

# Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid mit kalziniertem Eisenkarbonat

Astrid Loder

Graz, April 2017



Astrid Loder, BSc

Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid mit kalziniertem Eisenkarbonat

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

BetreuerInnen:

Ass.Prof. Dr.techn. Susanne Lux

Dipl.-Ing. Georg Baldauf-Sommerbauer

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, April 2017

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

## Danksagung

Ich möchte mich bei Univ.-Prof. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer und Ass.Prof. Dr.techn. Susanne Lux bedanken, dass ich die Möglichkeit bekommen habe an diesem Projekt zu arbeiten. Mein Dank gilt meinem Betreuer Dipl.-Ing. Georg Baldauf-Sommerbauer für seine Unterstützung während meiner gesamten Masterarbeit. Er stand mir immer mit Ratschlägen und fachlichen Anregungen zur Seite. Weiters bedanke ich mich bei Wolfgang Aniser für seine Hilfe bei meinen Versuchen.

Im Besonderen möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, dass sie mir mein Studium ermöglichen und mich immer bestärken meine Ziele zu verfolgen. Danke auch an meine Schwester Denise, dass sie mich immer mit ganzer Kraft unterstützt und an mich glaubt. Schließlich möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die meine Studienzeit schöner und lustiger machten.

## Aufgabenstellung

Im Rahmen des vom Klima- und Energiefonds geförderten Projekts „Reduzierende Kalzinierung“ (Nr. 843918) wird seit März 2014 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik die Umsetzung von Wasserstoff und mineralischen Karbonaten zu CO, CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Spateisenstein-Anteil (FeCO<sub>3</sub>) von Feinerz vom Steirischen Erzberg durch Kalzinierung in Stickstoff zu Wüstit (FeO) und Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) umgewandelt werden kann. Bei der reduzierenden Kalzinierung in Wasserstoff wird elementares Eisen gebildet. Es ist bekannt, dass Eisenoxide und elementares Eisen katalytische Eigenschaften zur Umsetzung von Wasserstoff mit Kohlendioxid besitzen. Zur Steigerung der Aktivität und Stabilität werden diese eisenbasierten Katalysatoren beispielsweise mit Magnesium und Mangan dotiert. Der Spat vom Steirischen Erzberg besitzt solche Dotierungen von Natur aus. Daher soll in der Masterarbeit folgendes untersucht werden:

- a. Einfluss der Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, WHSV, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis, Kornklasse, etc.) auf die katalytische CO<sub>2</sub>-Hydrierung
- b. Produktzusammensetzung (gas, flüssig, fest) inkl. anwendbarer Analysemethoden
- c. Ansätze für die Kinetik der Umsetzung

## Kurzfassung

Die Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen bietet die Möglichkeit Treibstoff aus erneuerbaren Kohlenstoffressourcen zu erzeugen, wodurch CO<sub>2</sub>-Emissionen reduziert werden. Weiters kann dadurch Wasserstoff aus nachhaltiger Energie in Kohlenwasserstoffen, z. B. Methan, gespeichert und über schon existierende Leitungen transportiert werden.

CO<sub>2</sub> muss für eine Reaktion aktiviert werden. In dieser Arbeit werden dafür Wasserstoff und ein Katalysator aus kalziniertem Siderit (FeCO<sub>3</sub>) verwendet. Die Arbeit untersucht den Einfluss von Druck, Temperatur, Fließgeschwindigkeit der Eingangsgase, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis im Eingangstrom und die Zugabe von Nickel zu den Katalysatoren auf die CO<sub>2</sub>-Hydrierung. Dabei werden die Gasproduktzusammensetzungen der Kohlendioxidhydrierung und die Katalysatorzusammensetzungen der Kalzinierung analysiert und diskutiert.

Eine hohe Versuchstemperatur fördert die CO-Bildung. Ein hoher Druck, ein großes H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Eingangstromverhältnis und Nickel-Dotierung des Katalysators begünstigen die Methanbildung. Eine langsame Fließgeschwindigkeit erhöht die Bildung beider Produkte. Bei der CO<sub>2</sub>-Hydrierung entsteht mit Magnetit im Katalysator Kohlenmonoxid, mit Wüstit (FeO) bildet sich Methan.

Bei der Kalzinierung des Siderits mit Stickstoff entsteht hauptsächlich Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), bei der mit Wasserstoff hauptsächlich Wüstit und Eisen. Die Reaktionskinetik der reduzierenden Kalzinierung von Siderit kann mit aus der Literatur bekannten Standard-Reaktionsmodellen beschrieben werden.

## Abstract

The reaction of carbon dioxide with hydrogen to carbon monoxide and hydrocarbons provides an opportunity to produce fuels from renewable carbon resources. This can reduce CO<sub>2</sub> emissions. Moreover, renewable hydrogen can be stored as hydrocarbons, e. g. methane, and transported by existing pipes.

CO<sub>2</sub> has to be activated for a reaction. In this thesis hydrogen and a catalyst made out of calcined siderite (FeCO<sub>3</sub>) are used. The influence of pressure, temperature, flow velocity, concentration ratios of H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> in the feed and the addition of nickel to the catalyst on the CO<sub>2</sub> hydrogenation are investigated. Furthermore, the product gas composition and the composition of the calcined catalyst are analysed. A kinetic model for the calcination is developed.

High temperature leads to an increase of the CO yield. High pressure, a ratio of H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> in the feed and nickel doping result in an increase of methane yield. A low flow velocity favours both products. The calcination of the siderite with nitrogen produces mostly magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), with hydrogen mainly FeO and Fe are formed. In the CO<sub>2</sub> hydrogenation with magnetite as the catalyst carbon monoxide is produced, with FeO methane is formed.

---

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	3
2.1	Umwandlung von Kohlendioxid.....	3
2.2	Produkte aus Kohlendioxid .....	5
2.3	Reaktionstechnik .....	7
2.4	Heterogene Katalyse .....	9
2.5	Eisenoxide .....	12
3	Katalysatoren .....	15
3.1	Katalysatorarten.....	15
3.2	Eisen-Katalysator.....	17
3.2.1	Phasenumwandlung eines Eisen-Katalysators .....	18
3.2.2	Einfluss der Versuchsparameter .....	20
4	Experimenteller Teil.....	21
4.1	Versuchsplanung .....	21
4.1.1	Wissenstand des Projekts .....	21
4.1.2	Ziele .....	22
4.2	Versuchsaufbau.....	22
4.2.1	Eingesetzte Materialien.....	25
4.2.2	Schüttdichtebestimmung.....	27
4.2.3	Schütthöhe .....	27
4.3	Versuchsdurchführung.....	28
4.3.1	Kalzinierung .....	28
4.3.2	Versuche mit Nickel/Eisen-Katalysatoren .....	30
4.3.3	Temperaturscans .....	31
4.3.4	Isotherme Versuche .....	32
4.3.5	Versuche zur Untersuchung des Feststoffprodukts.....	34
4.3.6	Versuche zur Reaktionskinetikbestimmung .....	35
4.3.7	Berechnung von Umsatz und Selektivität im Versuchsverlauf .....	36
5	Ergebnisse .....	38
5.1	Kondensat Analyse.....	38
5.2	Temperaturscans.....	40
5.3	Isotherme Versuche.....	46
5.4	Feststoffanalyse der Katalysatoren mittels XRD .....	53
5.5	Reaktionskinetik.....	58
6	Zusammenfassung.....	67
7	Verzeichnisse .....	70

---

7.1	Literaturverzeichnis .....	70
7.2	Abbildungsverzeichnis .....	72
7.3	Tabellenverzeichnis .....	73
7.4	Symbolverzeichnis .....	74
7.5	Abkürzungsverzeichnis .....	75
8	Anhang .....	76
8.1	Eingesetzte Geräte .....	76
8.2	Einwaagen, Auswaagen und Kondensatmengen der Versuche .....	77
8.3	Diagramme der Temperaturscans .....	79

## 1 Einleitung

Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) kann mit Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) zu Kohlenwasserstoffen reagieren. Kohlendioxid wird meistens als Abfallprodukt gesehen und nur selten als Rohstoff genutzt.  $\text{CO}_2$  kann durch Hydrierung als erneuerbarer Kohlenstofflieferant für die Produktion von Treibstoffen und Chemikalien verwendet werden. Die Vorteile von  $\text{CO}_2$  als Rohstoff sind einerseits der positive Effekt für die Umwelt durch  $\text{CO}_2$ -neutrale Treibstoffe, andererseits ist Kohlendioxid eine günstige, weltweit verfügbare und erneuerbare Ressource. [1], [2]

Diese Arbeit ist Teil eines Projektes zur reduzierenden Kalzinierung von Karbonaten. Kalzinierung ist das thermische Abstreifen von  $\text{CO}_2$ , um das Karbonat in ein Oxid oder in dessen elementare Form umzuformen, reduzierende Kalzinierung erfolgt in Wasserstoffatmosphäre. Das Projekt untersucht die praktische Umsetzung der reduzierenden Kalzinierung anstelle der klassischen Kalzinierung unter oxidierenden Bedingungen. Durch die reduzierende Kalzinierung kann der  $\text{CO}_2$ -Ausstoß vermindert und die gleichzeitige Produktion von Kohlenwasserstoffen als Energieträger erreicht werden. Weiters ergibt sich eine Energieersparnis, da die reduzierende Kalzinierung stark exotherm ist, im Gegensatz zur klassischen endothermen Kalzinierung.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff zu Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Kohlenwasserstoffen mit einem Siderit-Katalysator ( $\text{FeCO}_3$ ) vom Steirischen Erzberg. Das Eisenkarbonat muss kalziniert werden, um es katalytisch für die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu aktivieren.

Es wird der Unterschied zwischen einer inerten Kalzinierung in Stickstoff und einer reduzierenden Kalzinierung in Wasserstoff untersucht und die Katalysatorzusammensetzung analysiert. Die Auswirkungen einer Zugabe von Nickel auf den Katalysator werden ermittelt. Es erfolgen Versuche zur Bestimmung günstiger Reaktionsparameter bei der Erzeugung von Methan ( $\text{CH}_4$ ) und  $\text{CO}$  aus  $\text{CO}_2$  mit  $\text{H}_2$ . Außerdem wird eine Reaktionskinetik für die Kalzinierungs-Reaktion entwickelt.

Die Literaturstudie befasst sich mit den Grundlagen und den Reaktionen der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung (Umkehr Wassergas-Shift Reaktion und Fischer-Tropsch-Synthese) und

geeigneten Katalysatoren, sowie dem Einfluss von Versuchsparametern auf die Produkte.

Der experimentelle Teil beschreibt den Versuchsplan, den Versuchsaufbau und die durchgeführten Versuche. Es werden Kalzinierungsversuche zur Aktivierung des Eisen-Katalysators, Temperaturscans zur Untersuchung der Produkte über die Temperatur und isotherme Versuche, um den Einfluss verschiedener Versuchsparameter auf die Produkte und Umsätze zu ermitteln, durchgeführt. Weiters erfolgen Feststoffanalysen zur Bestimmung der Zusammensetzung der kalzinierten Katalysatoren und Kinetikversuche zur Reaktionskinetikbestimmung.

Anschließend werden die Resultate der durchgeführten Versuche behandelt und diskutiert. Es kann ein Temperaturbereich mit der höchsten Methanselektivität bestimmt werden, sowie die Versuchsparameter, welche die Methanselektivität fördern. Die Zusammensetzung der Katalysatoren wird für verschiedene Versuchsbedingungen beim Kalzinieren verglichen. Zur Beschreibung der Reaktionskinetik der Kalzinierungsreaktion können Modelle, die über 90 % der Messergebnisse eines Versuchs beschreiben, ermittelt werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

Die Arbeit befasst sich mit der Umwandlung von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit einem Eisen-Katalysator. In diesem Kapitel werden die Umwandlung von  $\text{CO}_2$  zu Treibstoffen und Chemikalien, insbesondere mit Wasserstoff, die dafür nötigen Reaktionen und wichtige Produkte erklärt. Außerdem wird in dieser Arbeit eine Reaktionskinetik für die Kalzinierung entwickelt, daher werden reaktionstechnische Grundlagen behandelt. Da es sich bei der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung um eine katalytisch aktivierte Reaktion handelt, wird die heterogene Katalyse näher erläutert. Weiters werden in dieser Arbeit erwähnte Eisenoxide beschrieben.

### 2.1 Umwandlung von Kohlendioxid

$\text{CO}_2$  ist thermodynamisch stabil und muss für eine Reaktion aktiviert werden. Dafür gibt es vier verschiedene Ansätze [1]:

- Die Verwendung von energiereichen Ausgangsstoffen, z. B. Wasserstoff.
- Niederenergetische, oxidierte, synthetische Stoffe als Produkte anzustreben, z. B. organische Karbonate.
- Das Gleichgewicht durch Produktentfernung zu verschieben.
- Zugabe der notwendigen Energie, z. B. durch Licht oder Elektrizität.

Bei der Verwendung von Wasserstoff, wie in dieser Arbeit, stellt die  $\text{H}_2$ -Produktion eine Herausforderung für eine wirtschaftliche und umweltfreundliche Produktion dar. Der Wasserstoff sollte günstig und durch erneuerbare Ressourcen produziert werden. Momentan wird  $\text{H}_2$  meistens aus Methan durch Dampfreformierung hergestellt. Um einen umweltfreundlichen Prozess zu gewährleisten, müssen alternative  $\text{H}_2$ -Herstellverfahren genutzt werden, z. B. die Wasserelektrolyse. Durch die Verwendung von Wasserstoff aus erneuerbaren Energiequellen (z. B. aus Wind- oder Solarenergie) kann erneuerbare Energie, gespeichert und über lange Distanzen in schon existierenden Leitungen, transportiert werden. [2]–[6]

Bei dem Einsatz von Kohlendioxid als Rohstoff ist immer abzuwägen, ob durch Treibstoffe aus  $\text{CO}_2$  mehr neue  $\text{CO}_2$ -Emissionen vermieden werden, als Kohlendioxid während des gesamten Herstellungsprozesses ausgestoßen wird. [7]

Aus Kohlendioxid können mit Wasserstoff grundsätzlich drei Arten von Produkten erzeugt werden: Kohlenmonoxid, Methanol und Kohlenwasserstoffe. CO wird durch die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion aus CO<sub>2</sub> erzeugt. Methanol kann mit Wasserstoff aus CO<sub>2</sub> gewonnen werden. [8] Kohlenwasserstoffe werden mit einer modifizierten Fischer-Tropsch-Synthese aus CO<sub>2</sub> erzeugt. [1]

Generell kann man zwischen einstufigen und zweistufigen Verfahren unterscheiden. Bei zweistufigen Verfahren wird zuerst Kohlendioxid mit Wasserstoff in CO umgesetzt. Dann reagiert das Kohlenmonoxid in einem zweiten Schritt mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen. Bei einstufigen Verfahren reagiert CO<sub>2</sub> direkt durch Hydrierung zu den gewünschten Produkten, dazu gehört das Sabatier Verfahren. [1], [9]

### Umkehr Wassergas-Shift Reaktion

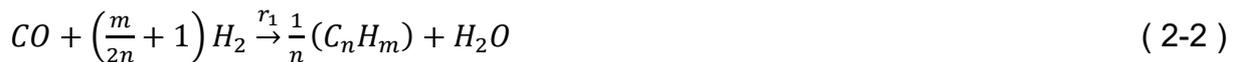
Bei der Umkehr Wassergas-Shift Reaktion (RWGS Reaktion) reagiert Kohlendioxid und Wasserstoff zu Kohlenmonoxid und Wasser, Gleichung 2-1. [1], [5], [9]



Die Reaktion ist oft der erste Schritt in der Treibstoffproduktion durch CO<sub>2</sub>-Hydrierung. Das Gleichgewicht der Umkehr Wassergas-Shift Reaktion lässt sich durch die Temperatur und das CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> Verhältnis beeinflussen. Die Reaktion ist leicht endotherm mit einer Enthalpie von  $\Delta H_{298\text{ K}} = 41,2 \text{ kJ/mol}$  und einer Gibbsschen Enthalpie von  $\Delta G_{298\text{ K}} = 28,6 \text{ kJ/mol}$ . Daher benötigt die Reaktion einen Katalysator, der hohen Temperaturen widerstehen kann. Typische Katalysatoren sind Kupfer, Eisen, Nickel oder Cer. Kupfer begünstigt die Kohlenmonoxidbildung, Nickel die Methanbildung. Eisen erhöht die Hitzebeständigkeit in Katalysatoren. Cer-Katalysatoren besitzen eine gute Selektivität, Stabilität und Aktivität, sie werden allerdings durch Kohlenstoffablagerungen schnell inaktiv. [1], [5], [9]

### Fischer-Tropsch-Synthese

Die Reaktionsgleichung der Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) ist in Gleichung 2-2 dargestellt. Bei der Fischer-Tropsch-Synthese reagiert Kohlenmonoxid mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen und Wasser. [10]



Die Fischer-Tropsch-Synthese ist stark exotherm, pro produziertem „CH<sub>2</sub>“-Baustein werden 145 kJ/mol frei. Diese Wärme muss von dem Katalysator abgeführt werden, sonst erhöht sich die Temperatur des Katalysators. Dadurch kann der Katalysator sintern oder foulen und so deaktiviert werden. Typische Katalysatoren für die Reaktion sind Eisen, Nickel oder Kobalt. Eisen-Katalysatoren haben den Vorteil, dass sie auch für die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion aktiv sind. Hingegen sind Kobalt-Katalysatoren aktiver für die FT-Synthese als Eisen. [10], [11]

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese setzt über 300°C die Boudouard Reaktion, Gleichung 2-3, ein. Der entstehende Kohlenstoff legt sich an dem Katalysator an, dadurch wird der Katalysator deaktiviert. [11]



### Sabatier Reaktion

Die Sabatier Reaktion beschreibt die direkte Umwandlung von Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Methan und Wasser, Gleichung 2-4. [3], [5]



Die Sabatier Reaktion ist thermodynamisch günstig. Die Reaktion ist stark exotherm mit einer Enthalpie von  $\Delta H_{298\text{ K}} = -252,9$  kJ/mol und einer Gibbsschen Enthalpie von  $\Delta G_{298\text{ K}} = -130,8$  kJ/mol. [9]

## 2.2 Produkte aus Kohlendioxid

Kohlendioxid kann mit Wasserstoff zu drei Arten von Produkten reagieren: Kohlenmonoxid, Methanol und Kohlenwasserstoffe. [1]

### Kohlenmonoxid

CO wird aus CO<sub>2</sub> durch die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion hergestellt. Kohlenmonoxid kann mit Wasserstoff gemischt werden, diese Mischung wird als Synthesegas bezeichnet. Das CO und H<sub>2</sub> Gemisch kann weiter zu Kohlenwasserstoffen oder Methanol reagieren. [1]

## Kohlenwasserstoffe

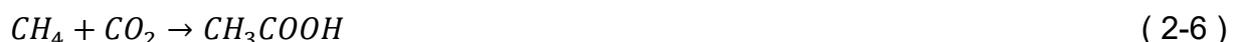
Die Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlendioxid entspricht einer modifizierten Fischer-Tropsch-Synthese, mit  $\text{CO}_2$  anstelle von  $\text{CO}$  als Einsatzmaterial. Die Reaktion läuft in Verbindung mit der Umkehr Wassergas-Shift Reaktion ab. Als gute Katalysatoren haben sich Kombinationen aus Eisen und Kupfer erwiesen. Eisenoxide werden schon lange als Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese verwendet. Sie haben den Vorteil, dass sie auch die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion katalysieren. Die Reaktion läuft in zwei Stufen ab: Zuerst erzeugt die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion  $\text{CO}$ , welches dann weiter zu „- $\text{CH}_2$ -“ Bausteinen reagiert, Gleichung 2-5. [9]



## Methan $\text{CH}_4$

Methan entsteht direkt aus Kohlendioxid nach der Sabatier Reaktion. Katalysatoren dafür sind Metalle der VIII B Gruppe, Rhodium, Nickel oder Ruthenium mit Trägerkatalysatoren aus Oxiden, z. B.  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Umwandlung von Kohlendioxid zu Methan hängt stark von der Kalzinierungs- und Reduktionstemperatur des Katalysators ab. [9]

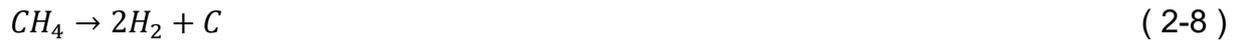
Methan kann mit Kohlendioxid weiter zu Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), Gleichung 2-6 mit einer Enthalpie von  $\Delta H_{298} = -16,6 \text{ kJ/mol}$ , oder zu Olefinen reagieren. [12], [13]



Weiters kann Methan aus Kohlendioxid als Energiespeicher dienen. Bei der Umwandlung von Kohlendioxid und Wasserstoff in Methan wird dieser Wasserstoff im  $\text{CH}_4$  gespeichert und kann als indirekte Wasserstoffquelle verwendet werden. Somit wird Methan eine Wasserstoffquelle aus erneuerbaren Ressourcen. Methan kann weiter zu länger-kettigen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff reagieren, Gleichung 2-7. [12]



Ein Problem dabei kann der unerwünschte Zerfall von Methan in Wasserstoff und Kohlenstoff sein, Gleichung 2-8. [12]



Ein weiterer Verwendungszweck ist die indirekte Nutzung des Wasserstoffs in Methan ohne zuvor  $H_2$  zu erzeugen, z. B. als Reduktionsmittel für  $NO_x$ , Gleichung 2-9. [12]



Dabei wird Methan als Ersatz für  $H_2$  verwendet. [12]

### Methanol $CH_3OH$

Methanol wird als Lösungsmittel, Treibstoffersatz oder -zusatz und Chemikalie gebraucht. Methanol hat gute Verbrennungseigenschaften und kann in Fahrzeugmotoren als Benzinersatz verwendet zu werden. Auf konventionelle Art wird Methanol aus Erdgas gewonnen. [2], [6], [9]

Methanol kann in einem einstufigen oder zweistufigen Verfahren aus Kohlendioxid und Wasserstoff gewonnen werden, Gleichung 2-10. Die Reaktion ist exotherm mit einer Enthalpie von  $\Delta H_{298\text{ K}} = -49,5 \text{ kJ/mol}$ . [9], [14]



Bei der Reaktion entsteht Wasser, welches die Katalysatorleistung hemmt. Daher müssen Katalysatoren für die Methanolproduktion unempfindlich gegen Wasser sein. Kupfer-Zink oder Palladium-Katalysatoren erfüllen diese Voraussetzungen. [1], [2], [6]

## 2.3 Reaktionstechnik

Der relative Umsatz eines Ausgangsstoffes  $A_i$  gibt das Verhältnis von umgesetzter Stoffmenge zu eingesetzter Stoffmenge an, Gleichung 2-11. [15]

$$X_i = \frac{\text{umgesetzte Menge an } A_i}{\text{eingesetzte Menge an } A_i} = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \quad (2-11)$$

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  gibt die erzeugte oder verbrauchte Wärmemenge pro Formelumsatz an.  $\Delta H_R < 0$  bei einer exothermen Reaktion, also einer Reaktion die Wärme abgibt und  $\Delta H_R > 0$  bei einer endothermen Reaktion, das heißt, wenn Wärme während der Reaktion aufgenommen wird. Die Reaktionsenthalpie entspricht der Differenz zwischen Anfangs- und Endzustand, sie ist nicht von dem Verlauf der Reakti-

on abhängig. Die Reaktionsenthalpie ergibt sich für eine bestimmte Temperatur  $T$  aus der Gleichung 2-12. [15], [16]

$$\Delta H_R = \Delta H_R^0 + \int_{T^0}^T \Delta c_p dT \quad (2-12)$$

Dabei steht  $\Delta H_R^0$  für die Standardreaktionsenthalpie, die sich aus den Bildungsenthalpien  $\Delta H_{f,i}^0$  bei Standardbedingungen zusammensetzt, Gleichung 2-13, und  $c_p$  ist die spezifische Wärmekapazität. [15], [16]

$$\Delta H_R^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^0 \quad (2-13)$$

Die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_{f,i}^0$  ist die Enthalpie, die für die Bildung eines Mols der Verbindung aus Elementen im Normzustand notwendig ist. [15], [16]

Die Standardreaktionsentropie  $\Delta S_R^0$  ergibt sich aus Gleichung 2-14. [15], [16]

$$\Delta S_R^0 = \sum \nu_i \Delta S_{f,i}^0 \quad (2-14)$$

Die Reaktionsentropie wird aus Gleichung 2-15 berechnet [15], [16].

$$\Delta S_R = \Delta S_R^0 + \int_{T^0}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (2-15)$$

Aus der Reaktionsentropie und Reaktionsenthalpie berechnet sich die freie Reaktionsenthalpie oder Gibbsche Enthalpie für eine Temperatur, Gleichung 2-16. [15], [16]

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T * \Delta S_R \quad (2-16)$$

Die Gibbsche freie Standardreaktionsenthalpie entspricht der Differenz zwischen der Gibbschen freien Standardbildungsenthalpie der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte, Gleichung 2-17. [15], [16]

$$\Delta G_R^0 = (\sum \Delta G_B^0)_{Produkte} - (\sum \Delta G_B^0)_{Ausgangsstoffe} \quad (2-17)$$

### Reaktionskinetik

Die pro Zeiteinheit in einer Reaktion erzeugte Stoffmenge  $\dot{n}_{i,R}$  ist proportional zu ihren stöchiometrischen Koeffizienten und der Anzahl der Formelumsätze pro Zeit, Gleichung 2-18. [15]

$$\dot{n}_{i,R} = \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \quad (2-18)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ergibt sich daher aus den Formelumsätzen pro Zeit- und Volumeneinheit, Gleichung 2-19. Eine große Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet, dass mehr von dieser Komponente produziert oder umgesetzt wird. [15]

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2-19)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Temperatur und Konzentration, Gleichung 2-20. [15]

$$r = r(x, T) \quad (2-20)$$

Die Temperaturabhängigkeit kann mit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  beschrieben werden. Die Konzentrationsabhängigkeit wird mit einem Proportionalfaktor beschrieben, dieser hängt unter anderem von der Reaktionsordnung ab und davon ob die Reaktion reversibel ist. [15]

Die Geschwindigkeitskonstante kann mit der Arrhenius Gleichung beschrieben werden, Gleichung 2-21. Sie ergibt sich aus der Temperatur  $T$ , dem Stoßfaktor  $A$ , der Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Gaskonstante  $R$ . [15]

$$k = A * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2-21)$$

## 2.4 Heterogene Katalyse

Katalysatoren verändern schon in geringen Mengen die Geschwindigkeit einer thermodynamisch möglichen chemischen Reaktion. Dabei liegen sie im Endprodukt unverändert vor. Katalysatoren verändern die Lage eines chemischen Gleichgewichts nicht, sondern beschleunigen oder verzögern die Hin- oder Rückreaktion. Positive Katalysatoren beschleunigen die Reaktion, negative verzögern sie. Bei der heterogenen Katalyse sind mehrere Phasen vorhanden. Meist ist der Katalysator fest und die Reaktionsstoffe sind flüssig oder gasförmig. Dabei erfolgt die katalytische Reaktion nur an der Phasengrenzfläche, bei einem festen Katalysator ist dies die Feststoffoberfläche. Ein Vorteil der heterogenen Katalyse ist die leichte Abtrennung des Katalysators. [17]

Die Funktionsweise von Katalysatoren beruht auf katalytisch aktiven Zentren. Aktive Zentren sind Bindungsstellen an der Oberfläche des Katalysators. Diese können Reaktionen mit gasförmigen Komponenten eingehen (Adsorption und Desorption) und

ermöglichen so eine chemische Reaktionen der gebundenen Komponenten. Im Idealfall hat das katalytisch aktive Zentrum am Ende dieses Vorgangs wieder die Ausgangsform. [15], [17]

Damit eine Reaktion erfolgt, muss die Aktivierungsenergie überwunden werden. Die Aktivierungsenergie ist die Differenz zwischen einem Übergangszustand, der Punkt an dem das Molekül die höchste potenzielle Energie besitzt, und dem Energieniveau der Edukte. Die Reaktion läuft schneller ab, wenn die Aktivierungsenergie niedriger ist. Ist ein Katalysator anwesend, läuft die Reaktion in mehreren Teilschritten ab und die notwendige Aktivierungsenergie wird reduziert. Die Katalysatorleistung wird meist nach dem Maß, um welches er die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion erhöht (Katalysatoraktivität), ihren Verlauf beeinflusst (Katalysatorselektivität) und seine Wirksamkeit beibehält (Katalysatorstandzeit), bestimmt. [17]

Die Kontaktzeit gibt das Verhältnis der Katalysatormasse  $W$  zu dem Volumenstrom der Reaktanten  $F$  an, Gleichung 2-22. Sie entspricht nicht der Zeit, die der Reaktant mit der Katalysatoroberfläche wechselwirkt. [17]

$$\text{Kontaktzeit} = \frac{W}{F} \left[ \frac{\text{kg} \cdot \text{h}}{\text{m}^3} \right] \quad (2-22)$$

