

# Verbundvorhaben InnoSyn

---

„Innovative Syntheseprozesse zur Erzeugung chemischer Energieträger aus grünem Wasserstoff in lastflexiblen Blasensäulenreaktoren“

Teilvorhaben 3:

**Entwicklung von Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-basierte Fischer-Tropsch-Synthese für den Einsatz in Blasensäulenreaktoren**

**Zuwendungsempfänger:** Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT), Rostock



**Förderkennzeichen:** 03SF0616B

**Projektlaufzeit:** 03/2021 – 08/2024

**Art des Berichts:** Sachbericht Teil II – Eingehende Darstellung

**Ansprechpartner:** Dr. David Linke (david.linke@catalysis.de)

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

**Autoren:** Aleksandr Fedorov, David Linke, Sebastian Wohlrab, Anna Perechodjuk

**Projektpartner:** DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT); Engler-Bunte-Institut, Teilinstitut Chemische Energieträger – Brennstoff-technologie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT); Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT)

**Assoziierter Partner:** Johannes-Kepler-Universität, Linz, Institut für Verfahrenstechnik

## Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung .....	2
	Aufgabenstellung .....	2
	Ablauf des Vorhabens .....	2
	Wesentliche Ergebnisse .....	3
2	Ergebnisse des Teilvorhabens .....	4
2.1	Einleitung .....	4
2.2	Literaturdatenanalyse von Katalysatoren für die CO <sub>2</sub> -Fischer-Tropsch-Synthese.....	4
2.3	Entwicklung von Generation-I- und Generation-II-Katalysatoren .....	8
2.4	Entwicklung eines kinetischen Modells für den Generation-I-Katalysator.....	10
2.5	Entwicklung eines kinetischen Modells für den Generation-II-Katalysator.....	12
2.6	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	13
2.7	Literatur .....	14
3	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	16
4	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten .....	16
5	Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	17
6	Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen .....	17
7	Veröffentlichungen und Öffentlichkeitsarbeit.....	17

# 1 Zusammenfassung<sup>1</sup>

## Aufgabenstellung

Gegenstand des Verbundvorhabens war die Entwicklung von zwei innovativen Syntheseverfahren zur Umwandlung von grünem Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid in klimaneutrale gasförmige und flüssige chemische Energieträger. Anwendung finden diese insbesondere im Mobilitätssektor (z. B. LNG oder Diesel im Schwerlastverkehr, Kerosin für Flugverkehr) oder in der chemischen Industrie als Ersatz für erdölbasierte Kohlenwasserstoffe. Die untersuchten Verfahrenskonzepten waren:

1. LOHC-unterstützte Methanisierung (LOHC: Liquid Organic Hydrogen Carrier)
2. Direkte CO<sub>2</sub>-Fischer-Tropsch-Synthese (CO<sub>2</sub>-FTS)

Für beide Verfahren sollen Suspensions-Blasensäulenreaktoren eingesetzt werden. Diese sind besonders für exotherme Reaktionen wie die CO<sub>2</sub>-FTS sowie für den lastflexible Betrieb von Power-to-X-Prozessen geeignet.

LIKAT hat gemeinsam mit KIT EBI-ceb das **Teilvorhaben 3 „Entwicklung von Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-basierte Fischer-Tropsch-Synthese für den Einsatz in Blasensäulenreaktoren“** bearbeitet. Dabei fokussierte sich LIKAT auf die Entwicklung eines geeigneten CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatorsystems und die Untersuchung der intrinsischen Kinetik im Festbettreaktor.

## Ablauf des Vorhabens

Für die Katalysatorentwicklung war ein 2-stufiges Vorgehen geplant, um diese bestmöglich mit einer frühzeitigen Katalysatorbereitstellung für Untersuchungen im 3-Phasensystem in Einklang zu bringen. Die Stufen sind charakterisiert durch die Festlegung des zum jeweiligen Zeitpunkt besten Katalysators und durch die Übergabe einer ausreichenden Katalysatormenge an den Partner KIT EBI-ceb.

Ziel des AP 3.1 war es, einen ersten geeigneten Katalysator („Generation 1“) zu ermitteln und diesen KIT EBI-ceb für 3-Phasen-Versuche zu übergeben (M 3a). Basis der Katalysatorentwicklung war eine umfangreiche quantitative Analyse von Daten aus wissenschaftlichen Publikationen zum Thema CO<sub>2</sub>-FTS. Parallel dazu erfolgte der Umbau des ursprünglich für die konventionelle Kohlenmonoxid-FTS aufgebauten 16-Kanal-Reaktors auf CO<sub>2</sub>-FTS und dessen Inbetriebnahme.

Als Katalysator „Generation 1“ wurde ein mit Kalium und Kupfer promotierter Eisenkatalysator, geträgert auf Aluminiumoxid, ausgewählt. Mit diesem Katalysator konnte bereits die grundsätzliche Realisierbarkeit demonstriert werden. Die weitere Entwicklung des Katalysators hin zu „Generation 2“ erfolgte im AP 3.2 „Wissensbasierte Katalysatorweiterentwicklung“. LIKAT konnte hierzu neben den Ergebnissen aus der Datenanalyse zurückgreifen auf Erkenntnisse aus (i) umfangreichen eigene Messungen im Festbettreaktor bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (ii) Messungen von KIT EBI-ceb zum Betrieb im 3-Phasen-Reaktor und zur Stabilität gegen Abrieb (iii), den am LIKAT durchgeführten physikalisch-chemische Charakterisierung der Systeme, (iv) eigenen Untersuchungen zur Aktivierung (Reduktion) der Katalysatorsysteme unter milden Bedingungen (< 300°C) sowie Untersuchungen zur chemischen Stabilität (sowohl eigene als auch von KIT EBI-ceb). Es wurden eine Vielzahl an neuen Katalysatoren hergestellt und getestet, um die Mängel der „Generation 1“,

---

<sup>1</sup> entspricht Teil 1: Kurzbericht

insbesondere eine zu geringe Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, abzustellen.

