.9 zeigt, bilden sich für Mn/Co-Verhältnisse um 0,01 nur wenige verstärkte aktive Zentren aus. Steigt mit dem Mangangehalt jedoch die Anzahl dieser verstärkten Zentren, nimmt auch die Aktivität zu. Der Verlust an Aktivität durch verdeckte aktive Zentren kann durch die verstärkten Zentren kompensiert und sogar übertroffen werden. Ab einem gewissen Grad an Beladung durch den Promotor werden jedoch vermehrt aktive Zentren verdeckt und eine Kompensation des Aktivitätsverlusts ist nicht mehr möglich. Somit nimmt die Aktivität des Katalysators ab. Einfach ausgedrückt, stehen ab einem gewissen Mangangehalt nicht mehr genug FTS aktive Zentren zur Verfügung, um eine adäquate Reaktivität aufrecht zu erhalten. [239]



Abb. 2.9: Theoretische Oberflächentopografie für unterschiedliche Mangan/Kobalt-Verhältnisse. Hervorgehoben ist das auf der aktiven Oberfläche gebundene Mangan sowie die beeinflusste aktive Oberfläche. (Abbildung erstellt in Anlehnung an Johnson et al. [239].)

²¹ Die Interaktion von Sauerstoff mit dem Kation des (Oxid)promotors als Lewis-Säure gilt als gängigste Erklärung in der Literatur [239, 246–249].

2.3.2.3 Kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese - Deaktivierung

Eine Deaktivierung der aktiven Phase kann durch unterschiedliche Phänomene hervorgerufen werden. Durch *Tsakoumis et al.* wurden die Deaktivierung für Kobaltkatalysatoren in der FTS grob in die Kategorien Vergiftung, Sintern, Re-Oxidation, Kohlenstoff-Sekundärreaktionen, Reaktionen des Trägermaterials und Abrieb aufgeteilt [250]. Nachfolgend soll auf diese Phänomene eingegangen werden.

Oxidation

Als eine wichtige Form der Deaktivierung von FTS-Katalysatoren wird die Re-Oxidation angesehen. Dies geschieht hauptsächlich mit Wasser als Oxidationsmittel, welches bei der Fischer-Tropsch-Synthese als Koppelprodukt anfällt.

Viljoen et al. [251] und van Berge et al. [252] konnten zeigen, dass die Oxidation durch Wasser für Temperaturen unter 300 °C vernachlässigt werden kann. Eine steigende Oxidationsrate, und somit Deaktivierung für steigende Temperaturen, konnte durch beide Arbeitsgruppen bestätigt werden [251, 252]. Weiterhin gilt, dass mit steigendem Wasser-Partialdruck $p_{\rm H_2O}$ respektive sinkendem Wasserstoff-Partialdruck $p_{\rm H_2}$ (kurz einem größerem $p_{\rm H_2O}/p_{\rm H_2}$ -Verhältnis) die Oxidation steigt [252]. Diese Beobachtungen sind jedoch nur bedingt auf hochdisperse Co-Katalysatoren anwendbar. Der Größe der Kobaltpartikel wird ein Einfluss bezüglich der Re-Oxidation unterstellt [193, 253, 254]. So zeigen sich Co-Partikel kleiner als 6 nm empfindlich gegenüber einer Oxidation durch das in der Reaktion gebildete Wasser [193]. Diese Aussage konnte van Steen et al. mit thermodynamischen Berechnungen untermauern [253]. Während größere Co-Partikel unter realistischen FTS-Bedingungen stabil sind, kann für Partikel kleiner als 4,4 nm eine Oxidation zu CoO erwartet werden (bei einem $p_{\rm H_2O}/p_{\rm H_2}$ -Verhältnis von 1,5, entsprechend einem CO-Umsatz von 75%) [253]. Hierbei sei erwähnt, dass die Partikelgröße sowohl vom Trägermaterial, der Kobaltbeladung als auch den eingesetzten Promotoren beeinflusst wird [194], und somit auch die Anfälligkeit für eine Deaktivierung mittels Wasser. Van de Loosdrecht et al. kommen zu dem Schluss, dass eine Oxidation mittels Wasser durch eine geschickte Wahl des $p_{\rm H_2O}/p_{\rm H_2}$ -Verhältnisses und der Kobaltdispersion, unabhängig vom Träger, vermieden werden kann [255].

Für Wassergehalte entsprechend einem $p_{\rm H_2O}/p_{\rm H_2}$ -Verhältnis kleiner 0,6 (ca. 17 % im Synthesegasstrom) wurde beobachtet, dass die Deaktivierung auf TiO₂ und Al₂O₃ reversibel war; bei höherem Wassergehalt war die Deaktivierung jedoch irreversibel [256]. Dieser Effekt wurde ebenfalls von *Bertole et al.* [257] und *Borg et al.* [258] $(p_{\rm H_2O}/p_{\rm H_2}$ von 0,7) beschrieben. Somit ist davon auszugehen, dass ab einem Wassergehalt von 20 % im Synthesegasstrom mit einer irreversiblen Deaktivierung zu rechnen ist. Dieser Wassergehalt korrespondiert mit einem CO-Umsatz von 55 % bei einem H₂/CO-Verhältnis von 2 [259]. Neben Wasser können auch weitere sauerstoffhaltige Moleküle wie etwa Kohlendioxid [260] oder Ethanol [261] als Oxidationsmittel dienen und zu einer Deaktivierung durch Oxidation führen [250]. Die Zugabe von Methanol führte ebenfalls zur Deaktivierung, jedoch durch Bildung von Metall-Träger-Verbindungen [262].

Vergiftung

Bei der Vergiftung adsorbiert ein nicht reaktives/ungewolltes Molekül oder Element wie Schwefel auf der Metalloberfläche (reversibel oder irreversibel). Es kann sowohl zu einer geometrischen Blockade der aktiven Zentren als auch zu einer energetischen Veränderung der Oberfläche kommen [263]. Dabei gilt Schwefel (H₂S), nicht nur für Kobalt, als starkes Katalysatorgift. Die Einflüsse von Schwefel auf Kobalt sind hauptsächlich auf die physikalische Blockade der Zentren zurückzuführen, wobei ein Schwefelatom ca. zwei Kobaltatome blockiert [264]. Es wurde in der technischen Anwendung ein Grenzwert für Schwefel von weniger als $0,02 \text{ mg m}_{STP}^{-3}$ festgelegt [11]. Eine Abnahme der Aktivität für höhere Schwefelkonzentrationen ist bekannt [265–269].

Durch Zugabe von Schwefelwasserstoff in den Reaktor (*in situ*) konnten *Bartholomew et al.* für sämtliche Schwefelgehalte ein Abnahme der Aktivität feststellen [269]. Andere Studien fanden bei kleinen Konzentrationen von Schwefel keinen Einfluss auf die Aktivität [270, 271]. Eine steigende Selektivität zu einem langkettigen Produkt (C_{4+}) konnte ebenfalls für kleine Konzentrationen von Schwefel bestimmt werden [269, 270]. Experimente, bei denen der Katalysator im Herstellungsprozess mit Schwefel beschichtet wurde (*ex situ*), lieferten Ergebnisse gegensätzlich zu den *in situ* Experimenten. Für geringe Schwefelgehalte konnte eine Veränderung der Selektivität hin zu einem kurzkettigen und olefinreichen Produkt festgestellt werden, während der Einfluss auf die Aktivität kontrovers bleibt [265–268].

Durch das Zuführen von Stickstoffkomponenten (NH₃, NH₄OH) im niedrigen ppm-Bereich konnten *Pendyala et al.* eine Deaktivierung um ca. 50 % feststellen [272]. Dieser Effekt konnte nahezu unabhängig von der N-Konzentration gemessen werden, zeigte ein erhöhtes Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis und war durch Reduktion mit Wasserstoff reversibel [272]. Ein Anteil von weniger als 50 ppb Stickstoffverunreinigungen im Synthesegas wird empfohlen [273].

Eine gesonderte Art der Vergiftung stellt das Zuführen von Metallen bzw. metallhaltigen Verbindungen dar. Synthesegas aus Biomasse kann beispielsweise Spuren an Alkali- und Erdalkalimetallen aufweisen [274–276]. Diese können bekannterweise als Promotor den Katalysator beeinflussen und die Herkunft des Synthesesgases ist somit mit Bedacht zu wählen [250].

Sintern

Bei dem Vorgang des Sinterns wird die aktive Oberfläche des Katalysators verringert, da die hochdispers verteilten Co-Partikel zu größeren Partikeln agglomerieren. Dies ist thermodynamisch durch die Verringerung der Oberfläche und somit der Oberflächenenergie beschreibbar [250]. Hohe Temperaturen beschleunigen diesen Prozess durch die erhöhte Oberflächenmobilität der Metallatome.

Sintern wird meist als irreversibler Prozess angesehen, *Saib et al.* konnten diesen Prozess jedoch umkehren [277]. Durch Oxidation-Reduktion-Zyklen konnten gesinterte Kobalt-Agglomerate wieder zu kleineren Partikeln aufgespalten werden und somit die Dispersion erhöht werden [277]. Eine Erklärung dieses Phänomens erfolgte mit dem Kirkendall-Effekt, welcher eine Volumenveränderung zweier benachbarter fester Phasen bei hohen Temperaturen beschreibt [277–279].

Kohlenstoff Sekundärreaktionen

Neben den klassischen FT-Produkten wie Kohlenwasserstoffen können auch weitere unerwünschte kohlenstoffhaltige Sekundärprodukte entstehen. Neben der Bildung von Kohlenstoff (Koks) durch die Boudouard-Reaktion, siehe Gl. (R 2.7), können sich ebenso Carbide (Co₂C) oder Kohlenstoffpolymere/Graphit (C–C–C) bilden [280]. Die Bildung von Koks kann jedoch mittels Ruthenium als Edelmetallpromotor unterdrückt werden [281, 282]. Bei der Bildung der genannten kohlenstoffhaltigen Sekundärprodukte muss jedoch die Anwesenheit von Wasserstoff beachtet werden; mit steigendem Wasserstoff-Partialdruck werden die vorhandenen Kohlenstoffspezies zügig zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt [280]. Die Bildung von atomarem Kohlestoff ist unter FTS-Bedingungen (bei Kobalt) selten, vor allem durch das H_2/CO -Verhältnis von ca. 1 bis 2 unter Standard-FTS-Bedingungen [250, 280]. Weitere Forschungsgruppen konnten eine Bildung von Carbid²² und eine daraus resultierende Deaktivierung des Katalysators feststellen [285, 286].

Reaktionen des Trägermaterials

Wie bereits in Kapitel 2.3.2.1 beschrieben, sind oxidische Materialien (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂) die meistgenutzten Träger für die FTS. Beobachtet werden kann eine Vermischung von Kobalt und dem Trägermaterial; vor allem für niedrige Co-Beladungen kann das Metall in das Kristallgitter diffundieren [287, 288]. Dies ist jedoch nur für die äußeren Schichten des Trägers von Bedeutung [289]. Weitere Parameter, wie etwa der pH-Wert der Imprägnierlösung, nehmen ebenfalls Einfluss auf diesen Metall-Träger-Komplex [290]. Erwartungsgemäß kann somit schon die Imprägnierung die Bildung von Mischphasen hervorrufen. In der Literatur stellen jedoch das Kalzinieren [291– 294] und die Reduktion²³ [295] die entscheidenden Bildungsschritte der Co-Oberflächen-Spezies dar. Durch den Metall-Träger-Komplex entstehen schwer reduzierbare Kobaltspezies²⁴ [194], die nicht aktiv an der chemischen Reaktion teilnehmen. Durch den Einsatz von Edelmetallpromotoren kann u.U. die Bildung der Komplexe unterdrückt werden [191]. *Backman et al.* führten außerdem eine thermische Stabilität gegen Sintern auf den Metall-Träger-Komplex zurück [296]. Diese fungiert als Anker und grenzt somit die Oberflächenbeweglichkeit von Kobalt ein [250].

Mechanische Abnutzung

Die mechanische Abnutzung kann sowohl als Verlust von Oberfläche aufgrund des Bruchs von Formkörpern als auch durch Abrieb erfolgen [263]. Es kann somit zum Verlust von Katalysatormaterial kommen. Dieses wird als feines Pulver aus dem Reaktorsystem ausgetragen und kann zusätzlich etwaige vorhandene Filter verstopfen und im schlimmsten Fall das Endprodukt verunreinigen [250]. Besonders für dynamische Reaktorsysteme mit mobilen Katalysatoren, wie etwa in einer Wirbelschicht oder einem Blasensäulenreaktor, sind Abnutzungserscheinungen von Bedeutung und beeinflussen sowohl das Produkt als auch die notwendige Reaktionsführung [139, 297, 298]. In Festbettreaktoren fallen dynamische (mechanische) Belastungen nicht an. *Wei et al.* konnten für die meistgenutzten Trägermaterialien der FTS eine Abriebbeständigkeit von

²² Laut Literatur [283, 284] ist nach *Ducreux et al.* eine Verbindung zwischen der Bildung von Carbiden und dem Reaktionsmechanismus zur Bildung von Kohlenwasserstoffen (Kettenwachstum) ersichtlich [285].

 $^{^{23}}$ Beispielsweise die Reaktion von den Zwischenprodukt CoO und SiO $_2$ zu Co $_2 SiO_4.$

²⁴ Ausgehend von einer Reduktion unter üblichen Bedingungen und ohne spezifische Promotoren.

$$\gamma$$
-Al₂O₃ > TiO₂(Rutil) > SiO₂

feststellen [299]. Die Beladung mit Kobalt stärkt zum Teil die Abriebbeständigkeit, wie nachfolgend ersichtlich, während Promotoren nur einen geringen Einfluss auf die Stabilität haben [299].

 $Co-Al_2O_3 > Co-SiO_2 > Co-TiO_2(Rutil) \gg Co-TiO_2(Anatas)$

2.4 Reaktoren und Prozessentwicklung in der Fischer-Tropsch-Synthese

Reaktoren für die Fischer-Tropsch-Synthese lassen sich vereinfacht in zwei Kategorien, unterschieden durch die Reaktortemperatur, unterteilen [51]. So wird die Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (LTFT) bei einer Temperatur von 200 bis 240 °C und die Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HTFT) bei einer Temperatur von 300 bis 350 °C betrieben [11]. In der LTFT liegen im Reaktor drei Phasen vor, gasförmige Reaktanten/Produkte, flüssige Kohlenwasserstoffe und fester Katalysator. Die LTFT dient hauptsächlich der Produktion von hochmolekularen KWST/Wachsen [11]. In der HTFT liegen aufgrund der hohen Temperaturen nur zwei Phasen vor, die gasförmigen Reaktanten/Produkte sowie der feste Katalysator [11]. Hauptprodukte sind kurz- und mittelkettige Paraffine (Benzin - C_5-C_{10}) sowie unverzweigte Olefine (1-Olefine oder auch α -Olefine) [11]. Das Hauptaugenmerk bei dem Design der Reaktoren liegt im Allgemeinen in der Wärmeabfuhr, da es sich bei der Fischer-Tropsch-Synthese um eine stark exotherme Reaktion mit einer Standardreaktionsenthalpie $\Delta_{\rm R}H^{\circ}$ von $-152 \,\rm kJ \,\,mol^{-1}$ handelt [67]. Ein thermisches Durchgehen des Reaktors muss unter allen Umständen vermieden werden.

2.4.1 Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese

In der Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese werden industriell sowohl Kobalt- als auch Eisenkatalysatoren eingesetzt [11]. Zu den klassischen Reaktoren für dieses Syntheseverfahren zählt der Rohrbündelreaktor (Abbildung 2.10 a), der ein einfaches Abführen flüssiger Reaktionsprodukte am Ausgang des Reaktors erlaubt, da diese aus dem Reaktorbett tropfen [11]. Als weiterer Reaktortyp findet der Blasensäulen-/Suspensionsreaktor (engl. slurry reactor, Abbildung 2.10 b) Anwendung [11]. Das flüssige Produkt muss dann kontinuierlich abgezogen sowie der Katalysator abgetrennt werden [11]. Neben den beiden klassischen Reaktorkonzepten gibt es auch immer wieder Studien bezüglich der Adaption neuer Reaktorkonzepte, wie etwa dem des Cross-flow-Reaktors [300].

Die ersten kommerziell genutzten Reaktoren im Jahr 1935 basierten auf dem Normaldruckverfahren der Ruhrchemie und waren Festbettreaktoren [15]. In dieser Anfangsphase wurde die Katalysatorschüttung zwischen Platten angebracht. Diese wurden in einem Reaktorgehäuse parallel zueinander angebracht; die Kühlung erfolgte durch verdampfendes Wasser in den Kühlrohren [11, 15, 178]. Die *Siedewasserkühlung* zeigt sich als sehr effektiv und basiert auf dem Prinzip, dass Wasser am Flüssig-Gasförmig-Phasenübergang bei der gewünschten Temperatur durch Einstellen des Sattdampfdrucks gehalten wird [15]. Durch den Phasenübergang wird die



Abb. 2.10: Technisch bewährte Reaktorsysteme für die Niedrig-Temperatur-FTS a) & b) und die Hoch-Temperatur-FTS c) & d). (Abbildung erstellt in Anlehnung an Davis [51].)

überschüssige Energie dem System entzogen und gleichzeitig nutzbarer Dampf erzeugt [15]. In heutigen industriellen Anwendungen wird der Katalysator als Schüttung in Rohren eingesetzt und mit dem Kühlmedium umspült. In diesen Rohrbündelreaktoren werden Rohrdurchmesser zwischen zwei bis fünf Zentimeter genutzt und die Rohranzahl variiert von mehreren hundert bis zu über zehntausend Rohren bei einer Länge von über zehn Metern [178, 301]. Um Hotspots innerhalb der Rohre zu minimieren, können beispielsweise Metall-Schwämme in den Reaktorbetten eingesetzt werden, die das radiale Wärmeprofil positiv beeinflussen [302].

Ein wichtiger Parameter für den industriellen Einsatz ist der Druckverlust. Dieser spielt insbesondere in Festbettreaktoren eine wichtige Rolle. Um diesen möglichst gering zu halten, werden die Katalysatoren als Formkörper mit einem Durchmesser von 1 bis 3 mm eingesetzt [53]. Dies verursacht jedoch u.U. Stofftransportlimitierungen von Reaktanten und Produkten innerhalb des Porensystems, wie sie in Anhang A.2 beschrieben werden. Für die Fischer-Tropsch-Synthese werden über eine verminderte Reaktivität/Nutzungsgrad als auch über eine höhere Selektivität zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffe und Methan berichtet [303, 304]. Kruit et al. unterstellten hierbei eine nichtlineare Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit über den Partikelquerschnitt [305]. In bereits veröffentlichen Teilen dieser Arbeit konnte hingegen eine gesteigerte Aktivität unter Verbrauch von Olefinen sowie eine veränderte Selektivität hin zu einem hochmolekularem Produktspektrum beobachtet werden [243] (siehe auch Kapitel 5.3). Der derzeit größte technische Einsatz von FTS-Festbettreaktoren erfolgt durch das im Jahr 2011 fertiggestellte *Pearl GTL* Werk der Royal Dutch Shell PLC in Qatar. Dieses nutzt 24 Festbettreaktoren, jeweils mit einem Gewicht von 1200 t und 29000 Rohren voll mit Katalysatormaterial, und zeigt die Bedeutung der Festbett-LTFT [66]; siehe auch Kapitel 2.2.1 zum Stand der Technik. Bereits im Jahr 1938 begann die Weiterentwicklung der Reaktortechnik, insbesondere für die eisenkatalysierte FTS [58]. Dies ist primär auf folgende Schwächen der Festbettreaktoren zurückzuführen [58]:

- ungenügende Wärmeabfuhr durch geringe Strömungsgeschwindigkeit,
- nicht homogene Gasbeaufschlagung aufgrund von Kanalbildung,
- Verkokung bei CO-reichem Synthesegas,
- geringe Flexibilität des Produktspektrums oder variable Selektivitäten sowie
- geringe Ausbeute von Produkt im Vergleich zum Reaktorvolumen bei einem hohen Bedarf an Kühlfläche.

Aus diesen Gründen wurde in den Jahren von 1938 bis 1953^{25} von Kölbe und Ackermann ein Dreiphasen-Blasensäulenreaktor, auch Suspensionsreaktor, erforscht [306, 307]. Das Verfahren wird als *Rheinpreuß-Koppers-Verfahren* bezeichnet [58]. Bei einer Simulationsstudie verschiedener Reaktorarten (Suspensions-, Festbett-, Monolith- und Micro-Reaktor) für die LTFT konnten *Guettel et al.* [308] feststellen, dass der Suspensionsreaktor den effektivsten Reaktortyp darstellt und untermauern somit die vorherrschende Meinung bezüglich der Reaktionsführung zur Synthese von Dieselkraftstoff [15]. Dieser Effekt wird auf die verminderte Stofftransportlimitierung im Suspensionsreaktor zurückgeführt [308], da hier Katalysatorpartikel mit einem Durchmesser zwischen 10 bis 200 µm eingesetzt werden können [53].

Im Blasensäulen-/Suspensionsreaktor nach Abbildung 2.10 b) befindet sich eine Mischung aus Katalysatorpartikeln und flüssigen Produkten, während das Synthesegas von unten in das Bett eingeblasen wird. Die gasförmigen Reaktionsprodukte können am Reaktorkopf entnommen werden. Eine Kühlung erfolgt durch im Reaktor befindliche Kühlrohre mittels Siedewasserkühlung. Als Nachteile des Suspensionsreaktors gelten sowohl das schwierige Scale-Up als auch die Separation des Katalysator-Produkt-Gemisches [178]. Dagegen stehen die Vorteile eines (nahezu) isothermen Prozesses [178]. Obwohl nur 25 Vol.-% des Reaktorvolumens aus Katalysator besteht, weist er eine höhere Produktivität als ein Festbettreaktor auf, der auf bis zu 60 Vol.-% des Reaktorvolumens mit Katalysator gefüllt ist [178]. Dies kann auf die bessere Nutzung des Katalysators und die Möglichkeit einer höheren mittleren Betriebstemperatur zurückgeführt werden [178]. Die Deaktivierungsmechanismen im Suspensionsreaktor sind vergleichbar zum Festbettreaktor, wobei die Verkokung nur eine untergeordnete Rolle spielt [309]. Eine Vergiftung durch Schwefel im Suspensionsreaktor ist jedoch problematischer, da durch das nicht fixierte Bett der gesamte eingesetzte Katalysator betroffen ist [309]. Im Festbett ist zu Beginn der Anfangsbereich der Katalysatorschüttung betroffen; anschließend wandert die Schwefelkontamination (bei weiterer Schwefelzufuhr) als Adsorptions- bzw. Reaktionsfront durch die Katalysatorschüttung [309].

²⁵ Mit Unterbrechung aufgrund des Zweiten Weltkrieges.

2.4.2 Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese

Bei Temperaturen von 300 bis 350 °C werden in der HTFT Wirbelschichtreaktoren mit stationären oder zirkulierendem Bett genutzt, siehe Abbildung 2.10 c) und d) [11, 63]. Die Vorteile von Wirbelschichtsystemen sind das Verhalten des Bettes ähnlich einer Flüssigkeit, die (nahezu) homogene Temperaturverteilung, schnelle Durchmischung sowie die hohe Sicherheit gegen thermisches Durchgehen [60]. Dem entgegen steht ein breites Verweilzeitspektrum, der Austrag von Katalysatormaterial und Verschleiß von Anlagenteilen durch mechanische Abnutzung von Katalysator und Anlage [60]. In der HTFT werden ausschließlich Eisenkatalysatoren eingesetzt, da Kobaltkatalysatoren bei den gewählten Temperaturen ein Übermaß an Methan produzieren [11]. Bei den Temperaturen der HTFT entstehen nur gasförmige Produkte; ein Verkleben und Agglomerieren von Feststoffpartikeln (z.B. feine Katalysatorpartikel) ist aufgrund von Adhäsionskräften mit einer Flüssigphase ausgeschlossen.

Der erste kommerzielle stationäre Wirbelschichtreaktor wurde im Jahre 1951 von der Carthage Hydrocol Inc. in Brownsville, Texas, errichtet. Es wurde jedoch schon 1957 aufgrund von Scale-up-Problemen, nötigen Modifikationen und einem steigenden Erdgaspreis wieder abgeschaltet [15, 59-61]. Die 1956 von der M. W. Kellogg Company entwickelten [61, 310] und von der SASOL (South African Synthetic Oil Limited) in Südafrika eingesetzten Reaktoren nutz(t)en eine zirkulierende Wirbelschicht (Synthol-Prozess) [11, 15, 62, 63]. Auf diesem System bauten die zwei ca. 25 Jahre später entstandenen Werke der SASOL auf [11]. Als Weiterentwickelung zeigte sich in den 1990er Jahren der Sasol-Advanced-Synthol-Prozess (SAS), und ein Großteil der Synthol-Reaktoren wurde durch diese ersetzt [63]. In dem Sasol-Advanced-Synthol-Prozess findet, im Vergleich zur zirkulierenden Wirbelschicht des Synthol-Prozesses, eine stationäre Wirbelschicht Anwendung [63]. Der SAS-Prozess gilt als aktueller Standard. Die Durchsetzung des Sasol-Advanced-Synthol-Prozesses gegen die zirkulierende Wirbelschicht kann damit begründet werden, dass ein höheres Katalysator-zu-Gas-Verhältnis vorliegt, die kleineren Abmessungen eine Einsparung von 18% der Baukosten ermöglichen und durch die erhöhte Nutzung der Abwärme mehr Dampf zur Verfügung steht [63]. Die Unterhaltskosten konnten beachtlich reduziert werden, da durch die geringeren Strömungsgeschwindigkeiten der Abrieb innerhalb der Anlage auf ein vernachlässigbares Maß reduziert werden konnte [11]. Weiterhin fanden Steynberg et al., dass nur 41% der benötigten Energie im Vergleich zu einem klassischen Synthol-Prozess zugeführt werden muss [63]. Die HTFT-Prozesse (Synthol als auch SAS) zeichnen sich durch ihren hohen Anteil an kurzkettigen KWST mit hohem Olefinanteil im Vergleich zum LTFT-Festbettreaktor aus [62, 63]. Für den Sasol-Advanced-Synthol-Prozess werden Selektivitäten von 9% zu hochmolekularen Produkten sowie zu 70 % Olefinen im C_5 - C_{10} -Schnitt angegeben [63].

3 Ziel und Umfang der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Einsatzstoffen für die Feinchemieindustrie. Es sollte ein Schnitt von C_3 - C_8 -1-Olefinen mittels Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (200–240 °C) hergestellt werden. Selektivität und Aktivität von FTS-Katalysatoren kann stark durch die Wahl von Promotoren beeinflusst werden. Es dürfen dabei jedoch die Einflüsse der Reaktionsbedingungen sowie der späteren technischen Bedingungen nicht vernachlässigt werden, somit ergaben sich nachfolgende Aufgabengebiete:

Katalysatorscreening bezüglich einer maximierten Zielfraktion

Durch eine vorangegangene Literaturstudie sollten Katalysatorsysteme gefunden werden, die sowohl die benötigte Selektivität zu 1-Olefinen aufweisen als auch eine Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit maximaler Fraktionsausbeute im gewünschten Kettenlängenbereich C_3-C_8 , siehe Abbildung 3.1. Anschließend sollen die vielversprechendsten Katalysatorsysteme synthetisiert und im Reaktor hinsichtlich Aktivität und Selektivität untersucht werden. Hierfür erfolgten Versuche bei den gewählten Standardbedingungen von 20 bar (2 MPa), 210/220 °C, einem Wasserstoff zu Kohlenmonoxid Verhältnis von $H_2/CO = 2/1$ und einem Umsatz von etwa 10 %. Bei Untersuchungen von Eisenkatalysatoren sollte neben Kohlenmonoxid auch Kohlendioxid als C-Quelle genutzt werden, so dass CO durch CO_2 ersetzt wird.



Abb. 3.1: Theoretischer Massenanteil $\omega_{\rm C}$ an Kohlenstoff der Zielfraktionen C₃–C₈ sowie der Restfraktionen in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α .

Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Selektivität

Mit dem geeignetsten Katalysator aus dem durchgeführten Katalysatorscreening sollten der Einfluss der Temperatur T, des Gesamtdruckes p, des CO-Umsatzes χ_{CO} sowie der CO- bzw. der H₂-Konzentration c_{CO}/c_{H_2} auf die 1-Olefin-Selektivität S_{Olefin} sowie auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α untersucht werden. Das Ziel ist dabei, möglichst das theoretische Optimum nach Abbildung 3.2 zu erreichen. Weiterhin sollten aus den vorhandenen Daten Aussagen über die Reaktionskinetik erfolgen.

Einsatz unter technischen Bedingungen

Um eine Aussage über die technische Relevanz des Katalysators zu geben, sollte der Einfluss von Stofftransportphänomenen untersucht werden. Hier war von besonderem Interesse, ob es durch die reaktiven 1-Olefine zu Sekundärreaktionen kommt und ob die erzielten Ausbeuten der C_3-C_8 -Fraktion unverändert bleiben. Ein technischer Betrieb bei Umsätzen von 10 % wäre unwirtschaftlich. Somit waren Untersuchungen bei unterschiedlichen Umsätzen notwendig.



Abb. 3.2: Theoretischer Massenanteil $\omega_{\rm C}$ an Kohlenstoff der Zielfraktionen C₃–C₈ in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α . Hervorgehoben mit \blacklozenge ist das theoretische Optimum mit einer Selektivität von S_{C3}–C₈ von 59,8 % bei einer Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α von 0,66.

4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

Im folgenden Kapitel werden die Laboranlage, die genutzten Methoden sowie die Versuchsauswertung beschrieben. Um dieses Kapitel übersichtlich zu gestalten, wird auf langwierige Herleitungen verzichtet. Diese sind im Anhang B zu finden; Querverweise erfolgen an entsprechender Stelle. Das Hauptaugenmerk lag auf der Selektivität und Aktivität des Katalysators und es werden die analytischen Methoden und Vorgehensweisen erläutert, mit denen die Katalysatoren bewertet wurden. Die Gliederung des gesamten Kapitels spiegelt die experimentelle Vorgehensweise wider: Zu Beginn wird ein Katalysator mit definierter Zusammensetzung hergestellt und nachfolgend charakterisiert. Um die Aktivität und Selektivität des Katalysators zu bestimmen, wird er in einen Festbett-Fischer-Tropsch-Rohrreaktor eingebaut, aktiviert und betrieben bis ein stationärer Betriebspunkt vorliegt. Erst bei stationärem Betrieb ist es möglich Messungen bezüglich der Selektivität und Aktivität durchzuführen und somit den Katalysator vollständig zu beschreiben.

4.1 Herstellung von geträgerten Katalysatoren

Nachfolgend wird das Prinzip und Vorgehen der Katalysatorsynthese der in dieser Arbeit genutzten Katalysatoren kurz beschrieben. Für die detaillierte Beschreibung der Katalysatorsynthese wird auf den Anhang B.10 verwiesen.

Die Katalysatorsynthese erfolgte für die Kobaltkatalysatoren über die Nass- und die Porenvolumenimprägnation. Hierfür wurde das Trägermaterial in eine Metallsalzlösung gegeben. Die Konzentration an Metallsalzen wurde nach Bedarf angepasst. Durch anschließendes Abziehen des Lösungsmittels, Kalzinieren und eventuelles Mahlen wurden die in dieser Arbeit genutzten, geträgerten Kobaltkatalysatoren hergestellt (vgl. Abbildung B.13). Die Methoden unterscheiden sich hauptsächlich in der unterschiedlich angesetzten Metallsalzlösung.

Bei der Nassimprägnierung wird durch die Masse an Trägermaterial und dem gewünschten Grad an Co-Beladung festgelegt, wieviel Kobaltsalz in Wasser gelöst wird. Sämtliches gelöstes Kobalt wird auf dem Trägermaterial abgeschieden; ein vollständiges Abziehen des Lösungsmittels ist notwendig. Für die Porenvolumenimprägnierung wird eine Metallsalzlösung mit einer definierten Konzentration angesetzt, welche sich aus dem Porenvolumen und der gewünschten Beladung ergibt. Die Vorgehensweise zur Berechnung der Einwaagen an Metallsalzen wird in Anhang B.10 ausführlich behandelt. Der Vorteil der Porenvolumenimprägnierung liegt in der einfacheren Anwendung jedoch auf Kosten eines höheren Co-Bedarfs.

Die Eisensinterkatalysatoren wurden nach *Rottig* und *Falbe* hergestellt [58, 311]. Die Metalloxide wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung gemischt und in einer Kugelmühle vermahlen. Nach dem Trocknen erfolgte ein Sinterprozess bei 1100 °C. Anschließend wurde der gesinterte Katalysator erneut gemahlen (siehe Abbildung B.12).

4.2 Methoden der Charakterisierung von Katalysatoren

Für die Charakterisierung der Katalysatoren kamen die in Abbildung 4.1 aufgelisteten Methoden zur Anwendung:



Abb. 4.1: Übersicht von Methoden und Untersuchungsparametern für die Charakterisierung eines FTS-Katalysators.

Optische Emissionsspektrometrie

Die Bestimmung des Metall- respektive Elementgehaltes der Katalysatoren erfolgte mittels optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES - Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry). Es wurde ein *Optima 7300 DV* von *Perkin Elmer* verwendet. Um die Probe aufzuschließen, wurde ein Mikrowellen-Königswasseraufschluss angewandt ($T_{\text{max}} = 240 \,^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{max}} = 60 \,\text{bar}, 60 \,\text{min}$). Reste vom Träger wurden abfiltriert, die Metalle jedoch vollständig gelöst. Eine Verdünnung zur Unterschreitung der max. Analysekonzentration erfolgte auf Grundlage der theoretischen Erwartungswerte.

Stickstoffphysisorption

Für die Untersuchungen mittels Stickstoffphysisorption (BET/BJH) wurde der Physisorptionsanalysator *Gemini V* der Firma *Micromeritics* wendet. Die Probenvorbereitung (100 °C, ≤ 400 Pa, 12 h) erfolgte in einem *VacPrep 061*. Die Bestimmung der Katalysatoroberfläche erfolgte in dem linearen Bereich der Adsorptionsisotherme ($0.05 \leq p p_0^{-1} \leq 0.3$) nach der BET-Methode [312]. Das kumulierte Porenvolumen wurde bei $p p_0^{-1} = 0.98$ und die Porenradienverteilung nach der BJH-Methode [313] aus dem Desoptionsast der Isotherme bestimmt. Für eine genauere Berechnung sei auf *Pöhlmann* verwiesen [67]. Die ausgegebenen Werte werden immer auf die eingewogene Probenmasse bezogen. Durch die variable Beladung mit Metallen steht somit bei gleicher Probenmenge unterschiedlich viel poröses (Träger)Material zu Verfügung. Für eine Vergleichbarkeit werden das Porenvolumen V_{Pore} sowie die Katalysatoroberfläche A_{Kat} um die Beladung an Metallen $\omega_{\text{m,ges}}$ nach Gl. (4.1) und (4.2) korrigiert.

$$V_{\text{Pore,k}} = \frac{V_{\text{Pore}}}{1 - \omega_{\text{m,ges}}}$$
(4.1)
$$A_{\text{Kat,k}} = \frac{A_{\text{Kat}}}{1 - \omega_{\text{m,ges}}}$$
(4.2)

Quecksilberporosimetrie

Bei der Quecksilberporosimetrie (HG-Poro) handelt es sich um ein Verfahren zur Bestimmung des Porendurchmessers d_{Pore} von porösen Stoffen (und daraus ableitbarer Größen) im makro- und mesoporösem Bereich von $5 \text{ nm} \leq d_{\text{Pore}} \leq 500 \,\mu\text{m}$. Bei diesem Verfahren wird Quecksilber in die Poren gedrückt. Über die sog. Washburn-Gleichung (4.3) kann somit z.B. der Porendurchmesser d_{Pore} in Abhängigkeit des Kontaktwinkels θ , der Oberflächenspannung σ , des (Gas-)Druckes p_{G} und des hydrostatischem Drucks p_{L} für zylindrische Poren berechnet werden [314, 315]. Für die Analysen dieser Arbeit wurde das Porosimeter Micromeritics AutoPore III verwendet.

$$p_{\rm L} - p_{\rm G} = -\frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)}{d_{\rm Pore}}$$
(4.3)

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ JSM-840A der Firma Jeol durchgeführt. Als Detektor diente ein Si(Li)-Detektor (6506, Oxford Instruments) in Kombination mit einem super atmospheric thin window (SATW-Fenster) bei einer Beschleunigungsspannung von 14 kV und $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Durch die Messungen mittels EDX wurde die Metallverteilung innerhalb der Katalysatorpartikel bestimmt. Die Partikel wurden hierfür nach Abbildung 4.2 abgeschliffen und untersucht.

Röntgendiffraktometrie

Für die Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) kam ein Pulverdiffraktometer (Bragg-Brentano-Anordnung) vom Typ *Bruker D8 Advanced* mit einem energiedispersiven Detektor *Bruker Lynxeye XE* zum Einsatz. Es wurde die Cu-K_{α}-Strahlung verwendet. Durch die



Abb. 4.2: Schnitt durch den Katalysatorpartikel für die EDX-Messungen sowie die durchgeführten Längstund Quer-Messungen.

Messzelle Anton Paar XRK900 kann die zu analysierende Probe zwischen 25 °C und 900 °C temperiert werden. Durch eine Gasversorgung mittels Massendurchflussreglern vom Typ Bronkhorst El-Flow Select und einem Hinterdruckregler ist es möglich, die Messzelle bei Drücken von bis zu 10 bar in definierter Gasatmosphäre (CO, H₂, N₂) zu untersuchen und somit operando Veränderungen von Metallphasen der Katalysatoren zu detektieren. Der Probenhalter wurde mit Pulvern ($d_P \leq 150 \,\mu$ m) von einer Probenmasse m_{Probe} zwischen 200 und 300 mg beladen.

Für die Auswertung der Diffraktogramme kam die Software *DIFFRAC.SUITE* von *Bruker* zum Einsatz. Die Phasenzuordnung erfolgte über *DIFFRAC.EVA* mit den hinterlegten Datenbanken *Crystallography Open Database* und *PDF-2*. Mittels Rietveld-Methode (Fundamental-Parameter-Methode) in der Software *TOPAS 4.2* erfolgte die quantitative Phasenanalyse. Für die Auswertung des Reduktionsgrades wird auf Anhang B.2 verwiesen.

Temperaturprogrammierte Reduktion

Die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) erfolgte an einem *Micromeritics AutoChem II 2920.* Es wird die Probe mit Wasserstoff (10 Vol.-%, Rest Argon) überspült und dabei auf 360 °C erhitzt. Die Heizrate von $10 \,\mathrm{K\,min^{-1}}$ ist dabei höher als die Heizrate bei der Aktivierung des Katalysators im Reaktor (3–5 K min⁻¹). Durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) wird der Verbrauch an Wasserstoff quantifiziert. Anhand des H₂-Verbrauches kann bei bekannter Co-Beladung auf den Reduktionsgrad rückgeschlossen werden. Es sei ebenfalls auf Anhang B.8 verwiesen. Aus der TPR-Darstellung können die Reduktionstemperaturen der einzelnen Reduktionsreaktionen in Form von H₂-Verbrauchsmaxima (Peaks) abgelesen werden, siehe auch Abbildung B.9.

Temperaturprogrammierte Desorption

Bei der temperaturprogrammierten Desorption (TPD, auch thermische Desorptionsspektroskopie TDS genannt), wird die Desorptionsenergie ermittelt. Für die Messung der Desorptionsenergie von Kohlenmonoxid $E_{D,CO}$ und Wasserstoff E_{D,H_2} mittels TPD wurde, wie für die TPR Messungen, ein *Micromeritics AutoChem II 2920* verwendet. Es wurden für die Analyse Gasgemische mit Wasserstoff (10 Vol.-%, Rest Argon) und Kohlenmonoxid (5 Vol.-%, Rest Helium) verwendet. Die Probe wurde im adsorbathaltigem Trägergas von 350 °C auf 50 °C gekühlt, dann kurz (10 min) mit reinem Trägergas gespült und abschließend bei verschiedenen Heizraten (5 bis 50 K min⁻¹) auf 350 °C aufgeheizt. Die desorbierte Menge an CO oder H₂ wird mittels WLD in Abhängigkeit von der Probentemperatur ermittelt. Für ein genaueres Vorgehen in dieser Arbeit sei auf den Anhang B.8 verwiesen. Die Auswertung erfolgte mittels MatLab (9.2.0.538062 - R2017a).

Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TG) wurde in dieser Arbeit sowohl zur Bestimmung von Porenfüllgraden F_{Pore} (organische Komponenten) des Katalysators als auch zur Bestimmung der thermischen Zersetzung herangezogen. Für die Bestimmungen wurden Thermowaagen des Typs *EXSTAR* 6000 von Seiko Instruments Inc. verwendet. Die thermische Zersetzung (Kinetik) wird sowohl in Helium- als auch in Stickstoffumgebung bei unterschiedlichen Heizraten zwischen 0,1 bis

10 K min⁻¹ bestimmt, es sei an dieser Stelle jedoch auf *Heym* und den Anhang B.1 verwiesen [316]. Für die Bestimmung des Porenfüllgrades F_{Pore} wurden die Proben in einem Gasgemisch (98 Vol.-% N₂, 2 Vol.-% O₂) bei 1000 °C (10 K min⁻¹) ausgeheizt. Aus dem Gewichtsverlust der Probe Δm , der Dichte der organischen Komponente ρ_{Org} und dem Porenvolumen V_{Pore} ist nach Gl. (4.4) der temperaturabhängige Porenfüllgrad F_{Pore} bestimmbar. In Rahmen dieser Arbeit wird der Porenfüllgrad nur bei Raumtemperatur angegeben.

$$F_{\rm Pore} = \frac{\Delta m \cdot \rho_{\rm org}}{V_{\rm Pore}} \tag{4.4}$$

4.3 Aufbau der Fischer-Tropsch-Laboranlage

Der Aufbau einer FTS-Laboranlage lässt sich grob in vier Bereiche einteilen, die nachfolgend im Detail erörtert werden sollen. Es sei hier im Vorfeld auch auf das Anlagenschema in Abbildung 4.3 hingewiesen. Die vier Anlagenbereiche lauten wie folgt:

- Gaszuführung: Einstellen der Gasvolumenströme und ihrer Zusammensetzung.
- Reaktor: Rohrreaktor mit Festbettschüttung.
- Produktabscheidung: Teils druckloser Abschnitt mit Produktanalytik und -abscheidern.
- Regelung: Regelung und Steuerung des Messaufbaues

Bei der **Gaszuführung** handelt es sich um die komplette Versorgung der Anlage mit Edukten und sonstigen Prozessgasen. Die Versorgung der Anlage erfolgt aus einer baulich getrennten Gasversorgung über entsprechende Versorgungsleitungen. Es stehen dort die Einsatzgase in 501-Flaschen zur Verfügung. Es ist eine Versorgung mit CO/H₂ ($\frac{1}{3}$ CO, $\frac{2}{3}$ H₂), H₂ (5.0), N₂ (5.0), CO (2.5), He (4.6), CO₂ (4.5), synthetische Luft (5.0) und Cyclopropan als interner Standard (1 Vol.-% C₃H₆, Rest N₂) möglich. Alle Gase werden mittels Druckminderern auf einen Leitungsdruck von 50 bar beschränkt. Sämtliche Gase können über Absperrhähne außerhalb des Autoklavenraumes abgeriegelt werden, wenn es zu Betriebsstörungen der Anlage kommen sollte.

Wie in Abbildung 4.3 ersichtlich, werden die Volumenströme durch Massenstromregler (MFC) gesteuert. Es wurden MFCs vom *Typ El-Flow select* der Firma *Bronkhorst* verwendet. Zur Steuerung der Vordrücke und um Druckschwankungen in den Zuleitungen zu dämpfen, wurden Druckminderer von *Vigour* verwendet. Ein Rückschlagventil samt Kugelhahn verhindern einen Rückschlag der Gase aus dem System auf ungenutzte MFCs. Weiterhin ist ein digitaler Drucksensor (*Keller, Typ PA-21Y, 0–50 bar*) sowie ein federgelagertes Sicherheitsventil vor dem Reaktor vorhanden, um den Reaktionsdruck zu überwachen.

Der **Reaktor** ist ein gepackter Festbettreaktor. Dieser besteht aus einem 52 cm langem Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 14 mm sowie einem Co-Axialem Thermoelement(TE)-Führungsrohr ($d_a = 3 \text{ mm}$). Mit Hilfe eines Abstandshalters wird die Schüttung in Position



Abb. 4.3: R&I-Schema des FTS-Reaktorsystems mit Durchsätzen von bis zu $451h^{-1}$ Synthesegas und 55 cm^3 Material (Katalysatorschüttung). Durch \checkmark markierte Leitungen besitzen eine elektrische Temperierung.

gehalten. Die isotherme Zone reicht über 37,5 cm vom Abstandshalter bis zum Ende des TE-Führungsrohres. Somit ist es möglich, Material mit einem Volumen von maximal 55 cm³ einzufüllen. Durch eine dünne Schicht Glaswolle ($\approx 1 \text{ mm}$) wird ein Durchrieseln des Materials durch das Gitter des Abstandshalter verhindert, wie in Abbildung 4.4 ersichtlich.

Um eine gleichbleibende Verteilung der Wärme zu gewährleisten, wurde der Rohrreaktor mit einem Aluminiumblock ummantelt. Dieser hat einen Außendurchmesser von 120 mm und ermöglicht es, im Standardversuch eine Temperaturschwankung von < 1 K über die gesamte Bettlänge zu halten (gemessen über das zentrale (TE)-Führungsrohr). Durch den umliegenden Heizmantel der Firma *Horst* (max. 450 °C) kann die Betttemperatur geregelt werden.

Um ein Entfernen des Rohrreaktors für Reinigung und Beschickung zu ermöglichen, wurde dieser mittels VCR-Kupplungen und Edelstahldichtscheiben mit der Gaszuführung und der Produktabscheidung verbunden. Weiterhin wurde ein Bypass realisiert, mittels dem durch Ventilschaltungen (Abbildung 4.3) die Gase an der Katalysatorschüttung vorbei geleitet werden können. Somit wird eine Ermittlung von Eingangsströmen ohne Katalysatoreinfluss ermöglicht.

In der **Produktabscheidung** werden die bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffe aus dem Abgasstrom abgetrennt. Dieser Bereich teilt sich in eine Hoch- und Niederdrucksektion auf. Aus dem Reaktor kommend wird das heiße Produktgas über eine beheizte Leitung (150 °C) in den Heißabscheider geleitet. In diesem werden bei 140 °C und Reaktionsdruck p_{Reak} die bei diesen



Abb. 4.4: Längsschnitt durch den Festbettreaktor der FTS-Anlage. Es handelt sich um keine maßstabsgetreue Skizze; sie soll vielmehr den prinzipiellen Aufbau des Reaktors verdeutlichen.

Bedingungen flüssigen KWST aufgefangen. Es kann maximal ein Produktvolumen von 2 ml im Heißabscheider aufgefangen werden. Nach der Abscheidung der nicht gasförmigen KWST wird der Gasstrom im Hinterdruckregler HDV (150 °C) vom Reaktionsdruck auf Umgebungsdruck entspannt. Nachfolgend sind zwei Kühlfallen bei Raumtemperatur (25 °C) und in einem Eiswasserbad (0 °C) geschaltet. Durch diese ist es möglich, weitere Kohlenwasserstoffe auszukondensieren. Eine Verteilung der KWST in den Kühlfallen ist in Abbildung B.3 ersichtlich. Sollten die Kühlfallen bei hohen Produktströmen zufrieren oder verblocken, ist ein federgelagertes Sicherheitsventil als Notablass montiert. Der Volumenstrom an internem Standard, Cyclopropan in Stickstoff, wird dem Abgasstrom vor den Kühlfallen beigefügt, um eine vollständige Durchmischung des Produktgases und des Standards sicherzustellen.

An die Kühlfallenkaskade ist nachfolgend die Online-Analytik angeschlossen. Der Produktgasstrom verlässt die Eiskühlfalle über eine geheizte Leitung, um weiteres Kondensieren zu verhindern. Über ein Nadelventil kann ein Überdruck in der Produktabscheidung nach dem HDV von ca. 100 hPa erzeugt werden. Dieser Überdruck ist nötig, um den Produktstrom über den Online-Gaschromatographen (GC), siehe Kapitel 4.5.1, zu leiten. Vor dem Nadelventil wird ein Teil des Produktgasstromes zum Online-GC weitergeleitet. Für die Verbindung zwischen der Gasleitung und dem GC wird ein Heizschlauch der Firma *Winkler* (3,5 m, 525 W, $\vartheta_{max} = 300$ °C) verwendet. Die GC-Messparameter werden im Anhang B.7 aufgeführt.

Für die Bestimmung der Aktivität folgte dem Nadelventil ein Gasanalysator in Parallelschaltung zum Abgasstrom, siehe auch Kapitel 4.5. Durch diesen kann die Gaszusammensetzung für die Bestandteile CO, CH₄, CO₂ und H₂ bestimmt werden. Der zugehörige Volumenstrom wird separat durch ein 100 ml oder 250 ml Seifenblasensteigrohr ermittelt. Um die Gasanalytik vor nicht kondensiertem Produktwasser und KWST zu schützen, ist dem geheizten Nadelventil eine Tieftemperaturkühlfalle (-79 °C) nachgeschaltet. Der verbleibende Produktgasstrom wird anschließend dem Abgas zugeführt.

Die zentrale **Regelung** der Versuchsanlage erfolgte über den angeschlossenen Messrechner. Die MFCs wurden über die Software *FlowView V1.22* auf *LabView* Basis über eine RS232 Verbindung angesteuert. Die Temperatursteuerung des Reaktors und der einzelnen Leitungsabschnitte erfolgte über *Omega* Temperaturregler vom Typ *CN7800* und der Konfigurationssoftware des Geräteherstellers. Die Steuerung der GC-Zuleitung wurde nicht digital erfasst und erfolgte über einen Steuerkasten mit Relais. Die Ausgabewerte der Gasanalyse, der Drucksensoren und der Thermoelemente erfolgte ebenfalls über eine RS232 Schnittstelle samt Datenausgabe in einer eigens programmierter Software in *Visual Studio 2012*. Bei den eingesetzten Thermoelementen handelt es sich durchweg um Thermoelemente vom Typ K.

4.4 Versuchsdurchführung

Vor Versuchsbeginn wurde die Anlage gründlich gereinigt und die produktführende Leitung vor dem Heißabscheider mit 2-Propanol gewaschen, um etwaige Katalysatorpartikel oder Produkte aus vorausgegangenen Versuchen aus dem System auszuwaschen. Die Kobaltkatalysatoren wurden so abgewogen, dass sich ca. 400 mg Kobalt im System befinden. Für Eisenkatalysatoren galt ein Richtwert von 8 g Katalysator.

Für die Bestimmung der Aktivität und Selektivität des Katalysators wurden Partikel von $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$ verwendet, um einen Diffusionseinfluss auszuschließen. Diese Annahme unterliegt den Beobachtungen von *Pöhlmann et al.* für Katalysatoren mit hoher Aktivität sowie von *Post et al.*, die einen Grenzwert von $d_{\rm P} \approx 0.75 \,{\rm mm}$ beobachtet haben [317, 318]. Die Annahmen konnten durch eigene Messungen validiert werden.

Bei der FTS handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion und die Katalysatorschüttung wurde aus diesem Grund vor dem Einbau mit Quarzsand (SiO₂) verdünnt. Für die aufgemahlenen Katalysatoren wurde Quarzsand mit einem Partikeldurchmesser von $d_{\rm P} \approx 250 \,\mu\text{m}$ verwendet, für die groben Partikel im Millimeterbereich ein Partikeldurchmesser von $d_{\rm P} \approx 1-3 \,\text{mm}$. Durch das Verdünnen sollten Hotspots verhindert und eine isotherme Temperaturverteilung gewährleistet werden. Das Massenverhältnis der Verdünnung $(m_{\rm Sand}/m_{\rm Kat})$ betrug in der Regel 4 bis 10.

Die Aktivierung des Katalysators erfolgte durch Reduktion der katalytischen Metallzentren. Der Reaktor wurde für die Aktivierung in einem Gasgemisch aus 20 Vol.-% H₂ und 80 Vol.-% N₂ mit $3 \text{ K} \text{min}^{-1}$ auf 360 °C aufgeheizt, für drei Stunden gehalten, darauf für zwei Stunden bei 100 Vol.-% H₂ betrieben und abschließend in reinem Stickstoff inertisiert und abgekühlt (siehe auch Tabelle B.5). Auf die Reduktion erfolgt das Anfahren des Reaktors wie in Tabelle B.6 beschrieben. Um einen stationären Betrieb (keine weitere zeitliche Veränderung der Aktivität oder Selektivität) zu gewährleisten, wurde der Katalysator bei 210/220 °C, 20 bar und H₂/CO = 2 ($\chi_{CO} \approx 10\%$) einlaufen gelassen. Darauffolgend kann die Charakterisierung des Katalysators, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, erfolgen. Bei Parametervariationen am eingelaufenen SiO₂-Träger-Katalysator hat sich gezeigt, das nach ca. 8 h TOS ein erneuter stationärer Zustand²⁶ bezüglich Umsatz und gasförmiger KWST erreicht wird. Dieser Zeitraum konnte ebenfalls von *Müllner* festgestellt werden [319].

²⁶ Bei der Analyse der flüssigen Produkte nach einer Parametervariation sind Zeiten von 4 d einzuhalten, da sich das flüssige Produkt in den Poren erst vollständig tauschen muss [67]. In dieser Arbeit erfolgten nur Untersuchungen der gasförmigen Produkte und des Umsatzes nach einer Parametervariation.

4.5 Methoden der Permanentgas- und Kohlenwasserstoff-Analytik

In diesem Kapitel soll auf das experimentelle Vorgehen zur Bestimmung des Produktspektrums eingegangen werden. Zuerst werden die genutzten Messinstrumente vorgestellt. Anschließend erfolgt eine Beschreibung der Probennahme und Probenaufbereitung, um eine qualitative und quantitative Analyse zu ermöglichen.

4.5.1 Messinstrumente für die Permanentgas- und Kohlenwasserstoff-Analytik

Gasanalyse

Mittels eines Gasanalysators vom Typ NGA 2000 der Firma Fisher-Rosemount wurden die Permanentgase, respektive der Gasphasenanteil der jeweiligen Komponente φ_i (CO, CO₂, CH₄ und H₂) am Reaktorausgang bestimmt. Die Bestimmung von CO, CO₂ und CH₄ erfolgt mittels einem nichtdispersivem Infrarotsensor; H₂ wird über einen Wärmeleitdetektor bestimmt.

Gaschromatographie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Gaschromatographen (GC) genutzt:

- Online-GC Mittels des Online-GC wurden die gasförmigen C₁-C₁₂ Kohlenwasserstoffe detektiert. Dabei wurde ein Agilent Technologies 7890 B GC-System mit einem kombiniertem FID/WLD Detektorsystem genutzt. Als Säulen wurden sowohl eine CP-Sil PONA CB als auch eine ShinCarbon mit einer RTX-Sulfur als Vorsäule genutzt (siehe Tabelle B.2).
- Offline-GC Organik Über die Offline-GC für die Organik konnten die C₈–C₅₀ KWSTT bestimmt werden. Es wurde ein Varian CP-3800 mit FID-Detektor und FV-5ht Ulti Metal-Säule genutzt (siehe Tabelle B.1).
- Offline-GC H_2O Über die Offline-GC für die wässrige Phase konnten C_1 – C_7 Alkohole und C_2 – C_4 Carbonsäuren im Produktwasser bestimmt werden. Es wurde ein *Varian CP-3800* mit FID-Detektor und *DB-WAX*-Säule genutzt (siehe Tabelle B.1).

Für die Bestimmung der Selektivität wird aus den Peakflächen, dem internen Standard als Referenz, der Gesamtkohlenstoffmasse und der Versuchszeit der Stoffmengenstrom der unterschiedlichen KWST berechnet. Für die genaueren Methoden und Apparaturen der in dieser Arbeit genutzt Gaschromatographen sei auf Anhang B.7 verwiesen.

4.5.2 Probennahme und Analyse der Fischer-Tropsch-Produkte

Probennahme

Für die Charakterisierung der Selektivität eines Katalysators wurde stets eine Analyse des Produktspektrums durchgeführt. Diese wurde unter den Standardreaktionsbedingungen von $\vartheta_{\text{Reak}} = 220 \text{ °C}, \ p_{\text{Reak}} = 20 \text{ bar und } \chi_{\text{CO}} = 10 \%$ durchgeführt.

Die Produktanalytik erfolgte stets im stationären Betrieb des Reaktors nach der Einlaufzeit von 144 h. Vor Beginn der Messungen wurden die Glaskühlfallen gewogen, um die Leermasse

 $m_{\rm KF, leer}$ zu bestimmen. Nach dem rückstandsfreien Entleeren des Heißabscheiders wurden die Kühlfallen (KF) für 24 h in den Abgasstrang (AS) eingebunden und ein Überdruck im AS von ca. 100 hPa eingestellt. Der angeschlossene Online-GC nahm sequentiell alle drei Stunden ein Gaschromatogramm auf, siehe auch Kapitel 4.3 und Anhang B.7. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte drei bis vier Mal verteilt über den Messzeitraum. Zum Schutz der Gasanalyse (GA) wurde diese nur für die Messungen zugeschaltet und der Überdruck im AS für den Zeitraum der Umsatzmessung auf Umgebungsdruck abgesenkt.

Produktanalyse

Die Analyse der Fischer-Tropsch-Produkte erfolgte entsprechend der in Abbildung 4.5 gezeigten Schematik. Nach dem Ausbau der KF wurden diese erneut gewogen um die Masse an Produkt zu bestimmen. Ebenso wurde der Inhalt des Heißabscheiders in ein 50 ml Reagenzglas (ausgewogen) mit Schraubverschluss überführt. Anschließend wurden die Kühlfallen in einem Wasserbad bei



Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Produktanalyse für die Bestimmung von Aktivität und Selektivität eines FTS-Katalysators. (………) stellt die Messungen der Permanentgase mittels WLD dar. Diese Messungen wurden ausschließlich zur Unterstützung der Gasanalyse verwendet. Die Gasanalyse ist die Hauptanalytik für die Bestimmung der Aktivität.

55 °C mit Hexan ausgewaschen. Der kumulierte Inhalt der Kühlfallen wurde in dem Reagenzglas aufgefangen. Aus diesem konnte anschließend die wässrige Produktphase abgezogen, gewogen und analysiert werden. Hierzu wurde diese mit einem internen Standard (2-Propanol) versehen und mittels GC analysiert. Der übrigen organischen Phase wurde eine Stichprobe von 5 ml entnommen und nach dreifacher Zentrifugation (Probentemperatur von 55 °C, 6500 rpm, *Compactstar CS4 -VWR*) der Überstand mittels GC analysiert. Rückstände von Katalysatorpartikeln oder Sand im Niederschlag werden vernachlässigt. Der nach dem Ausdampfen verbliebene Bodensatz wird als unlösliche C₅₀₊ KWST angenommen. Durch Superposition der Ergebnisse des Flüssigphasenchromatogramms von der organischen und wässrigen Phase und des Chromatogramms der Gasphase erhält man die Produktverteilung.

Bei **Parametervariationen** erfolgte meist eine weniger aufwendige Analytik durch Aktivitätsbestimmung mittels GA und des Online-GCs. Auf eine Vollanalyse wurde verzichtet. Es konnte somit die Methanselektivität S_{CH_4} , die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit aus der Gasphase $\alpha_{C_{5+}}$ (siehe Gl. (4.13)), das Olefin/Paraffin-Verhältnis und die Reaktionsrate r_{CO} bestimmt werden, siehe auch Kapitel 4.6. Diese Angaben genügen, um Tendenzen bei der Parametervariationen zu erkennen.

4.6 Versuchsauswertung

4.6.1 Abgeleitete Messgrößen

Sämtliche Gasvolumenströme, die in dieser Arbeit angegeben werden, sind auf Standardbedingungen (0 °C, 1 bar) umgerechnet. Aus den Ein- und Ausgangsströmen $\dot{V}_{i,\text{ein/aus}}$ wurden die Umsätze nach Gl. (4.5) sowohl von CO als auch von H₂ bestimmt.

$$\chi_i = \frac{\dot{V}_{i,\text{ein}} - \dot{V}_{i,\text{aus}}}{\dot{V}_{i,\text{ein}}} = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}}$$
(4.5)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der CO-Umsatz $\chi_{\rm CO}$ für alle Experimente, soweit möglich, zwischen 10 und 15 % eingestellt. Somit ist einerseits die Vergleichbarkeit der Messwerte und andererseits ein vernachlässigbarer Einfluss auf die Konzentrationsverhältnisse von CO und H₂ über die Reaktorbettlänge gewährleistet. Der Umsatz wurde durch Anpassen der modifizierten Verweilzeit τ' (Gl. (4.6)) eingestellt ($m_{\rm Akt}$: Masse an Aktivmetall (Fe oder Co)).

$$\tau' = \frac{m_{\rm Akt}}{\dot{V}_{\rm ges(T_{\rm R}, p_{\rm R})}} \tag{4.6}$$

Reaktionsrate

Die Reaktionsrate r_i , in dieser Arbeit i.d.R. als CO-Verbrauchsrate $r_{\rm CO}$ angegeben, gibt an, welche Stoffmenge n einer Komponente i in Abhängigkeit der Masse an Aktivkomponente $m_{\rm Akt}$ verbraucht oder gebildet wird. Es werden für die Bestimmung von r_i die Stoffeingangs- und Stoffausgangströme $\dot{n}_{i,\rm ein/aus}$ herangezogen. Die Reaktionsrate wird nach Gl. (4.7) berechnet.

$$r_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{m_{\text{Akt}}} = \frac{\Delta c_i}{\tau'} \tag{4.7}$$

Wiederfindungsfaktor

Um die Güte einer vollständigen Produktanalyse zu bewerten, kann der umsatzbezogene Wiederfindungsfaktor $MB_{\chi,CO}$, auch Massenbilanz, nach Gl. (4.8) berechnet werden. Dieser setzt die gefundene Menge an Kohlenstoff in den gebildeten Kohlenwasserstoffen $\dot{m}_{C,KWST}$ ins Verhältnis zur Differenz des CO-Ein- und Ausgangsstromes $\dot{m}_{iC,CO,ein/aus}$.

$$MB_{\chi,\rm CO} = \frac{\dot{m}_{\rm C,KWST}}{\dot{m}_{\rm C,CO,ein} - \dot{m}_{\rm C,CO,aus}}$$
(4.8)

Selektivität

Bei der Selektivität S_i handelt es sich um den Anteil einer Komponente *i* oder einer Gruppe von Komponenten am gesamten Produktspektrum. Die Selektivität definiert sich aus der/den gefundenen C-Menge/Massenstrom an der Komponente $\dot{m}_{iC,aus}$ bezogen auf die gesamte gefundene Menge an Kohlenstoff $\dot{m}_{C,KWST}$ (Gl. (4.9)). Somit ist S_i der Massenanteil ω_i der Komponente *i* im Produktstrom. Bei einer Wiederfindungsrate $MB_{\chi,CO}$ von 100 % muss $\dot{m}_{C,KWST}$ äquivalent zu der Differenz der Ein- und Ausgangsströme sein.

$$S_i = \omega_i = \frac{\dot{m}_{i\rm C,aus}}{\dot{m}_{\rm C,KWST}} = \frac{\dot{m}_{i\rm C,aus}}{\dot{m}_{\rm C,CO,ein} - \dot{m}_{\rm C,CO,aus}}$$
(4.9)

Um eventuelle Fehler in der Umsatzmessung zu berücksichtigen, werden in dieser Arbeit alle Selektivitäten von vollständigen Produktanalysen in Abhängigkeit von $\dot{m}_{C,KWST}$ angegeben. Für alle Messungen, in denen nur der Online-GC zur Verfügung stand, wurde die Differenz der Einund Ausgangsströme betrachtet.

4.6.2 Bestimmung der Produktverteilung

Aus der vollständigen Produktanalyse kann die Produktverteilung in Form der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α berechnet werden. Diese folgt bei der FTS annäherungsweise der Anderson-Schulz-Flory-Gleichung (2.1). Um α zu bestimmen, wird die Anderson-Schulz-Flory-Gleichung linearisiert. Durch logarithmisches Auftragen des Stoffmengenanteils x_j gegen die C-Zahl j kann der α -Wert nach Gl. (4.10) der Steigung entnommen werden, wie Abbildung 4.6 zeigt.

$$\ln(x_j) = j \cdot \ln(\alpha) + konst. \tag{4.10}$$

Bei Eisenkatalysatoren kann eine *bimodale Produktverteilung* nach Gl. (4.11) angewendet werden, wie in Abbildung 4.6 ersichtlich [111]. In dieser Arbeit wird für KWST von C₃–C₈ das α_1 verwendet, für KWST von C₁₂–C₂₅ das α_2 .

$$x_j = Z(1 - \alpha_1) \cdot \alpha_1^{j-1} + (1 - Z)(1 - \alpha_2) \cdot \alpha_2^{j-1}$$
(4.11)



Abb. 4.6: Darstellung der Alpha-Bestimmung über Regression für die normale (oben) und bimodale (unten) Schulz-Flory-Verteilung. Die gekennzeichneten Messwerte (●) dienen dem Verständnis und sollen an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

Der Parameter Z wird nach Gl. (4.12) berechnet [67, 112, 320]. Hierbei stellt ξ die C-Zahl des "Knickpunktes" dar und wird in dieser Arbeit allgemein mit dem Wert $\xi = 10$ angenommen. Für eine nummerische Anpassung über die Methode der kleinsten Fehler-Quadrate kann Z als Anpassungsparamter gewählt werden und wird für die Aktivitäts- und Selektivitätsdaten der Eisenkatalysatoren in Anhang D.2 mit Z_{num} dargestellt. Für die Vergleichbarkeit wurden Eisenkatalysatoren ebenfalls nach Gl. (2.1) mit einem mittleren Alpha $\bar{\alpha}$ ausgewertet.

$$Z = \frac{1}{1 + \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^{\xi - 1} \cdot \left(\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2}\right)}$$
(4.12)

Um bei Versuchen, bei denen keine vollständige Produktanalytik durchgeführt wurde, eine Aussage über den α -Wert machen zu können, wird das $\alpha_{C_{5+}}$ nach Gl. (4.13) bestimmt [67, 321]. Durch diese Gleichung ist es möglich, eine Abschätzung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit über die C₅₊-Selektivität $S_{C_{5+}}$ zu ermöglichen. Für diese Art der α -Bestimmung sind jedoch schon kleinste Abweichungen im Wiederfindungsfaktor $MB_{\chi,CO}$ nicht vernachlässigbar und führen zu Abweichungen im $S_{C_{5+}}$. Somit wird diese Art der α -Bestimmung ausschließlich für das Aufzeigen von Tendenzen genutzt.

$$\alpha_{C_{5+}} = 0,5011 \cdot S_{C_{5+}} + 0,4335 \tag{4.13}$$

Um das $\alpha_{C_{5+}}$ bezüglich des von der Anderson-Schulz-Flory-Verteilung abweichenden Methanwertes zu korrigieren, wird die C₅₊-Selektivität $S_{C_{5+}}$ bezüglich CH₄ korrigiert. Der Massenstrom an Methan \dot{m}_{C,CH_4} wird nach Gl. (4.14) aus der Selektivität herausgerechnet. Die kumulierten Massenströme von C₂-C₄ werden durch $\sum_{j=1}^{4} \dot{m}_{jC}$ in der Gleichung berücksichtigt.

$$S_{\rm C_{5+}} = \frac{\dot{m}_{\rm C,CO,ein} - \dot{m}_{\rm C,CO,aus} - \sum_{j=1}^{4} \dot{m}_{j\rm C}}{\dot{m}_{\rm C,CO,ein} - \dot{m}_{\rm C,CO,aus} - \dot{m}_{\rm C,CH_4}}$$
(4.14)

Für eine Herleitung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α nach der Anderson-Schulz-Flory-Verteilung sowie eine Herleitung der Gleichung für das $\alpha_{C_{5+}}$ sei auf den Anhang B.5 verwiesen.

4.6.3 Reaktionskinetische Auswertung

Die nachfolgend beschriebenen reaktionskinetischen Ansätze werden am Beispiel der kobaltkatalysierten FTS beschrieben. Somit werden die Ansätze auf Basis der Edukte Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H_2 beschrieben, sind gleichwohl aber allgemeine reaktionskinetische Ansätze und für andere Reaktionen mit anderen Edukten gültig.

Temperatureinfluss

Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu beschreiben, wird die Arrhenius-Gleichung (4.15) genutzt (siehe Anhang A.1.4). Mittels der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k(T) kann über die Temperatur T, die Aktivierungsenergie E_A , den präexponentiellen Faktor k_0 und die ideale Gaskonstante R der Temperatureinfluss ausgedrückt werden.

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\rm A}}{{\rm R} \cdot T}\right) \tag{4.15}$$

Durch eine Variation der Temperatur bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen können die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor bestimmt werden. Hierzu wird die Gleichung (4.15) über Linearisierung in die Form (4.16) gebracht und in dem sog. Arrhenius-Plot aufgetragen. Somit können aus den logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragenen Werten die reaktionskinetischen Parameter E_A und k_0 über Gl. (4.16) bestimmt werden.

$$\ln k(T) = -\frac{E_{\rm A}}{\rm R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_0 \tag{4.16}$$

Reaktionskinetischer Potenzansatz

Um die Reaktionsrate bezogen auf CO $r_{\rm CO}$ zu beschreiben, werden reaktionskinetische Ansätze verwendet. Nachfolgend sollen die beiden in dieser Arbeit berücksichtigten Ansätze vorgestellt werden. Als erster und einfachster Ansatz gilt der *reaktionskinetische Potenzansatz*. Dieser beruht auf einer reinen mathematischen Betrachtung und vernachlässigt physikalische Phänomene. Er wird in dieser Arbeit für die beiden Eduktgase CO und H₂ nach Gl. (4.17) beschrieben.

$$r_{\rm CO} = -\frac{\mathrm{d}\dot{n}_{\rm CO}}{\mathrm{d}m_{\rm Co}} = -\frac{\mathrm{d}c_{\rm CO}}{\mathrm{d}\tau'} = k(T) \cdot c_{\rm CO}^m \cdot c_{\rm H_2}^n \tag{4.17}$$

Für die Bestimmung der Reaktionsordnung m von CO und n von H₂ kann die Gleichung zu Gl. (4.18) bzw. Gl. (4.19) umgestellt werden. Eine detaillierte Herleitung der Gleichungen kann im Anhang B.4 nachgelesen werden.

$$\ln\left(\frac{\chi_{\rm CO}}{\tau'}\right) = (m-1) \cdot \ln(c_{\rm CO,ein}) + \ln(k(T) \cdot c_{\rm H_2,ein}^m)$$
(4.18)

$$\ln\left(\frac{\chi_{\rm CO}}{\tau'}\right) = n \cdot \ln(c_{\rm H_2,ein}) + \ln(k(T) \cdot c_{\rm CO,ein}^{\rm m-1})$$
(4.19)

Durch doppeltlogarithmisches Auftragen der Gleichungen (4.18) und (4.19) ist es möglich, die Reaktionsordnungen aus der Steigung zu bestimmen. Mit den bestimmten Reaktionsordnungen können dann die jeweiligen reaktionskinetischen Parameter E_A und k_0 bestimmt werden.

Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood

Bei dem reaktionskinetischen Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood (LH) werden im Gegensatz zum reaktionskinetischen Potenzansatz auch die physikalisch-chemischen Vorgänge von Gasen auf der Oberfläche des Katalysators betrachtet [67]. Unter diese fallen die Adsorptionsvorgänge der Gase. Daher wird der Ansatz um einen temperaturabhängigen Adsorptionsterm K(T) ergänzt. Diese Werte gehen im Nenner des Ansatzes, dem sogenannten Hemmterm, ein. Für die in dieser Arbeit genutzte Reaktion ergibt sich ein Ansatz für CO nach Langmuir-Hinshelwood nach Gl. (4.20).

$$r_{\rm CO} = \frac{k(T) \cdot c_{\rm CO}^m \cdot c_{\rm H_2}^n}{(1 + K(T) \cdot c_{\rm CO}^m)^u}$$
(4.20)

Für die Reaktionsordnungen m und n sowie den Hemmtermfaktor u ergeben sich nach Yates und Satterfield m=n=1 sowie u=2 für die FTS [122]. Es ergibt sich die in dieser Arbeit genutzte Gleichung (4.21) beziehungsweise die Linearisierung nach Gleichung (4.22).

$$r_{\rm CO} = \frac{k(T) \cdot c_{\rm CO} \cdot c_{\rm H_2}}{(1 + K(T) \cdot c_{\rm CO})^2}$$
(4.21)

$$\sqrt{\frac{c_{\rm H_2,ein} \cdot \tau'}{\chi_{\rm CO}}} = \frac{K(T)}{\sqrt{k(T)}} \cdot c_{\rm CO,ein} + \frac{1}{\sqrt{k(T)}}$$
(4.22)

Der temperaturabhängige Adsorptionsterm K(T) lässt sich analog zu der Arrhenius-Gleichung (4.15) ausdrücken, wie Gl. (4.23) zeigt. Hierbei lassen sich der präexponentielle Faktor K_0 und die Adsorptionsenthalpie Q_A ebenfalls über eine Linearisierung bestimmen.

$$K(T) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_A}{\mathbf{R} \cdot T}\right) \tag{4.23}$$

Für das weitere Vorgehen zur genauen Bestimmung von den reaktionskinetischen Parametern für den Ansatz nach LH sei auf den Anhang B.4 verwiesen.

5 Ergebnisse der Untersuchungen und Diskussion

Die Herstellung von 1-Olefinen mittels der Fischer-Tropsch-Synthese ist über die Hochtemperatur-FTS heute schon lange erzielbar, wie etwa mit dem Sasol-Synthol-Verfahren (siehe Anhang A.4). Als Nachteile der Hochtemperatur-FTS ergeben sich die teils hohe Methanselektivität sowie die CO_2 -Selektivität von 30–50 Gew.- $\%_C$. Ein Verkoken der Katalysatoren muss ebenfalls betrachtet werden. Aus den genannten Gründen soll ein Katalysator in der Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (200–240 °C) gefunden werden, der eine hohe 1-Olefin-Ausbeute bei niedriger Kettenwachstumswahrscheinlichkeit bietet.

In diesem Kapitel sollen die erzielten Ergebnisse dieser Arbeit dargestellt und diskutiert werden. Zu Beginn wird das Katalysatorscreening in Kapitel 5.1 erörtert. Mithilfe des Screenings konnte ein Katalysator mit geeigneter Olefinausbeute gefunden werden. Dieser wurde einer Reaktionsparametervariation unterzogen (Kapitel 5.2), um die Ausbeute an C_3 - C_8 -Olefinen zu erhöhen. Aufgrund hoher Reaktionsraten und veränderten Selektivitäten bei technischer Partikelgröße wurden nach Untersuchungen am Feinkorn zwei weitere Partikelgrößen (1,6 mm - Grobkorn, 0,8 mm - Mittelkorn; Kapitel 5.3) untersucht.

5.1 Screening von Fischer-Tropsch-Katalysatoren für eine maximierte $C_3 - C_8$ -Olefinausbeute

Im ersten Teil dieser Arbeit sollten geeignete Katalysatoren mit hoher Olefinselektivität und passender Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α gefunden werden. Nach einer ausgiebigen Literaturstudie (Anhang A.4) erwiesen sich Eisensinterkatalysatoren sowie Kobaltkatalysatoren mit einem Manganpromotor als (besonders) vielversprechend.

Für die Kobaltkatalysatoren wurde eine erhöhte Olefinausbeute bei der Zugabe von Mangan als Promotor festgestellt [4–9], jedoch auf Kosten einer gestiegenen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Untersuchungen von *Den Breejen et al.* [10] zeigen jedoch eine Abnahme des α -Wertes für hohe Mangangehalte. Somit besteht die Möglichkeit, mit hoher Mn-Beladung eine hohe Ausbeute an kurz- und mittelkettigen 1-Olefinen zu erzielen. Als Trägermaterial wird Siliziumdioxid verwendet; eine Reduktion von Kobalt auf SiO₂ ist ohne die Anwesenheit von Platin als Reduktionspromotor möglich. Dies zeigten Untersuchungen von *Huber* [197] am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik. *Jacobs et al.* [194] zeigen für Platin auf SiO₂ einen ebenfalls geringen Effekt bezüglich der Co-Reduktion. Durch die hydrierenden Eigenschaften von Platin sollte möglichst auf dieses verzichtet werden. Die Entwicklung des Eisensinterkatalysators erfolgte durch die Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie/Lurgi mit dem Ziel, ein kurzkettiges, olefinreiches Produkt zu erzielen [58]. Dieser konnte jedoch bislang keine technische Anwendung finden [58]. Aufgrund der dem Mangan unterstellten positiven Eigenschaften bezüglich der 1-Olefin-Ausbeute wurde dieses ebenfalls dem Eisenkatalysator zugesetzt. Nachfolgend soll das Screening dieser Katalysatoren vorgestellt werden. Dieses erfolgte für alle Katalysatoren bei einem Partikeldurchmesser von $d_{\rm P} \leq 150\,\mu{\rm m}$ und einer Verdünnung mit Quarzsand. Alle Reaktionsparameter können den Abbildungen und Tabellen entnommen werden.

5.1.1 Untersuchung der Eisensinterkatalysatoren

Bei den in dieser Arbeit genutzten Eisenkatalysatoren handelt es um Eisensinterkatalysatoren mit Anteilen von Kupfer (Cu) Zink (Zn) und Kalium (K) nach Rottig und Falbe [58, 311]. Für das Verfahren zur Herstellung und die allgemeine Zusammensetzung sei an dieser Stelle auf Anhang B.10 verwiesen. Auf die genaue Zusammensetzung der genutzten Katalysatoren wird in Tabelle 5.1 und ebenfalls im Anhang D eingegangen.

Eisenkatalysatoren können sowohl mit Kohlenmonoxid als auch mit Kohlendioxid als C-Quelle genutzt werden. Daher wurde der Katalysator ohne Manganzugabe zuerst für beide Einsatzgase untersucht. Wie sich der Abbildung 5.1 entnehmen lässt, ist die Verbrauchsrate der C-Quelle für CO mehr als doppelt so hoch wie für CO₂. Somit liegt eine mehr als doppelt so hohe Aktivität für den FeCuZnK-Eisensinterkatalysator bei Einsatz von Kohlenmonoxid vor. Betrachtet man die Produktverteilung, ist mit einem α -Wert von 0,83 gegen ein α -Wert von 0,82 die Verteilung für den CO₂-Feed näher an dem gewünschtes Produktspektrum. Dies wird auch durch die fast doppelte so große C₉₊-Selektivität von CO, siehe Abbildung 5.1, verdeutlicht. Es ist weiterhin zu beachten, dass für CO eine C₅₀₊-Selektivität von 18 Gew.-%_C vorliegt, was auf ein stark

Parameter	Symbol	Einheit	FeCuZnK	FeCuZnK 15Mn	FeCuZnK 30Mn
Massengehalt Fe	$\omega_{ m Fe}$	Gew%	$58,\!15$	56,90	48,91
Massengehalt Cu	$\omega_{ m Cu}$	Gew%	$8,85 (15,2)^{a}$	8,67 (15,2) ^{a}	7,39 $(15,1)^{a}$
Massengehalt Zn	$\omega_{ m Zn}$	Gew%	$3,77 \ (6,5)^{\mathbf{a}}$	$3,74 \ (4,6)^{\mathbf{a}}$	$3,20 (6,5)^{\mathbf{a}}$
Massengehalt K	$\omega_{ m K}$	Gew%	$3,21 \ (5,5)^{\mathbf{a}}$	2,63 (6,6) ^{a}	$2,29 \ (4,7)^{\mathbf{a}}$
Massengehalt Mn	$\omega_{ m Mn}$	Gew%	-	9,42 $(16,6)^{a}$	15,53 $(31,8)^{a}$
Geometrie Feinkorn	$d_{ m P}$	μm	≤ 150	≤ 150	≤ 150
$Oberfläche^{\mathbf{b}}$	$A_{\rm Kat}$	$\rm m^2g_{Kat}^{-1}$	$3,\!6$	$3,\!9$	4,8
kumuliertes Porenvolumen ^c	$V_{\rm Pore}$	$\rm cm^3g_{Kat}^{-1}$	< 0,01	< 0,01	0,01
mittlerer Porendurchmesser ^c	$d_{\rm Pore}$	nm	10	9	9

 Tab. 5.1:
 Physikalische Charakterisierung der untersuchten Eisenkatalysatoren.

 $^{\mathbf{a}}$ Verhältnis (Masse) relativ zu Eisen $^{\mathbf{b}}$ N₂-Physisorption, BET-Methode

^c Porendurchmesser berechnet mit $d_{\text{Pore}} = 4 \cdot V_{\text{BET}} \cdot A_{\text{BET}}^{-1}$



Abb. 5.1: Detaillierte Aufteilung der Selektivitäten (o.l.), der C₃–C₈ Fraktion (o.r.) sowie des Umsatzes, des Alpha-Wertes und der Reaktionsrate (u.) für den FeCuZnK Eisensinterkatalysator mit CO-Feed (linke Balken) und CO₂-Feed (rechte Balken). Selektivitäten links von –·- ergeben 100%, Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. Werte < 1 Gew.-%_C wurden in dieser Abbildung vernachlässigt. (Reaktionsbedingungen allg.: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, H₂/CO_X = 2/1, $p_{\rm Reaktor}$ = 20 bar, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,^{\circ}\text{C}$; FeCuZnK - CO: $m_{\rm Fe} = 4,652 \,\text{g}$, $\tau' = 6186 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{sm}^{-3}$, s. a. Tabelle D.9; FeCuZnK - CO2: $m_{\rm Fe} = 4,652 \,\text{g}$, $\tau' = 9533 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{sm}^{-3}$, s. a. Tabelle D.10)

wachshaltiges Produkt hinweist. Der für den hohen Anteil an C_{50+} -Kohlenwasserstoffen (KWST) geringe α -Wert lässt sich durch die bimodale Produktverteilung erklären, siehe Abbildung 4.6. Durch diese können auch die unterschiedlichen C_{9+} -Selektivitäten bei vergleichbaren gemittelten α -Werten erklärt werden. Wird die gesamte Selektivität²⁷, siehe Abbildung 5.1 (l.), betrachtet, zeigt der mit CO beaufschlagte Katalysator einen höheren Paraffinanteil und ebenso einen höheren Olefinanteil bei verringerter WGS-Aktivität (geringere CO₂-Selektivität). Bei genauerer Analyse der Einzelfraktionen wird zudem deutlich, dass ein CO-Feed verstärkt zu verzweigten Olefinen, hauptsächlich cis- und trans-Olefine führt, ein CO₂-Feed verstärkt 1-Olefine bildet. Werden die erzielten Ergebnisse der Feedvariation verglichen, ist keine eindeutige Aussage über das geeignetere Feedgas bezüglich einer gesteigerten Ausbeute an kurz- und mittelkettigen 1-Olefinen möglich. Somit wurden an allen untersuchten Eisenkatalysatoren sowohl Untersuchungen mit CO als auch mit CO₂ als C-Quelle durchgeführt.

²⁷ Unter der gesamten/globalen Selektivität werden in dieser Arbeit die Einteilung des gesamten Produktstromes in Methan, Paraffin, Olefin, Alkohol und CO_x verstanden. Die Summe ergibt per Definition immer 100 %.

5.1.1.1 Einfluss der Manganbeladung auf Eisensinterkatalysatoren

Im nachfolgenden Kapitel wird der Einfluss einer Zugabe/Beladung ω_{Mn} von 30 Gew.-% Mangan(relativ zu Fe) zum Eisensinterkatalysator diskutiert. Ferner wurden neben einem Mn-Gehalt von 30 Gew.-% auch ein Gehalt von 15 Gew.-% untersucht. Die Ergebnisse mit diesem Katalysator weichen von den Erfahrungswerten für manganpromotierte Eisensinterkatalysatoren ab (siehe Masterarbeit Rößler [322] samt den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen) und sollen an dieser Stelle nicht im Detail diskutiert werden. Für einen Vergleich von beiden Mn/Fe-Verhältnissen und eine Diskussion der abweichenden Werte sei daher auf den Anhang C.8 verwiesen.