Die Katalysatorselektivität  $S_p$  beschreibt, ob die Bildung des gewünschten Produkts begünstigt und die Bildung von unerwünschten Produkten unterdrückt wird, Gleichung 2-23. [17]

$$S_p = \frac{n_p}{n_{A,0} - n_A} * \frac{|\nu_A|}{\nu_p} \quad (2-23)$$

Dabei steht  $n_p$  für die gebildete Menge des Produkts,  $n_{A,0} - n_A$  beschreibt die umgesetzte Menge des Reaktanten,  $\nu_A$  und  $\nu_p$  beschreiben die stöchiometrischen Koeffizienten. [17]

Die Aktivität, Selektivität und Standzeit von einem Katalysator lassen sich durch Zugabe verschiedener Stoffe verbessern. Diese Stoffe werden in geringen Mengen den aktiven Katalysatorkomponenten zugesetzt. Sie werden als Promotoren bezeichnet. Promotoren können in drei Gruppen unterteilt werden: textuelle, strukturelle und elektronische Promotoren. Textuelle Promotoren sind inerte Stoffe, die ein Zusammensintern der aktiven Zentren verhindern. Strukturelle Promotoren beeinflussen das chemische Gefüge der Aktivkomponente, dadurch können diese besonders begünstigt werden.

tigt, modifiziert oder stabilisiert werde. Elektronische Promotoren beeinflussen den elektronischen Charakter des Katalysators. [17]

Katalysatorträger sind Feststoffe, auf welche die aktiven Zentren der Aktivkomponente aufgetragen werden können, z.B. Aluminiumoxid. Sie sorgen für eine große Oberfläche, durch meist poröse Strukturen. [15], [17]

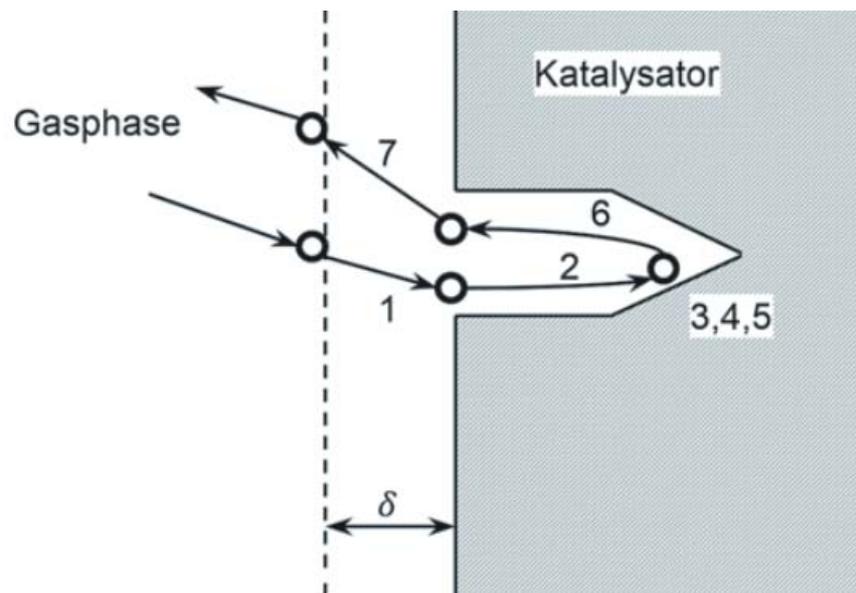


Abb. 2-1: Teilschritte einer heterogenen, katalytischen Reaktion [17]

Abb. 2-1 zeigt den Ablauf einer heterogenen Katalyse in den verschiedenen Teilschritten [17]:

1. Stoffübergang der Reaktionspartner aus der Strömung an die äußere Oberfläche des Katalysators
2. Transport der Reaktionspartner zum Reaktionsort durch Diffusion in die Poren
3. Adsorption der Reaktanten an die innere Oberfläche des Katalysators
4. Chemische Reaktion der Reaktionspartner zu den Reaktionsprodukten
5. Desorption der Reaktionsprodukte von der Katalysatoroberfläche
6. Diffusion der Reaktionsprodukte von der inneren Oberfläche zur äußeren Oberfläche aus der Pore
7. Stoffübergang der Reaktionsprodukte von der äußeren Oberfläche in die Strömung

Der Reaktionsablauf der heterogenen Katalyse teilt sich somit in mehrere Teilschritte auf. Für die Analyse einer katalytischen Reaktion ist es notwendig den langsamsten Teilschritt herauszufinden und somit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion zu ermitteln. [17]

## 2.5 Eisenoxide

Je nach Eisenverbindung kann Eisen (II)- oder (III)-wertig sein. Eisenerze sind Eisenoxide, die sich in der Eisen-Sauerstoff-Verbindung, den Begleitelementen, weiteren Metalloxiden und den Verunreinigungen unterscheiden. [18]

### Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Magnetit, Eisen(II, III)-oxid, hat einen hohen Eisengehalt (60-70 %), ist magnetisch, besitzt feste Eisen-Sauerstoffverbindungen und ist daher schwer reduzierbar. In Abb. 2-2 ist ein Magnetit dargestellt. Meist ist er frei von unerwünschten Begleitelementen. Magnetit hat eine Schmelzenthalpie von  $\Delta H_f = -1119 \text{ kJ/mol}$ . [18], [19]



Abb. 2-2: Magnetit [20]

### Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Hämatit kommt in der Natur häufig in Steinen und anderen Feststoffen vor. Abb. 2-3 zeigt einen Hämatit. Er ist üblicherweise arm an Schwefel und Phosphor und besitzt einen hohen Eisengehalt. Das Eisen liegt als Eisen(III)-oxid vor, was die rote Farbe des Erzes verursacht. Die Eisen-Sauerstoffverbindungen sind schwächer, daher ist der Hämatit leichter reduzierbar. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $1565^\circ\text{C}$ . Er wird als Pigment verwendet. [18], [19], [21]



Abb. 2-3: Hämatit [20]

### Siderit ( $\text{FeCO}_3$ )

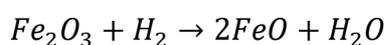
Siderit, Eisen(II)-karbonat, wird auch als Spateisenerz bezeichnet. Abb. 2-4 zeigt einen Siderit von dem Steirischen Erzberg. Er hat einen Eisengehalt zwischen 30-40 % und ist leicht reduzierbar. Typischerweise ist er kalk- und manganhaltig, aber phosphorarm. [18]



Abb. 2-4: Siderit [20]

### Wüstit ( $\text{FeO}$ )

Wüstit, Eisen(II)-oxid, liegt unter Normalbedingungen nicht rein vor, da es leicht oxidiert wird, und kommt daher auch in der Natur nicht vor. Wüstit ist schwarz und entsteht z. B. wenn Eisen(III)-oxid mit Kohlenoxid oder Wasserstoff reduziert wird, Gleichung 2-24. [19]



( 2-24 )

FeO ist nur über 560°C stabil, bei niedrigeren Temperaturen zerfällt es in Fe und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Gleichung 2-25. [19]



## 3 Katalysatoren

In diesem Kapitel werden Katalysatoren und Promotoren für die Fischer-Tropsch-Synthese beschrieben. In dieser Arbeit wird mit einem Eisen-Katalysator gearbeitet. Während der Fischer-Tropsch (FT)-Synthese wird ein Eisenoxid-Katalysator oxidiert bzw. reduziert. Diese Phasenumwandlungen werden in dem Kapitel erklärt. Schließlich werden Versuchsparameter, welche die FT-Synthese beeinflussen, beschrieben.

Ein guter Katalysator für die Fischer-Tropsch-Synthese mit  $\text{CO}_2$  sollte eine hohe Aktivität für die FT-Synthese und die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion besitzen. Die Aktivität des Katalysators wird durch den  $\text{CO}_2$ -Umsatz beurteilt. In der RWGS Reaktion reagiert  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$ , dieses  $\text{CO}$  wird in der FT-Synthese zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion erreicht ihr Gleichgewicht schneller als die FT-Synthese. Dadurch wird weniger  $\text{CO}$  von der Fischer-Tropsch-Synthese verbraucht, als durch die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion gebildet wird. Um beide Reaktionen katalytisch zu beschleunigen, muss die FT-Synthese beschleunigt werden. Es wird mehr  $\text{CO}$  verbraucht, was wiederum den  $\text{CO}_2$ -Umsatz der Umkehr Wassergas-Shift Reaktion erhöht. [22]

Eisen-Katalysatoren können durch Fouling, Anlagerung von Koks an der Oberfläche, Vergiftung durch Schwefel, Sintern und damit Verlust von Katalysatoroberfläche, Oxidation der aktiven Phasen in inaktive Phasen und Kohlenstoffablagerungen aus der Boudouard Reaktion deaktiviert werden. [11], [21]

### 3.1 Katalysatorarten

Eisen eignet sich gut als Katalysator für die Fischer-Tropsch-Synthese, da es auch für die RWGS Reaktion aktiv ist [22], [23]. Ein weiterer Vorteil von Eisen in der Fischer-Tropsch-Synthese besteht in seiner leichten Verfügbarkeit und seinem günstigen Preis. Eisen-Katalysatoren werden jedoch schnell deaktiviert. [21] Die Basizität eines Eisen-Katalysators bestimmt dessen Aktivität und Selektivität. Eine steigende Basizität erhöht die chemisorbierte Kohlendioxidmenge. [11]

Sowohl Eisen- als auch Kobalt-Katalysatoren besitzen eine hohe Selektivität für Methan. Für eine Fischer-Tropsch-Synthese mit Synthesegas ist bei Eisen-Katalysatoren, im Vergleich zu Kobalt, die Methanselektivität auch bei  $350^\circ\text{C}$  noch

niedrig. Bei niedrigen CO Partialdrücken, durch hohe  $H_2/CO$  Verhältnisse, verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht bei Kobalt-Katalysatoren zu Methan. Dieser Effekt ist bei Eisen weniger ausgeprägt. Bei Eisen-Katalysatoren verringert Wasser die Aktivität und den Umsatz. Bei Kobalt führt ein hoher Wasserdampfdruck zu einer niedrigeren Methanselektivität, langkettigen Kohlenwasserstoffen und gleichbleibendem oder besserem Umsatz von Synthesegas. [24] Generell bildet Kobalt kurzkettige Kohlenwasserstoffe [22]. In der Industrie werden Kobalt-Katalysatoren häufig eingesetzt, da sie eine gute Leistung für ihren Preis bieten [25].

Kalium in einem eisenbasierten Katalysator ist ein elektronischer Promotor [25]. Kalium sorgt für eine niedrige Methanselektivität, erzeugt kurzkettige Kohlenwasserstoffe, fördert die Chemisorption von  $CO_2$  und verringert die Adsorption von  $H_2$ . [22], [23], [25]

Mangan ist ein struktureller und elektronischer Promotor für eisenbasierte Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese. Mangan verringert die Bildung von Methan durch Erhöhen der Oberflächenbasizität, begünstigt die Reduktion von Eisenoxid und erhöht das Olefine/Paraffin Verhältnis und die Kohlendioxidhydrierung. Allerdings kann zu viel Mangan dessen positive Eigenschaften aufheben und die Bildung von langkettigen Kohlenwasserstoff verhindern. [9]

Magnesium Promotoren für Eisen-Katalysatoren auf Aluminium- oder Kieselsäure-Trägerkatalysatoren erhöhen die Aktivität und Selektivität des Katalysators für langkettige Kohlenwasserstoffe. Sie sorgen für eine bessere Adsorption von CO und  $CO_2$  auf der Oberfläche und erhöhen somit die Möglichkeit für eine Reaktion. [7], [8]

Nickel katalysiert die Fischer-Tropsch-Synthese und Hydrierung von  $CO_2$ , dabei ist es selektiv für Methan. Weiters ist Nickel für die Reaktion von Methan und Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff aktiv. Allerdings werden Nickel-Katalysatoren leicht deaktiviert, durch Kohlenstoffablagerungen und der Reaktion von Nickel mit Kohlenmonoxid, bei der Nickelcarbonylverbindungen gebildet werden. [3], [9], [11] Daher wird versucht Nickel-Katalysatoren so zu kombinieren, dass die hohe Aktivität erhalten bleibt, während die Deaktivierung reduziert wird. So bilden z. B. kleinere Nickelpartikel weniger Kohlenstoff. [1] Je höher der Nickelanteil ist, desto höher ist die Selektivität für Methan. Bei Ni/Fe-Katalysatoren ist der  $CO_2$ -Umsatz

zu Methan deutlich höher im Vergleich zu den jeweiligen reinen Metallen. Das beste Verhältnis zur Methanbildung ist  $\text{Ni}/\text{Fe} > 1$ . [9]

Tab. 3-1: Zusammenfassung der Katalysator- und Promotereigenschaften

	Katalysator/ Promoter	Aktiv für FT- Synthese	Aktiv für RWGS	Selektiv für CH <sub>4</sub>	Selektiv für mittel/längere Kohlenwasserstoffe
Eisen	Katalysator	+	+	+	
Kobalt	Katalysator	+	-	+	-
Kalium	Promoter	+	-	-	+
Mangan	Promoter	+	-	-	
Magnesium	Promoter	+	-		+
Nickel	Katalysator	+	-	+	-

In Tab. 3-1 sind die zuvor beschriebenen Katalysator- und Promotereigenschaften nochmals zusammengefasst. Es ist angegeben, ob es sich bei dem Material um einen Katalysator oder einen Promoter für Eisen-Katalysatoren handelt. Plus und Minus kennzeichnen, ob das Material aktiv für die Fischer-Tropsch-Synthese, aktiv für die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion und selektiv für Methan oder für mittel- bis länger-kettige Kohlenwasserstoffe ist. Die Tabelle zeigt, dass alle Elemente für die FT-Synthese aktiv sind, jedoch nur Eisen für die RWGS Reaktion. Eisen, Kobalt und Nickel sind selektiv für Methan, während Kalium und Magnesium mittel- bis länger-kettige Kohlenwasserstoffe fördern.

## 3.2 Eisen-Katalysator

Für die Versuche dieser Arbeit wurde ein Eisen-Katalysator verwendet. Dieser wird während der FT-Synthese zu anderen Eisenoxiden oder elementarem Eisen oxidiert bzw. reduziert.

### 3.2.1 Phasenumwandlung eines Eisen-Katalysators

Über die genaue Phasenumwandlung von Eisen-Katalysatoren während der FT-Synthese und welche dieser Phasen aktiv für die Fischer-Tropsch-Synthese ist, ist die Literatur sich uneinig.

In Wasserstoffatmosphäre reagiert ein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator zu unterschiedlichen Eisenverbindungen, z. B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  oder elementarem Eisen. Das reduzierte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reagiert dann weiter zu  $\text{FeO}$  oder dem elementaren  $\text{Fe}$ . Die Reaktion läuft also in dieser Reihenfolge ab:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ . Die verschiedenen Phasen können gleichzeitig vorhanden sein. [26]

In CO- oder Synthesegasatmosphäre reagiert der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator zuerst zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und wird dann zu verschiedene Eisencarbiden reduziert. Metallisches Eisen, Eisencarbide und Eisenoxide existieren gleichzeitig während der FT-Synthese. [26], [27]

Ding 2015 [26], Riedel 2003 [27] und Cubeiro 1999 [23] sehen diese gebildeten Oberflächencarbide als die aktive Phase während der Fischer-Tropsch-Synthese. Sie aktivieren die katalytischen Oberflächen und erhöhen den Kohlendioxidumsatz.

Dorner 2010 [25] sieht Magnetit nicht nur als die aktive Phase in der Umkehr Wassergas-Shift Reaktion, sondern auch für die Fischer-Tropsch-Synthese. Dafür sind Eisencarbide für das Kettenwachstum für langkettige Kohlenwasserstoffe verantwortlich.

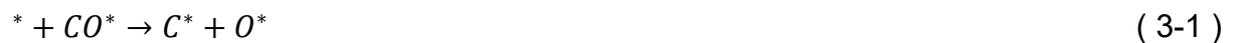
De Smit und Weckhuysen 2008 [21] haben diese unterschiedlichen Ansichten über die aktive Phase der Fischer-Tropsch-Synthese in vier Modellen zusammengefasst:

- Das erste Modell ist das *competition model* (Konkurrenz Modell), bei dem elementare Eisenatome an der Oberfläche als die aktive Phase angenommen werden. Die Carbidbildung, die Hydrierung von Oberflächenkohlenstoff und inaktive Kohlenstoffanlagerung an der Oberfläche sind in Konkurrenz für diese elementaren Eisenstellen.
- Das zweite Modell heißt *carbide model* (Carbid Modell), dieses besagt, dass an der Oberfläche liegende Eisencarbide mit darunterliegendem Eisencarbidgebiet die aktive Phase sind.

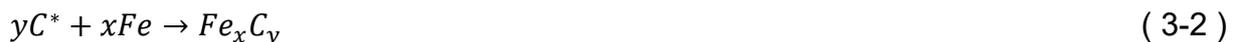
- Bei dem dritte Modell, *slow activation model* (Langsame Aktivierung Modell), wird die Spaltung von Kohlenmonoxid als schnelle Reaktion beschrieben. Daher sind genügend gespaltene Kohlenstoffatome an der Oberfläche adsorbiert, sowohl für die Hydrierung des Kohlenstoffs, als auch für die Eisencarbidbildung. Eisen, Kohlenstoff und Wasserstoff Komplexe an der Oberfläche sind für die Aktivierung der Fischer-Tropsch-Synthese verantwortlich. Da anfangs wenige dieser Komplexe vorhanden sind, beginnt die Reaktion langsam.
- Ein viertes Modell sieht Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) als die aktive Phase.

### Carbid Entstehung

Während der Fischer-Tropsch-Synthese entsteht elementares Eisen durch die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{FeOOH}$ . Das metallische Eisen adsorbiert Kohlenmonoxid an einen aktiven Oberflächenplatz, dargestellt mit einem \*, und das Kohlenmonoxid spaltet sich, Gleichung 3-1. [21]



Der adsorbierte Kohlenstoff reagiert dann mit dem Eisen weiter zu Eisencarbid, Gleichung 3-2. Diese Reaktion hat eine niedrige Aktivierungsenergie, die durch die Temperatur der Fischer-Tropsch-Synthese gegeben ist. [21]



Der gespaltene Kohlenstoff kann auch mit Wasserstoff hydriert werden, Gleichung 3-3. [21]



Die  $\text{CH}_x^*$ -Bausteine reagieren miteinander an der Oberfläche zu langkettigen Kohlenwasserstoffen. Wenn mehr Kohlenstoff als Wasserstoff verfügbar ist, reagieren die Kohlenstoffatome untereinander zu einem inaktiven Kohlenstoff an der Oberfläche, Gleichung 3-4. [21]



Der inaktive Kohlenstoff lagert sich am Katalysator ab, blockiert die aktiven Phasen und vermindert dadurch die Katalysatorleistung. [21]

### 3.2.2 Einfluss der Versuchsparameter

Durch Variation der Versuchsparameter können die Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese beeinflusst werden.

#### Temperatur

Die Methanbildung bei einem Eingangsstrom von  $H_2/CO$  hängt von der Temperatur ab, zwischen  $250^\circ C$  und  $390^\circ C$  wird mit steigender Temperatur mehr Methan produziert. Allerdings werden ab  $400^\circ C$  keine langkettigen Kohlenwasserstoffe erzeugt. [28]

#### Kohlendioxid und Kohlenmonoxid als Eingangsstromgase

$CO_2$ -Umsätze von über 30 % sind schwer zu erreichen, da das entstehende Wasser sich negativ auf die Reaktion auswirkt. Bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit  $CO_2$  entsteht doppelt so viel Wasser, wie bei der mit  $CO$ , Gleichung 3-5 und 3-6. [23]



Rein thermodynamisch müssten  $CO_2$ -Umsätze von 50 % möglich sein. Im Vergleich zwischen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid als Eingangsprodukt erzielt Kohlenmonoxid einen höheren Umsatz. Bei der Kohlendioxidhydrierung wird mehr Methan produziert. [23], [28]

Bei Eisen-Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese mit  $CO_2$  wird durch das mit der Umkehr Wassergas-Shift Reaktion produzierte  $CO$  der Partialdruck des Kohlenmonoxids erhöht. Dadurch wird der Umsatz von  $CO$  gesenkt und der  $CO_2$ -Umsatz steigt. Wenn statt des Kohlendioxids Stickstoff hinzugegeben wird, bleibt der  $CO$ -Umsatz annähernd konstant. Für beide Fälle bleibt der Wasserstoffumsatz ungefähr gleich hoch, da bei niedrigem  $CO$  Partialdruck die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion langsamer ist als die FT-Synthese. [29]

## 4 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zu der Versuchsplanung, dem Versuchsaufbau und den durchgeführten Experimente dieser Masterarbeit beschrieben. Die Versuche wurden mit einem Fixbettreaktor von Parr Instruments durchgeführt. Eisenkarbonat bildete das Ausgangsmaterial des Katalysators. Dieses musste kalziniert werden um es für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung katalytisch zu aktivieren.

### 4.1 Versuchsplanung

Die Auswahl der Versuche und der gewünschten Informationen aus dieser Arbeit erfolgte aufgrund von Erkenntnissen aus vorangegangenen Arbeiten des Projektes zur reduzierenden Kalzinierung.

#### 4.1.1 Wissenstand des Projekts

Im Rahmen des Projektes zur reduzierenden Kalzinierung hat Ottitsch 2016 [30] eisenkarbonathaltiges Feinerz vom Steirischen Erzberg auf dessen Zersetzungsverhalten untersucht.

Ottitsch 2016 [30] ermittelte, dass bei der reduzierenden Kalzinierung 20 % mehr CO<sub>2</sub> umgesetzt wird als bei einem inerten Aufheizexperiment. Sowohl bei inerten als auch bei reduzierenden Bedingungen wird ab 330°C CO<sub>2</sub> freigesetzt, ab 380°C CO. Bei reduzierenden Aufheizexperimenten wird die maximale Gasfreisetzung bei niedrigeren Temperaturen als bei inerten Bedingungen erreicht.

Bei der inerten Kalzinierung wird ein vollständiger Umsatz des FeCO<sub>3</sub> angenommen. Bei der reduzierenden Kalzinierung werden die Eisenoxide reduziert und der Ankeritanteil des Erzes kalziniert, daher entsteht ein höherer Massenverlust. Beide Male werden FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet und bei der reduzierenden Kalzinierung zusätzlich elementares Fe. [30]

Es wurde untersucht welche Parameter eine hohe Methanselektivität bewirken. Bei hohem Druck, Korngröße, Temperatur-Druck Wechselwirkungen und H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> Verhältnis im Eingangsstrom bildet sich mehr Methan. Es entsteht weniger Methan bei einer großen Einwaage und Druck-Kornklasse Wechselwirkung und hohen Temperaturen. Die CO-Bildung wird besser bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen. [30]

## 4.1.2 Ziele

Mit den Experimenten sollte der Unterschied zwischen reduzierender und inerte Kalzinierung des Eisenkarbonats auf die Reaktionsprodukte untersucht werden. Die Kalzinierung des Eisenkarbonats aktiviert diesen für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung. Daher erfolgte dieser Schritt vor jedem Temperaturscan oder isothermem Versuch.

Es sollte der Temperaturbereich mit der höchsten Methanselektivität ermittelt werden, dafür wurden Temperaturscans zwischen der Raumtemperatur und 530°C durchgeführt. Bei den Temperaturscans wurden verschiedene Drücke und verschieden behandelte Katalysatoren getestet. Weiters wurde der Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Aktivität des Eisen-Katalysators in isothermen Versuchen bestimmt. Bei den Versuchen wurden Temperatur, Druck, Eingangsstromzusammensetzung, Fließgeschwindigkeit und Katalysator mit und ohne Nickel variiert. Die Zusammensetzung der Katalysatoren konnten durch eine Röntgenbeugungsanalyse (XRD-Analyse) ermittelt werden. Anschließend sollte die Reaktionskinetik für die Kalzinierung des Eisenkarbonats bestimmt werden. Es wurden dafür Versuche bei immer drei Temperaturen und Unterschieden in den Drücken und Eingangsstromzusammensetzungen durchgeführt.

## 4.2 Versuchsaufbau

In Abb. 4-1 ist der Versuchsstand und in Abb. 4-2 eine Skizze des Versuchsaufbaus zu sehen. Der Rohrreaktor (1) ist von einer Wärmeisolierung umgeben. Er besitzt ein Thermoelement in der Mitte und wird von oben nach unten durchströmt. Der Reaktor hat eine Gesamtlänge von 820 mm und ist in drei Heizzonen mit insgesamt sechs Temperaturmessstellen (T<sub>1</sub>-T<sub>6</sub>) unterteilt, Skizze Abb. 8-1 im Anhang. Die Heizzonen und Temperaturmessstellen sind über den ‚process controller‘ mit dem Computer (7) verbunden und können mit dem SpecView Programm überwacht und gesteuert werden. Der Reaktor kann bei bis zu 550°C bei 345 barü verwendet werden.

Die verwendeten Gase, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, werden aus drei Druckgasflaschen zugeführt. Bei diesen muss über einen Druckminderer ein Vordruck eingestellt werden, der min. 7 bar höher als der Versuchsdruck ist. Die Zufuhr zum Reaktor ist mit Sicherheitsmagnetventilen ausgestattet, die im Notfall schließen. Die Gase kommen

über Massedurchflussregler (MFC) (2) in den Reaktor. Der Gasdurchfluss kann über das SpecView Programm gesteuert werden.



Abb. 4-1: Versuchsaufbau

Das Abgas des Reaktors gelangt in eine Kühlung, in der Wasserdampf bzw. andere dampfförmige Komponenten kondensiert werden. Das Kondensat wird im Kondensatbehälter gesammelt (3) und kann nach Versuchende und dem Abkühlen des Reaktors entnommen werden.

Nach dem Kondensatbehälter wird der Gasdurchfluss durch zwei Ventile geregelt (4). Ventil 1 ist ein Nadelventil, das manuell durch den Öffnungsgrad geregelt wird. Ventil 2 ist ein Gegendruckregler, der automatisch einen konstanten Druck im Reaktor beibehalten kann. Dafür muss der Druck zuvor aufgebaut, die Druckluft zur Bedienung des Ventils aufgedreht und dann über das SpecView Programm der gewünschte Druck eingestellt werden.

Beide Ventile führen auf eine gemeinsame Leitung. Die Leitung teilt sich anschließend, auf Weg 1 gelangen die Abgase direkt in den Abzug, bei Weg 2 in die Gasanalyse. Der Weg wird durch Öffnen und Schließen der jeweiligen Ventile gewählt.

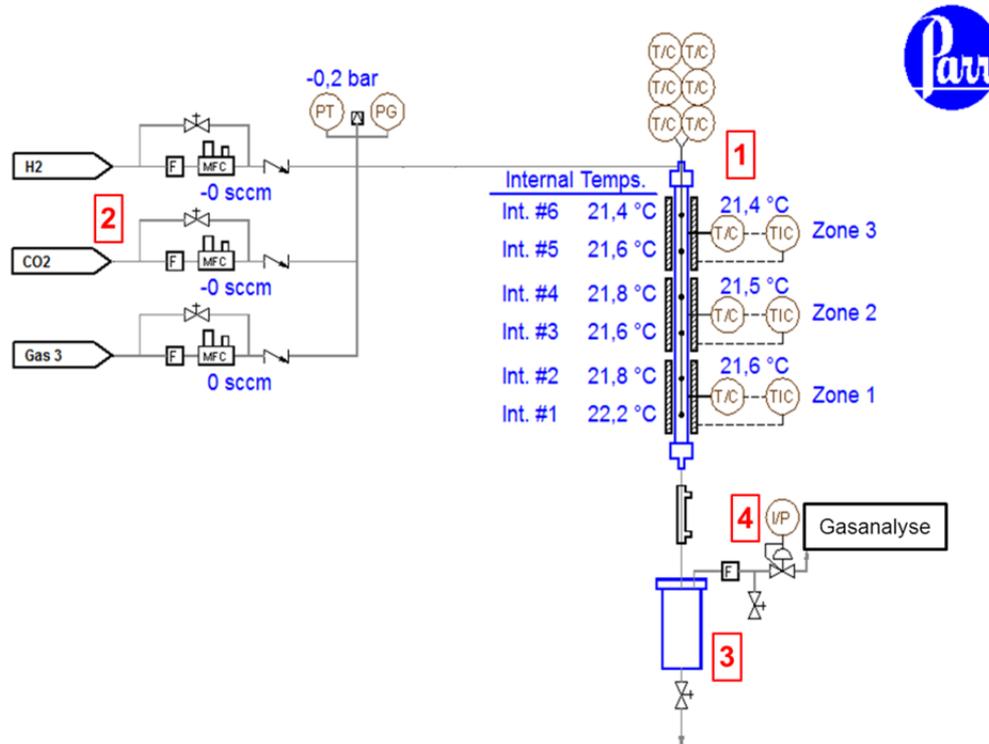


Abb. 4-2: Skizze des Versuchsaufbaus aus dem SpecView Programm von Parr Instruments

Vor der Gasanalyse (6) ist ein Messgaskühler (5) vorgeschaltet, der möglichen Restdampf im Abgas kondensiert. Das Kondensat wird durch eine Pumpe abgefördert und gesammelt. Die Gasanalyse, ABB Advance Optima 2020, bestimmt kontinuierlich die Abgaskonzentration von CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>. Weiters kann der Reaktor (1) durch Umschalten eines Dreiwegeventils mit einem Bypass umgangen werden, was zum Einstellen der Eingangsstromverhältnisse genutzt wird. Die Gaszusammensetzungen müssen immer einen Anteil Stickstoff beinhalten. Da dieser inert ist, können so über die Abgaskonzentration die Produktgasdurchflüsse bestimmt werden.