Für beide Katalysatoren wurde Untersuchungen zur Reaktionskinetik sowohl am KIT EBI-ceb als auch am LIKAT durchgeführt. LIKAT fokussierte sich auf die Ermittlung der intrinsischen Kinetik frei von Wärme- und Stofftransporteinflüssen über einen breiten Bereich an Bedingungen. Zur kinetischen Modellierung wurde eine neue AI/ML-Methode auf Basis von neuronalen gewöhnlichen Differentialgleichungen entwickelt, um die Auswertung und Modellentwicklung gegenüber dem konventionellen Vorgehen zu beschleunigen. Die Modelle wurden den Partnern übergeben und kamen in AP 3.4 (Eindimensionale Reaktormodellierung), AP4.4 (CFD Modellierung von Suspensionsblasensäulen) sowie AP 5 (Technoökonomische Gesamtprozessanalyse) zum Einsatz.

## Wesentliche Ergebnisse

Alle für das Teilvorhaben vorgesehenen Ziele konnten durch LIKAT erreicht werden.

Die durchgeführte Analyse der Literaturdaten zu CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatoren zeigte, dass die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, ein zentraler Parameter der Katalysatorselektivität, nur geringfügig von den Reaktionsbedingungen abhängt und hauptsächlich durch den Katalysator selbst bestimmt wird. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Dotierung von Eisen-basierten Katalysatoren mit Alkalimetallen (K, Na) die wichtigste Maßnahme im Vergleich zu anderen Parametern darstellt. Die Untersuchung des Gleichgewichtsansatzes der RWGS-Reaktion anhand des thermodynamischen Verhältnisses deutete auf die Existenz eines „hypothetischen“ Reaktionswegs der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu höheren Kohlenwasserstoffen über die FT-Reaktion hin. Um das Vorhandensein dieses Reaktionswegs zu validieren, wurde eine Reihe von Eisen-basierten Katalysatoren hergestellt und in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung getestet. Die Analyse der erhaltenen katalytischen Daten bestätigte das Vorhandensein eines solchen Reaktionswegs zumindest für einige Katalysatorsysteme. Zudem wurde festgestellt, dass die meisten Publikationen nur begrenzte Informationen, insbesondere zur Kohlenwasserstoffverteilung, bereitstellen. Die wissenschaftliche Gemeinschaft sollte in Zukunft mehr Wert auf detailliertere Daten und Metadaten legen, um die Qualität und Reproduzierbarkeit von Ergebnissen zu verbessern und den Nutzen zu erhöhen.

Die vorgeschlagene und demonstrierte Strategie für das Screening selektiver und aktiver CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatoren basierte auf den Erkenntnissen der Datenanalyse. Tests des vielversprechendsten Generation-II-Katalysators in einem Slurry-Reaktor zeigten, dass er eine gute Leistung aufweist (CO<sub>2</sub>-Umsetzung 25 %, CH<sub>4</sub>-Selektivität 8 %, C<sub>5+</sub>-Selektivität etwa 50 %, Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  0,7; Reaktionsbedingungen: 250 °C, 25 bar, GHSV = 1800 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>). Diese Ergebnisse sind mit den besten Literaturdaten zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung vergleichbar. Dieser Katalysator kann zudem bei Temperaturen unter 300°C im Slurry-Reaktor aktiviert werden. Die Untersuchung der Partikelgröße der gebrauchten Katalysatoren nach den Tests im Slurry-Reaktor zeigte, dass die hergestellten Katalysatoren gerade im Hinblick auf die Abriebfestigkeit weiter optimiert werden sollten. Die Hauptursache für den Abrieb ist derzeit noch unklar und erfordert weitere Untersuchungen in zukünftigen Arbeiten.

Ein neuer Ansatz zur Entwicklung kinetischer Modelle, basierend auf neuronalen Differentialgleichungen, der zusätzlich durch die Integration allgemeinen chemischen und verfahrenstechnischen Wissens in die Modellarchitektur eingeschränkt wurde, wurde vorgeschlagen und erfolgreich für die kinetische Modellierung der CO<sub>2</sub>-Hydrierung über die Generation-I- und Generation-II-Katalysatoren angewendet. Das kinetische Modell des Generation-I-Katalysators wurde ebenfalls erfolgreich verwendet, um die katalytischen Daten aus einem Slurry-Reaktor zu beschreiben. Hierbei wurde

lediglich ein zusätzlicher Parameter integriert, der den Anteil der Katalysatoroberfläche berücksichtigt, der von der Flüssigphase bedeckt ist.

## 2 Ergebnisse des Teilvorhabens

### 2.1 Einleitung

Im Projekt InnoSyn wurden am LIKAT Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-basierte Fischer-Tropsch-Synthese (CO<sub>2</sub>-FTS) entwickelt. Im entsprechenden Arbeitspaket (AP) 3 des Gesamtvorhabens lag der Fokus der Arbeiten am LIKAT auf der Entwicklung eines geeigneten CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatorsystems. Die Unteraufgaben des AP3 waren wie folgt strukturiert:

AP 3.1: Katalysatorentwicklung für die CO<sub>2</sub>-Fischer-Tropsch-Synthese

AP 3.2: Wissensbasierte Katalysatorweiterentwicklung

AP 3.3: Untersuchungen der Reaktionskinetik

Um den Bericht leserfreundlicher zu gestalten, haben wir ihn wie folgt strukturiert und die einzelnen Kapitel klar den entsprechenden Aufgaben dieser Arbeitspakete zugeordnet:

Literaturdatenanalyse von Katalysatoren für die CO <sub>2</sub> -FTS	AP 3.1, AP 3.2
Entwicklung von Generation-I- und Generation-II-Katalysatoren	AP 3.1, AP 3.2
Entwicklung eines kinetischen Modells für den Generation-I-Katalysator	AP 3.3
Entwicklung eines kinetischen Modells für den Generation-II-Katalysator	AP 3.3

Dieses Format gewährleistet eine klare Verbindung zwischen den durchgeführten Arbeiten und den Projektaufgaben und ermöglicht eine strukturierte Präsentation der Ergebnisse. Die Hauptergebnisse wurden in den Veröffentlichungen [1-5] publiziert, in denen jeweils detaillierte Informationen zu den Ergebnissen der Untersuchungen zu finden sind.