CO als Kohlenstoffquelle für unterschiedliche Mn-Fe-Katalysatoren

Der mit Mangan (30 Gew.-%) versetzte Eisenkatalysator zeigt eine höhere Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ bezüglich der Eisenmasse von 3,5 mmol_{CO} kg⁻¹_{Fe} s⁻¹ im Vergleich zu 2,9 mmol_{CO} kg⁻¹_{Fe} s⁻¹, siehe Abbildung 5.2. Werden die Reaktionsraten jedoch auf die Katalysatormasse bezogen, weisen beide Katalysatoren eine Reaktionsrate von 1,7 mmol_{CO} kg⁻¹_{Kat} s⁻¹ auf. Somit kann von keiner



Katalysator	CO-Umsatz	$\bar{\alpha}$	Reaktions rate $_{220 \circ C}$
FeCuZnK	11,0%	$0,\!83$	$2.9 \mathrm{mmol_{CO}} \mathrm{kg_{Fe}^{-1}} \mathrm{s^{-1}} 1.7 \mathrm{mmol_{CO}} \mathrm{kg_{Kat}^{-1}} \mathrm{s^{-1}}$
FeCuZnK $\underline{30}$ Mn	$11{,}2\%$	$0,\!85$	$3.5 \text{ mmol}_{CO} \text{ kg}_{Fe}^{-1} \text{ s}^{-1} 1.7 \text{ mmol}_{CO} \text{ kg}_{Kat}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Abb. 5.2: Detaillierte Aufteilung der Selektivitäten (o.l.), der C₃–C₈ Fraktion (o.r.) sowie des Umsatzes, des Alpha-Wertes und der Reaktionsrate (u.) für den mit CO beaufschlagten FeCuZnK-(linke Balken) und FeCuZnK-<u>30Mn</u>-Katalysator (rechte Balken). Der Mangangehalt bezieht sich relativ zum Eisengehalt. Selektivitäten links von – – ergeben 100 %, Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. Werte < 1 Gew.-%_C wurden in dieser Abbildung vernachlässigt. (Reaktionsbedingungen allg.: $d_P \leq 150 \,\mu\text{m}$, H₂/CO = 2/1, $p_{\text{Reaktor}} = 20 \,\text{bar}$, $\vartheta_{\text{Reaktor}} = 220 \,^{\circ}\text{C}$; <u>FeCuZnK</u>: $m_{\text{Fe}} = 4,652 \,\text{g}$, $\tau' = 6186 \,\text{kg}_{\text{Fe}} \,\text{sm}^{-3}$, s. a. Tabelle D.9; <u>FeCuZnK-30Mn</u>: $m_{\text{Fe}} = 3,913 \,\text{g}$, $\tau' = 5182 \,\text{kg}_{\text{Fe}} \,\text{sm}^{-3}$, s. a. Tabelle D.15)
Veränderung der Aktivität bei Betrachtung des Katalysators als Schüttgut ausgegangen werden. Wie Abbildung 5.2 erkennen lässt, sinkt die Selektivität zu C_3 - C_8 -1-Olefinen bei Mn-Zugabe. Dies lässt sich durch die generell höhere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α als auch durch die erhöhte Paraffinselektivität S_{Para} erklären. Mit erhöhtem Mangananteil lässt sich auch ein Rückgang der i-Olefine in der Zielfraktion feststellen. Abschließend lässt sich sagen, dass eine Eisensinterkatalysator mit Manganzugabe und CO-Feed ein wachsreicheres Produkt mit hohem Paraffinanteil bildet. Der Mn-haltige Fe-Katalysator ist somit ungeeignet für eine Erhöhung der C_3 - C_8 -1-Olefinen-Ausbeute.

CO2 als Kohlenstoffquelle für unterschiedliche Mn-Fe-Katalysatoren

Wird der Mn-haltige Fe-Katalysator mit CO₂ als C-Quelle betrieben, ist die gleiche Steigerung der auf Fe bezogenen Reaktionsrate wie bei CO als C-Quelle zu beobachten. Wird auch hier die Reaktionsrate auf die gesamte Katalysatormasse bezogen, werden vergleichbare Werte von $0.7 \text{ mmol}_{\text{CO}} \text{ kg}_{\text{Kat.}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für *FeCuZnK*, respektive $0.8 \text{ mmol}_{\text{CO}} \text{ kg}_{\text{Kat.}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für *FeCuZnK*, respektive $0.8 \text{ mmol}_{\text{CO}} \text{ kg}_{\text{Kat.}}^{-1}$ s⁻¹ für *FeCuZnK30Mn* erzielt. Nach Abbildung 5.3 ist eine starke Verringerung des α -Wertes festzustellen, jedoch wird zugunsten der kürzerkettigen KWST ca. das Dreifache mehr an Methan produziert. Weiterhin nimmt die



Katalysator	CO ₂ - Umsatz	$\bar{\alpha}$	Reaktionsrate 220 °C		
FeCuZnK	7,3%	$0,\!82$	$1,2 \text{ mmol}_{\rm CO_2} \rm kg_{Fe}^{-1} s^{-1}$	$0.7 \text{ mmol}_{\text{CO}_2} \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$	
FeCuZnK <u>30</u> Mn	6,7%	0,73	$1.6 \text{ mmol}_{\rm CO_2} \rm kg_{Fe}^{-1} s^{-1}$	$0.8 \text{ mmol}_{CO_2} \text{kg}_{Kat}^{-1} \text{s}^{-1}$	

Abb. 5.3: Detaillierte Aufteilung der Selektivitäten (o.l.), der C₃–C₈ Fraktion (o.r.) sowie des Umsatzes, des Alpha-Wertes und der Reaktionsrate (u.) für den mit CO₂ beaufschlagten FeCuZnK-(linke Balken) und FeCuZnK-<u>30Mn</u>-Katalysator (rechte Balken). Der Mangangehalt bezieht sich relativ zum Eisengehalt. Selektivitäten links von –·- ergeben 100 %, Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. Werte < 1 Gew.-%_C wurden in dieser Abbildung vernachlässigt. (Reaktionsbedingungen allg.: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, H₂/CO₂ = 2/1, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,^{\circ}\text{C}$; FeCuZnK: $m_{\rm Fe} = 4,652 \,\text{g}$, $\tau' = 9533 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO_2} = 7,3\%$, s. a. Tabelle D.10) FeCuZnK-30Mn: $m_{\rm Fe} = 3,913 \,\text{g}$, $\tau' = 6755 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO_2} = 6,7\%$, s. a. Tabelle D.16)

gesamte Olefinselektivität ab, während gleichzeitig die gebildeten Olefine verstärkt zu Verzweigung tendieren. Es kann somit kein positiver Einfluss im Rahmen der Zielfraktion festgestellt werden.

Bei keiner der untersuchten C-Quellen konnte für den FeCuZnK30Mn-Katalysator eine Erhöhung der der angestrebten Selektivität zu C₃–C₈ 1-Olefinen erzielt werden. Aus diesen Gründen wird eine Zumischung von Mangan zu dem Eisensinterkatalysator nicht weiter in Betracht gezogen.

5.1.1.2 Temperatureinfluss auf Eisensinterkatalysatoren

Eisenkatalysatoren arbeiten bekanntlich bei der Hochtemperatur-FTS bei Temperaturen über 300 °C. Eine Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit in Form eines sinkenden α -Wertes mit steigender Temperatur ist für Eisenkatalysatoren literaturbekannt [72, 323, 324]. Aus diesem Grund sollte der *FeCuZnK* Katalysator bei einer Temperatur von 250 °C auf eine Veränderung des α -Wertes und des Produktspektrums hin untersucht werden. Wegen der (für die Zielsetzung) schlechteren Selektivität des *FeCuZnK30Mn* Katalysators wurde nur der *FeCuZnK* Katalysator untersucht. Auf einen Vergleich der Aktivität wird aufgrund der unterschiedlichen Reaktionstemperaturen verzichtet.

CO als Kohlenstoffquelle für Fe-Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen

Durch die Temperaturerhöhung kann neben der trivialen Erkenntnis, dass die Reaktionsrate steigt, auch eine Veränderung der Selektivität festgestellt werden. Wie Abbildung 5.4 zeigt, sind nur marginale Steigungen von weniger als 5 Gew.-%_C in der CH₄-Selektivität oder der WGS-Aktivität festzustellen. Die Olefinselektivität nimmt den Erwartungen entsprechend zu. Weiterhin nimmt die Paraffinselektivität ab. Die geringere C_{50+} -Selektivität von 2 Gew.-%_C bei 250 °C gegenüber 18 Gew.-%_C bei 220 °C ist hier hervorzuheben, was in einem weniger wachshaltigen Produkt resultiert. Dies kann in Deckung mit der sinkenden Kettenwachstumswahrscheinlichkeit gebracht werden. Für die Zielsetzung ist diese mit einem $\bar{\alpha}$ -Wert von 0,80 für 250 °C immer noch zu hoch. Innerhalb der C₃-C₈-Fraktion kann kein deutlicher Unterschied in der Produktverteilungen festgestellt werden. Abweichungen unterliegen in diesem Fall der Messungenauigkeit, abgesehen von einer deutlichen Abnahme von i-Buten.





CO₂ als Kohlenstoffquelle für Fe-Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Tendenzen, die bei der Beschickung mit einem CO/H_2 als Feedgas festgestellt wurden, lassen sich nicht auf CO_2/H_2 übertragen, siehe Abbildung 5.5. Es ist eine Absenkung der Kettenlänge durch eine Verringerung von α festzustellen, jedoch auch ein Anstieg der WGS-Aktivität und damit ein Abfallen der Olefin- und der Paraffinselektivität. Während der Messung kam es zu einem Überladen des GCs durch hochsiedende KWST, siehe auch Abbildung D.12; eine verallgemeinerte Aussage ist somit nicht zulässig. Werden alleine die C₃-C₅-Fraktionen betrachtet, die nicht vom Überladen des GCs betroffen waren, ist eine Tendenz zu einer erhöhten 1-Olefin-Fraktion festzustellen. Eine endgültige Bewertung ist anhand der vorliegenden Messwerte jedoch nicht möglich.

Werden beide Versuche für eine Temperatur von 250 °C betrachtet, ist für beide Messungen eine Abnahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und eine Tendenz zu einem olefinreicheren Produkt festzustellen. Mit 250 °C wird am Grenzbereich der Niedertemperatur-FTS gearbeitet und die erzielten höheren Ausbeuten betragen maximal 3 Gew.-%_C in den C₃-C₈-Fraktionen. Für die weitere Charakterisierung der Eisensinterkatalysatoren siehe Anhang C.3.1.



^{Abb. 5.5: Detaillierte Aufteilung der Selektivitäten (o.l.), der C₃−C₈ Fraktion (o.r.) sowie des Umsatzes, des Alpha-Wertes und der Reaktionsrate (u.) für den mit CO₂ beaufschlagten FeCuZnK-Katalysator bei 220 °C (linke Balken) und 250 °C (rechte Balken). Selektivitäten links von -·- ergeben 100 %, Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. Werte < 1 Gew.-%_C wurden in dieser Abbildung vernachlässigt. (Reaktionsbedingungen allg.: d_P ≤ 150 µm, H₂/CO₂ = 2/1, p_{Reaktor} = 20 bar, <u>220 °C</u>: m_{Fe} = 4,652 g, τ' = 9533 kg_{Fe} s m⁻³, χ_{CO2} = 7,3 %, s. a. Tabelle D.10) <u>250 °C</u>: m_{Fe} = 0,583 g, τ' = 1601 kg_{Fe} s m⁻³, χ_{CO2} = 10,4 %, s. a. Tabelle D.12)}

5.1.2 Untersuchung der Kobaltkatalysatoren

Das Screening der Kobaltkatalysatoren unterteilt sich in zwei Teilabschnitte. So sollte im ersten Abschnitt ein geeigneter Katalysator auf Basis einer Manganpromotion gefunden werden. Für eine spätere technische Anwendung hin sollten auch Experimente erfolgen, die eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute des Katalysators ermöglichen. Hierzu wurde der Katalysator mehrfach mit einer Metallsalzlösung imprägniert, um den Kobaltgehalt von 10 Gew.- $%_{Co}$ auf bis zu 30 Gew.- $%_{Co}$ anzuheben.

5.1.2.1 Variation der Manganbeladung auf Basis eines geträgerten 10Co-SiO₂-Katalysators

Die gängige Literatur zeigt, dass ein erhöhter Mangangehalt sich positiv auf die Olefin-Ausbeute auswirkt [4–6]. Über die resultierende Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. So beobachteten *Dinsen et al.* mit steigendem Mangangehalt ein konstant höheres α im Vergleich zum unpromotierten Katalysator [4]. *Den Breejen et al.* stellten einen zuerst ansteigenden α -Wert für einen steigenden Mn-Gehalt fest, jedoch für Mn/Co > 0,13 ein Absinken der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit [10]. Aus diesem Grund wurden Mangan-Kobaltkatalysatoren auf einem SiO₂ Träger durch Nassimprägnation (Anhang B.10) hergestellt. Ein besonderes Augenmerk wurde auf hohe Manganbeladungen von Mn/Co \geq 0,05 (5%) gelegt. Die Katalysatoren werden auf der Basis von 10 Gew.-%_{Co} Kobalt aufgebaut und im bereits gemahlenem Zustand ($d_{\rm P} \leq 150 \,\mu$ m) beschichtet. Dieses ist auf den Umstand zurückzuführen, dass für Beladungen von 10 Gew.-%_{Co} nur ein Imprägnationsschritt benötigt wird. Für Katalysatoren mit höherem Kobaltgehalt sei auf Kapitel 5.1.2.2 verwiesen.

Charakterisierung der 10Co-SiO₂-Katalysatoren bei unterschiedlichen Mangangehalten

Neben der Betrachtung der Aktivität und Selektivität eines Katalysators können über verschiedene analytische Methoden (Kapitel 4.1) weitere Charakteristika bestimmt werden. In diesem Abschnitt sollen sowohl die Untersuchungen zur Chemisorption als auch zur Stickstoffphysisorption vorgestellt werden. Die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen und somit die exakte Katalysator-Zusammensetzung können den Tabellen in Anhang D.1 entnommen werden.

Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse der Chemisorptionsexperimente für Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Das Messgerät unterliegt Messunsicherheiten von teilweise mehr als 10 %. Somit sollen an dieser Stelle nur die Tendenzen und keine Absolutwerte diskutiert werden. Werden die Desorptionsenergien für CO $E_{D,CO}$ und H₂ E_{D,H_2} betrachtet, fällt für den unpromotierten Katalysator auf, dass $E_{D,CO}$ um ein Drittel höher ist als E_{D,H_2} . Mit der Zugabe von Mangan sinkt die Desorptionsenergie für CO schlagartig unter die von H₂. Erst ab einem Mn/Co-(Massen)Verhältnis von größer 0,15 (Manganbeladung von 1,5 Gew.- $\%_{Mn}$) gleichen sich beide Enthalpien an und verändern ihre Relationen zueinander auch mit verstärkter Manganzugabe nicht mehr. Die Parameter und Methoden der Chemisorptionsmessungen können im Anhang B.8 nachgelesen werden.

Mit der Zugabe von Mangan kann eine sofortige Verdopplung der Co-Dispersion P_D und daraus resultierend eine Abnahme der Kristallgröße der Kobaltkristalle $d_{\rm Co}$ um den Faktor zwei festgestellt werden. Mit der Messmethode (Anhang B.8) wird nur das oberflächenaktive Kobalt unter Vernachlässigung von Mangan ermittelt; dies kann zu Messfehlern führen. Lagert sich das Mangan, wie von Johnson et al. beobachtet [239], an der Oberfläche der Kristallitstruktur an (Abbildung 2.9), wird (automatisch) eine geringere Kristallgröße berechnet. Durch dieses Phänomen lässt sich die Abnahme der Kobaltkristalle erklären. Mit weiterer Manganzugabe ist eine leichte Tendenz zu noch geringeren Durchmessern zu erkennen.

Für die Stickstoffphysisorption wurden für alle Werte als Referenz zusätzlich die Werte des SiO_2 -Trägers (Aerolyst 3041) mit aufgetragen. Die Werte werden immer auf die Einwaagemasse bezogen. In Abbildung 5.7 werden die Werte sowohl bezogen auf die Gesamtmasse (\diamondsuit) als auch die auf die Trägermasse (\bigcirc) angegeben.

Durch die vorhandene Streuung der Messwerte im Bereich bis 2,5 Gew.- $\%_{Mn}$ zeigt sich sowohl für die Katalysatoroberfläche A_{Kat} , das Porenvolumen V_{Pore} als auch den Porendurchmesser d_{Pore} keine markante Änderung. Auffällig ist bei einem Mangangehalt von 5,4 Gew.- $\%_{Mn}$ ein Anstieg von A_{Kat} bei der Beladungskorrektur, während gleichzeitig eine Abnahme von V_{Pore} festzustellen ist. Der Porendurchmesser berechnet sich aus der Katalysatoroberfläche und dem



Abb. 5.6: Dispersion P_D (o.l.), Partikeldurchmesser d_{Co} (o.r.) und Desorptionsenergien E_D (u.) mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (H₂- und CO-TPD) der manganpromotierten Kobaltkatalysatoren. Für die Bestimmung der Partikeldurchmesser wurden die gemittelten Werte der jeweiligen H₂-TPD Messungen herangezogen. (<u>Analysebedingungen</u>: Dissoziationsfaktor $K_{D(H_2)}$ = 2, Messungen erfolgten nach Vorschriften aus Anhang B.8)

Porenvolumen; ein Absinken ist somit erklärbar. Dieses Phänomen wird auf den steigenden Metallgehalt der Metallsalzlösung bei der Herstellung zurückgeführt. Bei der Imprägnierung des Katalysators werden erste Poren durch den hohen Metallgehalt blockiert. Aus diesem Grund werden Katalysatoren mit hohen Metallbeladungen normalerweise in mehreren Schritt beschichtet. Abbildung 5.7 zeigt, dass für hohe Beladungen geringe Effekte zu beobachten sind, aber bei keinem der Katalysatoren ein starkes Verblocken der Poren aufgetreten ist.



Abb. 5.7: Physisorptionsmessungen an den manganpromotierten Kobaltkatalysatoren mit der Katalysatoroberfläche (**o.l.**), dem Porenvolumen (**o.r.**) und des mittleren Porendurchmessers (**u.**). Bei der Beladungskorrektur wurde die durch das Metall aufgebrachte Masse nach Gl. (4.1) und (4.2) herausgerechnet und somit der trägerbezogene Wert abgebildet. (Analysebedingungen: Oberfläche mittels BET-Methode mit $c_{\text{BET}} = 193-279$, Porenvolumen $\overline{V}_{\text{Pore}}$ gemessen und Porendurchmesser berechnet mit $d_{\text{Pore}} = 4 \cdot V_{\text{BET}} \cdot A_{\text{BET}}^{-1}$)

Selektivität der 10Co-SiO₂-Katalysatoren bei unterschiedlichen Mangangehalten

Der wichtigste Punkt bei der Betrachtung der unterschiedlich mit Mangan promotierten Katalysatoren ist der Einfluss auf die Selektivität und die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Nachfolgend soll auf diese Punkte unter besonderem Augenmerk auf die C_3 - C_8 -Fraktion eingegangen werden.

In Abbildung 5.8 sind die wichtigsten Parameter zur Bewertung der Katalysatoren hinsichtlich Selektivität und Aktivität aufgeführt, namentlich die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α und die Reaktionsrate $r_{\rm CO}$. Auf die Darstellung der C₅₊-Selektivität wird verzichtet, da diese in der vorliegenden Arbeit durch das $\alpha_{\rm C_{5+}}$ in Zusammenhang mit der CH₄-Selektivität ausgedrückt wird²⁸. Für den genauen Zusammenhang zwischen $S_{\rm C_{5+}}$ und $\alpha_{\rm C_{5+}}$ sei auf Anhang B.5 verwiesen.

²⁸ Wenn der α -Wert nicht über eine vollständige Analyse des Produktspektrums bestimmt wurde.



Abb. 5.8: Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α (o.l.) und Reaktionsraten r_{CO} (o.r.) für unterschiedlich mit Mangan promotierte Kobaltkatalysatoren. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 5.9)

Besonders auffällig ist die auch von Johnson et al. beobachtete Abnahme der Reaktionsrate aufgrund von hohen Anteilen von Mangan auf der (Katalysator)Metalloberfläche [239]. Der Katalysator mit einer Manganpromotion von $0.5 \text{ Gew.-}\%_{Mn}$ zeigt bei der Reaktionsrate eine deutliche Abweichung vom angenommenen Trend. Diese Tatsache lässt sich durch eine in Teilen fehlgeschlagene Reduktion erklären. Es ist anzunehmen, dass nur die Aktivität des Katalysators in Mitleidenschaft gezogen zu sein scheint; daher wird diesem "Messfehler" keine weitere Relevanz zugeordnet.

Wird die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit betrachtet, sticht der hohe α -Wert von 0,89 für den unpromotierten Katalysator (10Co-SiO₂) ins Auge, welcher für ein stark wachshaltiges Reaktionsprodukt spricht. Im Vergleich produziert der Katalysator von *Pöhlmann* einen α -Wert²⁹ von 0,85 und somit einen nicht zu vernachlässigen kleineren Anteil an langkettigen KWST [67]. Beide Katalysatoren sind im α -Bereich von 0,85 bis 0,95 für technische LTFT-Katalysatoren mit hoher C₂₀₊-Ausbeute einzuordnen [325, 326]. Dieses Ergebnis mit 10Co-SiO₂ konnte in einer Messung mit einer zweiten Charge reproduziert werden.

Wird der generelle Verlauf der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit betrachtet, sind vergleichbare α -Werte für Mangangehalte von 0,5 Gew.- $\%_{Mn}$ und 1,0 Gew.- $\%_{Mn}$ mit einem anschließenden Absinken des α -Wertes bis zu einem Mn-Gehalt³⁰ von 2,0 Gew.- $\%_{Mn}$ zu beobachten. Für höhere Mangangehalte (5,4 Gew.- $\%_{Mn}$) ist keine Veränderung mehr festzustellen. Die Ergebnisse des 2,5 Gew.- $\%_{Mn}$ -Katalysators sind als Ausreißer zu betrachten. Das Absinken der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit wurde ebenfalls von *den Breejen et al.* ab einem Mn/Co-Verhältnis von 0,13 feststellt [10]. Ein Anstieg von α für kleine Mangangehalte unter einem Mn/Co-Verhältnis von 0,13 konnte hier nicht bestätigt werden. Dies kann jedoch auf den im verhältnismäßig hohen α -Wert des unpromotierten Katalysators zurückgeführt werden [10].

 $^{^{29}}$ In einer selbst durchgeführten Bestimmung wurde ein α -Wert von 0,83 ermittelt, siehe Tabelle D.26.

³⁰ Die präsentierten Ergebnisse des 1,5 Gew.- $%_{Mn}$ (1,5Mn10Co-SiO₂) Katalysator wurden bei einer Reduktion von 420 °C erzielt. Es wurden keine Unterschiede in der Aktivität oder Selektivität zu dem bei 360 °C reduzierten Katalysator festgestellt, siehe auch Kapitel 5.2.1 und die Tabellen D.4 und D.5.

Interessant in Abbildung 5.8 ist der Verlauf der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit für beide Bestimmungsmethoden. Der über eine Vollanalyse bestimmte $\alpha_{C5-25,fit}$ -Wert (\bigcirc) und der über die Gasphase/C₅₊-Selektivität bestimmte $\alpha_{C_{5+}}$ -Wert (\bigcirc) weichen teilweise um 0,03 voneinander ab. Somit ist keine quantitative Aussage mittels des $\alpha_{C_{5+}}$ -Wertes möglich, jedoch sind die Tendenzen bei beiden Parametern deckungsgleich.

Werden die globalen Selektivitäten betrachtet, ist zu erkennen dass, sobald Mangan im Katalysatorsystem vorhanden ist, ein Selektivitätszunahme von 1-Olefinen stattfindet (Abbildung 5.9). Diese werden zugunsten von Paraffinen gebildet und zeigen, parallel zur Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, ab einem Mangangehalt von 2,0 Gew.- $\%_{Mn}$ einen stationären Zustand. Dabei ist nur eine geringe Zunahme der Methanselektivität von ~ 3 Gew.- $\%_{C}$ im Vergleich zur steigenden Alkoholselektivität zu verzeichnen. Ab 2,0 Gew.- $\%_{Mn}$ ist ein Sprung in der Alkoholselektivität auf 15,2 Gew.- $\%_{C}$ festzustellen; für 5,4 Gew.- $\%_{Mn}$ ergibt sich eine Selektivität von 17,5 Gew.- $\%_{C}$.

Abschließend soll mit Abbildung 5.10 die Ausbeute der Zielfraktion C_3 – C_8 sowohl für die gesamte Fraktion als auch für 1-Olefine betrachtet werden. Erwartungsgemäß ist mit steigendem Mn-Gehalt eine steigende Ausbeute dieser Fraktion zu beobachten. Dies ist mit der Überlagerung von sinkendem α mit gleichzeitiger Steigerung der 1-Olefinselektivität zu begründen. Ebenfalls lassen sich keine Veränderungen für Katalysatoren mit einer Beladung über 2,0 Gew.- $\%_{Mn}$ feststellen. Der unpromotierte Katalysator zeigt innerhalb der Zielfraktion schon ein vielversprechendes 1-Olefin/Paraffin (O/P) Verhältnis. Bei der Betrachtung aller gebildeten 1-Olefine und Paraffine ist jedoch eine um den Faktor zwei kleineres O/P-Verhältnis festzustellen.



Abb. 5.9: Gesamtselektivitäten hinsichtlich Olefinen, Paraffinen, Alkoholen und Methan für unterschiedlich mit Mangan promotierte Kobaltkatalysatoren. Bei der Paraffinselektivität wurde Methan vernachlässigt, so dass die kumulierten Selektivitäten 100 % ergeben. (Reaktionsbedingungen: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}, \ m_{\rm Co} = 396-532 \,{\rm mg}, \ {\rm H}_2/{\rm CO} = 2/1, \ p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}, \ \vartheta_{\rm Reaktor} = 210 \,{\rm °C}, \ \tau' = 1036-2367 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}, \ \chi_{\rm CO} = 6,2-13,7 \,\%, \ {\rm s.}$ a. Anhang D.1)



Abb. 5.10: Selektivitäten der Zielfraktion (l.) und das Verhältnis von 1-Olefinen/Paraffinen (r.) für unterschiedlich mit Mangan promotierte Kobaltkatalysatoren. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: siehe Abbildung 5.9)

Vergleich der vielversprechendsten Katalysatoren aus der Mangan-Kobalt-Messreihe

Um die Auswahl des besten Kobaltkatalysators zu vereinfachen, werden in diesem Abschnitt drei ausgewählte Katalysatoren gegenüber gestellt. Im Einzelnen handelt es sich um den unpromotierten, den mit 1,5 Gew.- $\%_{Mn}$ und den mit 5,4 Gew.- $\%_{Mn}$ beladenen Katalysator. Für die Diskussion der Reaktionsrate und der Selektivität sei auf die vorangegangenen Abschnitte verwiesen.

Abbildung 5.11 zeigt, dass der 10Co-SiO₂-Katalysator schon ohne Mn-Promotierung eine hohe Olefinselektivität in den kurz- und mittelkettigen Einzelfraktionen aufweist. Hier muss jedoch beachtet werden, dass durch die signifikante Differenz des α -Wertes (0,89 vs. 0,72 vs. 0,68) gegenüber den Mn-promotieren Katalysatoren ein um mehr als den Faktor drei geringere Fraktionsausbeute erzielt wird. Weiterhin ist die steigende Alkoholselektivität deutlich zu erkennen. Diese nimmt bei dem 5,4Mn10Co-SiO₂-Katalysator teilweise über 20 Gew.-%_C der Einzelfraktion ein. Verallgemeinert lässt sich die Aussage treffen, dass innerhalb der Einzelfraktion die 1-Olefin-Selektivität mit steigendem Mn-Gehalt abnimmt und die Alkohol-Ausbeute steigt.

Bei der Betrachtung der Selektivitäten nach Abbildung 5.12 kann der Unterschied direkt in der Paraffin- und Olefinausbeute innerhalb der globalen Selektivitäten ausgemacht werden. Die Ausbeuten innerhalb der C₃–C₈ Fraktion konnten durch die Zugabe von Mangan um den Faktor drei gegenüber dem 10Co-SiO₂-Katalysator gesteigert werden. Das größte Unterscheidungsmerkmal zwischen 1,5Mn10Co-SiO₂ und 5,4Mn10Co-SiO₂ stellt die um den mehr als Faktor zwei größere Alkoholselektivität von 5,4Mn10Co-SiO₂ dar.

Werden alle diskutierten Parameter betrachtet, stellt sich der 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator als geeignetster Kandidat der Kobaltmessreihe dar. Neben einem niedrigen α von 0,72 gegenüber den weniger stark mit Mangan beladenen Katalysatoren erzeugt dieser den Anforderungen entsprechend mehr kurzkettige Kohlenwasserstoffe. Höhere Manganbeladungen, wie etwa der 5,4Mn10Co-SiO₂-Katalysator, weisen zwar ein noch geringeres von α von 0,68 auf, bieten jedoch



Abb. 5.11: Detaillierte Aufteilung der C₃–C₈ Fraktion für (Mn)-Co-Katalysatoren. Für den Vergleich zwecks des bestgeeignetsten Kobalt-Mangan-Katalysators wurde der unpromotierte(10Co-SiO₂), ein mit 1,5 Gew.-%_{Mn} promotierter(1,5Mn10Co-SiO₂) und ein mit 5,4 Gew.-%_{Mn} promotierter(5,4Mn10Co-SiO₂) Katalysator (**v.l.n.r.**) verwendet. Werte < 1 Gew.-%_C wurden vernachlässigt. (<u>Reaktionsbedingungen allg.</u>: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, H₂/CO = 2/1, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 210 \,^{\circ}\text{C}$; <u>10Co-SiO₂</u>: $m_{\rm Co} = 397 \,\text{mg}$, $\tau' = 1036 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO} = 11,3 \,^{\circ}$, s. a. Tabelle D.1; <u>1,5Mn10Co-SiO₂</u>: $m_{\rm Co} = 434 \,\text{mg}$, $\tau' = 2790 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO} = 12,8 \,^{\circ}$, s. a. Tabelle D.5; <u>5,4Mn10Co-SiO₂</u>: $m_{\rm Co} = 532 \,\text{mg}$, $\tau' = 2367 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO} = 12,9 \,^{\circ}$, s. a. Tabelle D.8)



Abb. 5.12: Detaillierte Aufteilung der Stoff- und Fraktionsselektivitäten für Mn promotierte Co-Katalysatoren. Für den Vergleich zwecks des bestgeeignetsten Kobalt-Mangan-Katalysators wurde der unpromotierte(10Co-SiO₂), ein mit 1,5 Gew.-%_{Mn} promotierter(1,5Mn10Co-SiO₂) und ein mit 5,4 Gew.-%_{Mn} promotierter(5,4Mn10Co-SiO₂) Katalysator (v.l.n.r.) verwendet. Selektivitäten links von --- ergeben 100%, Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. Die CO₂-Selektivität ist vernachlässigbar.(Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 5.11)

die gleiche C_3 - C_8 -Selektivität bei einer erhöhten Alkohol-Ausbeute. Alkohole sind in dieser Arbeit ein unerwünschtes Nebenprodukt und somit wurden Katalysatoren mit einer hohen Alkoholselektivität für den weiteren Verlauf der Untersuchungen nicht mehr betrachtet.

5.1.2.2 Mehrfachimprägnierung des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators

Wie bereits erwähnt, sollte mittels Mehrfachimprägnierung versucht werden, die Raumzeitausbeute des Kobaltkatalysators zu steigern, da dadurch mehr aktives Material je Volumen Partikelschüttung eingebracht wird. Hierzu wurde der Träger dreimal nach dem in Anhang B.10 beschriebenen Verfahren imprägniert. Nach jedem Imprägnationsschritt wurde ein Teil der Charge für weitere Untersuchungen entnommen und auf eine Partikelgröße von $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$ aufgemahlen.

Selektivität des mehrfach imprägnierten 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators

Beim doppelt imprägnierten Katalysator, 3,0Mn20Co-SiO₂, musste aufgrund von technischen Komplikationen nach dem Einlaufprozess die Versuchsanlage kurzzeitig abgestellt werden. Aus diesem Grund wurde der Katalysator unter Wasserstoffatmosphäre bei 20 bar und 200 °C für drei Stunden gehalten. Während dieser Zeit kam es zu unerwarteten Änderungen am Katalysator, die sowohl die Aktivität als auch die Selektivität beeinflusst haben. Wie Abbildung C.6 im Anhang erkennen lässt, zeigt der Katalysator bis zum Zeitpunkt des Abschaltens eine den Erwartungen entsprechendes Aktivitäts- und Selektivitätsprofil. Ein Nachstellen des Versuches im XRD zeigte keine strukturelle Veränderung der Kobaltphasen. Die Untersuchung dieses Phänomens überschreitet jedoch den Rahmen dieser Arbeit und verbleibt somit als nicht erklärbar.

Aus diesem Grund werden nur der einfach imprägnierte 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator und der dreifach imprägnierte 4,5Mn30Co-SiO₂-Katalysator miteinander verglichen. Aus Gründen der Vollständigkeit werden die erzielten Ergebnisse von 3,0Mn20Co-SiO₂ ebenfalls mitgeführt, müssen jedoch getrennt von den anderen beiden Katalysatoren betrachtet werden. Durch das Beaufschlagen mit Wasserstoff hat sich die Reaktionsrate von 3,0Mn20Co-SiO₂ um ca. 20 % erhöht, während gleichzeitig die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit $\alpha = 0,76$ anstieg. Weiterhin sank die gesamte Olefin-Ausbeute als auch die C₃–C₈-Olefin-Ausbeute auf ca. 60 % des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators. Somit bleibt als Ergebnis der Untersuchungen mit 4,5Mn30Co-SiO₂, dass der Reaktor zwingend mit Inertgas abgefahren werden muss. Ansonsten könnten die Veränderungen an Aktivität und Selektivität den (technischen)-Prozess beeinflussen und schädigen.

Für den 4,5Mn30Co-SiO₂-Katalysator nimmt im Vergleich zum 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator sowohl die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit als auch die (auf die Co-Masse bezogene) Reaktionsrate ab (Tabelle 5.2). Für das Absinken der Reaktionsrate kann das Verstopfen von Poren verantwortlich gemacht werden, so dass nicht länger alle aktiven Zentren für die Reaktion zu Verfügung stehen. Bei Betrachtung von Abbildung 5.13 und 5.14 können für 1,5Mn10Co-SiO₂ und 4,5Mn30Co-SiO₂ geringe Unterschiede ausgemacht werden. Diese liegen jedoch im Rahmen der Messungenauigkeit. Es ist eine Abnahme der Olefinselektivität festzustellen. 1-Olefine stellen eine reaktive Stoffgruppe dar und neigen zur Readsorption auf aktiven Zentren, wie in Anhang A.3.1 beschrieben. Aus diesem Grund ist von einer Readsorption der Olefine auszugehen. Diese



Abb. 5.13: Detaillierte Aufteilung der C₃–C₈ Fraktion für verschieden hoch imprägnierte Katalysatoren. Für die Versuchsreihe wurde ein Einfach-Imprägnierter(1,5Mn10Co-SiO₂), ein Doppelt-Imprägnierter(3,0Mn20Co-SiO₂) und ein Dreifach-Imprägnierter(4,5Mn30Co-SiO₂) Katalysator (**v.l.n.r.**) verwendet. Werte < 1 Gew.-%_C wurden vernachlässigt. (Reaktionsbedingungen allg.: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}, \,{\rm H}_2/{\rm CO} = 2/1, \, p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}, \, \vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,{\rm °C}; \, \underline{1,5Mn10Co-SiO_2}: \, m_{\rm Co}$ $= 560 \,{\rm mg}, \, \tau' = 1488 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm sm}^{-3}, \, \chi_{\rm CO} = 14,6 \,\%, \,{\rm s.}$ a. Tabelle D.17; $\underline{3,0Mn20Co-SiO_2}: \, m_{\rm Co} = 554 \,{\rm mg}, \, \tau' = 982 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm sm}^{-3}, \, \chi_{\rm CO} = 12,2 \,\%, \,{\rm s.}$ a. Tabelle D.23; $\underline{4,5Mn30Co-SiO_2}: \, m_{\rm Co} = 489 \,{\rm mg}, \, \tau' = 1564 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm sm}^{-3}, \, \chi_{\rm CO} = 11,69 \,\%, \,{\rm s.}$ a. Tabelle D.24)



Abb. 5.14: Detaillierte Aufteilung der Stoff- und Fraktionsselektivitäten für verschieden hoch imprägnierte Katalysatoren. Für die Versuchsreihe wurde ein Einfach-Imprägnierter(1,5Mn10Co-SiO₂), ein Doppelt-Imprägnierter(3,0Mn20Co-SiO₂) und ein Dreifach-Imprägnierter(4,5Mn30Co-SiO₂) Katalysator (v.l.n.r.) verwendet. Selektivitäten links von --- ergeben 100 %, Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. Die CO₂-Selektivität ist vernachlässigbar, siehe auch Tabellen D.17, D.23 und D.24. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 5.13)

Katalysator	${ m CO-Umsatz}$	$lpha_{{f C}_3-{f C}_{25},{f fit}}$	Reaktions rate $_{\rm 220^{o}C}$
1,5Mn10Co-SiO ₂	$14{,}6\%$	0,72	$16,4 \text{ mmol}_{CO} \text{kg}_{Co}^{-1} \text{s}^{-1}$
3,0Mn20Co-SiO ₂	$12{,}2\%$	0,76	$20,2 \text{ mmol}_{CO} \text{ kg}_{Co}^{-1} \text{ s}^{-1}$
4,5Mn30Co-SiO ₂	11,9%	0,71	$12,5 \text{ mmol}_{CO} \text{ kg}_{Co}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tab. 5.2: Umsatz, Alpha-Wert und Reaktionsrate für die verschieden stark imprägnierte Katalysatoren als Feinkorn. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: siehe Abbildung 5.13)

wird durch die um den Faktor drei höhere Co-Menge gefördert. Eine Hydrierung der Olefine zu Paraffinen oder ein Einbau in Kettenwachstumsreaktionen wird dadurch begünstigt. Die Charakterisierung mittels Stickstoffphysisorption und Chemisorption kann im Anhang C.3.2 nachgeschlagen werden.

Die abschließende Erkenntnis der Mehrfachimprägnierung ist, dass diese nahezu ohne Verluste möglich ist. Es muss mit einer etwas eingeschränkten Aktivität (je Masse Kobalt) durch erste verschlossene Poren gerechnet werden. Die volumenbezogene Aktivität steigt jedoch um den Faktor 2,3. Verluste an 1-Olefinen aufgrund von Readsorption können vernachlässigt werden.

Umsatzvariation am 4,5Mn30Co-SiO₂-Katalysator mittels Temperaturvariation

Im Rahmen der Untersuchungen des 4,5Mn30Co-SiO₂ Katalysators wurde eine Variation des Umsatzes mittels Temperaturvariation durchgeführt. Im Vergleich zu den sonst in dieser Arbeit durchgeführten Umsatzvariationen wurde der Volumenstrom (STP) konstant gehalten. Die Verweilzeit τ' erfährt durch den geringfügig geänderten Betriebsvolumenstrom bedingt durch die Temperaturänderung eine geringe Änderung für jedes Temperaturniveau. Mit Hilfe des Versuches soll (im Voraus) ein Einblick in den Einfluss von Temperatur und Umsatz gegeben werden. Eine detaillierte Untersuchung der einzelnen Parameter für 1,5Mn10Co-SiO₂ findet sich in Kapitel 5.2.3.1 respektive Kapitel 5.2.3.3. Nachfolgend wird nur über den Umsatzbereich gesprochen, dieser inkludiert jedoch die korrespondieren Temperaturen nach Abbildung 5.15 und vorgegriffen nach Abbildung 5.16.

In Abbildung 5.15 sind die Bildungsraten gegen den Umsatz aufgetragen. Bei steigendem Umsatz ist eigentlich mit einem (linearen) Anstieg der Bildungsraten aller Stoffgruppen zu rechnen. Als Beispiel sei der lineare Anstieg der Methanbildungsrate aufgeführt. Besonders auffällig ist der Verlauf bei Ethan und Ethen. Die Bildung von Ethan und Ethen erfolgt für kleine Umsätze von $\chi_{\rm CO} \leq 10\%$ in vergleichbaren Mengen. Für steigende Umsätze erfolgt jedoch kein Anstieg der Bildung des Olefins. Die Bildungsrate von Ethen bleibt über den gesamten Variationsbereich unverändert, während die Bildungsrate von Ethan den Erwartungen entsprechend einen (linearen) Anstieg verzeichnet. Dieses Phänomen kann auf die hohe Reaktivität von Ethen, wie in Anhang A.3.1 beschrieben, zurückgeführt werden.

Bei den C₃–C₅-Körpern ist eine stärkere Olefin-Bildungsrate im Vergleich zum Paraffin festzustellen. Für beide Stoffgruppen ist bis zu einem Umsatz von $\chi_{\rm CO} \leq 30\%$ ein lineare Zunahme der Bildungsrate zu beobachten. Für Umsätze, die diesen Wert übersteigen, ist ein weiterer



Abb. 5.15: Bildungsraten von C₁–C₅-KWST und $\alpha_{C_{5+}}$ bei Variation des **CO-Umsatzes** mittels **Temperaturvariation** am 4,5Mn30Co-SiO₂-Katalysator. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Co} = 489 \,\text{mg}$, $\dot{V}_{\rm ges_{STP}} = 14,741 \,\text{h}^{-1}$, $H_2/\text{CO} = 2/1$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}$)



Abb. 5.16: Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ gegen die Temperatur in linearer (**l**.) und logarithmische Skala (**r**.) bei Variation des **CO-Umsatzes** mittels **Temperaturvariation** am 4,5Mn30Co-SiO₂-Katalysator. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}, \ m_{\rm Co} = 489 \,\text{mg}, \ \dot{V}_{\rm ges_{\rm STP}} = 14,741 \,\text{h}^{-1}, \ \text{H}_2/\text{CO} = 2/1, \ p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}, \ \chi_{\rm CO} \approx 5-48 \,\%$)

Anstieg nur für Paraffine zu beobachten. Die Olefin-Bildungsrate flacht ab; es wird keine weitere Zunahme an Olefinen festgestellt. Aus Gründen der Massenerhaltung muss jedoch die Differenz zwischen mehr verbrauchtem CO und gleichbleibender Olefinbildungsrate geklärt werden. Diese Beobachtungen lassen sich unter Zuhilfenahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit erklären. Es wird ein zunehmender α -Wert mit steigendem Umsatz (steigender Temperatur) festgestellt. Dieser wächst, obwohl nur eine tendenzielle Analyse erfolgen soll, von 0.68 bei $\chi_{\rm CO} = 5\%$ auf 0.83 bei $\chi_{\rm CO} = 48\%$. Dies hat eine starke Veränderung des Produktspektrums zur Folge. Die Diskrepanz zwischen der Olefin-Bildungsrate und der CO-Verbrauchsrate lässt sich somit erklären, da die gebildeten Olefine im Kettenwachstumsprozess verbraucht werden und somit im Produktstrom nicht mehr vorhanden sind bzw. analytisch nachgewiesen werden können. Wird die Abbildung 5.16 betrachtet, ist zu erkennen, dass die Reaktionsrate mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt.

Der erste Versuch einer Umsatz- und Temperaturvariation lässt den Schluss zu, dass Olefine aufgrund ihrer hohen Reaktivität mit steigender lokalen Konzentration am Kettenwachstum teilnehmen. Durch die gleichzeitige Variation von Umsatz und Temperatur sind weitere Untersuchungen notwendig, siehe nachfolgende Kapitel.

5.1.3 Vergleich der untersuchten Kobalt- und Eisensinterkatalysatoren

Zum Abschluss dieses Kapitels soll eine Gegenüberstellung von Eisen- und Kobaltkatalysatoren erfolgen. Aus diesem Grund werden der Eisensinterkatalysator FeCuZnK und der geträgerte Mangan-Kobaltkatalysator $1,5Mn10Co-SiO_2$ miteinander verglichen. Diese erzielten für die Zielsetzung der Arbeit die geeignetste Selektivität. Der Vergleich erfolgt bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C, einem Gesamtdruck von 20 bar und unter einem CO/H₂-Synthesegas. Alle weiteren Parameter können der Abbildung 5.17 entnommen werden.

Werden die beiden Katalysatorsysteme verglichen, fällt vor allem der kleinere α -Wert von 1,5Mn10Co-SiO₂ auf. Ebenso weist der Mn-Co-Katalysator eine höhere Olefinausbeute auf. Somit lässt sich ein viel wachsärmeres Produkt mit hohem Olefinanteil gegenüber dem Eisensinterkatalysator produzieren. FeCuZnK weist durch diese Eigenschaften eine fast um den Faktor vier kleinere Selektivität zu C₃-C₈-1-Olefinen mit 11 Gew.-%_C gegen 38 Gew.-%_C auf. Darüber hinaus sind bei dem Fe-Katalysator Verluste von knapp 23 Gew.-%_C aufgrund der Umwandlung von CO zu CO₂ mittels WGS zu verzeichnen. Bei der Betrachtung der Einzelfraktionen in Abbildung 5.17 wird ersichtlich, dass der Eisenkatalysator zur Bildung von i-Olefinen neigt, während der Kobaltkatalysator hauptsächlich 1-Olefine produziert. Für den FeCuZnK-Katalysator spricht die höhere Aktivität bezüglich der Katalysatormasse. Wie Kapitel 5.1.2.2 zeigt, kann dieser Nachteil jedoch durch eine höhere Beladung von Kobalt und Mangan ausgeglichen werden.

Werden diese Aspekte in Betracht gezogen, fällt die Wahl des in dieser Arbeit näher zu untersuchenden Katalysators auf einen manganpromotierten Kobaltkatalysator (1,5 Gew.- $\%_{Mn}$,10 Gew.- $\%_{Co}$ auf SiO₂). In den nachfolgenden Kapiteln soll der Einfluss der Reaktionsbedingungen für dieses ausgewählte System weiter untersucht werden, um die Ausbeute an 1-Olefinen zu optimieren.



Katalysator	CO-Umsatz	$lpha_{{f C}_3-{f C}_{25},{f fit}}$	Reaktion	srate _{210°C}
1,5Mn10Co-SiO ₂	$14{,}6\%$	0,72	$16,4^{\mathbf{b}}$	$1,9^{\mathbf{d}}$
FeCuZnK - CO	$11{,}0\%$	$0,\!83^{\mathbf{a}}$	2,9 ^c	$1,7^{\mathbf{d}}$
${}^{\mathbf{a}}$ Mittleres Alpha $\bar{\alpha}$	$\mathbf{b}_{\text{mmol}_{\text{CO}} \text{kg}_{\text{Co}}^{-1} \text{s}^{-1}}$	$\mathbf{c}_{\mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}}\mathrm{kg}_{\mathrm{Fe}}^{-1}\mathrm{s}^{-1}}\mathbf{d}_{\mathrm{mmol}}$	$mol_{CO} kg_{Kat}^{-1} s^{-1}$	

Abb. 5.17: Detaillierte Aufteilung der Selektivitäten (o.l.), der C₃–C₈ Fraktion (o.r.) sowie des Umsatzes, des Alpha-Wertes und der Reaktionsrate (u.) für den, der Zielsetzung entsprechend, geeignetsten Kobalt-(linke Balken) und Eisenkatalysator(rechte Balken). Selektivitäten links von --- ergeben 100 %, Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. Werte < 1 Gew.-%_C wurden in dieser Abbildung vernachlässigt. (Reaktionsbedingungen allg.: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}, \,{\rm H}_2/{\rm CO} = 2/1, p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}, \, \vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,{\rm °C}; \, \underline{1,5{\rm Mn10Co-SiO_2}}; \, m_{\rm Co} = 561 \,{\rm mg}, \, \tau' = 1488 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}, \, \chi_{\rm CO} = 14,6 \,\%, \, {\rm s. a. Tabelle D.17}; \, \underline{{\rm FeCuZnK - CO}}; \, m_{\rm Fe} = 4,652 \,{\rm g}, \, \tau' = 6186 \,{\rm kg}_{\rm Fe} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}, \, \chi_{\rm CO} = 11,0 \,\%, \, {\rm s. a. Tabelle D.9}$

5.2 Untersuchungen am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator als Feinkorn

In diesem Kapitel soll der $1,5Mn10Co-SiO_2$ -Katalysator $(1,5 \text{ Gew.-}\%_{Mn},10 \text{ Gew.-}\%_{Co} \text{ auf } SiO_2)$ im Detail beschrieben werden. Hierfür werden die Produktverteilungen genauso wie die Charakterisierung intensiver betrachtet. Neben der Untersuchung der Reduzierbarkeit für unterschiedliche Temperaturen wurden ebenso sämtliche Reaktionsparameter, die einen Einfluss auf die 1-Olefin-Selektivität haben können, untersucht. Abgeschlossen wird das Kapitel mit der kinetischen Modellierung.

5.2.1 Operando-XRD-Messungen der Reduzierbarkeit des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators

Neben der Betrachtung der Reaktionsbedingungen müssen auch die Reduktionsbedingungen beachtet werden. Dies ist vor allem für die technische Anwendung von Interesse, da die Reduktionstemperatur (360 °C) weit über der Anwendungstemperatur (190–250 °C) liegt. Dies muss bei Auslegung des Reaktors betrachtet werden. Aus technischer und ökonomischer Sicht ist eine möglichst geringe Reduktionstemperatur wünschenswert.

In Abbildung 5.18 werden die operando Messungen im XRD verglichen (siehe Kapitel 4.1 für eine Beschreibung des Messaufbaues). Die Erhöhung der Reduktionstemperatur von 360 °C auf 420 °C (und noch geringere Temperaturen, siehe nachfolgende Absätze) dient der Ermittlung eines geeigneten Aktivierungsverfahrens und klärt, ob ein Erhöhen der Reduktionstemperatur eine Erhöhung der Aktivität oder eine Veränderung der Selektivität mit sich bringt.

Die vollständige Produktanalyse des 360 °C-Versuches weist ein "Analytikloch" auf. Durch die Verwendung eines Silikonschlauches in der Kühlfallenkaskade konnten C₆-C₁₂-Kohlenwasserstoffe, Olefine sowie Paraffine, aus dem System entweichen, ohne vollständig detektiert zu werden (Beispielweise Abbildung D.7). Die Verhältnisse innerhalb der einzelnen Fraktionen konnten jedoch teilweise genutzt werden. Durch Austauschen des Silikonschlauchs mit einem PTFE-Schlauch wurde diese Problematik beseitigt. Es sei darauf hingewiesen, dass in den vergleichbaren/gleich detektierten Produktfraktionen (C₃-C₆) der Messungen bei 360 °C und 420 °C keine Unterschiede festgestellt werden konnte. Für die einzelnen Werte sei für die 360 °C-Messung auf Tabelle D.4 und für die die 420 °C-Messung auf Tabelle D.5 verwiesen. Die Aktivität ist mit einer Reaktionsrate bei 210 °C von 6,7 mmol_{CO} kg $_{Co}^{-1}$ s⁻¹ für den bei 360 °C reduzierten Katalysator und $7,6 \text{ mmol}_{CO} \text{ kg}_{CO}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für den bei 420 °C reduzierten Katalysator im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Der in Abbildung 5.18 dargestellte Verlauf der Phasenzusammensetzung stützt diese These. Bei beiden Versuchen ist nach ungefähr zwei Stunden das vorhandene Co_3O_4 vollständig reduziert worden. Die Reduktion von CoO verläuft erwartungsgemäß langsamer für niedrige Temperaturen. Bei $420\,^{\circ}$ C wird zügig eine konstante Phasenzusammensetzung von $30\,\mathrm{mol}\,\%$ CoO erzielt; keine weitere Reduktion findet statt. Wird in dem Prozess für die letzten zwei Stunden reines H₂ zugeführt, kann eine Phasenzusammensetzung von $20 \mod \%_{Co}$ CoO erzielt werden. Die Reduktion bei 360 °C weist eine konstante Abnahme von CoO auf, die dem Wert von $30 \text{ mol } \%_{\text{Co}}$ CoO entgegen strebt. Durch die Beaufschlagung mit reinem H₂ kann ebenso eine Phasenzusammensetzung von $20 \mod \%_{Co}$ CoO erzielt werden. Es lässt sich sagen, dass durch die



Abb. 5.18: Vergleich der Kobaltphasenzusammensetzung des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators für Reduktionstemperaturen von 420 °C (**o**.) und 360 °C (**u**.). Die Reduktionsvorschriften wurden nach Tabelle B.5 eingehalten, die Heizrate jedoch so angepasst, dass die Reduktionstemperatur zum gleichen Zeitpunkt erreicht wird. (Analysebedingungen: Primär Soller = 5,1 °, Sekundär Soller = 2,5 °, Blende = var. 8 mm, Messbereich = $30-80^{\circ}$ [2θ], Schrittweite = $0,0985^{\circ}$ [2θ], Zeit pro Schritt = 1,50 s, Strahlung = Cu-K_{α})

Erhöhung der lokalen Wasserstoffkonzentration eine Reduktion mit vergleichbaren Resultaten für beide Temperaturen erzielt werden kann. Somit ist einer Reduktion bei einer Temperatur über 360 °C irrelevant.

Um den Einfluss von niedrigen Reduktionstemperaturen zu untersuchen, wurden Experimente bei 300 °C und 220 °C durchgeführt. Eine Untersuchung bezüglich der Selektivitäten erfolgte aufgrund der Erkenntnisse aus den 360 °C und 420 °C Versuchen mit Rücksichtnahme auf die Versuchszeit nicht. Wie erwartet, findet bei 300 °C eine Reduktion von CoO zu metallischem Kobalt statt, jedoch ist die Reaktion stark verlangsamt, wie Abbildung 5.19 zeigt. Bei einer Temperatur von 220 °C ist Co₃O₄ nach zehn Stunden nahezu vollständig zu CoO reduziert; nach zwanzig Stunden konnte jedoch keine Reduktion zu metallischem Kobalt festgestellt werden (siehe Abbildung C.7 im Anhang). Aus diesem Grund wird die Reduktion bei 220 °C als technisch irrelevant betrachtet. Neben dem 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator wurden auch Versuche mit dem 10Co-SiO₂-Katalysator und dem 5,4Mn10Co-SiO₂-Katalysator zeigte bei den XRD-Messungen eine stark gehemmte Reduktion zu metallischem Kobalt, die eine katalytische Aktivität des Katalysators ausschließen würden. Dies widerspricht jedoch den Messungen aus dem Kapitel 5.1.2.1.



Abb. 5.19: Kobaltphasenzusammensetzung des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators für Reduktionstemperaturen von 300 °C. Die Reduktionsvorschriften wurden nach Tabelle B.5 eingehalten, die Heizrate jedoch so angepasst, dass die Reduktionstemperatur zum gleichen Zeitpunkt erreicht wird. (Analysebedingungen: siehe Abbildung 5.18)

Ein Erhöhen des Wasserstoffdrucks von 1 bar auf 6 bar nach dem Beenden der 51 Stunden Reduktion (Abbildung 5.19) konnte den Reduktionsgrad nicht signifikant steigern. Nach weiteren 24 Stunden unter 9 bar bei 300 °C erhöhte sich der Reduktionsgrad von 58,5 % auf 67,5 %. Diese Steigerung entspricht der beobachteten Steigung aus Abbildung 5.19 bzw. C.6. In Abbildung C.6 wurde das Augenmerk nicht auf die ersten zehn Stunden der Reduktion gelegt und stellt so anschaulich einen Verlauf über die gesamten 51 Stunden dar. Eine nachträgliche Erhöhung der lokalen Wasserstoffkonzentration um den Faktor neun wirkt sich weder positiv noch negativ auf die Readuktion des Katalysators aus.

Um eine (prägnante) Übersicht über den Reduktionsprozess zu liefern, wird in Abbildung 5.20 der Reduktionsgrad für metallisches Cobalt ($\text{Co}^0 = \text{Co}_{\text{hex}} + \text{Co}_{\text{kub}}$) aus Kobaltoxid CoO dargestellt. Diese Form der Darstellung ist interessant, da die Reduktion von Co₃O₄ zu CoO nicht den begrenzenden Schritt darstellt, da sie bei allen beobachteten Reduktionen vollständig stattgefunden hat (siehe auch Anhang B.2). In dieser Auftragung ist besonders die langsamere Reduktion von 360 °C vs. 420 °C für ein Gasgemisch mit 20 Vol.-% Wasserstoff, Rest Stickstoff, zu erkennen. Zum Ende des Prozesses (100 Vol.-% Wasserstoff) sind identische Reduktionsgrade für beide Temperaturen zu beobachten. Die langsame Zunahme des Readuktionsgrades für den bei 300 °C reduzierten Katalysator wird ebenfalls deutlich. Um mit einer Reduktion bei 300 °C einen ähnlichen Reduktionsgrad wie bei 360 °C respektive 420 °C zu erzielen, kann eine lineare Zunahme angenommen werden. Aus den gemessenen Werten kann eine Dauer von drei Tagen interpoliert werden.

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass eine höhere Reduktionstemperatur kaum Auswirkungen auf den Reduktionsgrad, die Aktivität oder die Selektivität hat. Mit einer Ver-



Abb. 5.20: Reduktionsgrad bezogen auf metallisches Kobalt (Co_{hex} und Co_{kub}) für verschiedene Reduktionstemperaturen. Die genaue Phasenzusammensetzung und die Analysebedingungen können aus den Abbildungen 5.18–5.19 entnommen werden.

minderung der finalen Reduktionstemperatur kann der gewünschte Reduktionsgrad (nahezu) erzielt werden, jedoch auf Kosten eines stark verlängertem Reduktionsprozesses. Für Eisenkatalysatoren erfolgten keine weiteren Untersuchungen, da $R\ddot{o}\beta ler$ zeigen konnte, dass mit 360 °C eine ausreichende Reduktionstemperatur vorliegt [322].

5.2.2 Katalysatorcharakteristika, Selektivitäten und detaillierte Verteilung der Produkte des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators als Feinkorn

Der mit 1,84 Gew.- $\%_{Mn}$ und 11,67 Gew.- $\%_{Co}$ auf SiO₂ beschichtete Katalysator, 1,5Mn10Co-SiO₂, zeigt die in Tabelle 5.3 gelistete Charakteristika auf. Die Bestimmung der Metall-Beladung erfolgte mittels ICP-OES. Abweichungen von der geplanten Beladung (1,5 Gew.- $\%_{Mn}$, 10,0 Gew.- $\%_{Co}$) können vernachlässigt werden, da sämtliche Reaktionsraten auf den tatsächlichen Kobaltgehalt angegeben werden und das Mangan/Kobalt-Verhältnis von 0,15 beibehalten wurde. Wie für den Aerolyst 3041 charakteristisch, weist der Katalysator eine hohe Oberfläche (139 m² g⁻¹_{Kat}) bei einem großem Porenvolumen (0,76 cm³ g⁻¹_{Kat}) auf. Mittels Quecksilberporosimetrie konnte eine Porosität im oxidiertem Zustand von 0,68 bei einer scheinbaren Katalysatordichte von 810 kg m⁻³ gemessen werden. Die Isotherme sowie das kumulierte Porenvolumen/Fläche über den Porendurchmesser sind in Anhang C.9.2 aufgetragen.

Durch die im Kapitel 4.6 erläuterte Methode lässt sich aus dem vollständigen Produktspektrum eine Kettenwachstumswahrscheinlichkeit bestimmen. In der Anwendung für den 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator ergibt sich die in Abbildung 5.21 ersichtliche Darstellung für die Gesamtverteilung an Kohlenstoff. Es wird von jeder Stoffklasse der produzierte Kohlenstoff der entsprechenden Kettenlänge zugeordnet und somit ein α -Wert für die allgemeine Produktverteilung angegeben. Zwischen einer Kettenlänge von C₁₅ und C₁₆ lässt sich ein "Sprung" innerhalb des Verlaufes

Tab. 5.3: Eigenschaften des zylinderförmigen 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators bei einer vorhergehenden Kalzinierung bei 360 °C an Luft in einem Festbett sowie für das SiO₂-Trägermaterial Aerolyst 3041. Für die chemische Zusammensetzung der ebenfalls genutzten Katalysatoren sei auf den Anhang D verwiesen.

Parameter	\mathbf{Symbol}	Einheit	SiO_2	1,5Mn10Co-SiO ₂
Chemische Zusammensetzung	$\omega_{ m Co}$	Gew $\%_{\rm Co}$	-	$11,\!67\mathrm{Gew.}\text{-}\%_\mathrm{Co}$
	$\omega_{ m Mn}$	Gew $\%_{\rm Mn}$	-	1,84 ^{a}
			-	Rest SiO_2
Trägermaterial			-	Aerolyst 3041
Geometrie Grobkorn $^{\mathbf{b}}$	$d_{\mathrm{P}} imes l_{\mathrm{P}}$	mm	1,6 :	× 8,4
Geometrie Feinkorn	$d_{ m P}$	μm	≤ 15	50
Oberfläche ^{c d}	$A_{\rm Kat}$	$\mathrm{m}^2\mathrm{g}_\mathrm{Kat}^{-1}$	157	139
Kumuliertes Porenvolumen $^{\mathbf{c} \mathbf{e}}$	$V_{\rm Pore}$	${ m cm}^3{ m g}_{ m Kat}^{-1}$	$0,\!89$	0,77
Mittlerer Porendurchmesser $^{\mathbf{c}\;\mathbf{g}}$	$d_{\rm Pore}$	nm	23	22
Porosität im oxidiertem Zustand $^{\mathbf{f}}$	$\epsilon_{ m P}$	-	$0,\!68$	0,68
Scheinbare Katalysator dichte $^{\mathbf{f}}$	$\rho_{\rm schein}$	${ m kg}{ m m}^{-3}$	729	810
Feststoffdichte des Katalysators $^{\mathbf{f}}$	$\rho_{\rm Kat}$	${\rm kgm^{-3}}$	2267	2550

^a 15,8 Gew.-% Mangan relativ zu Kobalt ^b gemittelt aus 30 Werten ^c N₂-Physisorption - Feinkorn ^d Mittels BET-Methode ^e Mittels BJH-Methode ^f HG-Porositmetrie - Grobkorn ^g $d_{\text{Pore}} = 4 \cdot V_{\text{BET}} \cdot A_{\text{BET}}^{-1}$

ausmachen. Dieser lässt sich auf die Superposition der Produktspektren aus den gemessenen Chromatogrammen zurückführen. Innerhalb des Chromatogramms des Online-GCs, siehe Abbildung B.7 in Anhang B.7, lassen sich noch Spuren von C_{16+} Körpern ausmachen, die jedoch unterhalb der auswertbaren/analytischen Grenze des Detektors liegen. Diese nicht quantifizierten KWST erklären den Sprung innerhalb der Verteilung.

Wird die allgemeine Selektivität betrachtet, also die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, die die gesamte Produktverteilung beschreibt, fällt eine geringe Diskrepanz zwischen modellierter Verteilung und gemessener Verteilung auf. Wie in Abbildung 5.22 zu sehen ist, wird sowohl mehr Methan als auch C_3 – C_5 gebildet. Im Bereich der C_6 – C_{10} -KWST kommt es zu einer Unterschätzung der gebildeten Stoffmenge der jeweiligen Kettenlänge. Besonders hervorstechend ist die verringerte Bildung der C₂-Kohlenwasserstoffe. Es lässt sich die allgemeine Aussage treffen, dass eine Beschreibung der Produktverteilung von Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge größer drei mit einer Schulz-Flory-Verteilung möglich ist. Mit einem α -Wert von 0,72 lässt sich die Produktverteilung in hinreichender Genauigkeit für die genannte Kettenlänge C_{3+} beschreiben. Auf die Ausnahmen Methan und C_2 wird nachfolgend eingegangen. Für Aussagen über die Reaktionsraten und weitere Selektivitäten sei an dieser Stelle auf Kapitel 5.1.3 oder die Tabelle D.17 verwiesen.



Abb. 5.21: Halblogarithmische Darstellung des normierten Massenanteil an Paraffinen, Olefinen und Alkoholen in Abhängigkeit der C-Zahl für den 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $\sum w_j = 1 (100\%), d_P \le 150 \mu m, m_{Co} = 584 \text{ mg}, \text{H}_2/\text{CO} = 2/1, p_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}, \vartheta_{\text{Reaktor}} = 220 \text{ °C}, \tau' = 1548 \text{ kg}_{\text{Co}} \text{ s} \text{ m}^{-3}, \chi_{\text{CO}} = 14.6\%, \text{ s. a. Tabelle D.17}$)

Durch das separate Betrachten von Paraffinen, Olefinen und Alkoholen ist eine differenziertere Analyse der Produktverteilung möglich. Wie in Abbildung 5.23 zu sehen ist, kann mit einem $\alpha_{\text{Paraffine}}$ von 0,78 die Verteilung der gebildeten C₂₊-**Paraffine** ohne Einschränkungen modelliert werden. Bei dem abweichende Wert von Butan handelt es sehr wahrscheinlich um einen Messfehler. Ersichtlich ist der stark von der Verteilung abweichende Anteil an gebildetem Methan. Eine stufenweise Zersetzung von Olefinen zu Methan konnten von *Pichler et al.* festgestellt werden [86]. Beobachtungen von *Henrici-Olivé et al.* mit Isotopenmarkierungen lassen unter anderem auf eine Zersetzung von Olefinen unter Bildung von Methan schließen und stützen diese These [105]. Um die Modellierung des gesamten Produktspektrums realisieren zu können, wird deshalb zwischen der Bildung von CH₄ und C₂₊ unterschieden.

$$r_{\rm CO} = r_{\rm CH_4} + r_{\rm C_{2+}} \tag{5.1}$$

So ergibt sich der Ansatz, dass die Reaktionsrate von Kohlenmonoxid $r_{\rm CO}$ der Bildungsrate von Methan $r_{\rm CH4}$ und den restlichen Kohlenwasserstoffen $r_{\rm C2+}$ nach Gleichung (5.1) entspricht [67, 125]. Durch eine Partialdruckvariationen von Wasserstoff konnten durch *Pöhlmann et al.* die Annahme unterschiedlichen Bildungsraten validiert werden [125]. Durch die diskutierten Punkte lässt sich die Abweichung der Methanbildungsrate auch für diese Arbeit erklären.

Die Verteilung von **Olefinen** lässt sich (analog zu den Paraffinen) in einer Einzelbetrachtung mit einem α_{Olefine} von 0,64 ohne Abweichung für C₃₊-Körper beschreiben, siehe Abbildung 5.24. Der kleinere α -Wert der Olefine lässt sich dadurch erklären, dass Olefine mit steigender Kettenlänge verstärkt zum Hydrieren neigen [86]. Aus diesem Grund werden langkettige Olefine zu Paraffinen hydriert und es ergibt sich dadurch $\alpha_{\text{Paraffine}} > \alpha_{\text{Olefine}}$. Der geringe Anteil an



Abb. 5.22: Detaillierte Produktverteilung des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators in Bezug auf die globale Produktverteilung des Katalysators. Darstellung als normierter Massenanteil an Paraffinen, Olefinen und Alkoholen in Abhängigkeit der C-Zahl. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: siehe Abbildung $5.21, \sum w_j = 1 (100 \%)$)



Abb. 5.23: Normierter Massenanteil an Paraffinen in Abhängigkeit ihrer C-Zahl. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: siehe Abbildung 5.21, $\sum w_j = 1 (100 \%)$)



Abb. 5.24: Normierter Massenanteil an Olefinen in Abhängigkeit ihrer C-Zahl. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: siehe Abbildung 5.21, $\sum w_j = 1 (100 \%)$)



Abb. 5.25: Normierter Massenanteil an Alkoholen in Abhängigkeit ihrer C-Zahl. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: siehe Abbildung 5.21, $\sum w_j = 1 (100 \%)$)

Ethen im Vergleich zu den restlichen kurz- und mittelkettigen 1-Olefinen und der bestimmten Verteilung lässt sich durch die Reaktivität der Verbindung erklären. Ethen nimmt unter normalen Synthesebedingungen aktiv am Kettenstart und Kettenwachstum teil [86, 109, 110]. Somit reagiert ein großer Bestandteil des gebildeten Ethen an der Katalysatoroberfläche weiter und kann im Produktstrom nicht nachgewiesen werden [110].

Bei der Verteilung der Alkohole nach Abbildung 5.25 ist der mit $28 \,\text{Gew.-}\%_{\text{C}}$ hohe Anteil an Ethanol auffällig. Dieser stellt das erste Maximum in der Alkohol-Verteilung dar. Für C₃₊ Kohlenwasserstoffe wird eine Verteilung mit einem zweiten Maximum bei Pentanol mit $16 \, \text{Gew.-}\%_{\text{C}}$ festgestellt. Butanol unterliegt nicht der Verteilung. Dies wird auf einen Messfehler zurückgeführt. Mit einer regulären Schulz-Flory-Verteilung nach Gl. (2.1) und einer angepassten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von $\alpha_{Alkohole} = 0.74$ ist eine Beschreibung der Produktverteilung für C₁–C₅ Alkohole nur bedingt möglich. Für höhere Alkohole zeigt die Modellierung eine Übereinstimmung mit den Messwerten. Der im Vergleich zum Pentanmaximun fast doppelt so hohe Ethanolgehalt in der Alkoholverteilung wird generell in der Literatur sowohl für Kobalt- als auch für Eisenkatalysatoren beobachtet [327-329]. So konnten Gall et al. auf einem Kobalt-Thorium-Magnesium-Kieselgur-Katalysator Selektivitäten von über 50 Gew.- $\%_{EtOH}$ hinsichtlich Ethanol nachweisen [329]. Bei der Superposition der C-Ströme aus den unterschiedlichen GC-Proben darf die Beprobung des Produktwassers nicht vernachlässigt werden. Es konnten nicht zu ignorierende Mengen an Ethanol in dem Produktwasser nachgewiesen werden. Diese tragen signifikant zur Verteilung bei, wie auch Schlesinger et al. zeigen [328]. Neben 1-Alkoholen wurden, wenn auch wenige, Carbonsäuren im Bereich C₂–C₄ im Produktspektrum gefunden. Ameisensäure kann aufgrund thermischer Zersetzung im Insert des GC nicht mit einem FID-GC nachgewiesen werden. Die Carbonsäuren sind aufgrund ihrer geringen Bildungsrate im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt. Die niedermolekularen Alkohole und Carbonsäuren konnten ebenfalls von Kaiser nachgewiesen werden [330].

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass die Produktverteilung respektive die Kettenwachstumswahrscheinlich für den gesamten Produktstrom mit einem α -Wert von 0,72 hinreichend beschrieben werden kann. Werden die Stoffgruppen in Paraffine, Olefine und Alkohole aufgeteilt, lässt sich das Produktspektrum mit $\alpha_{\text{Paraffine}}$ von 0,78 und α_{Olefine} von 0,64 gut beschreiben. Ausnahmen sind Methan und Ethen. Die Alkohole können mit $\alpha_{\text{Alkohole}} = 0,74$ für C₆₊ gut beschrieben werden. Niedrige Alkohole können aufgrund einer komplexen Produktverteilung und analytischen Fragestellungen, wie im vorherigen Absatz diskutiert, nur mit Abweichungen modelliert werden.

5.2.3 Variation der Reaktionsbedingungen für den 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator als Feinkorn

Um die Effekte der verschiedenen Reaktionsbedingungen auf die Olefin-Ausbeute zu untersuchen, wurde eine ausführliche Parameterstudie zum Einfluss von Temperatur, Gesamtdruck, Umsatz und den Partialdrücken von CO und H_2 durchgeführt. Im nachfolgenden Kapitel sollen die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

5.2.3.1 Temperaturvariation am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator - Feinkorn

Wird die im Vergleich zum unpromotierten Katalysator (10Co-SiO₂) um die Hälfte geringere Reaktionsrate betrachtet, siehe Abbildung 5.8, liegt es nahe, die Kinetik des Katalysators bei verschiedenen Reaktionstemperaturen zu Untersuchen. Wird eine *Arrhenius-Kinetik* unterstellt, kann mit einem exponentiellen Anstieg der Reaktionsrate mit steigender Temperatur gerechnet werden. Gleichzeitig muss jedoch eine mögliche Veränderung der Selektivität analysiert werden.

Werden die in Abbildung 5.26 dargestellten Werte für die Reaktionsrate analysiert, kann ein Verhalten nach einer Arrhenius-Kinetik festgestellt werden. Die Reaktionsrate nimmt um den Faktor 1,7 pro 10 K zu. Die Veränderungen der 1-Olefin/Paraffin-Verhältnisse (O/P) lassen sich nicht pauschal beschreiben. Die Änderungen der Verhältnisse sind für C₂–C₈ insgesamt gering bis nicht festzustellen, siehe Abbildung 5.27. Für kurzkettige Olefine C₃–C₅ ist ein leichter Anstieg zugunsten der Olefine zu beobachten. Für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit fällt im Bereich von 195 bis 215 °C keine nennenswerten Veränderung auf. Für 225 °C lässt sich ein verringerte Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von ca. $\Delta \alpha = 0,03$ bezüglich des α -Wertes bei 195 °C feststellen. Die Absenkung läuft in einer der Zielfraktion zuträglichen Größenordnung und ist daher als positiv anzusehen. Die Methanselektivität steigt mit der Temperatur, bleibt jedoch



Abb. 5.26: Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ gegen die Temperatur in linearer (l.) und logarithmische Skala (r.) am Feinkorn. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}, \, m_{\rm Co} = 814 \,\text{mg}, \, \text{H}_2/\text{CO} = 2/1, \, p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}, \, \tau' = 1094-5067 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}, \, \chi_{\rm CO} = 9,9-12,0 \,\%$)

mit einer Steigerung von unter 5 Gew.- $\%_{\rm C}$ bei einer Steigerung der Reaktionstemperatur von 30 °C im tolerierbaren Rahmen.

Generell lässt sich die Aussage treffen, dass mit einer Steigerung der Reaktionstemperatur die Reaktionsrate des Katalysators stark gesteigert werden kann. Die Veränderung der O/P-Verhältnisse und der Methanselektivität sind, wie diskutiert, vernachlässigbar. Das Absenken von α für Temperaturen ≥ 225 °C erfolgt zugunsten der C₃–C₈-Zielfraktion.



Abb. 5.27: Variation der **Reaktortemperatur** am Feinkorn und der Einfluss auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (**l.o.**), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (**r.o.**) mit $C_2 : O, C_3 : \bigcirc, C_4 : \triangle, C_5 : \blacktriangle, C_6 : \bigcirc, C_7 : \bigcirc, C_8 : \bigcirc$ und die Methanselektivität (**u.**). Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_P \le 150 \,\mu\text{m}, m_{Co} = 814 \,\text{mg}, H_2/CO = 2/1, p_{\text{Reaktor}} = 20 \,\text{bar}, \tau' = 1094-5067 \,\text{kg}_{\text{Co}} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}, \chi_{\text{CO}} = 9,9-12,0 \,\%$)

5.2.3.2 Variation des Gesamtdruckes am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator - Feinkorn

Neben der Temperatur ist der Gesamtdruck p_{Reaktor} ein wichtiger Parameter. Laut *Schulz* beeinflusst der Gesamtdruck signifikant die Bildung von Alkoholen [327]. Um etwaige Veränderungen der Alkoholselektivität zu erfassen, wurde neben der Gasphasenanalyse auch eine vollständige Produktanalyse bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Die detaillierten Ergebnisse können dem Anhang D.4 entnommen werden.

Insgesamt wurden sechs Messungen, vier vollständige Produktanalysen und zwei Gasphasenanalysen, durchgeführt (Abbildung 5.28). Bei zwei Messungen traten Abweichungen beim Umsatz auf. Durch die Unabhängigkeit der O/P-Verhältnisse vom Umsatz ($\chi_{CO} \gtrsim 5\%$) werden die Ergebnisse dennoch präsentiert.



Abb. 5.28: Variation des **Gesamtdruckes** am Feinkorn und der Einfluss auf die Reaktionsrate (**l.o.**), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (**r.o.**), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (**l.u.**) mit C₂: O, C₃: O, C₄: Δ , C₅: \blacktriangle , C₆: O, C₇: \bigcirc , C₈: \bigcirc und die Methanselektivität (**r.u.**). Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_P \leq 150 \,\mu m$, $m_{Co} = 750/814 \,\mathrm{mg}$, H₂/CO = 2/1, $\vartheta_{\text{Reaktor}} = 215 \,^{\circ}\text{C}$, $\tau' = 1429 - 1972/2399 - 3840 \,\mathrm{kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$, $\chi_{CO} = 9.5 - 14.4 \,\%$).

Wie Abbildung 5.28 zeigt, kann bei der Reaktionsrate ein Zuwachs von 60 % (9 mmol_{CO} kg_{Co}⁻¹ s⁻¹ zu 14,5 mmol_{CO} kg_{Co}⁻¹ s⁻¹) bei einem Druckanstieg von 12 bar auf 40 bar festgestellt werden. Neben der steigenden Reaktionsrate fällt der α -Wert um 0,04 und zeigt so einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Produktverteilung. Die kurzkettigen C₃-C₅-Fraktion tendiert zu einem geringeren O/P-Verhältnis für höhere Drücke. Bei C₆₊ und C₂ kann nur eine geringe bzw. keine Änderung festgestellt werden. Bei der Fraktionsaufteilung in Abbildung 5.29 kann dieser Trend ebenso festgestellt werden. Für C₃-C₅-KWST nimmt der Anteil an Paraffinen zu, während die Bildung von 1-Olefinen absinkt. Dieses Verhalten ist auf die Readsorption von Olefinen und der Hydrierung zu Paraffinen aufgrund der erhöhten Lokalkonzentration am aktiven Zentrum (durch Erhöhung des Gesamtdruckes) zurückzuführen. Die Selektivität zu Methan und Alkoholen steigt mit einer Druckerhöhung.

Insgesamt konnte durch die Erhöhung des Gesamtdruckes eine Zunahme des Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden, jedoch auf Kosten einer verminderten Ausbeute an C₃-C₅-Olefinen. Die Steigerung der Reaktionsrate sowie ein Abfallen des Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisses mit steigendem Druck für Co-Katalysatoren wird ebenfalls in der Literatur beschrieben [4, 331]. Diese Veränderungen werden durch Absinken des H/CO-Verhältnisses auf der Katalysatoroberfläche mit steigendem Druck sowie durch Sekundärreaktionen (Kettenfortpflanzung) von Olefinen erklärt [4]. Die marginal steigende Methanselektivität wird von *Dinse et al.* nicht beobachtet, sondern vielmehr ein Abfallen mit steigendem Druck für nicht promotierte Co-Katalysatoren [4]. Für mit Mangan promotierte Co-Katalysatoren (Mn/CO = 0,125) flachte das Absinken der CH₄-Selektivität merklich ab [4]. Das in dieser Arbeit gemessene Absinken der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit für steigenden Druck kann mit der hohen Beladung an Mangan erklärt werden (siehe Kapitel 2.3.2.2). Der Einfluss des Druckes auf die Alkoholselektivität ist vernachlässigbar.



Abb. 5.29: Vergleich der Fraktionszusammensetzung für C₃ bis C₈ bei verschiedenen Reaktordrücken. Für die Versuchsreihe wurden Drücke von 12 bar, 23 bar, 33 bar und 40 bar (v.l.n.r.) angefahren. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 5.28)

5.2.3.3 Umsatzvariation durch Verweilzeitvariation am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator -Feinkorn

Untersuchungen bei einem CO-Umsatz von $\chi_{\rm CO} \approx 10\%$ bieten sich im Labormaßstab an, um etwaige Nebenreaktionen auszuschließen und eine Überladung der Analytik zu vermeiden. In der technischen Produktion ist allein aus ökonomischer Sicht ein möglichst hoher Umsatzgrad anzustreben. Neben dem Interesse bezüglich eines industrierelevanten Umsatzes ist auch der Einfluss der Reaktionsprodukte auf das Endprodukt durch mögliche Folge- und Nebenreaktionen zu berücksichtigen. Wie in Anhang A.3 diskutiert, zeigen Olefine eine hohe Reaktivität. Durch die



Abb. 5.30: Variation des **CO-Umsatzes** mittels Verweilzeitvariation am Feinkorn und Einfluss auf die Reaktionsrate (**l.o.**), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (**r.o.**), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (**l.u.**) mit C₂: O, C₃: \bigcirc , C₄: \triangle , C₅: \triangle , C₆: \bigcirc , C₇: \bigcirc , C₈: \bigcirc und die Methanselektivität (**r.u.**). Umsätze von größer $\chi_{CO} = 45\%$ wurden bei 230 °C angefahren, konnten durch stark schwankende Ausgangsvolumenströmen aber nur hinsichtlich der 1-Olefin-zu-Paraffin-Verteilung untersucht werden. Hierfür wurden die Peakflächen und nicht die ermittelten Kohlenstoffmassen ins Verhältnis gesetzt, siehe grau markierter Bereich. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: $d_P \leq 150 \,\mu\text{m}, m_{Co} = 750/814 \,\text{mg}, H_2/CO =$ $2/1, p_{\text{Reaktor}} = 23 \,\text{bar}, \vartheta_{\text{Reaktor}} = 215 ^{\circ}\text{C}, \tau' = 1888-5788 \,\text{kg}_{Co} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}$)

Erhöhung der lokalen Konzentration bei hohem Umsatz ist von Sekundärreaktionen auszugehen. Dies kann als Analogie zur Druckvariation betrachtet werden.

Die in Abbildung 5.30 dargestellten Ergebnisse der Umsatzvariation durch Verweilzeitvariation sollen nachfolgend diskutiert werden. Die mit einem linearen Trend anwachsende Reaktionsrate sticht hervor, da umsatzabhängige Reaktionsraten, sprich der Zunahme bei steigendem Umsatz, nicht mit einem gängigen reaktionskinetischen Modell zu erklären sind, siehe Kapitel 2.2.3. Diese werden in erster Linie auf den Mehrverbrauch von Kohlenmonoxid aufgrund von Sekundärreaktionen zurückgeführt. Diese Annahme steht jedoch konträr zur Abnahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Die α -Werte in dieser Messreihe schwanken stark; es lässt sich keine klare Tendenz erkennen. Durch den steigenden CO-Verbrauch ist eigentlich mit einer Zunahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zu rechnen.

Die Veränderung der Methanselektivität ist sehr gering (Abbildung 5.30). Dies ist mit den Ergebnissen von *Pöhlmann* vergleichbar [67]. Bei den O/P-Verhältnissen lässt sich für sämtliche C₃–C₈ eine Abnahme des Verhältnisses feststellen. So werden im Vergleich zu den Paraffinen fast die Hälfte weniger Olefine gebildet, wenn der Umsatz von 10 % auf 68 % steigt. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass aufgrund von analytischen und technischen Begrenzungen Umsätze $\chi_{\rm CO} > 45 \%$ nur mit Hilfe einer Temperaturerhöhung von 10 K realisiert werden konnten. Weiterhin wurde aufgrund von leichten Druckschwankungen³¹ die GC-Flächen, anstelle der konkreten Massen, für die Bestimmung des O/P-Verhältnisses herangezogen.

Abschließend lässt sich sagen, dass ein hoher Umsatz stark auf die Ausbeute an Olefinen einwirkt. Durch den steigenden Umsatz werden zwar primär mehr Olefine gebildet. Infolge der hohen Konzentration an reaktiven 1-Olefinen an den aktiven Zentren reagieren die Olefine zu unerwünschten Paraffinen ab.

5.2.3.4 Variation der Kohlenmonoxidkonzentration am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator -Feinkorn

Für die Optimierung der Olefinselektivität ist es nötig, eine Variation der Eduktgas-Zusammensetzung durchzuführen. Um nicht nur Aussagen über unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse von CO und H₂ treffen zu können, wurde eine Konzentrationsvariation von beiden Reaktivgasen durchgeführt. Hierzu wird die Konzentration bzw. der Volumenanteil φ_i der jeweiligen Komponente im Eduktgas verändert, während die Konzentration der anderen Komponente konstant bleibt. Um dies zu ermöglichen, wird ein drittes Gas, Stickstoff, als Inertgas beigemischt.

Bei der Betrachtung der Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ kann eine Zunahme mit abfallender Kohlenmonoxid-Konzentrationen festgestellt werden (Abbildung 5.31). Dies spricht für eine negative Reaktionsordnung bezüglich CO. Ob ein mechanistischer Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood Gültigkeit besitzt, kann nicht nachgewiesen werden, da ein Absinken von $r_{\rm CO}$ erst ab Konzentrationen kleiner 30 mol m⁻³ beobachtet werden kann [67]. Ein Erreichen von Konzentrationen dieser Größenordnung war versuchstechnisch nicht umsetzbar und ist auch nicht technischer Relevanz.

³¹ Aufgrund von hohen Umsätzen entstehen Druckschwankungen und somit auch schwankende Produktvolumenströme im Reaktor.



Abb. 5.31: Variation der **Kohlenmonoxidkonzentration** am Feinkorn und der Einfluss auf die Reaktionsrate (l.o.), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (r.o.), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (l.u.) mit C₂: O, C₃: O, C₄: Δ , C₅: \blacktriangle , C₆: O, C₇: \bigcirc , C₈: \bigcirc und die Methanselektivität (r.u.). Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: $d_P \leq 150 \,\mu\text{m}, m_{\text{Co}} = 814 \,\text{mg}, N_2/\text{H}_2/\text{CO} = 3/2/1-0/0.5/1, c_{\text{H}_2} = 238-250 \,\text{mol}\,\text{m}^{-3}, c_{N_2} = 0-375 \,\text{mol}\,\text{m}^{-3}, p_{\text{Reaktor}} = 30 \,\text{bar}, \vartheta_{\text{Reaktor}} = 215 \,^{\circ}\text{C}, \tau' = 1245-3349 \,\text{kg}_{\text{Co}} \,\text{s}\,\text{m}^{-3}, \chi_{\text{CO}} = 3,1-9,3\%$)

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α scheint von der Variation der CO-Konzentration nicht beeinflusst zu sein. Das Absinken der Methanselektivität sowie der Anstieg der O/P-Verhältnisse für steigende $c_{\rm CO}$ sind auf eine Veränderung im H₂ zu CO Verhältnis zurückzuführen. Im Vergleich zum "regulären" Synthesegas (H₂/CO = 2/1) wird für hohe CO-Konzentrationen die bis zu einem Faktor vier geringere Menge an Wasserstoff angeboten (H₂/CO = 1/2). Somit steht eine geringere Menge H₂ an der Katalysatoroberfläche für Hydrierreaktionen (konkurrierende Adsorption) zur Verfügung und damit geht eine Steigerung der Olefinselektivität sowie eine Abnahme der Methanbildung einher. Die Variation der CO-Konzentration zeigt mit steigender Konzentration eine Veränderung der Selektivitäten zugunsten von 1-Olefinen bei gleichzeitiger Abnahme der Methanselektivität. Die Verteilung der einzelnen Kettenlängen bleibt durch einen konstanten α -Wert unverändert. Als markanter Nachteil von hohen CO-Konzentration ist aber die sinkende Reaktionsrate zu benennen.