Abb. 4-3 zeigt den Aufbau des demontierten Reaktors, die Strömungsrichtung der Gase ist in blau eingezeichnet. Der Rohrreaktor (a) ist mit einem Thermoelement (b) ausgestattet. Darauf ist eine Vorheizspirale (c) angebracht, um die Gase schneller zu erwärmen. Um die Schüttungen in der Mitte des Reaktors zu halten, werden Ab-

standhalter (d) eingebaut. Je nach Menge der Katalysators und dementsprechender Höhe der Schüttung sind die Abstandhalter 227 mm, wie hier abgebildete, oder 340 mm hoch.

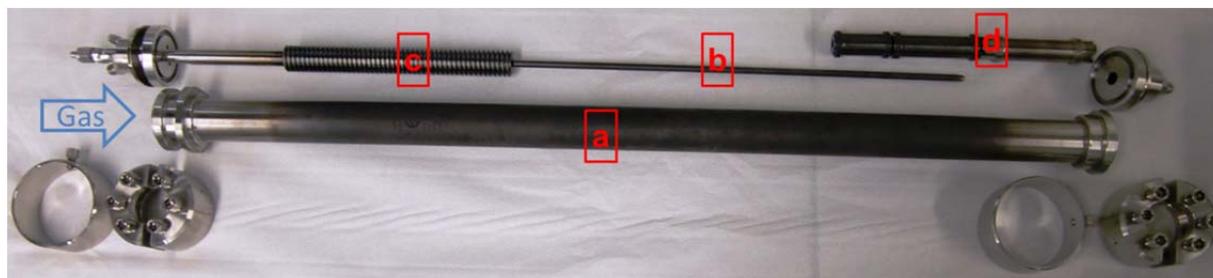


Abb. 4-3: Demontierter Reaktor

### 4.2.1 Eingesetzte Materialien

Für die Versuche wurden als Eingangsstromgase Kohlendioxid, Stickstoff und Wasserstoff verwendet. Als Produkte entstanden zusätzlich Kohlenmonoxid und Methan. Die Gase sind in Tab. 4-1 mit den Gefahrenhinweisen aufgeführt.

Tab. 4-1: Gase mit H-Sätzen

Gas	Beschreibung	Gefahrenhinweise
Kohlendioxid	Reinheit $\geq 99,998$ %, Air Liquid	H280
Stickstoff	Reinheit $\geq 99,999$ %, Air Liquid	H280
Wasserstoff	Reinheit $\geq 99,999$ %, Air Liquid	H220, H280
Kohlenmonoxid		H220, H280, H331, H360D, H372
Methan		H220, H280

Als Katalysator wurde Feinerz eingesetzt. Es handelt sich dabei um Siderit, Eisenkarbonat ( $\text{FeCO}_3$ ), vom Steirischen Erzberg. Die genauen Zusammensetzungen der Feinerzproben sind in Tab. 4-2 dargestellt. Die Proben mit der Bezeichnung 2000-xE haben die Korngröße 2-5 mm und die Proben mit 5000-xE bzw. 151116-xE die Korngröße 5-10 mm. Die Konzentrationen liegen durchschnittlich bei: Eisen 33,5 %, Calciumoxid und Siliziumdioxid 5,5 %, Magnesiumoxid 3,7 % und Mangan 1,9 %.

Tab. 4-2: Zusammensetzungen der Feinerzproben

Probe	Fe [%]	CaO [%]	SiO <sub>2</sub> [%]	MgO [%]	Mn [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	S [%]	P [%]	Na <sub>2</sub> O [%]	K <sub>2</sub> O [%]
Kornklasse 2-5mm										
2000-5E	33,91	4,90	5,96	3,54	2,03	1,42	0,034	0,023	0,031	0,540
2000-6E	33,70	4,89	6,24	3,49	2,01	1,49	0,033	0,023	0,030	0,570
2000-7E	33,53	5,82	5,53	3,62	1,99	1,31	0,029	0,023	0,030	0,497
2000-8E	33,23	5,95	5,86	3,67	1,96	1,37	0,035	0,022	0,030	0,525
2000-9E	34,09	4,81	5,91	3,54	2,05	1,38	0,027	0,024	0,031	0,538
2000-10E	32,96	5,93	6,03	3,59	1,95	1,35	0,034	0,028	0,030	0,522
2000-11E	33,56	5,14	5,97	3,49	2,01	1,36	0,028	0,021	0,030	0,514
2000-12E	33,97	4,66	5,88	3,57	2,03	1,33	0,032	0,022	0,030	0,516
2000-13E	33,88	5,24	5,58	3,53	2,01	1,27	0,030	0,021	0,030	0,492
2000-14E	33,05	5,70	5,91	3,70	1,96	1,32	0,032	0,022	0,030	0,512
Kornklasse 5-10mm										
5000-17E	34,48	4,28	5,60	3,71	2,10	1,08	0,029	0,016	0,029	0,424
5000-18E	33,02	5,74	6,04	3,66	1,96	1,41	0,024	0,022	0,030	0,524
5000-19E	34,16	4,76	5,66	3,55	2,05	1,28	0,028	0,027	0,030	0,487
5000-20E	31,95	6,29	6,26	3,97	1,91	1,34	0,031	0,022	0,030	0,508
151116-1E	33,30	7,20	4,77	3,70	1,91	1,06	0,032	0,033	0,031	0,387
151116-2E	33,33	6,42	4,96	4,15	1,95	1,12	0,034	0,027	0,033	0,413
151116-3E	35,05	4,70	5,16	3,47	2,05	1,16	0,026	0,025	0,032	0,434
151116-4E	33,62	6,66	4,63	3,98	1,97	0,96	0,028	0,028	0,031	0,358
151116-5E	34,72	5,53	4,61	3,77	1,98	0,99	0,037	0,028	0,031	0,370
151116-6E	32,68	6,80	5,35	4,08	1,89	0,98	0,032	0,033	0,032	0,366
151116-7E	33,56	5,79	5,37	3,90	1,95	1,08	0,029	0,027	0,031	0,408
151116-8E	33,76	6,64	4,35	4,14	1,98	0,90	0,029	0,025	0,032	0,337

151116-9E	33,52	6,65	5,09	3,67	1,93	0,99	0,036	0,024	0,030	0,375
151116-10E	34,05	6,24	4,82	3,70	2,01	1,10	0,027	0,023	0,031	0,417

## 4.2.2 Schüttdichtebestimmung

Für die Schüttdichtebestimmung des Feinerzes wurden 100 ml der Erzprobe in einem Messzylinder abgewogen. Die Mittelwerte der Dreifachbestimmung sind in Tab. 4-3 angeführt. FZ 2000 sind die Proben der Kornklasse 2-5 mm und FZ 5000 der Kornklasse 5-10 mm.

Tab. 4-3: Schüttdichten der verwendeten Erze

Erz	Schüttdichte $\rho_{FB}$ [ $\frac{g}{cm^3}$ ]
FZ 2000	1,8046
FZ 5000 [30]	1,67
FZ 2000: Nickel/FZ	1,3186
FZ 2000: Nickel/RedFZ	1,4126

## 4.2.3 Schütthöhe

Aus der Einwaage und der Schüttdichte ergibt sich die Höhe der Feinerzschüttung  $h$  im Reaktor aus Gleichung 4-1.

$$h = \frac{4}{\pi(d_a^2 - d_i^2)} * \frac{m_{FB}}{\rho_{FB}} \quad (4-1)$$

Dabei ist  $d_a$  der Innendurchmesser des Reaktors mit 2,5 cm,  $d_i$  der Außendurchmesser der Temperatursonde mit 0,62 cm,  $\rho_{FB}$  ist die Schüttdichte der Feinerzprobe in  $[g/cm^3]$  und  $m_{FB}$  ist die Einwaage der Probe in [g]. Die Schütthöhen für die verschiedenen Erze sind in Tab. 4-4 für die jeweiligen Einwaagen angeführt.

Mit der Schütthöhe wurden die nötigen Abstandhalter für die richtige Positionierung der Schüttung im Reaktor ermittelt. Bei den Versuchen dieser Masterarbeit war die Schüttung in Höhe der Temperaturmessstellen  $T_3$  und  $T_4$ .

Tab. 4-4: Schütthöhen der verwendeten Erze bei den jeweiligen Einwaagen

Erz	Einwaage $m_{FB}$ [g]	Schütthöhe $h$ [mm]
FZ 2000	200	240,5
FZ 2000	104	125,1
FZ 5000 [30]	104	135,3
FZ 2000: Nickel/FZ	147	241,99
FZ 2000: Nickel/RedFZ	145	222,83

### 4.3 Versuchsdurchführung

Für diese Arbeit wurden Temperaturscans zur Ermittlung der Methanproduktion über die Temperatur, isotherme Versuche zur Bestimmung des Einfluss der Versuchsparmeter und Kinetikversuche für eine Reaktionskinetikbestimmung durchgeführt. Vor einem Temperaturscan oder isothermem Versuch musste jeder Katalysator durch Kalzinierung frisch hergestellt werden. Für die Feststoffanalysen wurden separate Versuche durchgeführt. Weiters wurden zwei Ni-dotierte Katalysatoren in Temperaturscans und isothermen Versuchen untersucht.

#### 4.3.1 Kalzinierung

Um das Eisenkarbonat ( $\text{FeCO}_3$ ) katalytisch zu aktivieren, muss es kalziniert werden. Dabei wird  $\text{CO}_2$  thermisch abgestreift und es entsteht ein Eisenoxid. Bei der reduzierenden Kalzinierung findet das in Wasserstoffatmosphäre statt. Eisenoxide sind dann katalytisch aktiv für die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung. Die Kalzinierungen sind in Tab. 4-5 mit dem Eingangsstromverhältnis, der Versuchstemperatur und den Folgeversuchen aufgeführt.

Für die Versuche wurde Feinerz FZ2000, Kornklasse 2-5 mm, eingewogen, die genauen Werte sind im Anhang Tab. 8-1. Die Abstandhalter waren bei 200 g Feinerz Einwaage 227 mm hoch und 340 mm bei 104 g Feinerz, damit die Schüttung sich zwischen  $T_3$  und  $T_4$  befand.

Für die Kalzinierung mit  $\text{H}_2$  wurde der Reaktor nach dem Befüllen mit Feinerz mit Stickstoff gespült. Das Eingangsflussverhältnis von  $\text{H}_2:\text{N}_2=9:1$  ließ sich über den Reaktorbypass mit der Gasanalyse einstellen. Danach wurde der Gasstrom mit

H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=9:1 auf den Reaktor geschaltet und mit dem Aufheizen begonnen. Der Druck betrug für alle Kalzinierungsversuche 0 bar<sub>ü</sub>. Der Reaktor erreichte eine Versuchstemperatur von 535°C für T<sub>3</sub> bzw. 500°C für (T<sub>3</sub>+T<sub>4</sub>)/2, danach blieb die Temperatur konstant.

Tab. 4-5: Versuchsbedingungen der Kalzinierungen

Versuch	Eingangsstromverhältnis	Temperatur	Folgeversuche
Kalz_N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	535°C	TS 1-3
Kalz1_H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =9:1	535°C	TS 4-6
Kalz2_H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =9:1	535°C	Iso 1-6
Kalz8_H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =9:1	500°C	Blankversuch 1
Kalz9_H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =9:1	500°C	Blankversuch 2
Kalz10_H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =9:1	500°C	Kalz12_H <sub>2</sub> nach Aufbringen von Nickel auf Eisenoxid
Kalz11_H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =9:1	500°C	TS 7 und Iso 7
Kalz12_H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =9:1	500°C	TS 8 und Iso 8-10

Der Versuch wurde bei konstanten Bedingungen gehalten, bis im Abgas kaum CO oder CO<sub>2</sub> vorhanden waren. Es befand sich ein Restanteil an CO<sub>2</sub> und CO im Abgas, da bei diesen Temperaturen schon andere Gesteinsarten zu reagieren begonnen haben. Dann wurde die Heizung gestoppt und im Fall der Wasserstoffkalzinierung der Reaktor mit Stickstoff gespült bis das Abgas frei von anderen Gasen war. Das Kondensat konnte nach Abkühlen des Reaktors entnommen werden.

Das kalzinierte Feinerz verblieb im Reaktor, um eine Reaktion an der Luft zu vermeiden, bevor es als Katalysator eingesetzt werden konnte. Nachdem alle Folgeversuche erfolgt waren, wurde der Katalysator aus dem Reaktor geholt. Das sollte möglichst unter Verhindern von Sauerstoffkontakt passieren, sonst beginnt der Katalysator zu oxidieren. Die Werte für die Auswaage und Kondensatmengen sind im Anhang in Tab. 8-1 zu finden.

### 4.3.2 Versuche mit Nickel/Eisen-Katalysatoren

Um den Einfluss von Nickel auf den Eisen-Katalysator zu beurteilen, wurden zwei Nickel-dotierte Katalysatoren hergestellt.

Die Herstellung von Katalysator Ni/FZ erfolgte in drei Schritten:

#### 1. Imprägnierung

199,9 g Feinerz FZ2000-13E wurden in einem 250 ml Erlenmeyerkolben mit 100 ml wässriger Nickelnitratlösung ( $c = 74 \text{ g}_{\text{Ni}}/\text{L}$ ) versetzt und bei Raumtemperatur für ca. 24 h gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und unter einer Abzugshaube für ca. 18 h getrocknet. Nach dieser Trocknung zeigten einige Feststoffpartikel einen grünen Niederschlag an der Oberfläche, die Auswaage nach der Trocknung an der Luft bei Raumtemperatur betrug 203,3 g.

#### 2. Thermische Zersetzung in der Luft

Das Produkt der Imprägnierung wurde bei 400-550°C für ca. 4,5 h im Muffelofen kalziniert. Es konnte dabei die Entwicklung von braunem Abgas beobachtet werden, dies könnte ein Hinweis auf die Bildung von nitrosen Gasen aus der Zersetzung von Nickelnitrat, welches an der Feststoffoberfläche zersetzt wurde, sein. Nach der Kalzinierung konnten 149,1 g Produkt entnommen werden.

#### 3. Reduktion (Kalz11\_H<sub>2</sub>)

Die 147,0 g des Produktes aus Schritt 2 wurden im Rohrreaktor reduziert. Dafür wurde ein Eingangstromfluss von 500 sccm mit 90 Vol.-% H<sub>2</sub> eingestellt, auf 500°C (Mittelwert aus T<sub>3</sub> und T<sub>4</sub>) aufgeheizt und die Temperatur für 3 h gehalten. Die Auswaage ergab 130,3 g Feststoff und 14,2 g Kondensat. Die Nickelbeladung betrug laut AAS-Doppelbestimmung 0,55 Gew.-% Nickel.

Die Herstellung von Katalysator Ni/RedFZ:

#### 1. Imprägnierung

Im Versuch Kalz10\_H<sub>2</sub> wurde FZ2000-14E reduzierend kalziniert. 136,4 g des Feststoff-Produktes von Kalz10\_H<sub>2</sub> wurden in einem 250 ml Erlenmeyerkolben vorgelegt. Bei Kontakt mit Luft konnte Hitzeentwicklung beobachtet wer-

den. Es wurden 100 ml wässriger Nickelnitratlösung ( $c = 74 \text{ g}_{\text{Ni}}/\text{L}$ ) zugefügt und bei Raumtemperatur für ca. 24 h gerührt. Die flüssige Phase der Reaktions suspension verfärbt sich von grün zu dunkelgrau und erwärmte sich. Es wurde bei ca. 100 rpm gerührt, wobei einige Körner am Magnetrühr haften bleiben. Nach der Filtration wurde die Probe ca. 24 h unter einer Abzugshaube bei Raumtemperatur getrocknet, die Auswaage betrug 150,6 g.

## 2. Thermische Zersetzung in der Luft

Das Produkt der Imprägnierung wurde ca. 5 h bei 450-550°C im Muffelofen zersetzt. Es konnten keine braunen Abgase beobachtet werden. Die Auswaage nach der thermischen Zersetzung betrug 145,0 g.

## 3. Reduktion (Kalz12\_H<sub>2</sub>)

145,0 g des Produktes aus Schritt 2 wurden im Rohrreaktor reduziert. Dafür wurde ein Eingangsstromfluss von 500 sccm mit 90 Vol.-% H<sub>2</sub> eingestellt, auf 500°C (Mittelwert aus T<sub>3</sub> und T<sub>4</sub>) aufgeheizt und die Temperatur für ca. 3 h gehalten. Die Auswaagen ergaben 135,5 g Feststoff und 17,6 g Kondensat. Die Nickelbeladung betrug laut AAS-Doppelbestimmung 3,21 Gew.-% Nickel.

Mit dem Ni/FZ-Katalysator erfolgten ein Temperaturscan und ein isothermer Versuch bei 400°C und 0 barü. Für den Ni/RedFZ-Katalysator wurde ein Temperaturscan und isotherme Versuche bei 400°C und 0 barü, 425°C und 0 barü und 400°C und 16 barü gemacht.

### 4.3.3 Temperaturscans

Für die Temperaturscans wurde die Reaktorheizung so gesteuert, dass sich bei T<sub>3</sub> und T<sub>4</sub> (Temperaturmessstellen auf der Höhe des Festbettes) ein möglichst konstanter Temperaturgradient  $dT/dt$  von 1,5°C/min einstellte. Tab. 4-6 zeigt alle Temperaturscans mit dem Kalzinierungsstoff, dem Versuchsdruck und dem Katalysator.

Der zuvor kalzinierte Feinerz-Katalysator befand sich für die Temperaturscans schon im Reaktor. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült, um sicher zu gehen, dass sich keine anderen Gase im Reaktor befinden. Für die Versuche mit Druck musste mit Stickstoff eine Dichtekontrolle durchgeführt werden. Die Temperaturscans fanden bei 0, 8 und 16 barü statt, immer mit einem Gasstrom von 500 sccm und einem Gasver-

hältnis von  $\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{N}_2=56:14:30$ . Damit war das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlendioxid 4:1. Die Gaszusammensetzung im Feed wurde über die Gasanalyse festgelegt. Hierzu wurden die Stellwerte der einzelnen MFC unter der Bedingung, dass der Gesamtfluss 500 sccm betragen soll, so angepasst, dass das gewünschte Gasverhältnis erzielt wurde. Diese Methodik wurde gewählt, um den Analysen- und damit Bilanzierungsfehler auf ein Analysengerät zu minimieren.

Tab. 4-6: Temperaturscan Versuche

Versuch	Kalziniert mit	Druck [barü]	Katalysator
TS 1	$\text{N}_2$	0	FZ, 2-5 mm
TS 2	$\text{N}_2$	8	FZ, 2-5 mm
TS 3	$\text{N}_2$	16	FZ, 2-5 mm
TS 4	$\text{H}_2$	0	FZ, 2-5 mm
TS 5	$\text{H}_2$	8	FZ, 2-5 mm
TS 6	$\text{H}_2$	16	FZ, 2-5 mm
TS 7	$\text{H}_2$	0	Ni/FZ, 2-5 mm
TS 8	$\text{H}_2$	0	Ni/RedFZ, 2-5 mm

Die MFCs konnten nicht selbstständig kalibriert werden, die Gasanalyse wurde regelmäßig mit 3 Prüfgasen überprüft und, wenn notwendig, neu kalibriert. Für die Versuche mit 8 und 16 barü baute der Druck sich vor Heizbeginn auf. Die Heizung erwärmte den Reaktor während des Versuchs mit einem Temperaturgradienten von  $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Wenn die Zieltemperatur erreicht wurde, konnte die Heizung gestoppt und der Reaktor mit Stickstoff gespült werden, um weitere Reaktionen zu verhindern. Nachdem der Reaktor auf Umgebungstemperatur abgekühlt war, konnte das Kondensat entnommen werden, die genauen Werte sind in Tab. 8-2 im Anhang.

#### 4.3.4 Isotherme Versuche

Ziel der isothermen Versuche war die Auswirkungen und Änderungen der Produkte durch Variieren der Parameter Temperatur, Druck, Gasflussgeschwindigkeit und Gaszusammensetzung zu ermitteln. Alle isothermen Versuche sind in Tab. 4-7 mit

der Versuchstemperatur, dem Versuchsdruck den untersuchten Betriebspunkten (BP) und dem verwendeten Katalysator aufgelistet.

Tab. 4-7: Isotherme Versuche

Versuch	Temperatur [°C]	Druck [barü]	BP	Katalysator
Iso 1	400	0	1-4	FZ, 2-5 mm
Iso 2	400	0	1-4	FZ, 2-5 mm
Iso 3	450	0	1-5	FZ, 2-5 mm
Iso 4+6	400	8	1-4	FZ, 2-5 mm
Iso 5	400	16	1,3,4	FZ, 2-5 mm
Iso 7	400	0	1-4	Ni/FZ, 2-5 mm
Iso 8	400	0	1-4	Ni/RedFZ, 2-5 mm
Iso 9	425	0	1-4	Ni/RedFZ, 2-5 mm
Iso 10	400	16	1,3,4	Ni/RedFZ, 2-5 mm

Es wurden bei jedem isothermen Versuch mehrere Betriebspunkte untersucht. Die Betriebspunkte hatten unterschiedliche Durchflussmengen und Eingangsstromverhältnisse, diese sind in Tab. 4-8 mit dem Durchfluss, dem Eingangsstromverhältnis und der Temperatur für BP 5 aufgelistet.

Tab. 4-8: Betriebspunkte für die isothermen Versuche

Betriebspunkt	Durchfluss [sccm]	Eingangsstromverhältnis	Temperatur [°C]
BP 1	500	H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	laut Iso Versuch
BP 2	250	H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	laut Iso Versuch
BP 3	250	H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =1:1	laut Iso Versuch
BP 4	500	H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =1:1	laut Iso Versuch
BP 5	500	H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1	475

Der Reaktor wurde vor Versuchsbeginn mit N<sub>2</sub> gespült und eine Dichtheitskontrolle durchgeführt. Die Einstellung der Gasstromverhältnisse erfolgte analog zur Vorgangsweise bei den Temperaturscans (Abschnitt 4.3.3). Die Betriebspunkte wurden

nacheinander eingestellt. Wenn die Produktkonzentration konstant war, kam ein neuer Betriebspunkt an die Reihe.

Nach dem Beenden des Versuchs wurde die Heizung gestoppt und der Reaktor mit Stickstoff gespült. Nach Abkühlen des Reaktors konnte das Kondensat entnommen werden, die Kondensatmengen sind in Tab. 8-3 im Anhang aufgelistet. Der Katalysator blieb für alle isothermen Versuche mit FZ 2-5 mm im Reaktor.

Weiters erfolgten zwei Blankversuche, um zu ermitteln wie Wasserstoff oder Kohlendioxid mit dem kalzinierten Katalysator reagieren. Dazu wurde jeweils ein Katalysator hergestellt und dann einmal mit einem Wasserstoff/Stickstoffgemisch und einmal mit einem Kohlendioxid/Stickstoffgemisch als Eingangsstrom erhitzt. Nach Erreichen von 400°C blieb der Versuch für 5 h konstant.

Tab. 4-9: Versuchsbedingungen Blankversuche

Versuch	Temperatur [°C]	Druck [barü]	Eingangsstrom- verhältnis	Katalysator
Blankversuch 1	400	0	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =6:4	FZ 2-5 mm, red. Kalz.
Blankversuch 2	400	0	CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =2:8	FZ 2-5 mm, red. Kalz.

Die genauen Versuchsbedingungen sind in Tab. 4-9 angeführt, mit der Versuchstemperatur, dem Versuchsdruck, den Eingangsstromverhältnissen und dem verwendeten Katalysator.

#### 4.3.5 Versuche zur Untersuchung des Feststoffprodukts

Zur Untersuchung des Feststoffprodukts nach den Kalzinierungen erfolgten drei Versuche. Die Einwaage betrug 104 g Feinerz, Kornklasse 2-5 mm. Die Abstandhalter hatten eine Gesamtlänge von 340 mm, um die Mitte der Schüttung zwischen T<sub>3</sub> und T<sub>4</sub> zu halten.

Der Eingangsstrom betrug 500 sccm, einmal reiner Stickstoff und zwei Mal H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=9:1, Tab. 4-10. Der Reaktor wurde auf 500°C erhitzt, um das Kohlendioxid auszutreiben. Bei dem Stickstoffversuch und dem ersten Versuch mit Wasserstoff wurden die Versuche beendet, wenn die Abgaskonzentration von CO<sub>2</sub> < 0,2 Vol.-% erreicht war. Bei dem zweiten Versuch mit Wasserstoff lief, ab diesem Zeitpunkt, der

Versuch noch 2 h weiter, um die weitere Abnahme des  $\text{CO}_2$  zu untersuchen. Danach wurde bei allen Versuchen der Reaktor mit  $\text{N}_2$  gespült und ausgekühlt. Dann konnte der Katalysator entnommen und unter  $\text{N}_2$  gelagert werden.

Tab. 4-10: Gasverhältnisse der Versuche zur Feststoffproduktuntersuchung

Versuch	Gasverhältnis
Feststoff 1	100 % $\text{N}_2$
Feststoff 2	$\text{H}_2:\text{N}_2=9:1$
Feststoff 3	$\text{H}_2:\text{N}_2=9:1$

Die Analyse der drei Katalysatoren der Feststoffversuche und der Katalysatoren der beiden Blankversuche erfolgte mittels Röntgenbeugung (XRD) durch das Analysenlabor der voestalpine GmbH Linz (Panalytical X'Pert Pro,  $\text{Co-K}\alpha_1 = 0,17890 \text{ nm}$ ). Genaue Einwaagen, Auswaagen und Kondensatmengen der Versuche sind im Anhang in Tab. 8-5 dargestellt.

### 4.3.6 Versuche zur Reaktionskinetikbestimmung

Für die Reaktionskinetikbestimmung wurden Kalzinierungen bei je drei verschiedenen Temperaturen, zwei Drücken und zwei Eingangsstromverhältnissen von  $\text{H}_2:\text{N}_2$  gemacht, um die Reaktionskinetik ermitteln zu können. Die Kinetikversuche sind in Tab. 4-11 mit der Versuchstemperatur, dem Versuchsdruck und den Eingangsstromverhältnissen aufgeführt.

Die Einwaage für die Versuche betrug 104 g Feinerz, Kornklasse 5-10 mm. Die Abstandhalter hatten eine Gesamtlänge von 340 mm. Somit befand sich die Mitte des Katalysatorbetts, zwischen den Temperaturmessstellen  $T_4$  und  $T_3$ , weshalb auf die mittlere Temperatur zwischen den beiden geregelt wurde. Der Gasstrom war 867 sccm. Die Verhältnisse des Eingangsstroms wurden über den Bypass des Reaktors mit der Gasanalyse eingestellt (siehe Abschnitt 4.3.3). Nach der Aufheizphase wurde versucht, einen stationären Zustand von 4 h einzustellen. Nach dieser Zeit wurde der Reaktor mit  $\text{N}_2$  gespült und die Heizung ausgeschaltet. Nach Abkühlen des Reaktors auf Umgebungstemperatur wurde das Kondensat entnommen. Das Feststoffprodukt sollte möglichst unter Sauerstoffausschluss aus dem Reaktor geholt,

abgewogen und unter Stickstoff gelagert werden. Die genauen Einwaagen, Auswaagen und Kondensatmengen der Versuche sind im Anhang in Tab. 8-4 aufgeführt.