### 2.2 Literaturdatenanalyse von Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Fischer-Tropsch-Synthese

Die erste Phase der Arbeit konzentrierte sich auf die Entwicklung einer Strategie zur Herstellung hochaktiver und selektiver Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung. Diese Strategie basierte auf einer Analyse von Literaturdaten zu bereits beschriebenen CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatoren. Um die Strategie noch effektiver zu gestalten, gingen wir über die rein konventionelle Betrachtung der wissenschaftlichen Literatur hinaus. Dazu haben wir die verfügbaren Daten erfasst und mit modernen Methoden der Datenwissenschaft und des maschinellen Lernens (ML) untersucht, um die große Menge an veröffentlichten Informationen über Katalysatoren und Prozesse effizient bewerten zu können. Die detaillierten Ergebnisse der Literaturdatenanalyse sind in unserer Veröffentlichung [1] zu finden. Weiter unten haben wir nur die wichtigsten Ergebnisse und Schlussfolgerungen aus der Analyse zusammengefasst.

Zunächst sollen einige Aspekte der Datenerfassung und Digitalisierung als Primärschritt unserer Analyse beleuchtet werden. Schritt eins war, die verfügbaren Daten (wissenschaftliche Publikationen in Form von PDF-Dokumenten zu Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-FTS) zu digitalisieren. Konkret beinhaltete dies die Extraktion numerischer Daten aus Abbildungen, Tabellen, Texten usw. (mithilfe von WebPlotDigitizer [6]) sowie deren Erfassung in einem strukturierten Format mittels Excel. Die

gewonnenen Daten wurden anschließend in eine SQLite-Datenbank überführt, um die weitere Auswertung und Analyse mit der Programmiersprache Python und den entsprechenden Bibliotheken zu erleichtern.

Der Großteil der Daten-Extraktion wurde weitgehend manuell durchgeführt, was etwa 70-80 % des gesamten Aufwands ausmachte (im Kontext der Literaturdatenanalyse). Die restlichen 20-30 % entfielen auf die Datenanalyse. Dies entspricht der allgemein anerkannten Auffassung, dass die Datensammlung und Aufbereitung der zeitaufwändigste Teil jedes daten-analytischen Prozesses ist.

Die erstellte SQLite-Datenbank enthält detaillierte Informationen zu den Katalysatoren (Elementzusammensetzung, Herstellungsverfahren, Bedingungen für die Reduktionsvorbehandlung) sowie die Ergebnisse und Bedingungen der katalytischen Tests (CO<sub>2</sub>-Umsetzung; Selektivität für CO, CH<sub>4</sub> und Kohlenwasserstoffe; Olefin-Anteil; Reaktionstemperatur und -druck usw.). Die Komplexität der Analyse von CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatoren ergibt sich aus zwei Faktoren: (i) die Katalysatoren wurden unter unterschiedlichen Bedingungen getestet (Temperatur, Druck, Verweilzeit, Zeit im Betrieb usw.); (ii) es gibt eine Vielzahl von Parametern zur Beschreibung der katalytischen Aktivität (Umsetzung, Selektivität, Kohlenwasserstoffverteilung usw.), von denen viele miteinander korrelieren. Um diese Korrelationen zu minimieren und somit die Aussagekraft der Analyse zu verbessern, wurden die katalytischen Daten in eine kleinere Anzahl unabhängiger Parameter umgewandelt. Diese Parameter sind: die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ , der Überschuss in der Methaneselektivität  $\gamma$  und das thermodynamische Verhältnis  $\eta$ . Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  ist ein Parameter der Anderson-Schulz-Flory-(ASF)-Verteilung [7-9]:

$$W_n = n \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1}, \quad (1)$$

wobei  $W_n$  den Massenanteil eines Kohlenwasserstoffs mit  $n$  Kohlenstoffatomen bezeichnet. Die physikalische Bedeutung des Parameters  $\alpha$  liegt im Verhältnis der Verlängerungsrate zur Summe aus Verlängerungs- und Terminierungsraten. Höhere  $\alpha$ -Werte sind wünschenswert, da sie die unerwünschte Methanbildung minimieren und die Produktion längererkettiger Kohlenwasserstoffe mit höherem Anteil bedeuten. Der Überschuss in der Methaneselektivität  $\gamma$  ist ein von uns vorgeschlagener neuer Parameter. Er kann aus experimentellen Daten gemäß folgender Formel berechnet werden:

$$\gamma = 1 - \frac{1 - S_1^{exp}}{1 - S_1^{asf}}, \quad (2)$$

wobei  $S_1^{exp}$  den experimentellen Wert der Methaneselektivität und  $S_1^{asf}$  den durch die ASF-Verteilung vorhergesagten Wert beschreibt. Die physikalische Bedeutung von  $\gamma$  besteht darin, dass er den Anteil des Methans beschreibt, der gegenüber der idealen Fischer-Tropsch-Kinetik zusätzlich gebildet wird. Ziel ist es, den Wert von  $\gamma$  zu minimieren. Der letzte Parameter ist das thermodynamische Verhältnis  $\eta$  der WGS-Reaktion:

$$\eta = \frac{1}{K_e} \cdot \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}, \quad (3)$$

wobei  $K_e$  die Gleichgewichtskonstante der RWGS-Reaktion (Reverse Water-Gas-Shift) und  $P_i$  der Partialdruck der Komponente  $i$  bezeichnet.

Bevor die Hauptergebnisse der Datenanalyse diskutiert werden, ist es wichtig, die Herausforderungen zu erwähnen, denen wir bei der Bestimmung der Schlüsselparameter der Katalysatorselektivität ( $\alpha$  und  $\gamma$ ) auf Basis der in wissenschaftlichen Publikationen präsentierten Daten begegnet sind. Wir stellten fest, dass nur 9 % der Veröffentlichungen detaillierte Informationen über die Kohlenwasserstoffverteilung enthalten, die für die Berechnung von  $\alpha$  und  $\gamma$  erforderlich sind. Die überwiegende

Mehrheit der Publikationen enthält lediglich unvollständige Informationen. Dennoch ist es uns gelungen, Methoden zu entwickeln, um die obigen Parameter auch aus begrenzten und unvollständigen Daten abzuleiten.