5.2.3.5 Variation der Wasserstoffkonzentration am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator - Feinkorn

Bei der Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\rm CO}$ ist ein linearer Anstieg mit steigender H₂-Konzentration zu beobachten (Abbildung 5.32). Die Reaktion ist also erster Ordnung bezüglich Wasserstoff. Der durch den Marker \square gekennzeichnete Wert wurde analog zu den anderen Messwerten bestimmt, jedoch bei einer abweichenden CO-Konzentration (genauen Bedingungen siehe Abbildung 5.32). Durch diesen Messwert kann eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich Kohlenmonoxid, wie in Teilen der Literatur vorgeschlagen, ausgeschlossen werden [318]. Dieser Messwert wird aufgeführt, um zu unterstreichen, dass eine vereinfachte Annahme der Reaktion nullter Ordnung bezüglich Kohlenmonoxid nicht angenommen werden kann.

Analog zur steigenden Reaktionsrate ist ein linearer Anstieg der Methanselektivität festzustellen. Es sticht ins Auge, dass der bei einer unterschiedlichen CO-Konzentration bestimmte Messpunkt nur eine geringe Abweichung von der Trendlinie aufweist. Dies kann durch die Annahme untermauert werden, dass der CH₄-Bildungsrate einer von der C₂₊-Bildungsrate abweichenden Reaktionskinetik folgt [125]. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ist stark von der H₂-Konzentration abhängig und so kann ein Abfall des α -Wertes um 0,11 bei einer Konzentrationsänderung von $c_{\rm H_2} = 90 \,\mathrm{mol}\,\mathrm{m}^{-3}$ auf 560 mol m⁻³ beobachtet werden. Analog zur CO-Konzentrationsvariation zeigt die Abbildung 5.32 eine Abnahme der O/P-Verhältnisse. Dies lässt sich wie, im vorherigen Kapitel 5.2.3.4 diskutiert, auf die erhöhte Menge an Wasserstoff für Hydrierreaktionen erklären. Somit werden die Ergebnisse der $c_{\rm CO}$ -Variation bestätigt.

Generell ist bei der Variation der H₂-Konzentration $c_{\rm H_2}$ ein linearer Zusammenhang zwischen $c_{\rm H_2}$ und der Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ festzustellen. Erwartungsgemäß sinkt insgesamt das O/P-Verhältnis mit steigender Konzentration (steigendes H₂/CO-Verhältnis). Eine um ~ 35 % steigende CH₄-Selektivität pro 100 mol_{H₂} m⁻³ wurde ermittelt. Weiterhin ist ein Abnehmen des α -Wertes für ein steigendes $c_{\rm H_2}$ zu verzeichnen.



Abb. 5.32: Variation der **Wasserstoffkonzentration** am Feinkorn und der Einfluss auf die Reaktionsrate (1.0.), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (**r.o.**), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (1.u.) mit C₂: O, C₃: •, C₄: Δ , C₅: •, C₆: O, C₇: •, C₈: • und die Methanselektivität (**r.u.**). Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_P \leq 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\text{Co}} = 750 \,\text{mg}$, N₂/H₂/CO = 0/3,3/1-2,8/0,5/1, $c_{\text{CO}} = 177 \,\text{mol}\,\text{m}^{-3}$, $c_{\text{N2}} = 0$ -490 mol m⁻³, $p_{\text{Reaktor}} = 30 \,\text{bar}$, $\vartheta_{\text{Reaktor}} = 215 \,\text{°C}$, $\tau' = 1411$ -2646 kg_{Co} s m⁻³, $\chi_{\text{CO}} = 3,1$ -9,3%, Der durch \blacksquare gekennzeichnete Wert wurde bei einer CO-Konzentration von $c_{\text{CO}} = 125 \,\text{mol}\,\text{m}^{-3}$ ($m_{\text{Co}} = 814 \,\text{mg}$, $\tau' = 1224 \,\text{kg}_{\text{Co}} \,\text{sm}^{-3}$, N₂/H₂/CO = 3/2/1, $\chi_{\text{CO}} = 9,8\%$) gemessen)

5.2.3.6 Kinetische Modellierung für den 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator - Feinkorn

In dem nachfolgenden Kapitel soll die Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ mithilfe von reaktionskinetischen Modellen beschrieben werden. Es wurden sowohl der *Potenzansatz* als auch ein *Ansatz nach Yates & Satterfield*, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, auf ihre Eignung hin untersucht. Der *Ansatz nach Yates & Satterfield* basiert auf dem Adsorptionsmechanismus nach *Langmuir-Hinshelwood* (LH). Die Auswertung der Kinetik nach dem Potenzansatz erfolgte für zwei unterschiedliche Reaktionsordnungen bezüglich CO und H₂. Für eine Kinetik pseudo erster Ordnung wurde eine Reaktion erster Ordnung bezüglich Wasserstoff und eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich Kohlenmonoxid angenommen [208, 318]. Als zweite Methode wurde die Reaktionsordnung aus der Partialdruckvariation bestimmt. Für die Gleichungen und deren Herleitung zur Bestimmung der Reaktionsordnung sei an dieser Stelle auf den Anhang B.4 verwiesen (Arrhenius-Graph siehe Abbildung 5.33). Es ergaben sich eine Reaktionsordnung von $m_{\rm CO} = -0.57$ und $n_{\rm H_2} = 0.74$. Diese Ergebnisse lassen sich mit gängiger Literatur nach *Pöhlmann* ($m_{\rm CO} = -0.67/n_{\rm H_2} = 0.50$), Zennaro et al. ($m_{\rm CO} = -0.24/n_{\rm H_2} = 0.74$) und Ribeiro et al. ($m_{\rm CO} = -0.2/n_{\rm H_2} = 0.7$) in Einklang bringen [67, 118, 119]. Eine negative Reaktionsordnung spricht dafür, das CO hemmend auf die Reaktion wirkt und aktive Zentren blockiert. Die Auswertung für einen Ansatz nach Yates & Satterfield (Gl. (4.21)) erfolgte für eine Temperatur bei 215 °C. Somit kann eine Beschreibung der Kinetik für eine Temperatur von 215 °C mit feststehenden Werten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k(215 °C) und der Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante K(215 °C) erfolgen. Die ermittelten reaktionskinetischen Parameter können Tabelle 5.4 entnommen werden.

Um einen Vergleich der reaktionskinetischen Modelle zu ermöglichen, werden diese in Form eines Paritätsdiagrammes bewertet. In diesem Diagramm werden die theoretischen Reaktionsraten aus den Modellen $r_{\rm CO,Modell}$ gegen die gemessenen Reaktionsraten $r_{\rm CO,Messung}$ aufgetragen. Je näher ein Messpunkt an der Diagonale liegt, desto besser ist die Abbildung der Reaktionsrate durch das Modell. Es wurden sämtliche Messwerte von den vorherigen Variationsmessungen (Kapitel 5.2.3.1–5.2.3.5) für das Paritätsdiagramm herangezogen. Die Messwerte der Temperaturvariation



Abb. 5.33: Arrhenius-Graph zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{\mathbf{A}}$ und des Häufigkeitsfaktors $\mathbf{k}_{\mathbf{0}}$. Es wird ein *Potenzansatz* mit $n_{CO} = -0.57$ und $n_{H_2} = 0.74$ zugrunde gelegt. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 5.27)
Potenzansatz				
$m_{ m CO}$	$n_{ m H_2}$	${m E}_{f A}$	k_0	
0	1	$115{\rm kJmol^{-1}}$	$5,94 \cdot 10^7 \mathrm{m^3kg_{Co}^{-1}s^{-1}}$	
-0,57	0,74	$111\mathrm{kJmol^{-1}}$	$2,16\cdot 10^9 {\rm mol}^{0,83} {\rm m}^{0,51} {\rm kg}_{\rm Co}^{-1} {\rm s}^{-1}$	
Yates & Sattelfield (Gl. (4.21))				
$k(215~{ m °C})$		$K(215~^{ m oC})$		
$5,03 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{6} \text{ kg}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$		$9,82 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$		

Tab. 5.4: Paramter für die reaktionskinetischen Ansätze nach Yates & Satterfield und dem Potenzansatz.

aus Kapitel 5.2.3.1 wurden für die Kinetik nach Langmuir-Hinshelwood nicht berücksichtigt, da die reaktionskinetischen Parameter nur für eine Reaktionstemperatur von 215 °C ermittelt wurden.

Das Paritätsdiagramm für den Potenzansatz nach pseudo erster Ordnung kann im Anhang, Abbildung C.3, nachgeschlagen werden, da dieser Ansatz die schlechteste Wiedergabegenauigkeit aller Modelle aufweist. Werden die in Abbildung 5.34 dargestellten Auswertungen analysiert, lässt sich feststellen, dass durch den Potenzansatz die Daten genauer wiedergegeben werden können als durch den Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood.

Im Rahmen der Variation der Reaktionsbedingungen wurde eine Abhängigkeit der Reaktionsrate vom Umsatz festgestellt, siehe Abbildung 5.30 respektive 5.35. Es soll dahingehend eine



Abb. 5.34: Paritätsdiagramme zur Beurteilung der Güte der reaktionskinetischen Ansätze nach Yates & Satterfield (l.) und mittels Potenzansatz (r. mit $n_{\rm CO} = -0.57$ und $n_{\rm H_2} = 0.74$). Die zugrundeliegenden reaktionskinetischen Parameter können der Tabelle 5.4 entnommen werden. (Reaktionsbedingungen: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Co} = 750/814 \,\text{mg}$, $N_2/{\rm H}_2/{\rm CO} = 0/3.3/1-2.8/0.5/1 - 3/2/1-0/0.5/1$, $p_{\rm Reaktor} = 12-40 \,\text{bar}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 195-225 \,^{\circ}\text{C}$, $\tau' = 1094-5067 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO} = 3.1-9.3$ %, siehe Abbildung 5.27-5.32)



Abb. 5.35: Modifizierter kinetischer Ansatz nach Yates & Satterfield über Gl. (5.2). Auf eine Darstellung der angepassten Kinetik mittels Potenzansatz wurde zwecks gleichem Verlauf (siehe Gl. (5.2), (5.3) und (5.4)) verzichtet. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 5.30)

Modifikation der reaktionskinetischen Ansätze hinsichtlich einer Umsatzabhängigkeit erfolgen. Um eine mathematische Beschreibung zu ermöglichen, wurde nach Abbildung 5.35 die Steigung der Zunahme der Reaktionsrate ermittelt. Dieser wurde als additiver Term zur Ergänzung der Modelle genutzt. Es ergibt sich für den Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood Gl. (5.2) und für den Potenzansatz Gl. (5.4). Es sei anzumerken, dass die Steigerung der Reaktionsrate in Wirklichkeit auf die Konzentration an Reaktionsprodukten zurückzuführen ist. Diese reagieren unter CO-Verbrauch durch Sekundärreaktionen weiter. Eine vollständige Produktanalyse wäre für jeden Messpunkt zwingend notwendig und daher wird auf diese Vereinfachung zurückgegriffen, um eine direkte Korrelation zwischen Umsatz und lokaler Konzentration an Edukt auf der Katalysatoroberfläche zu erhalten.

$$r_{\rm YS,\chi_{\rm CO}} = \frac{k(T) \cdot c_{\rm CO} \cdot c_{\rm H_2}}{(1 + K(T) \cdot c_{\rm CO})^2} + 8,83 \cdot 10^{-2} \cdot \chi_{\rm CO} \quad \text{mit} \quad [\chi_{\rm CO}] = \%$$
(5.2)

$$r_{\chi_{\rm CO}} = r_{\rm CO} + 8,83 \cdot 10^{-2} \cdot \chi_{\rm CO} \quad \text{mit} \quad [\chi_{\rm CO}] = \%$$
 (5.3)

$$r_{\text{Pot},\chi_{\text{CO}}} = \overbrace{k(T) \cdot c_{\text{CO}}^{-0.57} \cdot c_{\text{H}_2}^{0.74}}^{-0.57} + 8,83 \cdot 10^{-2} \cdot \chi_{\text{CO}} \quad \text{mit} \quad [\chi_{\text{CO}}] = \%$$
(5.4)

Bei einem Vergleich der Modellgüte, also der Paritätsdiagramme der regulären Ansätze (Abbildung 5.34) mit den Paritätsdiagrammen der modifizierten Ansätze (Abbildung 5.36), kann eine Verbesserung festgestellt werden. In dem markanten Reaktionsratenbereich von 9–15 mmol_{CO} kg_{Co}⁻¹ s⁻¹ kann für beide Modelle eine Annäherung an die Diagonale erzielt werden. Der Potenzansatz weist in dem bereits erwähnten Reaktionsratenbereich ein allgemeine Verbesserung auf, so dass ein Großteil der Messpunkte unterhalb der 10 % Fehlerschranke liegen. Ebenso konnte der Messpunkt außerhalb der 20 %-Schranke bei $\approx 14 \,\mathrm{mmol_{CO} \, kg_{Co}^{-1} \, s^{-1}}$ ($\chi_{CO} \approx 39 \,\%$) mit einer verbesserten Wiedergabe modelliert werden.



Abb. 5.36: Paritätsdiagramme der (Umsatz)modifizierten, kinetischen Ansätze nach Yates & Satterfield (1.) und mittels Potenzansatz (r. mit n_{CO} = -0,57 und n_{H2} = 0,74). Für die Umsatzmodifikation siehe Gl. (5.2) & (5.4). (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 5.34)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Kinetik in erster Abschätzung mit einem Potenzansatz ($m_{\rm CO} = -0.57$, $n_{\rm H_2} = 0.74$) besser als mit einem Ansatz pseudo erster Ordnung oder dem Langmuir-Hinshelwood Ansatz wiedergeben lässt. Diese Gegebenheit ist der (auf eine Temperatur von 215 °C) beschränkten LH-Kinetik geschuldet und bedarf weiterer Untersuchungen. Durch eine Umsatz-Modifikation nach Gl. (5.3) kann die Güte der Modellprognosen verbessert werden. Eine Abnahme der Reaktionsrate durch Stofftransportlimitierung konnte für den untersuchten Partikeldurchmesser von $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$ nicht beobachtet werden (intrinsische Kinetik). Für einen Vergleich der Stofftransportlimitierung verschiedener Partikeldurchmesser sei auf Kapitel 5.3.2.2 verwiesen.

5.2.4 Bewertung der erzielten Olefinselektivität hinsichtlich des theoretischem Maximums

Abschließend werden die gesamten Einflüsse der Reaktionsbedingungen nachfolgend noch einmal kurz dargestellt. Gleichzeitig erfolgt ein Vergleich der erzielten Ausbeuten an C_3 – C_8 1-Olefinen hinsichtlich der in dem Kapitel 3 gesetzten Zielvorgabe, also dem theoretisch erreichbaren Maximum bei einem α -Wert von 0,66 siehe (Abbildung 3.2).

Zur Darstellung des Einflusses der Parameter auf das 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis O/P innerhalb der C₃–C₈ Fraktion, auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α , die Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ und auf die Methanselektivität $S_{\rm CH_4}$ wurden diese in der Tabelle 5.5 in Form einer Entscheidungsmatrix aufgetragen.

Besonders vorteilhaft ist die Erhöhung der **CO-Konzentration** $c_{\rm CO}$ und somit eine Erniedrigung des H₂/CO-Verhältnisses. Dadurch kann die Hydrierung von Olefinen unterdrückt werden, ohne einen deutlichen Einfluss auf die Produktverteilung durch einen veränderten α -Wert zu erzeugen. Dieser Vorteil erfolgt jedoch auf Kosten einer sinkenden Reaktionsgeschwindigkeit. Gegenteilig ist somit die Erhöhung der H₂-Konzentration $c_{\rm H_2}$ zu bewerten. Mittels der Temperatur kann die Reaktionsrate stark angehoben werden, wobei ein konstantes O/P-Verhältnis beibehalten wird. Ein Absinken der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit bei Temperaturerhöhung kann im geringen Maße sogar der Ausbeute an C₃-C₈ dienlich sein. Sowohl eine Erhöhung des Umsatzes $\chi_{\rm CO}$ als auch des Gesamtdruckes $p_{\rm Reaktor}$ zeigte eine unerwünschte Abnahme des O/P-Verhältnisses.

Werden die erzielten Ergebnisse des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators im Vergleich zu einem theoretischen Maximum aufgetragen, ergibt sich Abbildung 5.37. Die Punkte \bigcirc und \bigcirc wurden im Vergleich als große Messpunkte gezeichnet, um auf den Einfluss der Reaktionsbedingungen hinzuweisen. Es wurden für eine bessere Vergleichbarkeit ebenfalls die Daten des unpromotier-

Tab. 5.5: Einfluss der in Kapitel 5.2.3 untersuchten Reaktionsbedingungen auf ausgewählte Bewertungsparameter. Unter **Abb.** sind die der Aussage zugrundeliegenden Abbildungen der Datensätzen zu finden. Es werden nur Aussagen über den $d_{\mathbf{P}} \leq 150 \, \mu \mathrm{m}$ - Feinkorn 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator getroffen. Mit Reaktionsrate = r_{CO} , Methanselektivität = S_{CH_4} und 1-Olefinzu-Paraffin-Verhältnis innerhalb der C₃-C₈ Fraktion = O/P. Es gilt \uparrow für steigend, \rightarrow für gleichbleibend und \downarrow für sinkend.

Reaktionsbedingung	O/P	α	$r_{ m CO}$	$S_{{ m CH}_4}$	Abb.
Erhöhung der Reaktionstemperatur $T_{\rm R}$	\rightarrow	$\sum^{\mathbf{a}}$	\uparrow	\uparrow	5.27
Erhöhung des Gesamtdruckes $p_{\rm R}$	$\sum \mathbf{p}$	\downarrow	\uparrow	\downarrow	5.28
Erhöhung des CO-Um satzes $\chi_{\rm CO}$	\downarrow	\rightarrow	\uparrow	$\mathbf{z}^{\mathbf{a}}$	5.30
Erhöhung der CO-Konzentration $c_{\rm CO}$	\uparrow	\rightarrow	\downarrow	\downarrow	5.31
Erhöhung der H ₂ -Konzentration $c_{\rm H_2}$	\downarrow	\downarrow	\uparrow	\uparrow	5.32
Erhöhung des H ₂ /CO-Verhältnisses	\downarrow	Oc	\uparrow	↑	

^a Nur geringfügige Tendenz ^b Nur tendenzielle Aussage möglich, da starke Unterschiede innerhalb der C_3 - C_8 Fraktion auftreten. ^c komplexer Zusammenhang



Abb. 5.37: Erzielte C_3-C_8 Selektivitäten des 1,5Mn10Co-Si₂ und des 10Co-Si₂ Katalysatoren gegen den theoretischer Massenanteil ω_C an Kohlenstoff der Zielfraktionen C_3-C_8 in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α . Hervorgehoben mit \blacklozenge ist das theoretische Optimum mit einer Selektivität von $S_{C_3-C_8}$ von 59,8% bei einer Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α von 0,66. Durch die großen Datenpunkte der analysierten Katalysatoren soll der komplexe Einfluss der Reaktionsbedingungen, wie in Tabelle 5.5 ersichtlich, dargestellt werden.

ten Katalysators, 10Co-SiO₂, aufgetragen. Für den 10Co-SiO₂-Katalysator zeigt sich der hohe α -Wert von 0,86. Durch diesen können maximal $\approx 31 \text{ Gew.-}\%_{C} \text{ C}_{3}-\text{C}_{8}$ -KWST erzielt werden. Das Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis zeigt sich für diesen Katalysator, wie bereits diskutiert, als zielführend. Dies ist an dem Gehalt an 1-Olefin (\bigcirc) im Vergleich zu der Summe an 1-Olefin und Paraffinen (\bigcirc) zu erkennen, dieser stellt in etwa 2/3 der gesamten Ausbeute. Die Abweichungen vom theoretischen Maximum für $\alpha = 0,86$ ist hauptsächlich durch die Bildung von Methan zu erklären. Diese folgt nicht der Schulz-Flory-Verteilung (Abbildung D.1). Weiterhin wird in dieser Abbildung die Bildung von unerwünschten Sekundärprodukten, wie Alkoholen oder verzweigten Kohlenwasserstoffen, mit einbezogen.

Der 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator zeigt ebenfalls eine Ausbeute von 2/3 1-Olefin (\bigcirc) im Vergleich zur Summe der 1-Olefin und Paraffinen (\bigcirc). Eine Hydrierung der Olefine kann nicht vollständig unterdrückt werden. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit konnte durch die geschickte Wahl des Promotors zu einem α -Wert von 0,72 verschoben werden und weicht zum Optimum (α -Wert von 0,66) um $\Delta \alpha = 0,06$ ab. Wie durch die Auftragung in Abbildung 5.37 ersichtlich, zeigt diese Abweichung jedoch schlussendlich nur eine Abweichung von unter $\sim 2\%$ hinsichtlich des Maximums. Es kann somit von einer erfolgreichen Optimierung hinsichtlich der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit gesprochen werden.

5.3 Untersuchungen am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator als technischer Partikel

Für den industriellen Einsatz eignen sich Partikel erst ab einer Korngröße im Millimeterbereich, da ansonsten die Druckverluste zu hoch wären. Dieser Punkt kann im Labormaßstab vernachlässigt werden. Nachdem ein Katalysator für den industriellen Einsatz das Ziel dieser Arbeit darstellt, sollen in diesem Kapitel die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von Stofftransportlimitierungen am technischen Partikel dargestellt werden. Es erfolgten Untersuchungen sowohl am **Grobkorn** mit einem (charakteristischen) Partikeldurchmesser d_P von 1,6 mm (Kapitel 5.3.1) als auch am **Mittelkorn** mit 0,8 mm Partikeln (Kapitel 5.3.2). Ein besonderes Augenmerk ist auf die Veränderung der Olefinselektivität durch die Reaktivität der Olefine gerichtet. Die physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren sind in Tabelle 5.3 zu finden.

5.3.1 Partikeldurchmesser von 1,6 mm - 1,5Mn10Co-SiO₂ - Grobkorn

In diesem Kapitel wird der mittels Porenvolumenimprägnierung hergestellte Grobkornkatalysator (GK) im Vergleich zum mit Nassimprägnierung hergestellten Feinkornkatalysator (FK) besprochen (siehe Kapitel 4.1 und Anhang B.10 für die detaillierte Beschreibung der Herstellungsmethoden). In Abbildung 5.38 sind die erzielten Selektivitäten und die Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ bei 220 °C aufgetragen. Es ist auffällig, dass sich der GK-Katalysator bezüglich Aktivität und Selektivität stark vom Feinkorn unterscheidet. Für FTS-Katalysatoren wird grundsätzlich eine Abnahme der Reaktionsrate mit steigendem Partikeldurchmesser beobachtet. Dieses kann bei diesem System nicht festgestellt werden. Vielmehr verdoppelt sich erstaunlicherweise die Reaktionsrate nahezu.

Wie die Abbildung 5.38 zeigt, ist eine Zunahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0.72$ (FK) auf $\alpha = 0.81$ (GK) zu verzeichnen. Gleichzeitig findet eine Veränderung in der Produktzusammensetzung statt. Im Vergleich zum Feinkorn produziert das Grobkorn ein Produkt mit hohem Paraffinanteil, während der Olefinanteil um dem den Faktor ~ 3,6 absinkt. Für die Zielfraktion von C₃-C₈-1-Olefinen ist ein Rückgang um ca. 80% (von 38 Gew.-%_C) auf 8 Gew.-%_C) festzustellen. Weiterhin sind eine verdoppelte Methanselektivität, eine Verminderung der Alkoholselektivität um 75% und eine Zunahme von verzweigten Olefinen beim Grobkorn zu erkennen.

Der verminderte Anteil an Olefinen korrespondiert mit der Veränderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (Readsorption, langsamer Abtransport der Olefine aus dem Porensystem und den resultierenden Kettenfortpflanzungsreaktionen) [4, 13]. Es ist weiterhin anzunehmen, das aufgrund eines sich im Porensystem verändernden H_2/CO -Verhältnis Hydrierreaktionen stattfinden, welche Olefine zu Paraffinen umwandeln. Diese Annahme wird durch die Tatsache untermauert, dass laut *Pichler et al.* die Hydrierreaktion die schnellste Reaktion ist, die 1-Olefine eingehen können [86]. Der höhere Anteil der verzweigten Olefine beim GK, zu sehen in der C₃-C₈-Fraktion in Abbildung 5.38, kann auf die Readsorption auf der Katalysatoroberfläche und anschließende Sekundärreaktionen zurückgeführt werden [4, 16–18]. Die höhere CH₄-Selektivität lässt sich auf die stufenweise Spaltung von Olefinen unter Abspaltung von Methan zurückführen [86].



Partikeldurchmesser	CO-Umsatz	$lpha_{{f C}_3-{f C}_{25},{f fit}}$	Reaktionsrate 220 °C
$d_{\rm P} \le 150\mu{\rm m}$	14,6%	0,72	$16,4 \text{ mmol}_{CO} \text{ kg}_{Co}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$d_{\rm P}=1,\!6{\rm mm}$	11,5%	0,81	$25.8 \text{ mmol}_{CO} \text{kg}_{Co}^{-1} \text{s}^{-1}$

Abb. 5.38: Detaillierte Aufteilung der Selektivitäten (o.l.), der C₃–C₈ Fraktion (o.r.) sowie des Umsatzes, des Alpha-Wertes und der Reaktionsrate (u.) für den 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator mit einem Partikeldurchmesser von $d_{\mathbf{P}} \leq 150 \,\mu\text{m}$ - Feinkorn (linke Balken) und $d_{\mathbf{P}} = 1,6 \,\text{mm}$ - Grobkorn (rechte Balken). Selektivitäten links von –·- ergeben 100%, Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. Werte < 1 Gew.-%_C wurden in dieser Abbildung vernachlässigt. Die CO₂-Selektivität ist vernachlässigbar. (Reaktionsbedingungen allg.: H₂/CO = 2/1, p_{Reaktor} = 20 bar, $\vartheta_{\text{Reaktor}} = 220 \,^{\circ}\text{C}$; $\underline{d_{\text{P}} \leq 150 \,\mu\text{m}}$: $m_{\text{Co}} = 561 \,\text{mg}$, $\tau' = 1488 \,\text{kg}_{\text{Co}} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\text{CO}} = 14,6\%$, s. a. Tabelle D.17; $\underline{d_{\text{P}} = 1,6 \,\text{mm}}$: $m_{\text{Co}} = 556 \,\text{g}$, $\tau' = 729 \,\text{kg}_{\text{Co}} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\text{CO}} = 11,5\%$, s. a. Tabelle D.18)

Für den Grobkornkatalysator ergibt sich also ein wachsreicheres Produkt (höherer α -Wert) im Vergleich zum Feinkornkatalysator und die Paraffinselektivität steigt. Dieses Verhalten konnte von *Iglesia et al.* ebenso für einen Katalysator mit Stofftransportlimitierung (Porendiffusion) beobachtet werden [13]. Es bestätigt weiterhin die Theorie, die eine Hydrierung der 1-Olefine oder Kettenwachstumsreaktionen unterstellt [4, 13, 110, 332]. Ferner sei erwähnt, dass mit dem gemahlenen GK die Aktivität und Selektivität des FK erreicht wurde (Abbildung D.17 und Tabelle D.17).

5.3.1.1 Vergleich unterschiedlicher Beschichtungsmethoden zur Herstellung des Grobkornkatalysator

Um einen Fehler bei der Herstellung hinsichtlich einer Entmischung durch fehlerhafte Imprägnierung auszuschließen, wurde eine neue Charge für eine Reproduktionsmessung hergestellt. Die Herstellung des Vergleichskatalysators erfolgte, wie für die Feinkornkatalysatoren, über die Nassimprägnierung, siehe Kapitel 4.1.

Dispersion der aktiven Zentren beim Mangan-Kobaltkatalysator

Durch das Prinzip der Imprägnierung kann es zu unterschiedlich starken lokalen Verteilungen des Kobalts kommen. Durch die begrenzte Diffusion von gelöstem Metall innerhalb der mit Metallsalz gefüllten Poren und einer zu zügigen Trocknung kann es zu erheblichen (Oberflächen) Konzentrationsunterschieden kommen. Im ungünstigsten Fall kann ein Schichtkatalysator entstehen. Diese Effekte entfallen für gemahlene Katalysatoren. Um diese Effekte als Quelle der veränderten Selektivitäten für das Grobkorn auszuschließen, erfolgten EDX-Messungen an einem aufgetrennten technischem Partikel. Die Schnittebene sowie Einwirkungsrichtung der Strahlung können der Abbildung 5.39 entnommen werden. Die Untersuchungen erfolgten koaxial, längs der Rotationsachse und quer zur Rotationsachse. Damit war es möglich, eine verlässliche Aussage



Abb. 5.39: EDX-Messungen durch denn aufgeschnittenen 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator über die Längstsowie die Quer-Messung. Es werden die Herstellungsmethoden der Porenvolumenimprägnierung (l.) und der Nassimprägnierung (r.) verglichen. Die ICP-Messungen dienen als Referenz und können nur als globaler Metallgehalt angegeben werden. (Analysebedingungen: Vergrößerung = 60-fach, Anregespannung = 14 kV, Bedampfung = Kohlenstoff, Methode = Messpunktgitter)

über die Verteilung innerhalb des Partikels zu erlangen. Die Untersuchungen erfolgten mit einem Punktraster, wobei parallele Messpunkte gemittelt wurden (koaxial zwei Messreihen, quer drei Messreihen).

Aus der Abbildung 5.39 lassen sich direkt zwei Aussagen ableiten, da sowohl die Verteilung an Metall über den Partikelquerschnitt als auch die beiden gewählten Beschichtungsmethoden direkt verglichen werden. Es lassen sich für sämtliche Metalle und Imprägnierungen nur geringfügige Abweichungen um einen Mittelwert ausmachen. Einzig bei der Porenvolumenimprägnierung sind in der Partikelmitte geringe Abweichungen bei der Co-Beladung festzustellen.

Unter Berücksichtigung geringer Abweichungen in der Beladung (siehe ICP-OES Auftragung in Abbildung 5.39) lassen sich beide Imprägniermethoden ohne Abstriche miteinander vergleichen. Damit konnte für beide Methoden eine homogene Verteilung der Metalle auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Somit kann eine "Entmischung" der Oberflächenmetalle als Ursache für die Selektivität/Aktivität des Grobkornes ausgeschlossen werden.

Selektivitätsvergleich der Beschichtungsmethoden

Werden die beiden unterschiedlichen Beschichtungsmethoden der Porenvolumenimprägnierung und der Nassimprägnierung miteinander verglichen, lassen sich die Selektivität und Aktivität des Grobkornkatalysators reproduzieren. Die hohe Methanselektivität, das O/P-Verhältnis und auch die Verteilung innerhalb der einzelnen C-Fraktionen können, wie Abbildung 5.40 zeigt, im Rahmen der Messgenauigkeit reproduziert werden. Ebenso ist die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit identisch und die geringe Abweichung der Reaktionsrate (10%) kann vernachlässigt werden.

Die Reproduzierbarkeit der Messung für beide Grobkornkatalysatoren bestätigt, dass kein präparativer Fehler zu den stark vom Feinkorn abweichenden Ergebnissen führt. Dieses stützt die bereits diskutierte These der Stofftransportlimitierung und der Readsorption von Olefinen.



Katalysatol	CO-Offisatz	$lpha_{{f C}_3-{f C}_{25},{f fit}}$	Reaktionsrate 220 °C
Porenvolumen-	11,5%	0,81	$25.8 \text{ mmol}_{CO} \text{ kg}_{Co}^{-1} \text{ s}^{-1}$
imprägnierung			
Nassimprägnierung	13,2%	0,81	$28,5 \text{ mmol}_{CO} \text{ kg}_{Co}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Abb. 5.40: Detaillierte Aufteilung der Selektivitäten (o.l.), der C₃–C₈ Fraktion (o.r.) sowie des Umsatzes, des Alpha-Wertes und der Reaktionsrate (u.) für den mittels **Porenvolumenimprägnie**rung (linke Balken) und **Nassimprägnierung** (rechte Balken) hergestellten 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator. Selektivitäten links von – - – ergeben 100 %, Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. Werte < 1 Gew.-%_C wurden in dieser Abbildung vernachlässigt. Die CO₂-Selektivität ist vernachlässigbar. (<u>Reaktionsbedingungen allg.</u>: $d_{\rm P} = 1,6$ mm, H₂/CO = 2/1, $p_{\rm Reaktor} =$ 20 bar, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220$ °C; <u>Porenvolumenimprägnierung</u>: $m_{\rm Co} = 556$ mg, $\tau' = 729$ kg_{Co} s m⁻³, $\chi_{\rm CO} = 11,5$ %, s. a. Tabelle D.18; <u>Nassimprägnierung</u>: $m_{\rm Co} = 579$ g, $\tau' = 747$ kg_{Co} s m⁻³, $\chi_{\rm CO} = 13,2$ %, s. a. Tabelle D.19)

5.3.1.2 Einlaufverhalten des 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator - Grobkorn

Um das Phänomen der veränderten Produktverteilung besser zu verstehen, wurde auch die (in der FTS übliche) Einlaufphase des Katalysators studiert. Abbildung 5.41 zeigt für das Grobkorn sowohl den Umsatz χ_{CO} als auch die Reaktionsraten bezüglich CO (r_{CO}) und H₂ (r_{H_2}) in Abhängigkeit von der Versuchslaufzeit (Time-on-Stream, TOS). Der abfallende Umsatz und die abfallenden Reaktionsraten lassen sich gut für die ersten 24 h TOS beobachten. Ab diesem Zeitpunkt kann beobachtet werden, dass der Umsatz wieder ansteigt ($\sim 0.2 \% d^{-1}$). Die geringe Veränderung lässt ab 120 h TOS die Annahme von einem stationären Umsatz und Reaktionsrate r_{CO} zu. Für die Reaktionsrate r_{H_2} kann eine Steigerung ab 24 h TOS ausgemacht werden. Diese steigt von ihrem Minimum bei 50 mmol_{H2} kg⁻¹_{CO} s⁻¹ wieder auf 80 mmol_{H2} kg⁻¹_{CO} s⁻¹ und lässt analog zu dem Verbrauch an Kohlenmonoxid die Annahme eines stationären Zustandes ab 120 h TOS zu. Es sei darauf hingewiesen, dass die Ermittlung der H₂-Reaktionsrate messbedingten Schwankungen unterliegt und somit eine reine qualitative Aussage abgeleitet werden kann.



Abb. 5.41: Einlaufverhalten des **Grobkornkatalysators** mit dem CO-Umsatz (l.) und den Reaktionsraten (r.). Die Reaktionsrate von H₂ dient ausschließlich dem Aufzeigen der Tendenz, da die H₂-Messungen einer hohen Messunsicherheit unterliegen. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: Nassimprägnierung, $d_{\rm P} = 1.6$ mm, $m_{\rm Co} = 233 \text{ mg}, \dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 5.021 \text{ h}^{-1}, \dot{V}_{\rm H_{2,\rm STP}} = 10.241 \text{ h}^{-1}, \text{H}_2/\text{CO} = 2/1, p_{\rm Reaktor} = 20 \text{ bar}, \vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \text{ °C}, \tau' = 616 \text{ kg}_{\rm Co} \text{ s m}^{-3}$; Selektivitäten siehe Tabelle D.20)

Die in Abbildung 5.42 dargestellten Bildungsraten und O/P-Verhältnisse zeigen einen ähnlichen Verlauf als die bereits präsentierten Reaktionsraten. Ab 6 h TOS brechen sämtliche bis dato steigenden O/P-Verhältnisse zügig ein. Beispielhaft für die C₃-Körper halbiert sich nahezu das Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis zwischen 6 und 9 h TOS und sinkt mit der TOS innerhalb von 72 h von 3,5:1 unter ein 1:1 Verhältnis. Weiterhin ist bei der zuerst sinkenden Methanbildungsrate nach 6 h ein erneuter Anstieg der Bildungsrate festzustellen.

Es lässt sich festhalten, dass der Grobkornkatalysator zu Beginn des Versuchs eine dem Feinkorn ähnliches Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis aufweist. Nach 6 bis 14 h tritt eine Veränderung sowohl in der Aktivität als auch in der Selektivität ein. Die zeitliche Differenz zwischen dem Auftreten der Phänomene lässt sich auf die komplexen Vorgänge innerhalb der Poren zurückführen. Während in den Poren langkettige KWST akkumulieren, werden die aktiven Zentren bedeckt und erste Massentransportlimitierungen treten durch die flüssigen KWST auf [333]. Mit steigendem Porenfüllgrad wird aus der Gas-Fest-Reaktion eine Gas-Flüssig-Fest-Reaktion und Stofftransportphänomene treten verstärkt auf [333]. Durch den von *Iglesia et al.* diskutierten limitierten Abtransport von 1-Olefinen treten Kettenfortpflanzungsreaktionen bzw. Hydrierungsreaktionen auf, die den steigenden Verbrauch von CO respektive H₂ erklären [13]. Weiterhin kann der Anstieg der Methanbildungsrate durch den Abbau der Olefine erklärt werden [86].



Abb. 5.42: 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse (o.) und der C-Bildungsraten (m. & u.) des Grobkornkatalysators. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 5.41)

5.3.1.3 Umsatzvariation durch Verweilzeitvariation am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator -Grobkorn

Es wurde gezeigt, dass eine Veränderung der Aktivität und Selektivität aufgrund von präparativen Fehlern, wie in Kapitel 5.3.1.1 beschrieben, ausgeschlossen werden kann. Es sollen nachfolgend die Reaktionsbedingungen auf ihren Einfluss untersucht werden, um eine Erklärung für die veränderte Aktivität und Selektivität zu erhalten. Dadurch, dass die Bildungsrate der Olefine direkt an den Umsatz gekoppelt ist, stellt der Einfluss des Umsatzes χ_{CO} eine besonders interessante Einflusskomponente dar. Die in Abbildung 5.43 aufgeführte Umsatzvariation mittels Verweilzeitvariation stellt die erzielten Ergebnisse des technischen Partikels gegen die des Feinkornes dar. Für die Reaktionsrate $r_{\rm CO}$, die Methanselektivität und die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α lassen sich (im Rahmen der Messgenauigkeit) tendenzielle Abnahmen mit steigendem Umsatz ausmachen. Für einen Umsatz $\chi_{\rm CO} \leq 5\%$ kann eine Veränderung der Selektivität festgestellt werden³². Einzig sticht heraus, dass mit steigendem Umsatz die Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse sinken. Dies ist auf die Sekundärreaktionen der Olefine aufgrund der erhöhten lokalen Konzentration zurückzuführen. Bei einem Ethen/Ethan-Verhältnis von null lagen die Komponenten unterhalb der Detektionsgrenze.



Abb. 5.43: Variation des **CO-Umsatzes** mittels Verweilzeitvariation am Grobkorn und der Einfluss auf die Reaktionsrate (**l.o.**), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (**r.o.**), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (**l.u.**) mit C₂: O, C₃: O, C₄: Δ , C₅: Δ , C₆: O, C₇: O, C₈: \bigcirc und die Methanselektivität (**r.u.**). Mit \boxtimes markierte Werte liegen unter der Detektionsgrenze. Als Vergleich sind die Messungen am Feinkorn aufgeführt, welche in Kapitel 5.2.3.3 im Detail diskutiert werden. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: Nassimprägnierung, $d_{\rm P} = 1.6$ mm, $m_{\rm Co} = 233$ mg, H₂/CO = 2/1, $p_{\rm Reaktor} = 20$ bar, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220$ °C, $\tau' = 285$ -1157 kg_{Co} s m⁻³, Feinkorn: siehe Abbildung 5.30)

 $^{^{32}}$ Diese Werte unterliegen ein gewissen Unsicherheit, da eine Umsatzmessung in diesen Bereich fehleranfällig ist.

Grundsätzlich lässt sich die Aussage treffen, dass der Umsatz keinen Einfluss auf die Selektivität des GK zeigt, bis auf die abnehmende O/P-Verhältnisse. Die Aktivität in Form der Reaktionsrate zeigt ebenso keine Veränderung bei einer Umsatzvariation. Als Vergleich kann für das FK eine Steigerung von $r_{\rm CO}$ mit $\chi_{\rm CO}$ festgestellt werden (Kapitel 5.2.3.3). Alle Werte bleiben in Relation zum Feinkorn stationär. Die im Feinkorn bei erhöhtem Umsatz verstärkt hervorgerufenen Sekundärreaktionen sind im GK bereits bei geringen Umsätzen vorhanden. Somit besitzt ein Variation von $\chi_{\rm CO}$ deutlich weniger Einfluss auf die Selektivität. Für eine Umsatzvariation bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (Anhang C.9.4) wurde generell für 200 bis 230 °C ein Absinken der Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse festgestellt. Die Reaktionsrate, die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und die Methanselektivität bleibt für CO-Umsätze über 5% bei 210 bis 230 °C konstant. Für $\chi_{\rm CO}$ unter 5% sinkt $r_{\rm CO}$ und α während die CH₄-Selektivität steigt.

5.3.1.4 Variation des Gesamtdruckes am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator - Grobkorn

Aus der bereits diskutierten Variation des Gesamtdruckes p_{Reaktor} aus Kapitel 5.2.3.2 ist ein Absinken des α -Wertes mit steigendem Druck bekannt. Für die bessere Vergleichbarkeit sind die Daten des Feinkornes erneut in Abbildung 5.44 aufgeführt. Aufgrund der Abhängigkeit des α -Wertes vom Druck für den FK-Katalysator stellt sich die Frage, ob eine Druckerhöhung ebenfalls zum Absinken der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit im Grobkorn führt.

Einen interessantesten Verlauf zeigt die Reaktionsrate $r_{\rm CO}$. Diese steigt beim Grobkorn linear mit steigendem Druck. Dies stützt die These, dass readsobierte Olefine in Aufbaureaktionen mit CO (und H₂) reagieren, zumal deren diffusiver Abtransport limitiert ist. Es sei darauf hingewiesen, dass der Volumenstrom bei allen Drücken konstant gehalten wurde. Somit lagen für die Drücke keine konstanten Umsätze mit $\chi_{\rm CO} = 4,5\%$ bei 9 bar, $\chi_{\rm CO} = 9,1\%$ bei 19 bar und $\chi_{\rm CO} = 11,9\%$ bei 29,5 bar vor. Es sind hierdurch eher die Drücke von 19 und 29,5 bar vergleichbar, die Werte bei 9 bar können auch durch einen Unterschied im Umsatz beeinflusst sein.

Werden die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten beider Partikelgrößen miteinander verglichen (Abbildung 5.44), stellt sich ein gegensätzlicher Verlauf des α -Wertes dar. Es konnte im Grobkorn keine Abnahme festgestellt werden, sondern tendenziell eine Zunahme von α mit steigendem Druck. Die CH₄-Selektivität nimmt mit steigendem Druck ab.

Die Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse zeigen für verschiedene Fraktionen einen unterschiedlichen Verlauf. C₂- und C₃-KWST zeigen ein steigendes Verhältnis zugunsten der Olefinausbeute. Die Veränderungen für C₄- und C₅-KWST sind gering. Für C₆₊-KWST ist ein vermindertes O/P-Verhältnis mit steigendem Druck festzustellen.



Abb. 5.44: Variation des **Gesamtdruckes** am Grobkorn und der Einfluss auf die Reaktionsrate (**l.o.**), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (**r.o.**), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (**l.u.**) mit C₂: O, C₃: •, C₄: Δ , C₅: \blacktriangle , C₆: O, C₇: •, C₈: \bigcirc und die Methanselektivität (**r.u.**). Als Vergleich sind die Messungen am Feinkorn aufgeführt, welche in Kapitel 5.2.3.2 im Detail diskutiert werden. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: Nassimprägnierung, $d_{\rm P} = 1.6$ mm, $m_{\rm Co} = 223$ mg, H₂/CO = 2/1, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220$ °C, $\tau' = 302-892$ kg_{Co} s m⁻³, <u>9 bar</u>: $\chi_{\rm CO} = 4.5$ %; <u>19 bar</u>: $\chi_{\rm CO} = 9.1$ %; <u>29.5 bar</u>: $\chi_{\rm CO} = 11.9$ %; Feinkorn: siehe Abbildung 5.28)

5.3.1.5 Variation der Wasserstoffkonzentration am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator - Grobkorn

Auch beim Grobkornkatalysator ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Reaktionsrate und H₂-Konzentration (Abbildung 5.45). Eine Erhöhung von $c_{\rm H_2}$ (bei konstantem $c_{\rm CO}$) führt zu einer erhöhten Hydrierrate der Olefine. Mit sinkender H₂-Konzentration sinkt auch die Methanselektivität. Im Vergleich zum Feinkornkatalysator kann sogar eine größere Steigung ausgemacht werden. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α ist beim Grobkornkatalysator weitgehend unabhängig von $c_{\rm H_2}$. Mit einer Verminderung der Wasserstoffkonzentration und dem damit verbundenen Absinken des H₂/CO-Verhältnisses wird das Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis für C₃₊ deutlich verbessert. Das verhältnismäßig starke Absinken der Reaktionsrate mit sinkender Wasserstoffkonzentration im Vergleich zum FK deutet auch Diffusionsphänomene an.



Abb. 5.45: Variation der **Wasserstoffkonzentration** am Grobkorn und der Einfluss auf die Reaktionsrate (**l.o.**), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (**r.o.**), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (**l.u.**) mit $C_2:O, C_3: \bigcirc, C_4: \triangle, C_5: \blacktriangle, C_6: \bigcirc, C_7: \bigcirc, C_8: \bigcirc$ und die Methanselektivität (**r.u.**). Als Vergleich sind die Messungen am Feinkorn aufgeführt, welche in Kapitel 5.2.3.5 im Detail diskutiert werden. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: Nassimprägnierung, $d_P = 1,6 \text{ mm}, m_{Co} = 233 \text{ mg}, N_2/H_2/CO = \overline{1,6/2/1-2,6/1/1, c_{CO}} = 159 \text{ mol m}^{-3}, c_{N_2} = 252-415 \text{ mol m}^{-3}, p_{Reaktor} = 30 \text{ bar}, \vartheta_{Reaktor} = 220 \,^{\circ}\text{C}, \tau' = 953-1266 \text{ kg}_{Co} \text{ s} \text{ m}^{-3}, \chi_{CO} = 10,6-11,7\%$, Feinkorn: siehe Abbildung 5.32).

5.3.1.6 Temperaturvariation am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator - Grobkorn

Ein wichtiger Parameter zur Beeinflussung der Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ ist die Reaktionstemperatur. Es konnte eine Steigerung von $r_{\rm CO}$ um den Faktor 1,6 für eine Temperaturerhöhung um 10 K am Feinkornkatalysator festgestellt werden. Somit sollte mittels einer Temperaturvariation auch der Einfluss auf das GK ermittelt werden. Die Temperaturvariation wurde an beiden unterschiedlich imprägnierten Katalysatoren durchgeführt, siehe auch Kapitel 5.3.1.1. Eine Reproduktion der Ergebnisse war möglich. Zwecks der einfacheren Unterscheidung werden die beiden Katalysatoren wie folgt unterschieden: Charge 1: Porenvolumenimprägnierung am Grobkorn.

Charge 2: Nassimprägnierung am Grobkorn.

Die Reaktionsrate nimmt mit sinkender Reaktionstemperatur erwartungsgemäß ab, wie Abbildung 5.46 zeigt. Die Methanselektivität sinkt für niedrige Temperaturen bis auf einen Wert, der dem FK entspricht, ab. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α zeigt, wie schon für den gemahlenen Katalysator, einen nahezu konstanten Wert für Temperaturunterschiede nicht größer als 10 K, nimmt jedoch tendenziell mit steigender Temperatur ab. Wird der α -Wert über einen größeren



Abb. 5.46: Variation der Reaktortemperatur am Grobkorn und der Einfluss auf die Reaktionsrate (1.o.), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (r.o.), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (1.u.) mit C₂: O, C₃: ●, C₄: △, C₅: △, C₆: ○, C₇: ●, C₈: ○ und die Methanselektivität (r.u.). Ergebnisse aus Charge 2, Nassimprägnierung am Grobkorn. Als Vergleich sind die Messungen am Feinkorn aufgeführt, welche in Kapitel 5.2.3.1 im Detail diskutiert werden. Ein Gegenüberstellung der verschiedenen 1-Olefin/Paraffin-Verteilungen ist im Anhang C.9.3 aufgeführt. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: d_P = 1,6 mm, m_{Co} = 233 mg, H₂/CO = 2/1, p_{Reaktor} = 20 bar, τ' = 410-636 kg_{Co} s m⁻³, χ_{CO} = 4,5-10,5 %, Feinkorn: siehe Abbildung 5.27).

Temperaturbereich betrachtet, fällt eine Tendenz zu einem kleineren α mit steigender Temperatur auf. Dieser Effekt lässt sich über die Feinkorn-Messungen bestätigen.

Für die O/P-Verhältnisse zeigt das GK für $T_{\text{Reaktor}} = 210$ bis 230 °C einen quasi stationären Zustand mit leichter Zunahme an Olefinen bei niedriger Temperatur. Dieser Effekt ist für beide Chargen gleich zu beobachten. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Daten in Abbildung 5.47 vergleichbar für Grob- und Feinkorn und unterschiedliche Temperaturen aufgetragen. Die Verhältnisse von Olefinen zu Paraffinen für lassen sich hier gut in einen kleinen Bereich (grau hinterlegt) im niedrigen O/P-Verhältnis festlegen. Für beide Messreihen konnte bei $T_{\text{Reaktor}} =$ 200 °C eine Zunahme der Olefine im Vergleich zu den Paraffinen festgestellt werden, allerdings mit starker Abweichung zwischen den beiden Katalysatoren. Diese Zunahme stützt die These, dass mit sinkender Aktivität der Stofftransport der Olefine aus den Poren schneller abläuft als das Sekundärreaktionen mit Olefinen stattfinden.

In Abbildung 5.48 sind die Reaktionsraten $r_{\rm CO}$ gegen die reziproke Temperatur halblogarithmisch aufgetragen. Es wurden neben den Daten der Temperaturvariation auch die Messungen der Produktanalytik mit aufgetragen. Hierbei zeigt das Symbol \diamond die Messung des gemahlenen Grobkornkatalysators, der mittels Nassimprägnierung (Charge 2) hergestellt wurde. Die Ergebnisse (\diamond) sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit den FK-Messungen, siehe Abbildung D.17 und Tabelle D.17.

Weiterhin ist als Vergleich die <u>theoretische</u> effektive Reaktionsrate r_{eff} angegeben. Diese berechnet sich auf Grundlage des gewählten Potenzansatzes. Der Porennutzungsgrad η wurde über das Thiele-Modul ϕ (Anhang B.3) berechnet.



Abb. 5.47: Vergleich der 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse von Fein- und Grobkorn bei unterschiedlichen Temperaturen. Der in grau gezeichnete Bereich enthält die 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse der beiden Grobkornchargen bei 210–230 °C. Dieser Bereich dient lediglich einem optischem Vergleich zwischen den Temperaturen. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: siehe Abbildungen 5.27, 5.46 & 5.49)



Abb. 5.48: Reaktionsraten in halblogarithmischer Darstellung für alle Untersuchten 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysatoren. Die theoretische, effektive Reaktionsrate r_{eff} wurde mittels des im Anhang C.9.1 berechneten Thiele-Moduls ϕ bzw. des Porennutzungsgrads η bestimmt. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildungen 5.27, 5.46 & 5.49 sowie 5.21 und Tabelle D.20 für die einzelnen Messpunkte)

Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator - Grobkorn

Die Ergebnisse der Temperaturvariationen wurden in Form eines **Arrhenius-Graphen** (Abbildung 5.49) aufgetragen und nach bekannter Methodik die reaktionskinetischen Parameter bestimmt. Es ist ersichtlich, dass beide Chargen eine vergleichbare Steigung aufweisen. Aus diesem Grund werden keine separaten reaktionskinetischen Parameter für die Chargen angegeben.

Aus der Variation der Temperatur wurden die reaktionskinetischen Parameter (Tabelle 5.6), die Aktivierungsenergie $E_{\rm A}$ und der präexponentielle Faktor k_0 , für den Grobkornkatalysator bestimmt. Die Bestimmung erfolgt auf der Grundlage eines Potenzansatzes mit den Reaktionsordnungen $m_{\rm CO} = -0.57$ und $n_{\rm H_2} = 0.74$. Dieser Ansatz bildet die Daten, wie im Kapitel 5.2.3.6 beschrieben, am besten ab.

Werden die Aktivierungsenergien E_A der beiden Partikelgrößen miteinander verglichen, ist die Differenz von 36 kJ mol⁻¹ auffällig. Diese bestätigt den Unterschied in den effektiven Aktivitäten beider Korngrößen.



Abb. 5.49: Arrhenius-Graph in halblogarithmischer Darstellung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors k_0 . Es werden das Feinkorn (○) mit dem Grobkorn aus zwei Chargen verglichen. Die Chargen wurden über Nassimprägnierung (●) und Porenvolumenimprägnierung (●) hergestellt und bereits in Kapitel 5.3.1.1 verglichen. Es wird ein *Potenzansatz* mit $n_{CO} = -0.57$ und $n_{H_2} = 0.74$ zugrunde gelegt. (Reaktionsbedingungen: Grobkorn (Nassimprägnierung) siehe Abbildung 5.46; Feinkorn siehe Abbildung 5.27; Grobkorn (Porenvolumenimprägnierung) - Abweichende Parameter: $m_{Co} = 556 \text{ mg } \tau' = 711-1901 \text{ kg}_{Co} \text{ s m}^{-3}$, $\chi_{CO} = 4.4-17.2\%$)

Tab. 5.6: Reaktionskinetische Paramter für den **Grobkorn** und **Feinkorn** Katalysator nach dem *Potenzansatz*. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $n_{CO} = -0.57$ und $n_{H_2} = 0.74$, Grobkorn siehe Abbildung 5.46, Feinkorn siehe Abbildung 5.27)

Partikeldurchmesser	E_{A}	k ₀
$d_{\rm P} \le 150\mu{\rm m}$	$111{\rm kJmol^{-1}}$	$2{,}16\cdot10^9~mol^{0,83}m^{0,51}kg_{Co}^{-1}s^{-1}$
$d_{\rm P}=1,\!6{\rm mm}$	$75{\rm kJmol^{-1}}$	$6,35 \cdot 10^5 \mathrm{mol}^{0,83} \mathrm{m}^{0,51} \mathrm{kg}_{\mathrm{Co}}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$

5.3.2 Partikeldurchmesser von 0,8 mm - 1,5Mn10Co-SiO₂ - Mittelkorn

Um die These von starken Stofftransportphänomenen im Grobkornkatalysator zu stützen, wurde eine weitere (mittlere) Partikelgröße untersucht. Dieses Mittelkorn hat einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,8 mm. Untersucht wurde die Reaktionskinetik bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten (und damit Umsätzen).

Partikelgrößenverteilung für den Mittelkornkatalysator

Der Mittelkornkatalysator wurde aus dem Grobkornkatalysator hergestellt. Hierzu werden die Partikel mechanisch zerkleinert und durch Sieben klassiert (Siebturm vom Typ AS 200 digit der Firma Retsch). Nachdem es sich bei der mittleren Korngröße um keine definierten Partikel wie bei dem Grobkorn handelt, wurden die Partikel mittels Bildanalyse durch MATLAB klassifiziert. Aus den gewonnenen Daten wurde, wie in Abbildung 5.50 zu sehen, die Partikelgrößenverteilung des Mittelkornkatalysators bestimmt. Der mittlere Partikeldurchmesser beträgt 0,8 mm und der Median liegt bei 0,77 mm. Die Hälfte aller untersuchten Partikel befinden sich zwischen $d_{\rm P}$ 0,6 mm und 1,0 mm.



Abb. 5.50: Box-Plot und Histogramm der Partikelgrößenverteilung. Es wurden durch Bildanalyse mit *MATLAB* 264 Partikel bezüglich ihrer Geometrie ausgemessen.

Selektivität und Aktivität für den Mittelkornkatalysator

Werden die Produktverteilungen und Aktivitäten des Mittel- und Feinkorns miteinander verglichen (Abbildung 5.51), lässt sich eine gute Übereinstimmung feststellen. Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse für den Feinkorn- und Mittelkornkatalysator die gleichen Werte, somit sind bei der Versuchstemperatur von 220 °C Stofftransportlimitierungen auszuschließen.



Abb. 5.51: Detaillierte Aufteilung der Selektivitäten (o.l.), der C₃–C₈ Fraktion (o.r.) sowie des Umsatzes, des Alpha-Wertes und der Reaktionsrate (u.) für den 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator mit einem Partikeldurchmesser von $d_{\mathbf{P}} \leq 150 \,\mu\text{m}$ - Feinkorn (linke Balken) und $d_{\mathbf{P}} \approx 0.8 \,\text{mm}$ - Mittelkorn (rechte Balken). Selektivitäten links von --- ergeben 100%, Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. Werte < 1 Gew.-%_C wurden in dieser Abbildung vernachlässigt. Die CO₂-Selektivität ist vernachlässigbar. (Reaktionsbedingungen allg.: $d_{\mathbf{P}} \leq 150 \,\mu\text{m}$, H₂/CO = 2/1, $p_{\text{Reaktor}} = 20 \,\text{bar}$, $\vartheta_{\text{Reaktor}} = 220 \,\text{°C}$; $\underline{d_{\mathbf{P}} \leq 150 \,\mu\text{m}}$: $m_{\text{Co}} = 561 \,\text{mg}$, $\tau' = 1488 \,\text{kg}_{\text{Co}} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}$, $\chi_{\text{CO}} = 14,6\%$, s. a. Tabelle D.17; $\underline{d_{\mathbf{P}} \approx 0.8 \,\text{mm}}$: $m_{\text{Co}} = 444 \,\text{g}$, $\tau' = 1042 \,\text{kg}_{\text{Co}} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}$, $\chi_{\text{CO}} = 9.8\%$, s. a. Tabelle D.21)

5.3.2.1 Einlaufverhalten des 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator - Mittelkorn

Auch beim Mittelkorn zeigt sich ein Einlaufverhalten mit absinkenden $r_{\rm CO}$ und $r_{\rm H_2}$ und damit sinkendem Umsatz $\chi_{\rm CO}$. Wie in Abbildung 5.52 zu erkennen ist, halbiert sich der Umsatz innerhalb der ersten 48 h TOS, analog lässt sich dies für die Reaktionsraten der reaktiven Gase beobachten. Bei Anheben der Verweilzeit steigt der Umsatz, die CO-Reaktionsrate bleibt jedoch konstant. Der Rückgang der Aktivität auf einen stationären Endwert ist aber nicht auf Stofftransportlimitierung zurückzuführen, sondern vermutlich auf die Formierung des Katalysators.

Werden die Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse und die Bildungsraten betrachtet (Abbildung 5.53), kann eine Steigerung des O/P-Verhältnisses und ein Absinken der Methan-Bildungsrate $r_{\rm BC,CH_4}$ in den ersten 12 h TOS ausgemacht werden. Die Bildung von CH₄ verringert sich auf 60 % des initialen Wertes nach 48 h TOS. Gleichzeitig nimmt die Bildung von Olefinen zu; so kann beispielhaft Ethen seine Bildungsrate $r_{\rm BC,Ethen}$ verdoppeln. Die Bildungsrate der Paraffine bleibt von diesem Effekt nahezu unberührt und erklärt somit das steigende O/P-Verhältnis.

Bei der Erhöhung der Verweilzeit zeigen sich Methan und die C₃₊-KWST unbeeinflusst. Für Ethen/Ethan kann ein Rückgang in $r_{\rm BC,Ethen}$ um ca. 10 % festgestellt werden, was am gestiegenen Umsatz und damit der primären Ethenkonzentration liegt.



Abb. 5.52: Einlaufverhalten des **Mittelkornkatalysators** mit dem CO-Umsatz (l.) und den Reaktionsraten (**r**.). Die Reaktionsrate von H₂ dient ausschließlich dem Aufzeigen der Tendenz, da die H₂-Messungen einer hohen Messunsicherheit unterliegen. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \approx 0.8$ mm, $m_{\rm Co} = 444$ mg, H₂/CO = 2/1, $p_{\rm Reaktor} = 20$ bar, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220$ °C; $\tau' = 673 \, {\rm kg}_{\rm Co} \, {\rm s} \, {\rm m}^{-3}$: $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 8,761 {\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} =$ $17,561 {\rm h}^{-1}$; $\tau' = 908 \, {\rm kg}_{\rm Co} \, {\rm s} \, {\rm m}^{-3}$: $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 6,481 {\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 13,021 {\rm h}^{-1}$; Selektivitäten siehe Tabelle D.21)



Abb. 5.53: 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse (o.) und der C-Bildungsraten (m. & u.) des Mittelkornkatalysators. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 5.52)

5.3.2.2 Temperaturvariation am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator - Mittelkorn

Eine Variation der Reaktionstemperatur ist für den Mittelkornkatalysator von besonderem Interesse. Durch die Partikelgröße zwischen dem des Fein- und Grobkorns wird eine auftretende Stofftransportlimitierung für steigende Reaktionstemperaturen (> 220 °C) erwartet. Daher wurden in Abbildung 5.54 neben den Daten für das Mittelkorn auch GK- und FK-Werte aufgetragen. Die Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ beim Mittelkorn entspricht, für Temperaturen unter ≤ 220 °C, dem des Feinkorns. Die Methanselektivität $S_{\rm CH_4}$ und auch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α sind beim Fein- und Mittelkorn recht ähnlich (220 °C), unterscheiden sich aber recht deutlich vom Grobkorn. Der α -Wert steigt für das MK ab 220 °C an. Dies unterstreicht eine dem Grobkorn



Abb. 5.54: Variation der **Reaktortemperatur** am Mittelkorn und der Einfluss auf die Reaktionsrate (**l.o.**), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (**r.o.**), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (**l.u.**) mit C₂: O, C₃: •, C₄: Δ , C₅: \blacktriangle , C₆: O, C₇: •, C₈: \odot und die Methanselektivität (**r.u.**). Als Vergleich sind die Messungen am Feinkorn und Grobkorn aufgeführt, welche in Kapitel 5.2.3.1 im Detail diskutiert werden. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: $d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}, m_{\rm Co} = 444 \,\mathrm{mg}, \,\mathrm{H_2/CO} = 2/1, \, p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar}, \, \tau' = 491-3112 \,\mathrm{kg_{Co} \, s \, m^{-3}}, \, \chi_{\rm CO} = 8.0-9.3 / 19.4_{240^{\circ}{\rm C}} \,\%$, Feinkorn: siehe Abbildung 5.27, Grobkorn: siehe Abbildung 5.46)

unterstellte Limitierung aufgrund von Porendiffusionseffekten. Werden die Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse betrachtet, kann eine Einteilung in zwei Temperaturbereiche vorgenommen werden. Für 200 bis 220 °C steigt das O/P-Verhältnis für die C₃–C₈-KWST an; nur für C₂ ist eine Abnahme festzustellen. Im Vergleich mit dem Feinkorn konnte diese Tendenz auch für kurzkettige C₃–C₅-KWST festgestellt werden. Der für die Porendiffusion relevante Temperaturbereich von $T_{\text{Reaktor}} > 220$ °C zeigt hingegen eine rapide Abnahme der O/P-Verhältnisse. Dieser Trend kann für die gesamte C₃–C₈-Fraktion beobachtet werden. Die abfallende Bildung von Olefinen unterstreicht, dass ab 220 °C auch beim Mittelkorn Stofftransportlimitierung einsetzt. Im niedrigen Temperaturbereich ($T_{\text{Reaktor}} \leq 220$ °C) folgt die Kinetik dem Feinkornverhalten.

Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter - Mittelkorn

Abbildung 5.55 zeigt anhand der Arrhenius-Auftragung ebenfalls, dass im Bereich 200 bis 220 °C kein Unterschied zwischen dem Feinkorn und dem Mittelkornkatalysator auftritt. Somit kann für diesen Temperaturbereich eine Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden. Dies zeigen auch die Aktivierungsenergien (Tabelle 5.7).

Im Temperaturbereich von 220 bis 240 °C ist beim Mittelkorn ein Anstieg der (effektiven) Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k festzustellen. Die Aktivierungsenergie steigt auf $E_{\rm A} = 156 \, \text{kJ} \, \text{mol}^{-1}$. Wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des GK auf höhere Temperaturen extrapoliert, ist ersichtlich, dass ähnliche k-Werte wie beim MK erreicht werden.



Abb. 5.55: Arrhenius-Graph in halblogarithmischer Darstellung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_{\mathbf{A}}$ und des Häufigkeitsfaktors k_0 . Es wird das Feinkorn (O) und das Grobkorn (Charge 1: \mathbb{O} Charge 2: Δ) mit dem Mittelkorn (\mathbb{O}) verglichen. Es wird ein *Potenzansatz* mit $n_{CO} = -0.57$ und $n_{H_2} = 0.74$ zugrunde gelegt. (Reaktionsbedingungen: Mittelkorn siehe Abbildung 5.54, Feinkorn siehe Abbildung 5.27, Grobkorn: siehe Abbildung 5.46)

Tab. 5.7: Reaktionskinetische Paramter für den **Mittelkorn**, **Grobkorn** und **Feinkorn** Katalysator nach dem *Potenzansatz*. (Reaktionsbedingungen: $n_{CO} = -0,57$ und $n_{H_2} = 0,74$, Mittelkorn siehe Abbildung 5.54, Feinkorn siehe Abbildung 5.27, Grobkorn siehe Abbildung 5.46)

Temperaturbereich	$E_{\mathbf{A}}$	k_0
$d_{ m P} \leq 150{ m \mu m}$		
195225°C	$111\mathrm{kJmol^{-1}}$	$2,\!16\cdot 10^9~{\rm mol^{0,83}m^{0,51}kg_{Co}^{-1}s^{-1}}$
$d_{ m P}pprox 0,8{ m mm}$		
200220°C	$114\mathrm{kJmol^{-1}}$	$4,11 \cdot 10^9 \mathrm{mol}^{0,83} \mathrm{m}^{0,51} \mathrm{kg}_{\mathrm{Co}}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$
220240°C	$156{\rm kJmol^{-1}}$	$1,04 \cdot 10^{14} \text{ mol}^{0,83} \mathrm{m}^{0,51} \mathrm{kg}_{\mathrm{Co}}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$
$d_{ m P}=1,\!6{ m mm}$		
$200230^{\circ}\mathrm{C}$	$75{\rm kJmol^{-1}}$	$6{,}35\cdot10^5~{\rm mol}^{0,83}{\rm m}^{0,51}{\rm kg}_{\rm Co}^{-1}{\rm s}^{-1}$

5.3.2.3 Umsatzvariation durch Verweilzeitvariation am 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator -Mittelkorn

Wie die Temperaturvariation zeigt, wird mit einer Korngröße von $d_{\rm P} \approx 0.8$ mm ein temperaturabhängiger Grenzbereich für die Stofftransportlimitierung erreicht. Dadurch ist es von besonderem Interesse, das Verhalten für verschiedene CO-Umsätze $\chi_{\rm CO}$ zu untersuchen. Durch die Variation von $\chi_{\rm CO}$ kann auf einfache Weise die Konzentration der Primärprodukte innerhalb der Poren erhöht werden. Nachfolgend soll zuerst ein Vergleich zwischen den verschiedenen Korngrößen (Fein-, Mittel- und Grobkorn) bei einer Temperatur $T_{\rm Reaktor}$ von 220 °C erfolgen. Die Ergebnisse sind Abbildung 5.56 zu entnehmen.

Bei (einem) Vergleich der Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ für die verschiedenen Korngrößen fallen zwei Tendenzen besonders auf. Für den Grobkornkatalysator ist eine leicht abfallende Reaktionsrate für steigende Umsätze festzustellen. Der Mittelkornkatalysator zeigt ein dem Feinkorn sehr ähnliches Verhalten mit einer steigenden Reaktionsrate $r_{\rm CO}$. Die Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse beim MK zeigen (wie auch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α) für $\chi_{\rm CO} \leq 10\%$ einen unveränderten Wert. Für Umsätze über diesen Wert kann ein Abfallen der Verhältnisse festgestellt werden. Dieser Rückgang und auch die Absolutwerte entsprechen weitgehend dem Feinkornverhalten (Abbildung 5.30). Beim Grobkorn liegen die O/P-Verhältnisse auf einem deutlich niedrigerem Niveau (Abbildung 5.43).

Diese Ergebnisse bestätigen erneut die getroffene Annahme der Readsorption von Olefinen. Durch den höheren Umsatz liegt eine höhere Konzentration an Olefinen in den Poren vor. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Stofftransportlimitierung weniger stark für das Mittelkorn ausgeprägt sein muss als für das Grobkorn.



Abb. 5.56: Variation des **CO-Umsatzes** mittels Verweilzeitvariation am Mittelkorn und der Einfluss auf die Reaktionsrate (**l.o.**), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (**r.o.**), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (**l.u.**) mit C₂: O, C₃: \bigcirc , C₄: \triangle , C₅: \triangle , C₆: \bigcirc , C₇: \bigcirc , C₈: \bigcirc und die Methanselektivität (**r.u.**). Als Vergleich sind die Messungen am Feinkorn und Grobkorn aufgeführt, welche in Kapitel 5.2.3.3 im Detail diskutiert werden. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: $d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}$, $m_{\rm Co} = 444 \,\mathrm{mg}$, H₂/CO = 2/1, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,^{\circ}$ C, $\tau' = 511-2986 \,\mathrm{kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$, Feinkorn: siehe Abbildung 5.30, Grobkorn: siehe Abbildung 5.43)

Verweilzeitvariation am Mittelkorn für unterschiedliche Temperaturen

Nachfolgend soll die Variation des Umsatzes $\chi_{\rm CO}$ für höhere respektive niedrigere Temperaturen (als 220 °C) diskutiert werden. Abbildung 5.57 zeigt die Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse. Für die Bildungsraten der C₂–C₅-KWST sei an dieser Stelle auf Anhang C.9.5 verwiesen. Es kann klar aufgezeigt werden, dass für niedrige Temperaturen $T_{\rm Reaktor} \leq 210$ °C keine signifikante Änderung in den O/P-Verhältnissen für steigende Umsätze $\chi_{\rm CO}$ festgestellt werden kann (mit Ausnahme der C₂-Fraktion). Für 210 °C kann ein leichtes Abfallen der Verhältnisse gezeigt werden; dies ist jedoch vernachlässigbar. Für 200 °C ist keine Veränderung ersichtlich. Für Temperaturen über 220 °C ist eine stärkere Abnahme der O/P-Verhältnisse mit steigendem Umsatz festzustellen. Die Verhältnisse des Grobkornkatalysators werden in etwa erreicht (vgl. Abbildung 5.43).



Abb. 5.57: 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse des Mittelkorns für die Reaktortemperaturen 200 °C (**l.o.**), 210 °C (**r.o.**), 230 °C (**l.u.**) und 240 °C (**r.u.**) in Abhängigkeit des CO-Umsatzes mit C₂: O, C₃: •, C₄: Δ , C₅: •, C₆: O, C₇: •, C₈: •. Für die 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse bei 200 °C siehe Abbildung 5.56. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}, \, m_{\rm Co} = 444 \,\mathrm{mg}, \,\mathrm{H}_2/\mathrm{CO} = 2/1, \, p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar}, \, \tau' = 491-3112 \,\mathrm{kg}_{\rm Co} \,\mathrm{s} \,\mathrm{m}^{-3}$)

In Abbildung 5.58 sind die Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse von C_2-C_4 für alle Temperaturen gegen den Umsatz aufgetragen. Durch die unterschiedlichen Temperaturen ist, wie bereits diskutiert, ein hoher Unterschied der O/P-Verhältnisse vorzufinden. Dies erklärt die z.T. starke Streuung der Messwerte. Es ist jedoch (gut) möglich, Tendenzen aus den Ergebnissen abzuleiten. Insbesondere Ethen/Ethan zeigt einen abfallenden Verlauf für hohe Umsätze. Bei den C₃- und C₄-Fraktionen tritt ab einem Umsatz von $\approx 20\%$ ebenfalls eine Verringerung im O/P-Verhältnis auf.

Abbildung 5.59 zeigt die Reaktionsraten $r_{\rm CO}$, die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α und die Methanselektivitäten $S_{\rm CH_4}$ bei unterschiedlichen Temperaturen und CO-Umsatzgraden. Um die Darstellung übersichtlich zu halten, wurden die Ergebnisse der verschiedenen Temperaturen auf zwei Abbildungen (nebeneinander) aufgeteilt. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α



Abb. 5.58: 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis für C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoffe für unterschiedliche **CO** - Umsätze und **Temperaturen**. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 5.57)

hat einen nahezu analogen Verlauf zur Reaktionsrate für Umsätze größer 10%. Der Anstieg des α -Wertes ist über die Sekundärreaktionen der Olefine zu begründen. Dies kann mit dem absinkenden O/P-Verhältnissen in Einklang gebracht werden. Für Umsätze kleiner 10% ist eine Streuung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit um einen Mittelwert ohne klaren Verlauf vorzufinden. Die Methanselektivität S_{CH_4} strebt mit steigendem Umsatz unabhängig von der Temperatur gegen einen Wert zwischen 10 und 13%.

Zusammenfassend kann für den Mittelkornkatalysator abhängig von der Reaktionstemperatur sowohl einen stofftransportlimitierter als auch einen unlimitierter Bereich festgestellt werden. Dieses kann bei der Umsatzvariation besonders herausgestellt werden. Für sämtliche untersuchten Temperaturen zeigt der Katalysator eine umsatz- bzw. verweilzeitabhängige Reaktionsrate.



Abb. 5.59: Variation des CO-Umsatzes mittels Verweilzeitvariation am Mittelkorn und der Einfluss auf die Reaktionsrate (o.), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (m.) und die Methanselektivität (u.) für unterschiedliche Temperaturen. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung 5.57)

6 Zusammenfassung und Ausblick

Hintergrund und Zielsetzung

Die Rohstoffverfügbarkeit ist gerade im petrochemischen Sektor fortwährenden Änderungen unterworfen; somit sind die Kosten für die Einsatzstoffe nachgeschalteter organisch-technischer Prozesse ebenfalls Schwankungen unterworfen. Es kann ein Wegfallen wichtiger Sekundär-Produktströme, wie etwa die reaktiven C_{3+} -1-Olefine, erfolgen. Je nach Verfahren ist die Fischer-Tropsch-Synthese eine attraktive Alternative als Quelle der Einsatzstoffe bei gleichzeitiger Reduktion der Treibhausgase. In dieser Arbeit wird die Synthese von C_3 - C_8 -1-Olefinen mittels Fischer-Tropsch-Synthese untersucht.

Durch den Einsatz von Mangan als Katalysatorpromotor (für Kobaltkatalysatoren) kann die Ausbeute an 1-Olefinen erhöht werden. Neuere Studien zeigen jedoch auch ein Absinken der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit bei hohen Mn-Beladungen [10]. Durch Kombination der gesteigerten 1-Olefin-Selektivität innerhalb einer C-Zahl-Fraktion und der verminderten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit kann das Produktspektrum zu einer gesteigerten Ausbeute der C₃–C₈-1-Olefine verschoben werden.

Die Katalysatoren wurden hinsichtlich des Einsatzbereiches in der Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (200 bis 240 °C) bei definierten Standardbedingungen³³ untersucht. Zu Beginn der Arbeit sollte experimentell ein Katalysator gefunden werden, der die höchste Selektivität zur Zielfraktion aufweist. Hierfür wurden Eisensinterkatalysatoren als auch auf SiO₂ geträgerte Mangan-Kobaltkatalysatoren verschiedener Zusammensetzung getestet. An dem aus diesem Screening hervorgegangenen Katalysator wurde anschließend eine Reaktionsparametervariation durchgeführt, um die 1-Olefin-Ausbeute weiter zu steigern und die reaktionskinetischen Parameter zu bestimmen. Mit dem optimierten Katalysator erfolgte eine Untersuchung bezüglich der Diffusionslimitierung im technischen Partikel und die Auswirkung auf Aktivität und Selektivität.

Umfang der Untersuchung und experimentelle Methoden

Zu Beginn dieser Arbeit wurden sowohl Kobalt- als auch Eisenkatalysatoren mit verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt. Die Co-Katalysatoren wurden mit einer Kobaltbeladung von etwa 10 Gew.- $%_{Co}$, soweit nicht anders benannt, auf Siliziumdioxid mit variierendem Mangangehalt als Promotor hergestellt. Die Synthese erfolgte über Nassimprägnierung auf SiO₂ (*Aerolyst 3041* der *Evonik Industries AG* mit *Kobalt(II)-nitrat* und *Mangan(II)-nitrat*). Die Eisen-Sinter Katalysatoren wurden aus den Metalloxiden von Eisen, Kupfer, Zink, Kalium und wahlweise Mangan als zusätzlichem Promotor durch Mahlen und Sintern hergestellt.

Die zu untersuchenden Katalysatoren wurden anschließend auf einen Partikeldurchmesser von $d_{\rm P} \leq 150\,\mu{\rm m}$ gemahlen, mit Quarzsand verdünnt und in einen Rohrreaktor als Festbettschüttung eingebracht. Nach einer Reduktion mit Wasserstoff war ein stationärer Betrieb nach ca.

³³ Standardbedingungen sind ausschließlich auf diese Arbeit bezogen, sie unterliegen keiner allgemeinen Gültigkeit für Fischer-Tropsch-Experimente, sind aber durchaus literaturüblich. Diese wurden wie folgt gewählt: Temperatur T = 210/220 °C, Gesamtdruck p = 20 bar (2 MPa), CO_x-Umsatz $\chi_{CO_x} \approx 10 \%$ H₂/CO_x-Verhältnis von 2:1.

144 h *time-on-stream* (TOS) gewährleistet. Die Untersuchungen fanden unter den definierten Standardbedingungen statt.

Um eine vollständige Verteilung bzw. die jeweiligen Selektivitäten von Paraffinen, 1-Olefinen, Alkoholen und verzweigten Kohlenwasserstoffen zu erhalten, wurde das Produkt über einen Zeitraum von 24 Stunden gesammelt und analysiert.

Bei den Parametervariationen wurde allerdings aufgrund des hohen Aufwandes auf eine ausführliche Produktanalyse verzichtet. Es konnte bei einer Paramaterveränderung nach 8 h TOS erneut stationäres Verhalten nachgewiesen werden und eine Analyse der Gasfraktion erfolgen (Gasanalyse und Online-GC). Um die Aktivität und Selektivität bewerten zu können, wurden die Reaktionsrate $r_{\rm CO}$, die Methanselektivität $S_{\rm CH_4}$, die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit aus den gasförmigen Kohlenwasserstoffen ($\alpha_{\rm C_{5+}}$) und das 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis bestimmt.

Ergebnis des Katalysatorscreenings

Die untersuchten Eisenkatalysatoren wurden sowohl mit Kohlenmonoxid CO als auch mit Kohlendioxid CO₂ als C-Quelle beaufschlagt. Es wurde immer ein Verhältnis von H₂/CO_x = 2:1 eingehalten. Für beide Feed-Gase konnte eine unterschiedliche Aktivität und Selektivität festgestellt werden. Ein CO-haltiges Eduktgas erzielte eine nahezu doppelte Aktivität im Vergleich zu einem CO₂-haltigem Eduktgas. Ebenfalls wiesen mit CO beaufschlagte Katalysatoren einen höheren $\bar{\alpha}$ -Wert und somit einen höheren Anteil an hochmolekularen Kohlenwasserstoffen auf³⁴. Eine Zugabe von Mangan als Promotormetall (30 % Mn relativ zu Fe) schlug sich in einer steigenden Kettenwachstumswahrscheinlichkeit für die CO-Versuche nieder. Die Selektivität innerhalb der Fraktionen blieb bis auf eine steigende Selektivität zu 1-Alkoholen auf Kosten von i-Olefinen unberührt. Gegensätzliches wurde für die CO₂-Versuche beobachtet: Ein $\bar{\alpha}$ -Wert von 0,72 bei gleichzeitiger hoher Selektivität zu Paraffinen und i-Olefinen auf Kosten der 1-Olefine. Durch die Zugabe von Mangan konnte somit kein positives Ergebnis erzielt werden.

Aufgrund der im Sinne der Zielsetzung festgestellten besseren Eigenschaften der Mn-Co-Katalysatoren wurde der Schwerpunkt der Arbeit auf diese gerichtet. Dabei wurden die Katalysatoren mit einem gleichbleibenden Kobaltgehalt von 10 Gew.- $\%_{Co}$ und einem variierenden Mangangehalt von 0 bis 5,4 Gew.- $\%_{Mn}$ hergestellt und analysiert.

Mit steigendem Mangangehalt konnte sowohl eine gewünschte Abnahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α als auch der Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ beobachtet werden. Ab einem Mn-Gehalt von ≥ 2 Gew.- $\%_{\rm Mn}$ konnte keine weitere Abnahme beider Werte festgestellt werden. Gleichzeitig veränderte sich die Produktzusammensetzung zugunsten der 1-Olefine und war besonders bei langkettigen Kohlenwasserstoffen von Bedeutung. Bis zu einem Mn-Gehalt von $\geq 2,5$ Gew.- $\%_{\rm Mn}$ konnte weiterhin ein Anstieg der Selektivität zu 1-Alkoholen festgestellt werden. Diese steigerten sich von 5 Gew.- $\%_{\rm C}$ bei dem unpromotierten Katalysator auf 18 Gew.- $\%_{\rm C}$ bei dem 5,4Mn10Co-SiO₂-Katalysator um mehr als den Faktor drei. Die Methanselektivität blieb dabei im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert.

³⁴ Diese Effekte galten für sämtlich untersuchte Eisenkatalysatoren. Zwecks Vergleichbarkeit wurde der α -Wert über sämtliche Kettenlängen $\bar{\alpha}$ betrachtet.

Beim Vergleich der Eisen- und Kobaltkatalysatoren erwies sich der 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator als der am besten geeignete. Dieser Kobaltkatalysator zeigte eine Kettenwachstumswahrscheinlichkeit nahe dem gesuchten theroretischen Optimum (α von 0,66), während die Selektivität zu 1-Olefinen hoch und zu CO₂ niedrig war.

Untersuchungen am gemahlenen 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator

Für den gemahlenen 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator (Feinkorn) ergaben sich aus einer detaillierten Produktanalyse neben dem α -Wert von 0,72 auch Verteilungen für Paraffine mit $\alpha_{\text{Paraffine}} = 0,78$, für Olefine mit $\alpha_{\text{Olefine}} = 0,64$ und für Alkohole mit $\alpha_{\text{Alkohole}} = 0,74$. Es ergaben sich die Ergebnisse für die Parametervariation wie folgt:

Temperaturvariation - Der Anstieg Reaktionsrate mit der Reaktionstemperatur erfolgte exponentiell gemäß einer Arrhenius-Kinetik. Weiterhin stieg mit wachsender Temperatur auch die Methanselektivität $S_{\rm CH_4}$ an. Es war keine Veränderung an den 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnissen auszumachen. Für einen Temperatursprung von 195 °C auf 225 °C konnte eine Abnahme des α -Wertes um ca. $\Delta \alpha = 0,03$ festgestellt werden.

Druckvariation - Mit steigendem Druck von 10 auf 40 bar konnte eine Abnahme des α -Wertes um $\Delta \alpha = 0,04$ sowie der Methanselektivität S_{CH_4} festgestellt werden. Gleichzeitig wurde die Reaktionsrate r_{CO} nahezu verdoppelt. Für die O/P-Verhältnisse konnte keine allgemeingültige Aussage getroffen werden, da der Effekt für die verschiedenen Kettenlängen unterschiedlich war.

Umsatzvariation durch Verweilzeitvariation - Die Untersuchung der Umsatzvariation erfolgte mittels einer Variation der (modifizierten) Verweilzeit τ' . Veränderungen des α -Wertes und der Methanselektivität waren zu gering, um quantitative Aussagen zu treffen. Eine Zunahme der Reaktionsrate mit steigendem Umsatz χ_{CO} konnte festgestellt werden, während gleichzeitig die 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse abnahmen. Dies wird mit der Readsorption und der weiteren Reaktion der Olefine begründet.

Variation des H₂/CO-Verhältnisses - Die Variation des H₂/CO-Verhältnisses erfolgte durch die Variation der Eingangskonzentration der Eduktgase bei konstantem Druck (N₂ als Verdünnung). Es wurde hierbei stets nur eine Konzentration (CO oder H₂) variiert, während die andere konstant gehalten wurde. Mit steigendem H₂/CO-Verhältnis nahm das 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis ab (gestiegene Wahrscheinlichkeit einer Hydrierungsreaktion). Gleichzeitig nahm die Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ und die Methanselektivität $S_{\rm CH_4}$ mit steigendem H₂/CO-Verhältnis zu. Bei beiden Eduktvariationen gab es lediglich Abweichungen beim α -Wert. Bei der Variation von $c_{\rm CO}$ blieb α konstant, mit steigender Wasserstoffkonzentration $c_{\rm H_2}$ fiel α ab.

Bei der kinetischen Modellierung wurde sowohl ein *Potenzansatz* als auch eine Kinetik nach *Yates & Satterfield*³⁵ mittels Paritätsdiagrammen verglichen. Der *Potenzansatz* zeigte eine höhere Genauigkeit bezüglich der kinetischen Modellierung mit den reaktionskinetischen Parametern wie folgt: $m_{\rm CO} = -0.57$, $n_{\rm H_2} = 0.74$, $E_{\rm A} = 111 \,\mathrm{kJ \, mol^{-1}}$ und $k_0 = 2.16 \cdot 10^9 \,\mathrm{mol^{0.83} \, m^{0.51} \, kg_{\rm Co}^{-1} \, s^{-1}}$.

 $^{^{35}}$ Die Auswertung nach Yates & Satterfield erfolgte ohne Temperaturvariation.