Tab. 4-11: Versuche zur Reaktionskinetikbestimmung

Versuch	Temperatur [°C]	Druck [barü]	Eingangsstromverhältnis H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub>
Kinetik 1 (Werte [30])	375	0	6:4
Kinetik 2	395	0	6:4
Kinetik 3	415	0	6:4
Kinetik 4	375	8	6:4
Kinetik 5	395	8	6:4
Kinetik 6	415	8	6:4
Kinetik 7	375	0	9:1
Kinetik 8	395	0	9:1
Kinetik 9	415	0	9:1
Kinetik 10	375	8	9:1
Kinetik 11	395	8	9:1
Kinetik 12	415	8	9:1
Kinetik 13	375	0	6:4
Kinetik 14	395	0	6:4
Kinetik 15	415	0	6:4

#### 4.3.7 Berechnung von Umsatz und Selektivität im Versuchsverlauf

Für die Versuche wurde die Abgaskonzentration in Volumsprozent gemessen. Diese wurden in die Molmengen  $n_{i,P}$  nach Gleichung 4-2 umgerechnet. Mit  $x_{i,P}$  der Konzentration der Komponente im Abgas in Vol.-%,  $x_{N_2,F}$  und  $x_{N_2,P}$  der Konzentration von Stickstoff im Eingangsstrom und im Produkt und  $F$ , dem Eingangsstrom.

$$n_{i,P} = x_{i,P} * \left( \frac{x_{N_2,F}}{x_{N_2,P}} \right) * F \quad (4-2)$$

Aus den Molmengen berechnen sich die Umsätze von Kohlendioxid  $X_{CO_2}$  und Wasserstoff  $X_{H_2}$  mit Gleichung 4-3 und 4-4. Dabei steht  $n_{F,CO_2}$  und  $n_{F,H_2}$  für die Molenströme von Kohlendioxid und Wasserstoff im Eingangsstrom und  $n_{P,CO}$ ,  $n_{P,CH_4}$ ,  $n_{P,CO_2}$ ,  $n_{P,H_2O}$  und  $n_{P,H_2}$  für die Molenströme von Kohlenmonoxid, Methan, Kohlendioxid, Wasser und Wasserstoff im Produkt.

$$X_{CO_2} = \frac{n_{F,CO_2} - (n_{P,CO} + n_{P,CH_4} + n_{P,CO_2})}{n_{F,CO_2}} \quad (4-3)$$

$$X_{H_2} = \frac{n_{F,H_2} - (n_{P,CH_4} + n_{P,H_2O} + n_{P,H_2})}{n_{F,H_2}} \quad (4-4)$$

Die Selektivität  $S_{CH_4}$  der Katalysatoren für Methan ergibt sich aus Gleichung 4-5. Dabei stehen  $x_{P,CH_4}$  und  $x_{P,CO}$  für die Volumenanteile des Produkts von Methan und Kohlenmonoxid in Vol.-%.

$$S_{CH_4} = \frac{x_{P,CH_4}}{x_{P,CH_4} + x_{P,CO}} \quad (4-5)$$

## 5 Ergebnisse

Die Analyse des Kondensates gibt Aufschluss über die flüssigen Produkte der Experimente. Für die Temperaturscans wird das Ergebnis eines Versuchs exemplarisch beschrieben und alle Temperaturscans in Hinblick auf  $\text{CH}_4$ -Konzentration,  $\text{CO}$ -Konzentration,  $\text{CO}_2$ -Umsatz,  $\text{H}_2$ -Umsatz und  $\text{CH}_4$ -Selektivität verglichen. Daraus kann ein Temperaturbereich mit einer hohen Methanproduktion ermittelt werden. Mit den Ergebnissen der isothermen Versuche kann die Methankonzentration, die Kohlenmonoxidkonzentration, der Kohlendioxidumsatz, der Wasserstoffumsatz und die Methanselektivität für verschiedene Versuchsparameter verglichen und die Versuchsparameter mit der höchsten Methanbildung definiert werden. Die Analyse der Zusammensetzung der Katalysatoren erfolgt mittels Röntgenbeugung. Daraus ergeben sich die Komponenten für verschiedene Herstellungsarten des Katalysators. Zur Bestimmung der Reaktionskinetik der reduzierenden Kalzinierung wird aus den Messergebnissen der Kinetikversuche der Umsatz berechnet und Feststoffmodelle aus Khawan & Flanagan 2006 [31] zur Beschreibung des Umsatz angewendet und verglichen.

### 5.1 Kondensat Analyse

Das entnommene Kondensat wurde mit einer automatisierten TOC-Analyse (Anteil organischer Kohlenstoffverbindungen) untersucht (TOC-L-CPH, Shimadzu). Hierzu wurden 1-5 ml der Kondensate in 20 ml Maßkolben mit deionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und gegen deionisiertes  $\text{H}_2\text{O}$  vermessen. Der TOC-Wert gibt Aufschluss darüber, ob neben dem zu erwartenden Hauptprodukt  $\text{H}_2\text{O}$  kohlenstoffhaltige, organische Verbindungen gebildet wurden. Zusätzlich wird der anorganische Kohlenstoffgehalt als Messwert ausgegeben. Dieser gibt Aufschluss darüber, ob  $\text{CO}_2$ , welches im Versuchsverlauf durch das Kondensat geleitet wurde, Hydrogencarbonat  $\text{HCO}_3^-$  bildet, welches dann in Lösung vorliegt. Da thermodynamisch Methanol das wahrscheinlichste C1-Nebenprodukt ist, wurden die TOC-Werte in mg Kohlenstoff pro Liter in theoretisches Methanol mit dem Konzentrationsmaß Gramm pro Liter umgerechnet, siehe Tab. 5-1. Die Methanol und  $\text{HCO}_3^-$  Mengen sind vernachlässigbar niedrig. Deshalb kann für alle Versuche davon ausgegangen werden, dass  $\text{H}_2\text{O}$  als bei  $0^\circ\text{C}$  kondensierbares Produkt abgeschieden wurde.

Tab. 5-1: Messergebnisse aus TOC-Analyse für das Kondensat

Experiment	g(MeOH)/L(Probe)	g(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )/L(Probe)
TS 1	0,3407	0,8361
TS 2	0,4690	0,8449
TS 3	0,5655	0,7981
TS 5	0,3606	0,0213
TS 6	0,3099	0,0945
Kalz2_H <sub>2</sub>	0,0194	0,1534
Iso1	0,0043	0,0732
Iso 2	0,0071	-0,0467
Iso 3	-0,0114	-0,0640
Iso 5	0,9050	0,0539
Iso 6	0,5453	-0,0935
Kinetik 2	0,3666	0,0366
Kinetik 3	0,2209	0,0752
Kinetik 4	-0,0101	0,3536
Kinetik 5	-0,0320	0,4654
Kinetik 6	-0,0336	3,1214
Kinetik 7	0,3003	1,0181
Kinetik 8	0,1672	0,5131
Kinetik 9	0,6596	0,3881
Kinetik 10	0,3568	1,2356
Kinetik 11	0,2300	1,1597
Kinetik 12	0,1892	0,4684
Kinetik 13	0,1103	0,0493
Kinetik 14	0,0911	0,1522
Kinetik 15	0,0379	0,5740
Kalz6_H <sub>2</sub>	-0,0635	0,0874

---

Kalz7_H <sub>2</sub>	-0,0662	0,0914
Kalz8_H <sub>2</sub>	0,2177	0,5487
Kalz9_H <sub>2</sub>	0,1488	0,6828
Blankversuch 2	0,0030	0,0402
Kalz10_H <sub>2</sub>	0,0457	0,1652
Kalz11_H <sub>2</sub>	0,0524	0,0461
TS 7	0,0178	0,0282
Iso 7	0,1123	0,0243
Kalz12_H <sub>2</sub>	0,0652	0,2605
TS 8	0,0148	1,0698
Iso 8	0,0076	0,2528
Iso 9	0,0061	0,0226
Iso 10	0,1166	0,0706

---

## 5.2 Temperaturscans

Ziel der Temperaturscans (TS) war es herauszufinden, wie viel Methan und Kohlenmonoxid über den Temperaturbereich produziert wird. Außerdem wurde untersucht, ob die Kalzinierung mit Stickstoff oder Wasserstoff einen Unterschied in den Produkten und dem Reaktionsverhalten bewirkt. Weiters ließ sich der Einfluss von Druck und von Nickel während des Temperaturscans bestimmen.

Als Beispiel für die Ergebnisse der Versuche stellt Abb. 5-1 den Versuch mit dem in H<sub>2</sub> kalzinierten Katalysator und 0 barü dar. Die Diagramme der weiteren TS-Versuche sind im Anhang dargestellt (Abb. 8-2 bis Abb. 8-6). Die x-Achse zeigt die Temperatur T<sub>3</sub>, die in der Mitte des Katalysatorbetts liegt, auf der linken y-Achse sind die Konzentrationen des Abgases in Volumsprozent dargestellt und auf der rechten y-Achse der Umsatz von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> und die Selektivität von CH<sub>4</sub>. Die errechneten, maximalen Umsätze für die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion sind strichliert dargestellt.

Bei diesen Versuchsbedingungen werden 0,1 Vol.-% CH<sub>4</sub> und 7,7 Vol.-% CO produziert, der Kohlenmonoxidanteil steigt im gesamten betrachteten Temperaturbereich.

Es gibt keine Selektivität zu Methan. Der  $\text{CO}_2$ -Umsatz erreicht mit 0,55 ein Maximum bei  $515^\circ\text{C}$ . Der Wasserstoffumsatz steigt mit der Temperatur an, bei  $540^\circ\text{C}$  liegt er bei 0,19. Es findet die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion statt, allerdings reagiert kaum Kohlenmonoxid weiter zu Methan.

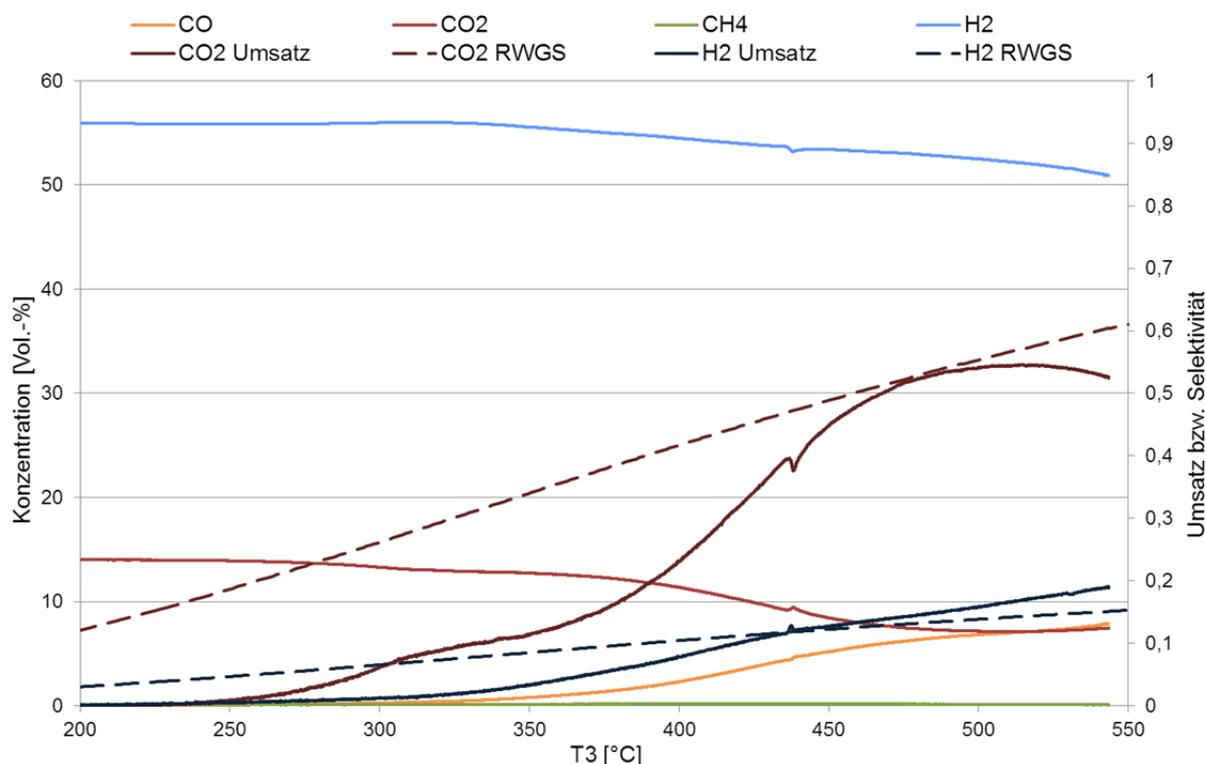


Abb. 5-1: Verlauf der Konzentrationen und Umsätze über die Temperatur  $T_3$  des Versuchs bei 0 barü mit dem in Wasserstoff kalzinierten Katalysator

In Abb. 5-2 bis Abb. 5-6 werden die Ergebnisse der Temperaturscans verglichen. In Abb. 5-2 ist der  $\text{CO}_2$ -Umsatz über die Temperatur  $T_3$  aufgetragen. Es ist erkennbar, dass der Kohlendioxidumsatz für den mit Stickstoff kalzinierten Katalysator geringer ist, als bei dem mit Wasserstoff kalzinierten. Weiters steigt der Umsatz mit steigendem Druck bei dem mit  $\text{H}_2$  kalzinierten Katalysator, während bei dem mit  $\text{N}_2$  kalzinierten Katalysator bei 8 barü der höchste Umsatz erzielt wird.

Der Kohlendioxidumsatz über die Temperatur erreicht ein Maximum. Bei manchen Versuchen ist dieses Maximum bis  $530^\circ\text{C}$  noch nicht ersichtlich. Der Grund dafür kann der steigende Druck sein, der die Reaktionstemperatur verschiebt. Beim Versuch mit dem in  $\text{N}_2$  kalzinierten Katalysator und 0 barü ist der maximale Kohlendioxidumsatz mit 0,45 bei  $438^\circ\text{C}$  am niedrigsten.

Bei den Katalysatoren mit Nickel sieht man einen deutlichen Unterschied, ob das Nickel auf Eisenkarbonat (Ni/FZ) oder Eisenoxid (Ni/RedFZ) aufgebracht wurde. Bei dem Katalysator mit Nickel auf Eisenkarbonat gibt es kaum einen Unterschied zu dem Katalysator ohne Nickel. Der Umsatz liegt leicht unter dem Wert für den mit Wasserstoff kalzinierten Katalysator ohne Nickel bei 0 bar<sub>ü</sub>. Dahingegen liegt der Kohlendioxidumsatz für den Katalysator mit Nickel auf reduziertem Feinerz deutlich über den anderen Werten. Dies könnte mit dem höheren Nickelanteil erklärt werden. Dieser Katalysator erreicht einen maximalen Kohlendioxidumsatz von 0,79 bei 450°C, wobei hier CO<sub>2</sub> auch mit dem Katalysator reagiert.

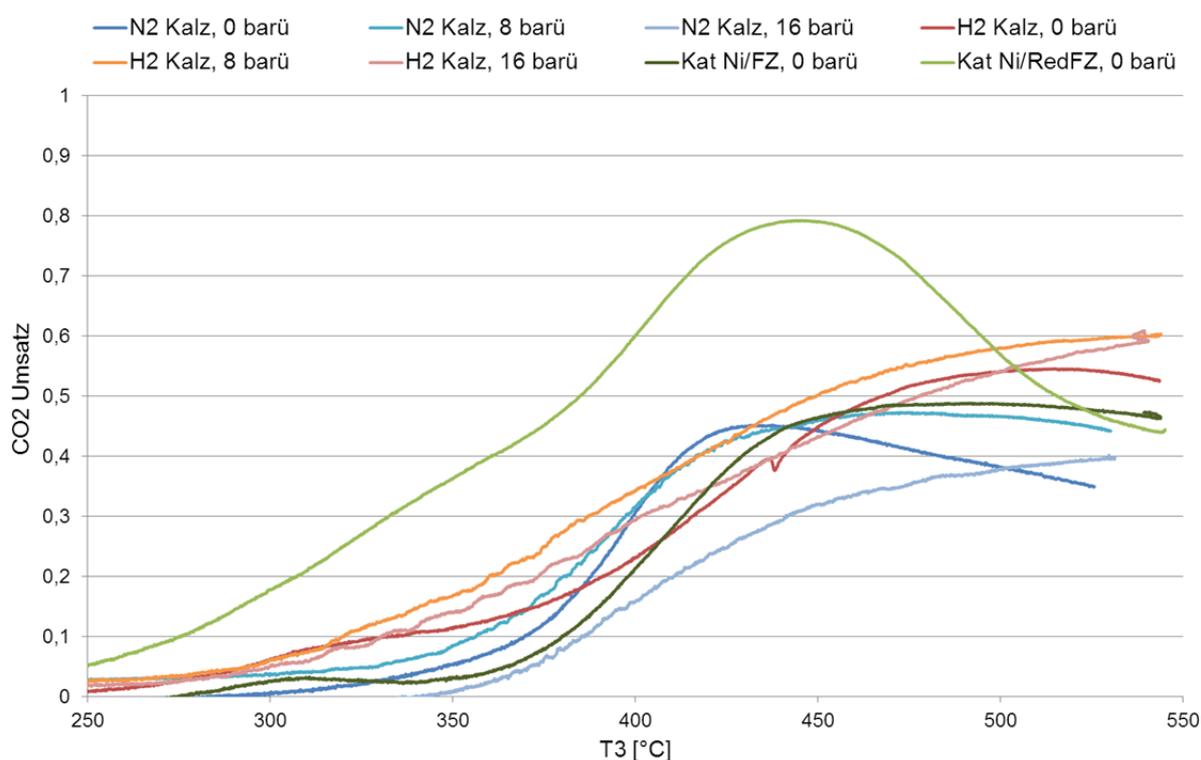


Abb. 5-2: CO<sub>2</sub>-Umsatz über T<sub>3</sub> für die Temperaturscans

In Abb. 5-3 ist der H<sub>2</sub>-Umsatz der Versuche dargestellt. Der Umsatz steigt für alle Versuche mit der Temperatur an. Bei dem mit N<sub>2</sub> kalzinierten Katalysator sind die Wasserstoffumsätze für 0 bar<sub>ü</sub> und 8 bar<sub>ü</sub> vergleichbar, während bei 16 bar<sub>ü</sub> der Umsatz niedriger ist. Hingegen sind bei den mit H<sub>2</sub> kalzinierten Katalysatoren die Wasserstoffumsätze bei 8 bar<sub>ü</sub> und 16 bar<sub>ü</sub> ähnlich, bei 16 bar<sub>ü</sub> liegt der Umsatz bei 29,5 % bei 540°C. Der Umsatz bei 0 bar<sub>ü</sub> liegt deutlich darunter, mit 19,1 % bei 540°C. Da bei höherem Druck mehr Methan entsteht, wird auch mehr Wasserstoff verbraucht.

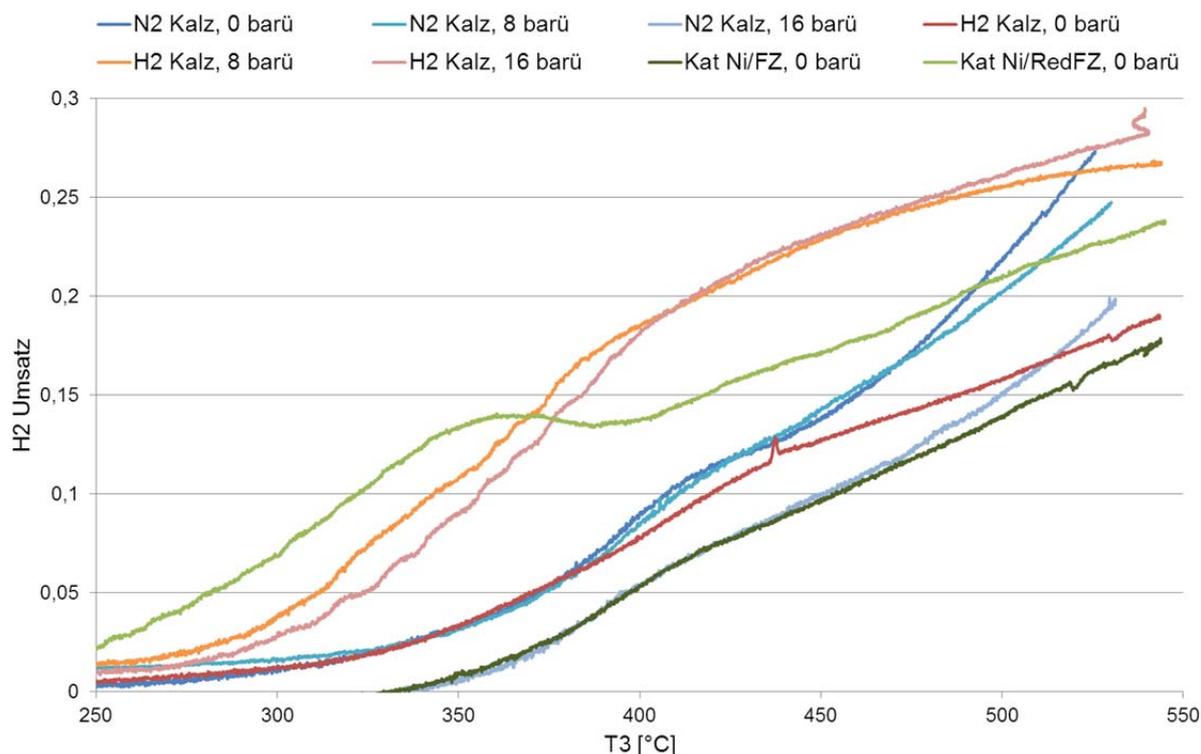


Abb. 5-3: H<sub>2</sub>-Umsatz über T<sub>3</sub> für die Temperaturscans

Der Umsatz des Katalysators mit Nickel auf Feinerz liegt unter dem des mit H<sub>2</sub> kalzinierten Katalysators ohne Nickel bei 0 barü. Der Wasserstoffumsatz des Ni/RedFZ-Katalysators liegt über dem des mit H<sub>2</sub> kalzinierten Katalysators ohne Nickel. Wasserstoff wird auch für Reaktionen mit dem Katalysator selbst verbraucht.

In Abb. 5-4 ist die Methankonzentration im Abgas dargestellt. Mit steigendem Druck entsteht mehr Methan, sowohl bei dem mit N<sub>2</sub> kalzinierten Katalysator, als auch bei dem mit H<sub>2</sub> kalzinierten. Die Methankonzentration über die Temperatur besitzt ein Maximum. Bei manchen Versuchen ist dieses Maximum bei 530°C noch nicht erreicht.

Bei dem mit H<sub>2</sub> kalzinierten Katalysator entsteht bei Versuchen mit Druck deutlich mehr Methan, bei 530°C 4,2 Vol.-% bei 16 barü und 3,4 Vol.-% bei 8 barü. Hingegen steigt bei dem mit Stickstoff kalzinierten Katalysator und 16 barü die Methankonzentration nicht über 1,0 Vol.-% bei 530°C.

Bei dem Katalysator mit Nickel auf Feinerz entspricht die Methankonzentration ungefähr der des Katalysators ohne Nickel. Für Nickel auf reduziertem Feinerz bei 0 barü

steigt die Konzentration auf ein Maximum von 2,1 Vol.-% bei 438°C an und sinkt dann wieder. Das entspricht der Konzentration des mit H<sub>2</sub> kalzinierten Katalysators bei 16 barü bei dieser Temperatur. Die höhere Methanerzeugung wird durch die katalytische Aktivität von Nickel verursacht, dieses ist selektiv für Methan. Da auf dem Katalysator mit Nickel auf reduziertem Feinerz die fast sechsfache Menge an Nickel ist, als bei dem Ni/FZ Katalysator, sind die Methankonzentrationen unterschiedlich.

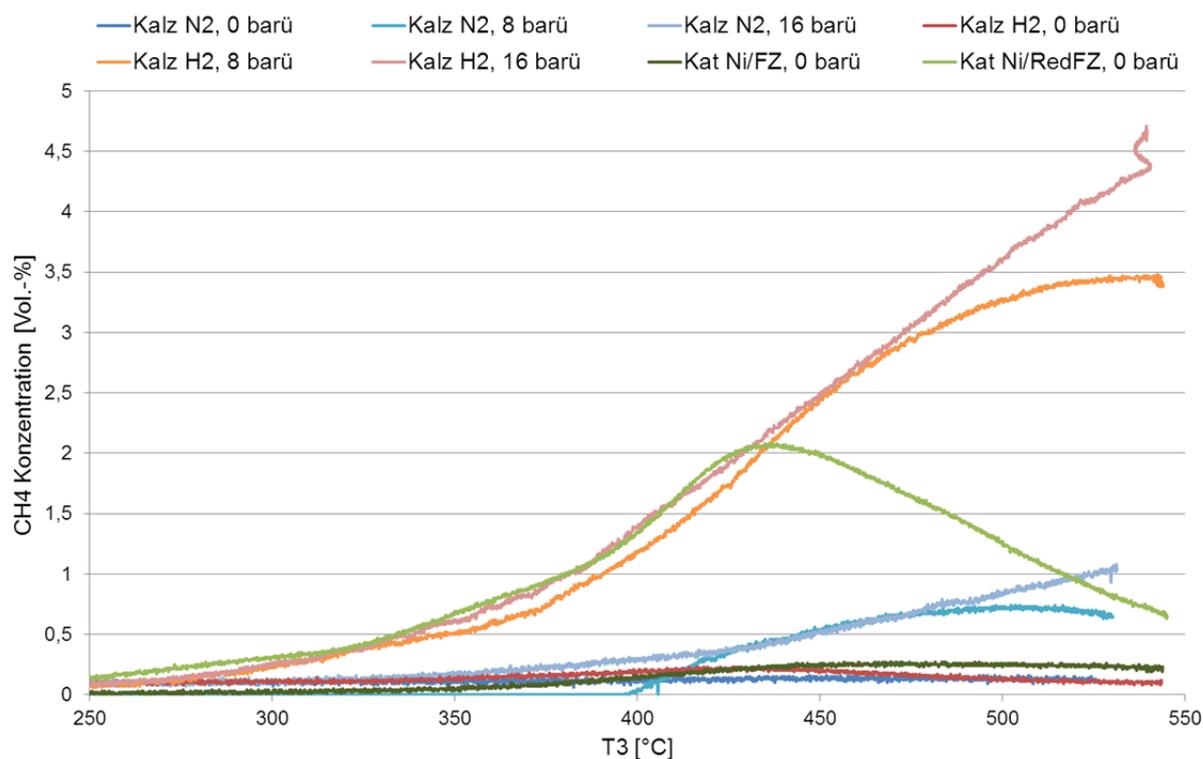


Abb. 5-4: Methankonzentration in Volumsprozent über T<sub>3</sub> für die Temperaturscans

In Abb. 5-5 ist die Kohlenmonoxidkonzentration aufgeführt. Hier ist ein umgekehrtes Verhalten zur Methankonzentration zu sehen. Bei dem mit H<sub>2</sub> kalzinierten Katalysator entsteht weniger CO, als bei dem in N<sub>2</sub> kalzinierten Katalysator, da für den H<sub>2</sub> kalzinierten Katalysator mehr Methan erzeugt wird. Genauso führt ein steigender Druck zu einem Sinken der Kohlenmonoxidkonzentration.

Mit steigender Temperatur steigt der CO-Anteil, da die RWGS Reaktion endotherm ist. Bei dem Ni/FZ-Katalysator ist die CO-Konzentration bei 543,8°C am Höchsten mit 8,03 Vol.-%. Hingegen bei Nickel auf reduziertem Feinerz steigt die CO-Konzentration deutlich später an, bei 431°C, was dem Temperaturbereich entspricht in dem die Methankonzentration wieder sinkt.