Die Analyse der Literaturdaten zeigte, dass die Schlüsselparameter der Katalysatorselektivität  $\alpha$  und  $\gamma$  nur geringfügig von den Reaktionsbedingungen abhängen (siehe Abbildungen 1A und 1B) und hauptsächlich durch den Katalysator selbst bestimmt werden. Beispielsweise führt die Dotierung des Katalysators mit Alkalimetallen zu einer signifikanten Erhöhung von  $\alpha$  (siehe Abbildung 1C).

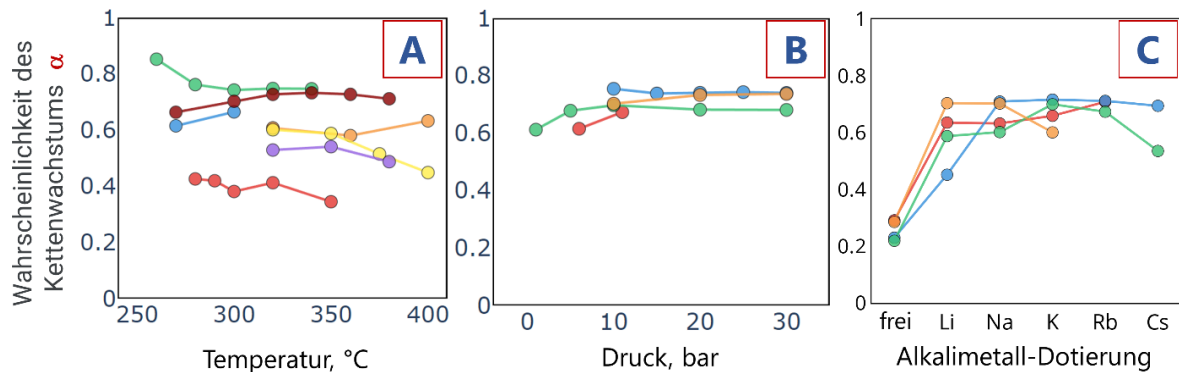


Abbildung 1. Abhängigkeiten der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von verschiedenen CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatoren in Bezug auf die Reaktionstemperatur (A), den Druck (B) sowie die Anwesenheit bzw. Art der Alkalimetalle (C). Die gleiche Farbe repräsentiert einen spezifischen Katalysator aus einem bestimmten Artikel.

Eine detailliertere Analyse mittels Random-Forest-Regression ergab, dass die Promotierung von CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatoren mit Alkalimetallen (Na, K) die wichtigste Maßnahme im Vergleich zu anderen Parametern darstellt [1].

Das Histogramm der Verteilung der thermodynamischen Verhältniswerte  $\eta$  für die Katalysatoren in der erstellten Datenbank ist in Abbildung 2A dargestellt. Wir haben festgestellt, dass bei 20 % der Daten das Verhältnis größer als eins ist. Hierzu ist wichtig festzustellen, dass  $\eta$ -Werte über 1 mit dem allgemein akzeptierten zweistufigen Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Hydrierung nicht übereinstimmen. Dieser Mechanismus umfasst die RWGS-Reaktion, gefolgt von der klassischen CO-FT-Reaktion (siehe Abbildung 2B) und erklärt nicht, warum das thermodynamische Verhältnis für bestimmte in der Literatur beschriebene Katalysatoren Werte über 1 erreicht. Als eine mögliche Begründung für diese Abweichung, haben wir die Möglichkeit eines „hypothetischen“ direkten Weges für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung über die FT-Reaktion in Betracht gezogen. Wenn dieser zusätzliche Reaktionspfad berücksichtigt wird, kann in bestimmten Fällen eine Erhöhung des thermodynamischen Verhältnisses über eins ( $\eta > 1$ ) auftreten (siehe Abbildung 2C).

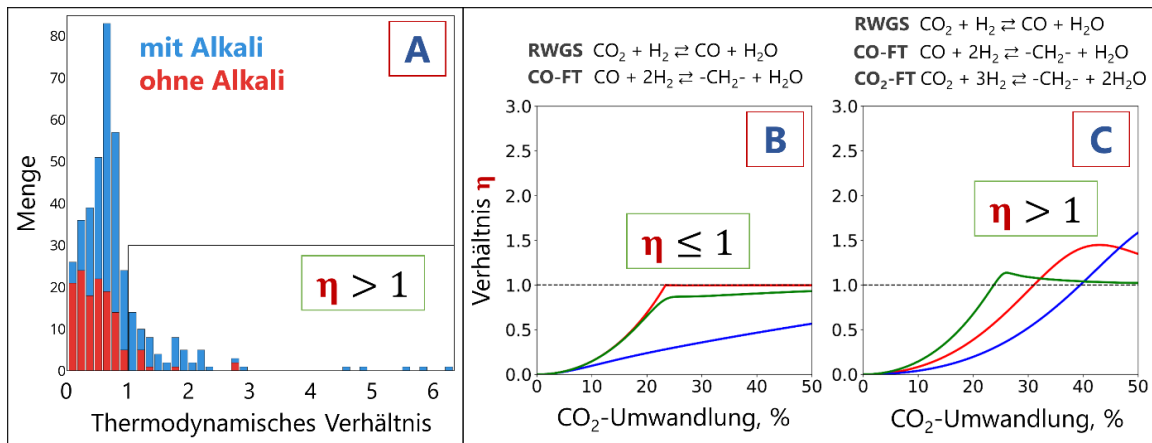


Abbildung 2. (A) Histogramm der Verteilung der thermodynamischen Verhältniswerte  $\eta$ , die für alle Katalysatoren aus der erstellten Datenbank ermittelt wurden. (B) Abhängigkeiten zwischen dem thermodynamischen Verhältnis und der CO<sub>2</sub>-Umsetzung im Fall des zweistufigen Mechanismus. (C) Abhängigkeiten zwischen dem thermodynamischen Verhältnis und der CO<sub>2</sub>-Umsetzung bei Annahme eines direkten Reaktionswegs zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu höherwertigen Kohlenwasserstoffen.