Diffusionseinflüsse (Porendiffusion)

Um Diffusionseinflüsse zu untersuchen, wurden neben dem Feinkorn auch Grobkorn (GK) und Mittelkorn (MK) untersucht. Für ein bessere Übersicht der Messergebnisse werden nachfolgend die beiden untersuchten Partikeldurchmesser $d_{\rm P}$ von 1,6 mm (Grobkorn) und 0,8 mm (Mittelkorn) separat voneinander betrachtet. Das Grobkorn wurde als stabförmiges Extrudat und das Mittelkorn als annähernd kugelförmiger Bruch eingesetzt.

Ergebnisse des Grobkornkatalysators mit einem Partikeldurchmesser von 1,6 mm

Bei dem Einsatz von technischen Partikeln konnten starke Abweichungen in Selektivität sowie Aktivität zum Feinkorn festgestellt werden. Es wurde eine Verdopplung der Paraffin- und Methanselektivität bei gleichzeitiger Verringerung der Olefinselektivität um mehr als den Faktor drei gemessen. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit erhöhte sich von 0,72 auf 0,81 und senkte somit zusätzlich die Ausbeute der gewünschten C₃–C₈-Fraktion. Es konnte ein Anstieg der Reaktionsrate im Vergleich zur intrinsischen Reaktionsrate (Feinkorn) beobachtet werden. Durch den größeren Partikeldurchmesser und damit vorherrschender Porendiffusionslimitierung wurde eine verringerte Reaktionsrate erwartet. Die abweichende Selektivität und Aktivität konnten mit einem zweiten Imprägnierungsverfahren reproduziert werden. Eine inhomogene Verteilung von Kobalt und Mangan konnte mittels EDX-Messungen für beide Grobkornkatalysatoren ausgeschlossen werden. Die beobachteten Effekte sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Diffusionshemmung bei den gesuchten Olefinen und Readsorption/Weiterreaktion zurückzuführen.

Umsatzvariation durch Verweilzeitvariation - Es wurde für die Reaktionsrate, die Methanselektivität und die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit über den untersuchten Umsatzbereich $\chi_{\rm CO}$ von 5 bis 20% keine Veränderung festgestellt. Dabei wurde eine Abnahme des O/P-Verhältnisses mit steigendem Umsatz beobachtet.

Variation des Gesamtdruckes - Für Drücke $p_{\rm R}$ zwischen 10 auf 30 bar gab es keine signifikante Veränderung der O/P-Verhältnisse. Für niedrige Drücke wurde ein sinkender α -Wert sowie eine steigende Methanselektivität $S_{\rm CH_4}$ beobachtet. Es konnte ein linearer Zusammenhang zwischen Reaktionsrate und Druck ermittelt werden.

Variation der Wasserstoffkonzentration - Mit sinkender Wasserstoffkonzentration nimmt die Reaktionsrate sowie die Methanselektivität ab. Für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit war ebenfalls eine Abnahme festzustellen. Die O/P-Verhältnisse nahmen mit sinkender Wasserstoffkonzentration zu (für die C₃-Fraktion um mehr als den Faktor drei), was durch die geringere Verfügbarkeit von Wasserstoff für eine Hydrierreaktion zu erklären ist.

Temperaturvariation - Mit steigender Temperatur ist eine Zunahme der Reaktionsrate und der Methanselektivität verbunden; die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zeigte eine tendenzielle Abnahme. Die O/P-Verhältnisse waren im Temperaturbereich von 210 bis 230 °C konstant, für 200 °C war jedoch ein sprunghafter Anstieg zu beobachten. Die Ergebnisse der Temperaturvariation konnten durch beide Grobkornkatalysatoren verifiziert werden. Als Aktivierungsenergie E_A ergab sich für das Grobkorn 75 kJ mol⁻¹ im Vergleich zum Feinkorn mit 111 kJ mol⁻¹.
Bei einer Temperatur vom 200 °C konnte gezeigt werden, dass sich der Grobkornkatalysator den Ergebnissen des Feinkornkatalysators angleicht, insbesondere die 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse. Somit wird bei einer Temperatur um ca. 200 °C der Grenzbereich des Diffusionseffektes angenommen.

Ergebnisse des Mittelkornkatalysators mit einem Partikeldurchmesser von 0,8 mm

Das Grobkorn wurde gemahlen/gebrochen und klassiert ($d_{\rm P} = 0.6$ bis 1,0 mm), um weitere Erkenntnisse über Aktivität und Selektivität zu erhalten. Es ergab sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von 0,8 mm. Mit dem Mittelkornkatalysator bei Standardbedingungen konnte die identische Aktivität und Selektivität des Feinkornkatalysators gemessen werden. Bei der Betrachtung des Einlaufverhaltens wurde in den ersten 48 h TOS eine kontinuierliche Abnahme des Umsatzes und der Reaktionsraten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beobachtet. Während der ersten 12 h TOS konnte eine zunehmende Bildungsrate für 1-Olefine festgestellt werden; die O/P-Verhältnisse stiegen an. Gleichzeitig sank die Selektivität bzw. die Bildungsrate von Methan. Nach 48 Stunden konnte das System als stationär betrachtet werden. Eine Veränderung der Verweilzeit/des Umsatzes $\chi_{\rm CO}$ wirkte sich nur auf das Ethen/Ethan-Verhältnis aus. Durch die Hydrierung von Ethen war eine geringe Zunahme von $r_{\rm H_2}$ festzustellen.

Temperaturvariation - Es wurde für die Temperaturvariation ein Bereich von 200 bis 240 °C untersucht. Für sämtliche Temperaturen folgten die Ergebnisse einer exponentiellen Funktion hinsichtlich der Reaktionsrate und konnten in Einklang mit den Ergebnissen des Feinkornkatalysators gebracht werden. Mit steigender Temperatur wurde eine Zunahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit beobachtet, während gleichzeitig die O/P-Verhältnisse abfielen. Die Methanselektivität blieb unverändert. Es war somit ein Angleichen des MK-Katalysators an den GK-Katalysator für hohe Temperaturen zu beobachten.

Umsatzvariation durch Verweilzeitvariation - Die Umsatzvariation bei 220 °C zeigte für den Mittelkornkatalysator die gleichen Eigenschaften wie für den Feinkornkatalysator.

Durch eine Umsatzvariation bei mehreren Temperaturen wurden die beiden Einflussgrößen einer umfangreichen Parameterstudie unterzogen. Bei Betrachtung des O/P-Verhältnisses der C₂-C₄-Fraktion konnte eine nahezu temperaturunabhängige Abnahme des Ethen/Ethan-Verhältnisses für steigende Umsätze festgestellt werden. Weiterhin blieben die Propen/Propan- und Buten/Butan-Verhältnisse konstant, solange noch ein ausreichend hohes Ethen/Ethan-Verhältnis (Werte größer 0,5) vorhanden war. Bei sämtlichen Temperaturniveaus konnte sowohl ein Anstieg der Reaktionsrate als auch der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit steigendem Umsatz festgestellt werden. Ein unterschiedlich schneller Anstieg für verschiedene Temperaturen war festzustellen, folgte jedoch keiner Systematik. Einzig bei Umsätzen größer 30 % (Temperatur von 240 °C) flachte der Anstieg ab und näherte sich einem konstanten Wert. Für sämtliche Temperaturen konnte ebenfalls eine fallende Methanselektivität mit steigendem Umsatz gemessen werden. Diese näherte sich bei allen Temperaturniveaus einem Wert von etwa 12 % an.

Fazit und Ausblick

Für die Eisensinterkatalysatoren wurden hohe Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten bei gleichzeitig hohem Anteil an Wassergas-Shift-Reaktion (hohe CO₂-Selektivität) im Vergleich zu Kobaltkatalysatoren festgestellt. Diese Ergebnisse zeigen, dass Eisenkatalysatoren ungeeignet für die wirtschaftliche Synthese von C₃-C₈-1-Olefinen sind. Bei den mit unterschiedlichem Mangangehalt beladenen Kobaltkatalysatoren (0 bis 5,4 Gew.- $\%_{Mn}$) wurde ein Absinken des α -Wertes von größer 0,80 auf 0,68 festgestellt. Es konnte zeitgleich ein Anstieg der Alkoholselektivität von 5 Gew.- $\%_{C}$ bei dem unpromotierten Katalysator auf 18 Gew.- $\%_{C}$ bei dem 5,4Mn10Co-SiO₂-Katalysator gemessen werden. Alkohole sind ein unerwünschtes Sekundärprodukt im Bezug auf die Forschungsfrage. Somit hat sich in dieser Arbeit der 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator als der am besten geeignete Katalysator mit einem α -Wert von 0,72, einer C₃-C₈-1-Olefin-Selektivität von 34 Gew.- $\%_{C}$ und einer Alkoholselektivität von 8 Gew.- $\%_{C}$ erwiesen. Die Variation der Prozessbedingungen zeigte nur geringes Optimierungspotential.

Von besonderem Interesse ist, wie sich die reaktiven 1-Olefine in diffusionslimitierter Umgebung verhalten. Bei der Untersuchung an einem technischem Partikel ($d_{\rm P}$ von 1,6 mm, Grobkorn) konnte eine signifikante Änderung in der Aktivität und der Selektivität festgestellt werden. Eine Verdopplung der Paraffinselektivität bei einer gleichzeitig stark verringerten Olefinselektivität senkte die Ausbeute der Zielfraktion deutlich im Vergleich zum gemahlenen Katalysator $(d_{\rm P} \leq 150\,\mu{\rm m})$. Eine Veränderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (α -Wert) von 0,72 auf 0,81 verstärkt diesen Effekt und es wurde eine Zunahme der Reaktionsrate gemessen. Für einen Mittelkornkatalysator ($d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}$) konnte dieses Ergebnis nicht bestätigt werden. Mit steigendem Umsatz oder Temperatur war es jedoch möglich, Aktivität und Selektivität hin zum Grobkornkatalysator zu entwickeln. Diese Tatsache wird auf die hohe lokale Konzentration an 1-Olefinen in den Poren zurückgeführt. Ein Abtransport der 1-Olefine ist aus dem Porensystem nicht schnell genug möglich und Sekundärreaktionen wie die Teilnahme an Kettenwachstumsreaktionen oder Isomerisierungsreaktionen treten auf. Durch das gesteigerte Kettenwachstum und den Verbrauch von 1-Olefinen wird zusätzlich CO für die Reaktion benötigt, was die erhöhte Reaktionsrate erklären würde. Es lässt sich somit die Aussage treffen, dass im Rahmen dieser Arbeit ein Katalysator für die Synthese von C₃-C₈-1-Olefinen gefunden wurde, die technische Einsetzbarkeit jedoch stark an die Partikelgeometrie gekoppelt ist.

Um die Entwicklung des Katalysator zu einem großindustriell einsetzbaren Produkt hinzuführen, müssen die auftretenden Stofftransportphänomene tiefergehend untersucht werden. Zur Aufklärung der Thematik ist das Einleiten von 1-Olefinen in den Prozess eine Möglichkeit. Veränderungen zu gesteigerten CO-Verbrauchsraten und eine höhere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit müssten sich daraus ergeben. Der technische Einsatz könnte durch das Ausführen als Schalenkatalysator erfolgen. Es wäre so möglich, geringe Druckverluste aufgrund der Partikelgröße zu erzielen, während die Diffusionslimitierung gering gehalten würde.

7 Summary and outlook

Background and purpose

The availability of raw materials is subject to constant changes, especially in the petrochemical sector; thus the cost and availability of the input materials for downstream organic-technical processes are also subject to fluctuations. Depending on the process, the Fischer-Tropsch synthesis can be an attractive alternative as a source of input materials for petrochemistry, with a simultaneous reduction in greenhouse gases. In this work the Fischer-Tropsch synthesis with regard to the synthesis of C_3 - C_8 -1-olefins is investigated.

By using manganese as a catalyst promoter (for cobalt catalysts), the yield of 1-olefins can be increased. However, recent studies also show a decrease in the chain growth probability at high Mn loads [10]. By combining the increased 1-olefin selectivity within a carbon number fraction and the reduced chain growth probability it can lead to an increased yield of the C_3 - C_8 -1-olefins product range.

The catalysts were investigated in relation to their area of application in the low-temperature Fischer-Tropsch synthesis (200 to 240 °C) under defined standard conditions³⁶. For a start in this work, a catalyst with high selectivity to 1-olefins, especially in the carbon number range of 3 to 8 should be found. For this purpose, iron sintered catalysts as well as SiO₂-supported manganese-cobalt catalysts of various compositions were tested. With the catalyst resulting from this screening, a variation of reaction conditions was then carried out in order to further increase the 1-olefin yield and to determine the reaction kineti.

Scope of investigation and experimental methods

At the beginning of this work, both cobalt and iron catalysts with different compositions were prepared. The Co-catalysts were produced with a cobalt loading of about 10 wt.- $\%_{Co}$, unless otherwise specified, with varying manganese content as a promoter. The catalysts were synthesised via wet impregnation of SiO₂ (*Aerolyst 3041* from *Evonik Industries AG* with *cobalt (II) nitrate* and *manganese (II) nitrate*). The iron sintered catalysts were produced by ball milling and sintering metal oxides of iron, copper, zinc, potassium and optionally manganese as an additional promoter.

The catalysts to be investigated were then ground to a particle diameter of $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, diluted with quartz sand and inserted in a tubular reactor as a fixed bed. After a reduction with hydrogen, stationary operation was guaranteed after approx. 144 h *time-on-stream* (TOS). The investigations took place under the defined standard conditions.

In order to obtain a complete distribution or the respective selectivities of paraffins, 1-olefins, alcohols and branched hydrocarbons, the product was collected and analysed over a period of 24 hours.

³⁶ Standard conditions relate exclusively to this work, they are not subject to any general validity for Fischer-Tropsch experiments, but are quite common in the literature. These were chosen as follows: temperature T = 210/220 °C, total pressure p = 20 bar (2 MPa), CO_x conversion $\chi_{CO_x} \approx 10 \%$ H₂/CO_x ratio von 2:1.

For the parameter variations, the activity and selectivity, the reaction rate $r_{\rm CO}$, the methane selectivity $S_{\rm CH_4}$, the chain growth probability ($\alpha_{\rm C_{5+}}$) and the 1-olefin-to-paraffin ratio were evaluated from the gaseous hydrocarbons only after 8 h TOS.

Findings of the catalyst screening

The investigated iron catalysts were exposed to both carbon monoxide CO and carbon dioxide CO_2 as the carbon source. A ratio of $H_2/CO_x = 2:1$ was always maintained and a different activity and selectivity could be determined for the two feed gases. The reactant gas containing CO showed almost twice the activity compared to a reactant gas containing CO_2 . The catalysts exposed to CO also had a higher $\bar{\alpha}$ value and thus a higher proportion of high molecular weight hydrocarbons³⁷. The addition of manganese as a promoter metal (30% Mn relative to Fe) resulted in an increasing chain growth probability for the CO experiments. Within the fractions the selectivity remained unaffected except for an increasing selectivity to 1-alcohols at the expense of i-olefins. The opposite was observed for the CO_2 experiments: A $\bar{\alpha}$ value of 0.72 with a simultaneously high selectivity for paraffins and i-olefins at the expense of the 1-olefins. Thus, the addition of manganese did not result in a positive outcome.

Due to the better properties of the Mn-Co-catalysts determined in the sense of the purpose of this work, the focus was directed towards them. Catalysts with a constant cobalt content of $10 \text{ wt.-}\%_{\text{Co}}$ and a varying manganese content of 0 to $5.4 \text{ wt.-}\%_{\text{Mn}}$ were produced and analyzed.

With increasing manganese content, a desired decrease in the chain growth probability α as well as a decrease in the reaction rate $r_{\rm CO}$ could be observed. From a Mn content of $\geq 2 \, \text{wt.-}\%_{\rm Mn}$, no further decrease in either value could be determined. At the same time, with increasing Mn content the product composition changed in favour of 1-olefins and oxygenates (mainly 1-alcohols). Up to a Mn content of $\geq 2.5 \, \text{wt.-}\%_{\rm Mn}$, an increase in the selectivity to 1-alcohols could be determined. These increased from $5 \, \text{wt.-}\%_{\rm C}$ for the unpromoted catalyst to $18 \, \text{wt.-}\%_{\rm C}$ for the 5.4Mn10Co-SiO₂ catalyst by more than the factor three. The methane selectivity remained unchanged within the scope of the measurement accuracy.

When comparing the iron and cobalt catalysts, the $1.5Mn10Co-SiO_2$ catalyst turned out to be the most suitable. This cobalt catalyst showed a chain growth probability close to the wanted theoretical optimum (α of 0.66), while the selectivity for 1-olefins was high and for CO₂ low.

Studies on the milled 1,5Mn10Co-SiO₂ catalyst

For the ground 1.5Mn10Co-SiO₂ catalyst (fine grain (FG)), a detailed product analysis showed an α value of 0.72 as well as distributions of paraffins with $\alpha_{\text{paraffins}} = 0.78$, olefins with $\alpha_{\text{olefins}} =$ 0.64 and alcohols with $\alpha_{\text{alcohols}} = 0.74$. The results for the parameter variations were as follows:

Temperature variation - The increase in the reaction rate with the reaction temperature was exponential and according to Arrhenius kinetics. Furthermore, the methane selectivity S_{CH_4}

³⁷ These effects were valid for all iron catalysts investigated. For the sake of comparability, the α value was considered over all C fractions $\bar{\alpha}$.

increased with increasing temperature. No change was seen in the 1-olefin to paraffin ratios. For a temperature change from 195 °C to 225 °C, a decrease in the α value of about $\Delta \alpha = 0.03$ could be determined.

Variation of total pressure - With increasing pressure from 10 to 40 bar, a decrease of the α value by $\Delta \alpha = 0.04$ as well as a decrease of methane selectivity S_{CH_4} could be determined. At the same time the reaction rate r_{CO} almost doubled. No general statement could be made for the O/P ratios, as the effect varied for each C fraction.

Conversion variation by variation of residence time - The investigation of the conversion variation was carried out by variation of the (modified) residence time τ' . Changes in the α value and the methane selectivity were too small to make quantitative statements. An increase in the reaction rate with increasing conversion $\chi_{\rm CO}$ could be determined, while at the same time the 1-olefin-to-paraffin-ratios decreased. This is explained by readsorption and following secondary reactions of the olefins.

Variation of the H₂/CO ratio - The H₂/CO ratio was varied by modifying the input concentration of the educt gases at constant pressure (N₂ as a dilution). Only one concentration (CO or H₂) was varied while the other was kept constant. With an increasing H₂/CO ratio, the 1-olefin-to-paraffin ratio decreased (increased probability of a hydrogenation reaction). At the same time, the reaction rate $r_{\rm CO}$ and the methane selectivity $S_{\rm CH_4}$ increased with an increasing H₂/CO ratio. With both educt variations there were only deviations in the α value. For the variation of $c_{\rm CO}$ the α value remained constant, with increasing hydrogen concentration $c_{\rm H_2}$ the α value decreased.

In the kinetic modelling, both a *power law* kinetic and a kinetic model according to *Yates & Satterfield* ³⁸ were compared using parity plots. The *power law* kinetic model fitted the data better.

Diffusion influences (pore diffusion)

In order to investigate the effects of diffusion, large grain (LG) and medium grain (MG) catalysts were also examined in addition to fine grain (FG). For a better overview of the measurement results, the two examined particle diameters $d_{\rm P}$ of 1.6 mm (LG) and 0.8 mm (MG) are described separately from one another in the following. The LG was used as a cylindrical extrudate and the MG as a fraction of approximately spherical particles.

Results of the large grain catalyst with a particle diameter of 1.6 mm

When using technical particles, strong deviations in selectivity and activity compared to the fine grain were found. The paraffin and methane selectivity where twice as high. The chain growth probability increased from 0.72 to 0.81 and thus the yield of the desired C_3 - C_8 fraction was also reduced. An increase in the reaction rate compared to the intrinsic reaction rate (FG) could be observed, even tough a reduced reaction rate was expected due to the larger particle diameter

 $^{^{38}}$ The evaluation according to Yates & Satterfield was carried out without a temperature variation.

and the resulting limitation by pore diffusion. The different selectivity and activity could be reproduced with a second impregnation process. An inhomogeneous distribution of cobalt and manganese could be excluded for both large grain catalysts by EDX measurements. The observed effects are very likely due to diffusion limitation of olefins on the way out of the catalysts pores and thus pronounced readsorption and secondary reactions.

Conversion variation by variation of residence time - No change was found for the reaction rate, the methane selectivity or the chain growth probability over the examined conversion range of $\chi_{\rm CO}$ from 5 to 20 %. A decrease in the O/P ratio with increasing conversion was observed.

Variation of total pressure - For pressures $p_{\rm R}$ between 10 and 30 bar there was no significant change in the O/P ratio. A decreasing α value and an increasing methane selectivity $S_{\rm CH_4}$ were observed for lower pressures. A linear relationship between reaction rate and pressure could be determined.

Variation of the hydrogen concentration - With decreasing hydrogen concentration, the reaction rate, the methane selectivity and the chain growth probability decreases. The O/P ratios increased with decreasing hydrogen concentration (for the C_3 fraction by more than a factor of three), which can be explained by the lower availability of hydrogen for a hydrogenation reaction.

Temperature variation - An increase in the reaction rate and the methane selectivity is associated with an increase in temperature; the chain growth probability showed a tendency to decrease. The O/P ratios were constant in the temperature range from 210 to 230 °C, but a sudden increase was observed for 200 °C. The results of the temperature variation could be verified by both large grain catalysts. The activation energy $E_{\rm A}$ was calculated to be 75 kJ mol⁻¹ for the large grain catalyst and 111 kJ mol⁻¹ for the fine grain.

It was possible to show that at a temperature of 200 °C the LG catalyst starts to align with the results of the fine-grain catalyst, in particular the 1-olefin-to-paraffin ratios. Thus, at a temperature of approx. 200 °C, the threshold region of the diffusion effect is assumed.

Results of the medium grain catalyst with a particle diameter of 0.8 mm

The large grain was crushed and classified ($d_{\rm P} = 0.6$ to 1.0 mm) in order to obtain further information on activity and selectivity. The result was an average particle diameter of 0.8 mm. With the MG catalyst under standard conditions, the identical activity and selectivity of the FG catalyst could be measured. When looking at the run-in behaviour, a continuous decrease in the conversion and the reaction rates of carbon monoxide and hydrogen was observed in the first 48 hours of TOS. An increasing rate of formation of 1-olefins could be observed during the first 12 h TOS; the O/P ratios increased. At the same time, the selectivity respectively the rate of methane formation decreased. After 48 hours, the system was in steady state. A change in the residence time/conversion $\chi_{\rm CO}$ only had an effect on the ethene/ethane ratio. The hydrogenation of ethene resulted in a slight increase in $r_{\rm H_2}$.

Temperature variation - The reaction temperature was varied in a range from 200 to 240 °C. An increase in the chain growth probability was observed with increasing temperature, while

the O/P ratios fell at the same time. The methane selectivity remained unchanged. For high temperatures an aligning of the MG catalyst to the LG catalyst was observed. For 200 to 220 °C a $E_{\rm A}$ of 114 kJ mol⁻¹ and for 220 to 240 °C a value of 156 kJ mol⁻¹ was calculated.

Conversion variation by variation of residence time - The conversion variation at 220 °C delivered analogous results for the medium grain catalyst as for the fine grain catalyst.

By varying the conversion at several temperatures, the two influencing variables were subjected to an extensive parameter study. When looking at the O/P ratio of the C_2-C_4 fraction, an almost temperature-independent decrease in the ethene/ethane ratio for increasing conversion could be determined. Furthermore, the propene/propane and butene/butane ratios remained constant as long as a sufficiently high ethene/ethane ratio (values greater than 0.5) was present. At all temperature levels, both an increase in the reaction rate and the chain growth probability with increasing conversion could be determined. A different rate of increase for different temperatures could be determined, but no systematical relationship was found. Only at conversions greater than 30 % (temperature of 240 °C) the increase levelled off and approached a constant value. A decreasing methane selectivity with increasing conversion was found for all temperatures. This approached a value of about 12 % at all temperature levels.

Conclusion and outlook

For the sintered iron catalysts, high chain growth probabilities with a simultaneous high proportion of water gas shift reaction (high CO₂ selectivity) compared to cobalt catalysts were found. These results show that iron catalysts are unsuitable for the economic synthesis of C₃–C₈-1-olefins. For the cobalt catalysts loaded with different manganese content (0–5.4 wt.- $\%_{Mn}$), a decrease in the α value from larger than 0.80 to 0.68 was found. At the same time, an increase in alcohol selectivity from 5 wt.- $\%_{C}$ for the unpromoted catalyst to 18 wt.- $\%_{C}$ for the 5.4Mn10Co-SiO₂ catalyst can be measured. Alcohols are an undesirable secondary product with regard to the research question. Thus, for this work, it has been proven that the 1.5Mn10Co-SiO₂ catalyst is the most suitable catalyst with an α value of 0.72, a C₃–C₈-1-olefin selectivity of 34 wt.- $\%_{C}$ and an alcohol selectivity of 8 wt.- $\%_{C}$. The optimization of the process conditions by means of a parameter variation showed only low potential.

Of particular interest is how the reactive 1-olefins behave in a diffusion-limited environment. When examining a technical particle ($d_{\rm P}$ of 1.6 mm, large grain), a significant change in activity and selectivity was found. A doubling of the paraffin selectivity going along with a much lower olefin selectivity significantly reduced the yield of the target fraction compared to the milled catalyst ($d_{\rm P} \leq 150 \,\mu$ m). A change in the chain growth probability (α value) from 0.72 to 0.81 intensifies this effect and an increase in the reaction rate was measured. This result could not be confirmed for a medium-grain catalyst ($d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}$). However, with increasing conversion or temperature the activity and selectivity values became more similar to the large grained catalyst. This fact is attributed to the high local concentration of 1-olefins inside the pores. The 1-olefins cannot leave the pore system quick enough and thus secondary reactions such as participation in chain growth, hydrogenation or isomerization reactions can occur. Due to the increased chain growth and the consumption of 1-olefins, additional CO is required for the reaction, which would explain the increased reaction rate. It can be said that within the scope of this work a catalyst for the synthesis of C_3 - C_8 -1-olefins was found, but the technical applicability is strongly linked to the particle geometry.

In order to lead the development of the catalyst to a product that can be used on a large industrial scale, the occurring mass transport phenomena must be investigated in more detail. The introduction of 1-olefins into the process is one possibility to clarify the issue. Changes to increased CO consumption rates and a higher chain growth probability should result from this. The technical application could be carried out as an egg-shell catalyst. Thus it would be possible to achieve low pressure losses due to the particle size, while the diffusion limitation would be kept low.

Anhang A

Ergänzungen zu den theoretischen Grundlagen

A.1 Aspekte der technischen Katalyse

In dem nachfolgenden Kapitel soll der Begriff der Katalyse erläutert und die generelle Wirkungsweise eines Katalysators erörtert werden. Abschließend erfolgt eine ausführliche Betrachtung der heterogenen Katalyse.

A.1.1 Historie der Katalyse

Der Begriff der Katalyse wurde zuerst als "kuriose Phänomene" bezeichnet, da ein weiteres wissenschaftliches Verständnis fehlte [334]. Als einer der erste Berichte gilt die Beschreibung der Zersetzung von Alkohol zu Ethen über Ton im Jahre 1783 von Joseph Pristley (1733–1804) [334]. Johann Wolfgang Döbereiner (1780–1849) ebnete den Weg zur technischen/kommerziellen Nutzung der Katalyse mit dem nach ihm benannten Feuerzeug, bei dem mit einem Platinschwamm ein Wasserstoff/Sauerstoff-Gemisch entzündet wurde [334, 335]. Die Katalyse wurde zu diesem Zeitpunkt als Berührungswirkung oder Kontaktprozess beschrieben [334, 336]. Erstmalig beschrieb Jöns Jakob Berzelius (1779–1848) diese Art von Reaktionen unter dem Begriff der Katalyse (altgriechisch katálysis; deutsch Auflösung) [337]. Er schrieb, dass Katalysatoren "[...] bei diesen Temperaturen sonst nur schlummernde Verwandtschaften zu wecken vermögen [...]" [336, 338]. Der heutige Begriff der Katalyse wurde durch den Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald (1853–1932) geprägt. Auf dem Feld der physikalischen Chemie gilt Ostwald aufgrund seiner zahlreichen Entdeckungen als Begründer dieser Disziplin [339]. Seine bedeutendsten Definitionen der Katalyse lauten wie folgt:

"Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes." — Wilhelm Ostwald, 1894 [340]

"Ein Katalysator ist jeder Stoff, der ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert."

— Wilhelm Ostwald, 1902 [341]

Die Definition, dass ein Katalysator weder verbraucht wird noch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes ändert, während er die Reaktionsrate erhöht, ist somit auf Ostwald zurückzuführen [334, 342]. Die Bedeutung der Katalyse hat in den letzten 200 Jahren stetig zugenommen [343], Heute sind ca. 80 % aller chemischen Prozesse katalytischer Natur [344]. Wurde zu Beginn der Entdeckung der Katalyse davon ausgegangen, dass die Katalysatoren nicht an der Reaktion teilnehmen, ist mittlerweile bekannt, dass Katalysatoren chemische Bindungen mit den Reaktanten eingehen [342]. Die Bindungen sind durch die Definition des Katalysators stets reversibel. Somit ist der Katalysator nach Beendigung der Reaktion wieder in seinem Ausgangszustand, man spricht auch von einem Katalyse-Zyklus, siehe Abbildung A.1. Die gezeigte oberflächenkatalysierte Reaktion kann auf jegliche (katalytische) Reaktion übertragen werden. Der Zyklus besteht aus einer beliebigen Anzahl an Teilreaktionen, an dessen Ende der Katalysator wieder in seinem Ursprungszustand vorliegt. Es lässt sich nur von Katalyse sprechen, wenn dieser Katalyse-Zyklus mehr als einmal durchlaufen wird. [210]



Abb. A.1: Grafische Darstellung einer oberflächenkatalysierte Reaktion von den Edukten A und B $(A + B \rightarrow C)$.

A.1.2 Terminologie und Kennzahlen in der Katalyse

In der Katalyse werden zur katalytischen Bewertung und Beschreibung vereinheitlichte Begriffe genutzt. Die wichtigsten Definitionen sind nachfolgend aufgeführt [345]. Weitere spezifische Definitionen können der Literatur entnommen werden [345]:

- Deaktivierung Von Deaktivierung wird gesprochen, wenn die Aktivität des Katalysators über die Laufzeit abnimmt. Die Gründe dieses Abschwächens können Katalysatorgifte, Sintern der Aktivkomponente oder unerwünschte Reaktionen wie Oligomerisierung des metallorganischen Katalysators sein. Für die in der (kobaltkatalysierten-) Fischer-Tropsch-Synthese auftretenden Arten der Deaktivierung sei auf das Kapitel 2.3.2.3 verwiesen.
- Turnover number TON Mit der TON wird angegeben, welche Anzahl an Eduktmolekülen pro Katalysatormolekül umgesetzt werden können. Die Angabe erfolgt meist in mol_{Edukt} mol_{Kat}⁻¹.
- Turnover frequency TOF Durch die TOF wird der Umsatz an Edukt pro Zeiteinheit und üblicherweise der Stoffmenge an Katalysator dargestellt. In dieser Arbeit wird die TOF als Reaktionsrate r in mmol_{Edukt} kg_{Kat}⁻¹ s⁻¹ angegeben.
- **Time on Stream TOS** Unter der TOS versteht man die Laufzeit des Katalysators unter Reaktionsbedingungen. Eine hohe TOS bis zur Deaktivierung ist gleichbedeutend mit einer hohen Standzeit des Katalysators und spricht meist für eine hohe Wirtschaftlichkeit.

 Rate-determining step RDS — Der RDS (geschwindigkeitsbestimmender Schritt) gibt die langsamste ablaufende Teilreaktion innerhalb des Katalysezyklus an. Der ablaufende Reaktionszyklus kann somit nie schneller sein als der *Rate-determining step*.

A.1.3 Reaktionsmechanismen der Oberflächenkatalyse

Für die Oberflächenkatalyse gibt es verschiedene Wirkungsmechanismen. Diese unterscheiden sich maßgeblich über die Reaktionsweise eines auf der Oberfläche adsorbiertem Atoms/Moleküls mit einem Reaktionspartner. Es hat sich gezeigt, dass der Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood (Abbildung A.2) für eine Großzahl an Oberflächenreaktionen angewendet werden kann, während der Mechanismus nach Eley-Rideal für einige wenige Reaktionen Gültigkeit hat [346]. Auch kombinatorische Ansätze für einen Katalysator sind möglich [347]. So lag nach *Stampfl et al.* für die Oxidation von CO auf Ruthenium zu Reaktionsbeginn ein Eley-Rideal-Mechanismus vor, dieser entwickelte sich während der laufenden Reaktion zu einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [347]. Als spezifischer Mechanismus gilt der Mars-van-Krevelen-Mechanismus, da dieser nur bei Oxidations-Reaktionen auftritt. Ebenso soll nachfolgend auf den Potenzansatz, ein rein die effektive Kinetik beschreibendes Modell (ohne mechanistische Grundlage und das Sabatier Prinzip zur Bewertung der Bindungsstärke), eingegangen werden.

Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Bereits 1922 beschrieb *Irving Langmuir* (1881–1957) den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH) hinsichtlich seiner Funktionsweise [348, 349]. Dieser wurde nachfolgend von *Cyril N. Hinshelwood* (1897–1967) weiterentwickelt [350]. Der LH-Mechanismus basiert auf der Annahme, dass die Reaktanten aus der Gasphase auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren. Durch den energetisch optimierten Zustand aufgrund der Adsorption reagieren die Atome/Moleküle auf der Oberfläche zum Produkt. Dieses wird anschließend von der Katalysatoroberfläche desorbiert und die Katalysatoroberfläche, respektive die aktiven Zentren, stehen für eine neue Adsorption zur Verfügung. Eine vereinfachte grafische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ist in Abbildung A.2 zu sehen.

Um einen reaktionskinetischen Ansatz zu formulieren, wird zuerst die Reaktionsrate r in Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k(T) (siehe Gl. (A.6)) und den Partialdrücken $p_{\rm A}$ und $p_{\rm B}$ mittels Gl. (A.1) beschrieben. Durch das Adsorptionsgleichgewicht der Reaktanten und



Abb. A.2: Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismuss zur Adsorption und Reaktion von Edukten an der Katalysatoroberfläche [334]. Der Elay-Rideal-Mechanismuss sowie der Mechanismus nach dem Mars-van-Krevelen-Modell (spielt für diese Arbeit ein untergeordnete Rolle) sind in Abbildung A.6 dargestellt.

der sofortigen Desorption des Produktes ist der Partialdruck proportional zum Bedeckungsgrad θ [334]. Somit ergibt sich der reaktionskinetische Ansatz für die Reaktionsrate in Abhängigkeit der Bedeckungsgrade θ_A und θ_B , beide erster Ordnung, nach Gleichung (A.1) [334].

$$r = k(T) \cdot \theta_{\rm A} \cdot \theta_{\rm B} \tag{A.1}$$

Durch eine konkurrierende Adsorption auf der Katalysatoroberfläche kann der Bedeckungsgrad mittels der Mischadsorption und in Abhängigkeit der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten $K_{\rm A}$ und $K_{\rm B}$ nach Gleichung (A.2) ausgedrückt werden [334].

$$\theta_{\rm A} = \frac{K_{\rm A} \cdot p_{\rm A}}{1 + K_{\rm A} \cdot p_{\rm A} + K_{\rm B} \cdot p_{\rm B}} \quad \text{bzw.} \quad \theta_{\rm B} = \frac{K_{\rm B} \cdot p_{\rm B}}{1 + K_{\rm B} \cdot p_{\rm B} + K_{\rm A} \cdot p_{\rm A}} \tag{A.2}$$

Durch Einsetzen von Gl. (A.1) und Gl. (A.2) ergibt sich als reaktionskinetischer Ansatz nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus Gl. (A.3).

$$r = k(T) \cdot \frac{K_{\mathrm{A}} \cdot K_{\mathrm{B}} \cdot p_{\mathrm{A}} \cdot p_{\mathrm{B}}}{(1 + K_{\mathrm{A}} \cdot p_{\mathrm{A}} + K_{\mathrm{B}} \cdot p_{\mathrm{B}})^2}$$
(A.3)

Eley-Rideal-Mechanismus

Der Eley-Rideal-Mechanismus nach Dan Eley (1914–2015) und Eric Rideal (1890–1974) unterstellt, dass ein oberflächengebundenes Molekül mit einem Molekül aus der Gasphase reagiert. Dieser Mechanismus wurde von Langmuir ebenfalls 1922 erwähnt [348, 349]. Eley und Rideal stellten diesen Mechanismus bei Experimenten bezüglich der Parawasserstoffumwandlung an Wolfram auf [351]. Der reaktionskinetische Ansatz bezüglich der Reaktionsrate r mit $p_{\rm B}$ als Partialdruck des Reaktanten in der Gasphase lautet [334]:

$$r = k(T) \cdot \theta_{\rm A} \cdot p_{\rm B} = k(T) \cdot \frac{K_{\rm A} \cdot p_{\rm A} \cdot p_{\rm B}}{1 + K_{\rm A} \cdot p_{\rm A}}$$
(A.4)

Im Vergleich zum Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus adsorbiert beim Eley-Rideal-Mechanismus nur eines der Moleküle auf der Katalysatoroberfläche, während das andere in der Gasphase verweilt und direkt mit dem Oberflächen-Molekül reagiert. Das gebundene Produkt desorbiert direkt nach der Reaktion. Ein Vergleich der beiden Ansätze ist im Anhang in Abbildung A.6 ersichtlich.

Mars-van-Krevelen-Mechanismus

Bei dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus³⁹ handelt es sich um einen Oberflächenadsoprtionsmechanismus besonders für Oxidationsreaktionen. Hierbei reagiert ein adsorbiertes Molekül mit dem Gittersauerstoff des Katalysators samt anschließender Regeneration mit Sauerstoff aus der Gasphase (Abbildung A.6).

³⁹ Der Mars-van-Krevelen-Mechanismus spielt in der FTS eine untergeordnete Rolle und soll daher in dieser Arbeit nicht weiter beachtet werden.

Potenzansatz

Für die Beschreibung der chemischen Reaktion ohne mechanistische Grundlage kann zumeist auch der vereinfachte Potenzansatz verwendet werden. Durch diesen kann die Reaktionsrate r in Abhängigkeit der Konzentration c der einzelnen Komponenten, der Reaktionsordnung n sowie der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k nach Gl. (A.5) ausgedrückt werden.

$$r = k(T) \cdot c_{\mathcal{A}}^{n_{\mathcal{A}}} \cdot c_{\mathcal{B}}^{n_{\mathcal{B}}} \cdot \dots$$
(A.5)

Das Sabatier-Prinzip

Das Sabatier-Prinzip ist nach dem französischen Forscher *Paul Sabatier* (1854–1941) benannt und fundamental für die Beurteilung von Katalysatoren bezüglich ihrer Eignung in der Oberflächenkatalyse. Das im frühen 20. Jahrhundert formulierte Prinzip [352–354] beschreibt den Zusammenhang zwischen der Bindungsstärke und der Aktivität. Die Reaktanten sollten mit der richtigen Stärke auf dem Katalysator binden [355]. Ein zu schwach bindender Reaktant geht keine Interaktion mit dem Katalysator ein, wobei ein zu stark bindender Reaktant/bindendes Produkt nicht mehr abgelöst wird und die aktiven Zentren blockiert. Die bekannte Auftragung von Aktivität gegen Bindungsstärke, das sog. Vulkan-Diagramm, wurde erstmalig von *Balandin* eingeführt [356, 357]. Eine Darstellung für Fischer-Tropsch-Katalysatoren ist beispielhaft in Abbildung A.12 zu finden. Die Beziehung zwischen Kinetik und Thermodynamik kann durch die Brønsted-Beziehung beschrieben werden [358]

A.1.4 Quantitative Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen

Zur Beschreibung des Einflusses der Temperatur auf die Rate einer Reaktion wird die nach Svante Arrhenius (1859–1927) benannte Arrhenius-Gleichung, Gl. (A.6), genutzt. Diese wurde im Jahre 1889 von Arrhenius postuliert [359, 360] und beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k durch den präexponentiellen Faktor k_0 , die Aktivierungsenergie E_A , die allgemeine Gaskonstante R und die Temperatur T.

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\rm A}}{{\rm R} \cdot T}\right) \tag{A.6}$$

Die Arrhenius-Gleichung setzte sich zum Beschreiben der Reaktionskinetik gegenüber anderen Modellen durch, wie etwa der Drei-Parameter-Gleichung von van't Hoff von 1884 oder dem Modell nach Harcourt und Esson von 1895 [361]. Die Modelle bildeten zwar die Reaktionen besser ab, durch die Arrhenius-Gleichung war jedoch ein tieferer Einblick in die Kinetik möglich, da E_A in Verbindung mit der Energiebarriere der Reaktion steht [361].

A.2 Stofftransport in porösen Systemen

In der technischen Katalyse ist der Transport von Edukten zum Katalysator und von Produkten aus dem System von essentieller Bedeutung. In einem idealen System kommt es zu keiner Verknappung an Edukten für die Reaktion; in realen Systemen ist dies jedoch selten der Fall. Nachfolgend soll auf diese Stofftransportphänomene eingegangen werden.

Für technische Reaktionen werden häufig geträgerte Katalysatoren verwendet. Hierbei erfolgt ein Einsatz als Formkörper mit einem Durchmesser von mehr als etwas 1 mm, um den Druckverlust möglichst gering zu halten [67]. Es ergibt sich hierbei jedoch die Problematik, dass die Reaktanten und Produkte durch das Porensystem des Formkörpers hin zu den aktiven Zentren gelangen müssen. Eine Darstellung der sieben Schritte des Stofftransports in porösen Systemen ist in Abbildung A.3 ersichtlich. Nachfolgend werden die einzelnen Schritte kurz erläutert. Es wird eine Reaktion unterstellt, in der das Edukt sowie das Produkt gasförmig vorliegt.



- 1. Die Moleküle treten aus der Gasphase in die laminare Grenzschicht um den Katalysatorpartikel ein und erreichen die Feststoffoberfläche.
- 2. Diffusion der Reaktanten durch die Pore hin zum aktiven Zentrum.
- 3. Adsorption der Reaktanten aus der Gas-Phase auf die Oberfläche der aktiven Komponente, den aktiven Zentren.
- 4. Katalysierte Reaktion der Moleküle zum Reaktionsprodukt.
- 5. Desorption des Produktes von den aktiven Zentren.
- 6. Diffusion des Produktes durch das Fluid aus den Poren.
- 7. Übergang des Produktes aus der laminaren Grenzschicht in die Gasphase und Abtransport.

Abb. A.3: Die neun Schritte der Katalyse für eine Reaktion von A nach \mathbf{B} (A \rightarrow B).

Die Schritte 3 bis 5 sind dabei Reaktionsmechanismen der Oberflächenkatalyse (Anhang A.1.3) wie der Langmuir-Hinshelwood- oder der Eley-Rideal-Mechanismus. Diese stellen die chemische Reaktion am Katalysator dar. Die Katalyse in porösen Katalysatoren kann als ein Wechselspiel aus der chemischen Reaktion, der intrinsischen Kinetik (Mikrokinetik) und den Stofftransportphänomenen betrachtet werden. Werden sowohl die intrinsische Kinetik als auch der Stofftransport betrachtet, spricht man von Makrokinetik.

Porendiffusion und ihr Einfluss auf die chemische Reaktion

Für poröse Systeme ist zu beachten, dass die Diffusion in den Poren in Konkurrenz zur chemischen Reaktion steht. Können nicht genug Reaktanten in das Porensystem eingebracht werden, kommt es zu einer Verknappung der Reaktanten und einem Konzentrationsgradienten innerhalb der Pore. Diese Effekte zeigen sich besonders bei hohen Temperaturen, wie nachfolgend erörtert. Der Diffusionskoeffizient für Gase weist eine erhöhte Temperaturabhängigkeit $(T^{1,5}-T^2)$ auf [362]; für Flüssigkeiten hat die Temperatur (T^1) einen linearen Einfluss [363]. Bei chemischen Reaktionen hingegen steigt die Reaktionsrate mit steigender Temperatur quasi exponentielle $(e^{\frac{-C}{T}})$. Der erhöhte Bedarf an Edukt durch die Reaktion kann somit nicht mehr zur Verfügung gestellt werden. Die Diffusion wird in diesem Moment ein mitbestimmender Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit.

Mittels ϕ wird das 1939 [364] von *Ernst Thiele* (1895–1993) beschriebene Thiele-Modul (für eine Reaktion erster Ordnung) nach Gleichung (A.7) dargestellt [3]. Mit dieser dimensionslosen Kennzahl kann das Vorhandensein eines Diffusionseinflusses bewertet werden. Je größer der Thiele-Modul ϕ , desto stärker prägt sich ein Konzentrationsgradient innerhalb der Pore aus.

$$\phi = L \sqrt{\frac{2k_{\rm A}}{D_{\rm A} \cdot r_{\rm P}}} = L \sqrt{\frac{k_{\rm A} \cdot A_{\rm int,V}}{D_{\rm A}}} \tag{A.7}$$

Bei einem ausgeprägten Konzentrationsgradienten $(\uparrow \phi)$ wird die Reaktionsrate nicht mehr nur durch die Reaktionskinetik, sondern ebenso durch den Stofftransport limitiert - man spricht von einer effektiven Reaktionsrate r_{eff} . Wird diese als Quotient zur reinen chemischen Reaktionsrate rbetrachtet, ergibt sich der Porennutzungsgrad η_{Pore} nach Gl. (A.8). Dieser beschreibt letztendlich in welchem Maße die Reaktionsrate durch den Stofftransport in der Pore limitiert wird. Weiterhin kann der Porennutzungsgrad auch durch die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} oder den Weisz-Modul Φ beschrieben werden. Der Weisz-Modul basiert im Vergleich zum Thiele-Modul auf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} [3]. Werden anstelle von einzelnen Poren ganze poröse Partikel betrachtet, bleibt die Gleichung für einen geometrisch nicht spezifizierten Partikel in guter Näherung gültig.

$$\eta_{\text{Pore}} = \frac{r_{\text{eff}}}{r} = \frac{k_{\text{eff}}}{k} = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}$$
(A.8)

Um das Modell von einer einzelnen Pore auch auf poröse Partikel übertragen zu können, müssen nachfolgende Aspekte betrachtet werden. Die Annahme der Porenlänge L als charakteristische Länge kann nicht übertragen werden. Stattdessen wird das Verhältnis des Partikelvolumens $V_{\rm P}$ zur äußeren Oberfläche $A_{\rm ext,V}$ als neue charakteristische Länge gewählt. Der molare Diffusionskoeffizient $D_{\rm A}$ muss um die Porosität ϵ des Partikels und die natürlich vorkommende

Gewundenheit der Pore, der Tortuosität τ nach Gleichung (A.9) erweitert werden. Somit kann mit dem effektiven molaren Diffusionskoeffizienten $D_{A,eff}$ die Porenstruktur konkreter beschrieben werden als mit dem molaren Diffusionskoeffizienten D_A .

$$D_{\rm A,eff} = \frac{\epsilon}{\tau} \cdot D_{\rm A} \tag{A.9}$$

Weiterhin ist zu beachten, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für verschiedene Bezugsgrößen berechnet werden kann [3]. Über die volumenbasierte Oberfläche $A_{int,V}$ und die Dichte des Partikels ρ_P kann nach Gl (A.10) die volumenbezogene (k_V) , die oberflächenbezogene (k_A) und massenbezogene (k_m) Reaktionsgeschwindigkeitskonstante umgerechnet werden [3].

$$k_{\rm V} = k_{\rm A} \cdot A_{\rm int,V} = k_{\rm m} \cdot \rho_{\rm P} \tag{A.10}$$

Aus den genannten Punkten kann das Thiele-Modul für eine Reaktion aus Gleichung (A.7) zu Gleichung (A.11) überführt werden [3].

$$\phi = \frac{V_{\rm P}}{A_{\rm ext,V}} \sqrt{\frac{k_{\rm m} \cdot \rho_{\rm P}}{D_{\rm a,eff}}} = \frac{V_{\rm P}}{A_{\rm ext,V}} \sqrt{\frac{k_{\rm A} \cdot A_{\rm int,V}}{D_{\rm a,eff}}}$$
(A.11)

Für die typischen eingesetzten Formkörper kann das Thiele-Modul für sphärische Körper nach Gl. (A.12) und für zylindrische Körper nach Gl. (A.13) verwendet werden. Die korrespondierenden Porennutzungsgrade errechnen sich für Sphären nach Gl. (A.14) und Gl. (A.15) für Zylinder. Dabei stellen I_0 und I_1 die sog. Bessel-Funktionen dar. [3]

$$\phi = \frac{d_{\rm P}}{6} \sqrt{\frac{k_{\rm m} \cdot \rho_{\rm P}}{D_{\rm a,eff}}} \qquad (A.12) \qquad \phi = \frac{d_{\rm Zyl}}{4} \sqrt{\frac{k_{\rm m} \cdot \rho_{\rm P}}{D_{\rm a,eff}}} \qquad (A.13)$$

$$\eta_{\rm P} = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right)$$
 (A.14)
$$\eta_{\rm Zyl} = \frac{1}{\phi} \left[\frac{I_{1(2\phi)}}{I_{0(2\phi)}} \right]$$
 (A.15)

In der Abbildung A.4 ist der Porennutzungsgrad η in Abhängigkeit vom Thiele-Modul für zylindrische Körper dargestellt. Der steigende Einfluss der Stofftransportlimitierung mit einem steigenden Konzentrationsgradienten innerhalb des Partikels kann so verdeutlicht werden.

Gas-Flüssig-Stoffübergang

Werden in der Reaktion neben gasförmigen auch flüssige Produkte produziert, lagern sich diese als flüssige Phase im Katalysatorpartikel an. Somit müssen mit fortschreitender Laufzeit gasförmige Edukte erst in die Flüssigphase übergehen, um die aktiven Zentren erreichen zu können. Da dies in der Fischer-Tropsch-Synthese geschieht, soll kurz auf diese Art des Stoffübergangs eingegangen werden. Der Konzentrationsgradient gilt als treibende Kraft. Der Stofftransport an der Gas-Flüssig-Grenzschicht lässt sich vereinfacht durch die Zweifilmtheorie nach *Warren Lewis* (1882– 1975) und *Walter Whitman* (1895–1974) beschreiben [365]. Die mathematische Beschreibung des Stofftransportes durch eine Grenzschicht erfolgt dabei mit dem ersten Fick'schen Gesetz nach *Adolf Fick* (1829–1901) [366]. Für eine weitere Beschreibung sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [3].



Abb. A.4: Abhängigkeit des Porennutzungsgrades η vom Thiele-Modul ϕ für zylindrische Partikel.

Einfluss von Poren- und Grenzschichtdiffusion auf die chemische Reaktion

Die Stofftransportlimitierung ergibt sich aus dem Zusammenspiel der Porendiffusion mit der Grenzschichtdiffusion. Diese können als in Reihe geschaltete (Diffusions-) Widerstände betrachtet werden [3]. Somit ist es möglich, die beiden Therme zusammenzufassen. Um dies zu ermöglichen, bedarf es der Darstellung von Gl. (A.8) als Potenzansatz ähnlich zu Gl. (A.5). Für eine durch Porendiffusion limitierte Reaktion erster Ordnung bezüglich der Konzentration c_A ergibt sich aus Gleichung (A.8) ein Ausdruck für die effektive Reaktionsrate r_{eff} zu Gl. (A.16).

$$r_{\rm eff} = \eta \cdot r = \eta \cdot k_{\rm m} \cdot c_{\rm A} \tag{A.16}$$

Die Temperatur hat, wie bereits diskutiert, einen erheblichen Einfluss auf das Zusammenspiel von chemischer Reaktion/Kinetik und dem Stofftransport. In dem in Abbildung A.5 aufgetragenen Arrhenius-Diagramm lässt sich dieser Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsrate nachvollziehen. Für niedrige Temperaturen ist das Konzentrationsprofil der Reaktanten homogen über die Porenstruktur. Somit liegt <u>keine</u> Stofftransportlimitierung für die Reaktion vor und die Reaktionsrate wird einzig durch die Kinetik der Reaktion limitiert.

Steigt die Temperatur an, steigt die Reaktionsrate r schneller an als der Diffusionskoeffizient D; dadurch kommt es zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten innerhalb der Poren. Nicht jedes aktive Zentrum im Partikel kann mit einer ausreichenden Anzahl an Reaktanten versorgt werden. Die Reaktionsrate ist nunmehr von der Diffusion der Stoffe innerhalb der Partikel abhängig. Charakteristisch für diesen Bereich ist, dass bei einer kinetischen Auswertung ungefähr die halbe Aktivierungsenergie E_A bestimmt wird [334].



Reziproke Temperatur T⁻¹ in K⁻¹

Abb. A.5: Effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} in Abhängigkeit der (reziproken) Temperatur. Zur Anschaulichkeit ist der Konzentrationsgradient des Reaktanten A c_A über den Partikeldurchmesser aufgetragen. Hohe Temperaturbereiche, in denen keine Katalyse mehr stattfindet, bleiben in dieser Abbildung unbeachtet.

Mit weiter steigender Temperatur reagieren alle Reaktanten schon auf der äußeren Partikeloberfläche des Katalysators und die aktiven Zentren innerhalb des Formkörpers können nicht mehr versorgt werden. Die Reaktionsrate ist also vollständig von der Diffusion durch die laminare Grenzschicht um den Partikel abhängig.

A.3 Reaktionsprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese und ihr Einfluss auf das Reaktionssystem

Im nachfolgen Kapitel wird der Einfluss der primären Reaktionsprodukte auf die FTS thematisiert. Hierbei wird auf die Kohlenwasserstoffe, das durch die Wassergas-Shift-Reaktion produzierte Kohlendioxid und das größte Koppelprodukt, Wasser, eingegangen.

A.3.1 Einfluss von Kohlenwasserstoffen auf die Fischer-Tropsch-Synthese

Die FTS erzeugt neben reaktionsträgen gesättigten linearen Kohlenwasserstoffen (Paraffinen) auch reaktionsfreudige Stoffe wie kurzkettige 1-Olefine oder sauerstoffhaltige Verbindungen, mit denen es zu Sekundärreaktionen kommen kann. Um den Einfluss der reaktiven Verbindungen auf die FTS zu untersuchen, werden diese Reaktanten in der Laborpraxis dem System im Feed-Gas beigemischt. Somit ist nachfolgend von beigemischten Stoffen die Rede, wenn deren Einfluss diskutiert wird.

Durch die Readsorption von Olefinen und dem daraus resultierendem Kettenwachstum sind die hohen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten von Co-Katalysatoren zu erklären [4, 13–18]. Snel et al. untersuchten die Auswirkungen von kurzkettigen Olefinen durch Zugabe in das Reaktionsgas

[109, 367, 368]. Es wurde festgestellt, dass sowohl Ethen [109, 369, 370], Propen [367] sowie Buten [368] als Kettenstarter fungieren, allerdings kurzkettige Olefine nicht am Kettenwachstum per se teilnehmen [109, 368].

In den experimentell bestimmten Produktverteilungen kommt es fast immer zu einer geringeren Ausbeute an C₂-KWST. Betrachtet man eine Aufspaltung in die Fraktionen Paraffine und Olefine, ist ein Wachstum von Ethan nach ASF festzustellen. Ethen wird jedoch auf der Katalysatoroberfläche readsorbiert und fungiert als weiterer Kettenstarter [109]. Bei der Zuführung von Ethen konnten Hutchings et al. durch Isotopenmarkierung sowohl Bestandteile in C_{3+} -KWST als auch in Methan (45% des erzeugten Methans) und Spuren in CO₂ finden [369]. Dies spricht für Kettenfortpflanzungsreaktionen und die Zersetzung von Ethen zu C₁-Körpern [369]. Aufspaltung in Methan und höhere Selektivität zu C₃₊-KWST wird durch die Untersuchungen von Yang et al. [371] und Barrault et al. [370] bestätigt. Der CO-Umsatz blieb bei der Ethenzugabe unverändert [369]. Bei der Zugabe von Buten konnte für das initiierte Kettenwachstum ein gesteigerter α -Wert im Vergleich zu CO festgestellt werden [368]. Die Einflüsse von Sekundärreaktionen, Readsorption sowie Hydrierung und Isomeration von 1-Olefinen, wirkt sich auf die Produktverteilung aus. Es kann allerdings keine Differenzierung dieser Phänomene erfolgen, da eine Abweichung von der Anderson-Schulz-Flory-Verteilung nicht erfolgt [372]. Herzog et al. konnten zeigen, dass die Hydrierung von Hexen besonders bei Abwesenheit von CO stattfindet, jedoch wurde schon bei geringen Anteilen von CO die Hydrierung nahezu vollständig unterdrückt [373]. Dies ist besonders für diffusionslimitierte Systeme von Interesse, in denen ein Mangel an Edukten auftreten kann.

Die Zugabe von Oxygenaten beeinflusst die FTS unterschiedlich und ihre Bildung ist, wie die von Olefinen und Paraffinen, abhängig von den Reaktionsbedingungen wie Druck oder Temperatur [374]. Während Dimethylether die Aktivität steigert, wird Diethylether zu Ethen umgesetzt und reagiert weiter [375]. Aldehyde hingegen verändern das Produktspektrum weg von einer ASF-Verteilung und wirken aktivitätshemmend [375]. Bei der Zugabe von C_2 – C_6 -Alkoholen konnten Fang-Fang et al. nur einen geringen Einfluss auf die globale Produktverteilung ermitteln; das Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis konnte jedoch teilweise um den Faktor drei gesteigert werden [376]. Bei der Zugabe von Ethanol konnte eine gesteigerte Selektivität zu C_1 - C_5 -KWST und kurzkettigen 1-Olefinen bei stark absinkender Reaktionsrate festgestellt werden [261]. Die Anwesenheit von Methanol erzeugt ein gesteigertes O/P-Verhältnis und eine gesteigerte Selektivität zu CH₄, H₂O und CO₂, wobei die C₅₊-Selektivität abnahm [262]. Sowohl die Zugabe von Essigsäure als auch Buttersäure zeigte eine Veränderung des Produktes hin zu langkettigen 1-Olefinen [377].

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass 1-Olefine an der FTS durch Folgereaktionen teilnehmen und die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit sowie das Produktspektrum beeinflussen können, jedoch keine Verminderung der Aktivität bewirken. Oxygenate hingegen wirken sich zumeist negativ auf die Aktivität des Katalysators aus, wobei der Einfluss auf die Selektivität sehr unterschiedlich ausfällt.

A.3.2 Einfluss von Kohlendioxid auf die kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese

Wird ein Kobaltkatalysator unter FTS-Bedingungen betrieben, fällt seine geringe Selektivität zu CO_2 (geringe WGS-Aktivität⁴⁰) auf [129]. Somit ist der Einfluss von Kohlendioxid als Reaktionsprodukt zweitrangig, jedoch der Einsatz als alternative C-Quelle zu Kohlenmonoxid von Interesse. In verschiedenen Studien konnte gezeigt werden, dass mit Synthesegasgemischen aus CO, CO_2 und H₂ eine Umsetzung von CO_2 unter FTS-Bedienungen möglich ist [380–382].

Beim Umsetzen von Kohlendioxid auf Co-Katalysatoren als einzige C-Quelle zeigt sich für CO₂ keine definitive Aussage. Es gibt sowohl Belege für eine gesteigerte [383] als auch eine gesunkene [384] Reaktivität mit CO₂ als C-Quelle. Es wird hauptsächlich Methan mit Spuren von C₂₊-KWST gebildet, welches auf das sehr niedrige Verhältnis von oberflächengebundenem Kohlenstoff zu Wasserstoff zurückgeführt wird [161, 303, 378, 383–387]. Weiterhin wurde für Gasgemische aus CO₂/CO/H₂ nachgewiesen, dass CO vorrangig vor CO₂ verbraucht wird [161, 378, 388]. Kohlendioxid verhält sich bis zu einem gewissen Grad als Inertgas in der Reaktion [330, 378] (weniger als 50 % CO₂ als C-Quelle nach *Kaiser* [330]). Eine Deaktivierung durch CO₂ konnte durch *Yao et al.* temperaturabhängig und nur im geringen Ausmaß festgestellt werden [382].

Um Kohlendioxid auch mit Kobaltkatalysatoren für die Erzeugung von KWST nutzbar zu machen, sind bimetallische Fe-Co-Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese aktueller Gegenstand der Forschung [389–393]. Der Einsatz findet auch unter für Kobalt ungewöhnlichen HTFT-Bedingungen statt [389–391]. Sobald CO im Synthesegas anwesend ist, wird dieses favorisiert von dem bimetallischen Fe-Co-Katalysatoren verbraucht [392]. Je nach Wahl des Promotors/Trägers kann mittels CO₂ die Selektivität von C₂₊-KWST allerdings merklich erhöht werden [389, 390]. *Guo et al.* konnten mit einem Kalium-Zeolithträger und einem Fe-Co-Katalysator C₂₊-Selektivitäten/Stoffmengenanteile von 68 % realisieren [389]. Ein Stoffmengenanteil von 71 % an Olefinen lag in dem C₂₊-Schnitt vor [389]. Für einen Kalium-dotierten Co-Cu-Katalysator auf TiO₂ konnte auf Kosten einer erhöhten RWGS-Aktivität eine gesteigerte Selektivität zu C₂₊-KWST festgestellt werden [394]. Kalium wird unterstellt, die Adsorption von CO₂ zu verbessern und die Adsorption von H₂ zu unterdrücken und so die Synthese von C₂₊-KWST zu ermöglichen [395].

A.3.3 Einfluss von Wasser auf die kobaltkatalysierte Fischer-Tropsch-Synthese

Wasser ist ein unerwünschtes Koppelprodukt der FTS, da für jede CH₂-Gruppe gleichzeitig ein Wassermolekül synthetisiert wird, siehe Kapitel 2.2.2.1. Die Auswirkungen von Wasser auf die FTS sind ebenfalls abhängig vom genutzten Träger. Es kann für geringe Wassergehalte bei SiO₂ [396], TiO₂ [397] und α -Al₂O₃ [397–399] eine Steigerung der Aktivität festgestellt werden, wohingegen bei γ -Al₂O₃ [397, 400] ein genereller Verlust der Aktivität gemessen wurde [189, 258, 401, 402]. Für γ -Aluminiumoxid beobachteten *Borg et al.* eine Abhängigkeit vom Porendurchmesser d_{Pore}; die Aktivität sinkt für d_{Pore} = 11,6 nm und steigt für d_{Pore} = 18,3 nm [258]. Die Aktivitätserhöhung

⁴⁰ Co-Katalysatoren zeigen ebenso eine geringe RWGS-Aktivität [378, 379].

bei geringem Wassergehalt wird von $Rytter \ et \ al.$ mit dem Vinylen-Mechanismus erklärt [398]. Dieser beschreibt die Aktivierung von Kohlenmonoxid durch Wasser/Wasserstoff [84]. Generell wird für die Träger SiO₂, TiO₂ und Al₂O₃ eine Steigerung der C₅₊-Selektivität und ein Absinken der Methanselektivität mit Zugabe von geringen Mengen Wasser beobachtet [189, 258, 401–404]. Mit steigendem Wasser-Partialdruck durch Zuführen von Wasser in den Eingangsstrom konnten *Krishnamoorthy et al.* eine Steigerung des Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis auf einem Co-SiO₂-Katalysator beobachten [396]. Dies ist mit der konkurrierenden Adsorption von Wasser und Olefinen zu erklären; es stehen bei höherem Wasserpartialdruck weniger Plätze für die Hydrierung von Olefinen am aktiven Zentrum zur Verfügung [256].

A.4 Herstellung von Alkoholen und Olefinen mittels Fischer-Tropsch-Synthese

Die Erzeugung von Einsatzstoffen für die Feinchemie-Industrie mittels der Fischer-Tropsch-Synthese ist in der Literatur ein immer wieder diskutiertes Konzept. Es haben sich neben dem Ziel, Olefine zu erzeugen, auch Alkohole als interessantes Produkt der FTS herausgestellt [79–81, 405]. Um Alkohole mittels Kobaltkatalysatoren zu erzeugen, haben sich sowohl Kupfer [405, 406] als auch Molybden [405, 407], Zink [406, 407] und Natrium [406, 407] als geeignete Promotoren hervorgetan. Der Vorteil eines kombinierten Cu-Co-Katalysators liegt in der höheren Selektivität zu C₂₊-Alkoholen im Oxygenat-Schnitt, während ein reiner Cu-Katalysator hauptsächlich Methanol unter FTS-Bedingungen synthetisiert [81]. Die erhöhte Alkoholselektivität wird jedoch erst mit einem gealterten Katalysator erreicht [407, 408]. Der Betrieb bei niedrigem CO₂-Gehalt⁴¹ erleichtert die Aufreinigung/Trocknung des Produktes durch die verminderte RWGS-Reaktion [409]. Auch wenn die meisten Studien nur lineare 1-Alkohole aufweisen [80, 81], konnten Schaller et al. mit einem Kalium-Eisenkatalysator einen nicht mehr zu vernachlässigenden Anteil an Sekundäralkoholen nachweisen [79].

Für die Erzeugung der Olefine, der sogenannten Fischer-Tropsch-Synthese zu Olefinen (FTO), wird auf verschiedenste Arten versucht die Ausbeute zu maximieren. Hauptsächlich erfolgt dies über die Wahl der Katalysatoren, Promotoren und Reaktionsbedingungen, aber auch über innovative Ansätze, wie die Unterdrückung der Readsorption der 1-Olefine. Nachfolgend sollen diese Ansätze genauer betrachtet werden.

A.4.1 Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese zu 1-Olefinen

Wie bereits im Kapitel 2.4 diskutiert, findet die HTFT nur mit eisenbasierten Katalysatoren statt. Die typischen Reaktionsbedingungen liegen bei Temperaturen über 300 °C und Drücken zwischen 1 und 20 bar [410]. Als Temperaturbereich mit der höchsten Selektivität an kurzkettigen Olefinen hat sich eine Reaktortemperatur zwischen 300 und 350 °C herausgestellt [411]. Die Eisenkatalysatoren können hierbei mit und ohne Träger eingesetzt werden. Carbon Nanotubes zeigen sich als geeignete

⁴¹ Durch rezyklieren des Synthesegases steigt, wenn nicht separat abgeschieden, der CO₂-Gehalt (aus der WGS) im System [409].

Träger für eine erhöhte Olefinselektivität [412–414] genauso wie Kohlenstoff-verkapselte Eisen-Nanopartikel [415]. Lu et al. konnten ohne Promotoren C₂–C₄-Olefinselektivitäten größer 45 % und CO₂-Selektivitäten kleiner 20 % bei Umgebungsdruck realisieren [412]. Eine weitere Möglichkeit, die Olefinselektivität positiv zu beeinflussen, liegt in der Struktur der Katalysatoren; somit stellt die Kristallitgröße einen weiteren wichtigen Einflussfaktor dar [416]. Typische Promotoren sind Mangan [410, 411, 417–419], Kalium [410, 411, 417, 419, 420] und Kupfer [410, 413] sowie Mischkatalysatoren [421]. Es werden vereinzelt auch weitere spezifische Elemente als Promotoren angegeben (siehe [413, 422]). Heutzutage wird mit dem Sasol-Synthol-Verfahren ein HTFT-Verfahren betrieben (SASOL 1 - Kellog CFB Fe-HTFT), das eine C₁₂₊-Selektivität von 11 %_C aufweist und in dem C₅–C₁₀ Schnitt eine Olefinenselektivität von 70 % generiert [52]. Der Vorteil der FTO mit Eisenkatalysatoren unter HTFT Bedingungen liegt in der hohen Selektivität von C₂–C₄-Olefinen von bis zu mehr als 70 % [419], jedoch einhergehend mit einer teils hohen Methanund Kohlendioxidselektivität.

A.4.2 Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese zu 1-Olefinen

Für den Einsatz der LTFT zur Erzeugung von 1-Olefinen können sowohl Eisen- als auch Kobaltkatalysatoren eingesetzt werden. Weiterhin wird die Olefin-Ausbeute durch die gewählten Reaktionsbedingungen beeinflusst. Auf diese Katalysatoren und Parameter soll nachfolgend eingegangen werden.

LTFT-Katalysatoren zur Erhöhung der 1-Olefine-Selektivität

Wie auch für die HTFT können für die LTFT Eisenkatalysatoren zur Synthese kurzkettiger Olefine herangezogen werden. Ähnlich der HTFT zeigen sich Kupfer, Mangan und Kalium als geeignete Promotoren zur Erhöhung der Olefinselektivität [175, 238, 423–426]; eine Selektivität von über 80% an kurzkettigen Olefinen ist realisierbar [175]. Kalium [175] und Kupfer [175, 426] erhöhen jedoch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit gleichzeitiger Erhöhung der CO_2 -Selektivität [175]. Der Einfluss von Mangan auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ist nicht eindeutig [425, 426], jedoch wird zugunsten einer gesteigerten Olefinselektivität eine gesteigerte CO_2 -Selektivität festgestellt [423]. Für die Synthese eines kurzkettigen, olefinreichem Produkts wurde durch die Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie/Lurgi ein Eisensinterkatalysator entwickelt [58]. Dieser setzt sich typischerweise (auf 100 Gew.- $%_{Fe}$ bezogen) aus 5 bis 25 Gew.- $%_{Cu}$, 5 bis 10 Gew.- $%_{ZnO}$ und 4 bis 8 Gew.- $%_{K_2O}$ zusammen [58, 311]. Für die Berechnung der Zusammensetzung siehe auch Anhang B.10.

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 diskutiert, zeichnen sich Co-Katalysatoren durch ein paraffinreiches, hochmolekulares Produkt bei geringer WGS-Aktivität aus. Mangan wirkt sich als Promotor [4, 7, 240, 427–431] oder Träger (MnO) [369, 432] bei einer gleichzeitig sinkenden Methanselektivität [4, 7, 240, 427] positiv auf die Olefinselektivität aus. In einigen Studien konnte für die Anwesenheit von Mangan auch ein Absinken des Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisses beobachtet werden [236, 433].

Entgegen der häufig festgestellten steigenden Kettenwachstumswahrscheinlichkeit unter Anwesenheit von Mangan [4, 7, 240, 427, 433] stellten *den Breejen et al.* einen wieder sinkenden α -Wert

für ein Mn/Co-Verhältnis größer 0,13 fest [10]. Bereits veröffentliche Ergebnisse dieser Arbeit konnten dies bestätigen [243]. Die Zugabe von Kupfer zu einem Mangan-Kobaltkatalysator erhöht merklich die CO₂-Selektivität auf bis zu 16 % [434] und macht Cu somit als Promotor unattraktiv. Für eine vertiefende Diskussion von Mangan als Promotor sei an dieser Stelle auf Kapitel 2.3.2.2 verwiesen.

LTFT-Reaktionsbedingungen zur Erhöhung der 1-Olefin-Selektivität

Die Olefinselektivität ist abhängig von den Reaktionsbedingungen und wurde von Schulz [435] bezüglich des Einflusses von Temperatur (komplexer Zusammenhang), Druck (komplexer Zusammenhang), H₂/CO-Verhältnis (sinkt mit steigendem Parameter), Umsatz (sinkt mit steigendem Umsatz), Verweilzeit (steigt mit steigender Verweilzeit) und Alkaligehalt bei Eisenkatalysatoren (steigt mir steigendem Gehalt) generalisiert [103, 436]. Der komplexe Zusammenhang bezüglich der Temperatur konnte durch Varma et al. bestätigt werden, da eine Abhängigkeit von dem Katalysators vorlag [437]. Für steigenden Druck konnte in der Literatur eine Tendenz zu geringerer Olefinselektivität festgestellt werden[4, 369]. Dies ist auf die Readsorptionseffekte durch eine erhöhte lokale Konzentration der Olefine zurückzuführen [4, 369]. Der gleiche Effekt ist bei steigendem Umsatz zu beobachten, da die lokale Konzentration der Olefine steigt [193, 438, 439].

A.4.3 Weitere Ansätze zur selektiven Herstellung von 1-Olefinen mittels Fischer-Tropsch-Synthese

Neben den klassischen Varianten, die Olefin-Ausbeute über Katalysatoren oder Reaktionsbedingungen zu erhöhen, gibt es Ansätze, die nicht diesen Kategorien zuzuordnen sind. Ein Ansatz, die Olefineselektivität zu erhöhen, liegt in dem Zusetzen von Ammoniak zum Synthesegas [272, 440–442]. Für Eisenkatalysatoren kann keine Steigerung festgestellt werden [440, 442], wohingegen für Kobaltkatalysatoren teils starke Steigerungen in der Olefin-Ausbeute festgestellt wurden [272, 442]. Eine Änderung der C_{5+} -Selektivität ist hierbei abhängig vom gewählten Trägermaterial, steigend für TiO₂ und Al₂O₃, sinkend für SiO₂ [441]. Weitere Ansätze, wie apparative Aufarbeitung oder Unterdrücken der Olefin-Readsorption, sollen nachfolgend genauer erläutert werden.

Unterdrückung der Readsorption von 1-Olefinen

Der Einsatz von polaren [114, 443] oder überkritischen [444, 445] Lösungsmitteln kann die Selektivität zu Olefinen erhöhen. Unpolare Lösungsmittel zeigen hingegen einen geringeren Effekt. Der Vorteil von überkritischen Fluiden in der FTS liegt in den kombinierten Eigenschaften verschiedener Phasen [446]. Es liegt eine Teilchendiffusion der Produkte ähnlich einer Gasphase vor, während gleichzeitig ein Wärmetransport vergleichbar mit einer Flüssigphase zu beobachten ist [446].

Die aktuellen Studien von Elbashir et al. [447] und Malek Abbaslou et al. [445] zeigen Hexan [445] als hauptsächlich eingesetztes überkritisches Fluid; es werden jedoch auch Propan, Pentan und Oktan oder Gemische genutzt [447]. Überkritisches CO_2 (Drücke größer 74 bar unter FTS-Bedingungen) senkt die Olefinselektivität und eignet sich somit nicht für die FTO [448]. Die

Selektivität zu langkettigen 1-Olefinen kann durch den Einsatz von überkritischen Fluiden, je nach eingesetztem Fluid, gesteigert werden [449]. Die Hydrierung wird unterdrückt, welche sonst die Bildung langkettiger C_{10+} -Olefine unterbindet [450]. Elbashir et al. zeigten im Widerspruch dazu, dass eine gesteigerte Kettenwachstumswahrscheinlichkeit durch Readsorption von 1-Olefinen vorgefunden werden kann [451, 452]. Diese gesteigerte Readsoprtion wird auf die Anwesenheit des überkritischen Fluids zurückgeführt [451, 452]. Eine finale Aussage über den Einsatz von überkritischen Fluiden in der FTO bleibt somit offen.

Polyethylenglykol PEG zeichnet sich durch eine geringe Toxizität, Flüchtigkeit und Kosten sowie biologische Abbaubarkeit aus [453] und gilt somit als unkritischer Einsatzstoff im Vergleich zu Hexan und ähnlichen KWST. *Gao et al.* konnten durch Berieselung des Katalysators mit PEG die Selektivität zu langkettigen 1-Olefinen erhöhen, ohne die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit oder Aktivität nennenswert zu ändern [443]. Die Hemmung der Readsorption wird durch die mit PEG beschichtete Oberfläche erklärt [443]. Die gebildeten Olefine besitzen nur eine geringe Löslichkeit in PEG, werden somit schnell aus der Flüssigphase in die Gasphase transportiert und stehen anschließend nicht mehr für weitere Oberflächenreaktionen zu Verfügung [443]. Die Steigerung der Olefinselektivität für überkritische Fluide wird ähnlich durch die veränderte Löslichkeit und Diffusionskoeffizienten der Olefine in dem Lösungsmittel und ihrem beschleunigten Abtransport aus dem Porensystem erklärt [447, 454].

Apparative Ansätze zur Erhöhung der 1-Olefine-Selektivität

Die heute gängigsten apparativen Methoden sind das Erzeugen von Wachsen mittel FTS und ein anschließendes Cracken (FCC, Steam-, thermisches-, autothermes Cracken) zur kurzkettigen Wunschfraktion [455–458]. Dupain et al. konnten in der Kombination von kommerziellen Crack-Katalysatoren und Zeolithen (formselektive Synthese) Ausbeuten von 16 Gew.-% Propen und 15 Gew.-% Buten erzielen [455]. Die formselektive Synthese (siehe Kapitel 2.3.2.1) ist ebenfalls Bestandteil der FTO-Forschung. Durch die Eigenschaft als Molekularsieb sind Zeolithe hinsichtlich des FTO-Prozesses von besonderem Interesse [459, 460]. Einen im technischen Maßstab wahrscheinlich nicht realisierbaren aber innovativen Ansatz lieferten Chen et al. [461]. Mittels Zentrifuge konnten sie die Ausbeute an kurzkettigen Olefinen mehr als verfünffachen; von einer Selektivität $S_{C_2-C_4,en}$ von 5% ($\alpha = 0, 83$) bei einer Beschleunigung $\vec{\alpha}$ von 9,81 m s⁻² auf $S_{C_2-C_4,en}$ von 27% ($\alpha = 0, 69$) bei $\vec{\alpha}$ von 300 m s⁻² [461].

A.5 Ergänzende Abbildungen zu den theoretischen Grundlagen

Reaktionsmechanismen der Oberflächenkatalyse

Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus



Abb. A.6: Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-, des Elay-Rideal- und des Mars-van-Krevelen-Mechanismus [334].

Carbid-, Kondensations- und CO-Insertionsmechanismus



Abb. A.7: Oberflächenadsorption und Monomerbildung für den Carbid-, den Kondensations- und den CO-Insertionsmechanismus.



Abb. A.8: Kettenstartreaktion für den Carbid-, den Kondensations- und den CO-Insertionsmechanismus.



Abb. A.9: Kettenfortpflanzungsreaktion für den Carbid-, den Kondensations- und den CO-Insertionsmechanismus.



Abb. A.10: Kettenabbruchreaktion und Desorption des Produktes für den Carbid-, den Kondensationsund den CO-Insertionsmechanismus.

Einfluss von Mangan auf die CO-Adsorption



Normale | **Verstärkte** aktive Oberfläche

Abb. A.11: Einfluss von Mangan auf die aktive Oberfläche und das Verhalten von Adsorbiertem CO. (Abbildung erstellt in Anlehnung an Johnson et al. [239].)

Sabatier Prinzip für Fischer-Tropsch-Katalysatoren



Abb. A.12: Schematische Darstellung des Sabatier Prinzips für Fischer-Tropsch-Katalysatoren bezüglich der Hydrierung von Kohlenmonoxid auf SiO₂. Die Daten der FTS-Katalysatoren sind Vannice [128] entnommen und dienen ausschließlich der Illustration, ohne eine quantitative Aussage treffen zu wollen. Für eine quantitative Aussage sei auf Vannice verwiesen [128]. (Schematische Darstellung erstellt in Anlehnung an Medford et al. [354].)

Anhang B

Ergänzungen zu den experimentellen Methoden

B.1 Bestimmung der thermischen Stabilität

Auf die Bestimmung der thermischen Stabilität soll in dieser Arbeit nur am Rande eingegangen werden, da diese kein Hauptaugenmerk des Forschungsziels darstellte. Für eine genaue Beschreibung sei daher auf *Heym* oder *Krannich* verwiesen [316, 462]. Der Temperatureinfluss wird durch eine Arrhenius-Gleichung (4.15) beschrieben, wobei E_A als Aktivierungsenergie und k_0 als präexponentieller Faktor nicht als solche genutzt werden, sondern E_A und k_0 vielmehr formalkinetische Parameter für die Zersetzung darstellen.

Um die thermische Zersetzung von Verdampfung zu unterscheiden, wird die Probe unter sonst gleichen Bedingungen sowohl in Stickstoff- als auch in Heliumatmosphäre untersucht. Sollten sich beide normierten Massenverlustraten unterscheiden, liegt in dem System zumindest eine partielle, wenn nicht vollständige Verdunstung vor, da die Verdunstungsrate vom Diffusionskoeffizienten abhängt. Sind beide Massenverlustraten über das komplette Temperaturspektrum identisch, liegt eine reine thermische Zersetzung vor. [316]

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie, wie nachfolgend beschrieben, wurden vier Heizraten $(10, 5, 1 \text{ und } 0.1 \text{ K min}^{-1})$ sowohl in N₂ als auch in He ausgewertet und ein Mittelwert gebildet. Die Ausführung der Experimente bei unterschiedlichen Heizraten ist für belastbare Aussagen notwendig [463].

Die isokonversionelle Methode

Zur Vollständigkeit wird an dieser Stelle kurz auf die *isokonversionelle Methode* eingegangen. Durch diese ist es möglich, die formalkinetischen Parameter der Zersetzungskinetik unabhängig von dem zugrundeliegenden Zersetzungsmodell zu ermitteln. Die Methode basiert auf der Annahme, dass der Umsatz ausschließlich von der Temperatur abhängig ist [463].

Der Umsatz χ_i wird in Abhängigkeit der verbrauchten Masse m, der Startmasse m_0 und der Endmasse m_{final} angegeben. Es ergibt sich der Zusammenhang nach Gl. (B.1), resp. für einen Umsatz bis zum kompletten Masseverlust ($m_{\text{final}} = 0$).

$$\chi_i(m) = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_{\text{final}}} = \frac{m_0 - m}{m_0} \hookrightarrow \frac{m}{m_0} = 1 - \chi_i(m)$$
(B.1)

Die Änderungsrate bzw. Umsatzänderung pro Zeiteinheit unterliegt drei Prozessparametern, der Temperatur T, dem Umsatz χ_i und dem Druck p respektive den (von den Parametern beschriebenen) Funktionen k(T) (siehe Gl. (4.15)), dem Reaktionsmodell $f(\chi_i)$ und h(p) [463]. Ist die Druckabhängigkeit weitestgehend zu vernachlässigen, entfällt die Funktion h(p) und es ergibt sich:

$$\frac{\mathrm{d}\chi_i}{\mathrm{d}t} = k(T) \cdot f(\chi_i) \cdot h(p) = k(T) \cdot f(\chi_i) \tag{B.2}$$

Obwohl es sich, wie bereits diskutiert, um eine Methode ohne die Notwendigkeit eines Zersetzungsmodells handelt, ist das Reaktionsmodell $f(\chi_i)$ wichtig. Somit muss das Reaktionsmodell auf Basis der Funktion $f(\chi_i)$ bestimmt werden. Für weitere Informationen sei auf die Literatur verwiesen [463–466].