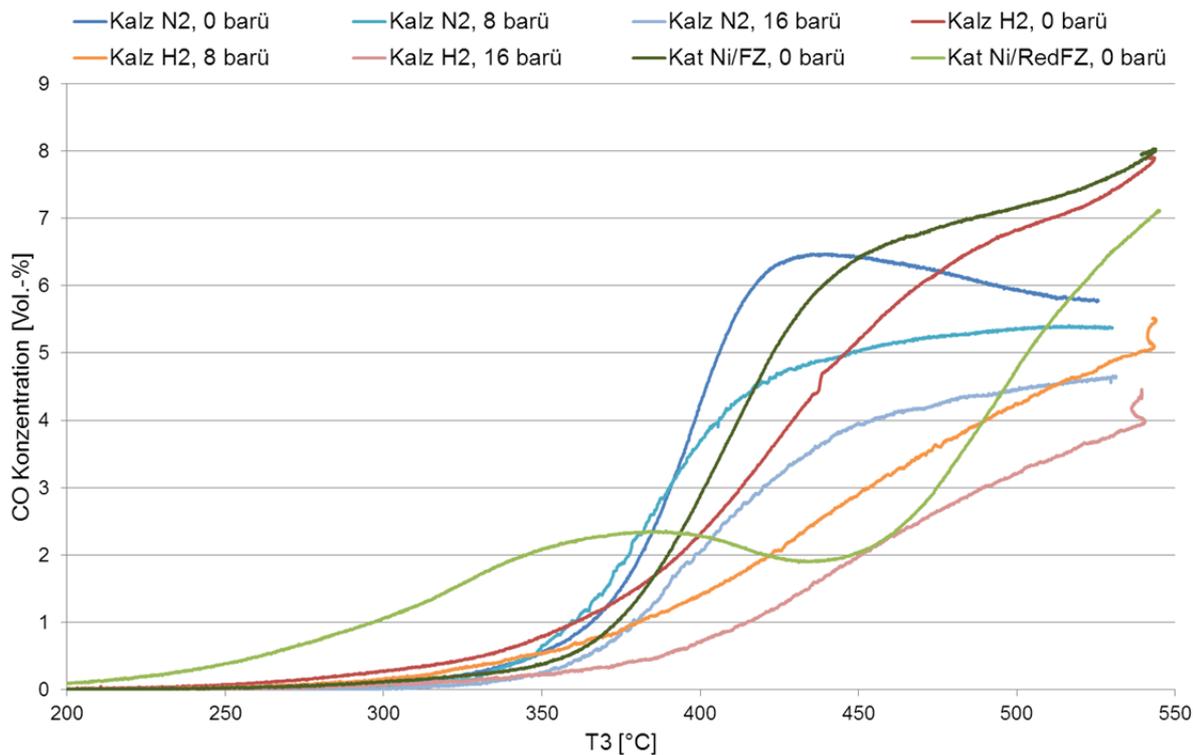


Abb. 5-5: CO-Konzentration in Volumsprozent über T3 für die Temperaturscans

Abb. 5-6 stellt die Selektivität zu Methan dar. Auch hier zeigt sich, dass für den mit Wasserstoff kalzinierten Katalysator bei höherem Druck mehr Methan gegenüber Kohlenmonoxid erzeugt wird, genauso bei dem Ni/RedFZ-Katalysator. Hingegen haben der mit N<sub>2</sub> kalzinierte Katalysator, der Ni/FZ-Katalysator und Versuche bei 0 barü kaum Selektivität zu Methan. Das diese Versuche im Bereich 350°C-450°C eine höhere Methanselektivität anzeigen, liegt an der ebenfalls niedrigen CO-Konzentration und nicht an einer hohen Methankonzentration.

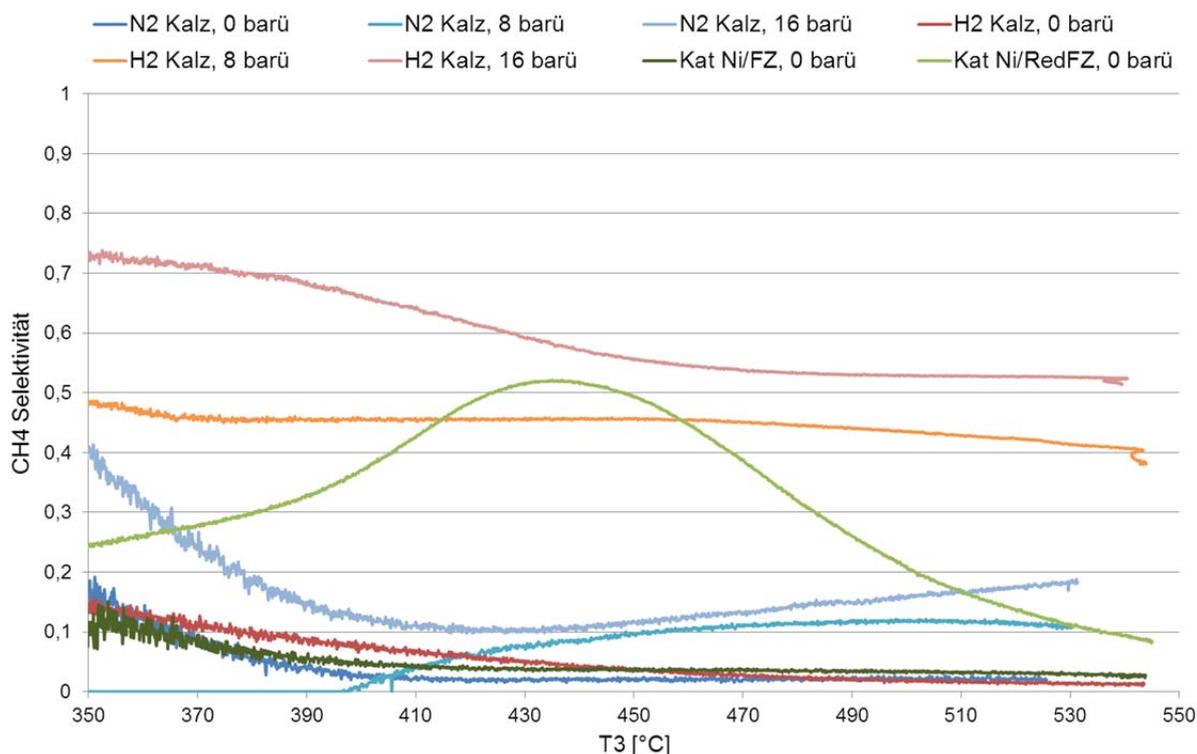


Abb. 5-6: CH<sub>4</sub>-Selektivität über T<sub>3</sub> für die Temperaturscans

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein mit Stickstoff kalzinierter Katalysator mehr Kohlenmonoxid produziert, während ein mit Wasserstoff kalzinierter Katalysator mehr Methan erzeugt. Wird auf den mit Wasserstoff kalzinierten Katalysator zusätzlich Nickel aufgebracht, erhöht sich die Methanproduktion. Ein höherer Druck führt zu mehr Methan und weniger Kohlenmonoxid. Für Katalysatoren ohne Nickel bleibt die Methanselectivität ab ca. 420°C konstant. Für den Nickel/RedFZ-Katalysator gibt es bei 430°C eine maximale Methanselectivität. Daher wurden bei weiteren Versuchen mit H<sub>2</sub> kalzinierte Katalysatoren in einem Temperaturbereich zwischen 370°C und 450°C näher untersucht.

### 5.3 Isotherme Versuche

Ziel der isothermen Versuche war es, herauszufinden wie sich eine Änderung der Versuchsparameter auf die Produkte auswirkt. Dabei wurden die Eingangsstromzusammensetzung, die Fließgeschwindigkeit (und damit die Kontaktzeit), die Temperatur, der Druck und der Katalysator variiert. Die Produktzusammensetzungen konnten gemessen und daraus die Selektivität für CH<sub>4</sub> und der Umsatz von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> ermittelt werden.

Aus der Gasanalyse sind die Volumsprozente des Produktstroms bekannt. Daraus ergibt sich die Selektivität für  $\text{CH}_4$ . Die  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen in Volumsprozent sind in Abb. 5-7 dargestellt, die von CO in Abb. 5-8.

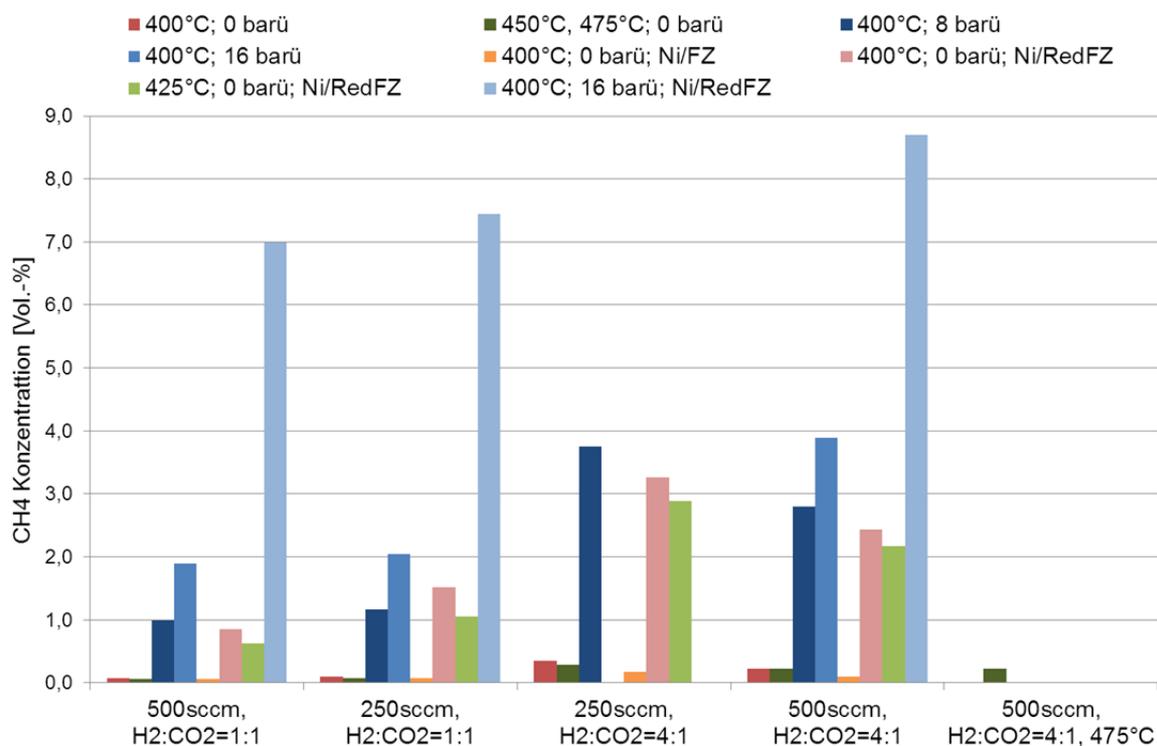


Abb. 5-7:  $\text{CH}_4$ -Konzentration für die Versuchsparameter der isothermen Versuche

Man erkennt, dass eine Erhöhung der Temperatur die  $\text{CH}_4$ -Bildung verringert. Ein Erhöhen des Drucks begünstigt die Methanproduktion. Ein höheres  $\text{H}_2$ : $\text{CO}_2$  Verhältnis in der Eingangsstromkonzentration steigert die Bildung von  $\text{CH}_4$ . Eine langsamere Fließgeschwindigkeit und damit eine längere Kontaktzeit erhöht die Methanproduktion ebenfalls, aufgrund der zweistufigen Reaktion, bei der  $\text{CO}_2$  zuerst zu CO und dieses dann weiter zu  $\text{CH}_4$  reagiert. Bei dem Katalysator Ni/FZ ergibt sich kaum ein Unterschied zu den gleichen Verhältnissen ohne Nickel. Bei dem Katalysator Ni/RedFZ entsteht deutlich mehr Methan. Besonders bei dem Versuch mit Druck ist die  $\text{CH}_4$ -Konzentration mehr als doppelt so hoch, aufgrund der Selektivität von Nickel zu Methan.

In Abb. 5-8 sieht man die Kohlenmonoxidkonzentration des Produktgases in Volumsprozent. Es ergibt sich ein gegengleiches Verhalten zur Methankonzentration.

Die CO-Konzentration steigt durch eine Steigerung der Temperatur. Durch Erhöhen des Drucks wird weniger CO erzeugt.

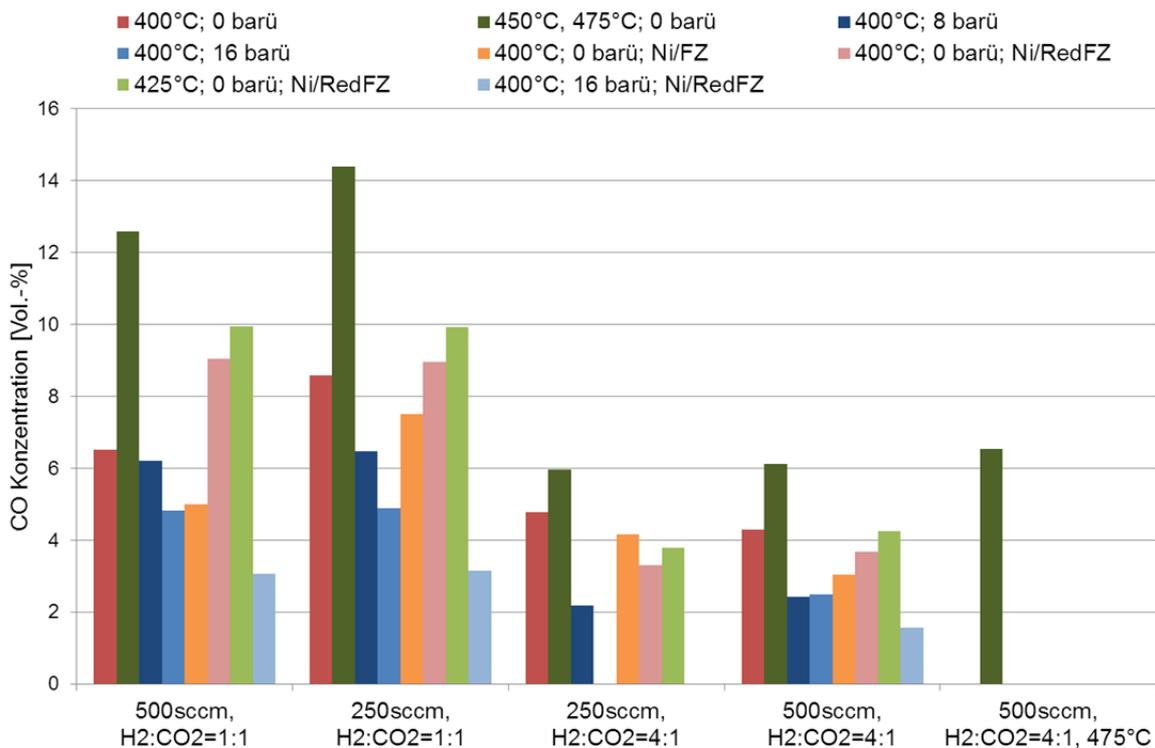


Abb. 5-8: CO-Konzentrationen für die Versuchsparameter der isothermen Versuche

Ein niedrigeres  $H_2:CO_2$  Verhältnis im Eingangsstrom begünstigt die CO-Bildung. Eine langsamere Fließgeschwindigkeit verursacht eine höhere Kohlenmonoxidkonzentration, sowohl für Katalysatoren nur aus Fe, als auch für Katalysatoren mit Nickel. Es entsteht weniger CO bei den Katalysatoren mit Nickel, als bei denen ohne, aufgrund der Selektivität von Nickel zu Methan.

Um den Gesamtproduktstrom  $P$  und die einzelnen Komponentenströme im Ausgang zu berechnen, wird über die Stickstoffbilanz der Versuchsanlage gerechnet. Da Stickstoff inert ist und nicht reagiert, kann über die Stickstoffkonzentrationen und den Eingangsstrom  $F$  der Produktstrom berechnet werden, Gleichung 5-1.

$$P * x_{N_2,P} - F * x_{N_2,F} = 0 \quad (5-1)$$

Die Umsätze werden laut Gleichung 4-3 und 4-4 berechnet. Die Umsätze von  $CO_2$  und  $H_2$  sind in Abb. 5-9 und Abb. 5-10 dargestellt.

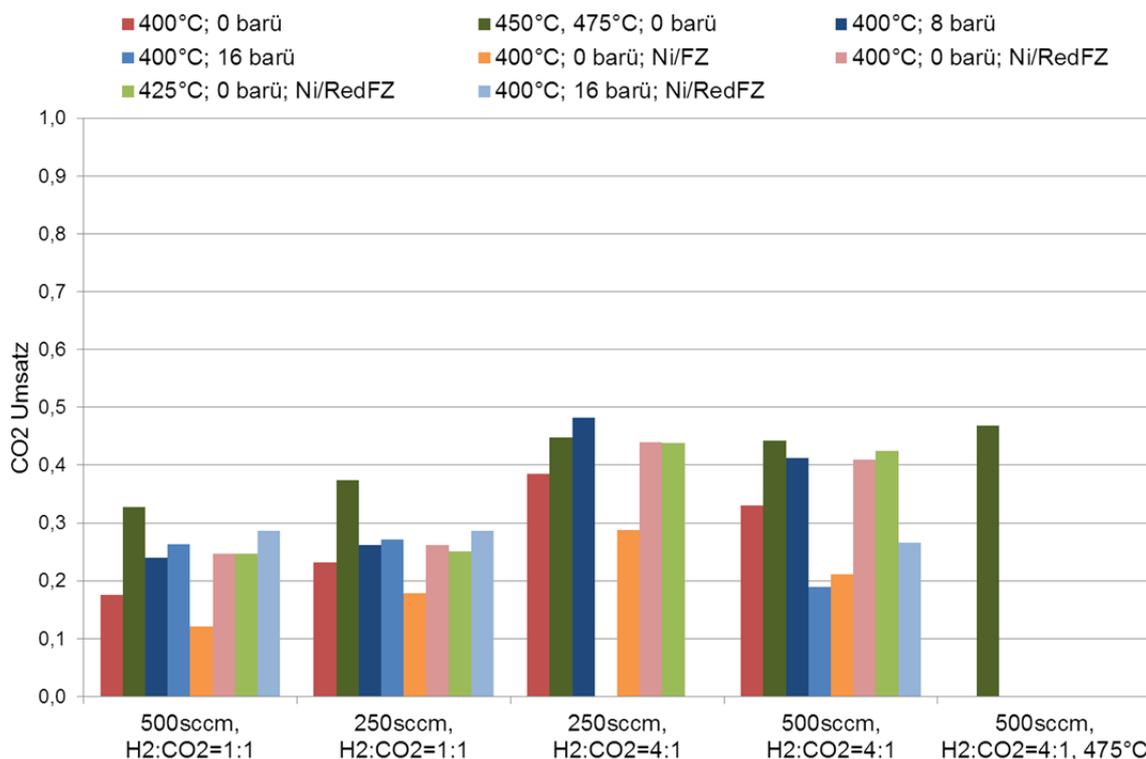


Abb. 5-9: CO<sub>2</sub>-Umsatz für die Versuchsparameter der isothermen Versuche

Abb. 5-9 zeigt, dass der CO<sub>2</sub>-Umsatz für alle Katalysatoren sowohl mit dem Erhöhen der Temperatur, als auch dem Erhöhen des Drucks steigt, da sowohl für die Kohlenmonoxid-, als auch die Methanbildung Kohlendioxid verbraucht wird. Der CO<sub>2</sub>-Umsatz steigt bei längerer Kontaktzeit, weil zuerst CO<sub>2</sub> zu CO reagieren und dann CO weiter zu CH<sub>4</sub>. Durch den Verbrauch des CO verschiebt sich das Gleichgewicht der RWGS Reaktion zu den Produkten und der CO<sub>2</sub>-Umsatz steigt. Der CO<sub>2</sub>-Umsatz erhöht sich durch ein größeres H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> Eingangsstromverhältnis. Bei dem Versuch mit Ni/FZ wird weniger Kohlendioxid umgesetzt. Mit dem Katalysator Ni/RedFZ steigt der Umsatz im Vergleich zu den Experimenten ohne Nickel, sowohl mit als auch ohne Druck. Beim Erhöhen der Temperatur sinkt der CO<sub>2</sub>-Umsatz hingegen aufgrund der geringeren CO-Ausbeute.

In Abb. 5-10 ist sichtbar, dass für Katalysatoren mit und ohne Nickel bei höheren Drücken, aufgrund der erhöhten Methanproduktion, mehr Wasserstoff verbraucht wird. Ein Erhöhen der Temperatur oder ein größeres Eingangsstromverhältnis zwischen H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> bewirken eine Steigerung des H<sub>2</sub>-Umsatz. Eine langsamere Fließgeschwindigkeit führt zu einem leicht höheren H<sub>2</sub>-Umsatz. Der Katalysator Ni/FZ hat

einen geringeren H<sub>2</sub>-Umsatz als der Katalysator ohne Nickel. Ni/RedFZ hat hingegen einen höheren Umsatz, da mehr Methan als CO entsteht.

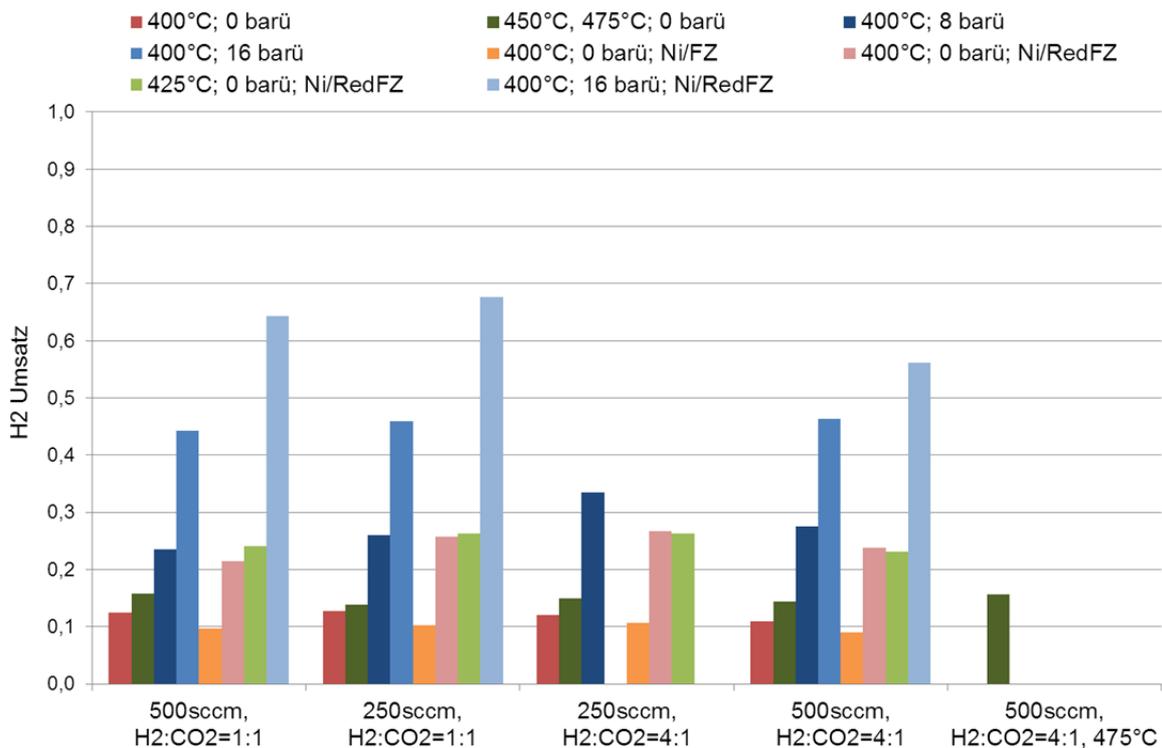


Abb. 5-10: H<sub>2</sub>-Umsatz für die Versuchsparameter der isothermen Versuche

Aus den Versuchen konnte eine optimale Einstellung der Versuchsparameter mit 400°C, 16 barü, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1, 250 sccm und einem Ni/RedFZ-Katalysator festgelegt werden. Das heißt, je höher der Druck, desto mehr Methan wird erzeugt und desto weniger Kohlenmonoxid. Wenn Nickel auf Eisenoxid aufgebracht wird, steigt die Methanausbeute nochmals. Ein Erhöhen der Temperatur ergibt hingegen mehr CO. Ein großes Wasserstoff zu Kohlendioxid Verhältnis und eine langsamere Fließgeschwindigkeit fördern die Methanbildung.

Für die isothermen Versuche wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbilanz über die Versuchsanlage erstellt, Gleichung 5-2 und 5-3. Dabei ist  $x_{i,P}$  die Konzentration der Komponente  $i$  im Produkt,  $P$  der Produktgasstrom in [sccm],  $F$  der Eingangsstrom in [sccm] und  $\epsilon_{H_2}$  und  $\epsilon_{CO_2}$  die Abweichungen der Bilanz von Null.

$$CO_2: x_{CO_2,F} - \left(\frac{P}{F}\right) * (x_{CO_2,P} + x_{CO,P} + x_{CH_4,P}) = \epsilon_{H_2} \quad (5-2)$$

$$H_2: x_{H_2,F} - \left(\frac{P}{F}\right) * (x_{H_2,P} + x_{CO,P} + 4 * x_{CH_4,P}) = \epsilon_{CO_2} \quad (5-3)$$

Reagieren  $H_2$  oder  $CO_2$  nur zu den Produkten  $CO$ ,  $CH_4$  und Wasser sollten  $\epsilon_{H_2}$  und  $\epsilon_{CO_2}$  Null sein. In Abb. 5-11 sind die beiden Werte für die isothermen Versuche mit Eisen-Katalysator angeführt.

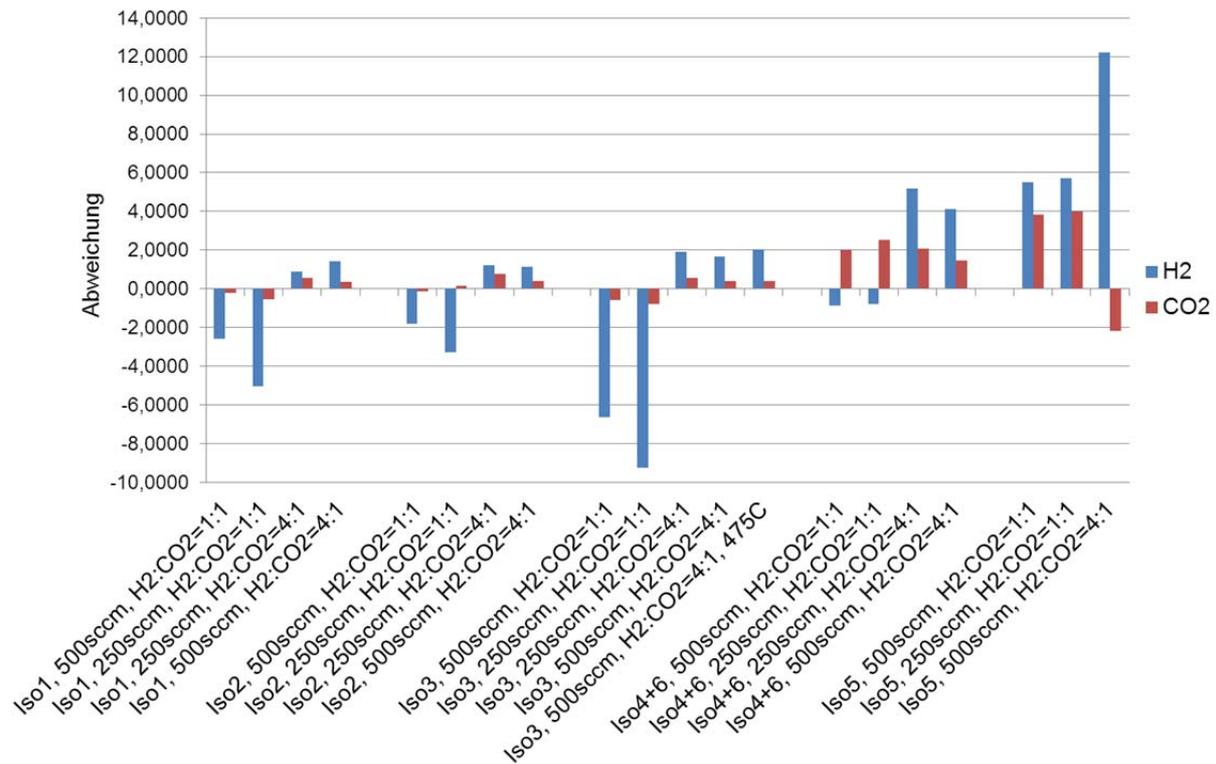
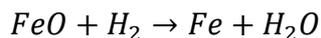


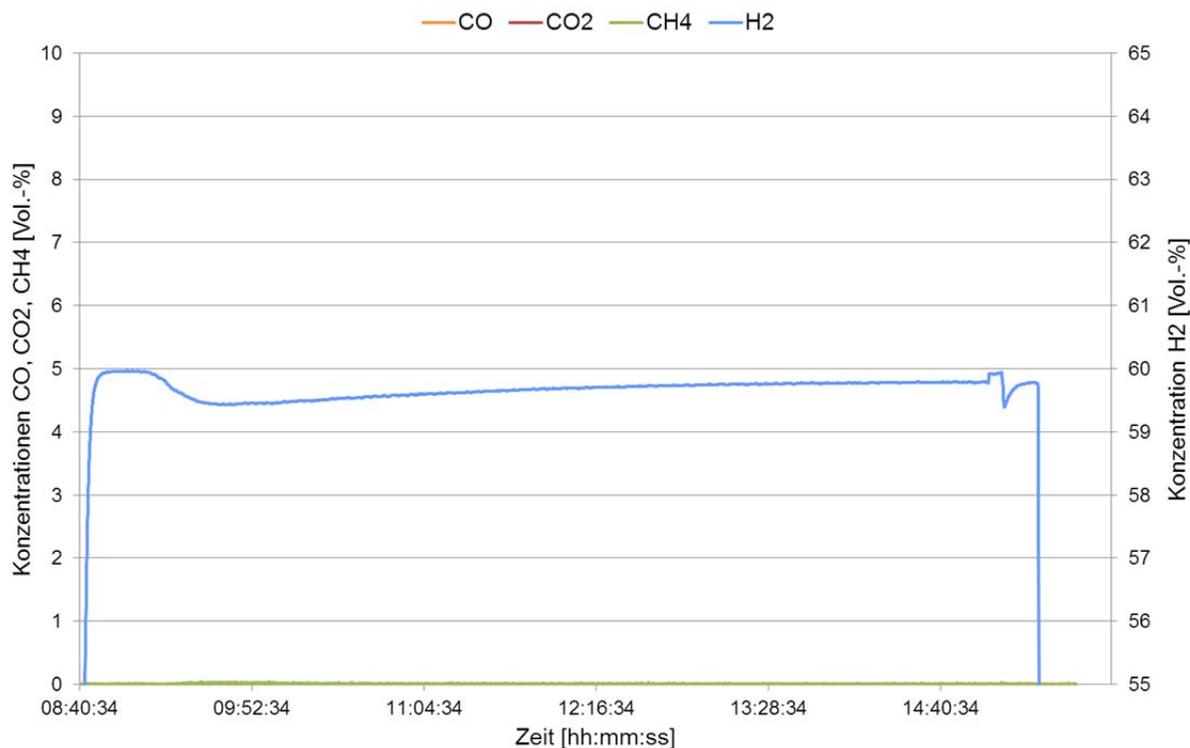
Abb. 5-11: Abweichungen der Wasserstoff- und Kohlendioxidbilanzen der isothermen Versuche

Sowohl  $\epsilon_{H_2}$  als auch  $\epsilon_{CO_2}$  sind ungleich Null. Daher ist anzunehmen das  $H_2$  und  $CO_2$  außer den Reaktionen zu  $CO$ ,  $CH_4$  und  $H_2O$  weitere Reaktionen eingehen. Aus den TOC-Ergebnissen ist bekannt, dass das Kondensat zu >98 Gew.-% aus  $H_2O$  besteht und somit keine anderen flüssigen Produkte zu erwarten sind. Daher ist anzunehmen das  $H_2$  und  $CO_2$  mit dem Katalysator selbst reagieren. Um das zu untersuchen wurden zwei Blankversuche gemacht, jeweils nur mit  $H_2$  oder  $CO_2$  im Eingangsstrom.