Die Annahme eines direkten Reaktionswegs der CO<sub>2</sub>-Hydrierung in der FT-Reaktion galt es experimentell zu bestätigen. Die dazu nötigen Informationen über die Reaktionswege, die während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung über FT-Katalysatoren ablaufen, können aus bei unterschiedlichen Verweilzeiten ermittelten katalytischen Daten abgeleitet werden. Derartige Messungen haben wir für eine Reihe von eisen-basierter Katalysatoren bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durchgeführt und so katalytische Daten über einen breiten Bereich an CO<sub>2</sub>-Umsatzgraden erhalten [2].

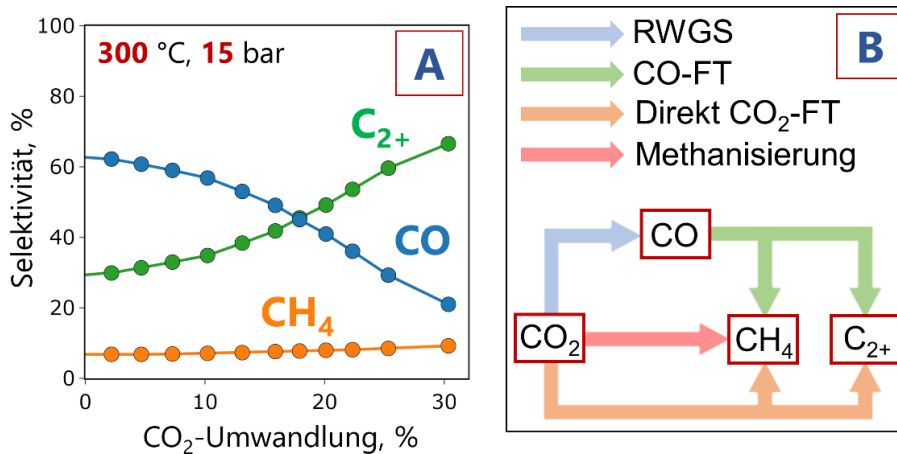


Abbildung 3. (A) Abhängigkeiten zwischen der Selektivität von CO, CH<sub>4</sub> sowie C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffen und der CO<sub>2</sub>-Umsetzung für einen mit Kalium dotierten, eisen-basierten Katalysator, der mittels der organischen Verbrennungsmethode für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung hergestellt wurde. (B) Schematische Darstellung der beobachteten Reaktionswege über den erhaltenen, mit Kalium dotierten, eisen-basierten Katalysator.

Die Abhängigkeiten zwischen der Produktelektivität (CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffe) und der CO<sub>2</sub>-Umsetzung für den ausgewählten, mit Kalium dotierten, Eisen-basierten Katalysator (molares Verhältnis Fe:K = 10:1), der mittels der organischen Verbrennungsmethode hergestellt wurde, sind in Abbildung 3A dargestellt. Aus den Daten der Abbildung 3A geht hervor, dass der Wert der C<sub>2+</sub>-Selektivität bei 0 % CO<sub>2</sub>-Umsatz nicht gegen Null geht, sondern etwa 30 % beträgt. Dies deutet darauf

hin, dass C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffe auch ein primäres Produkt der CO<sub>2</sub>-Hydrierung sind und stellt somit eine experimentelle Bestätigung für das Vorhandensein eines direkten Reaktionswegs der CO<sub>2</sub>-Hydrierung über die FT-Reaktion dar (direkter Weg zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe aus CO<sub>2</sub>). Eine detailliertere Analyse der erhaltenen katalytischen Daten ergab die Hauptreaktionswege, die während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung ablaufen. Diese sind in Abbildung 3B dargestellt (weitere detaillierte Informationen dazu finden sich in einer unserer Veröffentlichungen [2]).

### 2.3 Entwicklung von Generation-I- und Generation-II-Katalysatoren

Als Beitrag zum Gesamtprojekt lag der Schwerpunkt auf der Entwicklung hochaktiver und selektiver Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung, die die Anforderungen für den Einsatz in einem Slurry-Reaktor erfüllen. Spezielle Materialparameter waren eine hohe mechanische Festigkeit, hohe Abriebfestigkeit und eine geeignete fluiddynamische Dichte [3]. Die Analyse der Literaturdaten zu CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatoren hat gezeigt, dass die Schlüsselparameter der Katalysatorselektivität ( $\alpha$  und  $\gamma$ ) nur geringfügig von den Reaktionsbedingungen abhängen und primär durch den Katalysator selbst bestimmt werden. Diese Erkenntnis ist wertvoll und konnte bei der Vorauswahl von Katalysatoren genutzt werden. So konnten Katalysatoren durch den Vergleich dieser Parameter unter Referenzbedingungen hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Produktion höherer Kohlenwasserstoffe bewertet werden. Dadurch entfiel die Notwendigkeit, die katalytische Aktivität über einen breiten Bereich von Reaktionsbedingungen zu messen. Darüber hinaus zeigte die Datenanalyse, dass die Dotierung von Eisen-basierten Katalysatoren mit Alkalimetallen die effektivste Maßnahme zur Verbesserung der Katalysatorleistung darstellt. Dementsprechend konzentrierten wir uns auf die Entwicklung von Eisen-basierten Katalysatoren, die mit Kalium, dem vielversprechendsten Promotor, dotiert wurden. Zunächst im ersten Teil des Teilvorhabens wurde zudem ein Screening von Katalysatorherstellungsmethoden (Trockene Imprägnierung, Photodeposition, Co-Fällung, organische Verbrennung und Pechini-Methode) durchgeführt, um die oben genannten Anforderungen zu erfüllen. Mit der am besten geeigneten Herstellungsmethode wurden anschließend die Katalysatorzusammensetzung und die Bedingungen für die Reduktionsvorbehandlung untersucht.