Auswertung der thermogravimetrischen Analyse

Um die Anwendung der isokonversionellen Methode zu vereinfachen, wurde nach *Heym* eine Methode zur einfachen Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A entwickelt [316]. Diese Auswertung basiert auf einer Beschreibung der nicht-isothermen, thermogravimetrischen Experimente auf Grundlage einer Reaktion erster Ordnung ($n_m = 1$) bezogen auf die Masse. Es ergibt sich die Differentialgleichung (B.3).

$$-\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = k(T) \cdot m^{n_m} = k(T) \cdot m^1 \tag{B.3}$$

Diese Annahme basiert auf den Beobachtungen, dass die Zersetzung nur von der Startmasse m_0 abhängig ist und einen Wendepunkt aufweist, der mit einer Reaktion nullter Ordnung nicht zu beschreiben ist [467]. Durch Umstellen von Gl. (B.3) ergibt sich:

$$-\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{1}{m} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{E_\mathrm{A}}{\mathrm{R} \cdot T}\right) \tag{B.4}$$

Wird Gl. (B.4) zu Gl. (B.5) logarithmiert, wird deutlich, dass durch Auftragen der Zersetzungsrate $\frac{dm}{dt}$ und Probenmasse *m* gegen die reziproke Temperatur T^{-1} aus der Steigung die Aktivierungsenergie E_A abgelesen werden kann. Der präexponentielle Faktor k_0 kann aus dem Achsenabschnitt bestimmt oder als numerischer Anpassungsparameter genutzt werden.

$$\ln\left(-\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}\cdot\frac{1}{m}\right) = \frac{E_{\mathrm{A}}}{\mathrm{R}}\cdot\frac{1}{T} + \ln k_{0} \tag{B.5}$$

Langzeitstabilität

Für die Bestimmung der Langzeitstabilität wird eine Reaktion erster Ordnung mit $f(\chi_i) = (1 - \chi_i)$ unterstellt. Gleichung (B.2) vereinfacht sich somit zu Gl. (B.6).

$$\frac{\mathrm{d}\chi_i}{\mathrm{d}t} = k(T) \cdot (1 - \chi_i) \tag{B.6}$$

Über die Methode der *Trennung der Variablen* und geschickte Wahl der Integrationsgrenzen ergibt sich Gl. (B.7).

$$\int_0^{\chi_i} \frac{1}{(1-\chi_i)} \mathrm{d}\chi_i = \int_0^t k(T) \mathrm{d}t \tag{B.7}$$

Durch das Lösen der Integrale und Umstellen lässt sich die Zeit $t(\chi_i, T)$ zum Erreichen eines Umsatzes χ_i in Abhängigkeit der Temperatur T nach Gleichung (B.8) beschreiben.

$$t(\chi_i, T) = -\frac{\ln(1 - \chi_i)}{k(T)}$$
(B.8)

B.2 In-Operando-Bestimmung des Reduktionsgrades mittels XRD

Durch die Messmethode der Röntgendiffraktometrie (XRD) und anschließender Rietveld-Verfeinerung kann der Gehalt einer Metallphase in einem Gemisch bestimmt werden. Durch das Messgerät und die folgende Analyse wird der Massenanteil ω_a der einzelnen Kristalle angegeben. Der Reduktionsgrad R_{metall} wird über den Stoffmengenanteil angegeben und somit müssen die Massenanteile ω_a zuerst über Gl. (B.9) und die korrespondierenden molaren Massen M_a in die Stoffmengenanteile x_a umgerechnet werden.

$$x_a = \frac{\frac{\omega_a}{M_a}}{\sum_{u=1}^U \frac{\omega_u}{M_u}}$$
(B.9)

Bei der Berechnung des Reduktionsgrads R_{metall} ist es zwingend erforderlich, die Stöchiometrie der Reduktionsreaktion zu kennen. Im Fall von Kobalt ist die Reduktion in zwei Reaktionen aufgeteilt, wie die Gleichungen (RB.1) bis (RB.3) zeigten. Es wird erst das Kobalt(II,III)-oxid (Co₃O₄) zu Kobalt(II)-oxid (CoO) und ausschließlich weiter zu metallischem Kobalt (Co⁰) reduziert.

$$\operatorname{Co}_3\operatorname{O}_4(s) + 4\operatorname{H}_2(g) \longrightarrow 3\operatorname{Co}(s) + 4\operatorname{H}_2\operatorname{O}(g)$$
 (RB.1)

$$\operatorname{Co}_3\operatorname{O}_4(s) + \operatorname{H}_2(g) \longrightarrow 3\operatorname{CoO}(s) + \operatorname{H}_2\operatorname{O}(g)$$
 (R B.2)

$$3 \operatorname{CoO}(s) + 3 \operatorname{H}_2(g) \longrightarrow 3 \operatorname{Co}^0(s) + 3 \operatorname{H}_2O(g)$$
 (R B.3)

Die Reaktion nach Gl. (RB.2) ist aus thermodynamischer und kinetischer Sicht nicht die limitierende Reaktion der Reduktion. Es ist somit von größerem Interesse, in welchem Rahmen die Reaktion nach Gl. (RB.3) abläuft. Für den Reduktionsgrad R_{metall} wird in dieser Arbeit untersucht, wieviel metallisches Cobalt (kubisch Co_{kub} und hexagonal Co_{hex}) sich aus CoO bildet. Hierzu werden die Stoffmengen an metallischem Kobalt gegen die zu Verfügung stehende Stoffmenge an Kobalt aufgetragen, wie Gl. (B.10) zeigt.

$$R_{\text{metall}} = \frac{n_{\text{Co,hex}} + n_{\text{Co,kub}}}{n_{\text{Co,hex}} + n_{\text{Co,kub}} + n_{\text{CoO}}}$$
(B.10)

Unter der Annahme, dass die Reaktion (R B.2) vollständig abgeschlossen ist, bevor die Reaktion (R B.3) beginnt, kann auf eine Betrachtung des Stoffmengenanteils von Co_3O_4 verzichtet werden. Somit teilt sich die bekannte Stoffmenge an Kobalt $n_{\text{Co,metall}}$ auf die Stoffmengen $n_{\text{Co,hex}}$, $n_{\text{Co,kub}}$ und n_{CoO} auf; es kann Gl. (B.10) zu Gl. (B.11) vereinfacht werden.

$$R_{\text{metall}} = \frac{n_{\text{Co,metall}}(x_{\text{Co,hex}} + x_{\text{Co,kub}})}{n_{\text{Co,metall}}(x_{\text{Co,hex}} + x_{\text{Co,kub}} + x_{\text{CoO}})} = \frac{x_{\text{Co,hex}} + x_{\text{Co,kub}}}{x_{\text{Co,hex}} + x_{\text{Co,kub}} + x_{\text{CoO}}}$$
(B.11)

B.3 Berechnung des theoretischen Thiele-Moduls und des Porennutzungsgrades

Der Einfluss der Stofftransportlimitierung wird über den Porennutzungsgrad η_{Pore} angegeben. Dieser kann sowohl experimentell über das Messen der intrinsischen Reaktionsrate r und extrinsischen Reaktionsrate r_{eff} resp. den präexponentiellen Faktoren k und k_{eff} als auch über den Thiele-Modul ϕ bestimmt werden. Die in Gl. (B.12) dargestellten Abhängigkeiten von ϕ sind für einen nicht spezifizierten geometrischen Körper für $\phi \geq 2$ gültig [3, 468].

$$\eta_{\text{Pore}} = \frac{r_{\text{eff}}}{r} = \frac{k_{\text{eff}}}{k} = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \approx \frac{1}{\phi} \text{f} \ddot{\text{ur}} \phi > 2 \tag{B.12}$$

Die allgemeine Gleichung für das Thiele-Modul ϕ für eine Reaktion erster Ordnung mit gefüllten Poren zeigt Gl. (B.13) [468]. Somit ist es möglich, ϕ in Abhängigkeit folgender Parameter auszudrücken: Partikelvolumen $V_{\rm P}$, äußere Partikeloberfläche $A_{\rm P,ext}$, Partikeldichte $\rho_{\rm P}$, stoffspezifischen Daten der Konzentration in der Gasphase $c_{a,g}$ und der Flüssigphase (Wachs) $c_{a,fl}$ sowie dem effektiven Diffusionskoeffizienten in der Flüssigphase $D_{a,eff,fl}$.

$$\phi = \frac{V_{\rm P}}{A_{\rm P,ext}} \sqrt{\frac{k_m \cdot \rho_{\rm P} \cdot c_{a,\rm g}}{D_{a,\rm eff,\rm fl} \cdot c_{a,\rm fl}}} \tag{B.13}$$

Durch Gl. (B.14) kann die Konzentration in der Flüssigphase durch die Temperatur T, die ideale Gaskonstante R und den stoffspezifischen Henry-Koeffizienten H_A ausgedrückt werden.

$$c_{a,\text{fl}} = \frac{R \cdot T}{H_{\text{A}}} \cdot c_{a,\text{g}} \tag{B.14}$$

Für zylinderförmige Partikel, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, kann für das Thiele-Modul ϕ die Gleichung (B.15) durch Kombination von Gl. (B.13) und Gl. (B.14) hergeleitet werden. Das Volumen/Oberflächen-Verhältnis kann für zylindrische Körper durch den Partikeldurchmesser ausgedrückt werden [3]. Weiterhin lässt sich der effektive Diffusionskoeffizient durch den Diffusionskoeffizient $D_{a,\text{mol},\text{fl}}$ und den Quotienten aus Porosität ϵ_{P} und Tortuosität τ ($\epsilon_{\text{P}}/\tau = 0, 46^{42}$) nach Gleichung (A.9) beschreiben.

$$\phi = \frac{d_{\text{Zyl}}}{4} \sqrt{\frac{k_m \cdot \rho_{\text{P}}}{D_{a,\text{mol,fl}} \cdot \frac{\epsilon_{\text{P}}}{\tau} \cdot \frac{R \cdot T}{H_A}}}$$
(B.15)

In der FTS wird das Thiele-Modul ϕ für Wasserstoff H₂ ermittelt. Nach Literatur wird für den Diffusionskoeffizient ein Wert von $D_{\text{H}_2,\text{mol,fl}} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} (200-260 \text{ }^{\circ}\text{C}) [468, 469]$ und für den Henry Koeffizienten ein Wert von $H_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^4 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} [468]$ angegeben.

Bei zylindrischen Körpern gilt nicht die verallgemeinerte Ausdrucksweise des Porennutzungsgrades in Abhängigkeit des Thiele-Moduls (wie in Gl. (B.12) beschrieben). Nach *Jess* [3] ergibt sich für zylindrische Körper die Gleichung (B.16).

$$\eta_{\text{Pore}} = \frac{1}{\phi} \left[\frac{I_1(2\phi)}{I_0(2\phi)} \right] \tag{B.16}$$

⁴² Messwert: $\epsilon_{\rm P} \approx 0,68$, Annahme: $\tau = 1,5$

Die Werte für die Bessel-Funktionen (*Besselsche Differentialgleichung*) I_0 und I_1 wurden in Abhängigkeit von ϕ mittels des in Abbildung B.1 gezeigten Algorithmus in *Matlab* bestimmt.

```
close all; clear all;
1
            %Einlesen der Daten
2
            Z = xlsread('X: \ ... \ Thielemodul.XLS');
3
            %Deklaration der Variablen
4
                                    %Laufvariable
            i = 1;
\mathbf{5}
                                    %Länge des Spaltenvectors Z/Anzahl Werte
            n = length(Z);
6
            \% Berechnungsschritt
\overline{7}
            while i \leq n
8
            Z(:,2) = Z(:,1) * 2;
9
            Z(:,4) = besseli(0,Z(:,2));
10
            Z(:,5) = besseli(1,Z(:,2));
11
            Z(i, 6) = Z(i, 5) / Z(i, 4);
12
13
            i = i + 1;
14
            \mathbf{end}
15
            %Ausgeben der Daten
            xlswrite('X:\...\ Besselfunktion.XLS', [Z])
16
```



B.4 Reaktionskinetische Auswertung

Die reaktionskinetischen Ansätze können sowohl in Abhängigkeit der Stoffmengenkonzentration c_i als auch in Abhängigkeit des Partialdruckes p_i ausgedrückt werden. Im nachfolgenden Kapitel werden die Ansätze in Bezug auf die Stoffmengenkonzentration c_i unter Reaktionsbedingungen angegeben. Hierzu wird das allgemeine ideale Gasgesetz mit den Gleichungen für die Stoffmengenkonzentration und den Volumenanteil φ_i zu Gl. (B.17) überführt. Somit kann die Konzentration c_i in Abhängigkeit der idealen Gaskonstante R, des Drucks p_{Reaktor} und der Temperatur T_{Reaktor} bei Reaktionsbedingungen sowie des Volumenanteils φ_i ausgedrückt werden.

$$c_i = \frac{p_{\text{Reaktor}}}{\mathbf{R} \cdot T_{\text{Reaktor}}} \cdot \varphi_i \tag{B.17}$$

Potenzansatz

Der allgemeine Potenzansatz zur Beschreibung der Reaktionsrate r_a für zwei Komponenten resp. ihre Konzentrationen, c_a und c_b , ergibt sich nach Gleichung (B.18) [3]. Für die Bestimmung der Reaktionsordnungen m und n ist eine simple Linearisierung analog eines Potenzsatzes für eine Komponente nicht möglich. Die Bestimmung wird daher im Folgenden detaillierter erläutert. Der Temperatureinfluss wird durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k(T) dargestellt.

$$r_{\rm a} = -\frac{\mathrm{d}\dot{n}_{\rm a}}{\mathrm{d}m_{\rm Akt}} = -\frac{\mathrm{d}c_{\rm a}}{\mathrm{d}\tau'} = k(T) \cdot c_{\rm a}^m \cdot c_{\rm b}^n \tag{B.18}$$

Um die Reaktionsordnungen zu bestimmen, wird die Verweilzeit τ' nach Gl. (B.19) für den Rohrreaktor unterstellt [470].

$$\tau' = \int_{c_{\rm a}}^{c_{\rm a,ein}} \frac{dc_{\rm a}}{-r_{\rm a}} \tag{B.19}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (B.18) in Gleichung (B.19) erhalten wir Gleichung (B.20).

$$-k(T) \cdot \tau' = \int_{c_{\mathrm{a}}}^{c_{\mathrm{a,ein}}} \frac{1}{c_{\mathrm{a}}^n \cdot c_{\mathrm{b}}^m} \cdot dc_{\mathrm{a}}$$
(B.20)

Für kleine Umsätze können die Konzentrationen c_i gleich den Eingangskonzentrationen $c_{i,ein}$ gesetzt werden. Weiterhin wird das Differential dc_a in die differentielle Form Δc_a zu Gleichung (B.21) überführt.

$$dc_{\rm a} = \Delta c_{\rm a} = c_{\rm a} - c_{\rm a,ein} \tag{B.21}$$

Durch Einsetzen der Gleichung (B.21) unter den genannten Bedingungen ergibt sich folglich:

$$c_{\rm a} - c_{\rm a,ein} = -k(T) \cdot \tau' \cdot c_{\rm a,ein}^n \cdot c_{\rm b,ein}^m \tag{B.22}$$

Mit Gleichung (B.23) für den Umsatz χ_a in Abhängigkeit der Konzentrationen c kann eine weitere Vereinfachung zu Gleichung (B.24) erfolgen.

$$\chi_{\rm a} = \frac{c_{\rm a,ein} - c_{\rm a}}{c_{\rm a,ein}} \tag{B.23}$$

$$\chi_{\rm a} = k(T) \cdot \tau' \cdot c_{\rm a,ein}^{n-1} \cdot c_{\rm b,ein}^m \tag{B.24}$$

Gleichung (B.24) kann für die Linearisierung und Bestimmung der Reaktionsordnungen genutzt werden, solange eine konstante Verweilzeit τ' unterstellt werden kann. Sollte eine Variation der Verweilzeit bei den Untersuchungen erfolgen, muss Gleichung (B.25) für die Linearisierung genutzt werden.

$$\frac{\chi_{\rm a}}{\tau'} = k(T) \cdot c_{\rm a,ein}^{n-1} \cdot c_{\rm b,ein}^m \tag{B.25}$$

Durch das halblogarithmische Auftragen des Umsatz/Verweilzeit Quotienten (χ_a/τ') gegen die Eingangskonzentration $c_{a,ein}$ kann aus der Steigung nach den Gleichungen (B.26) und (B.27) die Reaktionsordnung der Komponenten a und b bestimmt werden.

$$\ln\left(\frac{\chi_{\rm a}}{\tau'}\right) = (m-1) \cdot \ln(c_{\rm a,ein}) + \ln(k(T) \cdot c_{\rm b,ein}^m)$$
(B.26)

$$\ln\left(\frac{\chi_{\rm a}}{\tau'}\right) = n \cdot \ln(c_{\rm b,ein}) + \ln(k(T) \cdot c_{\rm a,ein}^{\rm m-1}) \tag{B.27}$$

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A sowie des präexponentiellen Faktors k_0 erfolgt schlussendlich aus der Steigung und dem Achsenschnittpunkt bei einer Auftragung nach Gl. (B.28) (Linearisierung von Gl. (4.16)).

$$\ln k(T) = \frac{-E_{\rm A}}{\rm R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_0 \tag{B.28}$$

Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood

Für den reaktionskinetischen Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood (LH) ergibt sich für die Reaktionsrate r_a die Gleichung (B.29) [67]. Neben der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k(T) wird auch eine temperaturabhängige Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante $K_i(T)$ zur Beschreibung der Reaktionsrate herangezogen. Der häufigste verwendete Ansatz nach LH in der FTS ist der Ansatz nach Yates und Satterfield (Gl. (2.6)).

$$r_{\rm a} = \frac{k(T) \cdot c_{\rm a}^m \cdot c_{\rm b}^n}{(1 + \sum_{i=1}^n K_i(T) \cdot c_{\rm a}^{m_i} \cdot c_{\rm b}^{n_i})^u}$$
(B.29)

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur ein einziger Adsorptionsterm (für CO) verwendet. So ergibt sich aus dem Ansatz nach *Langmuir-Hinshelwood* die Vereinfachung zu Gl. (B.30).

$$r_{\rm a} = \frac{k(T) \cdot c_{\rm a}^m \cdot c_{\rm b}^n}{(1 + K(T) \cdot c_{\rm a}^n)^u} \tag{B.30}$$

Unter der Annahme von sehr geringen Umsätzen können, analog zum *Potenzansatz*, die Konzentrationen c_i gleich den Eingangskonzentrationen $c_{i,ein}$ gesetzt werden. Unter Zuhilfenahme der Gleichung (B.31) für die Reaktionsrate r_a in Abhängigkeit der Verweilzeit τ' ergibt sich Gleichung (B.32).

$$r_{\rm a} = \frac{c_{\rm a,ein} - c_a}{\tau'} \tag{B.31}$$

$$\frac{c_{\mathrm{a,ein}} - c_{\mathrm{a}}}{\tau'} = \frac{k(T) \cdot c_{\mathrm{a,ein}}^m \cdot c_{\mathrm{b,ein}}^n}{(1 + K(T) \cdot c_{\mathrm{a,ein}}^m)^u}$$
(B.32)

Durch Einsetzen der Gleichung (B.23) für den Umsatz χ_a und $\frac{1}{c_a^{m-1}} = c_a^{1-m}$ folgt Gl. (B.33).

$$\frac{c_{\mathrm{a,ein}} - c_a}{c_{\mathrm{a,ein}}^m \cdot c_{\mathrm{b,ein}}^n \cdot \tau'} = \frac{c_{\mathrm{a,ein}} - c_a}{c_{\mathrm{a,ein}} \cdot c_{\mathrm{a,ein}}^{m-1} \cdot c_{\mathrm{b,ein}}^n \cdot \tau'} = \frac{\chi_{\mathrm{a}} \cdot c_{\mathrm{a,ein}}^{1-m}}{c_{\mathrm{b,ein}}^n \cdot \tau'} = \frac{k(T)}{(1 + K(T) \cdot c_{\mathrm{a,ein}}^m)^u}$$
(B.33)

Mittels Umformung und Radizieren kann die Gleichung (B.34) hergeleitet werden.

$$\sqrt[u]{\frac{c_{\rm b,ein}^n \cdot \tau'}{\chi_{\rm a} \cdot c_{\rm a,ein}^{1-m}}} = \frac{1 + K(T) \cdot c_{\rm a,ein}^m}{\sqrt[u]{k(T)}}$$
(B.34)

Aus weiterem Umformen kann mittels Gl. (B.35) eine Linearisierung hergeleitet werden, die eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k(T) und des Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante K(T) ermöglicht. Durch Auftragen der Messwerte entsprechend Gl. (B.35) kann aus dem Achsenschnittpunkt der Wert für k(T) bestimmt werden, darauffolgend durch die Steigung der Wert für K(T).

$$\sqrt[u]{\frac{c_{\rm b,ein}^n \cdot \tau'}{\chi_{\rm a} \cdot c_{\rm a,ein}^{1-m}}} = \frac{K(T)}{\sqrt[u]{k(T)}} \cdot c_{\rm a,ein}^m + \frac{1}{\sqrt[u]{k(T)}}$$
(B.35)

Mit den erzieltem Parametern k(T) und K(T) können über Gl. (B.28) bzw. (B.36) (Linearisierung von Gl. (4.16) bzw. Gl. (4.23)) die Aktivierungsenergie E_A , Adsorptionsenthalpie Q_A sowie die präexponentiellen Faktoren k_0 und K_0 (grafisch) bestimmt werden.

$$\ln K(T) = \frac{-Q_{\rm A}}{\rm R} \cdot \frac{1}{T} + \ln K_0 \tag{B.36}$$

B.5 Bestimmung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

Herleitung der massenbezogenen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α ist, wie der Namen sagt, ein Wahrscheinlichkeitsfaktor, mit dem eine Kette bei einer Polymerisationsreaktion wächst. Entsprechend findet eine Kettenabbruchreaktion mit der Wahrscheinlichkeit (1- α) statt. Für eine Kohlenstoffkette der Kettenlänge j lässt sich gemäß den Gl. (B.37) – (B.39) eine Gleichung für den Stoffmengenanteil x_i herleiten. Dabei fungiert das an der Oberflächen adsorbierte \square –CH₂ als Kettenstarter. Eine ausführliche Herleitung ist in der gängigen Literatur zu finden [3].

$$\underset{+ \operatorname{CH}_2 \downarrow \alpha}{\overset{\operatorname{CH}_2}{\longrightarrow}} \xrightarrow{+ \operatorname{H}_2} \operatorname{CH}_4 \qquad x_1 = (1 - \alpha) \tag{B.37}$$

$$\begin{array}{c} C_2H_4 \\ \hline & & \\ + CH_2 \downarrow \alpha \end{array} \xrightarrow{+ H_2} C_2H_6 \qquad x_2 = \alpha^1 \cdot (1 - \alpha) \end{array}$$
(B.38)

$$\stackrel{\text{C}_{i}\text{H}_{2i}}{\underset{+\text{C}\text{H}_{2}}{\overset{}}} \xrightarrow{+\text{H}_{2}} C_{i}\text{H}_{2i+2} \qquad x_{j} = \alpha^{j-1} \cdot (1-\alpha)$$
(B.39)

Im Rahmen dieser Arbeit ist neben der Gleichung für den Stoffmengenanteil x_j jedoch vorrangig ein Ausdruck für den Massenanteil ω_j in Abhängigkeit von α interessant. Dieser wird nach der Herleitung von *Pöhlmann* bestimmt [67].

$$\omega_{\mathrm{C},j} = \frac{j \cdot n_j \cdot M_{\mathrm{C}}}{\sum_{j=1}^{\infty} (j \cdot n_j \cdot M_{\mathrm{C}})}$$
(B.40)

Mit Gl. (B.40) für den C-bezogenen Massenteil $\omega_{C,j}$ und dem Stoffmengenanteil x_j kann ein Ausdruck für $\omega_{C,j}$ in Abhängigkeit von x_j hergeleitet werden.
$$\omega_{\mathrm{C},j} = \frac{j \cdot x_j}{\sum_{j=1}^{\infty} (j \cdot x_j)} \tag{B.41}$$

Durch die hergeleitete Wahrscheinlichkeitsverteilung mit Gl. (B.39) kann für die Summenfunktion aus Gl. (B.41) eine Konvergenz nach Gl. (B.42) hergeleitet werden.

$$\sum_{j=1}^{\infty} j \cdot \alpha^{j-1} \cdot (1-\alpha) = -\frac{1}{\alpha-1} = \frac{1}{1-\alpha} \qquad \text{wenn } |\alpha| < 1 \tag{B.42}$$

Durch Einsetzen von Gl. (B.39) und Gl. (B.42) in Gl. (B.41) ist es möglich, über Gl. (B.43) denn C-bezogenen Massenanteil $\omega_{C,j}$ in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α auszudrücken.

$$\omega_{\mathrm{C},j} = j \cdot \alpha^{j-1} \cdot (1-\alpha)^2 \tag{B.43}$$

Kettenwachstumswahrscheinlichkeit aus den gasförmigen Kohlenwasserstoffen

Es ist möglich, die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit über die Selektivität für C₅₊-KWST zu beschreiben, siehe *Rose* [208]. Für die Herleitung wird zuerst ein Ausdruck der C₅₊-Selektivität $S_{C_{5+}}$ (Massenanteil der C₅₊-Fraktion $\omega_{C_{5+}}$) in Abhängigkeit der Massenanteile ω_i von den C₁-C₄-KWST nach Gl. (B.44) erstellt.

$$S_{C_{5+}} = \omega_{C_{5+}} = 1 - \sum_{j=1}^{4} \omega_{C,j}$$
(B.44)

Durch Einsetzen von Gl. (B.43) in Gl. (B.44) und Ausklammern erhalten wir Gl. (B.45) [67].

$$S_{C_{5+}} = 1 - (1 - \alpha)^2 \cdot (1 + 2\alpha + 3\alpha^2 + 4\alpha^3)$$
(B.45)

Mittels der Gleichung (B.45) kann die C₅₊-Selektivität in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α dargestellt werden. Wird α gegen die so ermittelte $S_{C_{5+}}$ aufgetragen, wird ein linearer Bereich im Intervall $0, 6 \leq \alpha \leq 0, 9$ ersichtlich, siehe Abbildung B.2. Dieser lässt sich in Form von Gl. (B.46) beschreiben [67, 321]. Mit einem iterativem Verfahren kann die C₅₊-Selektivität auch über ein Polynom fünften Grades beschrieben werden [209]. Bei diesem liegt eine Gültigkeit auch außerhalb des linearisiertem Bereiches vor [209].

$$\alpha_{C_{5+}} = 0,5011 \cdot \omega_{C_{5+}} + 0,4335 \tag{B.46}$$

Diese Herangehensweise ermöglicht, die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit nur in Abhängigkeit des CO-Umsatzes χ_{CO} , des Eingangstromes $\dot{m}_{C,CO,ein}$ sowie den Massenströmen der C₁-C₄-KWST auszudrücken. Eine vollständige Produktanalyse ist somit unter Annahme einer Wiederfindungsrate $MB_{\chi,CO}$ von 100% nicht notwendig. Weitere Beschreibungen finden sich bei *Rose* und *Pöhlmann* [67, 208]. Für die experimentelle Bestimmung der C₅₊-Selektivität unter Vernachlässigung von Methan gilt Gleichung (B.47).



Abb. B.2: Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $\alpha_{C_{5+}}$ in Abhängigkeit der C₅₊-Selektivität.

$$S_{\rm C5+} = \omega_{\rm C5+} = \frac{\dot{m}_{\rm C,CO,ein} \cdot (1 - \chi_{\rm CO}) - \sum_{j=1}^{4} \dot{m}_{j\rm C}}{\dot{m}_{\rm C,CO,ein} \cdot (1 - \chi_{\rm CO}) - \dot{m}_{\rm C,CH_4}}$$
(B.47)

B.6 Kumulierte Massenströme aus der Gaschromatographie

Um charakteristische Selektivitäten der untersuchten Katalysatoren angeben zu können, ist es notwendig, die Produktströme zu bestimmen. Diese werden aufgrund der Vergleichbarkeit auf Kohlenstoffbasis (C-Basis) angegeben, d.h. es wird nur der Massenstrom an Kohlenstoff $\dot{m}_{\rm C}$ aller Komponenten miteinander verglichen. Das Produktspektrum der FTS erstreckt sich von gasförmigen KWST bis hin zu festen/flüssigen KWST. Eine Analyse mit nur einem einzigen Gaschromatographen ist nicht möglich. Eine Aufteilung auf unterschiedliche Produktklassen muss erfolgen, wie in Kapitel 4 bereits erörtert.

Durch Superposition nach Gl. (B.48) lässt sich der Massenstrom $\dot{m}_{\rm C}$ an Kohlenstoff aus den Massenströmen aus der Gasphasen-GC, der Flüssigphasen-GC und der Produktwasser-GC bestimmen. Dieses Vorgehen ist insbesondere wichtig, sollten sie Komponenten sowohl in der Gasals auch der Flüssigphase wiederfinden (~C₇-C₁₆). Alle Gleichungen basieren auf Messungen im linearen Bereich der Detektoren.

$$\dot{m}_{i\rm C} = \dot{m}_{i\rm C,Gas} + \dot{m}_{i\rm C,Fl} + \dot{m}_{i\rm C,H_2O} \tag{B.48}$$

Gasphasen-Gaschromatographie

Um die gasförmigen KWST zu bestimmen, wird dem Produktstrom nach der Entspannung ein interner Standard zugemischt, wie in Kapitel 4.3 erörtert. Dieser stellt eine Verdünnung von Cyclopropan (C₃H₆) in Stickstoff mit einem Volumenanteil an Cyclopropan $\varphi_{C_3H_6}$ von 1 Vol.-%

im Standardvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Std.}}$ dar. Über die molare Masse M_i und das molare Volumen bei STP V_{m} lässt sich nach Gl. (B.49) der Massenstrom \dot{m}_i bestimmen.

$$\dot{m}_{\rm C_3H_6} = \dot{M}_{\rm C_3H_6} \cdot V_{\rm m} \cdot \dot{V}_{\rm Std.} \cdot \varphi_{\rm C_3H_6} \tag{B.49}$$

Durch den definierten Massenstrom $\dot{m}_{C_3H_6}$ an Cyclopropan ist es möglich, die Massenströme $\dot{m}_{iC,Gas}$ der einzelnen KWST auf C-Basis zu bestimmen. Um dieses zu ermöglichen, werden neben den molaren Massen M_i auch die Peakflächen A_i jeder Komponente benötigt. Eine Korrektur der Detektorempfindlichkeit auf einzelne Substanzen wird durch die Korrekturfaktoren Kf_i vorgenommen, so dass sich Gl. (B.50) ergibt. Für die Berechnung der Kf_i wird auf gängige Literatur verwiesen [471, 472].

$$\dot{m}_{i\mathrm{C,Gas}} = \frac{M_{\mathrm{C}}}{M_i} \cdot \frac{A_{i,\mathrm{Gas}}}{A_{\mathrm{C_3H_6}}} \cdot K f_i \cdot \dot{m}_{\mathrm{C_3H_6}} \tag{B.50}$$

Flüssigphasen-Gaschromatographie

Für die Flüssigphasen-Gaschromatographie liegt kein interner Standard vor. Es ist jedoch möglich, durch die Gesamtmasse $m_{C,Fl,ges}$ an KWST auf C-Basis und die Versuchsdauer t, den Kohlenstoffstrom auszurechnen. Durch das Bestimmen der Peakflächen A_i , bezogen auf sämtlich gefundene Komponenten n, kann über Gl. (B.51) der Massenstrom $\dot{m}_{iC,Fl}$ der KWST kalkuliert werden. Um eine vom Detektor unabhängige Verteilung zu gewährleisten, werden die Korrekturfaktoren Kf_i auf n-Hexadecan bezogen.

$$\dot{m}_{i\mathrm{C,Fl}} = \frac{M_{\mathrm{C}}}{M_i} \cdot \frac{A_{i,\mathrm{Fl}}}{\sum_{i=1}^n A_{i,\mathrm{Fl}}} \cdot Kf_i \cdot \frac{m_{\mathrm{C,Fl,ges}}}{t}$$
(B.51)

Produktwasser-Gaschromatographie

Das entstehende Produktwasser weist generell eine geringe Anzahl an KWST auf, kann jedoch nicht vernachlässigt werden, sollten sich viele wasserlösliche Spezies bilden (z.B. Alkohole). Um die gelösten KWST zu bestimmen, wird einem definierten Probenvolumen eine definierte Menge 2-Propanol zugesetzt und fungiert als interner Standard. 2-Propanol wird von den in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren nicht synthetisiert. Um Messfehler zu minimieren, wird die Konzentration an Standard $c_{C_3H_8O}$ über eine externe Kalibrierung bestimmt und überprüft. Die Steigung b_1 spiegelt die Empfindlichkeit und der Achsenabschnitt b_0 den Offset/Versatz der Kalibrierung wider, wie in Gl. (B.52) zusehen.

$$c_{\rm C_3H_8O} = b_1 \cdot A_{\rm C_3H_8O} + b_0 \tag{B.52}$$

Mit der bekannten Konzentration an 2-Propanol $c_{C_3H_8O}$ können in Abhängigkeit des Produktwasservolumens V_{H_2O} und der Versuchszeit t die Massenströme der gelösten KWST \dot{m}_{iC,H_2O} auf C-Basis bestimmt werden:

$$\dot{m}_{iC,H_{2}O} = \frac{M_{C}}{M_{i}} \cdot \frac{A_{i,H_{2}O}}{A_{C_{3}H_{8}O}} \cdot Kf_{i} \cdot c_{C_{3}H_{8}O} \cdot \frac{V_{H_{2}O}}{t}$$
(B.53)

B.7 Parameter und Methoden der Gaschromatographie

Für die Bestimmung der Massenströme \dot{m}_{iC} wurden die in diesem Kapitel gem. den Tabellen B.1 und B.2 beschriebenen Gaschromatographie-Methoden angewendet. Es sei erwähnt, dass zwischen den Messungen regelmäßig ein Ausheizen der Gaschromatographen erfolgte. Für die GC-Methode nach Tabelle B.1 erfolgte ein Reinigungsschritt bei 250 °C nach dem Messzyklus. Für die GC-Methode nach Tabelle B.2 erfolgte ein Reinigungsschritt zwischen jedem Messpunkt, um ein Verschleppen innerhalb der Analytik auszuschließen. Weiterhin wurden die GCs nach dem Messzyklus mehrmals mit Lösungsmittel gespült.

Für ein besseres Verständnis, welche Kohlenwasserstofffraktionen sich in den Kühlfallen (0 °C, 25 °C u. 140 °C) des Reaktors abscheiden, sei auf Abbildung B.3 verwiesen. Durch Zusammenführen der Kühlfallen, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, ergibt sich das Chromatogramm nach Abbildung B.4.



Abb. B.3: Vergleich der Fraktionsverteilung in den unterschiedlich temperierten Kühlfallen. (Reaktionsbedingungen: Hochtemperatur-Kühlfalle (140 °C, 20 bar), Raumtemperatur-Kühlfalle (25 °C, 1,1 bar), Eis-Kühlfalle (0 °C, 1,1 bar), 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator, $X_{\rm CO} \approx 10 \%$, s.A. Tabelle D.17)

Offline-GC für die Bestimmung der Organik und des Produktwassers

Tab. B.1: Parameter und Methoden zur Analyse von flüssigen Kohlenwasserstoffen und gelösten sauer-
stoffhaltigen Verbindungen in der wässrigen Produktphase.

	Organische Flüssigphase	Produktwasseranalyse
Hersteller	Varian	, CP-3800
Software	GC Works	tation V.6.41
Säule	FV-5ht Ulti Metall	DB-WAX
Säulenabmaße	$30\mathrm{m}$ $ imes$ 0,32 mm (l $ imes$ d _i)	$60\mathrm{m} imes0,\!25\mathrm{mm}$
Beschichtungsdicke	$0,1\mathrm{\mu m}$	$0,25\mu\mathrm{m}$
Säulendurchfluss	$2,5\mathrm{mlmin^{-1}}$	$2,0\mathrm{mlmin^{-1}}$
Trägergas	Helium	Helium
Detektor	FID bei 440 °C	FID bei 250 °C
	$\dot{\mathrm{V}}_{\mathrm{Luft}}$: 370 ml min ⁻¹	$\dot{\mathrm{V}}_{\mathrm{Luft}}$: 30 ml min ⁻¹
	\dot{V}_{H_2} : 32 ml min ⁻¹	\dot{V}_{H_2} : 30 ml min ⁻¹
	\dot{V}_{He} : $30 \mathrm{ml}\mathrm{min}^{-1}$	\dot{V}_{He} : $25 \mathrm{ml}\mathrm{min}^{-1}$
Ofentemperatur	Zieltemperatur Rate Haltezeit	
	1. 50 °C isotherm $ 4 \min$	1. $45 ^{\circ}\text{C}$ isotherm 11min
	2. $350 ^{\circ}\text{C} \mid 10 \text{K} \text{min}^{-1} \mid 5 \text{min}$	2. $230 ^{\circ}\text{C} \mid 10 \text{K} \text{min}^{-1} \mid 15,5 \text{min}$
	3. Messende	
Injektionsvolumen	$1,0 \ \mu l_{fl}$	$0.5 \mu l_{fl}$
Injektortemperatur	350 °C	220 °C
Split	5:1	40:1
Injektionsart	Autosampler	Autosampler
	CTC Analytics PAL System	Varian CP-8400 Autosampler
	PAL Traycooler-xt: $55 ^{\circ}\text{C}$	
Chromatogramm (Beispiel)	Abbildung B.4	Abbildung B.5



Abb. B.4: Chromatogramm der organischen Flüssigphase für den 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator. Die Analyse erfolgte nach Tabelle B.1. Mit **a**) Alkohol(C₁₀) **b**) 1-Olefin **c**) n-Paraffin und **d**) Cis/Trans-Olefin. (Reaktionsbedingungen: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Co} = 561 \,\text{mg}$, $H_2/\rm{CO} = 2/1$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,^{\circ}\text{C}$, $\tau' = 1488 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO} = 14,6 \,\%$)



Abb. B.5: Chromatogramm der Produktwasseranalyse für den 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator. Die Analyse erfolgte nach Tabelle B.1. (Reaktionsbedingungen: Siehe Abbildung B.4)

Online-GC für die Bestimmung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe

Die Probenaufgabe des Online-GCs erfolgte über die in Abbildung B.6 erkennbaren Druckluftventile. Das Stop/Flow-Ventil V1 steuert den Durchfluss und ist außerhalb der Probenahme auf keinen Durchfluss (Position 1) geschaltet. Durch das Ventil V2 wird in der Ausgangsposition die Probenschleife durchströmt und durch Schalten der Inhalt der Schleife über einen Injektor auf die *PONA*-Säule, und anschließend in den FID Detektor, aufgegeben. Über Ventil V3 wurde in Position 0 ebenfalls die Probenschleife beladen und gleichzeitig die *RTX-Sulfur*-Säule gespült. Durch Schalten erfolgt die Probenaufgabe. Alle Analyten, die die *RTX-Sulfur*-Säule bis zum Umschalten passieren, werden auf die *ShinCarbon*-Säule aufgegeben. Die auf der *RTX-Sulfur*-Säule befindlichen Analyten werden bei Rückstellung des Ventils in Position 0 von der Säule gespült und nicht von der *ShinCarbon*-Säule und dem WLD Detektor erfasst. Eine Steuerung der Ventile erfolgt mit dem *GC-Vamp081* der Firma *Teckso*. Die genaue Schaltreihenfolge und die GC-Parameter können der Tabelle B.2 entnommen werden.



Abb. B.6: Probennahme-Schleife der genutzten Multi-Detektor GC für die Bestimmung kurz- und mittelkettiger KWST und Permanentgase.

	Organische Gasphase	Permanentgase	
Hersteller	Agilent Technologies 7890 B GC-System		
Software	Agilent Open LAB CDS Chemstation GC Drivers A.02.05.021		
Vorsäule	-	RTX-Sulfur	
Säulenabmaße	-	$2\mathrm{m}\times1\mathrm{mm}$ 1/16 OD	
Säule	CP-Sil PONA CB	ShinCarbon	
Säulenabmaße	$100\mathrm{m}\times0{,}25\mathrm{mm}~(l\timesd_i)$	$2\mathrm{m} \times 1\mathrm{mm}$ 1/16 OD S	Silica
Beschichtungsdicke	$0,5\mu\mathrm{m}$	gepackte Säule	
Säulendurchfluss	$1,5\mathrm{mlmin^{-1}}$	$40\mathrm{psi}$ (const. Druck)	
Trägergas	Helium	Helium	
Detektor	FID bei 250 °C	WLD bei 250 $^{\circ}\mathrm{C}$	
	\dot{V}_{Luft} : 400 ml min ⁻¹	$\dot{\mathrm{V}}_{\mathrm{Ref.}}$: $30\mathrm{mlmin^{-1}}$	
	\dot{V}_{H_2} : 40 ml min ⁻¹	$\dot{\mathrm{V}}_{\mathrm{He}}$: $10\mathrm{mlmin^{-1}}$	
	\dot{V}_{He} : 10 ml min ⁻¹		
Ofentemperatur	Zieltemperat	ur Rate Haltezeit	
	1. 0 °C	2 isotherm 11 min	
	2. 250	$^{2}\mathrm{C}\mid20\mathrm{Kmin^{-1}}\mid6,5\mathrm{min}$	
	3. 230	$^{2}\mathrm{C}\mid20\mathrm{Kmin^{-1}}\mid8,5\mathrm{min}$	
		4. Messende	
Ventilschaltung		Initial	
	V1:1	V2:0 V3:0	0
		Messstart	
	V1:0	V2:0 V3:0	0
		1 Minuten	
	V1:1	V2:0 V3:0	0
		1,1 Minuten	
	V1:1	V2:1 V3:	1
	T <i>T</i> d d	15 Minuten	0
	V1:1	V2:0 V3:0	0
Injektionsvolumen	$250 \ \mu l_g$	$50 \ \mu l_g$	
Injektortemperatur	$250^{\circ}\mathrm{C}$	-	
Split	20:1 On-Column Injektion		
Injektionsart	Online-Messung		
	Heizleitung: 200 °C, 100 hPa Überdruck		
Chromatogramm (Beispiel)	Abbildung B.7	Abbildung B.8	

Tab. B.2: Parameter und Methoden zur Analyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Permanentgasen.



Abb. B.7: Chromatogramm der organischen Gasphase für den 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator. Die Analyse erfolgte nach Tabelle B.2. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}$, $m_{\rm Co} = 444 \,\mathrm{mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 1,961 \,\mathrm{h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 3,951 \,\mathrm{h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,^{\circ}{\rm C}$, $\tau' \approx 2986 \,\mathrm{kg}_{\rm Co} \,\mathrm{s} \,\mathrm{m}^{-3}$, $\chi_{\rm CO} \approx 37,0 \,^{\circ}$)



Abb. B.8: Chromatogramm der Permanentgase für den 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator. Die Analyse erfolgte nach Tabelle B.2. (Reaktionsbedingungen: Siehe Abbildung B.7)

B.8 Parameter und Methoden der Chemisorptionsmessung

Für die Chemisorptionsmessung mittels der Micromeritics AutoChem II 2920 werden Probenmengen im Bereich von 100 bis 400 mg verwendet. Soweit nicht anders genannt, wird die Partikelgröße genutzt, in der der gewählte Katalysator vorliegt. Für die TPD-Messungen werden Temperaturrampen im Bereich von $5 \,\mathrm{K\,min^{-1}}$ bis $50 \,\mathrm{K\,min^{-1}}$ genutzt. Die Reihenfolge der Messungen ist hierbei nicht sequentiell, da somit eine Wiederholbarkeit der Einzelmessung über die Messdauer überprüft werden kann. Die Messung der H₂-Chemisorption wird generell vor der Messung der CO-Chemisorption ohne Probenwechsel durchgeführt. Diese Reihenfolge dient dem Zweck, dass sich möglicherweise bildendes Carbid nicht auf die H₂-Chemisorption auswirken kann. Somit dient der TPR-Schritt in der CO-Chemisorption lediglich dem Vorbeugen von Reoxidation während der vorherigen Messreihe. Die Messprogramme sind in den Tabellen B.3 für CO und B.4 für H₂ aufgelistet.

Reduktionsgrad

In Abbildung B.9 wird ein ausgewertetes TPR beispielhaft gezeigt. Aus diesem lassen sich Rückschlüsse auf den Reduktionsgrad R herleiten. R wurde für diese Arbeit ausgewertet, jedoch zugunsten der operando-XRD-Messungen nur als Vergleichsmessungen zur Kontrolle genutzt. Der vollständige Redutkionsgrad $R_{\rm voll}$ nach Gleichung (B.54) kann aus der verbrauchten Menge Wasserstoff $n_{\rm H_2,Red}$ (TPR, siehe Abbildung B.9) und der zur vollständigen Reduktion benötigten Menge Wasserstoff $n_{\rm H_2,Red,max}$ berechnet werden. Für Kobaltkatalysatoren ergeben sich aus der Stöchiometrie nach Reaktionsgleichung (R.B.1), der eingebauten Masse Kobalt $m_{\rm Co}$ und der molaren Masse $M_{\rm Co}$ folglich:

$$R_{\text{voll}} = \frac{n_{\text{H}_2,\text{Red}}}{n_{\text{H}_2,\text{Red},\text{max}}} = n_{\text{H}_2,\text{Red}} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{M_{\text{Co}}}{m_{\text{Co}}}$$
(B.54)

Dispersion

Mittels der Dispersion P_D über Gl. (B.55) wird die Verteilung der Aktivkomponente (Kobalt) beschrieben. Die Bestimmung erfolgte aus dem absorbierten Wasserstoff $n_{\rm H_2,TPD}$ resp. Kohlenmonoxid $n_{\rm CO,TPD}$ aus den TPD-Versuchen⁴³. Somit konnte aus einer Grundgesamtheit von 10 bis 15 Messwerten eine repräsentative Aussage über die Dispersion getroffen werden.

$$P_D = n_{\rm H_2, TPD} \cdot K_D \cdot \frac{M_{\rm Co}}{m_{\rm Co}} \tag{B.55}$$

Um eine Aussage aus der adsorbierten Stoffmenge an Gasen zu treffen, muss jedoch die dissoziative Bindungsmöglichkeit des Gases betrachtet werden. Hierzu wird der Dissiziationsfaktor $K_{\rm D}$ (Gl. (B.55)) genutzt. Dieser beträgt für Kobalt bei Wasserstoff $K_{\rm D(H_2)} = 2$ und bei Kohlenmonoxid $(K_{\rm D(CO)})$ 0,5 bis 2,3 [473]. Für Kohlenmonoxid kann keine eindeutige Aussage getroffen werden; somit erfolgt die Auswertung in dieser Arbeit ausschließlich mittels Wasserstoff.

⁴³ In diesem Fall handelt es sich um die Bestimmung des desorbierenden Gases auf der Oberfläche. Unter Vernachlässigung von irreversiblen Bindungen muss jedoch die desorbierende Stoffmenge der sorbierten Stoffmenge entsprechen.

Partikeldurchmesser

Der Partikeldurchmesser $d_{\rm P}$ kann in Abhängigkeit der Dispersion P_D , dem Volumen eines Metallatoms $V_{\rm m}$ und der Fläche eins Oberflächenatoms $A_{\rm m}$ nach Gleichung (B.56) berechnet werden [208, 358, 474].

$$d_{\rm P} = 6 \cdot \frac{V_{\rm m}}{A_{\rm m}} \cdot \frac{1}{P_D} \tag{B.56}$$

Für kubisches Kobalt lässt sich die Gleichung (B.56) zu $d_{\rm P} = P_D^{-1}$ ($[d_{\rm P}] =$ nm) vereinfachen. Es werden für die Vereinfachung $V_{\rm m} = 11,00$ Å³ und $A_{\rm m} = 6,59$ Å² nach dem *Handbook of* heterogeneous catalysis angenommen [358]. Die Zumischung von Promotormetallen wird in dieser Arbeit vernachlässigt und der Partikeldurchmesser $d_{\rm P}$ auf Grundlage der Dispersion berechnet.

Desorptionsenergie

Die Bestimmung der Desorptionsenergie $E_{\rm D}$ kann über unterschiedliche Methoden erfolgen, wie de Jong untersuchte [475]. In dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung über eine Reaktion erster Ordnung und die Arrhenius-Gleichung (4.15) nach Redhead [476]. Ohne weitere Herleitung ergibt sich die Gleichung (B.57) nach Herstellerangaben (Micromeritics AutoChem II 2920) für die Bestimmung von $E_{\rm D}$ [477]. C stellt eine Desorptionskonstante da.

$$\ln\left(\frac{\beta_{\rm T}}{T_{\rm max}^2}\right) = -\frac{E_{\rm D}}{\rm R} \cdot \frac{1}{T_{\rm max}} + \ln\left(\frac{E_{\rm D}}{\rm R} \cdot \frac{n_{\rm H_2,\rm TPD}}{C}\right) \tag{B.57}$$

Durch Auftragen des Logarithmus vom Quotienten aus der Heizrate $\beta_{\rm T}$ und der Maximaltemperatur $T_{\rm max}$ gegen die reziproke Maximaltemperatur $T_{\rm max}^{-1}$ kann aus der Steigung die Desorptionsenergie $E_{\rm D}$ bestimmt werden, siehe Abbildung B.10.

Die Maximaltemperatur T_{max} drückt die Temperatur aus, an der das Messsignal sein Maximum erreicht. Wie in Abbildung B.11 zu sehen, kann durch Auftragen des Messsignals gegen die Temperatur das T_{max} aus dem Diagramm abgelesen werden. Weiterhin ist die Verlagerung der Maximaltemperatur für unterschiedliche Heizraten ersichtlich.

Tab. B.3: Versuchsablauf der Chemisorptionsmessung für CO mittels der Micromeritics AutoChem II 2920. Die Probe wird vor dem Messbeginn für 30 Minuten mit 30 cm³ min⁻¹ Helium gespült.

$\mathbf{Schritt}$	Name	Beschreibung	
Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)			
1.1	Experiment	Trägergas: 10 Vol% H_2 in Ar, $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ WLD: Block 100 °C, Filament 175 °C Ventile: Kühlfalle, Analyse, Schleife 110 °C	
1.2	Wait	stationäre Wartezeit von 60 Minuten	
1.3	Start Recording	Starten der Messung, Abtastrate von $1\mathrm{Hz}$	
1.4	Temperature Ramp $^{\mathbf{a}}$	350°C $10\text{K}\text{min}^{-1}$ 0min	
1.5	Wait	stationäre Wartezeit von 180 Minuten	
1.6	Change Gas Flow	<i>Trägergas</i> : 100 Vol% H ₂ , $30 \mathrm{cm}^3 \mathrm{min}^{-1}$	

Schritt	Name	Beschreibung
1.7	Wait	stationäre Wartezeit von 120 Minuten
1.8	Stop Recording	Ende der Messung
1.9	Change Gas Flow	<i>Trägergas</i> : 100 Vol% He, $30 \mathrm{cm}^3 \mathrm{min}^{-1}$
1.10	Wait	stationäre Wartezeit von $10\mathrm{Minuten}$
1.11	Temperature Ramp $^{\mathbf{a}}$	$220^{\circ}\mathrm{C}$ $30\mathrm{Kmin^{-1}}$ $0\mathrm{min}$ - Kühlung
1.12	Change Gas Flow	Trägergas: 5 Vol% Co in He, $30 \mathrm{cm^3 min^{-1}}$
1.13	Temperature Ramp $^{\mathbf{a}}$	$50 ^{\circ}\mathrm{C} \mid 10 \mathrm{K min^{-1}} \mid 0 \mathrm{min}$ - Kühlung
1.14	Temperature Ramp $^{\mathbf{a}}$	$50 ^{\circ}\text{C} \mid 10 \text{K} \text{min}^{-1} \mid 30 \text{min}$
Temperatu	rprogrammierte Desorp	tion (TPD)
2.1	Experiment	Trägergas: 100 Vol% He, $30 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ WLD: Block 100 °C, Filament 175 °C Ventile: Kühlfalle, Analyse, Schleife 50 °C
2.2	Wait	stationäre Wartezeit von $10\mathrm{Minuten}$
2.3	Start Recording	Starten der Messung, Abtastrate von $1\mathrm{Hz}$
2.4	Temperature $\operatorname{Ramp}^{\mathbf{a}}$	350 °C Var. 5–50 K min ^{-1 b} 20 min
2.5	Stop Recording	Ende der Messung
2.6	Change Gas Flow	<i>Trägergas</i> : 10 Vol% H_2 in Ar, $30 \mathrm{cm}^3 \mathrm{min}^{-1}$
2.7	Wait	stationäre Wartezeit von $10\mathrm{Minuten}$
2.8	Change Gas Flow	<i>Trägergas</i> : 100 Vol% He, $30 \mathrm{cm}^3 \mathrm{min}^{-1}$
2.9	Wait	stationäre Wartezeit von $10\mathrm{Minuten}$
2.10	Temperature $\operatorname{Ramp}^{\mathbf{a}}$	$220{\rm ^{\circ}C}$ $30{\rm Kmin^{-1}}$ $0{\rm min}$ - Kühlung
2.11	Change Gas Flow	Trägergas: 5 Vol% CO in He, $30 \mathrm{cm}^3 \mathrm{min}^{-1}$
2.12	Temperature Ramp $^{\mathbf{a}}$	$50{\rm ^{o}C}\mid 10{\rm Kmin^{-1}}\mid 0{\rm min}$ - Kühlung
2.13	Temperature Ramp $^{\mathbf{a}}$	$50 ^{\circ}\text{C} \mid 10 \text{K} \text{min}^{-1} \mid 30 \text{min}$
Terminatio	n Step	
n.1	Experiment	Trägergas: 100 Vol% He, $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ WLD: Block 100 °C, Filament 175 °C Ventile: Kühlfalle, Analyse, Schleife 50 °C
^a Zieltemperat	ur Rate Haltezeit ^b Tem	peraturrampe variiert für jede TPD Messung

Tab. B.3: Weiterführung der Tabelle von Seite 171.



Abb. B.9: Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) als Ergebnisbeispiel. In der Darstellung können die einzelnen Reduktionstemperaturen sowie das benötigte Volumen an H₂ zur Reduktion (grau markierte Fläche) abgelesen werden. Das Umschalten nach 180 Minuten auf reines H₂ ist durch das Messprinzip des WLD nicht auswertbar. (<u>Analysebedingungen</u>: 3,0Mn20Co-SiO₂ Katalysator, $m_{Kat} = 0,3142$ g, TPR-Methode aus Tab.: B.4, Zusammensetzung siehe Tab.: D.23).



Abb. B.10: Vergleich der ausgewerteten TPD-Kinetik für Desorption von H₂ und CO an einem FTS-Katalysator. (Analysebedingungen: siehe Abb.: B.9)

Tab. B.4: Versuchsablauf der Chemisorptionsmessung für \mathbf{H}_2 mittels der Micromeritics AutoChem II 2920.Die Probe wird vor dem Messbeginn für 30 Minuten mit $30 \,\mathrm{cm}^3 \,\mathrm{min}^{-1}$ Argon gespült.

$\mathbf{Schritt}$	Name	Beschreibung	
Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)			
1.1	Experiment	Trägergas: 10 Vol% H ₂ in Ar, $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ WLD: Block 100 °C, Filament 175 °C Ventile: Kühlfalle, Analyse, Schleife 110 °C	
1.2	Wait	stationäre Wartezeit von $60\mathrm{Minuten}$	
1.3	Start Recording	Starten der Messung, Abtastrate von $1\mathrm{Hz}$	
1.4	Temperature $\operatorname{Ramp}^{\mathbf{a}}$	$350{}^{\circ}\mathrm{C}$ $10\mathrm{Kmin^{-1}}$ $0\mathrm{min}$	
1.5	Wait	stationäre Wartezeit von 180 Minuten	
1.6	Change Gas Flow	<i>Trägergas</i> : 100 Vol% H ₂ , $30 \mathrm{cm}^3 \mathrm{min}^{-1}$	
1.7	Wait	stationäre Wartezeit von 120 Minuten	
1.8	Temperature $\operatorname{Ramp}^{\mathbf{a}}$	$50 ^{\circ}\text{C} \mid 20 \text{K} \text{min}^{-1} \mid 15 \text{min}$	
1.9	Stop Recording	Ende der Messung	
Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)		ption (TPD)	
2.1	Experiment	Trägergas: 100 Vol% Ar, $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ WLD: Block 100 °C, Filament 175 °C Ventile: Kühlfalle, Analyse, Schleife 50 °C	
2.2	Wait	stationäre Wartezeit von $10\mathrm{Minuten}$	
2.3	Start Recording	Starten der Messung, Abtastrate von $1\mathrm{Hz}$	
2.4	Temperature $\operatorname{Ramp}^{\mathbf{a}}$	$350^{\circ}\text{C} \mid 20\text{K}\text{min}^{-1}^{\mathbf{b}} \mid 20\text{min}$	
2.5	Stop Recording	Ende der Messung	
2.6	Change Gas Flow	<i>Trägergas</i> : 10 Vol% H_2 in Ar, $30 \mathrm{cm}^3 \mathrm{min}^{-1}$	
2.7	Wait	stationäre Wartezeit von $10\mathrm{Minuten}$	
2.8	Temperature Ramp $^{\mathbf{a}}$	$50{\rm ^{o}C}$ $10{\rm Kmin^{-1}}$ $0{\rm min}$ - Kühlung	
2.9	Temperature Ramp $^{\mathbf{a}}$	$50 ^{\circ}\text{C} \mid 10 \text{K} \text{min}^{-1} \mid 30 \text{min}$	
Terminatio	on Step		
n.1	Experiment	Trägergas: 100 Vol% Ar, $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ WLD: Block 100 °C, Filament 175 °C Ventile: Kühlfalle, Analyse, Schleife 50 °C	

 $^{\mathbf{a}}$ Zieltemperatur | Rate | Haltezeit $^{\mathbf{b}}$ Temperatur
rampe variiert für jede TPD Messung



Abb. B.11: TPD-Messungen für die Desorption von H₂ (l.) und CO (r.). Es sind sowohl die aufgenommenen Signale über die Zeit (o.) als auch die aufgenommenen Signale über die Temperatur (u.) aufgetragen. Es gilt: a) 5 K min⁻¹ b) 10 K min⁻¹ c) 20 K min⁻¹ d) 30 K min⁻¹ e) 40 K min⁻¹ f) 50 K min⁻¹. (Analysebedingungen: siehe Abb.: B.9)

B.9 Reduktions- und Anfahrvorschriften für die genutzten Katalysatoren

Die Reduktions-, An- und Abfahrvorschriften für die Versuchsanlage und verwendeten Katalysatoren sind *Pöhlmann* entnommen und wurden für das verwendete System optimiert [67].

Tab. B.5: Reduktionsvorschrift für die Fischer-Tropsch-Anlage unter Verwendung der genutzten Katalysatoren in dieser Arbeit.

$\mathbf{Schritt}$	Beschreibung	Temperatur	Druck
1	Inertisierung der Schüttung mit $\approx 201 \rm h^{-1}~N_2$ für $30\rm min$	25 °C	$1,1\mathrm{bar}$
2	Einleiten des Reduktionsgases $^{\mathbf{a}}$	$25 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	$1,1\mathrm{bar}$
3	Aufheizen mit $3{\rm Kmin^{-1}}$ bis zum Erreichen der Zieltemperatur. Temperatur für 3h halten	$360 ^{\circ}\mathrm{C}$	$1,1\mathrm{bar}$
4	Reduktions gas auf 100 Vol% $\rm H_2$ umstellen. Temperatur für 2 h halten	$360 ^{\circ}\mathrm{C}$	$1,1\mathrm{bar}$
5	Reaktor abkühlen, Inertisierung und Schüttung versiegeln durch Überströmen mittels N_2	80 °C	$20\mathrm{bar}$
^{a} Für Kobaltk	atalysatoren: $\approx 501 \mathrm{h}^{-1} \mathrm{g}_{C_0}^{-1} (20 \mathrm{Vol.} -\% \mathrm{H}_2, 80 \mathrm{Vol.} -\% \mathrm{N}_2)$		

Für Eisenkatalysatoren: $\approx 2.51 h^{-1} g_{Kat}^{-1} (10 \text{ Vol.-\% H}_2, 90 \text{ Vol.-\% N}_2)$

Tab. B.6:	An- und Abfahrvorschriften fü	r die Fisch	er-Tropsch-Anlage	unter Ve	erwendung der	genutzten
	Katalysatoren in dieser Arbeit					

$\mathbf{Schritt}$	Beschreibung	Temperatur	Druck
1	Bestimmen von Eingangströmen $(\dot{n}_{\rm CO}, \dot{n}_{\rm H_2}, \dot{n}_{\rm N_2}, \dot{n}_{\rm C_2H_6})$	80 °C	$20\mathrm{bar}$
2	Einleiten von Synthesegas in den Reaktor	80 °C	$20\mathrm{bar}$
3	Temperaturerhöhung auf 180 °C Abwarten eines stationären Profils	180 °C	$20\mathrm{bar}$
4	schrittweise Temperaturerhöhung auf 220 °C Abwarten eines stationären Profils	$220^{\circ}\mathrm{C}$	$20\mathrm{bar}$
5	stationärer Synthesebetrieb für 144 Stunden bei einem Umsatz von $\chi_{\rm CO}\approx 10\%$	$220^{\circ}\mathrm{C}$	$20\mathrm{bar}$
:	E	÷	:
n	Reaktor abkühlen und Inertisierung der Schüttung durch Überströmen mittels N_2	180 °C	$20\mathrm{bar}$
n+1	neue Parameter einstellen und Reaktor anfahren	$180 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	$20\mathrm{bar}$
Ende	Reaktor abkühlen, öffnen und Katalysator für 12 Stunden reoxidieren lassen	$25 ^{\circ}\mathrm{C}$	$1,0\mathrm{bar}$

B.10 Herstellungsmethoden der genutzten Katalysatoren

In diesem Kapitel soll die Herstellung und Berechnung der in dieser Arbeit genutzten Katalysatoren erläutert werden. Abschließend folgt die genutzte Methode zur Beschichtung eines FTS-Katalysators mit Polyethylenglykol.

Eisenkatalysatoren

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Eisenkatalysatoren handelt sich um Eisensinterkatalysatoren. Diese werden aus einem Mix von Metalloxiden nach dem Grundfließschema in Abbildung B.12 hergestellt. Es werden *Eisen(III)-oxid* [Fe₂O₃], *Kupfer(I)-oxid* [Cu₂O], *Zinkoxid* [ZnO], *Kaliumcarbonat* [K₂CO₃] und *Mangan(II)-oxid* [MnO] von *Sigma-Aldrich* verwendet. Für den (hier auf Eisen bezogenen) Massenanteil ω der Metalle ergibt sich nach *Falbe et al.* die Zusammensetzung bezogen auf $\omega_{\text{Fe}} = 100 \text{ Gew.-\%}$ von $\omega_{\text{Cu}} = 5$ bis 25 Gew.-%, $\omega_{\text{ZnO}} = 5$ bis 10 Gew.-% und $\omega_{\text{K}_2\text{O}} = 4$ bis 8 Gew.-% [58]. Die für diese Arbeit angestrebten Metallverhältnisse lauten:

Fe/Fe = 100 Gew.-%
K/Fe = 5 Gew.-%
Mn/Fe = var. Gew.-%
Cu/Fe = 15 Gew.-%
Zn/Fe = 6 Gew.-%

Mangan wird in dieser Arbeit als zusätzlicher Promotor zugegeben und unterliegt keiner Vorgabe. Der Massenanteil wird aus den obigen Angaben nach Gl. (B.58) in die Massenanteile an Metallen ω_i umgerechnet. Durch die Variable U wird die Anzahl der verwendeten Metalloxide angegeben (u als Laufvariable), durch i die des einzelnen Metalloxids im Intervall von [1-U].

$$\omega_i = \frac{i/\text{Fe}}{\sum_{u=1}^U u/\text{Fe}}$$
(B.58)



Abb. B.12: Grundfließschema der Herstellung von Eisensinterkatalysatoren nache Falbe [58].

Für weitere Berechnungen ist das Verhältnis von Sauerstoff zu Metall $f_{O/M}$ notwendig. Dieses wird nach Gl. (B.59) aus den molaren Massen des Metalls M_{Metall}, des Metalloxids M_{Oxid} sowie der Anzahl an Metallatomen im Metalloxid n berechnet.

$$f_{\rm O/M} = \frac{\rm M_{Metall}}{\rm M_{Oxid} \cdot n} \tag{B.59}$$

Aus dem Verhältnis von Sauerstoff zu Metall $f_{iO/M}$ und den Massenanteilen an Metallen ω_i kann der Massenanteil des Metalloxids $\omega_{i,Oxid}$ wie folgt über Gl. (B.60) errechnet werden.

$$\omega_{i,\text{Oxid}} = \frac{\omega_i \cdot f_{i\text{O/M}}}{\sum_{u=1}^{U} \omega_u \cdot f_{u\text{O/M}}}$$
(B.60)

Aus der gewünschten Gesamtmasse des Katalysators m_{Kat} kann nun die benötige Einwaage m_{Oxid} über Gl. (B.61) bestimmt werden.

$$m_{\text{Oxid}} = \omega_{\text{Oxid}} \cdot m_{\text{Kat}} \tag{B.61}$$

Für die Herstellung nach Abbildung B.12 werden die Metalloxide für Eisen, Kupfer, Zink und Mangan vermischt und in einer Planeten-Kugelmühle nass gemahlen. Nachdem das Metalloxidgemisch vollständig getrocknet ist, wird das übrige Kaliumcarbonat dem Gemisch mit Wasser beigeführt, vermischt und erneut bei 110 °C getrocknet. Die getrocknete Mischung wird anschließend in einen Porzellantiegel gegeben und in einem Muffelofen bei 1100 °C für 90 Minuten gesintert. Der fertige Eisensinterkatalysator muss vor dem Einsatz im FTS-Reaktor erneut gemahlen und im Siebturm klassiert werden, um den gewünschten Partikeldurchmesser von ($d_{\rm P} \leq 150 \,\mu$ m, Feinkorn) zu gewährleisten.

Kobaltkatalysatoren

Die Herstellung der Kobaltkatalysatoren kann sowohl durch Nassimprägnierung als auch durch eine modifizierte Trockenimprägnierung erfolgen. Beide Verfahren werden im Grundfließbild in Abbildung B.13 veranschaulicht. Für Katalysatoren mit kleiner Chargengröße ($m_{\text{Kat}} < 10 \text{ g}$) und kleinem Partikeldurchmesser ($d_{\text{P}} \leq 150 \text{ µm}$, Feinkorn) stellt die Nassimprägnierung die bevorzugte Variante dar.

Bei der Nassimprägnierung wird der Katalysatorträger (SiO₂ - Aerolyst 3041 der Evonik Industries AG) in einer Reibschale gemahlen, in einem Siebturm klassiert und anschließend über Nacht in einem Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Parallel wird eine Metallsalzlösung angesetzt. Um die Menge an benötigtem Metallsalz $m_{,Salz}$ für die Lösung zu bestimmen, muss zuerst die benötigte Menge an Aktivkomponente m_{Akt} in Abhängigkeit der eingesetzten Trägermasse $m_{Träger}$ und den Beladungsgraden ω_i an Aktivkomponente und Promotor nach Gl. (B.62) bestimmt werden.

$$m_{\text{Akt}} = \frac{\omega_{\text{Akt}}}{1 - \omega_{\text{Akt}} \cdot (1 + \sum_{u=1}^{U} \omega_{u,\text{Prom}})} \cdot m_{\text{Träger}}$$
(B.62)



Abb. B.13: Grundfließschema der Herstellung von geträgerten Kobaltkatalysatoren.

Die Beladung an Promotor $\omega_{i,\text{Prom}}$ wird relativ zum Gehalt an Aktivkomponente angegeben. Beispielhaft ergibt sich für $\omega_{\text{Akt}} = 10 \%$ und $\omega_{\text{Prom}} = 15 \%$ eine Gesamtbeladung an Promotor(en) auf dem Katalysator $\omega_{\text{Prom,Kat}}$ von 1,5 %. Durch diese Art der Angabe kann die benötigte Masse an Promotor $m_{i,\text{Prom}}$ über Gl. (B.63) bestimmt werden. Die Laufvariable m gibt die Anzahl der verwendeten Promotormetalle an.

$$m_{\rm Prom} = m_{\rm Akt} \cdot \omega_{\rm Prom} \tag{B.63}$$

Aus der benötigten Menge an Metall m_{Metall} , unabhängig ob Aktivkomponente oder Promotor, kann über die molaren Massen des Metalls, des Metallsalzes M_i und den Reinheitsgrades f_{R} die Einwaagemenge an Metallsalz m_{Salz} nach Gl. (B.64) bestimmt werden.

$$m_{\text{Salz}} = \frac{1}{f_{\text{R}}} \cdot \frac{M_{\text{Salz}}}{M_{\text{Metall}}} \cdot m_{\text{Metall}}$$
(B.64)

In dieser Arbeit kamen die Metallsalze Kobalt(II)-nitrat Hexahydrat [Co(NO₃)₂ · 6 H₂O], Mangan(II)-nitrat [Mn(NO₃)₂] und Kupfer(II)-nitrat Hemipentahydrat [Cu(NO₃)₂ · 2,5 H₂O] von Sigma-Aldrich zum Einsatz. Nach dem Abwiegen und Zusammenführen wurden die Salze in einem Rundkolben in Wasser gelöst und für zwei Stunden gerührt, um ein vollständiges Lösen der Salze zu gewährleisten. Im Anschluss wird die gewählte Menge an Trägermaterial abgewogen, der Salzlösung zugesetzt und anschließend über Nacht gerührt. Die benötigte Menge an Wasser zum Lösen der Salze wird im Voraus so angepasst, dass eine vollständige Bedeckung des Trägermaterials sichergestellt ist. Das Abziehen des Wassers erfolgt mittels eines Rotationsverdampfers bei 65 °C über 8 Stunden. Die Temperatur von 65 °C ist notwendig, um den Schmelzpunkt von $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ zu überschreiten. Der Unterdruck wird über die Zeit von 200 hPa auf 60 hPa absenkt. Nach dem Trocknen des Katalysators folgt das Reaktivkalzinieren in einem Rohrreaktor unter den in Abbildung B.13 genannten Bedingungen.

Bei Katalysatoren mit größerer Chargengröße ($m_{\text{Kat}} > 10 \text{ g}$) und/oder großen Partikeldurchmessern ($d_{\text{P}} > 1 \text{ mm}$, Grobkorn) stellt die **Porenvolumenimprägnierung** die bevorzugte Variante dar. Dieser Schritt unterscheidet sich durch das Ansetzen der Metallsalzlösung und den Imprägniervorgang. Für das Ansetzen der Metallsalzlösung wird neben der Masse an Metall m_{Metall} und des Trägermaterials m_{Metall} das Porenvolumen V_{Pore} sowie das gewünschte Volumen der Salzlösung V_{Lsg} benötigt. Die Einwaagen berechnen sich über Gl. (B.65), wobei das Porenvolumen der HG-Poro Messung verwendet wird.

$$m_{\text{Metall,Lsg}} = \frac{m_{\text{Metall}}}{m_{\text{Träger}} \cdot V_{\text{Pore}}} \cdot V_{\text{Lsg}}$$
(B.65)

Die getrockneten Trägerpartikel werden für das Imprägnieren in die Salzlösung gegeben und dreimal evakuiert, um die Lösung in die Trägerporen zu ziehen. Anschließend ruht die Lösung für eine Stunde und die Partikel werden abschließend über einem Sieb von der Lösung getrennt. Die nicht verbrauchte Salzlösung kann wiederverwendet werden. Die Katalysatorpartikel werden über Nacht bei Raumbedingungen getrocknet und anschließend kalziniert. Ein anschließendes Mahlen ist möglich.

Polyethylenglykol-Beschichtung

Um einen FTS-Katalysator mit Polyethylenglykol (PEG) zu beschichten, muss die Reduktion im Vorfeld erfolgen, da die thermische Stabilität von PEG nicht für die (wirtschaftlichen) Reduktionstemperaturen von mehr als 350 °C (Kapitel 5.2.1 und Anhang C.4.1) gegeben ist. Hierzu wird der Katalysator (in dieser Arbeit) als Mittelkorn $d_{\rm P} \approx 0.8$ mm in einem Rohrreaktor nach den Reduktionsvorschriften aus Tabelle B.5 reduziert und unter ständigem Volumenstrom an Inertgas (N₂ & Ar) ausgebaut. Gleichzeitig wird das PEG (M_n 2050 Chips, *Sigma-Aldrich*) in Toluol bei 60 °C gelöst. Die Einwaage an PEG $m_{\rm PEG}$ richtet sich nach dem Porenvolumen $V_{\rm Pore}$ aus den BET/BJH-Messungen, der Dichte des PEG $\rho_{\rm PEG}$, der zu imprägnierenden Katalysatormasse $m_{\rm Kat}$ und dem gewünschten Porenfüllgrad $F_{\rm Pore}$, siehe Gl. (B.66). Die Dichte von PEG wird mit $\rho_{\rm PEG} = 1,21 \,{\rm g}\,{\rm cm}^{-3}$ bei 20 °C nach Herstellerangaben angenommen, eine Temperaturanpassung erfolgt in dieser Arbeit nicht.

$$m_{\rm PEG} = m_{\rm Kat} \cdot V_{\rm Pore} \cdot F_{\rm Pore} \cdot \rho_{\rm PEG} \tag{B.66}$$

Der reduzierte Katalysator wird dem gelösten PEG zugegeben und das Toluol über einen Rotationsverdampfer abgezogen. Das Vorgehen erfolgt analog zur Nassimprägnierung unter Argonatmosphäre. Anschließend erfolgt das Abwiegen und Mischen mit Quarzsand im Handschuhkasten (Argonatmosphäre). Der Einbau des Katalysator/Quarzsand-Gemisches erfolgt unter kontinuierlichem Gegenstrom von Stickstoff, um eine Oxidation des Metalls zu vermeiden.

Anhang C

Ergänzende Diagramme und Tabellen

C.1 Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter

Um die Reaktionsrate der Katalysatoren mathematisch abbilden zu können, wurden verschiedene kinetische Ansätze in dieser Arbeit auf ihre Eignung hin untersucht. Die Messwerte der Konzentrationsvariationen wurden nach der in Anhang B.4 beschriebenen Methoden aufgetragen, siehe Abbildung C.1 und C.2.

Für die Bestimmung der Reaktionsordnungen für den Potenzansatz wurde der Logarithmus aus dem Quotienten von Umsatz χ_{CO} und modifizierter Verweilzeit τ' gegen den Logarithmus der CO- c_{CO} respektive der H₂-Konzentration c_{H_2} aufgetragen. Es konnte eine Steigung für c_{CO} von -0,84 und für c_{H_2} von 1,09 ermittelt werden.

Die Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter nach *Yates* und *Satterfield* erfolgte durch die gemessenen Werte nach der Auftragung in Abbildung C.2. Aus dem ermittelten Achsenschnitt-



Abb. C.1: Bestimmung der Reaktionsordnung für den *Potenzansatz* über den CO-Umsatz $X_{\rm CO}$ und die modifizierte Verweilzeit t' in Abhängigkeit der Einsatzgaskonzentration $C_{\rm CO,H_2}$. Bei der Variation wurde jeweils eine Einsatzgaskonzentration konstant gehalten. (Reaktionsbedingungen allg.: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}, \, p_{\rm Reaktor} = 30 \,{\rm bar}, \, \vartheta_{\rm Reaktor} = 215 \,{}^{\circ}{\rm C}, \, \underline{\rm H}_2$ Variation: $m_{\rm Co} = 814 \,{\rm mg}, \, N_2/{\rm H}_2/{\rm CO} = 0/3, 3/1-2, 8/0, 5/1, \, c_{\rm CO} = 177 \,{\rm mol} \,{\rm m}^{-3}, \, c_{\rm N_2} = 0-490 \,{\rm mol} \,{\rm m}^{-3}, \, \tau' = 1411-2646 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}, \, \chi_{\rm CO} = 3, 1-9, 3 \,\%, \, \underline{\rm CO} \, {\rm Variation}: \, m_{\rm Co} = 750 \,{\rm mg}, \, N_2/{\rm H}_2/{\rm CO} = 3, 1-9, 3 \,\%; \, {\rm CO} \, {\rm Variation}: \, m_{\rm Co} = 750 \,{\rm mg}, \, N_2/{\rm H}_2/{\rm CO} = 3, 1-9, 3 \,\%; \, {\rm Der} \, {\rm durch} \, \square$ gekennzeichnete Wert wurde bei einer CO-Konzentration von $c_{\rm CO} = 125 \,{\rm mol} \,{\rm m}^{-3}$ ($m_{\rm Co} = 814 \,{\rm mg}, \, \tau' = 1224 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}, \, N_2/{\rm H}_2/{\rm CO} = 3/2/1, \, \chi_{\rm CO} = 9, 8 \,\%$) gemessen.)



Abb. C.2: Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter für den Ansatz nach Yattes & Satterfield. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Co} = 814 \,\text{mg}$, $N_2/\text{H}_2/\text{CO} = 3/2/1-0/0.5/1$, $c_{\rm H_2} = 247 \,\text{mol}\,\text{m}^{-3}$, $c_{\rm N_2} = 0-375 \,\text{mol}\,\text{m}^{-3}$, $p_{\rm Reaktor} = 30 \,\text{bar}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 215 \,^{\circ}\text{C}$, $\tau' = 1245-3349 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{s}\,\text{m}^{-3}$, $\chi_{\rm CO} = 3,1-9,3 \,\%$)



Abb. C.3: Paritätsdiagramm für den kinetischen Ansatz mittels *Potenzansatz* für $n_{CO} = 0$ und $n_{H_2} = 1$. (Reaktionsbedingungen: $d_P \le 150 \,\mu\text{m}$, $m_{Co} = 750/814 \,\text{mg}$, $N_2/\text{H}_2/\text{CO} = 0/3,3/1-2,8/0,5/1 - 3/2/1-0/0,5/1$, $p_{\text{Reaktor}} = 12-40 \,\text{bar}$, $\vartheta_{\text{Reaktor}} = 195-225 \,^{\circ}\text{C}$, $\tau' = 1094-5067 \,\text{kg}_{\text{Co}} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\text{CO}} = 3,1-9,3$ %, siehe Abbildung 5.27-5.32)

punkt kann die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k(T) nach Gleichung (B.35) bestimmt werden. Darauf folgend kann aus der Steigung die temperaturabhängige Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante K(T) ermittelt werden. Der Messwert bei $c_{\rm CO}$ von ungefähr 500 mol m⁻³ wurde nicht für die Bestimmung der Parameter herangezogen, da dieser von der Linearisierung abweicht. Ebenfalls verschlechterte sich die Wiedergabegenauigkeit des Modells, sollte der Messwert für die Auswertung mit betrachtet werden. Dies untermauert den Fakt, dass dieser Wert abweicht.

In Abbildung C.3 ist ein Paritätsdiagramm für eine Kinetik pseudo erster Ordnung aufgetragen. Hierfür wurde eine Reaktion erster Ordnung bezüglich Wasserstoff und nullter Ordnung für Kohlenmonoxid unterstellt. Es ist ersichtlich, dass ein erheblicher Teil der Messwerte außerhalb der 20 % Fehlerschranke liegt; nur ca. 60 % der Messwerte unterschreiten diese. Die 10 % Fehlerschranke wird lediglich von ca. 16 % der Messwerte unterschritten. Es bleibt somit die Schlussfolgerung, dass eine Kinetik pseudo erster Ordnung für schnelle Abschätzungen anwendbar ist. Für eine aussagekräftige und belastbare Beschreibung der Reaktionskinetik sollte jedoch auf einen anderen kinetischen Ansatz zurückgegriffen werden.

C.2 Operando-XRD-Messungen weiterer Katalysatorsysteme

Neben den im Kapitel 5.2.1 präsentierten operando-XRD-Messungen der Reduzierbarkeit wurden weitere Katalysatoren bezüglich ihrer Reduzierbarkeit untersucht. Weiterhin sollen ergänzende Versuche für den 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator vorgestellt werden.



Abb. C.4: Vergleich der Kobaltphasenzusammensetzung des 10Co-SiO₂-Katalysators für eine Reduktionstemperatur von 350 °C. Die Reduktionsvorschriften wurden nach Tabelle B.5 eingehalten. (<u>Analysebedingungen</u>: Primär Soller = 5,1 °, Sekundär Soller = 2,5 °, Blende = var. $\tilde{8}$ mm, Messbereich = 30 - 80 ° [2 θ], Schrittweite = 0,0985 ° [2 θ], Zeit pro Schritt = 1,50 s, Strahlung = Cu-K_{α})

In Abbildung C.4 ist die Phasenzusammensetzung des unpromotierten 10Co-SiO₂-Katalysators aufgeführt. Wie bei dem 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator, Abbildung 5.18, wurde nach zwei Stunden (Reaktortemperatur von etwa 220 °C) eine vollständige Reduktion von CO_3O_4 zu CoO beobachtet. Der weitere Verlauf der Reduktion von CoO zu metallischem Kobalt ist ebenfalls mit dem 1,5Mn10Co-Katalysator vergleichbar. Als einziger Unterschied ist ein höherer Anteil an kubischem Kobalt Co_{kub} und somit ein geringer Anteil an hexagonalem Kobalt Co_{hex} festzustellen. Somit scheint Mangan als Promotormetall Einfluss auf die Phasenzusammensetzung des metallischem Kobalts zu nehmen.

Um den Einfluss von Mangan auf die Reduzierbarkeit weiter zu betrachten, wurde ebenfalls der 5,4Mn10Co-SiO₂-Katalysator mittels operando-XRD-Messungen untersucht. Die erzielten Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung C.5 aufgeführt. Wie bereits für den 10Co-SiO₂- und 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator, wurde auch für den 5,4Mn10Co-SiO₂-Katalysator eine vollständige Reduktion von CO₃O₄ zu CoO bei ca. 220 °C beobachtet. Wird die Reduktion bei 350 °C als Höchsttemperatur durchgeführt, konnte jedoch keine weitere Reduktion zu metallischem Kobalt festgestellt werden. Bei einer Temperatur von 420 °C erfolgte zwar eine Reduktion von



Abb. C.5: Vergleich der Kobaltphasenzusammensetzung des 5,4Mn10Co-SiO₂-Katalysators für Reduktionstemperaturen von 420 °C (o.) und 350 °C (u.). Die Reduktionsvorschriften wurden nach Tabelle B.5 eingehalten, die Heizrate jedoch so angepasst, dass die Reduktionstemperatur zum gleichen Zeitpunkt erreicht wird. (Analysebedingungen: Primär Soller = 5,1°, Sekundär Soller = 2,5°, Blende = var. 8 mm, Messbereich = 30-80° [2θ], Schrittweite = 0,0985° [2θ], Zeit pro Schritt = 1,50 s, Strahlung = Cu-K_α)

CoO, der Anteil war am Ende der Reduktion jedoch mehr als doppelt so hoch wie bei den anderen Katalysatoren. Somit wurde bei 420 °C weniger metallisches Kobalt durch die Reduktion gebildet. Die Ergebnisse widersprechen der im Reaktor gemessenen Aktivität des 5,4Mn10Co-SiO₂-Katalysators. Diese ist vergleichbar mit den anderen manganpromotierten Katalysatoren. Das metallische Kobalt wird als aktive Phase angesehen; somit dürfte der Katalysator im Reaktor keine Aktivität zeigen. Als Erklärung kann der im Vergleich hohe Anteil an Mangan gesehen werden. Dieses beeinflusst den Katalysator insoweit, dass eine Phasenanalyse mittels XRD in diesem Fall keine verlässlichen Ergebnisse mehr erzielt.

In Kapitel 5.2.1 wurden bereits Untersuchungen präsentiert, die die Reduzierbarkeit des $1,5Mn10Co-SiO_2$ -Katalysators bei 300 zeigen, siehe Abbildung 5.19. Es konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion, wenn auch langsam, stattfindet. Um diesen Prozess zu beschleunigen, wurde in einem weiteren Experiment der Druck in der XRD-Kammer erhöht. Nach ungefähr zwei Tagen Reduktion in reinem Wasserstoff wurde der Druck auf 9 bar erhöht. Wie in Abbildung C.6 ersichtlich, konnte dieses Vorgehen jedoch zu keiner Beschleunigung der Reduktion führen. Die Bildung von metallischem Kobalt durch Reduktion von CoO ist vom Druck unabhängig; die Bildungsrate wird nicht beeinflusst. Weiterhin sollte die Reduktion bei Prozesstemperatur (220 °C) untersucht werden, siehe Abbildung C.7. Es konnte über einen Zeitraum von einem Tag das CO_3O_4 zu CoO reduziert werden. Ein Bildung von metallischem Kobalt wurde in Ansätzen beobachtet. Somit bleibt die Feststellung, dass eine Reduktion bei 220 °C in Wasserstoff zwar evtl. möglich ist, jedoch für (technische) Anwendung nicht in einem adäquaten Zeitraum realisiert werden kann.



Abb. C.6: Vergleich der Kobaltphasenzusammensetzung des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators für eine Reduktionstemperatur von 300 °C. Die Reduktionsvorschriften wurden nach Tabelle B.5 eingehalten. (<u>Analysebedingungen</u>: Primär Soller = 5,1 °, Sekundär Soller = 2,5 °, Blende = var. 8 mm, <u>Messbereich = 30 - 80</u> ° [20], Schrittweite = 0,0985 ° [20], Zeit pro Schritt = 1,50 s, Strahlung = Cu-K_{α})



Abb. C.7: Vergleich der Kobaltphasenzusammensetzung des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators für eine Reduktionstemperatur von 220 °C. Die Reduktionsvorschriften wurden nach Tabelle B.5 eingehalten. (Analysebedingungen: Primär Soller = 5,1 °, Sekundär Soller = 2,5 °, Blende = var. $\tilde{8}$ mm, Messbereich = 30 - 80 ° [2 θ], Schrittweite = 0,0985 ° [2 θ], Zeit pro Schritt = 1,50 s, Strahlung = Cu-K_{α})

C.3 Weitere Charakterisierungen der Katalysatorsysteme

In dem nachfolgenden Kapitel werden Untersuchungen mittels Stickstoffphysisorption BET/BJH und Temperaturprogrammierte Desorption TPD präsentiert. Es werden hierbei Daten für die in der Arbeit eingesetzten Eisensinterkatalysatoren, mehrfach imprägnierte Kobaltkatalysatoren und für verschiedene Partikeldurchmesser des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators gezeigt und diskutiert.

C.3.1 Charakterisierung der Eisensinterkatalysatoren

Die Eisensinterkatalysatoren unterscheiden sich gegenüber den Kobaltkatalysatoren dadurch, dass sie keine geträgerten Katalysatoren sind. Für die Fe-Katalysatoren gilt die gesamte Oberfläche als aktiv und somit ist es unnötig, die Dispersion/den Partikeldurchmesser der aktiven Zentren zu bestimmen. Weiterhin handelt es sich nicht um einen mesoporösen Katalysator, wie in Abbildung C.8 ersichtlich. Die Katalysatoroberfläche ist im Bereich weniger m² g⁻¹_{Kat}, während geträgerte Katalysatoren Oberflächen von mehreren hundert m² g⁻¹_{Kat} aufweisen können.

Für einen steigenden Mangangehalt kann für die Fe-Katalysatoren ein Anstieg von ca. 33 % (von FeCuZnK zu FeCuZnK-30Mn) im Hinblick auf die Oberfläche festgestellt werden. Dieser Wert ist jedoch im Verhältnis der Absolutwerte zu betrachten; die Oberfläche vergrößerte sich um einen Wert von ca. $1.2 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$. Die Veränderungen sind somit gering. Das Porenvolumen sowie der Porendurchmesser wurde ebenfalls gemessen, sind jedoch, für die Art des Katalysators typisch, vernachlässigbar. Auffällig ist die Beeinflussung der Desorptionsenergien für CO $E_{\text{D,CO}}$ und H₂ $E_{\text{D,H}_2}$. Mit Anwesenheit von Mangan im Katalysator nehmen beide Desorptionsenergien ab. Im

Rahmen der Messgenauigkeit ist E_{D,H_2} für FeCuZnK-15Mn und FeCuZnK-30Mn vergleichbar. Diese Abnahmen wurden ebenfalls für die Kobaltkatalysatoren beobachtet - siehe in Kapitel 5.1.2.1.