Abb. 5-12 zeigt die Abgaskonzentrationen von Blankversuch 1, ohne Kohlendioxid im Eingangsstrom, bei  $400^\circ C$ . Bei dem Versuch ist die Eingangsstromkonzentration von  $H_2$  60 Vol.-%. Die Wasserstoffkonzentration nimmt anfangs ab, obwohl weder Methan noch Kohlenmonoxid entsteht. Der Wasserstoff reagiert mit dem Katalysator und reduziert diesen zu elementarem Eisen, Gleichung 5-4.

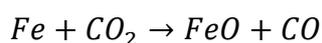


( 5-4 )

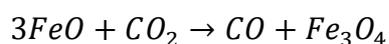
Abb. 5-12: Konzentrationen des Blankversuchs 1 mit H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>

Je mehr Eisenoxid an der Oberfläche reagiert hat, desto weiter muss H<sub>2</sub> in die Poren transportiert werden, was zum langsamen Ansteigen der H<sub>2</sub>-Konzentration ab dem Zeitpunkt 09:46:00 führt.

Abb. 5-13 zeigt die Abgaskonzentrationen des Blankversuchs 2, ohne H<sub>2</sub> im Eingangsstrom, bei 400°C. Im Eingangsstrom ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration 20 Vol.-%. Die Konzentration von Kohlendioxid nimmt ab und es entsteht Kohlenmonoxid. Da kein Wasserstoff im Eingangsstrom ist, reagiert das CO<sub>2</sub> direkt mit dem Katalysator und Wüstit bildet Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Gleichung 5-6, bzw. Eisen wird zu Wüstit oxidiert Gleichung 5-5. Für jedes Mol CO<sub>2</sub> entsteht ein Mol CO.



( 5-5 )



( 5-6 )

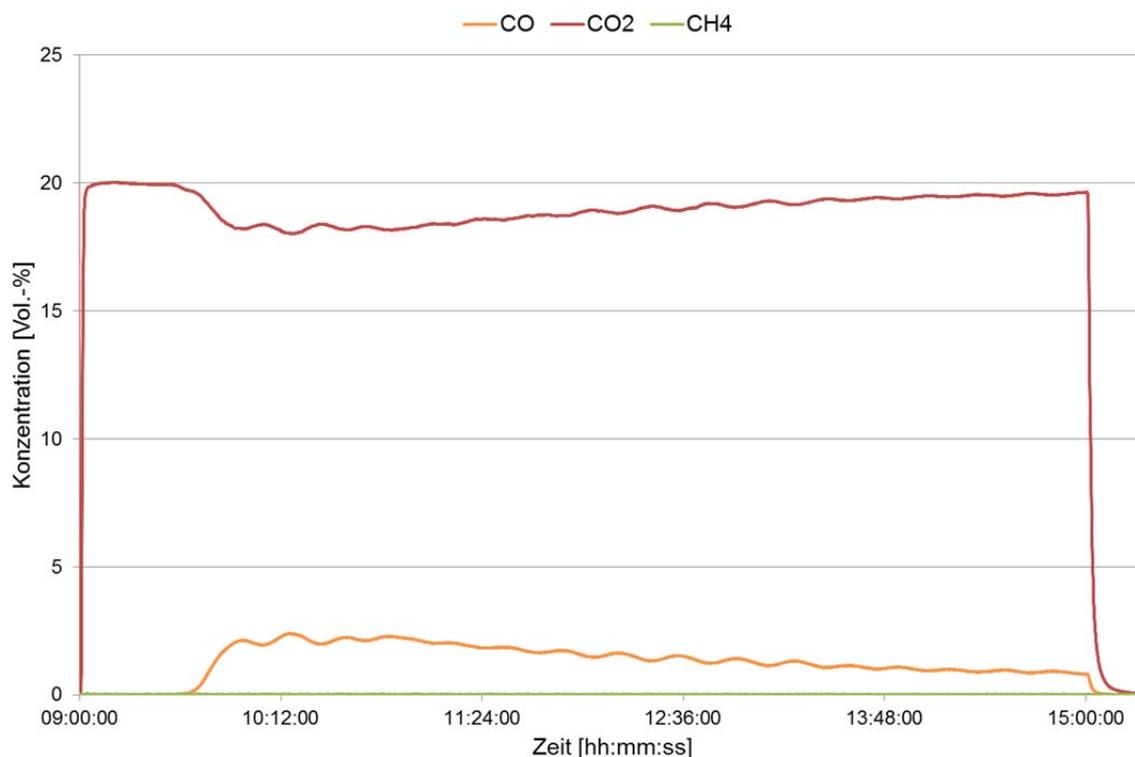


Abb. 5-13: Konzentrationen des Blankversuchs 2 mit CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>

Beide Versuche zeigen, dass sowohl H<sub>2</sub> als auch CO<sub>2</sub> mit dem Eisen-Katalysator reagieren. Dieses Verhalten erklärt die Abweichungen in den Molbilanzen der isothermen Versuche.

## 5.4 Feststoffanalyse der Katalysatoren mittels XRD

Die Zusammensetzung der Einsatzertproben sind im Rahmen des Projektes zur reduzierenden Kalzinierung bereits per Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, VA Erzberg GmbH, Panalytical Axios max PW 4400) untersucht worden. Die verwendeten Proben hatten eine Zusammensetzung von durchschnittlich 33,5 Gew.-% Eisen, 6,15 Gew.-% Kalzium, 3,72 Gew.-% Magnesium, 3,65 Gew.-% Silicium, 3,23 Gew.-% Mangan und 0,76 Gew.-% Aluminium (siehe Tab. 4-2). Das Erz setzt sich aus eisenhaltigem Siderit, Ankerit (ein Karbonat aus Kalzium, Eisen, Magnesium und Mangan mit Dolomitstruktur) zusammen. Weiters enthält das Feinerz Dolomit, Kalzit, Quarz und Kaliumaluminiumsilicate. [32]

In Tab. 5-2 sind die kalzinierten Katalysatoren der Feststoff- und Blankversuche mit ihren Inhaltsstoffen in Gew.-% laut XRD-Analyse angegeben. Die Katalysatoren enthalten Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Wüstit (FeO), Eisen (Fe), Ankerit (CaMg<sub>0.32</sub>Fe<sub>0.68</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>),

Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Calcit ( $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ ), Eisen(II)-Mangan-Oxid in Kontakt mit Eisen ( $\text{Mn}_{0.101}\text{Fe}_{0.899}\text{O}$ ), Kanoit ( $\text{Ca}_{0.07}\text{Mn}_{0.807}\text{Mg}_{1.123}\text{Si}_2\text{O}_6$ ) und Pentakaliumoxoferrat ( $\text{K}_5\text{FeO}_4$ ). Die Reflexe aus dem Röntgenbeugungsdiagramm für Kanoit und Pentakaliumoxoferrat konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Diese beiden Stoffe zeigen die größte Übereinstimmung mit den Reflexen und enthalten die gefundenen Elemente, daher sind sie hier gewählt worden. Die Quantifizierung erfolgte mittels Rietveld-Verfeinerung. Die Absolutwerte dieser Analysenmethode sind als Näherungswerte zu betrachten, die wichtigste Information daraus ist die Veränderung der Verhältnisse der Phasen.

Tab. 5-2: Zusammensetzungen der Katalysatoren aus der Feststoffanalyse, Feststoff 1 FZ in  $\text{N}_2$  und Feststoff 2 FZ in  $\text{H}_2$  kalziniert bis  $\text{CO}_2$  Abgas=0,2 Vol.-%, Feststoff 3: wie Feststoff 2 + 2 h konstant halten, Blankversuch 1 und Blankversuch 2: Schritt 1 wie Feststoff 2 und Schritt 2 bei  $400^\circ\text{C}$  4 h isotherm in  $\text{H}_2$  für Blankversuch 1 und in  $\text{CO}_2$  für Blankversuch 2

Komponente [Gew.-%]	Feststoff 1	Feststoff 2	Feststoff 3	Blankversuch 1	Blankversuch 2
Magnetit	39,8	4,3	-	-	47,8
Wüsttit	19,3	39,8	5,8	6,2	9,8
Eisen	-	9,5	25,6	17	2,5
Ankerit	16	19,8	24,1	23,7	18,2
Quarz	6,9	8,5	8,7	7,8	7,2
Calcit	2,9	4	4	3,4	4
Eisen-Mangan-Oxid	-	-	21,6	28,9	-
Kanoit	10,2	4,5	5,3	4,5	4,7
Pentakaliumoxoferrat	4,9	9,5	5	8,4	5,8

Abb. 5-14 bis Abb. 5-16 zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der Katalysatoren. Die Reflexe sind den Inhaltsstoffen zugeordnet. Dabei steht A für Ankerit, Ca für Calcit, Fe für Eisen, K für Kanoit, M für Magnetit, Mn für Eisen(II)-Mangan-Oxid, P für Pentakaliumoxoferrat, Q für Quarz und W für Wüsttit. Alle Katalysatoren besitzen einen Quarz-, Ankerit- und Calcitanteil.

In Abb. 5-14 sind die Röntgenbeugungsdiagramme von Feststoff 1 und Feststoff 2 verglichen. Für den Katalysator des Feststoff 1 Versuchs (Feinerz wurde in  $N_2$  kalziniert bis nur 0,2 Vol.-%  $CO_2$  im Abgas enthalten waren) ist Magnetit die am meisten und Wüstit die am zweitmeisten vorhandene Komponente. Bei der inerten Kalzinierung mit  $N_2$  entstehen also Wüstit, Gleichung 5-7, und Magnetit, Gleichung 5-8, allerdings kein elementares Eisen.

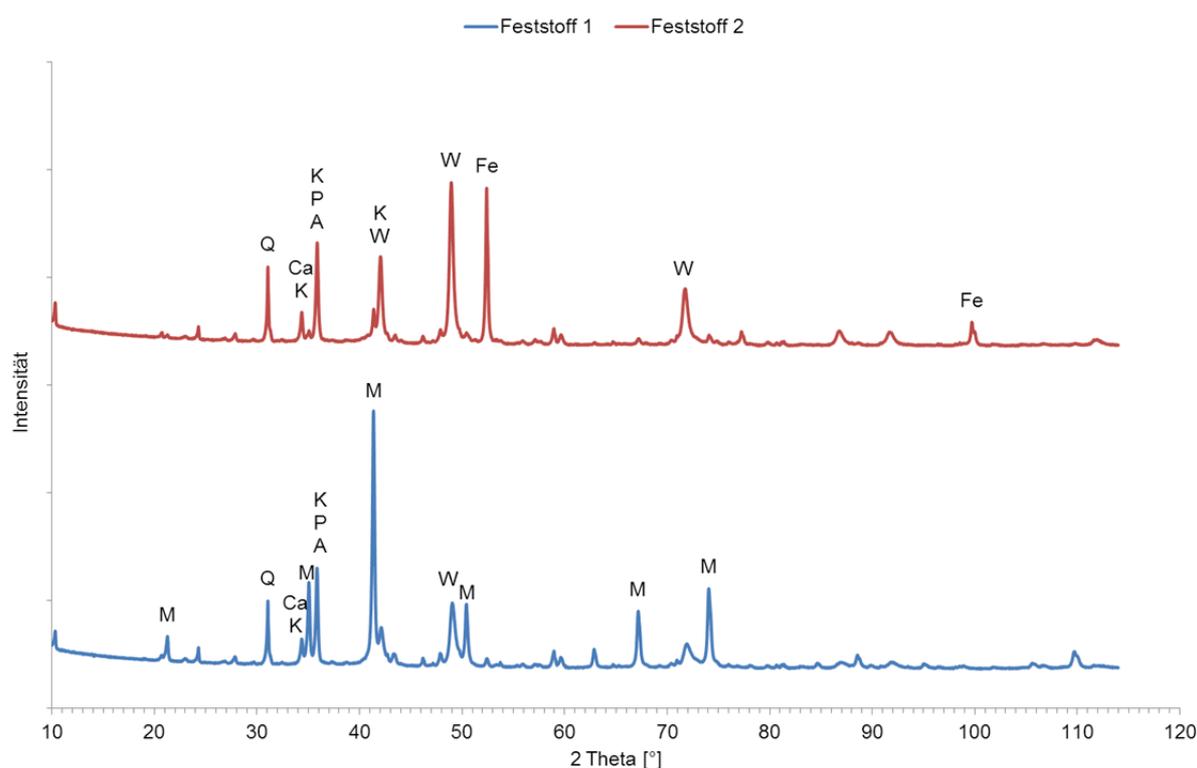


Abb. 5-14: Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatoren von Feststoff 1 Versuch und Feststoff 2 Versuch

Der Katalysator des Feststoff 2 Versuchs, mit  $H_2$  kalziniert bis nur 0,2 Vol.-%  $CO_2$  im Abgas enthalten sind, besteht hauptsächlich aus Wüstit, etwas elementarem Eisen und nur geringfügig aus Magnetit. Bei der reduzierenden Kalzinierung mit  $H_2$  bildet sich Wüstit anstelle von Magnetit. Dieser Wüstit reagiert mit Wasserstoff zu elementarem Eisen, Gleichung 5-9.



In Abb. 5-15 sind die Röntgenbeugungsdiagramme der Versuche Feststoff 2, Feststoff 3 und Blankversuch 1 verglichen. Die Zusammensetzung des Katalysators des Feststoff 3 Versuchs ist ähnlich zu dem Katalysator des Blankversuchs 1. Feststoff 3 wurde analog zu Feststoff 2 kalziniert, jedoch noch weitere 2 h nach Erreichen der 0,2 Vol.-% CO<sub>2</sub> im Abgas gehalten. Der Versuch fand in einem Schritt und bei 530°C statt. Blankversuch 1 erfolgte in zwei Schritten, wobei der erste Schritt analog zu dem Feststoff 2 Versuch bei 530°C erfolgte. Für den zweiten Schritt wurde der Versuch bei 400°C über 4 h isotherm in Wasserstoff durchgeführt. Es sind beide Versuche in Wasserstoff kalziniert und länger durchgeführt als bei Feststoff 2.

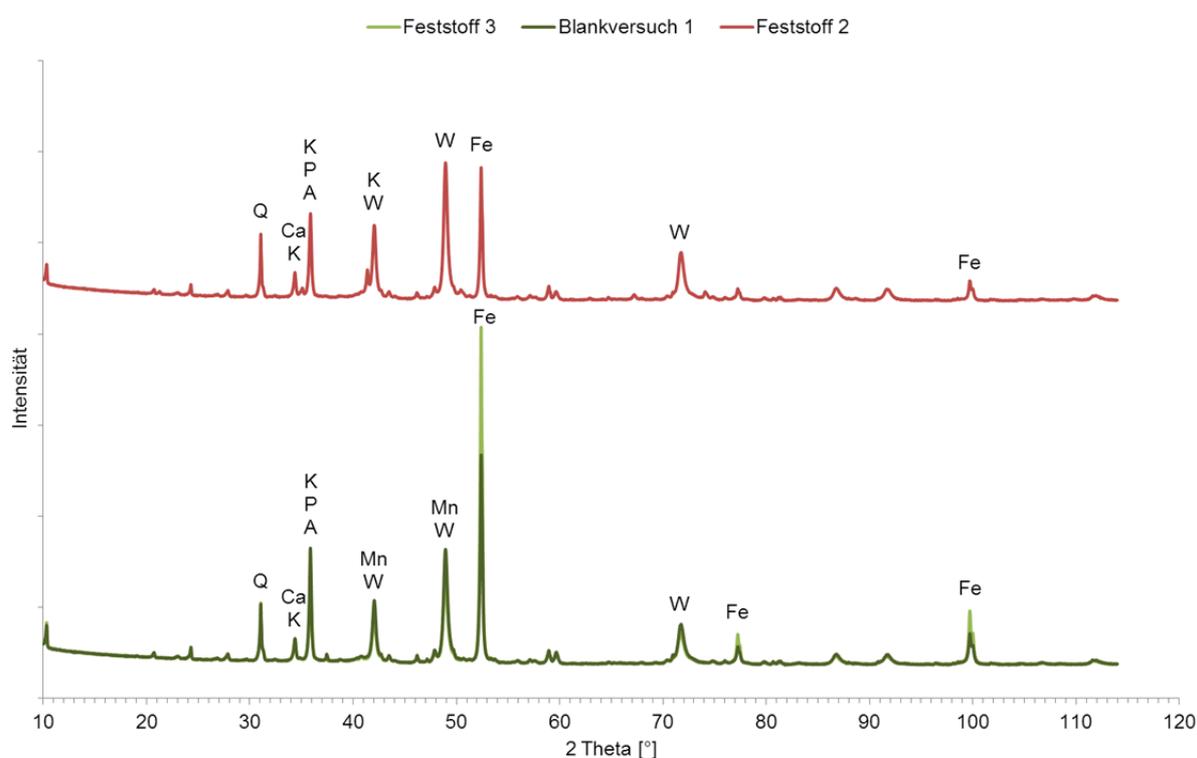


Abb. 5-15: Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatoren von Feststoff 2 Versuch, Feststoff 3 Versuch und Blankversuch 1

Der Katalysator aus dem Feststoff 3 Versuch enthält mehr Eisen und weniger Wüstit als der Katalysator aus Feststoff 2. Außerdem enthält der Feststoff 3 Katalysator kein Magnetit. Daraus lässt sich schließen, dass durch längeres Kalzinieren mit H<sub>2</sub> mehr Wüstit zu Eisen reagiert. Weiters entsteht mehr Eisen im Vergleich zu Blankversuch 1 aufgrund der höheren Temperatur.

In Abb. 5-16 sind die Röntgenbeugungsdiagramme von Feststoff 3, Blankversuch 1 und Blankversuch 2 miteinander verglichen. Für den Katalysator des Blankversuchs 2 ist Magnetit die häufigste Komponente. Der Katalysator enthält etwas Wüstit und kaum Eisen. Im Vergleich zu Feststoff 2 ist der Magnetitanteil deutlich höher, dafür ist der Wüstitanteil niedriger. Das  $\text{CO}_2$  reagiert mit dem Wüstit zu Magnetit und  $\text{CO}$ , Gleichung 5-10.

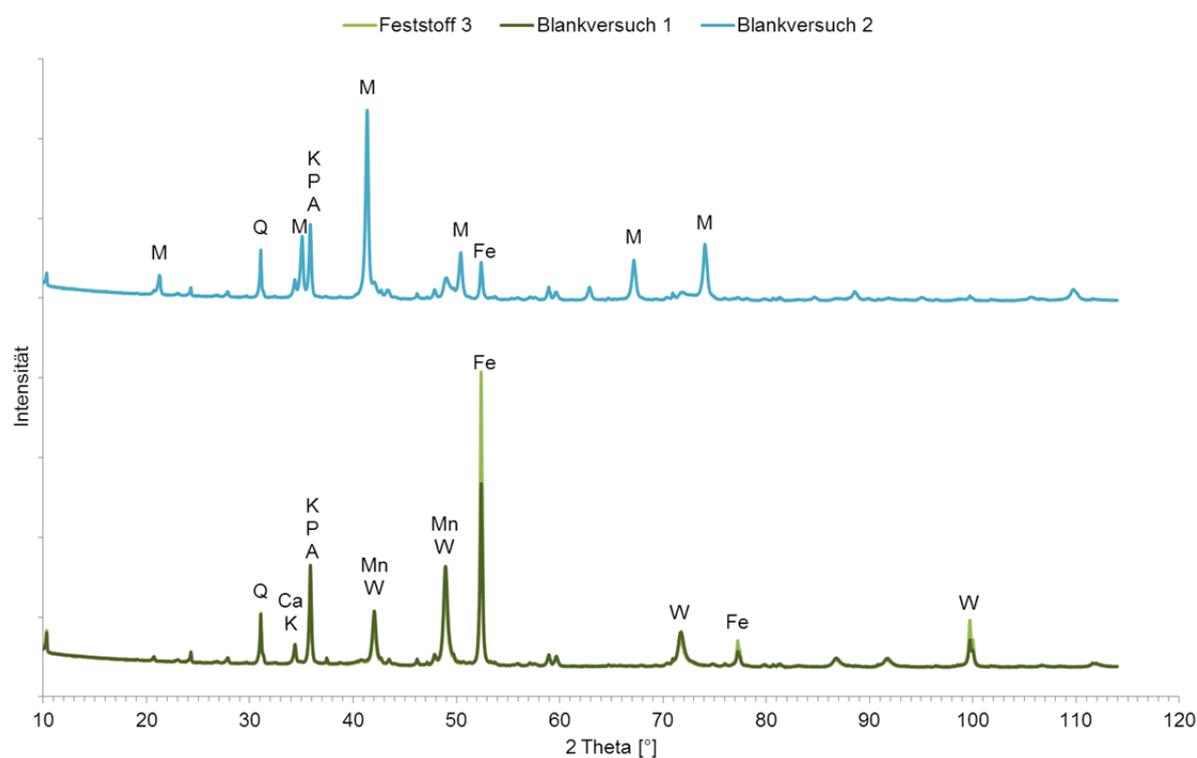


Abb. 5-16: Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatoren von Feststoff 3, Blankversuch 1 und Blankversuch 2

Der  $\text{N}_2$  kalzinierte Katalysator erzeugt weniger  $\text{CH}_4$  als der mit  $\text{H}_2$  kalzinierte Katalysator. Der  $\text{H}_2$  kalzinierte Katalysator enthält mehr Wüstit und elementares Eisen, allerdings weniger Magnetit, als der mit  $\text{N}_2$  kalzinierte Katalysator. Daher ist anzunehmen, dass Wüstit und Eisen selektiv für Methan sind, während Magnetit mehr  $\text{CO}$  erzeugt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei der Kalzinierung mit  $\text{N}_2$  mehr Magnetit entsteht, bei der mit  $\text{H}_2$  mehr Wüstit und elementares Eisen. Je länger die

Versuchsdauer bei der H<sub>2</sub> Kalzinierung ist, desto mehr Eisen bildet sich. Kohlendioxid reagiert mit Wüstit und bildet Magnetit.

## 5.5 Reaktionskinetik

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wurden die Messergebnisse der Gasanalyse aus den Kinetikversuchen auf den Feststoffumsatz umgerechnet, da der Feststoffumsatz dem Umsatz an CO<sub>2</sub> entspricht. Die Mol an den jeweiligen Gasen im Produkt konnten aus der Gaszusammensetzung des Abgases und den Gasdurchflüssen berechnet werden, Gleichung 5-11.

$$\Delta n_i = x_i * \left( \frac{x_{N_2F}}{x_{N_2P}} \right) * F * \Delta t * \left( \frac{1}{60 * 100 * 22,414} \right) \quad (5-11)$$

Dabei ist  $\Delta n_i$  die Molanzahl der Komponente  $i$  in [mmol],  $x_i$  die Konzentration der Komponente  $i$  im Abgas in [Vol.-%],  $x_{N_2F}$  die Konzentration von Stickstoff im Eingangsstrom in [Vol.-%],  $x_{N_2P}$  die Konzentration von Stickstoff im Produktstrom in [Vol.-%],  $F$  der Eingangsstrom in [sccm] und  $\Delta t$  das Zeitintervall der Messdatenerhebung in [s]. Der Umsatz der gemessenen Werte berechnete sich aus den kumulierten Molen der Produktgase, die Kohlenstoff enthalten, durch den maximalen Umsatz an Kohlendioxid. Der maximale Umsatz wurde aus TGA Messungen ermittelt. Daraus ergab sich der Umsatz über die Zeit, Abb. 5-17 (rote Linie).

Da der Reaktor aufheizte, entstand im Anfangsbereich des Umsatzgraphen ein nicht-linearer Bereich. Deshalb mussten die Datensätze der Versuche an die Vorgaben des Feststoffmodells angepasst werden, Abb. 5-17. Dafür wurde eine Gerade an einen Datensatz gefittet (grüne Linie). Dann ließ sich der Datensatz in diesem Anfangsbereich mit dem aus der Fitgerade berechneten Umsatz ersetzen (orange Linie). Durch Verschieben des Datensatzes entlang der Zeitachse verlief er durch den Ursprung (blaue Linie), was für die Verwendung des Feststoffmodells notwendig ist.

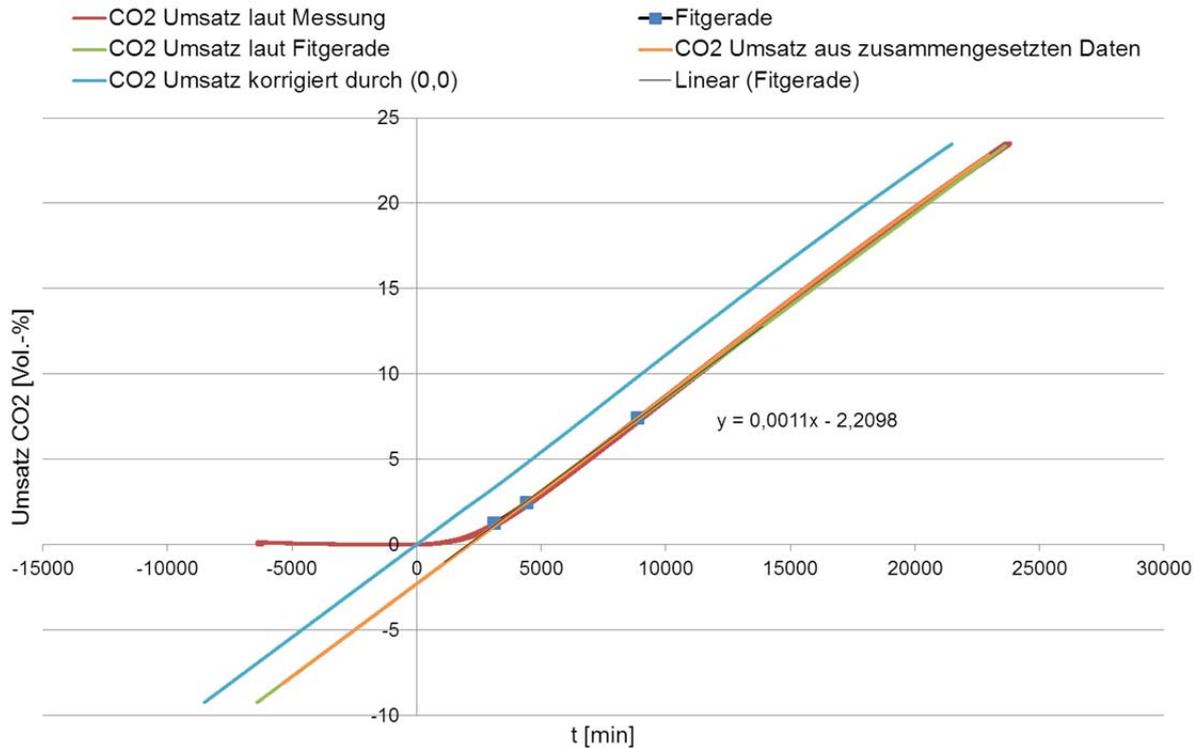


Abb. 5-17: Anpassen des Datensatzes an die Vorgaben des Feststoffmodells, Beispiel 375°C und 0 barü

Danach wurden mit drei Messergebnissätzen verschiedene Modelle zur Ermittlung des Feststoffumsatzes aus Khawan & Flanagan 2006 [31] getestet. Bei den Modellen wird angenommen, dass sich die Geschwindigkeit der Feststoffreaktion durch Gleichung 5-12 beschreiben lässt. Die Temperaturabhängigkeit wird über die Arrhenius Gleichung eingebracht.

$$\frac{d\alpha}{dt} = h(T) * f(\alpha) = A * e^{-\left(\frac{E_A}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (5-12)$$

Dabei ist  $A$  der Stoßfaktor,  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $T$  die Temperatur,  $R$  die Gas-konstante,  $f(\alpha)$  das Reaktionsmodell und  $\alpha$  der momentane Anteil des Umsatzes. Integriert ergibt sich für ein isothermes Modell die Gleichung 5-13, mit  $g(\alpha)$  als integriertes Reaktionsmodell. [31]

$$g(\alpha) = A * e^{-\left(\frac{E_A}{RT}\right)} * t \quad (5-13)$$

Für  $g(\alpha)$  gibt es verschiedene Modelle. Die Modelle können nach ihrem Umsatzkurvenverlauf in verschiedene Gruppen unterteilt werden. Für diese Arbeit wurden geometrische Schwundmodelle (R), Diffusionsmodelle (D) und Reaktionsordnungsmodelle

verwendet. Bei den Messungen der Experimente muss sichergestellt werden, dass aus dem gemessenen Wert der Umsatzanteil berechnet werden kann. [31] Es wurden die Modelle R2, R3, F1, F2, D1 ausgewählt.