Ein geträgerte Fe-K-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator, der mittels trockener Imprägnierung hergestellt wurde, diente als Ausgangspunkt (Generation-I-Katalysator). Seine Zusammensetzung (molares Verhältnis der Metallatome) entsprach einem der Literatur entnommenen Benchmark-Katalysator Fe-Al-K-Cu(CP), der nach der Co-Fällungsmethode gemäß der Vorgehensweise aus [10] hergestellt wurde. Im Rahmen des Screenings und der fortschreitenden Katalysatorentwicklung ist es uns später gelungen, einen hochselektiven und aktiven CO<sub>2</sub>-FT-Katalysator (Fe-Al-K-Cu(OC), Generation-II-Katalysator) herzustellen, der nicht nur eine hohe Aktivität und Selektivität zeigt, sondern auch die physikalisch-technischen Anforderungen erfüllt (erforderliche Partikelgröße und fluiddynamische Dichte). Unser Entwicklungsweg bei der Katalysatorherstellung und der Vergleich mit den Literaturdaten sind in Abbildung 4 dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass die Selektivität des Generation-II-Katalysators mit den besten in der Literatur beschriebenen Katalysatoren vergleichbar ist und seine Aktivität im oberen 5-%-Bereich im Hinblick auf die Raum-Zeit-Ausbeute für die Produktion von C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffen liegt.

Während der Katalysatorentwicklung wurde festgestellt, dass geträgerte Katalysatoren in Bezug auf die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe weniger selektiv sind als Vollkatalysatoren ( $\alpha$  lag bei geträgerten Katalysatoren im Bereich von 0,42–0,54 im Vergleich zu 0,64–0,71 bei Vollkatalysatoren). Um dieses Verhalten besser zu verstehen, wurden die Katalysatoren mit einer umfassenden Reihe physikochemischer Methoden charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass der Parameter  $\alpha$  mit der

Kristallitgröße von Eisenoxid in den frischen Katalysatoren, die aus den XRD-Daten geschätzt wurde, korreliert (siehe Abbildung 5A) [3]. Dies deutet darauf hin, dass die Größe der aktiven Komponente eine Schlüsselfunktion für die Selektivität von CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatoren darstellt. Diese Beobachtung stimmt mit der Arbeit von Jie et al. [11] überein, die für geträgerten Eisen-basierten Katalysatoren den Einfluss der Kristallitgröße auf die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen untersucht hatten.

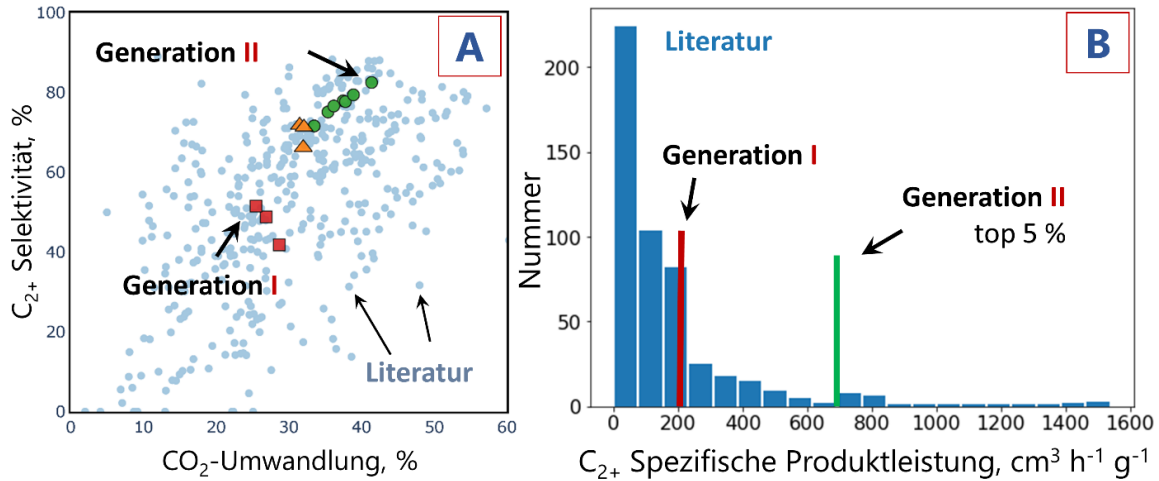


Abbildung 4. (A) Abhängigkeit zwischen der Selektivität für C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffe und der CO<sub>2</sub>-Umwandlung für die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren (große Punkte) und die Literaturdaten (kleine blaue Punkte). (B) Verteilung der Werte der C<sub>2+</sub>-Bildungsrate (STY) für die Katalysatoren aus der erstellten Datenbank und der STY-Werte für die Katalysatoren der Generation I und II.