Abb. C.8: Physio- und Chemisorptionsmessungen an den Eisenkatalysatoren für verschiedene Mangangehalte(relativ zum Eisengehalt) $w_{\text{Mn,rel.Fe}}$ mit der Katalysatoroberfläche (**o.l.**), dem Porenvolumen (**o.r.**), dem mittleren Porendurchmessers (**u.l.**) und der Desorptionsenergien E_D (**u.r.**). Es wurden die Katalysatoren FeCuZnK, FeCuZnK-15Mn & FeCuZnK-30Mn untersucht. (<u>Analysebedingungen</u>: Oberfläche mittels BET-Methode mit $c_{\text{BET}} = 1048/-12220/355$, Porenvolumen V_{Pore} gemessen und Porendurchmesser berechnet mit $d_{\text{Pore}} = 4 \cdot V_{\text{BET}} \cdot A_{\text{BET}}^{-1}$, Dissoziationsfaktor $K_{\text{D(H}_2)} = 2$, Chemisorptionsmessungen erfolgten nach Vorschriften aus Anhang B.8)

C.3.2 Charakterisierung verschieden häufig imprägnierter Katalysatoren

Wird ein Katalysator mehrfach imprägniert, besteht die Gefahr, dass sich die Poren zusetzen. Dies würde die Anzahl an zur Verfügung stehenden aktiven Zentren/Oberfläche, und somit die Reaktionsrate, absenken. Werden die erzielten Ergebnisse in Abbildung C.9 betrachtet, ist für den dreifach imprägnierten Katalysator (4,5Mn30Co-SiO₂) bereits eine signifikante Abnahme an Oberfläche festzustellen. Für die Abnahme an Oberfläche sind jedoch die beladungskorrigierten Werte von größerer Aussage. Diese beschreiben das Porensystem des Katalysators realistischer, da die nicht porösen Metalle aus dem Ergebnis herausgerechnet werden. Ein linearer Abwärtstrend ist für Oberfläche, Porenvolumen und berechneten Porendurchmesser mit steigendem



Abb. C.9: Physisorptionsmessungen an dem 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator für verschiedene Kobaltbeladungen w_{Co} mit der Katalysatoroberfläche (o.l.), dem Porenvolumen (o.r.) und des mittleren Porendurchmessers (u.). Das Verhältnis von Mangan zu Kobalt wurde bei der Erhöhung der Kobaltbeladungen beibehalten. Es wurden die Katalysatoren 1,5Mn10Co-SiO₂, 3,0Mn20Co-SiO₂ und 4,5Mn30Co-SiO₂ untersucht. Bei der Beladungskorrektur wurde die durch das Metall aufgebrachte Masse nach Gl. (4.1) und (4.2) herausgerechnet und somit der trägerbezogene Wert abgebildet. (Analysebedingungen: Oberfläche mittels BET-Methode mit $c_{BET} = 205-279$, Porenvolumen V_{Pore} gemessen und Porendurchmesser berechnet mit $d_{Pore} = 4 \cdot V_{BET} \cdot A_{BET}^{-1}$) Metallgehalt festzustellen. Wie in Kapitel 5.1.2.2 bereits diskutiert, kann eine zum Porensystem korrespondierende Abnahme der Reaktionsrate gemessen werden.

Werden die Desorptionsenergien von CO und H₂ der verschiedenen Imprägnierungen verglichen, wird für $E_{D,CO}$ keine Veränderung im Rahmen des Messungenauigkeit festgestellt - siehe Abbildung C.10. Für E_{D,H_2} wird eine tendenzielle Abnahme mit steigendem Metallgehalt des Katalysators festgestellt. Eine Veränderung der Selektivität konnte in Kapitel 5.1.2.2 jedoch nicht beobachtet werden. Dies lässt sich mit den Messungen des Partikeldurchmessers/der Dispersion in Einklang bringen; diese ist für die verschiedenen Metallgehalte konstant.



Abb. C.10: Dispersion P_D (o.l.), Partikeldurchmesser $d_{\rm Co}$ (r.) und Desorptionsenergien E_D (u.) mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (H₂- und CO-TPD) an dem 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator für verschiedene Kobaltbeladungen $w_{\rm Co}$. Für die Bestimmung der Partikeldurchmesser wurden die gemittelten Werte der jeweiligen H₂-TPD Messungen herangezogen. Das Verhältnis von Mangan zu Kobalt wurde bei der Erhöhung der Kobaltbeladungen beibehalten. Es wurden die Katalysatoren 1,5Mn10Co-SiO₂, 3,0Mn20Co-SiO₂ & 4,5Mn30Co-SiO₂ untersucht. (<u>Analysebedingungen</u>: Dissoziationsfaktor $K_{\rm D(H_2)} = 2$, Chemisorptionsmessungen erfolgten nach Vorschriften aus Anhang B.8)

C.3.3 Charakterisierung verschiedener Partikeldurchmesser

Wie bereits diskutiert, konnte für den Grobkornkatalysator GK ($d_{\rm P} = 1,6 \,\mathrm{mm}$) eine andere Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Mittelkorn- MK ($d_{\rm P} \leq 0,8 \,\mathrm{mm}$) und Feinkornkatalysator FK ($d_{\rm P} \leq 150 \,\mathrm{\mu m}$) unter gleichen Reaktionsbedingungen festgestellt werden. Um Veränderungen des Porensystems für die verschiedenen Partikeldurchmesser als Ursache auszuschließen, wurde dieses für alle eingesetzten Partikelgrößen untersucht. Die erzielten Ergebnisse sind in Abbildung C.11 abgebildet. Es kann sowohl für die Oberfläche als auch das Porenvolumen und den Porendurchmesser ein Abwärtstrend ausgemacht werden. Die Abnahme der einzelnen Werte ist als gering zu betrachten und somit kann eine Veränderung des Porensystems für die unterschiedlichen Partikel ausgeschlossen werden. Weiterhin ist ein Katalysatorpartikel



Abb. C.11: Physisorptionsmessungen an dem 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator für verschiedene Partikeldurchmesser d_{Kat} mit der Katalysatoroberfläche (**o.l.**), dem Porenvolumen (**o.r.**) und des mittleren Porendurchmessers (**u.**). Bei der Beladungskorrektur wurde die durch das Metall aufgebrachte Masse nach Gl. (4.1) und (4.2) herausgerechnet und somit der trägerbezogene Wert abgebildet. (<u>Analysebedingungen</u>: Oberfläche mittels BET-Methode mit $c_{\text{BET}} = 128-279$, $c_{\text{BET,nach Reaktion}} = 15$, Porenvolumen V_{Pore} gemessen und Porendurchmesser berechnet mit $d_{\text{Pore}} = 4 \cdot V_{\text{BET}} \cdot A_{\text{BET}}^{-1}$)

nach Reaktion im FTS-Reaktor ausgebaut und untersucht worden. Der hervorgehobene Wert (\bigstar) zeigt ein Porenvolumen von 0,05 cm³ g_{Kat}⁻¹ bei einer Oberfläche von 7 m² g_{Kat}⁻¹. Die im Vergleich zum ungenutzten Katalysator niedrigeren Werte sind durch mit Produkt gefüllte Poren zu erklären. Das Ausbauen und Separieren von Mittel- oder Feinkornkatalysatoren nach der Reaktion war nicht möglich.

Bei der Untersuchung der Desorptionsenergien, in Abbildung C.12 aufgetragen, von CO und H_2 wurde für FK und GK kein Unterschied festgestellt. Die Tendenz für eine gestiegene H_2 -Desorptionsenergie des GK-Katalysators liegt mit einer Differenz von unter 10 kJ mol⁻¹ im Rahmen der Messgenauigkeit der TPD-Analyse. Es erfolgten keine weiteren Messungen um diese Tendenz zu validieren, da für Veränderung von Aktivität und Selektivität des GK-Katalysators Olefin-Sekundärreaktionen unterstellt werden. Für die Partikeldurchmesser/Dispersion wurde keine Veränderung über den Katalysatordurchmesser festgestellt.



Abb. C.12: Dispersion P_D (o.l.), Partikeldurchmesser d_{Co} (r.) und Desorptionsenergien E_D (u.) mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (H₂- und CO-TPD) an dem 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator für verschiedene Partikeldurchmesser d_{Kat} . Für die Bestimmung der Partikeldurchmesser wurden die gemittelten Werte der jeweiligen H₂-TPD Messungen herangezogen. (<u>Analysebedingungen</u>: Dissoziationsfaktor $K_{D(H_2)} = 2$, Chemisorptionsmessungen erfolgten nach Vorschriften aus Anhang B.8)

C.4 Beschichtung des 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysators mit Polyethylenglykol

Laut Literatur lässt sich eine Steigerung von Olefinen mittels einer kontinuierlichen Zugabe von Polyethylenglykol (PEG) realisieren [443]. Daher sollte dieses System für den 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator getestet werden. Durch die Gegebenheit, dass der Mittelkornkatalysator MK bis 220 °C eine identische Selektivität zum Feinkornkatalysator besitzt, wurden die Experimente mit PEG am Mittelkornkatalysator durchgeführt. Somit soll die Untersuchung mit beschichteten Partikeln erfolgen, ähnlich dem etabliertem SCILL-Katalysator für ionische Flüssigkeiten [478, 479]. Hierzu wurde der Katalysator mit einer Schicht von PEG überzogen, die ungefähr einem Porenfüllgrad F_{Pore} von 20 Vol.-% entsprach. Aus diesem Vorgehen ergeben sich drei Arbeitspakete. Bevor eine Untersuchung des beschichteten Katalysators erfolgen kann, muss die thermische Stabilität von Polyethylenglykol untersucht werden. In diesem Zusammenhang muss auch die Reduktion beachtet werden, die bei weit höheren Temperaturen als die eigentliche Betriebstemperatur stattfindet. Darauffolgend kann die Selektivität des beschichteten MK analysiert werden.

C.4.1 Thermische Stabilität von Polyethylenglykol

Die thermische Stabilität wird, wie in Anhang B.1 beschrieben, bestimmt. Es wurden sowohl Stickstoff als auch Helium als Inertgas in der Thermogravimetrie eingesetzt. Bei beiden Gasen wurden Heizraten $\beta_{\rm T}$ von 0,1, 1, 5 und 10 K min⁻¹ untersucht. Die normierte Restmasse in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abbildung C.13. Mit steigender Heizrate steigt die Temperatur, bei der ein Masseverlust einsetzt. Der Unterschied zwischen beiden Trägergasen ist bei allen Heizraten gering. Somit liegt keine Verdunstung, sondern eine reine thermische Zersetzung vor.

Aus den Versuchen wurden die formalkinetischen Parameter (Aktivierungsenergie $E_{A,PEG}$, präexponentieller Faktor $k_{0,PEG}$) bestimmt (Tabelle C.1). Das Vorgehen zur Bestimmung von $E_{A,PEG}$ und $k_{0,PEG}$ kann dem Anhang B.1 entnommen werden. Für diese Arbeit wurde vereinfacht eine Reaktionsordnung von $n_{PEG} = 1$ bezüglich der Masse an PEG m_{PEG} unterstellt. Somit ergibt sich die Zersetzungskinetik nach Gleichung (C.1).

$$-\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = k_{0,\mathrm{PEG}} \cdot \exp\left(\frac{E_{\mathrm{A},\mathrm{PEG}}}{\mathrm{R}\cdot T}\right) \cdot m_{\mathrm{PEG}}^{n_{\mathrm{PEG}}} = k(T) \cdot m_{\mathrm{PEG}} \tag{C.1}$$

Um eine Bewertung der aufgestellten Zersetzungskinetik zu ermöglichen, wurden drei isotherme Langzeitexperimente zur thermischen Stabilität durchgeführt. Diese sind im Vergleich zu der modellierten Zersetzung in Abbildung C.14 aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Zersetzung für alle drei Temperaturen gut abgebildet werden kann.

Tab. C.1: Formalkinetische Parameter für die Zersetzungskinetik von PEG. Die Bestimmung der Aktivie-
rungsenergie $E_{A,PEG}$ erfolgte nach Gl. (B.5). Es wird eine Reaktion 1. Ordnung unterstellt.

n _{PEG}	$E_{ m A,PEG}$	$k_{0,\mathrm{PEG}}$
1	$216,5\mathrm{kJmol^{-1}}$	$4,81 \cdot 10^{16} \ {\rm min}^{-1}$



Abb. C.13: Thermische Stabilität von Polyethylenglykol bei nicht-isothermen Zersetzungsversuchen mit konstanten Heizraten. (<u>Analysebedingungen</u>: $\dot{V}_{N_2} = \dot{V}_{He} = 300 \,\mathrm{ml\,min^{-1}}$, Quarzglastiegel, $m_{\mathrm{PEG}} = 4,370-11,456 \,\mathrm{mg}$)



Abb. C.14: Langzeitstabilität von Polyethylenglykol für unterschiedliche Temperaturen samt Modellierung nach Gl. (C.1) für eine Zersetzungsreaktion erster Ordnung. (<u>Analysebedingungen</u>: $\dot{V}_{N_2} = 300 \,\mathrm{ml\,min^{-1}}$, Aluminiumtiegel, $m_{\mathrm{PEG}} = 9,203-11,406 \,\mathrm{mg}$)

Aus der aufgestellten Kinetik lassen sich die Betriebstemperaturen für 1% PEG-Verlust bestimmen. Diese sind in Abbildung C.15 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass für einen Verlust von 1% PEG über ein ganzes Jahr (8640 Betriebsstunden) eine Temperatur von 190°C nicht überschritten werden sollte. Diese Temperatur stellt den unteren Begrenzungspunkt der LT-FTS dar. Dies ist insofern problematisch, als dass bei solch niedrigen Temperaturen der Katalysator eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit aufweist.

Werden die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen zusammengefasst, kann festgestellt werden, dass sich Polyethylenglykol unter thermischen Einflüssen zersetzt und nicht verdampft. Gleichzeitig ist es gelungen, mit einer Zersetzungskinetik erster Ordnung die Zersetzung hinreichend genau zu beschreiben. Aus dieser geht eine Betriebstemperatur von 190 °C hervor, wenn über ein ganzes Jahr nicht mehr als 1 % PEG zersetzt werden soll. Somit ist ein Beschichten mit PEG für den industriellen Zweck nicht sinnvoll. Für den zeitlich begrenzten Labormaßstab ist das Beschichten mit PEG mögliche, ist aber für die technische Fischer-Tropsch-Synthese von theoretischem Charakter.



Abb. C.15: Modellierung der thermischen Zersetzung für 1% Massenverlust unter Annahme einer Zersetzungsreaktion <u>1. Ordnung</u>. Die Modellierung des Massenverlustes erfolgte nach Gl. (C.1).

C.4.2 Reduktion und Porenfüllgrade eines mit Polyethylenglykol beschichteten Katalysators

Durch die thermische Instabilität des Polyethylenglykols, insbesondere bei Temperaturen größer 230 °C, ist eine gesonderte Untersuchung des Reduktionsprozesses notwendig. Die im Anhang C.4.1 diskutierte Langzeitstabilität liefert jedoch nur bedingte Aussagen über kurzzeitige, ther-

mische Belastungen, wie sie bei der Reduktion auftreten. Dies ist der Reaktivgasatmosphäre sowie den vorhandenen (aktiven) Metallphasen bei der Reduktion geschuldet. Um einen ersten verwertbaren Eindruck über das Verhalten zu erlangen, wurde der $1,5Mn10Co-SiO_2$ -Katalysator mit PEG beschichtet. Anschließend wurde dieser in der Thermowaage mit dem Temperaturprofil der Reduktion aufgeheizt. Aufgrund des experimentellen Aufbaus wurde zunächst auf den Einsatz von Wasserstoff verzichtet; das Experiment erfolgte in inerter Stickstoffatmosphäre. Um die realen Reaktorbedingungen nachzustellen, wurde der Katalysator ebenfalls in der XRD-Messzelle untersucht, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben. Anschließend erfolgte die Bestimmung des Porenfüllgrades F_{Pore} in der TG. Die Ergebnisse beider Untersuchungen sind in Tabelle C.2 aufgelistet.

In beiden Experimenten ist ersichtlich, dass es zu erheblichen Verlusten an PEG kommt. Für beide Versuche fällt der Porenfüllgrad von $F_{Pore} = 34$ Vol.-% auf 5–6 Vol.-%. Die unterschiedlichen Endwerte sind aufgrund von Messungenauigkeiten zu vernachlässigen (Ausbau, Umtragen und Wiedereinbau aus der XRD-Messzelle in die TG). Beide Versuche haben somit vergleichbare Ergebnisse erzielt. Es kann davon ausgegangen werden, dass weder H₂ noch metallisches Kobalt einen Einfluss auf die Zersetzung von PEG haben. Reine thermische Zersetzung darf somit auch unter Anwesenheit von Reaktivgas oder katalytisch aktiven Komponenten angenommen werden. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass zwar das PEG nicht vollständig bei der Reduktion zersetzt wird, jedoch zu nahezu 80%. Um belastbare Aussagen hinsichtlich Selektivität und Aktivität treffen zu können, ist ein bekannter Porenfüllgrad notwendig. Somit muss der Katalysator zuerst reduziert und anschließend beschichtet werden.

Die Beschichtung mit PEG bei vorhergegangener Reduktion erfolgte wie detailliert im Anhang B.10 beschrieben. Zuerst wird der Katalysator in einem Rohrreaktor reduziert und parallel PEG in Toluol gelöst. Unter Schutzgasatmosphäre wird der reduzierte Katalysator in die Lösung gegeben, das Lösungsmittel im Rotationserdampfer langsam abgezogen und abschließend in den Laborreaktor eingebaut. Der resultierende Porenfüllgrad wurde zu $F_{\text{Pore}} = 24,5$ Vol.-%

Tab. C.2: Porenfüllgrade der PEG-beschichteten Katalysatoren. Alle Experimente wurden am
1,5Mn1010Co-SiO₂ Katalysator durchgeführt und die Porenfüllgrade wurden mittels TG ermit-
telt. Die Experimente erfolgten nach der Reduktionsvorschrift in Tabelle B.5. Die Versuche mit
reinem N₂ konnten im TG-Messgerät erfolgen, die Reduktion mit H_2/N_2 erfolgten in einem
seperatem Reaktor (XRD-Messzelle).

Beschreibung	Porenfüllgrad
Reduktion in XRD-Messzelle	
Vor der Reduktion mittels $H_2/N_2 \& H_2$	34(33,9) Vol%
Nach der Reduktion mittels H_2/N_2 & H_2	5(4,5) Vol%
Nachgebildete Reduktion in einer TG-Waage	
Vor der Reduktion mittels N_2	34(33,5) Vol%
Nach der Reduktion mittels N_2	6(5,9) Vol%
Reduzierter Katalysator mit nachfolgender Beschichtung für die Selektivitätsmessungen	$24,5\mathrm{Vol.}\text{-}\%$

ermittelt, siehe auch Tabelle C.2. Als Ausgangskatalysator wurde der Mittelkorn-1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator verwendet. Dieser weist eine vergleichbare Selektivität zum Feinkorn auf bei einfacher Handhabung bezüglich der Beschichtung. Der vollständig präparierte Katalysator wurde sowohl im XRD als auch der TG untersucht. Das XRD zeigte, dass die Reduktion vergleichbar zu Kapitel 5.2.1 stattgefunden hat. Mittels TG konnte der bereits genannte Porenfüllgrad sowie ein Verlauf der Massenabnahme bestimmt werden.

Für die Darstellung des abnehmenden Porenfüllgrades über die Dauer der Reduktion sei auf die Abbildung C.16 verwiesen. Es ist zu erkennen, dass ein Masseverlust schon bei dem Anfahren der Reduktionstemperatur eintritt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich in diesem Fall um minimale Reste an Lösungsmittel aus dem Beschichtungsprozess bei gleichzeitig startenden Zersetzung handelt. Aus diesem Grund wird diese Beobachtung nicht weiter diskutiert. Bei ungefähr 290 °C ist die abrupte Abnahme des Porenfüllgrades infolge von Zersetzung festzustellen. Es ist zu beobachten, dass entgegen den Erwartungen keine vollständige Zersetzung des PEGs bei Temperaturen um 360 °C eintritt. Aus diesem Experiment lässt sich somit schlussfolgern, dass eine Zersetzung von reinem PEG nicht auf die Zersetzung von PEG in den Katalysatorporen übertragen werden kann. Diese Phänomen wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht.

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass ein mit PEG beschichteter Katalysator nicht ohne weiteres wie ein unbeschichteter Katalysator reduziert werden kann. Aufgrund von thermischer Zersetzung muss die Reduktion vor dem Beschichten erfolgen. Die Beschichtung erfolgte mit in Toluol gelöstem PEG unter Stickstoffatmosphäre.



Abb. C.16: Nachgestellte Reduktion(thermisch) eines mit Polyethylenglykol beschichteten Katalysators. Es wurde auf den Einsatz von Wasserstoff verzichtet und eine konstante Dichte für die Umrechnung des Massenverlustes in den Volumenverlust unterstellt. Das Temperaturprogramm wurde nach den Reduktionsvorschriften aus Tabelle B.5 gewählt. (<u>Analysebedingungen</u>: $\dot{V}_{N_2} =$ 300 ml min^{-1} , Quarzglastiegel, $m_{\text{Probe}} = 9,279 \text{ mg}$, Porenfüllgrad PEG = 24,5 Vol.-%, Dichte $\rho_{\text{PEG}} = 1,21 \text{ g ml}^{-1}$)
C.4.3 Selektivität und Aktivität des mit Polyethylenglykol beschichteten Kobaltkatalysators

Der Vergleich von Selektivität und Aktivität des mit PEG beschichteten und des unbeschichteten Katalysators erfolgt bei unterschiedlicher Partikelgröße $d_{\rm P}$. Für das Beschichten eignet sich der Mittelkornkatalysator ($d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}$) besser durch einfachere Handhabbarkeit. Zum Vergleich werden die Ergebnisse ohne PEG-Beschichtung beim Feinkornkatalysator herangezogen.

Bei den Aktivitätsmessungen konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Katalysatoren festgestellt werden (Abbildung C.17). Die Abweichungen in der Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ von 17,6 mmol_{CO} kg_{Co}⁻¹ s⁻¹ für den mit PEG beschichteten Katalysator im Vergleich zu 16,4 mmol_{CO} kg_{Co}⁻¹ s⁻¹ für den unbeschichteten Katalysator sind gering und liegen innerhalb des Messungenauigkeit. PEG hat somit keinen Einfluss auf die Aktivität.

Bei der Betrachtung der Selektivität ist auffällig, dass die Bildung von Alkoholen im PEG-Katalysator nahezu vollständig unterdrückt wird. Werden die Fraktionen von C₃–C₈ in Abbildung C.17 betrachtet, ist in den einzelnen Fraktionen $\leq 1\%$ Alkohol vorzufinden. Durch



Katalysator	CO-Umsatz	$lpha_{{f C}_3-{f C}_{25},{f fit}}$	Reaktionsrate _{220 °C}
unbeschichtet	14,6%	0,72	$16,4{\rm mmol_{CO}kg_{Co}^{-1}s^{-1}}$
PEG-beschichtet	$11{,}9\%$	0,81	$17,6 \mathrm{mmol_{CO} kg_{Co}^{-1} s^{-1}}$

Abb. C.17: Detaillierte Aufteilung der Selektivitäten (o.l.), der C₃–C₈ Fraktion (o.r.) sowie des Umsatzes, des Alpha-Wertes und der Reaktionsrate (u.) für den unbeschichteten (linke Balken) und den mit **PEG beschichteten** (rechte Balken) 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator. Selektivitäten links von –·- ergeben 100%, Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. Werte < 1 Gew.-%_C wurden in dieser Abbildung vernachlässigt. Die CO₂-Selektivität ist vernachlässigbar. (Reaktionsbedingungen allg.: H₂/CO = 2/1, $p_{\text{Reaktor}} = 20$ bar, $\vartheta_{\text{Reaktor}} = 220$ °C; Unbeschichtet: $d_{\text{P}} \le 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\text{Co}} = 584 \,\text{mg}$, $\tau' = 1548 \,\text{kg}_{\text{Co}} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\text{CO}} = 14.6$ %, s. a. Tabelle D.17; <u>PEG-beschichtet</u>: $d_{\text{P}} \approx 0.8 \,\text{mm}$, $m_{\text{Co}} = 465 \,\text{g}$, $\tau' = 1091 \,\text{kg}_{\text{Co}} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\text{CO}} = 11,9$ %, Porenfüllgrad PEG = 24,5 Vol.-%, s. a. Tabelle D.22)

die unterdrückte Bildung der Alkohole steigt die Olefin- und Paraffinselektivität. Durch die höhere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von 0,81 im Vergleich zu 0,72 werden bei dem PEGbeschichteten Katalysator vermehrt längerkettige Kohlenwasserstoffe gebildet. Dies resultiert in einer Abnahme der Selektivität zur Zielfraktion $S_{C_3-C_8}$. Eine vermehrte Hydrierung von Olefinen, wie sie bei dem Grobkornkatalysator beobachtet wird (Kapitel 5.3.1), konnte beim PEG-Katalysator nicht festgestellt werden.

Laut Literatur wurde durch Polyethylenglykol vor allem die Ausbeute an langkettigen Olefinen gesteigert [443]. Für einen konstant mit PEG berieselten Eisenkatalysator konnten Gao et al. ebenfalls feststellen, dass höhermolekulare Olefine nicht zu Paraffinen hydriert werden und ein konstantes Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis bei sämtlichen Kettenlängen auftritt [443]. Das Prinzip der Berieselung mit PEG basiert nach Gao et al. auf dem selben Effekt, der für die Zugabe von überkritischen Lösungsmitteln in den FTS-Reaktor beobachtet wird [443]. Die Löslichkeit und Diffusion von Olefinen wird in überkritischen Lösungsmitteln erhöht und diese werden schneller aus dem Porensystem (der FTS-Katalysatoren) entfernt [447, 454]. Um zu überprüfen, ob dieser Effekt ebenfalls in dem in dieser Arbeit untersuchtem System auftritt, wurden die Peakflächen aus den gaschromatografischen Untersuchungen verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung C.18 aufgetragen. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde auf die Superposition der beiden GC-Auswertungen verzichtet. Eine Auswertung erfolgte bis C₈ ausschließlich mit der Online-GC, für C₉₊ nur mit der Flüssigphasen-GC. Besonders auffällig ist, dass für die C₃-C₈ Fraktion kein Unterschied festzustellen ist. Für C_{9+} kann eine Zunahme der Olefine nachgewiesen werden. Für die C₉-C₁₂ Fraktion kann der von Gao et al. beobachtete konstante Olefingehalt festgestellt werden [443]. Mit steigender Kettenlänge nimmt jedoch der Olefinanteil auch für den PEGbeschichteten Katalyator ab.



Abb. C.18: GC-Peakflächenanteil an 1-Olefin in einem 1-Olefin-Paraffin Gemisch. Alle andere Substanzen wurden für diesen Vergleich nicht betrachtet. Auf die Superposition der organische Gas- und Flüssigphase wurde verzichtet. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung C.17)

Eine industrielle Anwendung ist wegen der thermischen Zersetzung von PEG nicht sinnvoll. Als positiv zu betrachten ist, dass Alkohole als unerwünschte Sekundärprodukte unterdrückt werden. Weiterhin konnte die Ausbeute an langkettigen 1-Olefinen gesteigert werden. Durch den gestiegenen α -Wert nimmt jedoch die Selektivität zu der Zielfraktion $S_{C_3-C_8}$ ab. Es werden also durch die PEG-Beschichtung weniger kurzkettige 1-Olefine produziert als durch den unbeschichteten Katalysator.

C.4.3.1 Einlaufverhalten des 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator - Mittelkorn mit PEG-Beschichtung

Durch den Anstieg der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α bei gleichbleibenden Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis ist ein Vergleich zu dem Einlaufverhalten des Grobkornkatalysators (siehe Kapitel 5.3.1.2) von Interesse. Es soll festgestellt werden, ob es ebenfalls zu einer starken Änderung der Selektivität während des Einlaufens kommt.

Wie aus der Abbildung C.19 deutlich wird, kann keine signifikante Abnahme des Umsatzes $\chi_{\rm CO}$ oder den Reaktionsraten für Kohlenmonoxid $r_{\rm CO}$ oder Wasserstoff $r_{\rm H_2}$ festgestellt werden. Eine Halbierung der Aktivität mit steigender Katalysatorlaufzeit TOS (*Time-on-Stream*) konnte beim Mittelkorn (Abbildung 5.52) als auch beim Grobkorn (Abbildung 5.41) festgestellt werden. Wie diskutiert, ist die Abnahme der Aktivität für poröse FTS Katalysatoren ein nachgewiesener Effekt. Dieser Effekt wird auf die Füllung der Poren mit hochmolekularen Kohlenwasserstoffen zurückgeführt [123]. Die Poren waren bereits zu Reaktionsbeginn mit 24,5 Vol.-% PEG gefüllt und somit konnte kein klassisches Einlaufverhalten durch Porenfüllung beobachtet werden. Ein Absinken des Umsatzes $\chi_{\rm CO}$ von ~ 12,5 % auf ~ 11 % ist auf weitere Füllung der Poren mit KWST zurück zu führen.



Abb. C.19: Einlaufverhalten des **PEG beschichteten Kobaltkatalysators** mit dem CO-Umsatz (l.) und den Reaktionsraten (**r**.). Die Reaktionsrate von H₂ dient ausschließlich dem Aufzeigen der Tendenz, da die H₂-Messungen einer hohen Messunsicherheit unterliegen. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \approx 0.8$ mm, $m_{\rm Co} = 465$ mg, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 5.61 {\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,\rm STP}} = 11,21 {\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2/1$, $p_{\rm Reaktor} = 20$ bar, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220$ °C, $\tau' = 1091 {\rm kg}_{\rm Co} {\rm s m}^{-3}$, Porenfüllgrad PEG = 24,5 Vol.-%; Selektivitäten siehe Tabelle D.22)

Bestätigt wird die Annahme, dass kein klassisches Einlaufverhalten stattfindet (Abbildung C.20). Es ist zu erkennen, dass nur eine Zunahme der O/P-Verhältnisse bis ca. bis 6 h TOS auftritt. Diese ist, verglichen mit dem unbeschichteten Mittelkornkatalysator (Abbildung 5.53), jedoch zu vernachlässigen. Als Fazit lässt sich die Aussage treffen, dass durch die Beschichtung mit PEG das Einlaufverhalten nahezu vollständig unterdrückt wird. Hinsichtlich der Aktivität hat eine Porenfüllung über 24,5 Vol.-% auf das untersuchte Katalysatorsystem somit keinen Einfluss. Weiterhin lassen die unveränderten Messwerte für hohe TOS den Schluss zu, dass keine Veränderung an der PEG-Beladung stattfindet. Somit ist die thermische Stabilität des PEG für den Betriebspunkt bei 220 °C und 20 bar bei der hier vorliegenden relativ kurzen Versuchszeit gewährleistet.



Abb. C.20: 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse (o.) und der C-Bildungsraten (m. & u.) des PEG beschichteten Kobaltkatalysators. (Reaktionsbedingungen:siehe Abbildung C.19)

C.4.3.2 Temperaturvariation am 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator - Mittelkorn mit PEG-Beschichtung

Für die verschiedenen Korngrößen der in dieser Arbeit genutzten Katalysatoren konnte eine Temperaturabhängigkeit bezüglich der Selektivität, insbesondere der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α , festgestellt werden. Daher erfolgte auch für den beschichteten Katalysator eine Variation der Reaktionstemperatur (Abbildung C.21).

Die untersuchten Temperaturen waren, wie in Abbildung C.21 ersichtlich, nicht größer als 220 °C, um eine thermische Zersetzung des PEG auszuschließen. Um eine Aussage über die Eigenschaften des Katalysators treffen zu können, wird der mit PEG-beschichtete Mittelkornkatalysator PEG-MK sowohl mit dem unbeschichteten Mittelkornkatalysator (MK) als auch mit dem Feinkornkatalysator (FK) verglichen. Bezogen auf die Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ (Aktivität) kann kein Unterschied zwischen den Katalysatoren festgestellt werden.

Wird das Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis für den PEG-MK-Katalysator betrachtet, fallen zwei Fraktionen besonders ins Auge. Es kann für C₂ eine starke Abnahme festgestellt werden. Das Verhältnis halbiert sich bei einem Temperaturanstieg von 200 °C auf 220 °C. Ein Wert von größer 1,5 für Ethen/Ethan ist bei den nicht beschichteten Katalysatoren nur bei niedrigeren Temperaturen und Umsätze χ_{CO} kleiner 5 % zu beobachten, siehe Abbildung 5.58. Offensichtlich unterdrückt Polyethylenglykol die Readsorption insbesondere von 1-Olefinen, wie von *Gao et al.* auch schon festgestellt [443]. Die Zunahme im O/P-Verhältnis für C₃ konnte auch schon für den MK-Katalysator beobachtet werden, siehe Abbildung 5.54. Somit verhält sich der beschichtete Katalysator ähnlich wie der unbeschichtete Katalysator. Für C₄ bis C₈ kann auch ein Anstieg des O/P-Verhältnisses beobachtet werden, jedoch bei weitem weniger stark wie bei dem unbeschichteten Katalysator.

Bezüglich der Methanselektivität S_{CH_4} kann für alle Katalysatoren eine Zunahme mit steigender Temperatur festgestellt werden. Für das MK zeigt sich ein signifikanter Zuwachs in S_{CH_4} , jedoch erst für Temperaturen ab 230 °C (Abbildung C.21). Für den Bereich zwischen 200 und 220 °C ist im Rahmen der Messgenauigkeit keine Veränderung festzustellen. In diesem Temperaturbereich ist somit der Temperatureinfluss auf die Methanselektivität vernachlässigbar.

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α nimmt mit steigender Temperatur für den PEG-MK-Katalysator und den MK-Katalysator zu. In diesem Temperaturbereich ist bei den Vergleichskatalysatoren ein konstantes α festzustellen. Durch ein Absenken der Reaktionstemperatur kann somit die Produktverteilung hin zu kurz- und mittelkettigen KWST beeinflusst werden. Es ist somit möglich, mit dem PEG-MK-Katalysator bei ausreichend niedriger Temperatur ein Maximum der C₃-C₈-Zielfraktion einzustellen.

Für den industriellen Einsatz kann jedoch der α -Wert nicht über die Temperatur auf die gewünschte C₃-C₈-Zielfraktion eingestellt werden, da eine Temperatur $\ll 190$ °C ökonomisch nicht sinnvoll ist.



Abb. C.21: Variation der **Reaktortemperatur** am mit PEG beschichtetem Mittelkornkatalysator und der Einfluss auf die Reaktionsrate (**l.o.**), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (**r.o.**), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (**l.u.**) mit C₂:O, C₃: •, C₄: Δ , C₅: •, C₆: O, C₇: •, C₈: \odot und die Methanselektivität (**r.u.**). Als Vergleich sind die Messungen am Feinkorn und Mittelkorn aufgeführt, welche in Kapitel 5.2.3.1 im Detail diskutiert werden. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: $d_{\rm P} \approx 0.8$ mm, $m_{\rm Co} = 465$ mg, H₂/CO = 2/1, $p_{\rm Reaktor} = 20$ bar, $\tau' = 546-1438$ kg_{Co} s m⁻³, $\chi_{\rm CO} = 5.4-10.5$ %, Porenfüllgrad PEG = 24.5 Vol.-%; Feinkorn: siehe Abbildung 5.27, Mittelkorn: siehe Abbildung 5.54)

C.4.3.3 Variation des Gesamtdruckes am 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator - Mittelkorn mit PEG-Beschichtung

Bei den Untersuchungen am Feinkorn hat sich gezeigt, dass die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α vom angelegten Gesamtdruck p_{Reaktor} abhängig ist, siehe Kapitel 5.2.3.2. Daher wurde durch eine Druckvariation untersucht, ob dieses Phänomen auch bei dem PEG-MK-Katalysator beobachtet werden kann (Abbildung C.22).

Die Reaktionsraten $r_{\rm CO}$ für das Feinkorn und den mit PEG beschichteten Katalysator lassen sich qualitativ vergleichen, obwohl diese bei etwas unterschiedlichen Temperaturen (215 bzw. 220 °C) gemessen wurden. Dies schlägt sich, wie in Abbildung C.22 zu sehen, in einem Versatz nieder. Wie



Abb. C.22: Variation des **Gesamtdruckes** am mit PEG beschichtetem Mittelkornkatalysator und der Einfluss auf die Reaktionsrate (**l.o.**), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (**r.o.**), die 1-Olefin/Paraffin-Verteilung (**l.u.**) mit C₂: O, C₃: \bigcirc , C₄: \triangle , C₅: \triangle , C₆: \bigcirc , C₇: \bigcirc , C₈: \bigcirc und die Methanselektivität (**r.u.**). Als Vergleich sind die Messungen am Feinkorn aufgeführt, welche in Kapitel 5.2.3.2 im Detail diskutiert werden. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: $d_P \approx 0.8 \text{ mm}, m_{Co} = 465 \text{ mg}, \text{H}_2/\text{CO} = 2/1, \vartheta_{\text{Reaktor}} = 220 \,^{\circ}\text{C}, \tau' = 569-1708 \,\text{kg}_{\text{Co}} \,\text{sm}^{-3}, \dot{V}_{\text{ges}_{\text{STP}}} = 16.971 \text{h}^{-1}, \chi_{\text{CO}} = 9.5-10.6\%$, Porenfüllgrad PEG = 24,5 Vol.-%; Feinkorn: siehe Abbildung 5.28)

im vorherigen Kapitel C.4.3.2 sind die Reaktionsraten $r_{\rm CO}$ der Katalysatoren nahezu identisch. Es lässt sich für beide Katalysatoren ein Anstieg der Reaktionsrate mit steigendem Druck ausmachen. Dieser Trend ist für das Feinkorn jedoch viel ausgeprägter als für den beschichteten Katalysator.

Die Methanselektivität S_{CH_4} ist mit der des Feinkornkatalysators praktisch identisch. Für das Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis lässt sich mit steigendem Druck eine Tendenz zu weniger Olefinen feststellen. Dies lässt sich durch die erhöhte Lokalkonzentration bei höherem Gesamtdruck $p_{Reaktor}$ erklären. Es stehen mehr Olefine für eine Readsorption in den Poren zu Verfügung und entsprechend ist ein Absinken der O/P-Verhältnisse zu beobachten. Dieser Effekt scheint auch durch das PEG unbeeinflusst. Einzig für die C₂-Fraktion ist ein Anstieg im O/P-Verhältnis ersichtlich. Dieser kann auf die Hemmung der Readsorption mittels PEG zurückgeführt werden. Insgesamt lässt sich die Aussage treffen, dass PEG bei steigendem Druck nur einen positiven Einfluss auf das Ethen/Ethan-Verhältnis hat. Bei der C_{3+} -Fraktion ist das PEG nicht ausreichend, um eine Readsorption der Olefine zu vermindern (bzw. findet auch ohne die PEG-Beschichtung nur weniger Readsorption in der C_{3+} -Fraktion statt).

Mit steigendem Druck konnte die gewünschte Tendenz einer Verminderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α beobachtet werden. Analog zu dem FK nimmt der α -Wert für steigende Drücke ab. Somit lässt sich mit einer Druckerhöhung die Produktverteilung hin zu niedermolekularen KWST steuern. Dieses Verhalten wird durch die Messungen am FK-Katalysator bestätigt.

Mit der Druckvariation konnte eine weitere Möglichkeit gefunden werden, die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit hin zu kurz- und mittelkettigen Kohlenwasserstoffen zu beeinflussen. Dies geschieht jedoch auf Kosten der Selektivität zu 1-Olefinen. Somit kann mit den beiden gegenlaufenden Effekten keine eindeutige Erhöhung der Selektivität zur C_3-C_8 -Zielfraktion erzielt werden.

C.5 Einlaufverhalten des 10Co-SiO₂-Katalysators ohne Mn-Promotor

Wird das Einlaufverhalten des 10Co-SiO₂-Katalysators betrachtet, fällt besonders ins Auge, dass der CO Umsatz χ_{CO} nahezu unverändert bleibt, siehe Abbildung C.23. Dies ähnelt dem Einlaufverhalten des mit PEG beschichteten Katalysators wie in Abbildung C.19 beschrieben. Dieser Effekt wurde durch die bereits gefüllten Poren erklärt. Im Kontrast zu diesen Ergebnissen wurde mit steigender Katalysatorlaufzeit eine Halbierung des Umsatzes/Reaktionsrate für das Mittelkorn (Abbildung 5.52) und das Grobkorn (Abbildung 5.41) beobachtet. Wird die Reaktionsrate von Wasserstoff r_{H_2} betrachtet, kann ein tendenzieller Anstieg der Rate für eine TOS größer 36 h aufgezeigt werden. Wie in Abbildung C.24 ersichtlich, kann keine Veränderung im O/P-Verhältnis oder den Bildungsraten von Olefinen und Paraffinen im diesem Zeitbereich festgestellt werden, während gleichzeitig ein konstantes r_{CO} vorlag. Somit ist der Anstieg von r_{H_2} als Messungenauigkeit zu werten.

Für die 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse können für kurz- und mittelkettige C_2-C_8 Kohlenwasserstoffe unterschiedliche Veränderungen über die Laufzeit festgestellt werden, siehe Abbildung C.24. Die C₂-Fraktion zeigt keinerlei Veränderung, während für C₃-C₅ in den ersten sechs Stunden der Reaktion eine geringe Veränderung (C₃/C_{3en} von 3,2 auf 3,4) zu beobachten ist. Für die C₆-C₈-KWST konnte hingegen im Vergleich ein stärkerer Anstieg in den ersten 24 h festgestellt werden (C₈/C_{8en} Verdopplung von 0,6 auf 1,3). Die Bildungsrate der C₂-C₅ Kohlenwasserstoffe kann somit als konstant angenommen werden.



Abb. C.23: Einlaufverhalten des **unpromotierten Kobaltkatalysators** mit dem CO-Umsatz (**l**.) und den Reaktionsraten (**r**.). Die Reaktionsrate von H₂ dient ausschließlich dem Aufzeigen der Tendenz, da die H₂-Messungen einer hohen Messunsicherheit unterliegen. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (Reaktionsbedingungen: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}, m_{\rm Co} = 397 \,\text{mg}, \dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 8,301 \,\text{h}^{-1}, \dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 16,651 \,\text{h}^{-1}, \,\text{H}_2/\text{CO} = 2/1, \, p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}, \, \vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,^{\circ}\text{C}, \, \tau' = 635 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{s} \,\text{m}^{-3};$ Selektivitäten siehe Tabelle D.1)



Abb. C.24: 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse (o.) und der C-Bildungsraten (m. & u.) des unpromotierten Kobaltkatalysators. Die zwei letzten Datenpunkte im 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis von C₃ wurden nicht ausgewertet, da diese von der Tendenz abweichen. Dieses ist auf einen Messfehler innerhalb der Bildungsrate des C₃-Paraffins zurückzuführen. (Reaktionsbedingungen:siehe Abbildung C.23)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für den 10Co-SiO₂-Katalysator nur geringes bis kein Einlaufverhalten festgestellt werden kann. Durch das wachsreiche Produkt (α -Wert von 0,87) muss jedoch von einem Füllen der Poren mit Wachs ausgegangen werden. Dieser Effekt konnte in der präsentierten Untersuchung für die Reaktionsrate jedoch nicht festgestellt werden. Das O/P-Verhältnis zeigt hingegen einen Einlaufprozess in den ersten 24 h für kurzkettige KWST.

C.6 Einlaufverhalten des 3,0Mn20Co-SiO₂-Katalysators

Aufgrund einer technischen Fehlfunktion des Messprogrammes musste der FTS-Reaktor respektive der vorhandene Messrechner samt Steuerung neu gestartet werden. Aus diesem Grund wurde der Reaktor nach fünf Tagen im Betrieb mit 100 % Wasserstoff beaufschlagt und auf 200 °C abgekühlt, um ein zügiges Wiederanfahren des Systems zu ermöglichen. Nachdem der Reaktor wieder im Synthesebetrieb war, wurde eine veränderte Aktivität und Selektivität des Katalysators festgestellt. Nach fünf Tagen im Betrieb traten noch Effekte bezüglich des Einlaufens auf. Eine drastische Veränderung der Parameter ist nicht mehr zu erwarten.

Werden die Werte vor dem Abfahren des Reaktors betrachtet, kann eine deutlich geringere Reaktionsrate von 14,2 mmol_{CO} kg_{Co}⁻¹ s⁻¹ beobachtet werden, siehe Abbildung C.25. Diese liegt zwischen dem 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator mit 16,4 mmol_{CO} kg_{Co}⁻¹ s⁻¹ und dem 4,5Mn30CO-SiO₂-Katalysator mit 12,5 mmol_{CO} kg_{Co}⁻¹ s⁻¹. Bei Betrachtung der 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnisse sind die Werte ebenfalls mit den anderen Katalysatoren der Messreihe vergleichbar, siehe Abbildung 5.13. Als Fazit ist die gestiegende Reaktionsgeschwindigkeit sowie die geringere Olefinausbeute auf den Ab- und Anfahrprozess zurückzuführen. Der Versuch wurde mittels XRD nachgestellt; eine Veränderung der Metallphase konnte nicht vorgefunden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf eine tiefergehende Untersuchung dieses Phänomens verzichtet. Die Ergebnisse unterstreichen, dass selbst kleine Veränderungen des Prozesses zu einer irreversiblen Schädigung des Katalysators führen können.



Abb. C.25: Einlaufverhalten des **doppelt imprägnierten Kobaltkatalysators** (3,0Mn20Co-SiO₂) mit den Reaktionsraten (**l**.) und dem 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis (**r**.). Aufgrund von Wartungsarbeiten wurde der Katalysator für 3 Stunden bei 200 °C und 20 bar in reinem Wasserstoff H₂ abgestellt (gekennzeichnet durch die Strichlinie ····). Die Verweilzeit musste aufgrund gestiegener Reaktivität angepasst werden, um einen CO-Umsatz $X_{\rm CO}$ von ~ 10 % zu gewährleisten. Die Reaktionsrate von H₂ dient ausschließlich dem Aufzeigen der Tendenz, da die H₂-Messungen einer hohen Messunsicherheit unterliegen. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}, m_{\rm Co} = 554 \,{\rm mg}, \dot{V}_{\rm CO_{STP}} =$ $5,22/7,621\,{\rm h}^{-1}, \dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 10,43/15,301\,{\rm h}^{-1}, {\rm H}_2/{\rm CO} = 2/1, p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}, \vartheta_{\rm Reaktor} =$ $220 \,{\rm °C}, \tau' = 1003/1492 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}, \chi_{\rm CO} = 10,5-13,0 \,\%$; Selektivitäten siehe Tabelle D.23)

C.7 Theoretische Zunahme der Reaktionsrate aufgrund einer steigenden Kettenwachstumswahrscheinlichkeit durch Olefin-Sekundärreaktionen

Wie bereits festgestellt, ist bei dem Grobkorn(GK)-Katalysator eine gestiegene Reaktionsrate $r_{\rm CO}$ mit einer gleichzeitig gesunkenen Olefinselektivität $S_{\rm Olefin}$ im Vergleich zum Feinkorn(FK)-Katalysator auszumachen. Ein bereits diskutierter Ansatz, um diesen Effekt zu erklären, ist die Annahme, dass die Olefine als Kettenstarter fungieren und somit weiteres CO für die Kettenwachstumsreaktion verbrauchen. In diesem Abschnitt soll ermittelt werden, ob die benötige Menge an CO für die Kettenwachstumsreaktion der Olefine mit dem gestiegenen $r_{\rm CO}$ in Einklang gebracht werden kann. Die Bildungsraten an Olefin $r_{\rm BC,Olefin}$ der einzelnen Katalysatoren werden nach Gl. (C.2) bestimmt.

$$r_{\rm C,Olefin} = r_{\rm CO} \cdot S_{\rm Olefin} \tag{C.2}$$

Die Differenzen in den Reaktionsraten und der Olefinbildungsraten können nach Gleichung (C.3) berechnet werden.

$$\Delta_{\mathbf{x},ij} = r_{\mathbf{x},i} - r_{\mathbf{x},j} \tag{C.3}$$

Hierbei ist $\Delta_{\rm r}$ die Differenz der Reaktionsraten $r_{\rm CO}$ und $\Delta_{\rm C,Olefin}$ die Differenz der Olefinbildungsraten $r_{\rm BC,Olefin}$. Vereinfacht ausgedrückt, gibt $\Delta_{\rm C,Olefin}$ an, welche Menge an Olefin der GK-Katalysator im Vergleich zum FK-Katalysator weniger produziert.

Weiterhin wurde eine Veränderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α für das GK festgestellt. Der veränderte α -Wert wird als Nebenreaktion betrachtet, der aus der Differenz der Olefine $\Delta_{C,Olefin}$ durch Kettenwachstumsreaktion entsteht. **Es ist für diesen Ansatz wichtig, dass die primäre Bildungsrate der FT-Produkte als konstant angenommen wird.** Die Stoffmenge n_j der Kohlenwasserstoffe mit Kettenlänge j kann aus der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α (SF-Verteilung aus Gl. (2.1)) und der gesamten Produktstoffmenge n_{ges} nach Gleichung (C.4) bestimmt werden.

$$n_j = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{j-1} \cdot n_{\text{ges}} \tag{C.4}$$

Um den Ansatz der Kettenfortpflanzungsreaktion zu verfolgen, ist es wichtig, zu wissen, wieviel C-Atome jeweils für die Bildung einer definierten Stoffmenge Produkt benötigt werden. Wird in Gl. (C.4) die Kettenlänge j mit als Faktor aufgenommen, ergibt sich nach Gl. (C.5) die Stoffmenge an C-Atomen für die jeweilige KWST-Fraktion.

$$n_{\mathrm{C},j} = (1-\alpha) \cdot \alpha^{j-1} \cdot n_{\mathrm{ges}} \cdot j \tag{C.5}$$

Durch Summieren von Gl. (C.5) kann die in n_{ges} vorhandene Stoffmenge an Kohlenstoff $n_{\text{C,ges}}$ bestimmt werden. Für eine vollständige Massenbilanz und Kohlenmonoxid als C-Quelle lässt sich $n_{\text{C,ges}}$ nach Gl. (C.6) auch in Abhängigkeit der Reaktionsrate/CO-Verbrauchsrate r_{CO} ausdrücken.

$$n_{\rm C,ges} = \sum_{j=1}^{\infty} (1-\alpha) \cdot \alpha^{j-1} \cdot n_{\rm ges} \cdot j = r_{\rm CO}$$
(C.6)

Die C_1 und C_2 Kohlenwasserstoffe weichen häufig von der ASF-Verteilung ab und werden für die Berechnung vernachlässigt. Ebenfalls wird die Summe auf Pentacontan C_{50} begrenzt; ab diesem werden die KWST nur noch in vernachlässigbaren Mengen produziert. Mit diesen beiden Randbedingungen ergibt sich Gl. (C.7)

$$n_{\rm C,ges} = \sum_{j=3}^{50} (1-\alpha) \cdot \alpha^{j-1} \cdot n_{\rm ges} \cdot j \tag{C.7}$$

Nicht der akute Verbrauch an Kohlenstoff bei einer Alphaveränderung ist in diesem Beispiel von Interesse, sondern die Zu- oder Abnahme bezüglich eines zweiten Alphas. Durch das Verhältnis für zwei Alphawerte kann somit der Faktor $f_{C\alpha}$ nach Gl. (C.8) abgeleitet werden. Um den Differenzfaktor $f_{C\alpha}$ zwischen zwei unterschiedlichen α -Werten zu bestimmen, werden diese nach Gleichung (C.8) in Verhältnis gesetzt. Dies ermöglicht die Aussage, wieviel mehr oder weniger $n_{C,ges}$ durch ein veränderte Kettenwachstumswahrscheinlichkeit gebildet wird.

$$f_{C\alpha} = \frac{\sum_{j=3}^{50} (1-\alpha_1) \cdot \alpha_1^{j-1} \cdot n_{1,ges} \cdot j}{\sum_{j=3}^{50} (1-\alpha_2) \cdot \alpha_2^{j-1} \cdot n_{2,ges} \cdot j} = \frac{n_{C,ges,\alpha_1}}{n_{C,ges,\alpha_2}}$$
(C.8)

Mittels Umformen und Ausklammern lässt sich aus Gleichung (C.8) die Gleichung (C.9) ableiten. Durch die Annahme einer konstanten primären Bildungsrate gilt weiterhin $n_{1,ges} = n_{2,ges}$.

$$f_{C\alpha} = \frac{\alpha_2(1-\alpha_1) \cdot \underline{n}_{1,\overline{ges}}}{\alpha_1(1-\alpha_2) \cdot \underline{n}_{2,\overline{ges}}} \cdot \frac{\sum_{j=3}^{50} \alpha_1^j \cdot j}{\sum_{j=3}^{50} \alpha_2^j \cdot j} = \frac{\alpha_2(1-\alpha_1)}{\alpha_1(1-\alpha_2)} \cdot \frac{\sum_{j=3}^{50} \alpha_1^j \cdot j}{\sum_{j=3}^{50} \alpha_2^j \cdot j}$$
(C.9)

Durch die Gleichung (C.9) und den Faktor $f_{C\alpha}$ kann ausgedrückt werden, welche Differenz an C-Atomen im Reaktionsprodukt enthalten ist; sollte eine identische Menge Reaktionsprodukt bei unterschiedlichen α -Werten vorliegen. Die Veränderung des Faktors $f_{C\alpha}$ in Abhängigkeit von den Alphawerten kann der Gleichung (C.10) entnommen werden.

$$f_{C\alpha} = \begin{cases} <1 & \text{wenn } \alpha_1 > \alpha_2 \\ >1 & \text{wenn } \alpha_1 < \alpha_2 \end{cases}$$
(C.10)

Für den in dieser Arbeit verfolgten Ansatz wird unterstellt, dass die Sekundärreaktion der Olefine für die gestiegene Kettenwachstumswahrscheinlichkeit verantwortlich ist. Die Differenz der Olefinbildungsrate $\Delta_{C,Olefin}$ zwischen FK und GK reagiert unter Verbrauch von CO weiter zu langkettigen KWST. Die Sekundärreaktion der Olefine ist nicht zwangsweise nach einmaliger Reaktion mit CO gestoppt, es wird der Faktor $f_{C\alpha}$ als für die Anzahl an Reaktionen betrachtet. Durch Multiplikation beider Faktoren nach Gl (C.11) kann der Mehrverbrauch an Kohlestoff $\Delta_{C\alpha}$ berechnet werden.

$$\Delta_{\mathrm{C}\alpha} = f_{\mathrm{C}\alpha} \cdot \Delta_{\mathrm{C,Olefin}} \tag{C.11}$$

In Tabelle C.3 sind die Vergleichswerte, die mittels der Gleichungen (C.2) bis (C.11) berechnet wurden, dargestellt. Als α -Werte wurde 0,72 für den FK-Katalysator und 0,815 für den GK-Katalysator angenommen. Für das GK wurde sowohl 0,81 als auch 0,82 als α -Werte gefunden und somit der Mittelwert beider genommen. Die Abweichungen von 0,01 liegen im Rahmen der Messgenauigkeit. Als C-Quelle wurde nur Kohlenmonoxid genutzt und somit entspricht $\Delta_{C\alpha}$ ebenfalls dem Mehrverbrauch an CO, der für die Olefin-Sekundärreaktion notwendig wäre.

Bedingt durch Messfehler kann ein $\Delta_{C\alpha}$ von 7,7 mmol_C kg_{Co}⁻¹ s⁻¹ (Charge 1) respektive 6,3 mmol_C kg_{Co}⁻¹ s⁻¹ (Charge 2) ermittelt werden. Für die Charge 1 entspricht dies 76 % des Zuwachses in der Reaktionsrate von $\Delta_r = 10,1 \text{ mmol}_{CO} \text{ kg}_{Co}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Für Charge 2 49 % des Zuwachses in der Reaktionsrate von $\Delta_r = 12,8 \text{ mmol}_{CO} \text{ kg}_{Co}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Der berechnete Verbrauch an zusätzlichem CO ist somit nicht vollständig als Erklärung für die gestiegene Reaktionsrate zu sehen. Eine Teilhabe der gestiegenen Reaktionsrate kann jedoch unterstellt werden. Durch die komplexen Vorgänge in den Poren ist eine alleinige Erklärung aber nicht vollständig ausreichend, um die Differenz der Reaktionsraten zu erklären. Die effektive Reaktionsrate $r_{\rm eff}$ wurde in diesem Ansatz vernachlässigt.

Tab. C.3: Berechneter Mehrverbrauch an Kohlenstoff über den Ansatz der Olefinbildungsraten. Alle Daten wurden über die Gleichungen (C.2)–(C.11) berechnet und als Basiswerte wurden die Raten und Selektivitäten der Massenbilanzen unterstellt. Charge 2 wurde über Porenvolumenimprägnierung, Charge 3 wurde über Nassimprägnierung hergestellt. (Reaktionsbedingungen: H₂/CO = 2/1, $p_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}, \vartheta_{\text{Reaktor}} = 220 \text{ °C}$, s. a. Tabellen: D.17,D.18 & D.19)

Parameter	Feinkorn	Grobkorn	Grobkorn
		Porenvolumenimprägnierung	Nassimprägnierung
	_	Charge 1	Charge 2
$r_{\rm CO}$	$15,7{\rm mmol_{CO}kg_{Co}^{-1}s^{-1}}$	$25.8 \mathrm{mmol_{CO} kg_{Co}^{-1} s^{-1}}$	$28,5{\rm mmol_{CO}kg_{Co}^{-1}s^{-1}}$
α	0,72	0,81	$0,\!81/0,\!82$
S_{Olefin}	47%	11%	13%
$r_{\rm BC,Olefin}$	$7,4mmol_{C}kg_{Co}^{-1}s^{-1}$	$2,9{\rm mmol_Ckg_{Co}^{-1}s^{-1}}$	$3{,}7{\rm mmol}_C{\rm kg}_{\rm Co}^{-1}{\rm s}^{-1}$
$\Delta_{\mathrm{C,Olefin}}$		$4,5mmol_Ckg_{Co}^{-1}s^{-1}$	$3,7mmol_Ckg_{Co}^{-1}s^{-1}$
$f_{\mathrm{C}lpha}$	—	1,7	
$\Delta_{\mathrm{C}lpha}$		$7,7{\rm mmol_Ckg_{Co}^{-1}s^{-1}}$	$6{,}3\rm{mmol}_{C}\rm{kg}_{Co}^{-1}\rm{s}^{-1}$
$\Delta_{ m r}$		$10,\!1{\rm mmol}_{\rm CO}{\rm kg}_{\rm Co}^{-1}{\rm s}^{-1}$	$12,8 \mathrm{mmol_{CO} kg_{Co}^{-1} s^{-1}}$

C.8 Vergleich der Aktivität und Selektivität für einen weiteren Mangan-Eisenkatalysator

In diesem Kapitel soll der FeCuZnK-<u>15Mn</u>-Katalysator im Vergleich zu dem FeCuZnK- und FeCuZnK-<u>30Mn</u>-Katalysator diskutiert werden. FeCuZnK-15Mn weicht sowohl bezüglich der Aktivität als auch der Selektivität erheblich von den anderen beiden Katalysatoren ab. Durch zusätzliche und vergleichbare Untersuchungen von Rößler [322] (Katalysatoren unterscheiden sich in Mn-Beladung und einem Druck von $p_{\text{Reaktor}} = 10$ bar) zeigte sich hierbei FeCuZnK-15Mn als "Abweicher". Weiterhin wurde bei der Katalysatorsynthese, siehe Anhang B.10, das Kaliumcarbonat K₂CO₃ schon im ersten Schritt vor dem Mahlen in der Planeten-Kugelmühle zugegeben. Dadurch, dass sich der 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator als Katalysator der Wahl für diese Arbeit gezeigt hat, siehe Kapitel 5.1.3, wurden die Abweichungen von FeCuZnK-15Mn nicht weiter untersucht.

CO als Kohlenstoffquelle für den Fe-Katalysator

Werden die unterschiedlichen Katalysatoren bei einem CO-Eduktgas betrachtet, fällt auf, dass der FeCuZnK-15Mn-Katalysator eine nahezu verdoppelte Reaktionsrate bei gesunkener Kettenwachstumswahrscheinlichkeit aufweist, siehe Tabelle C.4. Der gesunkene α -Wert von 0,80 hat sich entgegen dem Trend für den FeCuZnK-30Mn-Katalysator mit einem α -Wert von 0,85 entwickelt.

Wird die Zielfraktion von C_3-C_8 in Abbildung C.26 betrachtet, sticht hervor, dass der Anteil an Iso-Olefinen für FeCuZnK-15Mn stark einbricht. So sind für die C_4 -Fraktion Anteile von weniger als 1 Gew.-%_C zu messen, für die C_5 -Fraktion nimmt dieses mit 5 Gew.-%_C um den Faktor vier im Vergleich zum reinen Eisenkatalysator ab. In allen C_3-C_8 -Fraktionen wird zugleich eine Abnahme der 1-Olefinen bei gleichzeitiger Zunahme der Alkoholselektivität festgestellt. Auffällig ist insbesondere der geringe Anteil von C_{50+} -KWST deren Selektivität auf ca. 1 Gew.-%_C abgesunken ist, siehe Abbildung C.27.

Zusammengefasst zeigt sich der FeCuZnK-15Mn-Katalysator trotz seiner veränderten Selektivität bei einem CO-Eduktgas nicht für die Zielsetzung dieser Arbeit geeignet. Die Selektivität bezüglich der C_3-C_8 1-Olefin-Fraktionen ist mit 15 Gew.-%_C im Vergleich mit dem Kobaltkatalysator (38 Gew.-%_C) bei gleichzeitig hoher WGS-Aktivität zu gering.

Tab. C.4: Umsatz, Alpha-Wert und Reaktionsrate für den mit CO beaufschlagten FeCuZnK-, FeCuZnK-

<u>15Mn</u> und FeCuZnK-<u>30Mn</u>-Katalysator. Der Mangangehalt bezieht sich relativ zum Eisengehalt.

(Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung C.26)

Katalysator	${ m CO-Umsatz}$	ā	Reaktions rate $_{220 ^\circ \mathrm{C}}$
FeCuZnK	11,0%	0,83	$2.9~{\rm mmol}_{\rm CO}{\rm kg}_{\rm Fe}^{-1}{\rm s}^{-1}$
FeCuZnL $\underline{15}Mn$	$11,\!6\%$	0,80	$7,9 \text{ mmol}_{CO} \text{kg}_{Fe}^{-1} \text{s}^{-1}$
FeCuZnL $\underline{30}$ Mn	$11{,}2\%$	0,85	$3,5 \text{ mmol}_{\rm CO} \text{ kg}_{\rm Fe}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Abb. C.26: Detaillierte Aufteilung der C₃–C₈ Fraktion für den mit **CO** beaufschlagten FeCuZnK-, FeCuZnK-<u>15Mn</u>- und den FeCuZnK-<u>30Mn</u>-Katalysator (v.l.n.r.). Der Mangangehalt bezieht sich relativ zum Eisengehalt. Werte < 1 Gew.-%_C wurden vernachlässigt. (Reaktionsbedingungen allg.: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, H₂/CO = 2/1, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,^{\circ}\text{C}$; <u>FeCuZnK</u>: $m_{\rm Fe} = 4,652 \,\text{g}$, $\tau' = 6186 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO} = 11,0 \,^{\circ}$, s. a. Tabelle D.9; <u>FeCuZnK-15Mn</u>: $m_{\rm Fe} = 2,283 \,\text{g}$, $\tau' = 9131 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO_2} = 11,6 \,^{\circ}$, s. a. Tabelle D.13) <u>FeCuZnK-30Mn</u>: $m_{\rm Fe} = 3,913 \,\text{g}$, $\tau' = 2599 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO_2} = 11,2 \,^{\circ}$, s. a. Tabelle D.15)



Abb. C.27: Detaillierte Aufteilung der Stoff- und Fraktionsselektivitäten für den mit CO beaufschlagten FeCuZnK-, FeCuZnK-<u>15Mn</u>- und den FeCuZnK-<u>30Mn</u>-Katalysator (v.l.n.r.). Der Mangangehalt bezieht sich relativ zum Eisengehalt. Selektivitäten links von --- ergeben 100%; Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung C.26)

CO₂ als Kohlenstoffquelle für den Fe-Katalysator

Für eine Beaufschlagung des FeCuZnK-15Mn-Katalysators mit CO_2 ist, wie für die Beaufschlagung mit CO, eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Diese ist um mehr als den Faktor fünf größer im Vergleich zu den anderen eingesetzten Fe-Katalysatoren, siehe Tabelle C.5. Besonders sticht hervor, dass die Reaktionsraten bei Einsatz von CO_2 und CO vergleichbar sind; somit kann keine Veränderung der Geschwindigkeit in Abhängigkeit der C-Quelle festgestellt werden. Für die weiter genutzten Fe-Katalysatoren wurde eine ungefähre Halbierung der Rate für CO_2 im Vergleich zu CO festgestellt. Für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit kann keine Veränderung zwischen den beiden mit Mangan promotierten Fe-Katalysatoren festgestellt werden.

Dass von FeCuZnK-15Mn und FeCuZnK-30Mn eine vergleichbares Produktspektrum produziert wird, ist in Abbildung C.28 ersichtlich. Diese weisen im Rahmen der Messgenauigkeit ein identisches Produktspektrum für sämtliche C_3 - C_8 -Fraktionen auf. Dieses kann für die CO- oder CH₄-Selektivität gesehen werden, siehe Abbildung C.29. Durch die Gegebenheit, dass FeCuZnK-15Mn und FeCuZnK-30Mn bis auf die Reaktionsrate identisch sind, soll keine erneute Diskussion an dieser Stelle erfolgen, stattdessen wird auf Kapitel 5.1.1.1 verwiesen.

Tab. C.5: Umsatz, Alpha-Wert und Reaktionsrate f
ür den mit CO₂ beaufschlagten FeCuZnK-, FeCuZnK-<u>15Mn</u> und den FeCuZnK-<u>30Mn</u>-Katalysator. Der Mangangehalt bezieht sich relativ zum Eisengehalt (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung C.28).

Katalysator	CO ₂ - Umsatz	ā	Reaktionsrate _{220 °C}
FeCuZnK	7,3%	0,82	$1,2~{\rm mmol}_{{\rm CO}_2}{\rm kg}_{{\rm Fe}}^{-1}{\rm s}^{-1}$
FeCuZnL $\underline{15}Mn$	11,5%	0,73	$7,9 \text{ mmol}_{CO_2} \text{ kg}_{Fe}^{-1} \text{ s}^{-1}$
FeCuZnL $\underline{30}$ Mn	6,7%	0,73	$1,6 \text{ mmol}_{CO_2} \text{ kg}_{Fe}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Abb. C.28: Detaillierte Aufteilung der C₃–C₈ Fraktion für den mit **CO**₂ beaufschlagten FeCuZnK-, FeCuZnK-<u>15Mn</u>- und den FeCuZnK-<u>30Mn</u>-Katalysator (v.l.n.r.). Der Mangangehalt bezieht sich relativ zum Eisengehalt. Werte < 1 Gew.-%_C wurden vernachlässigt. (Reaktionsbedingungen allg.: $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, H₂/CO = 2/1, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,^{\circ}\text{C}$; <u>FeCuZnK:</u> $m_{\rm Fe} = 4,652 \,\text{g}$, $\tau' = 9533 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO_2} = 7,3\%$, s. a. Tabelle D.10) <u>FeCuZnK-15Mn</u>: $m_{\rm Fe} = 2,283 \,\text{g}$, $\tau' = 3388 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO_2} = 11,5\%$, s. a. Tabelle D.14) <u>FeCuZnK-30Mn</u>: $m_{\rm Fe} = 3,913 \,\text{g}$, $\tau' = 6755 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{sm}^{-3}$, $\chi_{\rm CO_2} = 6,7\%$, s. a. Tabelle D.16)



Abb. C.29: Detaillierte Aufteilung der Stoff- und Fraktionsselektivitäten für den mit CO₂ beaufschlagten FeCuZnK-, FeCuZnK-<u>15Mn</u>- und FeCuZnK-<u>30Mn</u>-Katalysator (v.l.n.r.). Der Mangangehalt bezieht sich relativ zum Eisengehalt. Selektivitäten links von --- ergeben 100 %; Abweichungen sind bedingt durch Rundungen. (Reaktionsbedingungen: siehe Abbildung C.28)

C.9 Weitere Untersuchungen am technischen Partikel

Im nachfolgenden Kapitel werden weitere Ergebnisse und Vergleiche präsentiert, die im Zusammenhang mit der Variation des Katalysatordurchmessers erzielt wurden.

C.9.1 Theoretisches Thiele-Modul und Porennutzungsgrad

Es soll der Verlauf des Thiele-Moduls und des daraus resultierenden theoretischen Porennutzungsgrades in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt werden. Diese werden in Abbildung C.30 dargestellt. In dieser Arbeit wurden zylindrische Partikel als Grobkorn verwendet, so dass sich der Thiele-Modul nach Gleichung (C.12) ergibt [3].

$$\phi = \frac{d_{\rm Zyl}}{4} \sqrt{\frac{k_m \cdot \rho_{\rm P}}{D_{\rm aeff}}} \tag{C.12}$$

Gl. (C.12) wird weiterhin bezüglich des effektiven Diffusionskoeffizienten angepasst und ergibt final die Gleichung (B.15) (Anhang B.3). Die zur Berechnung herangezogenen Parameter können der Bildunterschrift von Abbildung C.30 entnommen werden.

Es ist ersichtlich, dass der Thiele-Modul ϕ mit der Temperatur zunimmt. Dieser steigt auf Grundlage des in dieser Arbeit genutzten Katalysators von $\phi \approx 0, 6$ bei 190 °C auf $\phi \approx 2, 5$ bei 240 °C. Somit sinkt der aus ϕ und den Bessel-Funktionen I_0 und I_1 berechnete Porennutzungsgrad η_{Pore} von 0,8 bei 190 °C auf $\eta_{\text{Pore}} \approx 0, 35$ bei 240 °C. Wird die theoretische effektive Reaktionsrate r_{eff} aus diesen Parametern berechnet, ergibt sich der in Abbildung 5.48 gezeigte Verlauf.



Abb. C.30: Thiele-Modul (1.) und theoretischer Porennutzungsgrad (r.) für den genutzten 1,5Mn10Co-SiO₂ Katalysator als Grobkorn. Die Berechnung der Bessel-Funktion erfolgte mittels des in der Abbildung B.1 dargestelltem *Matlab* Programmes. (Analysebedingungen: Geometrie = Zylinder, $d_{\rm P} = 1,6$ mm, $V_{\rm P} = 1,7 \cdot 10^{-8}$ m³, $A_{\rm P} = 4,6 \cdot 10^{-5}$ m², $\rho_{\rm P} = 673$ kg m⁻³, $V_{\rm Por,HG}$ = 1,0332 cm³ g⁻¹, $\tau_{\rm P} = 1,5$, $H_{\rm H_2} = 2 \cdot 10^4$ Pa m³ mol⁻¹ [468], $D_{\rm mol,H_2,l} = 4 \cdot 10^{-8}$ m² s⁻¹ [468, 469], $D_{\rm eff,H_2,l} = 1,84 \cdot 10^{-8}$ m² s⁻¹, $\rho_{\rm P}$ gemittelt aus 30 ausgemessenen Partikeln.)

C.9.2 Oberflächencharakterisierung mittels Quecksilberporosimetrie und Stickstoff-Physisorption

Für die heterogene Katalyse ist die zu Verfügung stehende Oberfläche ein essentieller Einflussfaktor. Um diesen bewerten zu können, wird die Porenstruktur bezüglich Porenvolumen, -fläche und -durchmesser untersucht. Der in dieser Arbeit genutzte 1,5Mn10Co-SiO₂-Katalysator (Aerolyst 3041 als SiO₂-Träger) wurde diesbezüglich sowohl mit Quecksilberporosimetrie (HG-Poro) und als auch Stickstoff-Physisorption (BET/BJH) untersucht.

In der Abbildung C.31 werden sowohl das kumulierte Porenvolumen als auch die kumulierte Porenfläche in Abhängigkeit des Porendurchmessers dargestellt. Hierbei fällt auf, dass durch die HG-Poro ein Porenvolumen von ca. $0,07 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ für den makroporösen Bereich (Porengröße von größer 50 nm) festgestellt wurde. Dieser Bereich wird durch die BET/BJH nicht erfasst. Auf das gesamte Porenvolumen des Katalysators von $0,76 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ gerechnet, beträgt somit der Anteil an Makroporen ca. 9%. Wird das BET/BJH Volumen mittels Superposition auf das mittels HG-Poro bestimmte Porenvolumen an Makroporen aufgerechnet, siehe (----), kann das (bestimmte) gesamte Porenvolumen von $0,76 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ über die Porendurchmesser in guter Näherung abgebildet werden. Durch die Auftragung des kumulierten Porenvolumens und -fläche lässt sich ebenso zeigen, dass ein Großteil der katalytisch wichtigen Oberfläche über Mesoporen (Porengröße liegt bei 2–50 nm) erzeugt wird.

In der Abbildung C.32 ist die N₂-Adsorptions- und Desorptionsisotherme aufgetragen. Hierbei werden auf der Adsorptionsisotherme die Poren mit Stickstoff gefüllt und auf der Desorptionsisotherme geleert. Es sei ebenfalls auf die Ergebnisse von $R\ddot{o}\beta ler$ verwiesen [480]. Durch die Hysterese der Isotherme kann von einem mesoporösen System ausgegangen werden.



Abb. C.31: Kumuliertes Porenvolumen (**l**.) und kumulierte Porenfläche (**l**.) in Abhängigkeit des Porendurchmessers. Es werden sowohl das Messverfahren über Stickstoffphysisorption als auch über Quecksilberporosimetrie miteinander verglichen. Mittels der gestrichelten Linie (----) wird die Superposition von Stickstoffphysisorption und Quecksilberporosimetrie dargestellt. (Analysebedingungen: N2-Physisorption: $p_{0,N_2} = 972$ hPa (729 mmHg), $m_{Probe} = 135,2$ mg, dp = 1,6 mm, $c_{BET} = 153$; Hg-Porosimetrie: $m_{Probe} = 183,8$ mg, $\theta_{Hg} = 130^\circ$, $\sigma_{Hg} = 48,5 \,\mu N \, \mathrm{cm}^{-1}$, $\rho_{Hg} = 485 \,\mathrm{g \, cm}^{-3}$)



Abb. C.32: Adsorptionsisotherme des selbst hergestellten Kobaltkatalysators. (Analysebedingungen: $p_{0,N_2} = 972 \text{ hPa} (729 \text{ mmHg}), m_{Probe} = 135,2 \text{ mg}, d_P = 1,6 \text{ mm}, c_{BET} = 153)$

C.9.3 Olefin/Paraffin-Verhältnisse für das Grobkorn in Abhängigkeit der Reaktortemperatur

Durch die hohe Anzahl an Datenpunkten ist eine vergleichende Darstellung von O/P-Verhältnissen für verschiedene Katalysatoren in Abhängigkeit von Reaktionsparametern unübersichtlich. Um dennoch einen Vergleich zwischen den Grobkorn- und Feinkornkatalysator zu ermöglichen, sind die O/P-Verhältnisse der drei untersuchten Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung C.33 aufgetragen.

Für den FK-Katalysator sind keine Veränderungen festzustellen, die beobachtenden Tendenzen liegen innerhalb der Messgenauigkeit. Wie bereits in Kapitel 5.3.1.6 diskutiert, liegt das 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis für den GK-Katalysator für jede Fraktion weit unter denen des FK. Konstant niedrige und von der Temperatur unabhängige Verhältnisse wurden für Temperaturen von 210 bis 230 °C für beide GK-Katalysatoren (Porenvolumenimprägnierung & Nassimprägnierung) beobachtet. Ein leichter Anstieg zugunsten der Olefine kann für eine sinkende Temperatur unterstellt werden. Besonders auffallend ist hingegen das Ergebnis für die Messungen bei 200 °C. Beide GK-Katalysatoren zeigen eine generelle Zunahme der O/P-Verhältnisse, hingegen zeigen sie nicht den gleichen Anstieg. So zeigt beispielsweise die Porenvolumenimprägnierung ein $C_3/C_{3,en}$ -Verhältnis von 2,0 und die Nassimprägnierung von unter 1,5. Diese Werte stützen, zusammen mit der absinkenden Reaktionsrate (Abbildung 5.46), die These, dass bei 200 °C der Übergang zur Stofftransportlimitierung liegt.



Abb. C.33: Verhältnisse von 1-Olefin-zu-Paraffin für unterschiedlichen Katalysatordurchmessern bei verschiedene Reaktionstemperaturen. Im Vergleich sind das Grobkorn aus zwei Chargen (Porenvolumenimprägnierung (o.l.) und Nassimprägnierung (o.r.)) und das Feinkorn (u.) aufgeführt. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: Grobkorn (Porenvolumenimprägnierung) siehe Abbildung 5.49; Grobkorn (Nassimprägnierung) siehe Abbildung 5.46; Feinkorn siehe Abbildung 5.27)

C.9.4 Umsatzvariation für unterschiedliche Temperatur am Grobkornkatalysator

Wie bereits in Kapitel 5.3.1.3 diskutiert, wird an dieser Stelle die Umsatzvariation für verschiedene Temperaturen am Grobkornkatalysator präsentiert. Zuerst wird auf die verschiedenen 1-Olefinzu-Paraffin-Verhältnisse eingegangen, siehe Abbildung C.34. Ähnlich der bereits in Kapitel 5 diskutierten Ergebnisse nehmen die O/P-Verhältnisse mit steigendem Umsatz für Temperaturen von 200–230 °C ab. Als auffällig zeigt sich der Verlauf bei Temperaturen von 200 °C. Der Umsatz $\chi_{\rm CO}$ lag für die Versuche von 200 °C zwischen 1 und 4,5 %⁴⁴. Zuerst kann für einen steigenden Umsatz ein Anstieg der O/P-Verhältnisse beobachtet werden. Diese fallen jedoch ab Umsätzen größer 3% ab. Wird der Wert bei 1% Umsatz als Messabweicher betrachtet, kann davon ausgegangen werden, dass bis zu Umsätzen von 3% konstante O/P-Verhältnisse vorliegen. Dieser minimale Wert als Grenze bei einer gleichzeitig milden Reaktionstemperatur spricht für die

 $^{^{44}}$ Ein höherer Umsatz war bedingt durch den Versuchsaufbau nicht möglich.



Abb. C.34: 1-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis für unterschiedliche CO-Umsätze bei verschiedene Reaktionstemperaturen. Es wurden die Temperaturen von 200 °C (o.l.), 210 °C (o.r.), 220 °C (u.l.) und 230 °C (u.r.) untersucht. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. Es gilt C₂: O, C₃: ●, C₄: △, C₅: ▲, C₆: O, C₇: ●, C₈: ☉. Mit ⊗ markierte Werte liegen unter der Detektionsgrenze. (Reaktionsbedingungen: d_P = 1,6 mm, m_{Co} = 223 mg, H₂/CO = 2/1, p_{Reaktor} = 20 bar, V_{ges_{STP}} = 8,03-30,471 h⁻¹, τ' = 286-1148 kg_{Co} s m⁻³)

hohe Empfindlichkeit der Olefine bezüglich Sekundärreaktionen oder Hydrierung. Bei einem Ethen/Ethan-Verhältnis von null lagen die Komponenten unterhalb der Detektionsgrenze (\bigotimes).

Für die Reaktionsrate $r_{\rm CO}$, die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α und die CH₄-Selektivität sind für die untersuchten Temperaturen (210 bis 230 °C) keine Veränderungen auszumachen, siehe Abbildung C.35. Die Effekte unterhalb eines Umsatzes von 5% sind, wie vor allem die Messungen bei 200 °C zeigen, durch relativ große Messungenauigkeit starken Schwankungen unterworfen und Abweichungen werde nicht weiter betrachtet. Streuungen in diesem Bereich sollen daher hier unbeachtet bleiben und nicht weiter diskutiert werden. Dies betrifft nicht die O/P Messungen, da diese ein Verhältnis und keine Absolutwerte darstellen. Eine Variation des Umsatzes $\chi_{\rm CO}$ beeinflusst, wie für das GK bei 220 °C in Kapitel 5.3.1.3 bereits festgestellt, die Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeit nur marginal.



Abb. C.35: Variation des CO-Umsatzes mittels Verweilzeitvariation bei verschiedenen Reaktionstemperaturen am Grobkorn und der Einfluss auf die Reaktionsrate (o.), die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (m.) und die Methanselektivität (u.). Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. Es gilt 200 °C : ●, 210 °C : ○, 220 °C : ◆ und 230 °C : ◇. (Reaktionsbedingungen: Siehe Abbildung C.34)

C.9.5 Bildungsraten von C₂–C₅ für den Mittelkornkatalysator

Wie bereits im Kapitel 5.3.2.3 diskutiert, konnte für Temperaturen ab 230 °C eine Abnahme des O/P-Verhältnisses mit steigendem Umsatz χ_{CO} festgestellt werden. In den Abbildungen C.36 bis C.40 werden die Bildungsraten von C₂-C₅ Olefinen und Paraffinen für die Temperaturen von 200 bis 240 °C bei verschiedenen Umsätzen präsentiert. Wird für Temperaturen von 200 bis 220 °C eine konstante Bildungsrate an Olefinen festgestellt, nimmt diese bei höheren Temperaturen mit steigendem Umsatz ab. Die Paraffinbildungsrate steigt in Abhängigkeit von der Temperatur mehr oder weniger stark linear zum Umsatz an. Die generelle Zunahme ist mit einer steigenden Reaktionsrate in Deckung zu bringen, siehe Abbildung 5.59.



Abb. C.36: Bildungsraten von Ethan/Ethen (o.l.), Propan/Propen (o.r.), Butan/Buten (u.l.) und Pentan/Penten (u.r.) bei einer Temperatur von **200** °C für unterschiedliche CO-Umsätze. Es gilt für 1-Olefine : • und für Paraffine : O. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}$, $m_{\rm Co} = 444 \,\mathrm{mg}$, $\mathrm{H}_2/\mathrm{CO} = 2/1$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar}$, $\tau' = 1072-3112 \,\mathrm{kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$)



Abb. C.37: Bildungsraten von Ethan/Ethen (o.l.), Propan/Propen (o.r.), Butan/Buten (u.l.) und Pentan/Penten (u.r.) bei einer Temperatur von **210** °C für unterschiedliche CO-Umsätze. Es gilt für 1-Olefine : • und für Paraffine : O. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}, m_{\rm Co} = 444 \,\mathrm{mg}, \,\mathrm{H}_2/\mathrm{CO} = 2/1, \, p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar}, \, \tau' = 790-3048 \,\mathrm{kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$



Abb. C.38: Bildungsraten von Ethan/Ethen (o.l.), Propan/Propen (o.r.), Butan/Buten (u.l.) und Pentan/Penten (u.r.) bei einer Temperatur von **220** °C für unterschiedliche CO-Umsätze. Es gilt für 1-Olefine : • und für Paraffine : O. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}, m_{\rm Co} = 444 \,\mathrm{mg}, \,\mathrm{H}_2/\mathrm{CO} = 2/1, \, p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar}, \, \tau' = 511-2986 \,\mathrm{kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$



Abb. C.39: Bildungsraten von Ethan/Ethen (o.1.), Propan/Propen (o.r.), Butan/Buten (u.1.) und Pentan/Penten (u.r.) bei einer Temperatur von **230** °C für unterschiedliche CO-Umsätze. Es gilt für 1-Olefine : • und für Paraffine : O. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}, m_{\rm Co} = 444 \,\mathrm{mg}, \,\mathrm{H}_2/\mathrm{CO} = 2/1, \, p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar}, \, \tau' = 500-1981 \,\mathrm{kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$



Abb. C.40: Bildungsraten von Ethan/Ethen (o.l.), Propan/Propen (o.r.), Butan/Buten (u.l.) und Pentan/Penten (u.r.) bei einer Temperatur von **240** °C für unterschiedliche CO-Umsätze. Es gilt für 1-Olefine : • und für Paraffine : O. Trendlinien dienen ausschließlich als optisches Hilfsmittel. (<u>Reaktionsbedingungen</u>: $d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}, m_{\rm Co} = 444 \,\mathrm{mg}, \,\mathrm{H}_2/\mathrm{CO} = 2/1, \, p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar}, \, \tau' = 491-989 \,\mathrm{kg}_{\rm Co} \,\mathrm{s} \,\mathrm{m}^{-3}$)

Anhang D

Aktivitäts- und Selektivitätsdaten der untersuchten Katalysatoren

Im nachfolgen Kapitel sind die Selektivität und Aktivität für die untersuchten Katalysatorsysteme aufgelistet. Die Beladungen der Katalysatoren ist in Massenprozent ($g_{Akt} g_{Kat}^{-1} \cdot 100 \%$) angegeben. Der in Klammern angegebene Gehalt ist das Promotor-zu-Aktivkomponenten-Verhältnis in Massenprozent ($g_{Prom} g_{Akt}^{-1} \cdot 100 \%$). Dieser dient der Vergleichbarkeit der Katalysatoren, da eine identische Beladung mit Aktivkomponente präparativ nicht gewährleistet werden konnte. Alle Selektivitätsangaben sind als Kohlenstoffmassenanteil angegeben und beziehen sich auf $g_{C,i}^{-1}$. Für $g_{C,ges}$ wird die tatsächliche Menge an gefundenen Komponenten verwendet und ist somit von der Massenbilanz bezgl. des CO-Umsatzes χ_{CO} unabhängig.

D.1 Manganmessreihe

Katalysator: 10Co-SiO₂

Tab. D.1: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 4,021 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 397 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{STP}} = 5,221 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 10,381 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar} |2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 210 \,{\rm ^{\circ}C}$, $\tau' \approx 1036 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$9{,}87\mathrm{Gew.}{-}\%$	Beladung Mn $_{\rm (rel.\ Co)}$	$0_{(0)}$ Gew $\%$
Selektivität CH ₄	7,3%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	21,8%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	65,1%
Selektivität Alkohole	$5{,}0\%$	Selektivität C_{5+}	86,7%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	$11,\!3\%$	Selektivität C ₃ –C _{8(ges)}	18,7%
Selektivität C_{9+}	$74{,}1\%$	Selektivität C_{50+}	$14{,}8\%$
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	0,2	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	$0,\!3$
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	1,8		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+\mathrm{MB}}} $	0,89 0,87	$lpha_{ m C_3-C_{25}, fit}$	$0,\!89$
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	11,3%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	96,4%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$18,2\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}$	$kg_{Co}^{-1} s^{-1}$	
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$1,8\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{k}$	$g_{Kat.}^{-1}$ s ⁻¹	



Abb. D.1: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃-C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.1 benannt.