R2 und R3 sind geometrische Schwundmodelle. Dabei wird angenommen, dass die Reaktion an der Oberfläche schnell stattfindet und die Geschwindigkeit bei der Reaktion in den Poren abnimmt. R2 beschreibt einen Zylinder, Gleichung 5-14, und R3 einen Kristallwürfel, Gleichung 5-15. [31]

$$g(\alpha)_{R2} = 1 - (1 - \alpha)^{(1/2)} \quad (5-14)$$

$$g(\alpha)_{R3} = 1 - (1 - \alpha)^{(1/3)} \quad (5-15)$$

F1 und F2 sind Reaktionsordnungsmodelle, bei diesen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu der Konzentration und der verbleibenden Menge an Reaktanten hoch einer Ordnung  $n$ . F1, Gleichung 5-16, entspricht dabei erster Ordnung und F2 zweiter Ordnung, Gleichung 5-17. [31]

$$g(\alpha)_{F1} = -\ln(1 - \alpha) \quad (5-16)$$

$$g(\alpha)_{F2} = \frac{1}{1-\alpha} - 1 \quad (5-17)$$

D1 ist ein Diffusionsmodell, dieses beschreibt Reaktionen bei denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion der Reaktion ist. Je mehr Produkt sich an dem Katalysator anlagert, desto langsamer wird die Reaktionsgeschwindigkeit. D1 geht von einer unendlich großen Ebene als Feststoffoberfläche aus, Gleichung 5-18. [31]

$$g(\alpha)_{D1} = \alpha^2 \quad (5-18)$$

Für eine Erstanalyse wurde der Datensatz 375-415°C, 0 barü und H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=60:40 gewählt. Mit den Umsatz/Zeit Datensätzen konnte  $g(\alpha)$  für das jeweilige Modell berechnet werden. Dann wurde  $g(\alpha)$  über die Zeit aufgetragen und aus der Steigung dieser Funktion ergab sich  $1/k$ . Die drei Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ließen sich mit einer Gerade fitten, aus welcher mit der Arrhenius Gleichung die Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Stoßfaktor  $A$  berechnet werden. Mit diesen Werten wurde dann der Umsatz berechnet und mit den Messergebnissen verglichen. Dafür fand das Abstandsummenquadrat  $R^2$  Verwendung, Gleichung 5-19.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (5-19)$$

Dabei entspricht  $y_i$  dem Messwert,  $\hat{y}_i$  dem berechneten Wert und  $\bar{y}$  dem Mittelwert der gemessenen Werte. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-18 dargestellt. Die Modelle R3 und F1 geben über den gesamten Temperaturbereich den Umsatz am besten wieder.

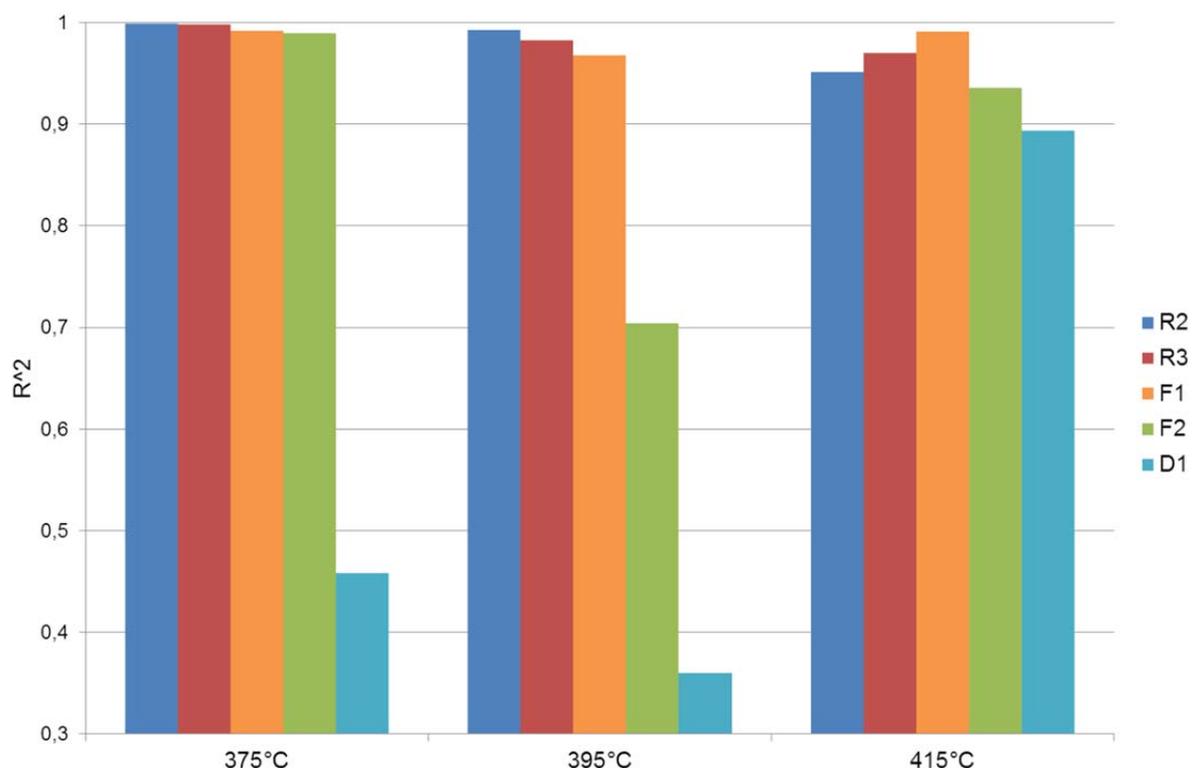
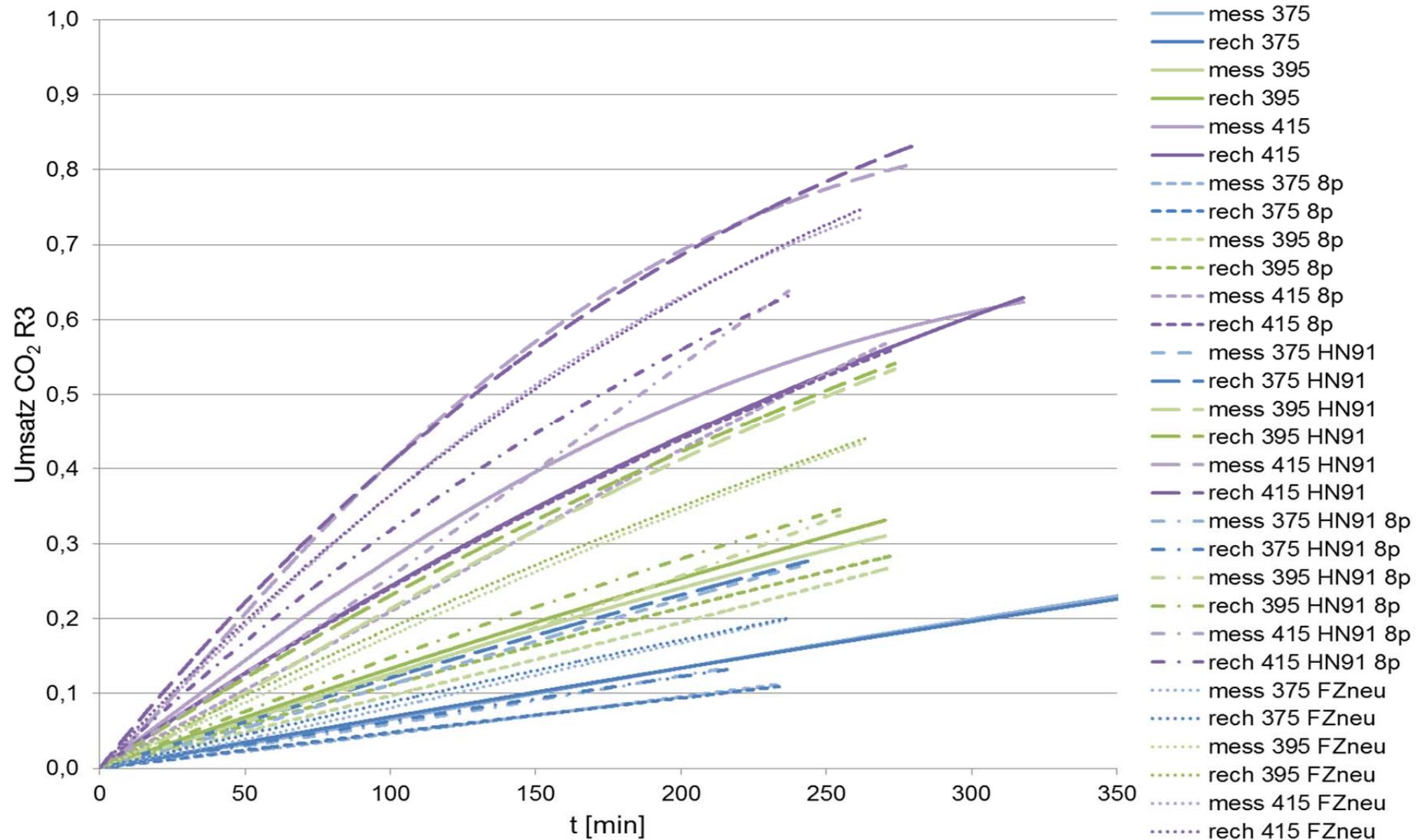


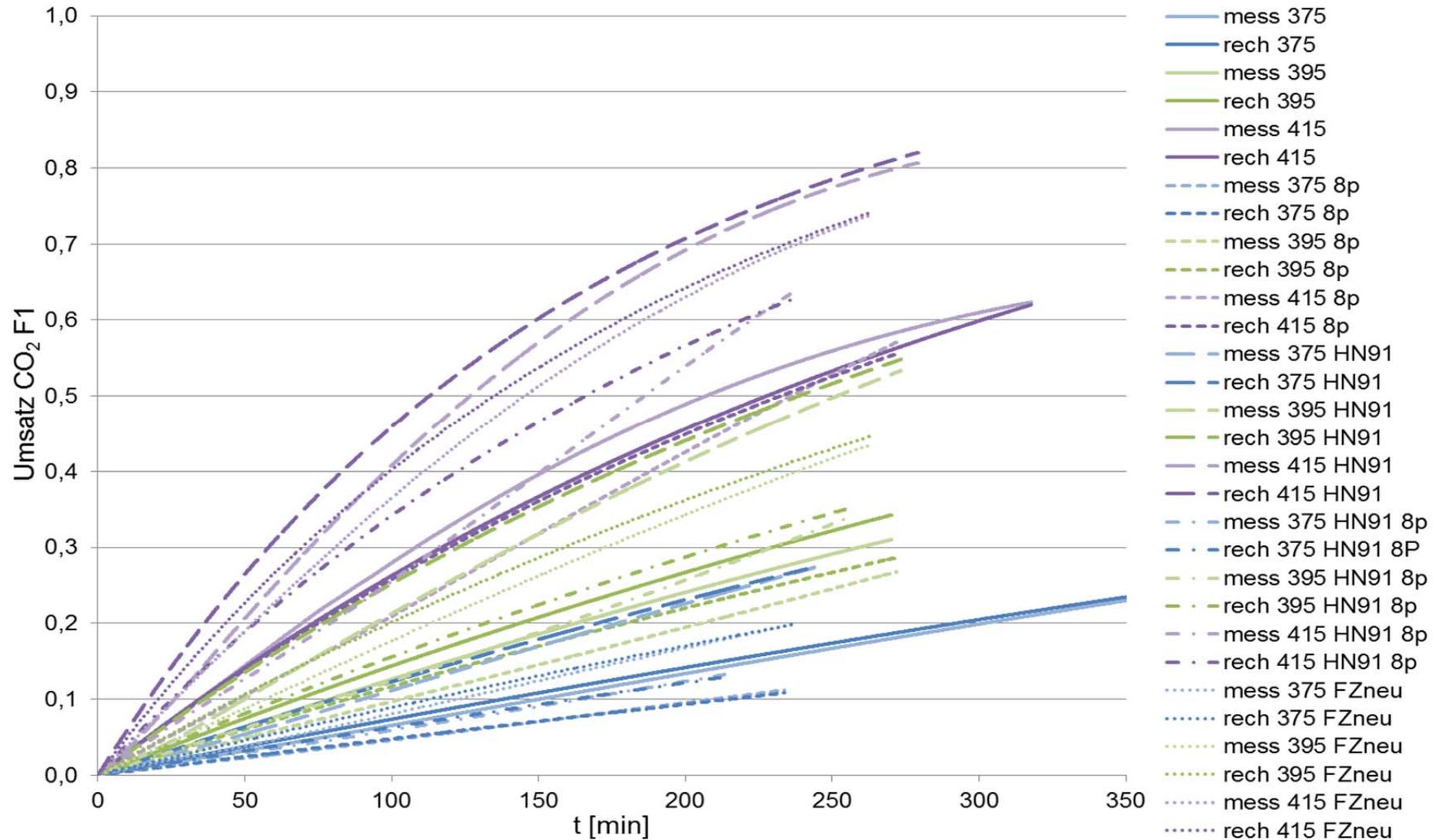
Abb. 5-18: Abstandssummenquadrat  $R^2$  für verschiedene Modelle zur Beschreibung des Umsatzes für die Bedingungen: 0 barü, Eingangsstrom  $H_2:N_2=6:4$

Der Rechenvorgang wurde auf die restlichen Datensätze analog angewandt. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wurde immer für die drei Temperaturen mit gleichen Versuchsbedingungen gefittet. In Abb. 5-19 sind die berechneten Umsätze über die Zeit in Minuten mit den gemessenen Umsätzen für das R3 Modell verglichen. Abb. 5-20 zeigt die Ergebnisse für das F1 Modell. Die Versuche sind farblich nach den Temperaturen sortiert, violett = 415°C, grün = 395°C und blau = 375°C. Die dunkleren Farben stellen die berechneten Werte dar und die hellere Farben die gemessenen Werte. Die verschiedenen Versuchsbedingungen sind durch die Linienart unterschieden. HN91 bezeichnet ein Eingangsstromverhältnis  $H_2:N_2=9:1$  und HN64 das Verhältnis  $H_2:N_2=6:4$ .

---

Für 375°C hat der Umsatz einen linearen Verlauf. Beide Modelle beschreiben die Umsätze gut. Für die Versuche bei 395°C weichen die berechneten Ergebnisse stärker von den Messergebnissen ab. Schon aus den Diagrammen ist erkennbar, dass das R3 Modell die Ergebnisse besser wiedergibt als das F1 Modell. Für 415°C hat der Umsatz einen annähernd logarithmischen Verlauf. Auch hier beschreibt das R3 Modell die Messwerte besser als das F1 Modell. Die Umsätze erhöhen sich mit der Temperatur und mit dem Druck. Insgesamt sind beide Modell in der Lage den Verlauf des Umsatzes wiederzugeben.

Abb. 5-19: Gemessene und berechnete CO<sub>2</sub>-Umsätze über die Zeit mit R3 Modell

Abb. 5-20: Gemessene und berechnete CO<sub>2</sub>-Umsätze über die Zeit mit F1 Modell

Um mathematisch zu beurteilen welches Modell besser geeignet ist, wurde das Abstandsummenquadrat  $R^2$  errechnet, in Abb. 5-21 dargestellt. In rot ist das Abstandsummenquadrat des R3 Modells dargestellt und in orange von F1. Die rote Linie zeigt den Mittelwert der  $R^2$  von dem R3 Modell und die orange Linie den Mittelwert des F1 Modells.

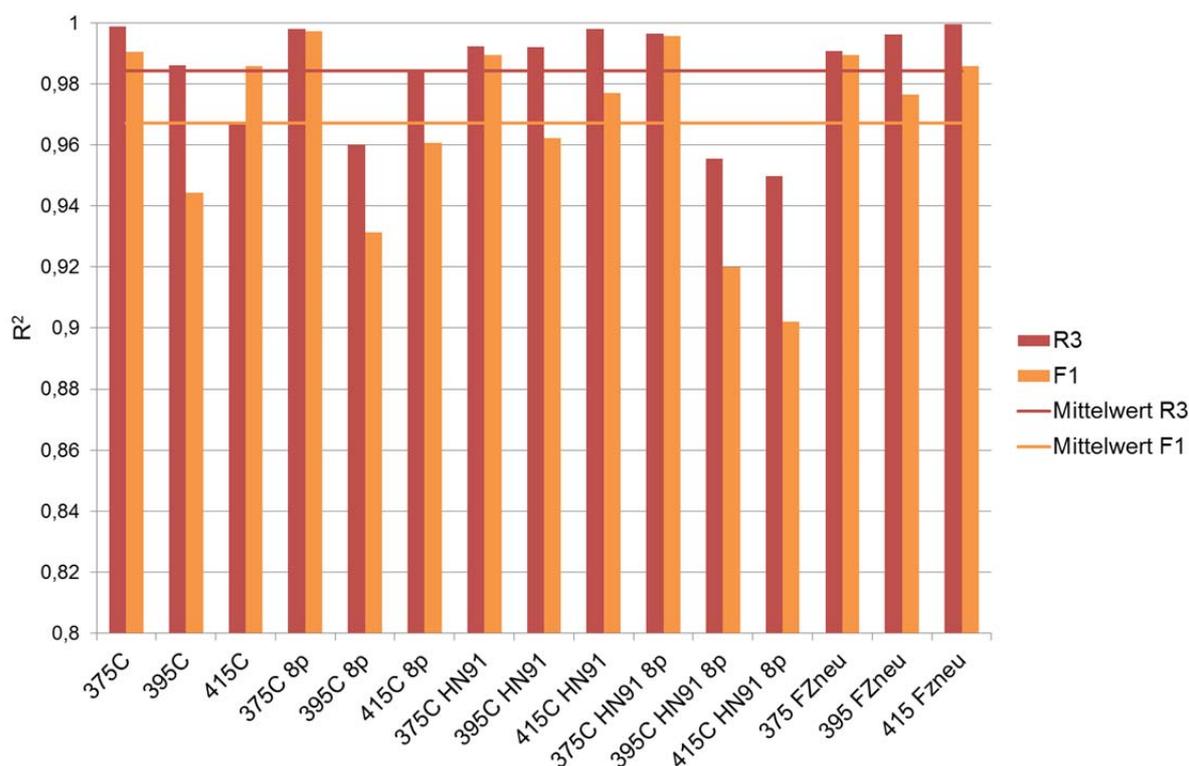


Abb. 5-21: Abstandssummenquadrat für die Modelle R3 und F1 zur Beschreibung des Umsatzes

Beide Modelle können für alle Versuche über 90 % der Ergebnisse darstellen. Auch hier zeigt sich wieder, dass das R3 Modell die Messdaten besser beschreibt, es kann für alle Experimente über 94,9 % des Ergebnisbereichs beschreiben.

Tab. 5-3: Aktivierungsenergien und Stoßfaktor für R3 und F1 für verschiedene Versuchsbedingungen

Versuchs- bedingungen	$E_{A\_R3}$ [J/(mol*K)]	$A\_R3$ [1/min]	$E_{A\_F1}$ [J/(mol*K)]	$A\_F1$ [1/min]
HN64, 0 barü	1,24E+05	2,11E+06	1,29E+05	1,82E+07
HN64, 8 barü	1,57E+05	7,19E+08	1,68E+05	1,57E+10
HN91, 0 barü	1,24E+05	4,14E+06	1,43E+05	4,50E+08
HN91, 8 barü	1,60E+05	1,66E+09	1,73E+05	5,36E+10
HN64, 0 barü, FZneu	1,42E+05	8,25E+07	1,58E+05	5,14E+09

In Tab. 5-3 sind die ermittelten Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren für R3 und F1 für die verschiedenen Versuchsbedingungen aufgelistet. Durchschnittlich sind die Aktivierungsenergien und die Stoßfaktoren für das R3 Modell niedriger als bei dem F1 Modell.

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Kohlendioxidhydrierung mit einem Katalysator aus Siderit vom Steirischen Erzberg untersucht. Die Versuche erfolgten mit einem Festbettreaktor mit online-Gasanalyse.

Die Kohlendioxidhydrierung kann generell mit Gleichung 6-1 dargestellt werden. In dieser Masterarbeit konnte gezeigt werden, dass kalziniertes Feinerz katalytisch auf die Bildung von Kohlenmonoxid und Methan wirkt. Durch die CO<sub>2</sub>-Hydrierung können Emissionen reduziert, CO<sub>2</sub> als erneuerbare Kohlenstoffressource verwendet und H<sub>2</sub> gespeichert werden.



Die Literaturrecherche ergab, dass synthetische, eisenbasierte Katalysatoren sowohl für die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion als auch für die Fischer-Tropsch-Synthese aktiv sind. Nickel ist als Katalysator selektiv für Methan. Eisen-Katalysatoren werden während der FT-Synthese zu anderen Oxiden oxidiert bzw. zu elementarem Eisen reduziert.

Um den Feinerz-Katalysator für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu aktivieren, musste er vorab kalziniert werden. Es wurden Temperaturscans zur Bestimmung des ertragreichsten Temperaturbereichs für die Methanbildung, isotherme Versuche zur Analyse der Produkte für verschiedene Versuchsparameter und Versuche zur Reaktionskinetikbestimmung durchgeführt. Die Ermittlung der Zusammensetzungen ausgewählter Katalysatoren erfolgte auf Basis von Röntgenbeugungsanalysen. Weiters wurden zwei Katalysatoren mit Nickel versetzt, einmal mit Nickel auf Feinerz und einmal auf reduzierend kalziniertem Feinerz, um die Wirkung einer Nickel-Dotierung zu beurteilen.

Für die Temperaturscans wurden die Katalysatoren zuerst kalziniert, inert mit N<sub>2</sub> oder reduzierend mit H<sub>2</sub>, um sie für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu aktivieren. Die Temperaturscans erfolgten bei einem Eingangsstromverhältnis von CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=14:56:30 und Überdrücken von 0, 8 und 16 barü.

Aus den Temperaturscans ergab sich, dass ein mit H<sub>2</sub> kalzinierter Katalysator mehr Methan produziert, während ein mit N<sub>2</sub> kalzinierter Katalysator mehr CO und kaum

CH<sub>4</sub> bildet. Wird der Katalysator mit Nickel versetzt oder existiert ein höherer Versuchsdruck steigt die Methanbildung. Die Methanselektivität steigt anfangs mit der Temperatur. Für Katalysatoren ohne Nickel bleibt die Methanselektivität ab 430°C konstant. Der Nickel/RedFZ-Katalysator erreicht ein CH<sub>4</sub>-Selektivitätsmaximum bei 430°C. Für weitere Versuche wurde daher der Temperaturbereich 375°C-450°C untersucht, um eine hohe Methankonzentration zu erreichen.

Es wurden isotherme Versuche bei verschiedenen Versuchsparametern, Temperatur, Druck, Eingangsstromverhältnis der Gase und Fließgeschwindigkeit, durchgeführt und die Auswirkungen auf die Produktgase analysiert. Eine höhere Temperatur führt zu mehr CO im Produkt, ein größerer Druck zu mehr Methan. Eine langsamere Fließgeschwindigkeit steigert die Bildung beider Produkte, aufgrund der längeren Kontaktzeit. Ein höheres H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> Verhältnis im Eingangsstrom begünstigt die Methanselektivität. Nickel-Dotierung erhöht die Methanbildung, besonders für Ni/RedFZ. Die größte Methanselektivität hat sich bei 400°C, 16 barü, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4:1, 250 sccm und einem Ni/RedFZ-Katalysator ergeben. Weiters wurde durch zwei Blankversuche festgestellt, dass sowohl CO<sub>2</sub> als auch H<sub>2</sub> direkt mit dem Katalysator reagieren und ihn zu Magnetit oxidieren (CO<sub>2</sub>) bzw. zu elementarem Eisen reduzieren (H<sub>2</sub>).

Zur Analyse der Katalysatoren erfolgten Kalzinierungen des Feinerzes mit Stickstoff und Wasserstoff bei unterschiedlichen Versuchsdauern. Die entstandenen Katalysatoren und die Katalysatoren der Blankversuche wurden mit Röntgenbeugungsanalyse untersucht. Daraus ergab sich, dass Wasserstoffatmosphäre beim Kalzinieren zu mehr Wüstit und Eisen im Katalysator führt. Bei Stickstoff bildet sich mehr Magnetit. Da der mit N<sub>2</sub> kalzinierte Katalysator weniger CH<sub>4</sub> bildete als der mit H<sub>2</sub> kalzinierte, dürften Wüstit und Eisen selektiv für Methan sein. Eine längere Versuchsdauer bei der H<sub>2</sub> Kalzinierung verursacht eine höhere Eisenbildung. Kohlendioxid reagiert mit Wüstit und bildet Magnetit.

Für die Bestimmung der Reaktionskinetik der reduzierenden Kalzinierung von Feinerz der Kornklasse 5-10 mm wurden Versuche bei je drei Temperaturen, 375°C, 395°C und 415°C, mit verschiedenen Eingangsstromzusammensetzungen und Drücken durchgeführt und der Umsatz/Zeit-Verlauf ermittelt. Es wurde die Anwendbarkeit von drei Reaktionsmodellkategorien überprüft (geometrische Schwundmodelle, Reakti-

onsordnungsmodelle und Diffusionsmodelle). Damit wurden die Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Stoßfaktor  $A$  ermittelt und der berechnete Umsatz mit dem gemessenen Umsatz verglichen. Daraus ergab sich, dass die Modelle R3 und F1 am besten zur Beschreibung der reduzierenden Kalzinierung von Feinerz unter den genannten Versuchsbedingungen geeignet sind. Beide Modelle können für alle Versuche über 90 % der Messergebnisse darstellen.

Zusammenfassend können mit der Kohlendioxidhydrierung  $\text{CO}_2$ -Emissionen reduziert und Wasserstoff aus erneuerbaren Energien gespeichert werden. Eisenkarbonat muss kalziniert werden, um es katalytisch für die Fischer-Tropsch-Synthese und die Umkehr Wassergas-Shift Reaktion zu aktivieren. Ein mit  $\text{N}_2$  kalzinierter Katalysator produziert mehr  $\text{CO}$ , ein mit  $\text{H}_2$  kalzinierter mehr Methan. Eine hohe Temperatur bei der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung begünstigt  $\text{CO}$  als Produkt und ein hoher Druck und Nickel am Katalysator steigern die Methanbildung.