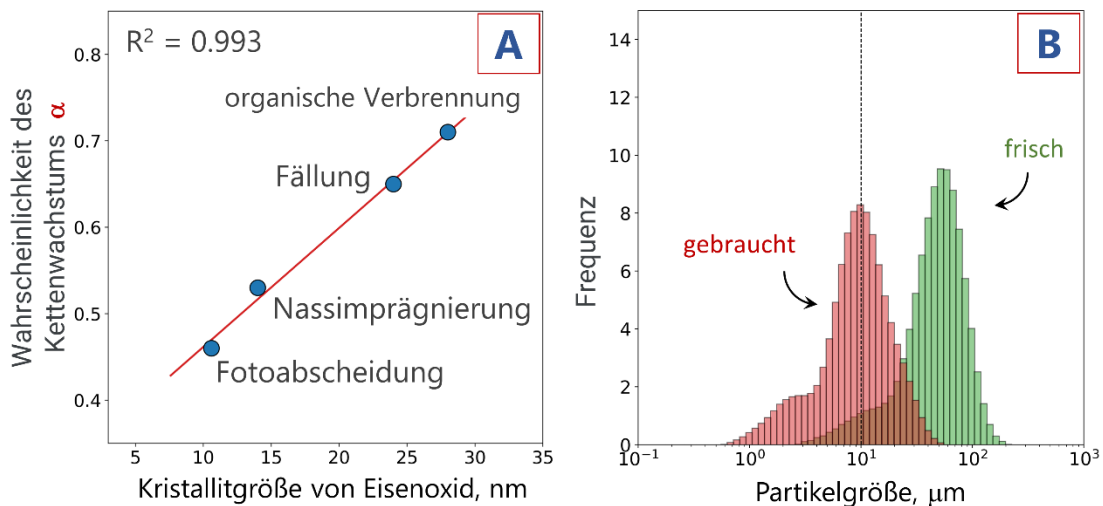


Abbildung 5. (A) Korrelation zwischen der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  und der Kristallitgröße des Eisenoxids in Katalysatoren, die mit unterschiedlichen Herstellungsmethoden synthetisiert und unter ähnlichen Reaktionsbedingungen getestet wurden (300 °C, 15 bar, CO<sub>2</sub>-Umwandlung: 28,7–32,0 %). (B) Partikelgrößenverteilung des frischen und des gebrauchten Generation-II-Katalysators nach 672 Stunden Betrieb in einem Slurry-Reaktor.

Um die erhaltenen Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung im Slurry-Reaktor zu bewerten, wurden am KIT Chargen beider Katalysatoren hergestellt und in einem Dreiphasen-Slurry-Reaktor getestet. Die Tests zeigten, dass der vielversprechendste Katalysator (Generation II) eine gute Leistung aufweist

(CO<sub>2</sub>-Umsetzung 25 %, CH<sub>4</sub>-Selektivität 8 %, C<sub>5+</sub>-Selektivität etwa 50 %, Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  0,7; Reaktionsbedingungen: 250 °C, 25 bar, GHSV = 1800 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>). Diese Ergebnisse sind mit den Literaturwerten für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung in Slurry-Reaktoren vergleichbar [12-15]. Vielversprechend war auch der hohe Gehalt an Sauerstoffverbindungen, der den Gesamtwert der Produkte steigern könnte. Allerdings ergab die Untersuchung der Partikelgröße der gebrauchten Katalysatoren nach dem Test im Slurry-Reaktor, dass die erhaltenen Katalysatoren nur bedingt abriebfest für technische Anwendungen sind (siehe Abbildung 5B). Für Folgeentwicklungen sollte die Verbesserung dieser Materialeigenschaft adressiert werden.

## 2.4 Entwicklung eines kinetischen Modells für den Generation-I-Katalysator

Dieser Abschnitt widmet sich der Entwicklung eines kinetischen Modells für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu höheren Kohlenwasserstoffen über den Generation-I-Katalysator. Aufgrund der Komplexität des Prozesses (Bildung zahlreicher Produkte, thermodynamische und kinetische Einschränkungen, komplexes Reaktionsnetzwerk) haben wir uns entschieden, maschinelles Lernen (ML) zur Beschleunigung der Modellentwicklung einzusetzen. Dabei wurde die Methode der neuronalen gewöhnlichen Differentialgleichungen (engl: neural ODE) [16] zur Beschreibung der katalytischen Daten verwendet [4]. Neural ODE bezeichnet eine spezielle Form künstlicher neuronaler Netze (ANN), die ANN zur Anpassung/Approximation des rechten Teils der Differentialgleichung nutzen. Um das bekannte Problem des Overfittings bei ML-Modellen [17] zu berücksichtigen, führten wir numerische Experimente durch, um die Generalisierungsfähigkeit von neural ODE-Modellen zu validieren, die mit einem begrenzten kleinen Datensatz trainiert wurden was typisch für die datengestützte Entwicklung kinetischer Modelle ist. Unter Verwendung eines kinetischen Modells aus der Literatur [18] generierten wir einen kleinen Datensatz, der einen typischen Datensatz nachahmt, der für die Entwicklung eines kinetischen Modells zum Training eines ML-Modells verwendet werden könnte. Zusätzlich wurde ein großer Datensatz generiert, um die verschiedenen ML-Modelle außerhalb des Trainingsbereichs validieren zu können. Wie erwartet, führte dieses Standard-Vorgehen zu Overfitting und einer schlechten Vorhersagegenauigkeit. Als jedoch zusätzliches chemisches und verfahrenstechnisches Wissen (Stoffbilanz, Thermodynamik, Arrhenius-Gesetz usw.) in das Modell integriert wurde, verbesserte sich dessen Vorhersage-Leistung erheblich [4]. Eine Kernidee unserem Ansatz ist, ANN nur zur Approximation eines Teils des Reaktionsgeschwindigkeits-Ansatzes zu verwenden, nicht jedoch für die Modellierung des gesamten Prozesses der katalytischen Umsetzung im Festbettreaktor. Die folgende Gleichung zeigt den verwendeten Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \left(1 - \frac{Q}{K_e}\right) \cdot \prod_i^n C_i \cdot ANN, \quad (4)$$

wobei  $A$  die präexponentielle Konstante,  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $Q$  der Reaktionsquotient,  $K_e$  die Gleichgewichtskonstante,  $C_i$  die Konzentration der Komponente  $i$  und  $ANN$  das Feedforward-Neuronale Netz darstellen. Darüber hinaus wurde dieser Ansatz erfolgreich mit realen Daten zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu höheren Kohlenwasserstoffen validiert (siehe Abbildung 6). Es sei auch erwähnt, dass wir neben der Veröffentlichung dieser Ergebnisse ein GitHub-Repository erstellt haben, das ein Programmier-Beispiel dafür enthält, wie unser Ansatz zur Beschreibung der Kinetik der CO<sub>2</sub>-Hydrierung angewendet werden kann [5].