Katalysator: 0,5Mn10Co-SiO₂

Tab. D.2: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \le 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Kat.} = 3,998 \,\text{g}$, $m_{\rm Co} = 521 \,\text{mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 3,691 \,\text{h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 7,3891 \,\text{h}^{-1}$, $H_2/\rm CO = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}|2 \,\text{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 210 \,\text{°C}$, $\tau' \approx 1912 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$13{,}02\mathrm{Gew.}{-}\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$0,\!66_{(5,1)}\mathrm{Gew.\text{-}}\%$
Selektivität CH ₄	10,5%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	41,9%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	41,9%
Selektivität Alkohole	$5{,}6\%$	Selektivität C_{5+}	65,8%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	29,0%	Selektivität $C_3-C_{8(ges)}$	47,6%
Selektivität C ₉₊	$38{,}6\%$	Selektivität C_{50+}	$5{,}3\%$
1-Olefin/Paraffin $(ges, m.CH_4)$	0,8	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,0
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	1,9		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,79 0,76	$lpha_{ m C_3-C_{25}, fit}$	0,765
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	6,2%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	93,1%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$5,4\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$c_{\rm O}^{-1} {\rm s}^{-1}$	
${\rm Reaktions rate}_{210{}^{\rm o}{\rm C}}$	$0,7\mathrm{mmol_{CO}kg}$	$-1_{\rm Kat.} {\rm s}^{-1}$	



Abb. D.2: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.2 benannt.

Katalysator: 1,0Mn10Co-SiO₂

Tab. D.3: <u>Reaktionsbedingungen</u>: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 4,002 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 398 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 3,371 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 6,731 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}|2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 210 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 1597 \,{\rm kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$9{,}94\mathrm{Gew.}{-}\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$0.98_{(9,9)}\mathrm{Gew\%}$
Selektivität CH_4	10,0%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	42,8%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	39,3%
Selektivität Alkohole	7,8%	Selektivität C_{5+}	64,8%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	$31,\!3\%$	Selektivität C ₃ –C _{8(ges)}	51,9%
Selektivität C_{9+}	34,8%	Selektivität C_{50+}	2,3%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	0,8	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,0
1-Olefin/Paraffin C_3 – C_8	$1,\!9$		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+\mathrm{MB}}} $	0,79 0,76	$lpha_{ m C_3-C_{25}, fit}$	0,76
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	10,7%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	$98{,}1\%$
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$11,1\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}$	$kg_{Co}^{-1} s^{-1}$	
${\rm Reaktions rate}_{210^{\rm o}{\rm C}}$	$1,1 \operatorname{mmol}_{\operatorname{CO}} k$	$\mathrm{g}_{\mathrm{Kat.}}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$	



Abb. D.3: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.3 benannt.

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂

Probleme mit der Analytik im Bereich $C_6-C_{12}!$

Tab. D.4: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 4,016 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 402 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 2,141 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 4,191 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}|2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 210 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 2585 \,{\rm kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	10,01 Gew $\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$1,44_{(14,4)}$ Gew %
Selektivität CH_4	10,9%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	42,3%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	37,3%
Selektivität Alkohole	$9{,}6\%$	Selektivität C_{5+}	51,2%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	34,7%	Selektivität C ₃ –C _{8(ges)}	58,4%
Selektivität C ₉₊	26,0%	Selektivität C_{50+}	2,2%
1-Olefin/Paraffin $(ges, m.CH_4)$	0,8	1-Olefin/Paraffin $(ges, o. CH_4)$	1,1
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	2,0		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,72 0,69	$lpha_{ m C_3-C_{25}, fit}$	0,71
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	10,3%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	104,3%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$6,7\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$\frac{-1}{Co}$ s ⁻¹	
$Reaktions rate_{210^\circ C}$	$0,7\mathrm{mmol_{CO}kg}$	$\tilde{-1}_{\text{Kat.}} \text{s}^{-1}$	



Abb. D.4: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.4 benannt.

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂ - 420 °C Reduktion

Tab. D.5: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 4,012 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 434 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 2,111 {\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 4,231 {\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}|2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 210 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 2790 \,{\rm kg_{Co}} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$10{,}83\mathrm{Gew.}{-}\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	1,62 $_{(15,0)}$ Gew $\%$
Selektivität CH ₄	12,1%	Selektivität CO ₂	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	45,7%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	33,9%
Selektivität Alkohole	8,0~%	Selektivität C_{5+}	54,4%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	$34{,}3\%$	Selektivität C ₃ –C _{8(ges)}	59,7%
Selektivität C ₉₊	$22{,}5\%$	Selektivität C_{50+}	0,4~%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	0,9	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,2
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	1,7		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,745 0,71	$\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_{25},\mathrm{fit}}$	0,72
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	12,8%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	110,4%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$7,6\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$\frac{-1}{C_0}$ s ⁻¹	
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$0.8 \mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}} \mathrm{kg}$	$\tilde{-1}$ Kat. s ⁻¹	



Abb. D.5: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.5 benannt.
Katalysator: 2,0Mn10Co-SiO₂

Tab. D.6: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 4,003 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 441 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 1,751 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 3,441 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}|2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 210 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 3460 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	11,02 Gew $\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$2,31_{(21,0)}$ Gew %
Selektivität CH ₄	11,3%	Selektivität CO ₂	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	42,7%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	$_{30,2\%}$
Selektivität Alkohole	15,2%	Selektivität C_{5+}	45,6%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	34,6%	Selektivität C ₃ –C _{8(ges)}	64,2%
Selektivität C ₉₊	$16{,}0\%$	Selektivität C_{50+}	0,8%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	1,0	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,3
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	1,9		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	$0,\!69 0,\!66$	$lpha_{ m C_3-C_{25}, fit}$	0,68
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	13,7%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	95,8%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$6,7\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$\frac{-1}{Co}$ s ⁻¹	
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^\circ\mathrm{C}}$	$0.7 \mathrm{mmol_{CO}}\mathrm{kg}$	$\tilde{-1}_{\mathrm{Kat.}} \mathrm{s}^{-1}$	



Abb. D.6: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.6 benannt.

Katalysator: 2,5Mn10Co-SiO₂

Probleme mit der Analytik im Bereich $C_6-C_{12}!$

Tab. D.7: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 4,004 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 406 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 2,881 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 5,741 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}|2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 210 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 1917 \,{\rm kg_{Co}} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$10{,}14\mathrm{Gew.}{-}\%$	Beladung Mn $_{\rm (rel.\ Co)}$	$2{,}55_{(25,1)}$ Gew $\%$
Selektivität CH_4	$9{,}6\%$	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	40,5%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	35,9%
Selektivität Alkohole	14,0~%	Selektivität C_{5+}	59,0%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	30,9%	Selektivität C_3 – $C_{8(ges)}$	55,1%
Selektivität C ₉₊	31,7%	Selektivität C_{50+}	1,4%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	0,8	1-Olefin/Paraffin $(ges, o. CH_4)$	1,0
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	2,0		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,76 0,73	$lpha_{ m C_3-C_{25}, fit}$	0,71
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	11,1%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	114,2%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$9,6 \mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}} \mathrm{kg}$	$\frac{-1}{Co}$ s ⁻¹	
$Reaktions rate_{210^\circ C}$	$1,0 \mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}} \mathrm{kg}$	$-1_{\rm Kat.} {\rm s}^{-1}$	



Abb. D.7: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.7 benannt.

Katalysator: 5,4Mn10Co-SiO₂

Tab. D.8: <u>Reaktionsbedingungen</u>: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 4,996 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 532 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 3,021 {\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,\rm STP}} = 6,131 {\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}|2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 210 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 2367 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$10{,}65\mathrm{Gew.}{-}\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$5,75_{(54,0)}$ Gew %
Selektivität CH ₄	$9{,}9\%$	Selektivität CO ₂	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	41,2%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	30,8%
Selektivität Alkohole	17,5%	Selektivität C_{5+}	48,5%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	33,8%	Selektivität C ₃ –C _{8(ges)}	63,4%
Selektivität C ₉₊	17,3%	Selektivität C_{50+}	0,2%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	1,0	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,3
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	1,8		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,71 0,68	$lpha_{ m C_3-C_{25}, fit}$	0,68
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	12,9%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	101,7%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$9,0\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$\frac{-1}{C_0}$ s ⁻¹	
${\rm Reaktions rate}_{210{}^{\rm o}{\rm C}}$	$1,0\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$\tilde{-1}_{\text{Kat.}} \mathrm{s}^{-1}$	



Abb. D.8: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.8 benannt.

D.2 Eisenmessreihe

Katalysator: Fe-Sinterkatalysator - CO-Feed

Tab. D.9: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Kat.} = 8,002 \,\text{g}$, $m_{\rm Fe} = 4,652 \,\text{g}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 9,981 \,\text{h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 20,011 \,\text{h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}|2 \,\text{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,\text{°C}$, $\tau' \approx 6186 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}$, Vollkatalysator, Selektivitäten in Klammern unter Vernachlässigung von ${\rm CO}_2$.

Beladung Fe	$58,\!15\mathrm{Gew\%}$	Beladung Cu $_{\rm (rel.\ Fe)}$	$8,85_{(15,2)}$ Gew%
Beladung K $_{(rel. Fe)}$	$3,\!21_{(5,5)}\mathrm{Gew\%}$	Beladung Zn $_{\rm (rel.\ Fe)}$	$3,77_{(6,5)}$ Gew%
Selektivität CH ₄	$2,\!2_{(2,9)}\%$	Selektivität CO ₂	22,9%
Selektivität $Olefine_{(ges)}$	$30,\!6_{(39,8)}\%$	Selektivität $Paraffine_{(o. CH_4)}$	$37,\!3_{(48,3)}\%$
Selektivität Alkohole	$6,2_{(8,0)}$ %	Selektivität C_{5+}	$63,5_{(82,4)}\%$
Selektivität C_3 – $C_{8(1-Ole.)}$	$11,3_{(14,6)}$ %	Selektivität C ₃ –C _{8(ges)}	$23,7_{(30,8)}\%$
Selektivität C_{9+}	$49,9_{(64,7)}\%$	Selektivität C_{50+}	$18,4_{(23,9)}\%$
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	$0,\!5$	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	0,6
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	1,8		
$\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_8} \alpha_{\mathrm{C}_{12}-\mathrm{C}_{25}}$	0,72 0,86	$Z_{ m num} Z$	0,58 0,71
\bar{lpha}	0,83		
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	11,0%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	93,3%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{220 ^{\circ}\mathrm{C}}$	$2,9 \mathrm{mmol_{CO} kg_{Fe}^{-1}}$	s^{-1}	
${\rm Reaktions rate}_{220{}^{\rm o}{\rm C}}$	$1,7 \operatorname{mmol}_{\operatorname{CO}} \mathrm{kg}_{\mathrm{Kat}}^{-1}$	s ⁻¹	



Abb. D.9: Links: SF-Verteilung samt $\beta_{(\alpha_{C_3-C_8},\alpha_{C_{12}-C_{25}})}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃-C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.9 benannt.

Katalysator: Fe-Sinterkatalysator - CO₂-Feed

Tab. D.10:Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 8,002 \,{\rm g}$, $m_{\rm Fe} = 4,652 \,{\rm g}$, $\dot{V}_{\rm CO_{2,STP}} = 6,261 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 13,21 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO}_2 = 2,1$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}|2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,{\rm °C}$,
 $\tau' \approx 9533 \,{\rm kg_{Fe}} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Vollkatalysator, Selektivitäten in Klammern unter Vernachlässigung von CO.

Beladung Fe Beladung K _(rel. Fe)	$\begin{array}{c} 58,\!15\mathrm{Gew\%}\\ 3,\!21_{(5,5)}\mathrm{Gew\%} \end{array}$	Beladung Cu _(rel. Fe) Beladung Zn _(rel. Fe)	$\begin{array}{c} 8,\!85_{(15,2)}\mathrm{Gew\%}\\ 3,\!77_{(6,5)}\mathrm{Gew\%} \end{array}$
Selektivität CH_4 Selektivität $Olefine_{(ges)}$ Selektivität Alkohole Selektivität $C_3-C_{8(1-Ole.)}$ Selektivität C_{9+}	$\begin{array}{c} 5{,}2_{(9,8)}\%\\ 20{,}9_{(39,3)}\%\\ 5{,}1_{(9,6)}\%\\ 10{,}8_{(20,4)}\%\\ 21{,}9_{(41,2)}\%\end{array}$	$\begin{array}{l} \mbox{Selektivität CO} \\ \mbox{Selektivität Paraffine}_{(o.~CH_4)} \\ \mbox{Selektivität C}_{5+} \\ \mbox{Selektivität C}_{3}-C_{8(ges)} \\ \mbox{Selektivität C}_{50+} \end{array}$	$\begin{array}{c} 46,9\%\\ 20,1_{(37,9)}\%\\ 32,8_{(61,7)}\%\\ 19,8_{(37,3)}\%\\ 3,0_{(5,6)}\%\end{array}$
$\begin{array}{l} \mbox{1-Olefin/Paraffin}_{(ges,m.CH_4)} \\ \mbox{1-Olefin/Paraffin}_{C_3-C_8} \end{array}$	0,7 1,7	1-Olefin/Paraffin $_{\rm (ges, o. CH_4)}$	0,8
$\frac{\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_8} \alpha_{\mathrm{C}_{12}-\mathrm{C}_{25}}}{\bar{\alpha}}$	$\begin{array}{c} 0,\!70 0,\!90\\ 0,\!82\end{array}$	$Z_{ m num} Z$	0,81 0,76
Umsatz $\chi_{\rm CO_2}$ Reaktionsrate _{220 °C} Reaktionsrate _{220 °C}	$\begin{array}{c} 7,3\% \\ 1,2\mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}_2}\mathrm{kg}_{\mathrm{Fe}}^{-1} \\ 0,7\mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}_2}\mathrm{kg}_{\mathrm{Ka}}^{-1} \end{array}$	Massenbilanz bezgl. χ_{CO_2} s ⁻¹ t. s ⁻¹	87,1%



Abb. D.10: Links: SF-Verteilung samt $\beta_{(\alpha_{C_3-C_8},\alpha_{C_{12}-C_{25}})}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.10 benannt.

Katalysator: Fe-Sinterkatalysator - CO-Feed - 250 °C

Tab. D.11: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Kat.} = 1,002 \,\text{g}$, $m_{\rm Fe} = 0,583 \,\text{g}$, $\dot{V}_{\rm CO_{STP}} = 9,501 \,\text{h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 18,721 \,\text{h}^{-1}$, $\rm H_2/\rm CO = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}|2 \,\text{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 250 \,\text{°C}$, $\tau' \approx 776 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}$, Vollkatalysator, Selektivitäten in Klammern unter Vernachlässigung von $\rm CO_2$.

Beladung Fe Beladung K _(rel. Fe)	$\begin{array}{c} 58,\!15\mathrm{Gew\%}\\ 3,\!21_{(5,5)}\mathrm{Gew\%} \end{array}$	Beladung Cu _(rel. Fe) Beladung Zn _(rel. Fe)	$\begin{array}{c} 8,\!85_{(15,2)}\mathrm{Gew.}\text{-}\%\\ 3,\!77_{(6,5)}\mathrm{Gew.}\text{-}\%\end{array}$
Selektivität CH_4 Selektivität $Olefine_{(ges)}$ Selektivität $Alkohole$ Selektivität $C_3-C_{8(1-Ole.)}$ Selektivität C_{9+}	$\begin{array}{c} 3,7_{(5,0)} \% \\ 38,4_{(52,4)} \% \\ 6,9_{(9,4)} \% \\ 13,9_{(19,0)} \% \\ 34,7_{(47,4)} \% \end{array}$	Selektivität CO_2 Selektivität Paraffine _(o. CH4) Selektivität C_{5+} Selektivität C_3-C_{8ges} Selektivität C_{50+}	$\begin{array}{c} 26,7\% \\ 23,4_{(31,9)}\% \\ 52,5_{(71,6)}\% \\ 29,7_{(40,5)}\% \\ 2,4_{(3,3)}\% \end{array}$
$\begin{array}{c} \mbox{1-Olefin/Paraffin}_{(ges,m.CH_4)} \\ \mbox{1-Olefin/Paraffin}_{C_3-C_8} \end{array}$	1,1 1,5	1-Olefin/Paraffin $_{\rm (ges, o. CH_4)}$	1,3
$\frac{\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_8} \alpha_{\mathrm{C}_{12}-\mathrm{C}_{25}}}{\bar{\alpha}}$	$\begin{array}{c} 0,71 0,84\\ 0,80\end{array}$	$Z_{ m num} Z$	0,43 0,71
Umsatz $\chi_{\rm CO}$ Reaktionsrate _{250 °C} Reaktionsrate _{250 °C}	10,0% $19,9 \text{ mmol}_{\text{CO}} \text{ kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ $11,6 \text{ mmol}_{\text{CO}} \text{ kg}_{\text{Ka}}^{-1}$	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$ $^{\rm I} {\rm s}^{-1}$ $^{\rm I}_{\rm at.} {\rm s}^{-1}$	$114,\!3\%$



Abb. D.11: Links: SF-Verteilung samt $\beta_{(\alpha_{C_3-C_8},\alpha_{C_{12}-C_{25}})}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.11 benannt.

Katalysator: Fe-Sinterkatalysator - CO₂-Feed - 250 °C

Probleme mit der Analytik im Bereich C₇–C₁₂!

Tab. D.12: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 1,002 \,{\rm g}$, $m_{\rm Fe} = 0,583 \,{\rm g}$, $\dot{V}_{\rm CO_{2,STP}} = 5,081 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 8,61 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO}_2 = 1,7$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}|2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 250 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 1601 \,{\rm kg_{Fe} \, s \, m^{-3}}$, Vollkatalysator, Selektivitäten in Klammern unter Vernachlässigung von CO.

Beladung Fe	$58,\!15\mathrm{Gew\%}$	Beladung Cu $_{\rm (rel.\ Fe)}$	$8,85_{(15,2)}\mathrm{Gew\%}$
Beladung K $_{(rel. Fe)}$	$3,\!21_{(5,5)}\mathrm{Gew\%}$	Beladung Zn $_{(rel. Fe)}$	$3,77_{(6,5)}\mathrm{Gew\%}$
Selektivität CH_4	$5,9_{(14,3)}$ %	Selektivität CO	58,5%
Selektivität Olefine _(ges)	$17,9_{(43,1)}$ %	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	$10,\!6_{(25,6)}\%$
Selektivität Alkohole	$5,4_{(13,1)}$ %	Selektivität C_{5+}	$17,9_{(43,1)}\%$
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	$9,6_{(23,4)}$ %	Selektivität C_3 – C_{8ges}	$16,9_{(40,7)}$ %
Selektivität C ₉₊	$11,0_{(26,6)}$ %	Selektivität C_{50+}	$1,0_{(2,4)}$ %
1-Olefin/Paraffin $(ges, m.CH_4)$	0,9	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,3
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	$1,\!9$		
$\alpha_{C_3-C_8} \alpha_{C_{12}-C_{25}}$	0,62 0,83	$Z_{ m num} Z$	0,89 0,86
\bar{lpha}	0,79		
Umsatz $\chi_{\rm CO_2}$	10,4%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO_2}$	85,1%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{250^{\circ}\mathrm{C}}$	$11,1\mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}_2}\mathrm{kg}_{\mathrm{F}}^-$	$r_{e}^{-1} s^{-1}$	
${\rm Reaktions rate}_{250{}^{\rm o}{\rm C}}$	$6.5 \mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}_2} \mathrm{kg}_{\mathrm{Ka}}^{-1}$	t. s ⁻¹	



Abb. D.12: Links: SF-Verteilung samt $\beta_{(\alpha_{C_3-C_8},\alpha_{C_{12}-C_{25}})}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.12 benannt.

Katalysator: 15Mn-Fe-Sinterkatalysator - CO-Feed

Tab. D.13: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Kat.} = 1,038 \,\text{g}$, $m_{\rm Fe} = 0,591 \,\text{g}$, $\dot{V}_{\rm CO_{STP}} = 3,281 \,\text{h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 6,691 \,\text{h}^{-1}$, $H_2/\rm CO = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}|2 \,\text{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,\text{°C}$, $\tau' \approx 2362 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}$, Vollkatalysator, Selektivitäten in Klammern unter Vernachlässigung von $\rm CO_2$.

Beladung Fe Beladung K _(rel. Fe) Beladung Mn _(rel. Fe)	$\begin{array}{c} 56,\!90\mathrm{Gew.\text{-}\%}\\ 2,\!63_{(4,6)}\mathrm{Gew.\text{-}\%}\\ 9,\!42_{(16,6)}\mathrm{Gew.\text{-}\%} \end{array}$	Beladung Cu _(rel. Fe) Beladung Zn _(rel. Fe)	$\begin{array}{c} 8,\!67_{(15,2)}\mathrm{Gew\%}\\ 3,\!74_{(6,6)}\mathrm{Gew\%} \end{array}$
Selektivität CH_4 Selektivität $Olefine_{(ges)}$ Selektivität $Alkohole$ Selektivität $C_3-C_{8(1-Ole.)}$ Selektivität C_{9+}	$\begin{array}{c} 4{,}0_{(5,0)}~\%\\ 33{,}0_{(41,5)}~\%\\ 12{,}7_{(16,0)}~\%\\ 14{,}8_{(18,6)}~\%\\ 32{,}8_{(41,2)}~\%\end{array}$	Selektivität CO_2 Selektivität Paraffine _(o. CH4) Selektivität C_{5+} Selektivität C_3-C_{8ges} Selektivität C_{50+}	$\begin{array}{c} 20,4\% \\ 29,3_{(36,8)}\% \\ 55,5_{(69,7)}\% \\ 36,5_{(45,8)}\% \\ 1,2_{(1,5)}\% \end{array}$
1-Olefin/Paraffin $_{(ges,m.CH_4)}$ 1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	$0,8 \\ 1,0$	1-Olefin/Paraffin $_{(ges, o. CH_4)}$	0,9
$\frac{\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_8} \alpha_{\mathrm{C}_{12}-\mathrm{C}_{25}}}{\bar{\alpha}}$	0,765 0,81 0,80	$Z_{ m num} Z$	0,55 0,57
Umsatz $\chi_{\rm CO}$ Reaktionsrate _{220 °C} Reaktionsrate _{220 °C}	$\begin{array}{c} 11,6\% \\ 7,9\mathrm{mmol_{CO}}\mathrm{kg_{Fe}^{-1}}\mathrm{s} \\ 4,5\mathrm{mmol_{CO}}\mathrm{kg_{Kat.}^{-1}} \end{array}$	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$ $^{-1}$ s ⁻¹	$93{,}16\%$



Abb. D.13: Links: SF-Verteilung samt $\beta_{(\alpha_{C_3-C_8},\alpha_{C_{12}-C_{25}})}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.13 benannt.

Katalysator: 15Mn-Fe-Sinterkatalysator - CO₂-Feed

Tab. D.14:Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 1,038 \,{\rm g}$, $m_{\rm Fe} = 0,591 \,{\rm g}$, $\dot{V}_{\rm CO_{2,STP}} = 3,31 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 6,51 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO}_2 = 2,1$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}|2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 250 \,{\rm °C}$,
 $\tau' \approx 2394 \,{\rm kg_{Fe}} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Vollkatalysator, Selektivitäten in Klammern unter Vernachlässigung von CO.

Beladung Fe Beladung K _(rel. Fe) Beladung Mn _(rel. Fe)	$\begin{array}{c} 56,\!90\mathrm{Gew\%}\\ 2,\!63_{(4,6)}\mathrm{Gew\%}\\ 9,\!42_{(16,6)}\mathrm{Gew\%} \end{array}$	Beladung Cu _(rel. Fe) Beladung Zn _(rel. Fe)	$\begin{array}{c} 8,\!67_{(15,2)}\mathrm{Gew\%}\\ 3,\!74_{(6,6)}\mathrm{Gew\%}\end{array}$
Selektivität CH_4 Selektivität $Olefine_{(ges)}$ Selektivität $Alkohole$ Selektivität $C_3-C_{8(1-Ole.)}$ Selektivität C_{9+}	$\begin{array}{c} 19,4_{(29,1)} \% \\ 9,7_{(14,6)} \% \\ 7,1_{(10,7)} \% \\ 4,8_{(7,2)} \% \\ 5,6_{(8,5)} \% \end{array}$	Selektivität CO Selektivität Paraffine _(o. CH4) Selektivität C_{5+} Selektivität C_3-C_{8ges} Selektivität C_{50+}	$\begin{array}{c} 33,5\%\\ 30,3_{(45,5)}\%\\ 17,4_{(26,1)}\%\\ 28,1_{(42,2)}\%\\ 0,8_{(1,3)}\%\end{array}$
1-Olefin/Paraffin $_{\rm (ges,m.CH_4)}$ 1-Olefin/Paraffin $\rm C_3–C_8$	$0,1 \\ 0,3$	1-Olefin/Paraffin $_{\rm (ges,o.CH_4)}$	0,2
$\frac{\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_8} \alpha_{\mathrm{C}_{12}-\mathrm{C}_{25}}}{\bar{\alpha}}$	$\begin{array}{c} 0,58 0,79\\ 0,73\end{array}$	$Z_{ m num} Z$	0,86 0,89
Umsatz $\chi_{\rm CO_2}$ Reaktionsrate _{220 °C} Reaktionsrate _{220 °C}	$\begin{array}{c} 11,5\% \\ 7,9\mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}_2}\mathrm{kg}_{\mathrm{Fe}}^{-1} \\ 4,5\mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}_2}\mathrm{kg}_{\mathrm{Kat}}^{-1} \end{array}$	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO_2}$ s ⁻¹ s ⁻¹	107,8%



Abb. D.14: Links: SF-Verteilung samt $\beta_{(\alpha_{C_3-C_8},\alpha_{C_{12}-C_{25}})}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.14 benannt.

Katalysator: 30Mn-Fe-Sinterkatalysator - CO-Feed

Tab. D.15: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Kat.} = 8,000 \,\text{g}$, $m_{\rm Fe} = 3,913 \,\text{g}$, $\dot{V}_{\rm CO_{STP}} = 10,001 \,\text{h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 20,111 \,\text{h}^{-1}$, $\rm H_2/\rm CO = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}|2 \,\text{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,\text{°C}$, $\tau' \approx 5182 \,\text{kg}_{\rm Fe} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}$, Vollkatalysator, Selektivitäten in Klammern unter Vernachlässigung von $\rm CO_2$.

Beladung Fe Beladung K _(rel. Fe) Beladung Mn _(rel. Fe)	$\begin{array}{c} 48,\!91\mathrm{Gew\%}\\ 2,\!29_{(4,7)}\mathrm{Gew\%}\\ 15,\!53_{(31,8)}\mathrm{Gew\%} \end{array}$	Beladung Cu _(rel. Fe) Beladung Zn _(rel. Fe)	$7,39_{(15,1)} \text{ Gew}\% \\ 3,20_{(6,5)} \text{ Gew}\%$
Selektivität CH_4 Selektivität $Olefine_{(ges)}$ Selektivität $Alkohole$ Selektivität $C_3-C_{8(1-Ole.)}$ Selektivität C_{9+}	$\begin{array}{c} 1,9_{(2,2)} \% \\ 24,1_{(28,9)} \% \\ 7,2_{(8,6)} \% \\ 7,9_{(9,5)} \% \\ 65,7_{(78,8)} \% \end{array}$	Selektivität CO_2 Selektivität Paraffine _(o. CH4) Selektivität C_{5+} Selektivität C_3-C_{8ges} Selektivität C_{50+}	$\begin{array}{c} 16,6\% \\ 50,3_{(60,3)}\% \\ 77,7_{(93,1)}\% \\ 18,7_{(22,4)}\% \\ 31,4_{(37,6)}\% \end{array}$
$\begin{array}{c} \mbox{1-Olefin/Paraffin}_{(ges,m.CH_4)} \\ \mbox{1-Olefin/Paraffin}_{C_3-C_8} \end{array}$	$0,3 \\ 1,4$	1-Olefin/Paraffin $_{(ges, o. CH_4)}$	0,3
$\frac{\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_8} \alpha_{\mathrm{C}_{12}-\mathrm{C}_{25}}}{\bar{\alpha}}$	$\begin{array}{c} 0,79 0,86\\ 0,85\end{array}$	$Z_{ m num} Z$	0,40 0,59
Umsatz $\chi_{\rm CO}$ Reaktionsrate _{220 °C} Reaktionsrate _{220 °C}	$\begin{array}{c} 11.2\%\\ 3.5\mathrm{mmol_{CO}}\mathrm{kg_{Fe}^{-1}}\mathrm{s}^{-1}\\ 1.7\mathrm{mmol_{CO}}\mathrm{kg_{Kat.}^{-1}}\mathrm{s}\end{array}$	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$ –1	110,6 %



Abb. D.15: Links: SF-Verteilung samt $\beta_{(\alpha_{C_3-C_8},\alpha_{C_{12}-C_{25}})}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.15 benannt.

Katalysator: 30Mn-Fe-Sinterkatalysator - CO₂-Feed

Tab. D.16: Reaktions
bedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 8,000 \,{\rm g}$, $m_{\rm Fe} = 3,913 \,{\rm g}$, $\dot{V}_{\rm CO_{2,STP}}$

 $= 7,51h^{-1}, \dot{V}_{\text{H}_{2,\text{STP}}} = 15,61h^{-1}, \text{H}_2/\text{CO}_2 = 2,1$, $p_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}|2 \text{ MPa}, \vartheta_{\text{Reaktor}} = 250 \text{ °C},$ $\tau' \approx 6755 \text{ kg}_{\text{Fe}} \text{ s m}^{-3}$, Vollkatalysator, Selektivitäten in Klammern unter Vernachlässigung von CO.

Beladung Fe Beladung K _(rel. Fe) Beladung Mn _(rel. Fe)	$\begin{array}{c} 48,\!91\mathrm{Gew\%}\\ 2,\!29_{(4,7)}\mathrm{Gew\%}\\ 15,\!53_{(31,8)}\mathrm{Gew\%} \end{array}$	Beladung Cu _(rel. Fe) Beladung Zn _(rel. Fe)	$7,39_{(15,1)} \text{ Gew\%} \\ 3,20_{(6,5)} \text{ Gew\%}$
Selektivität CH_4 Selektivität $Olefine_{(ges)}$ Selektivität $Alkohole$ Selektivität $C_3-C_{8(1-Ole.)}$ Selektivität C_{9+}	$\begin{array}{c} 17,3_{(28,1)} \% \\ 8,8_{(14,3)} \% \\ 6,8_{(11,1)} \% \\ 4,3_{(6,9)} \% \\ 6,9_{(11,2)} \% \end{array}$	Selektivität CO Selektivität Paraffine _(o. CH4) Selektivität C_{5+} Selektivität C_3-C_{8ges} Selektivität C_{50+}	$\begin{array}{c} 38,\!4\%\\ 28,\!6_{(46,5)}\%\\ 17,\!4_{(28,3)}\%\\ 25,\!1_{(40,8)}\%\\ 2,\!1_{(3,4)}\%\end{array}$
1-Olefin/Paraffin $_{\rm (ges,m.CH_4)}$ 1-Olefin/Paraffin $\rm C_3–C_8$	$\begin{array}{c} 0,1\\ 0,3 \end{array}$	1-Olefin/Paraffin $_{\rm (ges, o.CH_4)}$	0,2
$\frac{\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_8} \alpha_{\mathrm{C}_{12}-\mathrm{C}_{25}}}{Z_{\mathrm{num}}\ \bar{\alpha}}$	0,58 0,86 0,73	$Z_{ m num} Z$	0,91 0,92
Umsatz $\chi_{\rm CO_2}$ Reaktionsrate _{220 °C} Reaktionsrate _{220 °C}	$\begin{array}{c} 6,7\% \\ 1,6\mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}_2}\mathrm{kg}_{\mathrm{Fe}}^{-1}\mathrm{s} \\ 0,8\mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}_2}\mathrm{kg}_{\mathrm{Kat.}}^{-1} \end{array}$	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO_2}$ s ⁻¹	90,9%



Abb. D.16: Links: SF-Verteilung samt $\beta_{(\alpha_{C_3-C_8},\alpha_{C_{12}-C_{25}})}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.16 benannt.

D.3 Weitere Versuche zu 1,5Mn10Co-SiO₂

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂ - 220 °C

Feinkornkatalysator aus Grobkorn (Nassimprägnierung) hergestellt (Abbildung D.19 und Tabelle D.19).

Tab. D.17: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \le 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 4,810 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 561 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 5,151 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 9,871 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}|2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 1488 \,{\rm kg_{Co}} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	11,67 Gew $\%$	Beladung Mn _(rel. Co)	$1,84_{(15,8)}$ Gew %
Selektivität CH ₄	10,8%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	47,2%	Selektivität $\operatorname{Paraffine}_{(o. CH_4)}$	32,7%
Selektivität Alkohole	8,7~%	Selektivität C_{5+}	55,3%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	37,8%	Selektivität C_3 – C_{8ges}	59,9%
Selektivität C_{9+}	23,1%	Selektivität C_{50+}	$1{,}4\%$
1-Olefin/Paraffin (ges,m.CH ₄)	1,0	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,4
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	2,2		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,75 0,71	$\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_{25},\mathrm{fit}}$	0,72
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	14,6%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	107,3%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{220 ^{\circ}\mathrm{C}}$	$16,4\mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}}\mathrm{k}$	$g_{Co}^{-1} s^{-1}$	
${\rm Reaktions rate}_{220{}^{\circ}{\rm C}}$	$1,9 \mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}} \mathrm{kg}$	-1 s^{-1} s^{-1}	



Abb. D.17: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.17 benannt.

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂ - Grobkorn - Porenvolumenimprägnierung

Tab. D.18: <u>Reaktionsbedingungen</u>: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} = 1.6 \,\mathrm{mm}$, $m_{\rm Kat.} = 5,011 \,\mathrm{g}$, $m_{\rm Co} = 556 \,\mathrm{mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 10,231 \,\mathrm{h^{-1}}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 20,401 \,\mathrm{h^{-1}}$, ${\rm H_2/CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar} |2 \,\mathrm{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,\mathrm{^\circ C}$, $\tau' \approx 729 \,\mathrm{kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	11,10 Gew $\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$1,74_{(15,6)}$ Gew %
Selektivität CH ₄	19,4%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	11,4%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	65,9%
Selektivität Alkohole	$2{,}6\%$	Selektivität C_{5+}	64,7%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	7,1%	Selektivität C_3 – C_{8ges}	34,6%
Selektivität C_{9+}	$42,\!4\%$	Selektivität C_{50+}	$3{,}8\%$
1-Olefin/Paraffin $(ges, m.CH_4)$	0,1	1-Olefin/Paraffin $(ges, o. CH_4)$	0,1
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	$0,\!3$		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,84 0,76	$\alpha_{\rm C_3-C_{25}, fit}$	0,81
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	11,5%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	98,2%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{220^{\circ}\mathrm{C}}$	$25,8\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{k}$	$g_{Co}^{-1} s^{-1}$	
$\operatorname{Reaktionsrate}_{220^{\circ}\mathrm{C}}$	$2,9\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$\frac{-1}{\text{Kat.}}$ s ⁻¹	



Abb. D.18: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.18 benannt.

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂ - Grobkorn - Nassimprägnierung

Tab. D.19: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} = 1.6 \text{ mm}$, $m_{\rm Kat.} = 4,961 \text{ g}$, $m_{\rm Co} = 579 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 10,231 \text{ h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 20,681 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\rm CO = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \text{ bar}|2 \text{ MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \text{ °C}$, $\tau' \approx 747 \text{ kg}_{\rm Co} \text{ s m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$11{,}67\mathrm{Gew.}{-}\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$1,84_{(15,8)}$ Gew %
Selektivität CH_4	17,9%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	13,1%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	66,1%
Selektivität Alkohole	2,4~%	Selektivität C_{5+}	65,9%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	8,0%	Selektivität C_3 – C_{8ges}	37,0%
Selektivität C_{9+}	$41{,}6\%$	Selektivität C_{50+}	2,4%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	0,1	1-Olefin/Paraffin $(ges, o. CH_4)$	0,2
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	$0,\!3$		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,84 0,76	$\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_{25},\mathrm{fit}}$	0,81
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	13,2%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	118,4%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{220^{\circ}\mathrm{C}}$	$28,5\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{k}$	$g_{Co}^{-1} s^{-1}$	
$Reaktions rate_{220^\circ C}$	$3,3\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	-1 s^{-1} s^{-1}	



Abb. D.19: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.19 benannt.

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂ - Grobkorn - Reproduktion Nassimprägnierung

Tab. D.20: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} = 1.6 \,\mathrm{mm}$, $m_{\rm Kat.} = 1,997 \,\mathrm{g}$, $m_{\rm Co} = 233 \,\mathrm{mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 5,081 \,\mathrm{h^{-1}}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 10,191 \,\mathrm{h^{-1}}$, ${\rm H_2/CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar} |2 \,\mathrm{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,\mathrm{^\circ C}$, $\tau' \approx 584 \,\mathrm{kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	11,67 Gew $\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$1,84_{(15,8)}$ Gew %
Selektivität CH_4	18,0%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	13,0%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	66,1%
Selektivität Alkohole	2,4%	Selektivität C_{5+}	66,2%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	7,4%	Selektivität C_3 – C_{8ges}	33,5%
Selektivität C_{9+}	$44{,}6\%$	Selektivität C_{50+}	0,9%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	0,1	1-Olefin/Paraffin $(ges, o. CH_4)$	0,2
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	$0,\!3$		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+\mathrm{MB}}} $	$0,\!84 0,\!77$	$\alpha_{\rm C_3-C_{25}, fit}$	0,82
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	11,0%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	99,0%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{220^{\circ}\mathrm{C}}$	$29,1\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{k}$	$g_{Co}^{-1} s^{-1}$	
$Reaktionsrate_{220 \circ C}$	$3,4\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$\frac{-1}{\text{Kat.}}$ s ⁻¹	



Abb. D.20: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.20 benannt.

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂ - Mittelkorn

Tab. D.21: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}$, $m_{\rm Kat.} = 4,000 \,\mathrm{g}$, $m_{\rm Co} = 444 \,\mathrm{mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 5,701 \,\mathrm{h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 11,451 \,\mathrm{h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar} |2 \,\mathrm{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,\mathrm{°C}$, $\tau' \approx 1042 \,\mathrm{kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	11,10 Gew $\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$1,74_{(15,6)}$ Gew %
Selektivität CH_4	12,2%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	48,3%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	30,8%
Selektivität Alkohole	8,0~%	Selektivität C_{5+}	50,9%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	$39{,}5\%$	Selektivität C_3 – C_{8ges}	60,9%
Selektivität C ₉₊	19,7%	Selektivität C_{50+}	0,9~%
1-Olefin/Paraffin (ges,m.CH ₄)	1,1	1-Olefin/Paraffin $(ges.o.CH_4)$	1,5
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	2,4		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,73 0,69	$\alpha_{\rm C_3-C_{25}, fit}$	0,71
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	$9{,}8\%$	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	103,8%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{220^{\circ}\mathrm{C}}$	$15,3\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{k}$	$g_{Co}^{-1} s^{-1}$	
${\rm Reaktions rate}_{220{}^{\circ}{\rm C}}$	$1,7\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	-1 s ⁻¹ s ⁻¹	



Abb. D.21: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.21 benannt.

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂ - PEG-Beschichtet

Tab. D.22: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \approx 0.8 \,\mathrm{mm}$, $m_{\rm Kat.} = 5,000 \,\mathrm{g}$, $m_{\rm Co} = 465 \,\mathrm{mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 5,651 \,\mathrm{h^{-1}}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 11,351 \,\mathrm{h^{-1}}$, ${\rm H_2/CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\mathrm{bar} |2 \,\mathrm{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,\mathrm{°C}$, $\tau' \approx 1091 \,\mathrm{kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co Porenfüllgrad (Vol%)	$9,30{ m Gew\%}\ 24,5\%$	Beladung Mn $_{\rm (rel.\ Co)}$ PEG M_b	$\begin{array}{c} 1,\!43_{(15,4)} \mathrm{Gew.}\text{-}\% \\ 2050 \end{array}$
Selektivität CH_4 Selektivität $Olefine_{(ges)}$ Selektivität $Alkohole$ Selektivität $C_3-C_{8(1-Ole.)}$ Selektivität C_{9+}	$11,2 \% \\ 49,3 \% \\ 2,8 \% \\ 27,4 \% \\ 42,9 \%$	Selektivität CO_2 Selektivität Paraffine _(o. CH4) Selektivität C_{5+} Selektivität C_3-C_{8ges} Selektivität C_{50+}	<1% 35,7% 70,3% 42,5% 1,0%
1-Olefin/Paraffin $_{\rm (ges,m.CH_4)}$ 1-Olefin/Paraffin $\rm C_3–C_8$	$0,8 \\ 1,9$	1-Olefin/Paraffin $_{\rm (ges, o.CH_4)}$	1,1
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,84 0,79	$\alpha_{\rm C_3-C_{25}, fit}$	0,81
Umsatz $\chi_{\rm CO}$ Reaktionsrate _{220 °C} Reaktionsrate _{220 °C}	11,9% 17,6 mmol _{CO} 1,6 mmol _{CO} k	Massenbilanz bezgl. χ_{CO} kg _{Co} ⁻¹ s ⁻¹ g _{Kat.} ⁻¹ s ⁻¹	101,5%



Abb. D.22: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.22 benannt.

Katalysator: 3,0Mn20Co-SiO₂

Tab. D.23: <u>Reaktionsbedingungen</u>: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \le 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Kat.} = 3,002 \,\text{g}$, $m_{\rm Co} = 554 \,\text{mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 7,621 \,\text{h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 15,31 \,\text{h}^{-1}$, $H_2/\rm CO = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar}|2 \,\text{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,^{\circ}\text{C}$, $\tau' \approx 982 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$18{,}44\mathrm{Gew.}{-}\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$2,\!89_{(15,7)}$ Gew %
Selektivität CH_4	13,6%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	28,3%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	52,7%
Selektivität Alkohole	4,6~%	Selektivität C_{5+}	60,2%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	$^{22,1\%}$	Selektivität C_3 – C_{8ges}	48,2%
Selektivität C ₉₊	$32{,}8\%$	Selektivität C_{50+}	1,7~%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	0,4	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	0,5
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	1,0		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,79 0,74	$lpha_{ m C_3-C_{25}, fit}$	0,76
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	12,2%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	92,9~%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{220^{\circ}\mathrm{C}}$	$20,2\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{k}$	$g_{Co}^{-1} s^{-1}$	
${\rm Reaktions rate}_{220{}^{\circ}{\rm C}}$	$3,8\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$\overset{-1}{\mathrm{Kat.}}\mathrm{s}^{-1}$	



Abb. D.23: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C_3-C_8 . Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.23 benannt.

Katalysator: 4,5Mn30Co-SiO₂

Tab. D.24: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \le 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 1,794 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 489 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 4,201 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 8,241 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,{\rm bar}|2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 1564 \,{\rm kg_{Co}} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$27{,}24\mathrm{Gew.}{-}\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$4,29_{(15,7)}$ Gew %
Selektivität CH ₄	11,6%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	44,2%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	33,9%
Selektivität Alkohole	$9{,}6\%$	Selektivität C_{5+}	51,1%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	$_{36,2\%}$	Selektivität C_3 – C_{8ges}	59,7%
Selektivität C ₉₊	21,3%	Selektivität C_{50+}	0,3%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	0,9	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,2
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	2,0		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,73 0,71	$lpha_{ m C_3-C_{25}, fit}$	0,71
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	11,9%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	102,3%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{220^{\circ}\mathrm{C}}$	$12,5\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{k}$	$g_{Co}^{-1} s^{-1}$	
$\operatorname{Reaktionsrate}_{220^{\circ}\mathrm{C}}$	$3,4\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$\frac{-1}{\text{Kat.}} s^{-1}$	



Abb. D.24: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.24 benannt.

Katalysator: 1,0Cu2,0Mn10Co-SiO₂

Tab. D.25: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \le 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Kat.} = 4,012 \,\text{g}$, $m_{\rm Co} = 435 \,\text{mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{STP}} = 0.861 \,\text{h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 1.721 \,\text{h}^{-1}$, $\rm H_2/\rm CO = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar} |2 \,\text{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 210 \,^{\circ}\text{C}$, $\tau' \approx 6201 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{s} \,\text{m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$10,85\mathrm{Gew\%}$	Beladung Mn (rel. Co)	$2,16_{(19,9)}$ Gew %
Beladung Cu	$1,\!00_{(9,2)}\mathrm{Gew\%}$		
Selektivität CH_4	17,2%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität $Olefine_{(ges)}$	33,8%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	32,6%
Selektivität Alkohole	17,7%	Selektivität C_{5+}	31,3%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	28,8%	Selektivität C_3 – C_{8ges}	61,4%
Selektivität C_{9+}	8,5%	Selektivität C_{50+}	0,4~%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m,CH_4)}$	0,6	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	0,9
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	1,5		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,61 0,59	$\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_{25},\mathrm{fit}}$	0,55
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	$9{,}3\%$	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	103,1%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$2,4 \mathrm{mmol_{CO} kg_{Co}^{-1}}$	s^{-1}	
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^\circ\mathrm{C}}$	$0.2 \mathrm{mmol_{CO} kg_{Kat}^{-1}}$	$-s^{-1}$	



Abb. D.25: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C_3-C_8 . Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.25 benannt.

Katalysator: 0,3Pt10Co-Al₂O₃

Standardkatalysator des Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth zur Überprüfung von FTS-Anlagen.

Tab. D.26: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \le 150 \,\mu\text{m}$, $m_{\rm Kat.} = 1,223 \,\text{g}$, $m_{\rm Co} = 122 \,\text{mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{STP}} = 5,11 \,\text{h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 10,151 \,\text{h}^{-1}$, $H_2/\rm CO = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 20 \,\text{bar} |2 \,\text{MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 220 \,\text{°C}$, $\tau' \approx 320 \,\text{kg}_{\rm Co} \,\text{sm}^{-3}$, Träger = Al₂O₃.

Beladung Co	$10{\rm Gew}\%$	Beladung Pt $_{\rm (rel.\ Co)}$	$0{,}3_{(3)}$ Gew $\%$
Selektivität CH_4	10,4%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	35,9%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	47,7~%
Selektivität Alkohole	5,8~%	Selektivität C_{5+}	$75{,}6\%$
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	$21{,}4\%$	Selektivität C_3 – C_{8ges}	34,3%
Selektivität C ₉₊	53,2%	Selektivität C_{50+}	$3{,}1\%$
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	$0,\!5$	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	0,6
1-Olefin/Paraffin C_3 – C_8	$1,\!9$		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+\mathrm{MB}}} $	0,85 0,81	$\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_{25},\mathrm{fit}}$	0,83
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	11,8%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	109,6%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$60,0 \text{ mmol}_{0}$	$c_{\rm O} {\rm kg}_{\rm Co}^{-1} {\rm s}^{-1}$	
$\operatorname{Reaktionsrate}_{210^{\circ}\mathrm{C}}$	$6,0 \mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}}$	$kg_{Kat.}^{-1}s^{-1}$	



Abb. D.26: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, **Rechts**: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.26 benannt.

D.4 Druckvariation zu 1,5Mn10Co-SiO₂

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂ - 12 bar

Tab. D.27: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \le 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 7,517 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 814 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 4,691 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 9,401 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 12 \,{\rm bar}|1,2 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 215 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 1397 \,{\rm kg_{Co}} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$10{,}83\mathrm{Gew.}{-}\%$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$1,624_{(15,0)}$ Gew %
Selektivität CH_4	11,9%	Selektivität CO_2	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	44,8%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	36,4%
Selektivität Alkohole	$6{,}9\%$	Selektivität C_{5+}	61,6%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	33,0%	Selektivität C_3 – C_{8ges}	51,7%
Selektivität C_{9+}	32,2%	Selektivität C_{50+}	0%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	0,9	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,1
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	2,3		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,78 0,74	$\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_{25},\mathrm{fit}}$	0,76
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	12,2%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	93,1%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{215^{\circ}\mathrm{C}}$	$9,3\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$-1_{Co} s^{-1} s^{-1}$	
$Reaktions rate_{215^\circ\mathrm{C}}$	$1,0 \mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}} \mathrm{kg}$	$\tilde{-1}_{\text{Kat.}} \text{s}^{-1}$	



Abb. D.27: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.27 benannt.

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂ - 23 bar

Tab. D.28: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \le 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 7,517 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 814 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{STP}} = 6,651 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 19,981 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 23 \,{\rm bar}|2,3 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 215 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 1416 \,{\rm kg}_{\rm Co} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$10,\!83\mathrm{Gew\%}$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$1,624_{(15,0)}$ Gew %
Selektivität CH ₄	11,0%	Selektivität CO ₂	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	38,9%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	37,3%
Selektivität Alkohole	10,0%	Selektivität C_{5+}	57,5%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	31,1%	Selektivität C_3 – C_{8ges}	51,4%
Selektivität C_{9+}	30,7%	Selektivität C_{50+}	2,9%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	0,8	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,1
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	2,1		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,77 0,72	$\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_{25},\mathrm{fit}}$	0,74
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	10,2%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	97,4%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{215^{\circ}\mathrm{C}}$	$11,1\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{k}$	$g_{Co}^{-1} s^{-1}$	
${\rm Reaktions rate}_{\rm 215 {}^o\!C}$	$1,2\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{kg}$	$\overset{-1}{\operatorname{Kat.}}$ s ⁻¹	



Abb. D.28: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.28 benannt.

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂ - 34 bar

Tab. D.29: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \leq 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 7,517 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 814 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 4,441 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 8,901 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 34 \,{\rm bar}|3,4 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 215 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 4180 \,{\rm kg_{Co}} \,{\rm s} \,{\rm m}^{-3}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$10,\!83\mathrm{Gew\%}$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$1,624_{(15,0)}$ Gew %
Selektivität CH ₄	13,0%	Selektivität CO ₂	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	$47,\!6\%$	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	31,3%
Selektivität Alkohole	10,8%	Selektivität C_{5+}	48,3%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	$_{38,4\%}$	Selektivität C_3 – C_{8ges}	66,0%
Selektivität C_{9+}	$16{,}4\%$	Selektivität C_{50+}	0%
1-Olefin/Paraffin (ges,m.CH ₄)	1,0	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,5
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	1,9		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,70 0,68	$\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_{25},\mathrm{fit}}$	0,70
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	14,4%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	100,0%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{215^{\circ}\mathrm{C}}$	$10,4\mathrm{mmol}_\mathrm{CO}\mathrm{k}$	$g_{Co}^{-1} s^{-1}$	
$\operatorname{Reaktionsrate}_{215^{\circ}\mathrm{C}}$	$1,1 \mathrm{mmol}_{\mathrm{CO}} \mathrm{kg}$	$\overset{-1}{\mathrm{Kat.}}\mathrm{s}^{-1}$	



Abb. D.29: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C₃–C₈. Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.29 benannt.

Katalysator: 1,5Mn10Co-SiO₂ - 40 bar

Tab. D.30: Reaktionsbedingungen: s. a. Kapitel D, $d_{\rm P} \le 150 \,\mu{\rm m}$, $m_{\rm Kat.} = 6,921 \,{\rm g}$, $m_{\rm Co} = 750 \,{\rm mg}$, $\dot{V}_{\rm CO_{\rm STP}} = 6,851 \,{\rm h}^{-1}$, $\dot{V}_{\rm H_{2,STP}} = 13,691 \,{\rm h}^{-1}$, ${\rm H}_2/{\rm CO} = 2$, $p_{\rm Reaktor} = 40 \,{\rm bar}|4,0 \,{\rm MPa}$, $\vartheta_{\rm Reaktor} = 215 \,{\rm °C}$, $\tau' \approx 882 \,{\rm kg_{Co} \, s \, m^{-3}}$, Träger = SiO₂.

Beladung Co	$10,\!83\mathrm{Gew\%}$	Beladung M n $_{\rm (rel.\ Co)}$	$1,624_{(15,0)}$ Gew %
Selektivität CH ₄	15,4%	Selektivität CO ₂	< 1 %
Selektivität Olefine _(ges)	43,3%	Selektivität Paraffine _{(o. CH4})	32,1%
Selektivität Alkohole	$9{,}2\%$	Selektivität C_{5+}	45,3%
Selektivität C ₃ –C _{8(1-Ole.)}	$33{,}6\%$	Selektivität C_3 – C_{8ges}	60,2%
Selektivität C ₉₊	$17{,}52\%$	Selektivität C_{50+}	0%
$1-Olefin/Paraffin_{(ges,m.CH_4)}$	0,9	1-Olefin/Paraffin $(ges, o.CH_4)$	1,3
1-Olefin/Paraffin C_3 - C_8	1,7		
$\alpha_{\mathrm{C}_{5+0.\ CH_4,GC}} \alpha_{\mathrm{C}_{5+MB}} $	0,70 0,66	$\alpha_{\mathrm{C}_3-\mathrm{C}_{25},\mathrm{fit}}$	0,71
Umsatz $\chi_{\rm CO}$	11,9%	Massenbilanz bezgl. $\chi_{\rm CO}$	83,3%
$\operatorname{Reaktionsrate}_{215^{\circ}\mathrm{C}}$	$14.5 \mathrm{mmol_{CO} kg_{CO}^{-1} s^{-1}}$		
${\rm Reaktions rate}_{\rm 215 {}^o\!C}$	$1.6 \mathrm{mmol_{CO}} \mathrm{kg_{Kat.}^{-1}} \mathrm{s}^{-1}$		



Abb. D.30: Links: SF-Verteilung samt $\alpha_{C_3-C_{25},fit}$, Rechts: normierte Fraktionsverteilung für C_3-C_8 . Bei der Fraktionsverteilung wurden Werte < 1 Gew.-%_C vernachlässigt, mögliche Abweichungen von 100 Gew.-%_C sind bedingt durch Rundung. Reaktionsbedingungen wie unter Tabelle D.30 benannt.

Literaturverzeichnis

- Fischer, F.; Tropsch, H., "Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff," *Brennstoff-Chemie*, Jg. 4, S. 276–285, **1923**.
- [2] Fischer, F.; Tropsch, H., "Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodukten der Kohlen," Brennstoff-Chemie, Jg. 7, S. 97–116, 1926.
- Jess, A.; Wasserscheid, P.: Chemical technology, From principles to products, Second edition. Wiley-VCH, 2020, 865 S., ISBN: 9783527344215.
- [4] Dinse, A. et al., "Effects of Mn promotion on the activity and selectivity of Co/SiO₂ for Fischer–Tropsch Synthesis," *Journal of Catalysis*, Jg. 288, S. 104–114, **2012**. DOI: 10. 1016/j.jcat.2012.01.008.
- [5] Pedersen, E. Ø.; Svenum, I.-H.; Blekkan, E. A., "Mn promoted Co catalysts for Fischer-Tropsch production of light olefins – An experimental and theoretical study," *Journal of Catalysis*, Jg. 361, S. 23–32, **2018**. DOI: 10.1016/j.jcat.2018.02.011.
- [6] Thiessen, J. et al., "Effects of manganese and reduction promoters on carbon nanotube supported cobalt catalysts in Fischer–Tropsch synthesis," *Microporous and Mesoporous Materials*, Jg. 164, Nr. 0, S. 199–206, **2012**. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.05.013.
- Bezemer, G. L. et al., "Investigation of promoter effects of manganese oxide on carbon nanofiber-supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis," *Journal of Catalysis*, Jg. 237, Nr. 1, S. 152–161, 2006. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.10.031.
- [8] Jiang, F. et al., "Fischer-Tropsch synthesis to lower α-olefins over cobalt-based catalysts: Dependence of the promotional effect of promoter on supports," *Catalysis Today*, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.03.051.
- [9] Feltes, T. E. et al., "Selective adsorption of manganese onto cobalt for optimized Mn/Co/TiO₂ Fischer-Tropsch catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 270, Nr. 1, S. 95–102, 2010. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.12.012.
- [10] den Breejen, J. P. et al., "A Highly Active and Selective Manganese Oxide Promoted Cobalt-on-Silica Fischer–Tropsch Catalyst," *Topics in Catalysis*, Jg. 54, Nr. 13-15, S. 768– 777, 2011. DOI: 10.1007/s11244-011-9703-0.
- [11] Dry, M. E., "The Fischer–Tropsch process: 1950–2000," *Catalysis Today*, Jg. 71, Nr. 3-4,
 S. 227–241, **2002**. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00453-9.
- [12] Baerns, M. et al.: Technische Chemie, 2nd ed. Wiley-VCH, 2013, 730 S., ISBN: 978-3-527-33072-0.
- [13] Iglesia, E. et al.: "Selectivity Control and Catalyst Design in the Fischer-Tropsch Synthesis, Sites, Pellets, and Reactors," in *Advances in Catalysis*, Eley, D. D.; Pines, H., Hrsg., Bd. 39, San Diego, CA: Academic Press Inc., **1993**, S. 221–302.

- [14] Iglesia, E. et al., "Bimetallic Synergy in Cobalt Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 143, Nr. 2, S. 345–368, 1993. DOI: 10.1006/jcat. 1993.1281.
- Schulz, H., "Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis," Applied Catalysis A: General, Jg. 186, Nr. 1-2, S. 3–12, 1999. DOI: 10.1016/s0926-860x(99)00160x.
- [16] Schulz, H.; Claeys, M., "Kinetic modelling of Fischer–Tropsch product distributions," Applied Catalysis A: General, Jg. 186, Nr. 1-2, S. 91–107, 1999. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00166-0.
- [17] Schulz, H.; Claeys, M., "Reactions of α-olefins of different chain length added during Fischer–Tropsch synthesis on a cobalt catalyst in a slurry reactor," Applied Catalysis A: General, Jg. 186, Nr. 1-2, S. 71–90, **1999**. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00165-9.
- [18] Claeys, M.: "Selektivität, Elementarschritte und kinetische Modellierung bei der Fischer-Tropsch-Synthese," Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruher, 1998.
- [19] Andruleit, H. et al. (2019). "Energiestudie 2018, Daten und Entwicklung der deutschen und globalen Energieversorgung." Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hrsg., Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, [Online] Adresse: https:// www.bgr.bund.de, abgerufen am 06.01.2020.
- [20] Jess, A. et al., "Considerations concerning the Energy Demand and Energy Mix for Global Welfare and Stable Ecosystems," *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 83, Nr. 11, S. 1777–1791, 2011. DOI: 10.1002/cite.201100066.
- [21] Jess, A., "What might be the energy demand and energy mix to reconcile the world's pursuit of welfare and happiness with the necessity to preserve the integrity of the biosphere?" *Energy policy*, Jg. 38, Nr. 8, S. 4663–4678, **2010**. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.04.026.
- [22] IEA. (2020). "Global primary energy demand by fuel, 1925-2019," [Online] Adresse: https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-primary-energy-demand-by-fuel-1925-2019, abgerufen am 24.06.2021.
- [23] IEA. (**2020**). "Energy Technology Perspectives 2020," [Online] Adresse: https://www.iea. org/reports/energy-technology-perspectives-2020, abgerufen am 24.06.2021.
- Baumeister, C.; Kilian, L., "Forty Years of Oil Price Fluctuations, Why the Price of Oil May Still Surprise Us," *Journal of Economic Perspectives*, Jg. 30, Nr. 1, S. 139–160, **2016**. DOI: 10.1257/jep.30.1.139.
- Baumeister, C.; Kilian, L., "Understanding the Decline in the Price of Oil since June 2014," Journal of the Association of Environmental and Resource Economists, Jg. 3, Nr. 1, S. 131–158, 2016. DOI: 10.1086/684160.

- [26] Caldara, D.; Cavallo, M.; Iacoviello, M., "Oil price elasticities and oil price fluctuations," Journal of Monetary Economics, Jg. 103, S. 1–20, 2019. DOI: 10.1016/j.jmoneco.2018.08. 004.
- [27] Baumeister, C.; Hamilton, J. D., "Structural Interpretation of Vector Autoregressions with Incomplete Identification: Revisiting the Role of Oil Supply and Demand Shocks," *American Economic Review*, Jg. 109, Nr. 5, S. 1873–1910, **2019**. DOI: 10.1257/aer. 20151569.
- [28] Masih, M.; Algahtani, I.; Mello, L. de, "Price dynamics of crude oil and the regional ethylene markets," *Energy Economics*, Jg. 32, Nr. 6, S. 1435–1444, **2010**. DOI: 10.1016/j. eneco.2010.03.009.
- [29] Pindyck, R.; Rotemberg, J.: The excess co-movement of commodity prices, National bureau of economic research, Hrsg., 1988. DOI: 10.3386/w2671.
- [30] Jerrett, D.; Cuddington, J. T., "Broadening the statistical search for metal price super cycles to steel and related metals," *Resources Policy*, Jg. 33, Nr. 4, S. 188–195, 2008. DOI: 10.1016/j.resourpol.2008.08.001.
- [31] BP p.l.c. (2018). "Statistical Review of World Energy." Ausgabe 65, [Online] Adresse: https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-ofworld-energy/using-the-review.html, abgerufen am 04. 12. 2018.
- [32] Mineralölwirtschaftsverband e.V. (**2018**). "Rohölpreise," [Online] Adresse: https://www. mwv.de/statistiken/rohoelpreise/, abgerufen am 04. 12. 2018.
- [33] Andruleit, H. et al. (2016). "Energiestudie 2016, Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen." Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hrsg., Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, [Online] Adresse: https://www.bgr.bund.de, abgerufen am 04.07.2020.
- [34] Hashimoto, K.: "Global Temperature and Atmospheric Carbon Dioxide Concentration," in *Global Carbon Dioxide Recycling*, SpringerBriefs in Energy, Hashimoto, K., Hrsg., Bd. 367, Singapore: Springer Singapore, **2019**, S. 5–17, ISBN: 978-981-13-8583-4. DOI: 10.1007/978-981-13-8584-1_3.
- [35] IPCC. (2007). "Summary for Policymakers, Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change." Cambridge University Press, Hrsg., [Online] Adresse: https://www.ipcc.ch/report/ar4/wg1/, abgerufen am 02.01.2020.
- [36] Notz, R. J. et al., "CO₂ Capture for Fossil Fuel-Fired Power Plants," *Chemical Engineering & Technology*, Jg. 34, Nr. 2, S. 163–172, **2011**. DOI: 10.1002/ceat.201000491.
- [37] Smil, V.: Energy in nature and society, General energetics of complex systems, eng. Cambridge, Mass: MIT Press, 2008, 480 S., ISBN: 978-0262693561.

- [38] Sterner, M.; Stadler, I., Hrsg.: Energiespeicher Bedarf, Technologien, Integration, ger,
 2. korrigierte und ergänzte Auflage, Berlin: Springer Vieweg, 2017, 861 S., ISBN: 978-3662488928.
- [39] Kaiser, P. et al., "Production of Liquid Hydrocarbons with CO₂ as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis," *Chemie Ingenieur Technik -CIT*, Jg. 85, Nr. 4, S. 489–499, **2013**. DOI: 10.1002/cite.201200179.
- [40] Sabatier, P.; Senderens, J. B., "Nouvelles synthèses du méthane," Comptes rendus de l'Académie des sciences, Nr. 134, S. 514–516, 1902.
- [41] Gholami, Z.; Tišler, Z.; Rubáš, V., "Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors," *Catalysis Reviews*, S. 1–84, **2020**. DOI: 10.1080/01614940.2020.1762367.
- [42] Dry, M. E.: "Fischer-Tropsch Synthesis Industrial," in *Encyclopedia of Catalysis*, Horváth,
 I., Hrsg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2010, ISBN: 0471227617. DOI: 10.1002/0471227617.eoc094.
- [43] Stranges, A. N.: "A History of the Fischer-Tropsch Synthesis in Germany 1926–45," in *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalyst and Catalysis*, Studies in Surface Science and Catalysis, Davis, B. H.; Occelli, M., Hrsg., Bd. 163, Elsevier, 2007, S. 1–27, ISBN: 9780444522214. DOI: 10.1016/S0167-2991(07)80469-1.
- [44] Stranges, A. N., "Friedrich Bergius and the Rise of the German Synthetic Fuel Industry," Isis, Jg. 75, Nr. 4, S. 643–667, 1984. DOI: 10.1086/353647.
- [45] Kölbel, H.; Engelhardt, F., "Anschauungen zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese," Chemie Ingenieur Technik - CIT, Jg. 22, Nr. 5, S. 97–104, 1950. DOI: 10.1002/cite.330220502.
- [46] Mittasch, A.; Schneider, C.: "Producing compounds containing carbon and hydrogen," Pat. US1201850A, 1916.
- [47] Lesch, J. E.: The German Chemical Industry in the Twentieth Century. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000, 474 S., ISBN: 978-90-481-5529-3.
- [48] Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Rasch, M., "Otto Roelen als Wegbereiter der industriellen homogenen Katalyse," Angewandte Chemie, Jg. 106, Nr. 21, S. 2219–2238, 1994. DOI: 10.1002/ange.19941062104.
- [49] Roelen, O.: "Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen," Pat. DE849548, 1952.
- [50] Maitlis, P. M.; Klerk, A. d.: Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks, eng, 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, 390 S., ISBN: 9783527329458.
- [51] Davis, B. H., "Fischer-Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities," *Topics in Catalysis*, Jg. 32, Nr. 3-4, S. 143–168, **2005**. DOI: 10.1007/s11244-005-2886-5.

- [52] Klerk, A. d.: Fischer-Tropsch refining, eng, 1. ed., Hoboken, NJ und Weinheim: Wiley-VCH, 2011, 620 S., ISBN: 978-3-527-32605-1.
- [53] Sie, S. T., "Process Development and Scale Up: IV. Case history of the development of a Fischer-Tropsch synthesis process," *Reviews in Chemical Engineering*, Jg. 14, Nr. 2, **1998**. DOI: 10.1515/REVCE.1998.14.2.109.
- [54] Jess, A.; Popp, R.; Hedden, K., "Fischer–Tropsch-synthesis with nitrogen-rich syngas," Applied Catalysis A: General, Jg. 186, Nr. 1-2, S. 321–342, 1999. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00152-0.
- [55] Gregor, J. H., "Fischer-Tropsch products as liquid fuels or chemicals," *Catalysis Letters*, Jg. 7, Nr. 1-4, S. 317–331, **1991**. DOI: 10.1007/BF00764512.
- [56] Speight, J. G.: Synthetic fuels handbook, Properties, process, and performance, eng, McGraw-Hill handbooks. New York, NY: McGraw-Hill, 2008, 421 S., ISBN: 978-0071490238.
- [57] Dry, M. E., "Present and future applications of the Fischer-Tropsch process," Applied Catalysis A: General, Jg. 276, Nr. 1-2, S. 1–3, 2004. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.08.014.
- [58] Falbe, J., Hrsg.: Chemierohstoffe aus Kohle, ger, unter Mitarb. von Ahland, E., Sammelwerk, Mit 168 Tabellen, Stuttgart: Thieme, 1977, 445 S., ISBN: 3135445011.
- [59] Dry, M. E.: "Chemical concepts used for engineering purposes," in *Fischer-Tropsch Technology*, Studies in Surface Science and Catalysis, Dry, M. E.; Steynberg, A., Hrsg., Bd. 152, Elsevier, **2004**, S. 196–257, ISBN: 9780444513540. DOI: 10.1016/S0167-2991(04) 80460-9.
- [60] Kunii, D.; Levenspiel, O.: Fluidization engineering, 2. ed., reprinted., Butterworth-Heinemann series in chemical engineering. Amsterdam, Heidelberg und Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2012, 491 S., ISBN: 978-81-312-0035-3.
- [61] Squires, A. M.; Kwauk, M.; Avidan, A. A., "Fluid beds: at last, challenging two entrenched practices," eng, *Science (New York, N.Y.)*, Jg. 230, Nr. 4732, S. 1329–1337, **1985**. DOI: 10.1126/science.230.4732.1329.
- [62] Dry, M. E.; Hoogendoorn, J. C., "Technology of the Fischer-Tropsch Process," *Catalysis Reviews*, Jg. 23, Nr. 1-2, S. 265–278, **1981**. DOI: 10.1080/03602458108068078.
- [63] Steynberg, A. P. et al., "High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice," Applied Catalysis A: General, Jg. 186, Nr. 1-2, S. 41–54, 1999. DOI: 10.1016/ S0926-860X(99)00163-5.
- [64] Eilers, J.; Posthuma, S. A.; Sie, S. T., "The shell middle distillate synthesis process (SMDS)," *Catalysis Letters*, Jg. 7, Nr. 1-4, S. 253–269, **1991**. DOI: 10.1007/BF00764507.
- [65] Luque, R. et al., "Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer– Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production," *Energy Environ. Sci.*, Jg. 5, Nr. 1, S. 5186–5202, **2012**. DOI: 10.1039/C1EE02238E.

- [66] Royal Dutch Shell PLC. (2020). "Pearl GTL," Shell-Qatar Petroleum partnership, [Online] Adresse: https://www.shell.com/about-us/major-projects/pearl-gtl.html, abgerufen am 18.04.2020.
- [67] Pöhlmann, F.: "Zusammenspiel von chemischer Reaktion und Porendiffusion bei der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch Synthese unter Einsatz von CO₂-haltigem Synthesegas," Dissertation, Fakultät für Ingenieurswissenschaften - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2016.
- [68] Klerk, A. d., "Fischer–Tropsch refining: technology selection to match molecules," Green Chemistry, Jg. 10, Nr. 12, S. 1249, 2008. DOI: 10.1039/B813233J.
- [69] Klerk, A. d., "Environmentally friendly refining: Fischer–Tropsch versus crude oil," Green Chemistry, Jg. 9, Nr. 6, S. 560–565, 2007. DOI: 10.1039/B614187K.
- [70] Chaumette, P.; Verdon, C.; Boucot, P., "Influence of the hydrocarbons distribution on the heat produced during Fischer-Tropsch synthesis," *Topics in Catalysis*, Jg. 2, Nr. 1-4, S. 301–311, **1995**. DOI: 10.1007/BF01491974.
- Shah, Y. T.: Chemical Energy from Natural and Synthetic Gas, eng. Milton: CRC Press, 2017, 715 S., ISBN: 9781315302348.
- [72] Todic, B. et al., "Fischer–Tropsch synthesis product selectivity over an industrial ironbased catalyst: Effect of process conditions," *Catalysis Today*, Jg. 261, S. 28–39, 2016. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.005.
- [73] Lox, E. S.; Froment, G. F., "Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 1. Experimental procedure and results," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 32, Nr. 1, S. 61–70, **1993**. DOI: 10.1021/ie00013a010.
- [74] Rao, K. R. P. M. et al., "Mössbauer spectroscopy study of iron-based catalysts used in Fischer-Tropsch synthesis," *Topics in Catalysis*, Jg. 2, Nr. 1-4, S. 71–78, **1995**. DOI: 10.1007/BF01491956.
- [75] Zhang, H., "Characterization of a fused iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis by in situ laser Raman spectroscopy," *Journal of Catalysis*, Jg. 95, Nr. 1, S. 325–332, 1985. DOI: 10.1016/0021-9517(85)90038-7.
- [76] Rethwisch, D. G.; Dumesic, J. A., "The effects of metal-oxygen bond strength on properties of oxides: II. Water-gas shift over bulk oxides," *Applied Catalysis*, Jg. 21, Nr. 1, S. 97–109, 1986. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)81331-7.
- [77] Rao Pendyala, V. R. et al., "Fischer–Tropsch synthesis: Attempt to tune FTS and WGS by alkali promoting of iron catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 389, Nr. 1-2, S. 131–139, **2010**. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.09.018.
- [78] Ma, W. et al., "Fischer–Tropsch Synthesis: Effect of K Loading on the Water–Gas Shift Reaction and Liquid Hydrocarbon Formation Rate over Precipitated Iron Catalysts," *Topics in Catalysis*, Jg. 57, Nr. 6-9, S. 561–571, **2014**. DOI: 10.1007/s11244-013-0212-1.

- [79] Schaller, M.; Reichelt, E.; Jahn, M., "Iron–Based Fischer–Tropsch Catalysts for Higher Alcohol Synthesis," *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 90, Nr. 5, S. 713–720, 2018. DOI: 10.1002/cite.201700154.
- [80] Ao, M. et al., "Selectivity enhancement for higher alcohol product in Fischer-Tropsch synthesis over nickel-substituted La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ perovskite catalysts," *Fuel*, Jg. 206, S. 390–400, **2017**. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.06.036.
- [81] Wang, J. et al., "Structure and catalytic performance of alumina-supported copper-cobalt catalysts for carbon monoxide hydrogenation," *Journal of Catalysis*, Jg. 286, S. 51–61, 2012. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.10.012.
- [82] Boudouard, O. L., "Sur la décomposition de l'acide en présence du charbon," Comptes rendus de l'Académie des sciences, Nr. 128, S. 824–825, 1899.
- [83] Adesina, A. A., "Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs," Applied Catalysis A: General, Jg. 138, Nr. 2, S. 345–367, 1996. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00307-X.
- [84] Rytter, E.; Holmen, A., "Consorted Vinylene Mechanism for Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Encompassing Water or Hydroxyl Assisted CO-Activation," *Topics in Catalysis*, Jg. 61, Nr. 9-11, S. 1024–1034, **2018**. DOI: 10.1007/s11244-018-0932-3.
- [85] Anderson, R. B.; Kölbel, H.; Rálek, M.: The Fischer Tropsch synthesis, With a chapter on the Kölbel-Engelhardt synthesis by H. Kölbel and M. Rálek, eng. Orlando usw.: Acad. Pr, 1984, 301 S., ISBN: 0120584603.
- [86] Pichler, H.; Schulz, H., "Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂," *Chemie Ingenieur Technik CIT*, Jg. 42, Nr. 18, S. 1162–1174, 1970. DOI: 10.1002/cite.330421808.
- [87] Dry, M. E., "The fischer-tropsch process commercial aspects," *Catalysis Today*, Jg. 6, Nr. 3, S. 183–206, **1990**. DOI: 10.1016/0920-5861(90)85002-6.
- [88] Pestman, R.; Chen, W.; Hensen, E., "Insight into the Rate-Determining Step and Active Sites in the Fischer–Tropsch Reaction over Cobalt Catalysts," ACS Catalysis, Jg. 9, Nr. 5, S. 4189–4195, 2019. DOI: 10.1021/acscatal.9b00185.
- [89] Biloen, P. et al., "Incorporation of surface carbon into hydrocarbons during Fischer-Tropsch synthesis: Mechanistic implications," *Journal of Catalysis*, Jg. 58, Nr. 1, S. 95– 107, **1979**. DOI: 10.1016/0021-9517(79)90248-3.
- [90] Biloen, P.; Helle, J. N.; Sachtler, W. M. H., "On the activity of Fischer-Tropsch and methanation catalysts: A study utilizing isotopic transients," *Journal of Catalysis*, Jg. 81, Nr. 2, S. 450–463, **1983**. DOI: 10.1016/0021-9517(83)90183-5.
- [91] Bianchi, D. et al., "Nature of surface species on supported iron during CO/H₂ reaction," Journal of Catalysis, Jg. 84, Nr. 2, S. 358–374, **1983**. DOI: 10.1016/0021-9517(83)90008-8.

- [92] Govender, N. S.; de Croon, M.; Schouten, J. C., "Reactivity of surface carbonaceous intermediates on an iron-based Fischer–Tropsch catalyst," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 373, Nr. 1-2, S. 81–89, **2010**. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.10.043.
- [93] Kummer, J. T.; DeWitt, T. W.; Emmett, P. H., "Some mechanism studies on the Fischer-Tropsch synthesis using C¹⁴," eng, *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 70, Nr. 11, S. 3632–3643, **1948**. DOI: 10.1021/ja01191a029.
- [94] Kummer, J. T.; Emmett, P. H., "Fischer—Tropsch Synthesis Mechanism Studies. The Addition of Radioactive Alcohols to the Synthesis Gas," *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 75, Nr. 21, S. 5177–5183, **1953**. DOI: 10.1021/ja01117a008.
- [95] Kölbel, H.; Hanus, D., "Zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese X. Mitteilung," *Chemie Ingenieur Technik* - *CIT*, Jg. 46, Nr. 24, S. 1042–1043, **1974**. DOI: 10.1002/cite.330462405.
- [96] Cheng, J. et al., "A quantitative determination of reaction mechanisms from density functional theory calculations: Fischer–Tropsch synthesis on flat and stepped cobalt surfaces," *Journal of Catalysis*, Jg. 254, Nr. 2, S. 285–295, **2008**. DOI: 10.1016/j.jcat. 2008.01.009.
- [97] Zhuo, M. et al., "Density Functional Theory Study of the CO Insertion Mechanism for Fischer-Tropsch Synthesis over Co Catalysts," *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 113, Nr. 19, S. 8357–8365, **2009**. DOI: 10.1021/jp900281h.
- [98] Asiaee, A.; Benjamin, K. M., "A density functional theory based elementary reaction mechanism for early steps of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst. 2. Microkinetic modeling of liquid-phase vs. gaseous-phase process," *Molecular Catalysis*, Jg. 436, S. 210– 217, 2017. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.04.006.
- [99] Wojciechowski, B. W., "The Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis," *Catalysis Reviews*, Jg. 30, Nr. 4, S. 629–702, **1988**. DOI: 10.1080/01614948808071755.
- [100] Marchese, M. et al., "Kinetic Study Based on the Carbide Mechanism of a Co-Pt/γ-Al₂O₃ Fischer–Tropsch Catalyst Tested in a Laboratory-Scale Tubular Reactor," *Catalysts*, Jg. 9, Nr. 9, S. 717, **2019**. DOI: 10.3390/catal9090717.
- [101] Visconti, C. G. et al., "Development of a complete kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis over Co/Al₂O₃ catalysts," *Chemical Engineering Science*, Jg. 62, Nr. 18-20, S. 5338–5343, **2007**. DOI: 10.1016/j.ces.2006.12.064.
- [102] Visconti, C. G. et al., "Detailed Kinetics of the Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt Catalysts Based on H-Assisted CO Activation," *Topics in Catalysis*, Jg. 54, Nr. 13-15, S. 786–800, **2011**. DOI: 10.1007/s11244-011-9700-3.
- [103] van der Laan, G. P.; Beenackers, A. A. C. M., "Kinetics and Selectivity of the Fischer– Tropsch Synthesis: A Literature Review," *Catalysis Reviews*, Jg. 41, Nr. 3-4, S. 255–318, 1999. DOI: 10.1081/CR-100101170.

- [104] Davis, B. H., "Fischer-Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs," Fuel Processing Technology, Jg. 71, Nr. 1-3, S. 157–166, 2001. DOI: 10.1016/S0378-3820(01)00144-8.
- [105] Henrici-Olivé, G.; Olivé, S., "The Fischer-Tropsch Synthesis: Molecular Weight Distribution of Primary Products and Reaction Mechanism," Angewandte Chemie International Edition in English, Jg. 15, Nr. 3, S. 136–141, 1976. DOI: 10.1002/anie.197601361.
- [106] Anderson, R. B., "Schulz-Flory equation," Journal of Catalysis, Jg. 55, Nr. 1, S. 114–115, 1978. DOI: 10.1016/0021-9517(78)90195-1.
- [107] van der Laan, G. P.; Beenackers, A. A. C. M., "Hydrocarbon Selectivity Model for the Gas-Solid Fischer-Tropsch Synthesis on Precipitated Iron Catalysts," *Industrial* & Engineering Chemistry Research, Jg. 38, Nr. 4, S. 1277–1290, **1999**. DOI: 10.1021/ ie980561n.
- [108] Ponec, V., "Some Aspects of the Mechanism of Methanation and Fischer-Tropsch Synthesis," *Catalysis Reviews*, Jg. 18, Nr. 1, S. 151–171, **1978**. DOI: 10.1080/03602457808067530.
- Snel, R.; Espinoza, R. L., "Secondary reactions of primary products of the Fischer-Tropsch synthesis, Part 1. The role of ethene," *Journal of Molecular Catalysis*, Jg. 43, Nr. 2, S. 237–247, **1987**. DOI: 10.1016/0304-5102(87)87011-6.
- [110] Adesina, A. A.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L., "Effect of ethene addition during the Fischer-Tropsch reaction," *Applied Catalysis*, Jg. 62, Nr. 1, S. 295–308, **1990**. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82253-8.
- [111] Huff, G. A.; Satterfield, C. N., "Evidence for two chain growth probabilities on iron catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis," *Journal of Catalysis*, Nr. 85, S. 370–379, 1984.
- [112] Donnelly, T. J.; Yates, I. C.; Satterfield, C. N., "Analysis and prediction of product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis," *Energy & Fuels*, Jg. 2, Nr. 6, S. 734–739, 1988. DOI: 10.1021/ef00012a003.
- Puskas, I.; Hurlbut, R., "Comments about the causes of deviations from the Anderson– Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products," *Catalysis Today*, Jg. 84, Nr. 1-2, S. 99–109, **2003**. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00305-5.
- [114] Kuipers, E. W.; Vinkenburg, I. H.; Oosterbeek, H., "Chain Length Dependence of α-Olefin Readsorption in Fischer-Tropsch Synthesis," *Journal of Catalysis*, Jg. 152, Nr. 1, S. 137– 146, **1995**. DOI: 10.1006/jcat.1995.1068.
- [115] Moazami, N. et al., "A comprehensive study of kinetics mechanism of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-based catalyst," *Chemical Engineering Science*, Jg. 171, S. 32–60, 2017. DOI: 10.1016/j.ces.2017.05.022.

- [116] Jung, J.-S. et al., "Characterizations and Kinetic Studies for the Fischer Tropsch Synthesis Over Co/Al₂O₃ Catalyst," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Jg. 16, Nr. 10, S. 10 397–10 403, **2016**. DOI: 10.1166/jnn.2016.13168.
- [117] Das, T. K. et al., "Fischer-Tropsch Synthesis: Kinetics and Effect of Water for a Co/SiO 2 Catalyst," *Energy & Fuels*, Jg. 19, Nr. 4, S. 1430–1439, 2005. DOI: 10.1021/ef049869j.
- [118] Zennaro, R.; Tagliabue, M.; Bartholomew, C. H., "Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on titania-supported cobalt," *Catalysis Today*, Jg. 58, Nr. 4, S. 309–319, 2000. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00264-9.
- [119] Ribeiro, F. H. et al., "Reproducibility of Turnover Rates in Heterogeneous Metal Catalysis: Compilation of Data and Guidelines for Data Analysis," *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, Jg. 39, Nr. 1-2, S. 49–76, **1997**. DOI: 10.1080/01614949708006468.
- [120] Outi, A.; Rautavuoma, I.; van der Baan, H. S., "Kinetics and mechanism of the fischer tropsch hydrocarbon synthesis on a cobalt on alumina catalyst," *Applied Catalysis*, Jg. 1, Nr. 5, S. 247–272, **1981**. DOI: 10.1016/0166-9834(81)80031-0.
- [121] Sarup, B.; Wojciechowski, B. W., "Studies of the fischer-tropsch synthesis on a cobalt catalyst II. Kinetics of carbon monoxide conversion to methane and to higher hydrocarbons," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Jg. 67, Nr. 1, S. 62–74, **1989**. DOI: 10.1002/cjce.5450670110.
- [122] Yates, I. C.; Satterfield, C. N., "Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst," *Energy & Fuels*, Jg. 5, Nr. 1, S. 168–173, **1991**. DOI: 10.1021/ef00025a029.
- Rößler, S.; Kern, C.; Jess, A., "Formation and Vaporization of Hydrocarbons During Cobalt–Catalysed Fischer–Tropsch Synthesis," *Chemie Ingenieur Technik - CIT*, Jg. 90, Nr. 5, S. 634–642, **2018**. DOI: 10.1002/cite.201700142.
- Becker, H.; Güttel, R.; Turek, T., "Optimization of Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis by Introduction of Transport Pores," *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 86, Nr. 4, S. 544–549, 2014. DOI: 10.1002/cite.201300142.
- [125] Pöhlmann, F.; Jess, A., "Influence of Syngas Composition on the Kinetics of Fischer-Tropsch Synthesis of using Cobalt as Catalyst," *Energy Technology*, Jg. 4, Nr. 1, S. 55–64, 2016. DOI: 10.1002/ente.201500216.
- [126] Jackson, S. D.: Hydrogenation, Catalysts and processes, eng, 1. Aufl., unter Mitarb. von AlAsseel, A. K. A. et al. De Gruyter, 2018, 203 S., ISBN: 9783110543735.
- [127] Vannice, M. A., "The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals I. The specific activities and product distributions of supported metals," *Journal of Catalysis*, Jg. 37, Nr. 3, S. 449–461, **1975**. DOI: 10.1016/0021-9517(75)90181-5.
- [128] Vannice, M. A., "The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the Group VIII metals V. The catalytic behavior of silica-supported metals," *Journal of Catalysis*, Jg. 50, Nr. 2, S. 228–236, **1977**. DOI: 10.1016/0021-9517(77)90031-8.
- [129] Dry, M. E.: "FT catalysts," in *Fischer-Tropsch Technology*, Studies in Surface Science and Catalysis, Dry, M. E.; Steynberg, A., Hrsg., Bd. 152, Elsevier, 2004, S. 533–600, ISBN: 9780444513540. DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80464-6.
- [130] Morales, F. et al., "Combined EXAFS and STEM-EELS study of the electronic state and location of Mn as promoter in Co-based Fischer-Tropsch catalysts," eng, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Jg. 7, Nr. 4, S. 568–572, **2005**. DOI: 10.1039/B418286C.
- [131] Bartholomew, C. H., "Hydrogen adsorption on supported cobalt, iron, and nickel," *Catalysis Letters*, Jg. 7, Nr. 1-4, S. 27–51, **1991**. DOI: 10.1007/BF00764490.
- Bartholomew, C. H.; Pannell, R. B., "The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel," *Journal of Catalysis*, Jg. 65, Nr. 2, S. 390–401, **1980**. DOI: 10.1016/0021-9517(80)90316-4.
- [133] Argyle, M.; Bartholomew, C. H., "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, Jg. 5, Nr. 1, S. 145–269, **2015**. DOI: 10.3390/catal5010145.
- [134] Storch, H. H.: "The Fischer-Tropsch and Related Processes for Synthesis of Hydrocarbons by Hydrogenation of Carbon Monoxide," in *Advances in Catalysis*, Frankenburg, W. G.; Komarewsky, V. I.; RIDEAL, E. K., Hrsg., Elsevier, **1948**, S. 115–156, ISBN: 9780120078011. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60674-4.
- [135] Enger, B. C.; Holmen, A., "Nickel and Fischer-Tropsch Synthesis," *Catalysis Reviews*, Jg. 54, Nr. 4, S. 437–488, **2012**. DOI: 10.1080/01614940.2012.670088.
- [136] Vannice, M. A., "The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals IV. The kinetic behavior of CO hydrogenation over Ni catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 44, Nr. 1, S. 152–162, **1976**. DOI: 10.1016/0021-9517(76)90384-5.
- [137] Somorjai, G. A., "The Catalytic Hydrogenation of Carbon Monoxide. The Formation of C₁ Hydrocarbons," *Catalysis Reviews*, Jg. 23, Nr. 1-2, S. 189–202, **1981**. DOI: 10.1080/ 03602458108068075.
- [138] Kopyscinski, J.; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M., "Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009," *Fuel*, Jg. 89, Nr. 8, S. 1763–1783, **2010**. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.01.027.
- [139] Perego, C.; Bortolo, R.; Zennaro, R., "Gas to liquids technologies for natural gas reserves valorization: The Eni experience," *Catalysis Today*, Jg. 142, Nr. 1-2, S. 9–16, **2009**. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.01.006.
- [140] Pichler, V. H. et al., "Polymethylen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff," Die Makromolekulare Chemie, Jg. 70, Nr. 1, S. 12–22, 1964. DOI: 10.1002/macp.1964.020700102.
- [141] Rao, V. et al., "Iron-based catalysts for slurry-phase Fischer-Tropsch process: Technology review," *Fuel Processing Technology*, Jg. 30, Nr. 1, S. 83–107, **1992**. DOI: 10.1016/0378-3820(92)90077-4.