## 7 Verzeichnisse

### 7.1 Literaturverzeichnis

- [1] G. Centi and S. Perathoner, "Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels," *Catal. Today*, vol. 148, no. 3–4, pp. 191–205, 2009.
- [2] S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, and J. B. Joshi, "Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, no. 11, pp. 2557–2567, 2014.
- [3] G. Centi, M. De Falco, and G. Iaquaniello, *CO<sub>2</sub>: A Valuable Source of Carbon*. London: Springer, 2013.
- [4] G. Centi, E. A. Quadrelli, and S. Perathoner, "Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1711–1731, 2013.
- [5] C. Mokou, L. Beisswenger, H. Vogel, S. Klemenz, and B. Albert, "Iron-catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Hydrocarbons / Fuels in Condensed Phase," *Energy (IYCE), 2015 5th Int. Youth Conf.*, pp. 1–6, 2015.
- [6] G. A. Olah, A. Goepfert, and G. K. S. Prakash, "Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons," *J. Org. Chem.*, vol. 74, no. 2, pp. 487–498, 2009.
- [7] D. Mattia *et al.*, "Towards Carbon-Neutral CO<sub>2</sub> Conversion to Hydrocarbons," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 23, pp. 4064–4072, 2015.
- [8] M. D. Porosoff, B. Yan, and J. G. Chen, "Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities," *Energy Environ. Sci.*, no. 9, pp. 62–73, 2016.
- [9] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, pp. 3703–27, 2011.
- [10] D. B. Bukur, B. Todic, and N. Elbashir, "Role of water-gas-shift reaction in Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts: A review," *Catal. Today*, vol. 275, pp. 66–75, 2016.
- [11] M. E. Dry, "The Fischer- Tropsch (FT) Synthesis Processes," in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2005, pp. 2965–2994.
- [12] H. Arakawa *et al.*, "Catalysis research of relevance to carbon management: Progress, challenges, and opportunities," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 4, pp. 953–996, 2001.
- [13] M. Aresta and A. Dibenedetto, "Utilisation of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock: opportunities and challenges," *Dalt. Trans.*, no. 28, pp. 2975–2992, 2007.
- [14] Y.-F. Zhao, Y. Yang, C. Mims, C. H. F. Peden, J. Li, and D. Mei, "Insight into methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H<sub>2</sub>O," *J. Catal.*, vol. 281, no. 2, pp. 199–211, 2011.
- [15] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, 3rd ed., vol. 53, no. 9. Berlin: Springer Spektrum, 2015.
- [16] M. Baerns, H. Hofmann, and A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Auflage. New York: Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1992.
- [17] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2015.

- [18] M. Degner *et al.*, *Stahlfibel*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 2007.
- [19] A. Hollemann and E. Wiberg, "Das Eisen," in *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91st–100th ed., N. Wiberg, Ed. Berlin; New York: Walter de Gruyter, 1985, pp. 1138–1145.
- [20] W. Schumann, *Der neue BLV-Steine- und Mineralienführer*, 3. Auflage. München; Wien: BLV, 1991.
- [21] E. de Smit and B. M. Weckhuysen, "The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 12, pp. 2758–2781, 2008.
- [22] U. Rodemerck, M. Holeňa, E. Wagner, Q. Smejkal, A. Barkschat, and M. Baerns, "Catalyst development for CO<sub>2</sub> hydrogenation to fuels," *ChemCatChem*, vol. 5, no. 7, pp. 1948–1955, 2013.
- [23] M. L. Cubeiro, H. Morales, M. R. Goldwasser, M. J. Perez-Zurita, F. Gonzalez-Jimenez, and C. Urbina de N, "Hydrogenation of carbon oxides over Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Appl. Catal.*, vol. 189, pp. 87–97, 1999.
- [24] H. Schulz, T. Riedel, and G. Schaub, "Fischer-Tropsch principles of co-hydrogenation on iron catalysts," *Top. Catal.*, vol. 32, no. 3–4, pp. 117–124, 2005.
- [25] R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams, and H. D. Willauer, "Heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub> conversion to value-added hydrocarbons," *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 7, pp. 884–890, 2010.
- [26] M. Ding, Y. Yang, B. Wu, Y. Li, T. Wang, and L. Ma, "Study on reduction and carburization behaviors of iron phases for iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst," *Appl. Energy*, vol. 160, pp. 982–989, 2015.
- [27] T. Riedel, H. Schulz, G. Schaub, K. Jun, J. Hwang, and K. Lee, "Fischer – Tropsch on iron with H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> as synthesis gases: the episodes of formation of the Fischer – Tropsch regime and construction of the catalyst," *Top. Catal.*, vol. 26, no. December, pp. 41–54, 2003.
- [28] D. J. Dwyer and G. A. Somorjai, "Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub> over Iron Foils," *J. Catal.*, vol. 52, pp. 291–301, 1978.
- [29] M. K. Gnanamani, W. D. Shafer, D. E. Sparks, and B. H. Davis, "Fischer-Tropsch synthesis: Effect of CO<sub>2</sub> containing syngas over Pt promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K-promoted Fe catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 11, pp. 936–939, 2011.
- [30] B. Ottitsch, "Die reduzierende Kalzinierung ausgewählter Kornklassen eines eisenkarbonathaltigen Erzes," Technische Universität Graz, 2016.
- [31] A. Khawan and R. D. Flanagan, "Solid-State kinetic Models: Basic and Mathematical Fundamentals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 35, pp. 17315–17328, 2006.
- [32] G. Baldauf-Sommerbauer, S. Lux, J. Wagner, and M. Siebenhofer, "Determination of the kinetic triplet by an isoconversional and a regression method applied to the decomposition of mineral iron carbonate in nitrogen," *Thermochim. Acta*, vol. in press, no. 649, pp. 1–12, 2017.

## 7.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Teilschritte einer heterogenen, katalytischen Reaktion [17] .....	11
Abb. 2-2: Magnetit [20] .....	12
Abb. 2-3: Hämatit [20] .....	13
Abb. 2-4: Siderit [20] .....	13
Abb. 4-1: Versuchsaufbau .....	23
Abb. 4-2: Skizze des Versuchsaufbaus aus dem SpecView Programm von Parr Instruments .....	24
Abb. 4-3: Demontierter Reaktor .....	25
Abb. 5-1: Verlauf der Konzentrationen und Umsätze über die Temperatur $T_3$ des Versuchs bei 0 barü mit dem in Wasserstoff kalzinierten Katalysator .....	41
Abb. 5-2: $\text{CO}_2$ -Umsatz über $T_3$ für die Temperaturscans .....	42
Abb. 5-3: $\text{H}_2$ -Umsatz über $T_3$ für die Temperaturscans .....	43
Abb. 5-4: Methankonzentration in Volumsprozent über $T_3$ für die Temperaturscans .....	44
Abb. 5-5: $\text{CO}$ -Konzentration in Volumsprozent über $T_3$ für die Temperaturscans .....	45
Abb. 5-6: $\text{CH}_4$ -Selektivität über $T_3$ für die Temperaturscans .....	46
Abb. 5-7: $\text{CH}_4$ -Konzentration für die Versuchsparameter der isothermen Versuche .....	47
Abb. 5-8: $\text{CO}$ -Konzentrationen für die Versuchsparameter der isothermen Versuche .....	48
Abb. 5-9: $\text{CO}_2$ -Umsatz für die Versuchsparameter der isothermen Versuche .....	49
Abb. 5-10: $\text{H}_2$ -Umsatz für die Versuchsparameter der isothermen Versuche .....	50
Abb. 5-11: Abweichungen der Wasserstoff- und Kohlendioxidbilanzen der isothermen Versuche .....	51
Abb. 5-12: Konzentrationen des Blankversuchs 1 mit $\text{H}_2$ und $\text{N}_2$ .....	52
Abb. 5-13: Konzentrationen des Blankversuchs 2 mit $\text{CO}_2$ und $\text{N}_2$ .....	53
Abb. 5-14: Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatoren von Feststoff 1 Versuch und Feststoff 2 Versuch .....	55
Abb. 5-15: Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatoren von Feststoff 2 Versuch, Feststoff 3 Versuch und Blankversuch 1 .....	56
Abb. 5-16: Röntgenbeugungsdiagramm der Katalysatoren von Feststoff 3, Blankversuch 1 und Blankversuch 2 .....	57
Abb. 5-17: Anpassen des Datensatzes an die Vorgaben des Feststoffmodells, Beispiel $375^\circ\text{C}$ und 0 barü .....	59
Abb. 5-18: Abstandssummenquadrat $R^2$ für verschiedene Modelle zur Beschreibung des Umsatzes für die Bedingungen: 0 barü, Eingangsstrom $\text{H}_2:\text{N}_2=6:4$ .....	61
Abb. 5-19: Gemessene und berechnete $\text{CO}_2$ -Umsätze über die Zeit mit R3 Modell .....	63
Abb. 5-20: Gemessene und berechnete $\text{CO}_2$ -Umsätze über die Zeit mit F1 Modell .....	64
Abb. 5-21: Abstandssummenquadrat für die Modelle R3 und F1 zur Beschreibung des Umsatzes .....	65
Abb. 8-1: Querschnitt des Rohrreaktors mit den Temperaturmessstellen $T_1$ - $T_6$ .....	76
Abb. 8-2: Verlauf der Konzentrationen und Umsätze über die Temperatur $T_3$ des Versuchs bei 0 barü mit dem in Stickstoff kalzinierten Katalysator .....	79
Abb. 8-3: Verlauf der Konzentrationen, Umsätze und Selektivität über die Temperatur $T_3$ des Versuchs bei 8 barü mit dem in Stickstoff kalzinierten Katalysator .....	80
Abb. 8-4: Verlauf der Konzentrationen, Umsätze und Selektivität über die Temperatur $T_3$ des Versuchs bei 16 bar mit dem in Stickstoff kalzinierten Katalysator .....	80
Abb. 8-5: Verlauf der Konzentrationen, Umsätze und Selektivität über die Temperatur $T_3$ des Versuchs bei 8 barü mit dem in Wasserstoff kalzinierten Katalysator .....	81
Abb. 8-6: Verlauf der Konzentrationen, Umsätze und Selektivität über die Temperatur $T_3$ des Versuchs bei 16 barü mit dem in Wasserstoff kalzinierten Katalysator .....	81

### 7.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1: Zusammenfassung der Katalysator- und Promotereigenschaften.....	17
Tab. 4-1: Gase mit H-Sätzen .....	25
Tab. 4-2: Zusammensetzungen der Feinerzproben.....	26
Tab. 4-3: Schüttdichten der verwendeten Erze.....	27
Tab. 4-4: Schütthöhen der verwendeten Erze bei den jeweiligen Einwaagen .....	28
Tab. 4-5: Versuchsbedingungen der Kalzinierungen.....	29
Tab. 4-6: Temperaturscan Versuche .....	32
Tab. 4-7: Isotherme Versuche .....	33
Tab. 4-8: Betriebspunkte für die isothermen Versuche.....	33
Tab. 4-9: Versuchsbedingungen Blankversuche .....	34
Tab. 4-10: Gasverhältnisse der Versuche zur Feststoffproduktuntersuchung .....	35
Tab. 4-11: Versuche zur Reaktionskinetikbestimmung.....	36
Tab. 5-1: Messergebnisse aus TOC-Analyse für das Kondensat.....	39
Tab. 5-2: Zusammensetzungen der Katalysatoren aus der Feststoffanalyse, Feststoff 1 FZ in N <sub>2</sub> und Feststoff 2 FZ in H <sub>2</sub> kalziniert bis CO <sub>2</sub> Abgas=0,2 Vol.-%, Feststoff 3: wie Feststoff 2 + 2 h konstant halten, Blankversuch 1 und Blankversuch 2: Schritt 1 wie Feststoff 2 und Schritt 2 bei 400°C 4 h isotherm in H <sub>2</sub> für Blankversuch 1 und in CO <sub>2</sub> für Blankversuch 2 .....	54
Tab. 5-3: Aktivierungsenergien und Stoßfaktor für R3 und F1 für verschiedene Versuchsbedingungen .....	66
Tab. 8-1: Einwaage, Auswaage und Kondensatmengen der Kalzinierungen .....	77
Tab. 8-2: Kondensatmengen der Temperaturscans .....	77
Tab. 8-3: Kondensatmengen der Isothermen Versuche .....	78
Tab. 8-4: Einwaage, Auswaage und Kondensatmengen der Kinetik Bestimmung ....	78
Tab. 8-5: Einwaage, Auswaage und Kondensatmengen der Feststoffprodukt Bestimmung.....	79

## 7.4 Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Stoßfaktor	1/min
$E_A$	Aktivierungsenergie	J/mol
F	Gesamteingangsstrom	sccm
$g(\alpha)$	integriertes Feststoffumsatz Reaktionsmodell	-
k	Geschwindigkeitskonstante	1/min
$\dot{n}_i$	in einer Reaktion erzeugte Stoffmenge	mol/s
P	Gesamtproduktstrom	sccm
R	Gaskonstante	8,314 J/(mol*K)
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/(kg <sub>Kat</sub> *s)
T	Temperatur	°C
V	Volumen	m <sup>3</sup>
$x_i$	Konzentration	Vol.-%
$\Delta G$	freie Gibbssche Enthalpie	kJ/mol
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
$\Delta S$	Reaktionsentropie	kJ/(mol K)
$\nu_i$	stöchiometrischer Faktor	-

## 7.5 Abkürzungsverzeichnis

### **Abkürzung Bedeutung**

barü	Überdruck in bar
BP	Betriebspunkt
FT	Fischer-Tropsch
FZ	Feinerz
Gew.-%	Gewichtsprozent
HN	Verhältnis H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> im Eingangsstrom
Iso	Isothermer Versuch
Kalz	Kalzinierung
Kat	Katalysator
Kinetik	Versuch zur Reaktionskinetikbestimmung
mess	gemessener CO <sub>2</sub> -Umsatz
MFC	Massedurchflussregler (Mass Flow Controller)
Ni/FZ	Nickel auf Feinerz (Eisenkarbonat)
Ni/RedFZ	Nickel auf reduziertem Feinerz (Eisenoxid)
rech	berechneter CO <sub>2</sub> -Umsatz
RWGS	Umkehr Wassergas-Shift (reverse water gas-shift)
sccm	Standard Kubikzentimeter pro Minute
T <sub>3</sub>	Temperaturmessstelle 3
T <sub>4</sub>	Temperaturmessstelle 4
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOC	Anteil organischer Kohlenstoffverbindungen (total organic carbon)
TS	Temperaturscan Versuch
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)
Vol.-%	Volumensprozent

# 8 Anhang

## 8.1 Eingesetzte Geräte

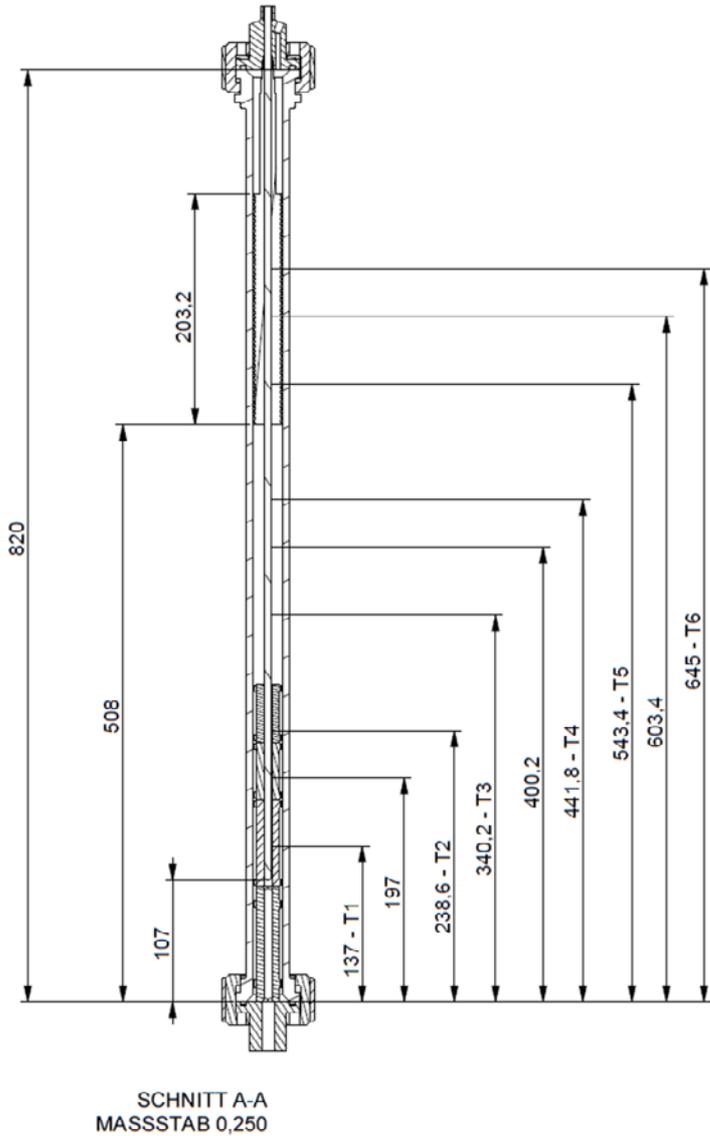


Abb. 8-1: Querschnitt des Rohrreaktors mit den Temperaturmessstellen T<sub>1</sub>-T<sub>6</sub>

## 8.2 Einwaagen, Auswaagen und Kondensatmengen der Versuche

Tab. 8-1: Einwaage, Auswaage und Kondensatmengen der Kalzinierungen

Versuch	Feinerz	Einwaage [g]	Auswaage [g]	Kondensat [g]
Kalz_N <sub>2</sub>	FZ2000-5E	199,87	142,32	0
Kalz1_H <sub>2</sub>	FZ2000-6E	199,62	132,66	13,59
Kalz2_H <sub>2</sub>	FZ2000-7E	199,93	144,62	11,80
Kalz8_H <sub>2</sub>	FZ2000-11E	104,01	69,40	3,82
Kalz9_H <sub>2</sub>	FZ2000-12E	103,93	74,77	3,93
Kalz10_H <sub>2</sub>	FZ2000-14E	199,25	136,36	7,68
Kalz11_H <sub>2</sub>	FZ2000-13E-Ni	147,00	130,27	14,20
Kalz12_H <sub>2</sub>	FZ2000-14E-Ni	145,01	135,54	17,58

Tab. 8-2: Kondensatmengen der Temperaturscans

Versuch	Kondensat [g]
TS 1	1,2046
TS 2	2,7220
TS 3	3,4026
TS 4	2,7522
TS 5	3,8642
TS 6	3,7608
TS 7	1,8749
TS 8	4,4328

Tab. 8-3: Kondensatmengen der Isothermen Versuche

Versuch	Kondensat [g]
Iso 1	1,8823
Iso 2	2,1331
Iso 3	5,7515
Iso 4	5,2093
Iso 5	10,4286
Iso 6	9,7130
Iso 7	1,5159
Iso 8	2,8416
Iso 9	4,4485
Iso 10	11,8929
Blankversuch 1	0,0000
Blankversuch 2	0,0000

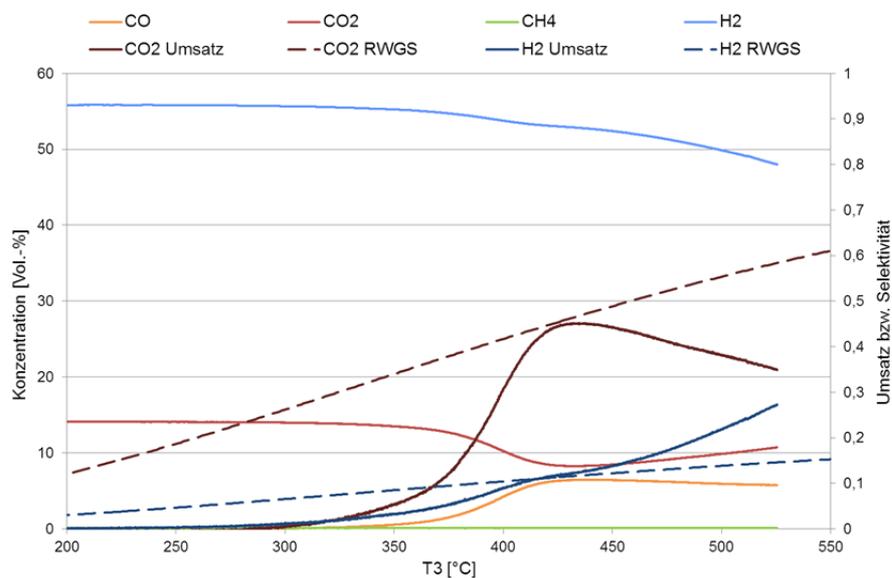
Tab. 8-4: Einwaage, Auswaage und Kondensatmengen der Kinetik Bestimmung

Versuch	Einwaage [g]	Auswaage [g]	Kondensat [g]
Kinetik 1 (Werte Ottitsch)	104,30	93,06	1,33
Kinetik 2	104,07	88,91	1,69
Kinetik 3	104,52	74,54	3,73
Kinetik 4	104,13	99,88	1,73
Kinetik 5	104,12	93,77	3,72
Kinetik 6	104,19	82,39	8,72
Kinetik 7	104,08	93,63	1,56
Kinetik 8	104,06	83,69	3,46
Kinetik 9	103,94	73,21	6,86
Kinetik 10	104,20	98,81	2,15
Kinetik 11	104,08	91,22	6,43
Kinetik 12	104,12	79,56	10,37

Tab. 8-5: Einwaage, Auswaage und Kondensatmengen der Feststoffprodukt Bestimmung

Versuch	Einwaage [g]	Auswaage [g]	Kondensat [g]
Feststoff 1	104,10	74,97	0,16
Feststoff 2	103,99	70,80	4,14
Feststoff 3	103,99	67,43	6,32

### 8.3 Diagramme der Temperaturscans

Abb. 8-2: Verlauf der Konzentrationen und Umsätze über die Temperatur  $T_3$  des Versuchs bei 0 barü mit dem in Stickstoff kalzinierten Katalysator

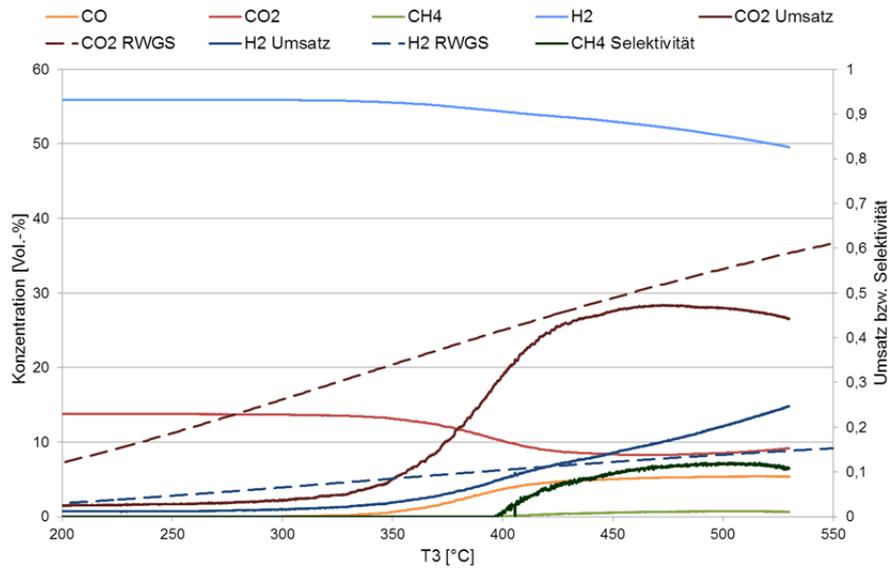


Abb. 8-3: Verlauf der Konzentrationen, Umsätze und Selektivität über die Temperatur  $T_3$  des Versuchs bei 8 barü mit dem in Stickstoff kalzinierten Katalysator

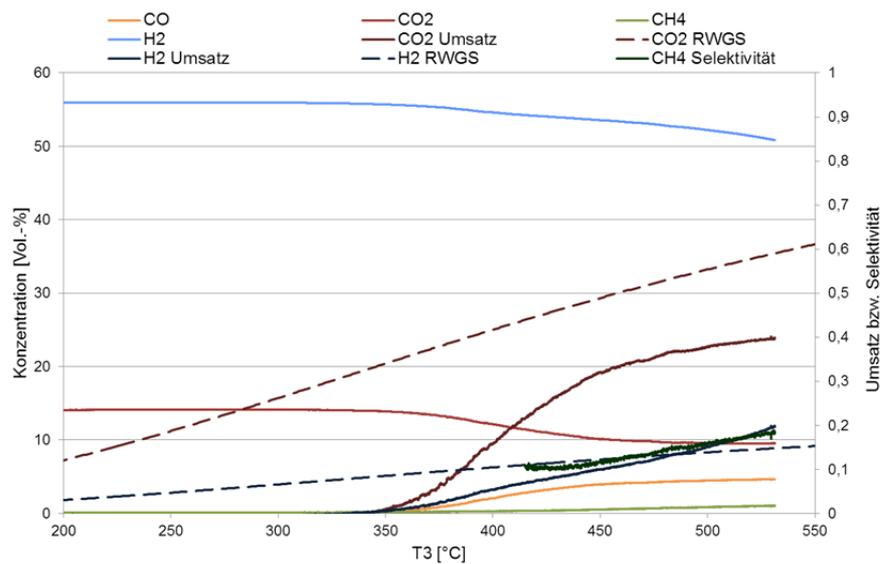


Abb. 8-4: Verlauf der Konzentrationen, Umsätze und Selektivität über die Temperatur  $T_3$  des Versuchs bei 16 bar mit dem in Stickstoff kalzinierten Katalysator

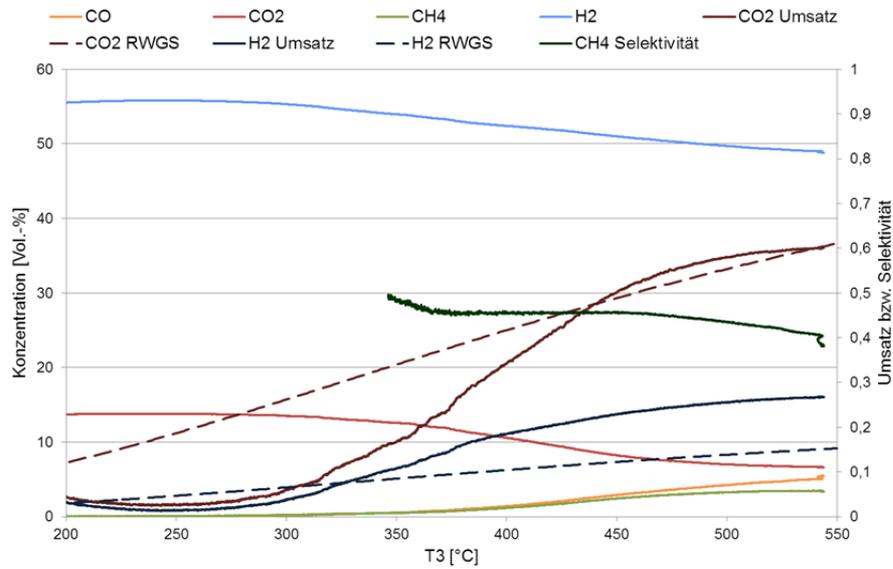


Abb. 8-5: Verlauf der Konzentrationen, Umsätze und Selektivität über die Temperatur  $T_3$  des Versuchs bei 8 barü mit dem in Wasserstoff kalzinierten Katalysator

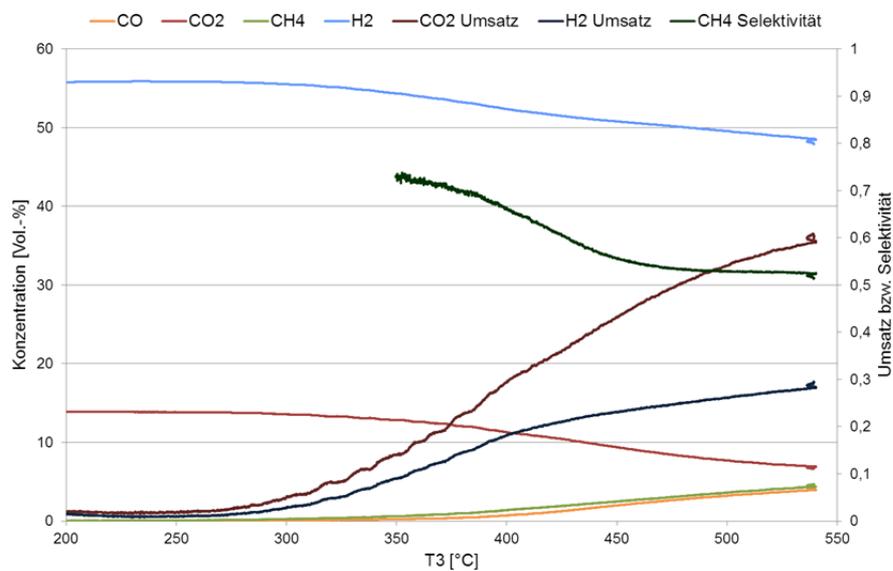


Abb. 8-6: Verlauf der Konzentrationen, Umsätze und Selektivität über die Temperatur  $T_3$  des Versuchs bei 16 barü mit dem in Wasserstoff kalzinierten Katalysator