- [142] Lutz, A.; Heubach, D.; Lang-Koetz, C. (2007). "Umweltwirkungen der Farbstoffsolarzelle - Analyse des Ruthenium-Vorkommens und Bewertung des Ruthenium-Farbstoffs, Bericht aus dem BMBF-Forschungsprojekt ColorSol®," Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und Organisation, [Online] Adresse: https://wiki.iao.fraunhofer.de/images/studien/ rutheniumstudie.pdf, abgerufen am 31.05.2020.
- [143] Cowley, A. (2019). "Pgm Market Report, May 2019." Johnson Matthey Plc, Hrsg.,
 [Online] Adresse: http://www.platinum.matthey.com/documents/new-item/pgm%
 20market%20reports/pgm_market_report_may_19.pdf, abgerufen am 31.05.2020.
- [144] Zhang, J.; Abbas, M.; Chen, J., "The evolution of Fe phases of a fused iron catalyst during reduction and Fischer-Tropsch synthesis," *Catalysis Science & Technology*, Jg. 7, Nr. 16, S. 3626–3636, 2017. DOI: 10.1039/C7CY01001J.
- [145] Stein, K. C.; Thompson, G. P.; Anderson, R. B., "Studies of the Fischer–Tropsch Synthesis. XVII. Changes of Iron Catalysts during Pretreatment and Synthesis," *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 61, Nr. 7, S. 928–932, **1957**. DOI: 10.1021/j150553a018.
- [146] Smit, E. de; Weckhuysen, B. M., "The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour," eng, *Chemical Society reviews*, Jg. 37, Nr. 12, S. 2758–2781, **2008**. DOI: 10.1039/B805427D.
- [147] Riedel, T. et al., "Fischer–Tropsch on Iron with H₂ /CO and H₂ /CO₂ as Synthesis Gases: The Episodes of Formation of the Fischer–Tropsch Regime and Construction of the Catalyst," *Topics in Catalysis*, Jg. 26, Nr. 1-4, S. 41–54, **2003**. DOI: 10.1023/B: TOCA.0000012986.46680.28.
- [148] Herranz, T. et al., "Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas," *Journal of Catalysis*, Jg. 243, Nr. 1, S. 199–211, 2006. DOI: 10.1016/ j.jcat.2006.07.012.
- [149] Reymond, J. P.; Mériaudeau, P.; Teichner, S. J., "Changes in the surface structure and composition of an iron catalyst of reduced or unreduced Fe₂O₃ during the reaction of carbon monoxide and hydrogen," *Journal of Catalysis*, Jg. 75, Nr. 1, S. 39–48, **1982**. DOI: 10.1016/0021-9517(82)90119-1.
- [150] Cheng, J. et al., "Density Functional Theory Study of Iron and Cobalt Carbides for Fischer-Tropsch Synthesis," *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 114, Nr. 2, S. 1085– 1093, **2010**. DOI: 10.1021/jp908482q.
- [151] Wezendonk, T. A. et al., "Controlled formation of iron carbides and their performance in Fischer-Tropsch synthesis," *Journal of Catalysis*, Jg. 362, S. 106–117, **2018**. DOI: 10.1016/j.jcat.2018.03.034.
- [152] Satterfield, C. N. et al., "Effect of water on the iron-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, Jg. 25, Nr. 3, S. 407–414, **1986**. DOI: 10.1021/i300023a007.

- [153] Li, S. et al., "Promoted Iron-Based Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis: Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties," *Journal of Catalysis*, Jg. 206, Nr. 2, S. 202–217, **2002**. DOI: 10.1006/jcat.2001.3506.
- [154] Mahajan, D. et al., "Evaluation of Nanosized Iron in Slurry-Phase Fischer-Tropsch Synthesis," Energy & Fuels, Jg. 17, Nr. 5, S. 1210–1221, 2003. DOI: 10.1021/ef0300343.
- Butt, J. B., "Carbide phases on iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts part I: Characterization studies," *Catalysis Letters*, Jg. 7, Nr. 1-4, S. 61–81, 1991. DOI: 10.1007/BF00764492.
- Butt, J. B., "Carbide phases on iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts part II: Some reaction studies," *Catalysis Letters*, Jg. 7, Nr. 1-4, S. 83–105, 1991. DOI: 10.1007/BF00764493.
- [157] Dictor, R. A.; Bell, A. T., "Fischer-Tropsch synthesis over reduced and unreduced iron oxide catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 97, Nr. 1, S. 121–136, **1986**. DOI: 10.1016/0021-9517(86)90043-6.
- [158] Grzybek, T.; Papp, H.; Baerns, N., "Fe/Mn oxide catalysts for fischer-tropsch synthesis," *Applied Catalysis*, Jg. 29, Nr. 2, S. 335–350, **1987**. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82903-6.
- [159] Grzybek, T.; Papp, H.; Baerns, M., "Iron/manganese oxide catalysts for fischer-tropsch synthesis," Applied Catalysis, Jg. 29, Nr. 2, S. 351–359, 1987. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82904-8.
- [160] Shroff, M. D. et al., "Activation of Precipitated Iron Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 156, Nr. 2, S. 185–207, **1995**. DOI: 10.1006/jcat.1995.1247.
- [161] Riedel, T. et al., "Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 186, Nr. 1-2, S. 201–213, **1999**. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00173-8.
- [162] Moreno-Castilla, C.; Salas-Peregrín, M. A.; López-Garzón, F. J., "Hydrogenation of CO₂ and CO by Fe catalysts obtained from Fe₂(CO)₉ and Fe₃(CO)₁₂ clusters supported on activated carbons," *Fuel*, Jg. 74, Nr. 6, S. 830–835, **1995**. DOI: 10.1016/0016-2361(95)00020-6.
- [163] Riedel, T. et al., "Kinetics of CO₂ Hydrogenation on a K-Promoted Fe Catalyst," Industrial & Engineering Chemistry Research, Jg. 40, Nr. 5, S. 1355–1363, 2001. DOI: 10.1021/ie000084k.
- [164] Fiato, R. A. et al.: "Iron catalyzed CO₂ hydrogenation to liquid hydrocarbons," in Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, Proceedings of the Fourth International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Studies in Surface Science and Catalysis, Inui, T. et al., Hrsg., Bd. 114, Elsevier, **1998**, S. 339–344, ISBN: 9780444825742. DOI: 10.1016/S0167-2991(98)80767-2.

- [165] Krishnamoorthy, S.; Li, A.; Iglesia, E., "Pathways for CO₂ Formation and Conversion During Fischer–Tropsch Synthesis on Iron-Based Catalysts," *Catalysis Letters*, Jg. 80, Nr. 1/2, S. 77–86, **2002**. DOI: 10.1023/A:1015382811877.
- [166] Choi, M.-J. et al., "Hydrogenation of CO₂ over Fe-K based catalysts in a fixed bed reactors at elevated pressure," *Korean Journal of Chemical Engineering*, Jg. 18, Nr. 5, S. 646–651, 2001. DOI: 10.1007/BF02706381.
- [167] Dorner, R. W. et al., "Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons," *Energy Environ. Sci.*, Jg. 3, Nr. 7, S. 884, **2010**. DOI: 10.1039/c001514h.
- [168] Kumaran Gnanamani, M. et al.: "Hydrogenation of Carbon Dioxide to Liquid Fuels," in Green Carbon Dioxide, Centi, G.; Perathoner, S., Hrsg., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2014, S. 99–118, ISBN: 9781118831922. DOI: 10.1002/9781118831922.ch4.
- [169] Sai Prasad, P. S. et al., "Fischer–Tropsch Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation on Fe-Based Catalysts," *Catalysis Surveys from Asia*, Jg. 12, Nr. 3, S. 170–183, 2008. DOI: 10.1007/s10563-008-9049-1.
- [170] Yao, Y. et al., "Fischer-Tropsch Synthesis Using H₂/CO/CO₂ Syngas Mixtures over an Iron Catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 50, Nr. 19, S. 11002– 11012, **2011**. DOI: 10.1021/ie200690y.
- [171] Jiang, F. et al., "Hydrogenation of CO₂ into hydrocarbons: enhanced catalytic activity over Fe-based Fischer–Tropsch catalysts," *Catalysis Science & Technology*, Jg. 8, Nr. 16, S. 4097–4107, **2018**. DOI: 10.1039/C8CY00850G.
- [172] Kangvansura, P. et al., "Product distribution of CO₂ hydrogenation by K- and Mnpromoted Fe catalysts supported on N -functionalized carbon nanotubes," *Catalysis Today*, Jg. 275, S. 59–65, **2016**. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.045.
- [173] Wang, Q.; Chen, Y.; Li, Z., "Research Progress of Catalysis for Low-Carbon Olefins Synthesis Through Hydrogenation of CO₂," eng, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Jg. 19, Nr. 6, S. 3162–3172, **2019**. DOI: 10.1166/jnn.2019.16586.
- [174] Dry, M. E.; Du Plessis, J. A. K.; Leuteritz, G. M., "The influence of structural promoters on the surface properties of reduced magnetite catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 6, Nr. 2, S. 194–199, **1966**. DOI: 10.1016/0021-9517(66)90049-2.
- Bukur, D. B.; Mukesh, D.; Patel, S. A., "Promoter effects on precipitated iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 29, Nr. 2, S. 194–204, **1990**. DOI: 10.1021/ie00098a008.
- [176] Li, S. et al., "Effects of Zn, Cu, and K Promoters on the Structure and on the Reduction, Carburization, and Catalytic Behavior of Iron-Based Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst," *Catalysis Letters*, Jg. 77, Nr. 4, S. 197–205, **2001**. DOI: 10.1023/A:1013284217689.

- [177] Dry, M. E. et al., "Heats of chemisorption on promoted iron surfaces and the role of alkali in Fischer-Tropsch synthesis," *Journal of Catalysis*, Jg. 15, Nr. 2, S. 190–199, **1969**. DOI: 10.1016/0021-9517(69)90023-2.
- [178] Guettel, R.; Kunz, U.; Turek, T., "Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis," Chemical Engineering & Technology, Jg. 31, Nr. 5, S. 746–754, 2008. DOI: 10.1002/ceat.200800023.
- [179] La Osa, A. R. de et al., "Influence of Cobalt Precursor on Efficient Production of Commercial Fuels over FTS Co/SiC Catalyst," *Catalysts*, Jg. 6, Nr. 7, S. 98, 2016. DOI: 10.3390/catal6070098.
- [180] Cronauer, D. C. et al., "Fischer–Tropsch Synthesis: Preconditioning Effects Upon Co-Containing Promoted and Unpromoted Catalysts," *Catalysis Letters*, Jg. 142, Nr. 6, S. 698–713, **2012**. DOI: 10.1007/s10562-012-0818-0.
- Bianchi, C. L.; Ragaini, V., "Co/SiO₂ for Fischer–Tropsch Synthesis: Comparison Among Different Preparation Methods," *Catalysis Letters*, Jg. 95, Nr. 1/2, S. 61–65, 2004. DOI: 10.1023/B:CATL.0000023723.72901.2c.
- Song, S.-H. et al., "Effect of Calcination Temperature on the Activity and Cobalt Crystallite Size of Fischer-Tropsch Co-Ru-Zr/SiO₂ Catalyst," *Catalysis Letters*, Jg. 129, Nr. 1-2, S. 233-239, 2009. DOI: 10.1007/s10562-008-9803-z.
- [183] van de Loosdrecht, J. et al., "Calcination of Co-Based Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts," *Topics in Catalysis*, Jg. 26, Nr. 1-4, S. 121–127, **2003**. DOI: 10.1023/B: TOCA.0000012992.97670.0a.
- [184] Huffman, G. P. et al., "In-Situ XAFS Investigation of K-Promoted Co Catalysts," Journal of Catalysis, Jg. 151, Nr. 1, S. 17–25, 1995. DOI: 10.1006/jcat.1995.1003.
- [185] Karimi, A. et al., "Fischer-Tropsch synthesis over ruthenium-promoted Co/Al₂O₃ catalyst with different reduction procedures," *Journal of Natural Gas Chemistry*, Jg. 19, Nr. 5, S. 503–508, **2010**. DOI: 10.1016/S1003-9953(09)60111-0.
- [186] Niemelä, M. K. et al., "The activity of the CoSiO₂ catalyst in relation to pretreatment," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 156, Nr. 2, S. 319–334, **1997**. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00044-6.
- [187] Moon, S. H.; Yoon, K. E., "Kinetic behavior of partially reduced Co/Al₂O₃ catalysts in CO hydrogenation," *Applied Catalysis*, Jg. 16, Nr. 3, S. 289–300, **1985**. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)84394-8.
- [188] Borg, Ø. et al., "Fischer–Tropsch synthesis over γ-alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables," *Journal of Catalysis*, Jg. 248, Nr. 1, S. 89–100, **2007**. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.03.008.
- [189] Storsæter, S. et al., "Study of the effect of water on Fischer–Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 231, Nr. 2, S. 405–419, 2005. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.01.036.

- [190] Bezemer, G. L. et al., "Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts," eng, *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 128, Nr. 12, S. 3956–3964, **2006**. DOI: 10.1021/ja058282w.
- [191] Diehl, F.; Khodakov, A. Y., "Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Noble Metals: a Review," Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP, Jg. 64, Nr. 1, S. 11–24, 2009. DOI: 10.2516/ogst:2008040.
- [192] den Breejen, J. P. et al., "On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis," eng, *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 131, Nr. 20, S. 7197–7203, 2009. DOI: 10.1021/ja901006x.
- [193] Iglesia, E., "Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts," Applied Catalysis A: General, Jg. 161, Nr. 1-2, S. 59–78, 1997. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00186-5.
- [194] Jacobs, G. et al., "Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 233, Nr. 1-2, S. 263–281, 2002. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00195-3.
- [195] Spivey, J. J.; Morales, F.; Weckhuysen, B. M.: Catalysis, Promotion Effects in Co-based Fischer- Tropsch Catalysis, Specialist periodical reports. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2006, 40 S., ISBN: 978-0-85404-239-5.
- [196] Rytter, E.; Holmen, A., "On the support in cobalt Fischer–Tropsch synthesis—Emphasis on alumina and aluminates," *Catalysis Today*, Jg. 275, S. 11–19, **2016**. DOI: 10.1016/j. cattod.2015.11.042.
- [197] Huber, T.: "Untersuchung des Einflusses verschiedener Trägermaterialien und Promotoren auf die heterogen katalysierte Umsetzung von CO und CO₂ mit H₂," Masterarbeit, Fakultät für Ingenieurswissenschaften - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2013.
- [198] Kruse, N. et al., "Nanostructured Encapsulated Catalysts for Combination of Fischer-Tropsch Synthesis and Hydroprocessing," *ChemCatChem*, Jg. 7, Nr. 6, S. 1018–1022, 2015. DOI: 10.1002/cctc.201403004.
- [199] Valero-Romero, M. J. et al., "Carbon/H-ZSM-5 composites as supports for bi-functional Fischer–Tropsch synthesis catalysts," *Catalysis Science & Technology*, Jg. 6, Nr. 8, S. 2633– 2646, **2016**. DOI: 10.1039/C5CY01942G.
- [200] da Silva, L. S. et al.: "Zeolites as Potential Structures in Obtaining Jet Fuel Through the Fischer–Tropsch Synthesis," in *Zeolites - Useful Minerals*, Belviso, C., Hrsg., InTech, 2016, ISBN: 978-953-51-2576-1. DOI: 10.5772/63662.
- [201] Fraenkel, D.; Gates, B. C., "Shape-selective Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by zeoliteentrapped cobalt clusters," *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 102, Nr. 7, S. 2478–2480, **1980**. DOI: 10.1021/ja00527a067.

- [202] McMahon, K., "Dispersed cobalt-containing zeolite Fischer-Tropsch catalysts," Journal of Catalysis, Jg. 106, Nr. 1, S. 47–53, 1987. DOI: 10.1016/0021-9517(87)90209-0.
- [203] Wang, S. et al., "Improved Fischer–Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts," *Fuel*, Jg. 108, S. 597–603, **2013**. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.02.021.
- [204] Visconti, C. G. et al., "An experimental investigation of Fischer–Tropsch synthesis over washcoated metallic structured supports," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 370, Nr. 1-2, S. 93–101, **2009**. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.09.023.
- [205] Visconti, C. G. et al., "Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer– Tropsch synthesis in tubular reactors," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 171, Nr. 3, S. 1294–1307, **2011**. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.014.
- [206] Han, Z.; Fina, A., "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review," *Progress in Polymer Science*, Jg. 36, Nr. 7, S. 914–944, **2011**. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004.
- Haynes, W. M.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition, eng, 92th ed. Hoboken: CRC Press, 2011, 2624 S., ISBN: 9781439855119.
- [208] Rose, A.: "Nano-carbon supported cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis," Dissertation, Fakultät für Ingenieurswissenschaften - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Shaker Verlag, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2013, ISBN: 978-3-8440-2786-0.
- [209] Thiessen, J.: "Immobilisation of Carbon Nanotubes and their Use as Support for Cobalt Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts," Dissertation, Fakultät für Ingenieurswissenschaften
 - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2014.
- [210] Jung, A.: "Einsatz von Kohlenstoff-Nanomaterialien als neuartige Katalysatorträger, am Beispiel von Hydrierreaktionen und der Fischer-Tropsch-Synthese," Dissertation, Fakultät für Ingenieurswissenschaften - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Shaker Verlag, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2009, 249 S., ISBN: 978-3-8322-8038-3.
- [211] Rose, A. et al., "Unpromoted and Mn-Promoted Cobalt Catalyst Supported on Carbon Nanotubes for Fischer-Tropsch Synthesis," *Chemical Engineering & Technology*, Jg. 37, Nr. 4, S. 683–691, **2014**. DOI: 10.1002/ceat.201300766.
- [212] Li, Z. et al., "Novel Method for Preparing a Carbon Nanotube-Supported Cobalt Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis: Hydrogen Dielectric-Barrier Discharge Plasma," *Transacti*ons of Tianjin University, Jg. 23, Nr. 1, S. 20–25, **2017**. DOI: 10.1007/s12209-016-0018-x.
- [213] Hatami, B. et al., "Effects of Functionalization of Carbon Nanotubes on Activity and Selectivity of Co/CNT Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis," *Physical Chemistry Research*, Jg. 6, Nr. 4, S. 795–804, **2018**. DOI: 10.22036/pcr.2018.132457.1488.
- [214] Gnanamani, M. K. et al., "Fischer Tropsch synthesis: Deuterium isotopic study for the formation of oxygenates over CeO₂ supported Pt–Co catalysts," *Catalysis Communications*, Jg. 25, S. 12–17, **2012**. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.03.028.

- [215] Gnanamani, M. K. et al., "Fischer–Tropsch synthesis: Metal–support interfacial contact governs oxygenates selectivity over CeO₂ supported Pt–Co catalysts," *Applied Catalysis* A: General, Jg. 393, Nr. 1-2, S. 17–23, **2011**. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.11.019.
- [216] Spadaro, L. et al., "Metal-support interactions and reactivity of Co/CeO₂ catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis reaction," *Journal of Catalysis*, Jg. 234, Nr. 2, S. 451–462, 2005. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.07.006.
- [217] Lillebø, A. et al., "Fischer–Tropsch Synthesis on SiC-Supported Cobalt Catalysts," Topics in Catalysis, Jg. 56, Nr. 9-10, S. 730–736, 2013. DOI: 10.1007/s11244-013-0032-3.
- [218] Yu, L. et al., "Highly active Co/SiC catalysts with controllable dispersion and reducibility for Fischer–Tropsch synthesis," *Fuel*, Jg. 112, S. 483–488, **2013**. DOI: 10.1016/j.fuel.2013. 04.072.
- [219] Bertole, C.; Kiss, G.; Mims, C. A., "The effect of surface-active carbon on hydrocarbon selectivity in the cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis," *Journal of Catalysis*, Jg. 223, Nr. 2, S. 309–318, **2004**. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.02.001.
- [220] Ma, W.-P.; Ding, Y.-J.; Lin, L.-W., "Fischer-Tropsch Synthesis over Activated-Carbon-Supported Cobalt Catalysts: Effect of Co Loading and Promoters on Catalyst Performance," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 43, Nr. 10, S. 2391–2398, 2004. DOI: 10.1021/ie034116q.
- [221] Zhao, Z. et al., "Increasing the activity and selectivity of Co-based FTS catalysts supported by carbon materials for direct synthesis of clean fuels by the addition of chromium," *Journal of Catalysis*, Jg. 370, S. 251–264, **2019**. DOI: 10.1016/j.jcat.2018.12.022.
- [222] Hao, Q.-Q. et al., "Fischer-Tropsch synthesis over cobalt/montmorillonite promoted with different interlayer cations," *Fuel*, Jg. 109, S. 33–42, **2013**. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.033.
- [223] Zhao, Y.-H. et al., "Cobalt-supported carbon and alumina co-pillared montmorillonite for Fischer–Tropsch synthesis," *Fuel Processing Technology*, Jg. 138, S. 116–124, **2015**. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.05.019.
- [224] Zhao, Y.-H. et al., "Effective activation of montmorillonite and its application for Fischer-Tropsch synthesis over ruthenium promoted cobalt," *Fuel Processing Technology*, Jg. 136, S. 87–95, **2015**. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.10.019.
- [225] Morales, F.; Weckhuysen, B. M., "Promotion Effects in Co-Based Fischer—Tropsch Catalysis," *ChemInform*, Jg. 38, Nr. 2, 2007. DOI: 10.1002/chin.200702219.
- [226] Tsubaki, N.; Sun, S.; Fujimoto, K., "Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis," *Journal of Catalysis*, Jg. 199, Nr. 2, S. 236-246, **2001**. DOI: 10.1006/jcat.2001.3163.
- [227] Kogelbauer, A.; Goodwin, J. J. G.; Oukaci, R., "Ruthenium Promotion of Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch Catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 160, Nr. 1, S. 125–133, **1996**. DOI: 10.1006/jcat.1996.0130.

- [228] Girardon, J. S. et al., "Cobalt dispersion, reducibility, and surface sites in promoted silicasupported Fischer–Tropsch catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 248, Nr. 2, S. 143–157, 2007. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.03.002.
- [229] Mauldin, C. H.; Vamado, D. E.: "Rhenium as a promoter of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts," in *Natural Gas Conversion VI*, Studies in Surface Science and Catalysis, Fleisch, T. H.; Iglesia, E.; Spivey, J. J., Hrsg., Bd. 136, Elsevier, 2001, S. 417–422, ISBN: 9780444505446. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80339-6.
- [230] Xu, D. et al., "Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru," *Catalysis Letters*, Jg. 102, Nr. 3-4, S. 229–235, 2005. DOI: 10.1007/s10562-005-5861-7.
- [231] Zsoldos, Z.; Hoffer, T.; Guczi, L., "Structure and catalytic activity of alumina-supported platinum-cobalt bimetallic catalysts. 1. Characterization by x-ray photoelectron spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 95, Nr. 2, S. 798–801, **1991**. DOI: 10.1021/j100155a058.
- [232] Hilmen, A. M.; Schanke, D.; Holmen, A., "TPR study of the mechanism of rhenium promotion of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts," *Catalysis Letters*, Jg. 38, Nr. 3-4, S. 143–147, **1996**. DOI: 10.1007/BF00806560.
- [233] Vada, S. et al., "Fischer-Tropsch synthesis on supported cobalt catalysts promoted by platinum and rhenium," *Topics in Catalysis*, Jg. 2, Nr. 1-4, S. 155–162, **1995**. DOI: 10.1007/bf01491963.
- [234] Ma, W. et al., "Fischer-Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25%Co/Al₂O₃ catalyst," *Applied Catalysis* A: General, Jg. 437-438, S. 1–9, **2012**. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.05.037.
- [235] Yankin, A. M.; Balakirev, V. F., "Phase Equilibria in the Co–Mn–Ti–O System over Wide Ranges of Temperatures and Oxygen Pressures," *Inorganic Materials*, Jg. 38, Nr. 4, S. 309–319, **2002**. DOI: 10.1023/A:1015150300878.
- [236] Das, D.; Ravichandran, G.; Chakrabarty, D. K., "Synthesis of light alkenes from syngas on silicalite-1 supported cobalt and cobalt-manganese catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 131, Nr. 2, S. 335–345, **1995**. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00141-7.
- [237] Johnson, G. R. et al., "Investigations of element spatial correlation in Mn-promoted Co-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 328, S. 111–122, 2015. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.12.011.
- [238] Das, D.; Ravichandran, G.; Chakrabarty, D. K., "Conversion of syngas to light olefins over silicalite-1 supported iron and cobalt catalysts: Effect of manganese addition," *Catalysis Today*, Jg. 36, Nr. 3, S. 285–293, **1997**. DOI: 10.1016/S0920-5861(96)00227-1.

- [239] Johnson, G. R.; Werner, S.; Bell, A. T., "An Investigation into the Effects of Mn Promotion on the Activity and Selectivity of Co/SiO₂ for Fischer–Tropsch Synthesis: Evidence for Enhanced CO Adsorption and Dissociation," ACS Catalysis, Jg. 5, Nr. 10, S. 5888–5903, 2015. DOI: 10.1021/acscatal.5b01578.
- [240] Morales, F. et al., "Effects of manganese oxide promoter on the CO and H₂ adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 246, Nr. 1, S. 91–99, **2007**. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.11.014.
- [241] Marcus, Y.: Ion properties, eng. New York: Dekker, 1997, 259 S., ISBN: 978-0824700119.
- [242] Johnson, G. R.; Bell, A. T., "Effects of Lewis acidity of metal oxide promoters on the activity and selectivity of Co-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 338, S. 250–264, **2016**. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.03.022.
- [243] Schröder, D. et al., "Influence of the formation of short-chain olefins by manganese/cobaltcatalyzed Fischer–Tropsch synthesis on the selectivity and effective reaction rate," *Catalysis Science & Technology*, Jg. 10, Nr. 2, S. 475–483, **2020**. DOI: 10.1039/C9CY02022E.
- [244] Mansouri, M. et al., "Kinetics studies of nano-structured cobalt-manganese oxide catalysts in Fischer-Tropsch synthesis," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Jg. 19, Nr. 4, S. 1177–1183, **2013**. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.12.015.
- [245] Atashi, H. et al., "Kinetic study of Fischer-Tropsch process on titania-supported cobaltmanganese catalyst," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Jg. 16, Nr. 6, S. 952–961, **2010**. DOI: 10.1016/j.jiec.2010.04.005.
- [246] Boffa, A. B. et al., "Lewis acidity as an explanation for oxide promotion of metals: implications of its importance and limits for catalytic reactions," *Catalysis Letters*, Jg. 27, Nr. 3-4, S. 243–249, **1994**. DOI: 10.1007/BF00813909.
- [247] Sachtler, W. M. H.; Ichikawa, M., "Catalytic site requirements for elementary steps in syngas conversion to oxygenates over promoted rhodium," *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 90, Nr. 20, S. 4752–4758, **1986**. DOI: 10.1021/j100411a009.
- [248] Richmond, T. G.; Basolo, F.; Shriver, D. F., "Bifunctional activation of coordinated carbon monoxide: a kinetic study of Lewis acid induced alkyl migration," *Inorganic Chemistry*, Jg. 21, Nr. 3, S. 1272–1273, **1982**. DOI: 10.1021/ic00133a082.
- [249] Correa, F. et al., "Surface-induced alkyl migration reactions in metal carbonyls," Journal of the American Chemical Society, Jg. 102, Nr. 15, S. 5112–5114, 1980. DOI: 10.1021/ ja00535a057.
- [250] Tsakoumis, N. E. et al., "Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts, A review," *Catalysis Today*, Jg. 154, Nr. 3-4, S. 162–182, **2010**. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.077.
- [251] Viljoen, E. L.; van Steen, E., "Rate of Oxidation of a Cobalt Catalyst in Water and Water/Hydrogen Mixtures: Influence of Platinum as a Reduction Promoter," *Catalysis Letters*, Jg. 133, Nr. 1-2, S. 8–13, **2009**. DOI: 10.1007/s10562-009-0169-7.

- [252] van Berge, P. et al., "Oxidation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts as a deactivation mechanism," *Catalysis Today*, Jg. 58, Nr. 4, S. 321–334, **2000**. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00265-0.
- [253] van Steen, E. et al., "Stability of nanocrystals: thermodynamic analysis of oxidation and re-reduction of cobalt in water/hydrogen mixtures," eng, *The journal of physical chemistry. B*, Jg. 109, Nr. 8, S. 3575–3577, **2005**. DOI: 10.1021/jp0451360.
- [254] Schanke, D. et al., "Reoxidation and Deactivation of Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts," *Energy & Fuels*, Jg. 10, Nr. 4, S. 867–872, **1996**. DOI: 10.1021/ef950197u.
- [255] van de Loosdrecht, J. et al., "Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation?" Catalysis Today, Jg. 123, Nr. 1-4, S. 293–302, 2007. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.02.032.
- [256] Dalai, A. K.; Davis, B. H., "Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 348, Nr. 1, S. 1–15, **2008**. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.06.021.
- [257] Bertole, C. J.; Mims, C. A.; Kiss, G., "The Effect of Water on the Cobalt-Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis," *Journal of Catalysis*, Jg. 210, Nr. 1, S. 84–96, 2002. DOI: 10.1006/jcat.2002.3666.
- [258] Borg, Ø. et al., "The Effect of Water on the Activity and Selectivity for γ-Alumina Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts with Different Pore Sizes," *Catalysis Letters*, Jg. 107, Nr. 1-2, S. 95–102, **2006**. DOI: 10.1007/s10562-005-9736-8.
- [259] Rytter, E.; Holmen, A., "Perspectives on the Effect of Water in Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis," ACS Catalysis, Jg. 7, Nr. 8, S. 5321–5328, 2017. DOI: 10.1021/acscatal. 7b01525.
- [260] Kim, S.-M. et al., "Effect of CO₂ in the feed stream on the deactivation of Co/γ-Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalyst," *Catalysis Communications*, Jg. 9, Nr. 13, S. 2269–2273, 2008. DOI: 10.1016/j.catcom.2008.05.016.
- [261] Jalama, K. et al., "Fischer-Tröpsch synthesis over Co/TiO₂: Effect of ethanol addition," *Fuel*, Jg. 86, Nr. 1-2, S. 73–80, **2007**. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.06.009.
- [262] Zhou, W. et al., "Effects of methanol co-feeding in F–T synthesis on a silica supported Co-catalyst," *Fuel Processing Technology*, Jg. 89, Nr. 11, S. 1113–1120, **2008**. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.05.004.
- [263] Bartholomew, C. H., "Mechanisms of catalyst deactivation," Applied Catalysis A: General, Jg. 212, Nr. 1-2, S. 17–60, 2001. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
- [264] Agrawal, P.; Katzer, J. R.; Manogue, W. H., "Methanation over transition metal catalysts III. Co/Al₂O₃ in sulfur-poisoning studies," *Journal of Catalysis*, Jg. 69, Nr. 2, S. 327–344, 1981. DOI: 10.1016/0021-9517(81)90169-X.

- [265] Li, J.; Coville, N. J., "Effect of boron on the sulfur poisoning of Co/TiO₂ Fischer– Tropsch catalysts," Applied Catalysis A: General, Jg. 208, Nr. 1-2, S. 177–184, 2001. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00705-5.
- [266] Visconti, C. G. et al., "Fischer–Tropsch synthesis on sulphur poisoned Co/Al₂O₃ catalyst," Applied Catalysis A: General, Jg. 330, S. 49–56, 2007. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.07.009.
- [267] Madikizela-Mnqanqeni, N. N.; Coville, N. J., "The effect of sulfur addition during the preparation of Co/Zn/TiO₂ Fischer–Tropsch catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 340, Nr. 1, S. 7–15, **2008**. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.01.028.
- [268] Curtis, V. et al., "The effect of sulfur on supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts," *Catalysis Today*, Jg. 49, Nr. 1-3, S. 33–40, **1999**. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00405-2.
- [269] Bartholomew, C. H.; Bowman, R. M., "Sulfur poisoning of cobalt and iron fischer-tropsch catalysts," Applied Catalysis, Jg. 15, Nr. 1, S. 59–67, 1985. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)81487-6.
- [270] Madon, R. J.; Seaw, H., "Effect of Sulfur on the Fischer-Tropsch Synthesis," *Catalysis Reviews*, Jg. 15, Nr. 1, S. 69–106, **1977**. DOI: 10.1080/03602457708081722.
- [271] Chaffee, A. L.; Campbell, I.; Valentine, N., "Sulfur Poisoning of Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts in a Fixed-Bed Reactor," *Applied Catalysis*, Jg. 47, Nr. 2, S. 253–276, 1989. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)83232-7.
- [272] Pendyala, V. R. R. et al., "Fischer–Tropsch synthesis: effect of ammonia impurities in syngas feed over a cobalt/alumina catalyst," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 468, S. 38–43, 2013. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.07.060.
- [273] Behrmann, W. C. et al.: "Slurry Hydrocarbon synthesis process with increased catalyst life," Pat. WO9850487A1, **1998**.
- [274] Yung, M. M.; Jablonski, W. S.; Magrini-Bair, K. A., "Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas," *Energy & Fuels*, Jg. 23, Nr. 4, S. 1874–1887, 2009. DOI: 10.1021/ef800830n.
- Bain, R. L. et al., "Evaluation of Catalyst Deactivation during Catalytic Steam Reforming of Biomass-Derived Syngas," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 44, Nr. 21, S. 7945–7956, 2005. DOI: 10.1021/ie050098w.
- [276] Wei, X.; Schnell, U.; Hein, K., "Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation," *Fuel*, Jg. 84, Nr. 7-8, S. 841–848, **2005**. DOI: 10.1016/j.fuel. 2004.11.022.
- [277] Saib, A. M. et al., "Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts," *Catalysis Today*, Jg. 154, Nr. 3-4, S. 271–282, 2010.
 DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.008.

- [278] Yin, Y. et al., "Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect," eng, *Science (New York, N.Y.)*, Jg. 304, Nr. 5671, S. 711–714, **2004**. DOI: 10.1126/science.1096566.
- [279] Chernavskii, P. A. et al., "Formation of Hollow Spheres upon Oxidation of Supported Cobalt Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 112, Nr. 26, S. 9573–9578, 2008. DOI: 10.1021/jp0770070.
- [280] Moodley, D. J. et al.: "The Formation and Influence of Carbon on Cobalt-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts," in Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis, Chemical Industries, Occelli, M.; Davis, B. H., Hrsg., Bd. 20094829, CRC Press, 2009, ISBN: 978-1-4200-6256-4. DOI: 10.1201/9781420062571.ch4.
- [281] Iglesia, E. et al.: "Dispersion, support, and bimetallic effects in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts," in *Natural Gas Conversion II Proceedings of the Third Natural Gas Conversion Symposium*, Studies in Surface Science and Catalysis, Curry-Hyde, H. E.; Howe, R. F., Hrsg., Bd. 81, Elsevier, **1994**, S. 433–442, ISBN: 9780444895356. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)63908-7.
- [282] Bowman, R. M.; Bartholomew, C. H., "Deactivation by carbon of Ru/Al₂O₃ during CO hydrogenation," *Applied Catalysis*, Jg. 7, Nr. 2, S. 179–187, **1983**. DOI: 10.1016/0166-9834(83)80006-2.
- [283] Jung, H.; Thomson, W. J., "Dynamic X-Ray Diffraction Study of an Unreduced Iron Oxide Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis," *Journal of Catalysis*, Jg. 139, Nr. 2, S. 375–382, 1993. DOI: 10.1006/jcat.1993.1033.
- [284] Barbier, A.; Brum Pereira, E.; Martin, G. A., "The role of bulk H and C species in the chain lengthening of Fischer-Tropsch synthesis over nickel," *Catalysis Letters*, Jg. 45, Nr. 3/4, S. 221–226, **1997**. DOI: 10.1023/A:1019071713602.
- [285] Ducreux, O. et al.: "In Situ Characterisation of Cobalt Based Fischer-Tropsch Catalysts : A New Approach to the Active Phase," in *Natural Gas Conversion V, Proceedings* of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium, Studies in Surface Science and Catalysis, Parmaliana, A. et al., Hrsg., Bd. 119, Elsevier, **1998**, S. 125–130, ISBN: 9780444829672. DOI: 10.1016/S0167-2991(98)80419-9.
- [286] Agrawal, P.; Katzer, J. R.; Manogue, W. H., "Methanation over transition metal catalysts II. carbon deactivation of Co/Al₂O₃ in sulfur-free studies," *Journal of Catalysis*, Jg. 69, Nr. 2, S. 312–326, **1981**. DOI: 10.1016/0021-9517(81)90168-8.
- [287] Richardson, J. T.; Vernon, L. W., "The Magnetic Properties of the Cobalt Oxide–Alumina System," *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 62, Nr. 10, S. 1153–1157, **1958**. DOI: 10.1021/j150568a001.
- [288] Wang, W.-J.; Chen, Y.-W., "Influence of metal loading on the reducibility and hydrogenation activity of cobalt/alumina catalysts," *Applied Catalysis*, Jg. 77, Nr. 2, S. 223–233, 1991. DOI: 10.1016/0166-9834(91)80067-7.

- [289] Lojacono, M., "Magnetic and spectroscopic investigations on cobalt-alumina and cobaltmolybdenum-alumina Electron spin resonance of the oxidized, sulfided, and reduced catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 29, Nr. 3, S. 463–474, **1973**. DOI: 10.1016/0021-9517(73)90253-4.
- [290] Ming, H.; Baker, B., "Characterization of cobalt Fischer-Tropsch catalysts I. Unpromoted cobalt-silica gel catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 123, Nr. 1, S. 23–36, 1995. DOI: 10.1016/0926-860X(94)00220-7.
- [291] Arnoldy, P.; Moulijn, J., "Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 93, Nr. 1, S. 38–54, **1985**. DOI: 10.1016/0021-9517(85)90149-6.
- [292] Chin, R. L.; Hercules, D. M., "Surface spectroscopic characterization of cobalt-alumina catalysts," *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 86, Nr. 3, S. 360–367, **1982**. DOI: 10.1021/j100392a016.
- [293] Greegor, R. B. et al., "Investigation of supported cobalt and nickel catalysts by x-ray absorption spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 85, Nr. 9, S. 1232–1235, 1981. DOI: 10.1021/j150609a027.
- [294] Jabłoński, J. M.; Wołcyrz, M.; Krajczyk, L., "On Cobalt Silicate Formation during High-Temperature Calcination of Impregnated Cobalt/Silica Catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 173, Nr. 2, S. 530–534, **1998**. DOI: 10.1006/jcat.1997.1921.
- [295] Ernst, B. et al., "Preparation and characterization of Fischer–Tropsch active Co/SiO₂ catalysts," Applied Catalysis A: General, Jg. 186, Nr. 1-2, S. 145–168, 1999. DOI: 10. 1016/S0926-860X(99)00170-2.
- [296] Backman, L., "A novel Co/SiO₂ catalyst for hydrogenation," *Catalysis Today*, Jg. 43, Nr. 1-2, S. 11–19, **1998**. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00132-1.
- [297] Zhao, R.; Goodwin, J. G.; Oukaci, R., "Attrition assessment for slurry bubble column reactor catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 189, Nr. 1, S. 99–116, **1999**. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00261-6.
- [298] Bemrose, C. R.; Bridgwater, J., "A review of attrition and attrition test methods," *Powder Technology*, Jg. 49, Nr. 2, S. 97–126, **1987**. DOI: 10.1016/0032-5910(87)80054-2.
- [299] Wei, D. et al., "Attrition resistance of cobalt F–T catalysts for slurry bubble column reactor use," Applied Catalysis A: General, Jg. 210, Nr. 1-2, S. 137–150, 2001. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00792-4.
- [300] Nekhamkina, O.; Sheintuch, M., "Cross-flow reactor design for Fischer Tropsch synthesis," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 372, S. 277–293, **2019**. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.060.
- [301] Todic, B. et al., "Effects of process and design parameters on heat management in fixed bed Fischer-Tropsch synthesis reactor," *Korean Journal of Chemical Engineering*, Jg. 35, Nr. 4, S. 875–889, **2018**. DOI: 10.1007/s11814-017-0335-3.

- [302] Fratalocchi, L. et al., "Intensifying heat transfer in Fischer-Tropsch tubular reactors through the adoption of conductive packed foams," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 349, S. 829–837, **2018**. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.108.
- [303] Kaiser, P.; Pöhlmann, F.; Jess, A., "Intrinsic and Effective Kinetics of Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis in View of a Power-to-Liquid Process Based on Renewable Energy," *Chemical Engineering & Technology*, Jg. 37, Nr. 6, S. 964–972, 2014. DOI: 10.1002/ceat.201300815.
- [304] Vervloet, D. et al., "Fischer–Tropsch reaction–diffusion in a cobalt catalyst particle: aspects of activity and selectivity for a variable chain growth probability," *Catalysis Science & Technology*, Jg. 2, Nr. 6, S. 1221, **2012**. DOI: 10.1039/C2CY20060K.
- [305] Kruit, K. D. et al., "Selectivity of the Fischer–Tropsch process: deviations from single alpha product distribution explained by gradients in process conditions," *Catalysis Science* & Technology, Jg. 3, Nr. 9, S. 2210, **2013**. DOI: 10.1039/C3CY00080J.
- [306] Kölbel, H.; Ackermann, P., "Großtechnische Versuche zur Fischer-Tropsch-Synthese im flüssigen Medium," *Chemie Ingenieur Technik - CIT*, Jg. 28, Nr. 6, S. 381–388, 1956. DOI: 10.1002/cite.330280602.
- [307] Kölbel, H.; Rálek, M., "The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase," Catalysis Reviews, Jg. 21, Nr. 2, S. 225–274, 1980. DOI: 10.1080/03602458008067534.
- [308] Guettel, R.; Turek, T., "Comparison of different reactor types for low temperature Fischer– Tropsch synthesis: A simulation study," *Chemical Engineering Science*, Jg. 64, Nr. 5, S. 955–964, **2009**. DOI: 10.1016/j.ces.2008.10.059.
- [309] Espinoza, R. L. et al., "Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective," Applied Catalysis A: General, Jg. 186, Nr. 1-2, S. 13–26, 1999. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00161-1.
- [310] Jewell, J. W.; Johnson, W. B.: "Method for synthesis of organic compounds," Pat. US2543974, 6.03.1951.
- [311] Rottig, W.; Schaller, P.: "Verfahren und Vorrichtung zur Kohlenoxydhyrierung unter Verwendung kupferhaltiger Eisen-Sinterkatalysatoren," Pat. DBP1061306, **1959**.
- [312] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," Journal of the American Chemical Society, Jg. 60, Nr. 2, S. 309–319, 1938. DOI: 10.1021/ ja01269a023.
- [313] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *Journal of* the American Chemical Society, Jg. 73, Nr. 1, S. 373–380, **1951**. DOI: 10.1021/ja01145a126.
- [314] Abell, A. B.; Willis, K. L.; Lange, D. A., "Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials," eng, *Journal of colloid and interface science*, Jg. 211, Nr. 1, S. 39–44, **1999**. DOI: 10.1006/jcis.1998.5986.

- [315] Washburn, E. W., "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material," eng, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Jg. 7, Nr. 4, S. 115–116, 1921.
- [316] Heym, F.: "Dampfdruck und thermische Zersetzung reiner und geträgerter ionischer Flüssigkeiten," Dissertation, Fakultät für Ingenieurswissenschaften - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Ehv Academicpress, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2013, ISBN: 978-3-8674-1907-9.
- [317] Pöhlmann, F.; Jess, A., "Interplay of reaction and pore diffusion during cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis with CO₂-rich syngas," *Catalysis Today*, Nr. 275, S. 172–182, 2016. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.032.
- [318] Post, M. F. et al., "Diffusion limitations in Fischer-Tropsch catalysts," *AIChE Journal*, Jg. 35, Nr. 7, S. 1107–1114, **1989**. DOI: 10.1002/aic.690350706.
- [319] Müllner, S.: "Kinetik und Selektivität von Kobalt-basierten Kinetik und Selektivität von Kobalt-basierten Fischer-Tropsch Katalysatoren zur Synthese niedermolekularer n-Alkane," Masterarbeit, Fakultät für Ingenieurswissenschaften - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2017.
- [320] Huff, G. A.; Satterfield, C. N., "Liquid accumulation in catalyst pores in a Fischer-Tropsch fixed-bed reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Jg. 24, Nr. 4, S. 986–995, **1985**. DOI: 10.1021/i200031a015.
- [321] Seidel, A.: "Fischer-Tropsch-Synthese zur selektiven Erzeugung von Flugturbinenkraftstoff," Fakultät für Ingenieurswissenschaften - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2013.
- [322] Rößler, S.: "Einlaufverhalten von Fischer-Tropsch Katalysatoren.," Masterarbeit, Fakultät für Ingenieurswissenschaften - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2015.
- [323] Donnelly, T. J.; Satterfield, C. N., "Product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts," *Applied Catalysis*, Jg. 52, Nr. 1, S. 93–114, **1989**. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)83375-8.
- [324] Dry, M. E., "Catalytic aspects of industrial Fischer-Tropsch synthesis," Journal of Molecular Catalysis, Jg. 17, Nr. 2-3, S. 133–144, 1982. DOI: 10.1016/0304-5102(82)85025-6.
- [325] van de Loosdrecht, J. et al.: "Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry," in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Reedijk, J.; Poeppelmeier, K. R., Hrsg., Elsevier, 2013, S. 525–557, ISBN: 9780080965291. DOI: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00729-4.
- [326] Basha, O. M. et al., "Fischer–Tropsch Synthesis in Slurry Bubble Column Reactors: Experimental Investigations and Modeling – A Review," International Journal of Chemical Reactor Engineering, Jg. 13, Nr. 3, S. 201–288, 2015. DOI: 10.1515/ijcre-2014-0146.

- [327] Schulz, H., "Major and Minor Reactions in Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt Catalysts," Topics in Catalysis, Jg. 26, Nr. 1-4, S. 73–85, 2003. DOI: 10.1023/B:TOCA.0000012988. 86378.21.
- [328] Schlesinger, M. D. et al., "Chemicals from the Fischer-Tropsch Synthesis," Industrial & Engineering Chemistry, Jg. 46, Nr. 6, S. 1322–1326, 1954. DOI: 10.1021/ie50534a056.
- [329] Gall, D.; Gibson, E. J.; Hall, C. C., "The distribution of alcohols in the products of the fischer-tropsch synthesis," *Journal of Applied Chemistry*, Jg. 2, Nr. 7, S. 371–380, 1952. DOI: 10.1002/jctb.5010020704.
- [330] Kaiser, P.: "Fischer-Tropsch-Synthese an Eisen- und Cobaltkatalysatoren mit kohlendioxidreichem Synthesegas: Ein Beitrag zur Erzeugung flüssiger Kraftstoffe aus regereativer elektrischer Energie und CO₂.," Dissertation, Fakultät für Ingenieurswissenschaften -Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2014.
- [331] Botes, F. G.; Niemantsverdriet, J. W.; van de Loosdrecht, J., "A comparison of cobalt and iron based slurry phase Fischer–Tropsch synthesis," *Catalysis Today*, Jg. 215, S. 112–120, 2013. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.01.013.
- [332] Jordan, D.; Bell, A. T., "The influence of butene on CO hydrogenation over ruthenium," Journal of Catalysis, Jg. 108, Nr. 1, S. 63–76, 1987. DOI: 10.1016/0021-9517(87)90156-4.
- [333] Rößler, S.; Kern, C.; Jess, A., "Sorption and Condensation of Higher Hydrocarbons in a Fischer-Tropsch Catalyst," *Catalysis Science & Technology*, Jg. 9, S. 1902–1910, **2019**. DOI: 10.1039/C8CY02551G.
- [334] Reschetilowski, W.: Einführung in die Heterogene Katalyse, ger. Berlin, Germany: Springer Spektrum, 2015, 277130 S., Reschetilowski, Wladimir (author.), ISBN: 978-3-662-46983-5.
- [335] Thomas, J. M., "Turning Points in Catalysis," Angewandte Chemie International Edition in English, Jg. 33, Nr. 9, S. 913–937, 1994. DOI: 10.1002/anie.199409131.
- [336] Vogel, G. H.: Lehrbuch Chemische Technologie, Grundlagen verfahrenstechnischer Anlagen : [Thermodynamik, Kinetik, Hydrodynamik, Katalysator, Reaktor, Trennung, ger. Weinheim: Wiley-VCH, 2004, 340 S., ISBN: 978-3527310944.
- [337] Berzelius, J. J.: Årsberättelse om framstegen i fysik och kemi: 1835, Årsberättelser om vetenskapernas framsteg. Norstedt, **1835**.
- [338] Schwenk, E. F.: Sternstunden der frühen Chemie, Von Johann Rudolph Glauber bis Justus von Liebig, ger, 2., überarb. Aufl., Orig.-Ausg, Beck'sche Reihe. München: Beck, 2000, Bd. 1252, 288 S., ISBN: 978-3406456015.
- [339] Ertl, G., "Wilhelm Ostwald: Begründer der physikalischen Chemie und Nobelpreisträger 1909," Angewandte Chemie, Jg. 121, Nr. 36, S. 6724–6730, 2009. DOI: 10.1002/ange. 200901193.

- [340] Ostwald, W., "Referat "Über den Wärmewert der Bestandteile der Nahrungsmittel" von F. Stohmann," Definition der Katalyse, Zeitschrift für physikalische Chemie, Nr. 15, S. 705–706, 1894.
- [341] Ostwald, W., "Über Katalyse," Physikalische Zeitschrift, Nr. 3, S. 313–322, 1902.
- [342] Hagen, J.: Industrial catalysis, A practical approach, eng, Third completely revised and enlarged edition. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2015, 544 S., ISBN: 978-3-527-33165-9.
- [343] Emig, G., "Wirkungsweise und Einsatz von Katalysatoren," Chemie in unserer Zeit, Jg. 21, Nr. 4, S. 128–137, 1987. DOI: 10.1002/ciuz.19870210405.
- [344] Behr, A.: Angewandte homogene Katalyse, ger, Master. Weinheim: Wiley-VCH, 2008, 837 S., ISBN: 978-3-527-31666-3.
- [345] Hanefeld, U.; Lefferts, L., Hrsg.: Catalysis, An integrated textbook, eng, Weinheim und Newark: Wiley-VCH und John Wiley & Sons Incorporated, 2018, 387 S., ISBN: 9783527341597.
- [346] Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W.: Concepts of Modern Catalysis and Kinetics.
 Wiley, 2003, ISBN: 9783527305742.
- [347] Stampfl, C.; Scheffler, M., "Anomalous Behavior of Ru for Catalytic Oxidation: A Theoretical Study of the Catalytic Reaction CO+½O₂→CO₂," *Physical Review Letters*, Jg. 78, Nr. 8, S. 1500–1503, **1997**. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1500.
- [348] Langmuir, I., "Part II.—"Heterogeneous reactions". Chemical reactions on surfaces," Trans. Faraday Soc., Jg. 17, Nr. 0, S. 607–620, 1922. DOI: 10.1039/TF9221700607.
- [349] Ertl, G., "Reactions at well-defined surfaces," Surface Science, Jg. 299-300, S. 742–754, 1994. DOI: 10.1016/0039-6028(94)90694-7.
- [350] Laidler, K. J.; Meiser, J. H.: Physical chemistry, eng, 2. ed. Boston: Houghton Mifflin, 1995, 988 S., ISBN: 0395641535.
- [351] Eley, D. D.; RIDEAL, E. K., "Parahydrogen Conversion on Tungsten," Nature, Jg. 146, Nr. 3699, S. 401–402, 1940. DOI: 10.1038/146401d0.
- [352] Sabatier, P.: La Catalyse en Chimie Organique. Librairie polytechnique, 1913.
- [353] Che, M., "Nobel Prize in chemistry 1912 to Sabatier: Organic chemistry or catalysis?" *Catalysis Today*, Jg. 218-219, S. 162–171, **2013**. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.07.006.
- [354] Medford, A. J. et al., "From the Sabatier principle to a predictive theory of transitionmetal heterogeneous catalysis," *Journal of Catalysis*, Jg. 328, S. 36–42, 2015. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.12.033.
- [355] Rothenberg, G.: Catalysis, Concepts and Green Applications, eng, 2nd ed. Newark: John Wiley & Sons Incorporated, 2017, 318 S., ISBN: 9783527343058.

- Balandin, A. A.: "Modern State of the Multiplet Theor of Heterogeneous Catalysis," in Advances in Catalysis, Advances in Catalysis, Eley, D. D.; Pines, H.; Weisz, P. B., Hrsg., Bd. 19, Elsevier, 1969, S. 1–210, ISBN: 9780120078196. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60029-2.
- [357] Knözinger, H.; Kochloefl, K.: "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts," in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Frauenkron, M. et al., Hrsg., 4. Aufl., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, ISBN: 3527306730. DOI: 10.1002/14356007.a05_313.
- [358] Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Hrsg.: Handbook of heterogeneous catalysis, eng,
 1. Aufl., 5 Bde., Weinheim (Federal Republic of Germany): VCH a Wiley Company, 1997,
 2479 S., ISBN: 978-3527292127.
- [359] Arrhenius, S., "Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren," Zeitschrift für physikalische Chemie, Jg. 4, Nr. 1, S. 226–248, 1889. DOI: 10.1515/zpch-1889-0116.
- [360] Arrhenius, S., "Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte," Zeitschrift für physikalische Chemie, Jg. 4U, Nr. 1, S. 96–116, 1889. DOI: 10.1515/zpch-1889-0408.
- [361] Laidler, K. J.: Chemical kinetics, eng, 3. ed., [Nachdr.] New York, NY: HarperCollins, 1998, 531 S., ISBN: 0060438622.
- [362] Marrero, T. R.; Mason, E. A., "Gaseous Diffusion Coefficients," Journal of Physical and Chemical Reference Data, Jg. 1, Nr. 1, S. 3–118, 1972. DOI: 10.1063/1.3253094.
- [363] Einstein, A., "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen," Annalen der Physik, Jg. 322, Nr. 8, S. 549–560, 1905. DOI: 10.1002/andp.19053220806.
- [364] Thiele, E. W., "Relation between Catalytic Activity and Size of Particle," Industrial & Engineering Chemistry, Jg. 31, Nr. 7, S. 916–920, 1939. DOI: 10.1021/ie50355a027.
- [365] Lewis, W. K.; Whitman, W. G., "Principles of Gas Absorption," Industrial & Engineering Chemistry, Jg. 16, Nr. 12, S. 1215–1220, 1924. DOI: 10.1021/ie50180a002.
- [366] Fick, A., "V. On liquid diffusion," The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, Jg. 10, Nr. 63, S. 30–39, 1855. DOI: 10.1080/ 14786445508641925.
- Snel, R.; Espinoza, R. L., "Secondary reactions of primary products of the fischer-tropsch synthesis, Part II. the role of propene," *Journal of Molecular Catalysis*, Jg. 54, Nr. 1, S. 103–117, **1989**. DOI: 10.1016/0304-5102(89)80143-9.
- Snel, R.; Espinoza, R. L., "Secondary reactions of primary products of the fischer-tropsch synthesis, Part III. the role of butene," *Journal of Molecular Catalysis*, Jg. 54, Nr. 1, S. 119–130, **1989**. DOI: 10.1016/0304-5102(89)80144-0.

- [369] Hutchings, G. J.; Copperthwaite, R. G.; van der Riet, M., "Low methane selectivity using Co/MnO catalysts for the Fischer-Tropsch reaction: Effect of increasing pressure and Co-feeding ethene," *Topics in Catalysis*, Jg. 2, Nr. 1-4, S. 163–172, **1995**. DOI: 10.1007/BF01491964.
- [370] Barrault, J.; Forquy, C.; Perrichon, V., "Hydrogenation of carbon monoxide to light olefins on iron-alumina catalysts," *Journal of Molecular Catalysis*, Jg. 17, Nr. 2-3, S. 195–203, 1982. DOI: 10.1016/0304-5102(82)85030-X.
- [371] Yang, J. et al., "The effect of co-feeding ethene on Fischer-Tropsch synthesis to olefins over Co-based catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 598, S. 117564, **2020**. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117564.
- [372] Novak, S.; Madon, R. J.; Suhl, H., "Secondary effects in the Fischer-Tropsch synthesis," Journal of Catalysis, Jg. 77, Nr. 1, S. 141–151, **1982**. DOI: 10.1016/0021-9517(82)90154-3.
- [373] Herzog, K.; Gaube, J., "Die Bedeutung der konkurrierenden Adsorption von 1-Alkenen und Kohlenmonoxid für die 1-Alken-Selektivität der Fischer-Tropsch-Synthese," *Chemie Ingenieur Technik* - *CIT*, Jg. 56, Nr. 12, S. 916–917, **1984**. DOI: 10.1002/cite.330561207.
- [374] Mao, W. Y. et al., "Links between Reaction Intermediates, Reactivity, and Reaction Conditions in Oxygenates Formation during Fischer-Tropsch Synthesis," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Jg. 36, Nr. 19, S. 2175–2182, 2014. DOI: 10.1080/15567036.2013.767864.
- [375] Snel, R.; Espinoza, R. L., "Fischer-tropsch synthesis on iron-based catalysts: the effect of co-feeding small oxygenates," *Journal of Molecular Catalysis*, Jg. 54, Nr. 2, S. 213–223, 1989. DOI: 10.1016/0304-5102(89)80217-2.
- [376] Fang-Fang, Y. A. et al., "Effect of Alcohol Addition on Fischer-Tropsch Synthesis over Cobalt-Based Catalysts," Acta Physico-Chimica Sinica, Jg. 29, Nr. 05, S. 1063–1072, 2013. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201303072.
- [377] Gu, B.; Khodakov, A. Y.; Ordomsky, V. V., "Selectivity shift from paraffins to α-olefins in low temperature Fischer-Tropsch synthesis in the presence of carboxylic acids," eng, *Chemical communications (Cambridge, England)*, Jg. 54, Nr. 19, S. 2345–2348, **2018**. DOI: 10.1039/C7CC08692J.
- [378] Riedel, T.; Schaub, G., "Low-Temperature Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt Catalysts— Effects of CO₂," *Topics in Catalysis*, Jg. 26, Nr. 1-4, S. 145–156, **2003**. DOI: 10.1023/B: TOCA.0000012995.42657.ca.
- [379] He, Z. et al., "Synthesis of liquid fuel via direct hydrogenation of CO₂," eng, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Jg. 116, Nr. 26, S. 12654–12659, 2019. DOI: 10.1073/pnas.1821231116.

- [380] Zhang, Y. et al., "CO and CO₂ hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts," *Catalysis Today*, Jg. 71, Nr. 3-4, S. 411–418, 2002. DOI: 10.1016/ S0920-5861(01)00468-0.
- [381] Yao, Y. et al., "Fischer-Tropsch Synthesis Using H₂/CO/CO₂ Syngas Mixtures over a Cobalt Catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 49, Nr. 21, S. 11061– 11066, **2010**. DOI: 10.1021/ie100414y.
- [382] Yao, Y. et al., "The effect of CO₂ on a cobalt-based catalyst for low temperature Fischer-Tropsch synthesis," *Chemical Engineering Journal*, Jg. 193-194, S. 318–327, **2012**. DOI: 10.1016/j.cej.2012.04.045.
- [383] Visconti, C. G. et al., "CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts," *Catalysis Today*, Jg. 277, S. 161–170, **2016**. DOI: 10.1016/j.cattod. 2016.04.010.
- [384] Díaz, J. A. et al., "Influence of CO₂ co-feeding on Fischer–Tropsch fuels production over carbon nanofibers supported cobalt catalyst," *Catalysis Communications*, Jg. 44, S. 57–61, 2014. DOI: 10.1016/j.catcom.2013.07.033.
- [385] Weatherbee, G. D.; Bartholomew, C. H., "Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru," *Journal of Catalysis*, Jg. 87, Nr. 2, S. 352–362, **1984**. DOI: 10.1016/0021-9517(84)90196-9.
- [386] Dorner, R. W. et al., "Influence of Gas Feed Composition and Pressure on the Catalytic Conversion of CO₂ to Hydrocarbons Using a Traditional Cobalt-Based Fischer—Tropsch Catalyst," *Energy & Fuels*, Jg. 23, Nr. 8, S. 4190–4195, **2009**. DOI: 10.1021/ef900275m.
- [387] Gnanamani, M. K. et al., "Fischer–Tropsch Synthesis: Deuterium Kinetic Isotope Study for Hydrogenation of Carbon Oxides Over Cobalt and Iron Catalysts," *Catalysis Letters*, Jg. 141, Nr. 10, S. 1420–1428, **2011**. DOI: 10.1007/s10562-011-0673-4.
- [388] Visconti, C. G. et al., "Fischer–Tropsch synthesis on a Co/Al₂O₃ catalyst with CO₂ containing syngas," Applied Catalysis A: General, Jg. 355, Nr. 1-2, S. 61–68, 2009. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.11.027.
- [389] Guo, L. et al., "Selective formation of linear-alpha olefins (LAOs) by CO₂ hydrogenation over bimetallic Fe/Co-Y catalyst," *Catalysis Communications*, Jg. 130, **2019**. DOI: 10. 1016/j.catcom.2019.105759.
- [390] Satthawong, R. et al., "Bimetallic Fe–Co catalysts for CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons," *Journal of CO₂ Utilization*, Jg. 3-4, S. 102–106, **2013**. DOI: 10.1016/j. jcou.2013.10.002.
- [391] Satthawong, R. et al., "Light olefin synthesis from CO₂ hydrogenation over K-promoted Fe–Co bimetallic catalysts," *Catalysis Today*, Jg. 251, S. 34–40, **2015**. DOI: 10.1016/j. cattod.2015.01.011.

- [392] Sonal et al., "Biomass-derived CO₂ rich syngas conversion to higher hydrocarbon via Fischer-Tropsch process over Fe–Co bimetallic catalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 44, Nr. 51, S. 27741–27748, **2019**. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.015.
- [393] Chen, G. et al., "Alumina-Supported CoFe Alloy Catalysts Derived from Layered-Double-Hydroxide Nanosheets for Efficient Photothermal CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons," eng, Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.), Jg. 30, Nr. 3, 2018. DOI: 10.1002/adma. 201704663.
- [394] Shi, Z. et al., "Direct conversion of CO₂ to long-chain hydrocarbon fuels over K-promoted CoCu/TiO₂ catalysts," *Catalysis Today*, Jg. 311, S. 65–73, **2018**. DOI: 10.1016/j.cattod. 2017.09.053.
- [395] Nie, X. et al.: "Recent advances in catalytic CO₂ hydrogenation to alcohols and hydrocarbons," in Advances in Catalysis, Song, C., Hrsg., Bd. 65, Elsevier, 2019, S. 121–233, ISBN: 9780128171011. DOI: 10.1016/bs.acat.2019.10.002.
- [396] Krishnamoorthy, S. et al., "An Investigation of the Effects of Water on Rate and Selectivity for the Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt-Based Catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 211, Nr. 2, S. 422–433, **2002**. DOI: 10.1006/jcat.2002.3749.
- [397] Lögdberg, S. et al., "Effect of water on the space-time yield of different supported cobalt catalysts during Fischer–Tropsch synthesis," *Applied Catalysis A: General*, Jg. 393, Nr. 1-2, S. 109–121, **2011**. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.11.030.
- [398] Rytter, E. et al., "α-alumina as catalyst support in Co Fischer-Tropsch synthesis and the effect of added water; encompassing transient effects," *Journal of Catalysis*, Jg. 373, S. 13–24, **2019**. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.03.013.
- [399] Hilmen, A.-M. et al.: "Selectivity and activity changes upon water addition during Fischer-Tropsch synthesis," in *Natural Gas Conversion VI*, Studies in Surface Science and Catalysis, Fleisch, T. H.; Iglesia, E.; Spivey, J. J., Hrsg., Bd. 136, Elsevier, 2001, S. 295–300, ISBN: 9780444505446. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80319-0.
- [400] Hilmen, A. M. et al., "Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts," Applied Catalysis A: General, Jg. 186, Nr. 1-2, S. 169–188, 1999. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00171-4.
- [401] Storsæter, S. et al., "Characterization of alumina-, silica-, and titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 236, Nr. 1, S. 139–152, 2005. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.09.021.
- [402] Storsæter, S. et al., "Fischer–Tropsch synthesis over Re-promoted Co supported on Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂: Effect of water," *Catalysis Today*, Jg. 100, Nr. 3-4, S. 343–347, 2005. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.09.068.

- [403] Blekkan, E. A. et al.: "Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts: the effect of water," in *Catalysis*, Catalysis, Spivey, J. J., Hrsg., Bd. 20, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007, S. 13–32, ISBN: 978-0-85404-244-9. DOI: 10.1039/B601307B.
- [404] Okoye-Chine, C. G. et al., "A critical review of the impact of water on cobalt-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis," *Fuel Processing Technology*, Jg. 192, S. 105–129, 2019. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.04.006.
- [405] Chaumette, P. et al., "Higher alcohol and paraffin synthesis on cobalt based catalysts: Comparison of mechanistic aspects," *Topics in Catalysis*, Jg. 2, Nr. 1-4, S. 117–126, 1995. DOI: 10.1007/BF01491960.
- [406] Dalmon, J. A.; Chaumette, P.; Mirodatos, C., "Higher alcohols synthesis on cobalt based model catalysts," *Catalysis Today*, Jg. 15, Nr. 1, S. 101–127, **1992**. DOI: 10.1016/0920-5861(92)80124-6.
- [407] Chaumette, P. et al., "Evolution of Alcohol Synthesis Catalysts under Syngas," Industrial & Engineering Chemistry Research, Jg. 33, Nr. 6, S. 1460–1467, 1994. DOI: 10.1021/ ie00030a005.
- [408] Courty, P. et al., "Production of Methanol-Higher Alcohol Mixtures from Natural Gas via Syngas Chemistry," *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Jg. 45, Nr. 4, S. 561–578, 1990. DOI: 10.2516/ogst:1990036.
- [409] Courty, P. et al.: "Production of C₁ -C₆ Alcohols from Synthesis Gas," in *Industrial Chemicals via C 1 Processes*, ACS Symposium Series, Fahey, D. R., Hrsg., Bd. 328, Washington, DC: American Chemical Society, **1987**, S. 42–60, ISBN: 0-8412-1009-8. DOI: 10.1021/bk-1987-0328.ch004.
- [410] Hammer, H.; Wübben, P.: "Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Erzeugung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxid-Wasserstoff-Gemischen," Pat. DE3319254A1, 1984.
- [411] Bruce, L.; Hope, G.; Turney, T. W., "Light olefin production from CO/H₂ over silica supported Fe/Mn/K catalysts derived from a bimetallic carbonyl anion, [Fe₂Mn(CO)₁₂]⁻," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Jg. 20, Nr. 1-2, S. 175–180, **1982**. DOI: 10.1007/ BF02063605.
- [412] Lu, J. et al., "Promotion Effects of Nitrogen Doping into Carbon Nanotubes on Supported Iron Fischer–Tropsch Catalysts for Lower Olefins," ACS Catalysis, Jg. 4, Nr. 2, S. 613–621, 2014. DOI: 10.1021/cs400931z.
- [413] Torres Galvis, H. M. et al., "Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins," eng, *Science (New York, N.Y.)*, Jg. 335, Nr. 6070, S. 835–838, 2012. DOI: 10.1126/science.1215614.

- [414] Xu, J.-D. et al., "Carbon nanotube-supported Fe–Mn nanoparticles: A model catalyst for direct conversion of syngas to lower olefins," *Catalysis Today*, Jg. 215, S. 86–94, 2013. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.04.018.
- [415] Qin, H. et al., "Lignin based synthesis of graphitic carbon-encapsulated iron nanoparticles as effective catalyst for forming lower olefins via Fischer-Tropsch synthesis," *Catalysis Communications*, Jg. 96, S. 28–31, **2017**. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.03.022.
- [416] Torres Galvis, H. M. et al., "Iron particle size effects for direct production of lower olefins from synthesis gas," eng, *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 134, Nr. 39, S. 16 207–16 215, **2012**. DOI: 10.1021/ja304958u.
- [417] Li, J.-B. et al., "Direct production of light olefins from syngas over potassium modified Fe-Mn catalyst," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Jg. 112, Nr. 2, S. 409-423, 2014. DOI: 10.1007/s11144-014-0716-0.
- [418] Soled, S. L.; Fiato, R. A.: "Manganese-spinel catalysts in CO/H₂ C₂₋₆ olefin synthesis," Pat. GB2152072A, 1987.
- [419] Torres Galvis, H. M.; Jong, K. P. de, "Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review," ACS Catalysis, Jg. 3, Nr. 9, S. 2130–2149, 2013. DOI: 10. 1021/cs4003436.
- [420] Dwyer, F. G.; Garwood, W. E.: "Catalyst for converting synthesis gas to high octane predominantly olefinic naphtha," Pat. US4361503, 1982.
- [421] Meffre, A. et al., "Influence of Chemical Composition on the Catalytic Activity of Small Bimetallic FeRu Nanoparticles for Fischer–Tropsch Syntheses," *Catalysis Letters*, Jg. 145, Nr. 1, S. 373–379, 2015. DOI: 10.1007/s10562-014-1421-3.
- [422] McCann, E. L.: "Preparation of low molecular weight olefinic hydrocarbons using a perovskite catalyst," Pat. US4861802, 1989.
- [423] Kreitman, K. M.; Baerns, M.; Butt, J. B., "Manganese-oxide-supported iron Fischer-Tropsch synthesis catalysts: Physical and catalytic characterization," *Journal of Catalysis*, Jg. 105, Nr. 2, S. 319–334, **1987**. DOI: 10.1016/0021-9517(87)90061-3.
- [424] Tao, Z. et al., "Effect of calcination behaviors on precipitated iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst," *Catalysis Letters*, Jg. 117, Nr. 3-4, S. 130–135, 2007. DOI: 10.1007/s10562-007-9118-5.
- [425] Tao, Z. et al., "Effect of manganese on a potassium-promoted iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst," *Catalysis Letters*, Jg. 114, Nr. 3-4, S. 161–168, 2007. DOI: 10.1007/ s10562-007-9060-6.
- [426] Zhang, C.-H. et al., "Study of an iron-manganese Fischer–Tropsch synthesis catalyst promoted with copper," *Journal of Catalysis*, Jg. 237, Nr. 2, S. 405–415, 2006. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.11.004.

- [427] Bezemer, G. L. et al., "Cobalt on carbon nanofiber catalysts: auspicious system for study of manganese promotion in Fischer-Tropsch catalysis," eng, *Chemical communications* (*Cambridge, England*), Nr. 6, S. 731–733, **2005**. DOI: 10.1039/b414788j.
- [428] Colley, S. et al., "Carbon monoxide hydrogenation using cobalt manganese oxide catalysts: initial catalyst optimization studies," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 27, Nr. 8, S. 1339–1344, **1988**. DOI: 10.1021/ie00080a001.
- [429] Colley, S. E. et al., "Cobalt/manganese oxide catalysts," Applied Catalysis A: General, Jg. 84, Nr. 1, S. 1–15, 1992. DOI: 10.1016/0926-860X(92)80335-A.
- [430] Keyser, M. J.; Everson, R. C.; Espinoza, R. L., "Fischer–Tropsch studies with cobalt– manganese oxide catalysts: Synthesis performance in a fixed bed reactor," *Applied Catalysis* A: General, Jg. 171, Nr. 1, S. 99–107, **1998**. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00083-0.
- [431] Miller, J. G.; Rabo, J. A.: "Selektive, Kobalt enthaltende Fischer-Tropsch-Katalysatoren," Pat. EP0357830A1, 1990.
- [432] Zhou, W.-G. et al., "An effective Co/MnO_x catalyst for forming light olefins via Fischer– Tropsch synthesis," *Catalysis Communications*, Jg. 60, S. 76–81, **2015**. DOI: 10.1016/j. catcom.2014.10.027.
- [433] Morales, F. et al., "In Situ X-ray Absorption of Co/Mn/TiO₂ Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis," *The journal of physical chemistry. B*, Jg. 108, Nr. 41, S. 16 201–16 207, **2004**. DOI: 10.1021/jp0403846.
- [434] Soled, S. L.; Iglesia, E.; Fiato, R. A.: "Copper promoted cobalt-manganese spinel catalyst and method for making the catalyst for Fischer-Tropsch synthesis," Pat. US5162284A, 1992.
- [435] Schulz, H., "Trends in research and development of coal conversion to liquid fuels and basic chemicals in Europe," *Pure and Applied Chemistry*, Jg. 51, Nr. 11, S. 2225–2241, 1979. DOI: 10.1351/pac197951112225.
- [436] Röper, M.: "Fischer-Tropsch Synthesis," in *Catalysis in C1 Chemistry*, Catalysis by Metal Complexes, Ugo, R.; James, B. R.; Keim, W., Hrsg., Bd. 4, Dordrecht: Springer Netherlands, **1983**, S. 41–88, ISBN: 978-94-009-7042-7. DOI: 10.1007/978-94-009-7040-3_3.
- [437] Varma, R. L. et al., "Manganese oxide supported cobalt-nickel catalysts for carbon monoxide hydrogenation," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Jg. 63, Nr. 1, S. 72–80, **1985**. DOI: 10.1002/cjce.5450630112.
- [438] Bukur, D. B. et al., "Effect of CO Conversion on the Product Distribution of a Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst Using a Fixed Bed Reactor," *Catalysis Letters*, Jg. 142, Nr. 11, S. 1382–1387, **2012**. DOI: 10.1007/s10562-012-0908-z.

- [439] Ma, W. et al., "Fischer–Tropsch Synthesis: Influence of CO Conversion on Selectivities, H₂/CO Usage Ratios, and Catalyst Stability for a Ru Promoted Co/Al₂O₃ Catalyst Using a Slurry Phase Reactor," *Topics in Catalysis*, Jg. 54, Nr. 13-15, S. 757–767, **2011**. DOI: 10.1007/s11244-011-9699-5.
- [440] Ma, W. et al., "Fischer–Tropsch synthesis: Effect of ammonia in syngas on the Fischer– Tropsch synthesis performance of a precipitated iron catalyst," *Journal of Catalysis*, Jg. 326, S. 149–160, **2015**. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.04.004.
- [441] Pendyala, V. R. R. et al., "Fischer–Tropsch synthesis: Effect of ammonia on supported cobalt catalysts," *Journal of Catalysis*, Jg. 337, S. 80–90, **2016**. DOI: 10.1016/j.jcat.2016. 01.026.
- [442] Rausch, A. K. et al., "Enhanced olefin production in Fischer–Tropsch synthesis using ammonia containing synthesis gas feeds," *Catalysis Today*, Jg. 275, S. 94–99, 2016. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.002.
- [443] Gao, J. et al., "Effective control of α-olefin selectivity during Fischer–Tropsch synthesis over polyethylene-glycol enwrapped porous catalyst," *Catalysis Communications*, Jg. 12, Nr. 15, S. 1466–1470, **2011**. DOI: 10.1016/j.catcom.2011.05.032.
- [444] Tsubaki, N.; Fujimoto, K., "Product control in Fischer–Tropsch synthesis," Fuel Processing Technology, Jg. 62, Nr. 2-3, S. 173–186, 2000. DOI: 10.1016/S0378-3820(99)00122-8.
- [445] Malek Abbaslou, R. M.; Soltan Mohammadzadeh, J. S.; Dalai, A. K., "Review on Fischer– Tropsch synthesis in supercritical media," *Fuel Processing Technology*, Jg. 90, Nr. 7-8, S. 849–856, **2009**. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.03.018.
- [446] Elbashir, N. O.; Bao, B.; El-Halwagi, M. M.: "An Approach to the Design of Advanced Fischer-Tropsch Reactor for Operation in Near-Critical and Supercritical Phase Media," in *Proceedings of the 1st Annual Gas Processing Symposium*, Alfadala, H.; Rex Reklaitis. G.V.; El-Halwagi, M. M., Hrsg., Elsevier, **2009**, S. 423–433, ISBN: 9780444532923. DOI: 10.1016/B978-0-444-53292-3.50051-1.
- [447] Elbashir, N. O. et al., "Advancement of Fischer-Tropsch synthesis via utilization of supercritical fluid reaction media," *AIChE Journal*, Jg. 21, NA–NA, 2009. DOI: 10.1002/ aic.12032.
- [448] Benoit, J.; Perry, D.; Mondal, K., "Fischer-Tropsch Synthesis in supercritical Co₂ Inhibition of Co₂ selectivity for enhanced hydrocarbon production," *Fuel*, Jg. 209, S. 383–393, 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.08.012.
- [449] Liu, X. et al., "Effects of solvent on Fischer–Tropsch synthesis," Applied Catalysis A: General, Jg. 303, Nr. 2, S. 251–257, 2006. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.02.009.
- [450] Hyman, R. J.: "Production of liquid hydrocarbons," Pat. US9783751, 2017.

- [451] Elbashir, N. O.: "Opportunities for Selective Control of Fischer-Tropsch Synthesis Hydrocarbons Product Distribution," in *Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium*, Benyahia, F.; Eljack, F. T., Hrsg., Elsevier, **2010**, S. 197–208, ISBN: 9780444535887. DOI: 10.1016/S1876-0147(10)02022-7.
- [452] Elbashir, N. O.; Roberts, C. B., "Enhanced Incorporation of α-Olefins in the Fischer-Tropsch Synthesis Chain-Growth Process over an Alumina-Supported Cobalt Catalyst in Near-Critical and Supercritical Hexane Media," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 44, Nr. 3, S. 505–521, **2005**. DOI: 10.1021/ie0497285.
- [453] Chen, J. et al., "Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media," Green Chemistry, Jg. 7, Nr. 2, S. 64, 2005. DOI: 10.1039/b413546f.
- [454] Jacobs, G. et al., "Fischer–Tropsch synthesis: supercritical conversion using a Co/Al₂O₃ catalyst in a fixed bed reactor," *Fuel*, Jg. 82, Nr. 10, S. 1251–1260, **2003**. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00015-2.
- [455] Dupain, X. et al., "Production of clean transportation fuels and lower olefins from Fischer-Tropsch Synthesis waxes under fluid catalytic cracking conditions," Applied Catalysis B: Environmental, Jg. 63, Nr. 3-4, S. 277–295, 2006. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.10.012.
- [456] Font, F. J. J.: "Olefins production process," Pat. WO2003040262A3, 2007.
- [457] Cruijsberg, E. E. A. et al.: "Process to prepare ethylene and/or propylene from a carbon containing feedstock," Pat. WO2006037805A2, 2006.
- [458] Bell, P. S. et al.: "Method for the co-production of olefins and gtl products," Pat. WO2006061552A1, 2006.
- [459] Wang, H. et al., "Shape-selective FeMnK/Al₂O₃@Silicalite-2 core-shell catalyst for Fischer-Tropsch synthesis to lower olefins," *Catalysis Today*, Jg. 314, S. 101–106, **2018**. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.01.006.
- [460] Kang, S.-H. et al., "Fischer–Tropsch Synthesis Using Zeolite-supported Iron Catalysts for the Production of Light Hydrocarbons," *Catalysis Letters*, Jg. 125, Nr. 3-4, S. 264–270, 2008. DOI: 10.1007/s10562-008-9586-2.
- [461] Chen, J.-F.; Liu, Y.; Zhang, Y., "Control of Product Distribution of Fischer–Tropsch Synthesis with a Novel Rotating Packed-Bed Reactor: From Diesel to Light Olefin," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 51, Nr. 25, S. 8700–8703, **2012**. DOI: 10.1021/ie300079j.
- [462] Krannich, M. R.: "Charakterisierung binärer Mischungen aus Wasser und reinen ionischen Fluiden und deren Anwendung zur Gastrocknung durch Absorption," Dissertation, Fakultät für Ingenieurswissenschaften - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Shaker Verlag, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2016, 158 S., ISBN: 978-3-8440-4254-2.

- [463] Vyazovkin, S. et al., "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," *Thermochimica Acta*, Jg. 520, Nr. 1-2, S. 1–19, 2011. DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [464] Vyazovkin, S. et al., "ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations," *Thermochimica Acta*, Jg. 590, S. 1–23, **2014**. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.036.
- [465] Málek, J., "The kinetic analysis of non-isothermal data," *Thermochimica Acta*, Jg. 200,
 S. 257–269, **1992**. DOI: 10.1016/0040-6031(92)85118-F.
- [466] Starink, M., "The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods," *Thermochimica Acta*, Jg. 404, Nr. 1-2, S. 163–176, **2003**. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00144-8.
- [467] Heym, F. et al., "Determination of vapor pressure and thermal decomposition using thermogravimetrical analysis," *Thermochimica Acta*, Jg. 622, S. 9–17, 2015. DOI: 10. 1016/j.tca.2015.03.020.
- [468] Jess, A.; Kern, C., "Modeling of Multi-Tubular Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis," *Chemical Engineering & Technology*, Jg. 32, Nr. 8, S. 1164–1175, 2009. DOI: 10.1002/ ceat.200900131.
- [469] Raak, H.: "Reaktionskinetische Untersuchungen in der Anfangsphase der Fischer-Tropsch Synthese an einem technischen Eisenfällungskatalysator," Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen - Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 1995.
- [470] Levenspiel, O.: The chemical reactor omnibook, eng. Corvallis, Or.: OSU Book Stores, 2002, ISBN: 0882461737.
- [471] Schomburg, G.: Gaschromatographie, ger, 1. Aufl., Taschentext Studienbücher der instrumentellen Analytik. Weinheim: Verl. Chemie, 1977, Bd. 48, 188 S., ISBN: 3-527-21048-2.
- [472] McNair, H. M.; Miller, J. M.: Basic gas chromatography, Techniques in analytical chemistry series. New York: Wiley, 1998, 200 S., ISBN: 9780471172604.
- [473] Reuel, R. C.; Bartholomew, C. H., "The stoichiometries of H₂ and CO adsorptions on cobalt, Effects of support and preparation," *Journal of Catalysis*, Jg. 85, Nr. 1, S. 63–77, 1984. DOI: 10.1016/0021-9517(84)90110-6.
- [474] Vannice, M. A.: Kinetics of catalytic reactions. New York: Springer, 2005, xvii, 240, ISBN: 9781441937582.
- [475] Jong, A. M. de; Niemantsverdriet, J. W., "Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures," *Surface Science*, Jg. 233, Nr. 3, S. 355–365, 1990. DOI: 10.1016/0039-6028(90)90649-S.
- [476] P.A. Redhead, "Thermal desorption of gases," Vacuum, Jg. 12, Nr. 4, S. 203–211, 1962. DOI: 10.1016/0042-207X(62)90978-8.

- [477] Micromeritics Instrument Corporation: "AutoChem 2920 Automated Catalyst CharacterizationSystem, Operator's Manual," Norcross, GA, 1. Jan. 2015.
- [478] Fehrmann, R.; Riisager, A.; Haumann, M.: Supported ionic liquids, Fundamentals and applications, eng. Weinheim: Wiley-VCH, 2014, 473 S., ISBN: 9783527324293.
- [479] Jess, A.; Korth, W.; Etzold, B.: "Porous heterogeneous catalyst coated with an ionic fluid," Pat. EP 2 024 088 B2, 2007.
- [480] Rößler, S.: "Akkumulation flüssiger Kohlenwasserstoffe im Porensystem von Kobaltkatalysatoren während der Anfangsphase der Fischer-Tropsch-Synthese," Dissertation, Fakultät für Ingenieurswissenschaften - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2019.