Es ist wichtig hervorzuheben, dass das verbesserte Neural-ODE-Modell nicht nur die katalytischen Daten aus einem Festbettreaktor erfolgreich beschreibt (Umsetzung, Selektivität etc.), sondern auch zur Vorhersage von Reaktionsraten verwendet werden kann. Es geht über ein traditionelles „Black-Box“-Modell hinaus, da es wertvolle und interpretierbare Vorhersagen bietet. Mit dem entwickelten

ML-Modell haben wir die Reaktionsraten der CO<sub>2</sub>-Hydrierung unter verschiedenen Bedingungen simuliert. Um die erzeugten Datensätze bestmöglich zu beschreiben, wurden Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-(LHHW)-Ausdrücke gescreent, indem das inverse kinetische Problem gelöst wurde. Das erhaltene LHHW-kinetische Modell wurde erfolgreich mit den katalytischen Daten aus dem Festbettreaktor validiert.

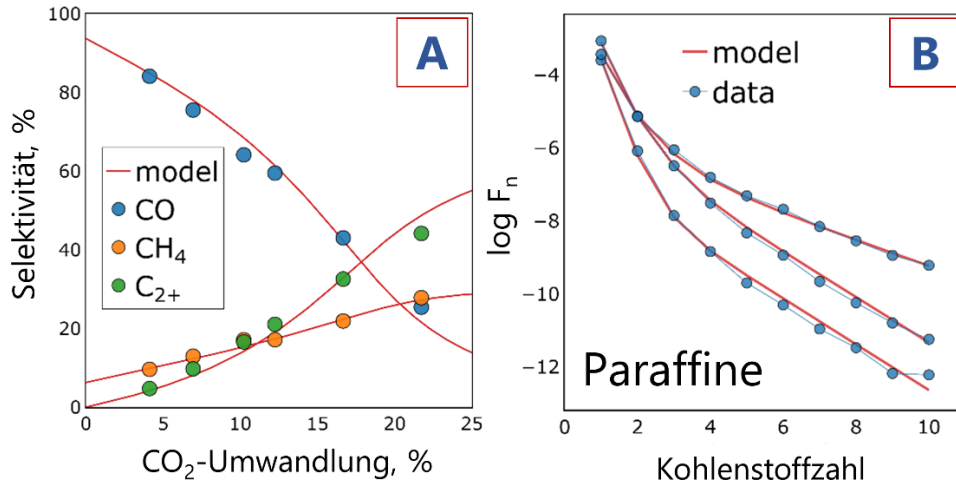


Abbildung 6. Experimentelle und angepasste Daten, die darstellen: (A) Produktselektivität in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Umsetzung für den Generation-I-Katalysator, getestet unter den folgenden Reaktionsbedingungen: CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> – 1:3:1, Druck – 15 bar, Temperatur – 270 °C; (B) Paraffinverteilung dargestellt in ASF-Koordinaten, wobei F<sub>n</sub> den molaren Fluss eines Alkans mit der Kohlenstoffanzahl n am Auslass des Reaktors bezeichnet.

Der nächste Teil der Arbeit bestand darin, das erhaltene LHHW-kinetische Modell, das auf den katalytischen Daten aus einem Festbettreaktor basiert, für die Beschreibung der CO<sub>2</sub>-Hydrierung in einem Slurry-Reaktor anzupassen und zu integrieren. Dabei ist zu beachten, dass der Katalysator in einem Festbettreaktor mit den Reaktanten ausschließlich über die Gasphase interagiert (im Fall einer geringen Wachsproduktion während der CO<sub>2</sub>-Hydrierung). In einem Slurry-Reaktor hingegen erhöht die Anwesenheit einer Flüssigphase die Komplexität, da die Reaktionskinetik durch die Konzentration der Reaktanten in der Flüssigphase bestimmt wird [19].

Zur Beschreibung der katalytischen Daten, die in einem Slurry-Reaktor gemessen wurden, verwendeten wir Konzentrationen in der Flüssigphase, die mithilfe des Henry-Gesetzes berechnet und in das kinetische Modell integriert wurden. Es zeigte sich jedoch, dass dieser Ansatz allein keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert (siehe Abbildung 7A). Berücksichtigt man jedoch ein Szenario, in dem nicht die gesamte Katalysatoroberfläche mit Flüssigkeit bedeckt ist, und führt dies als zusätzlichen Parameter ein, so können die Daten aus dem Slurry-Reaktor genau beschrieben werden (siehe Abbildung 7B). Somit ist lediglich ein zusätzlicher Parameter erforderlich, um das Modell erfolgreich anzupassen, was die Effektivität dieses Ansatzes demonstriert.

Aus dem Wert des zusätzlichen Parameters, ergibt sich, dass die beobachtete Reaktionskinetik zu ca. 85 % von der Flüssigphase und nur teilweise von der Gasphaseninteraktion mit der Katalysatoroberfläche bestimmt wird.

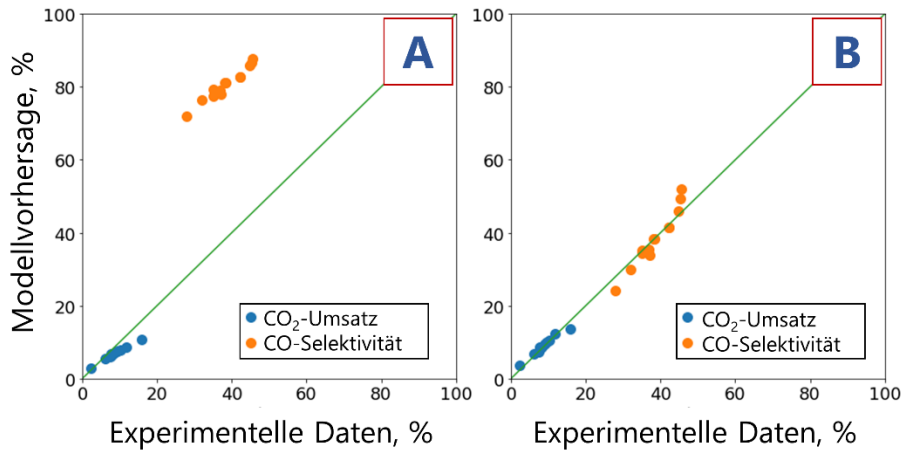


Abbildung 7. Vergleich zwischen experimentellen Daten aus einem Slurry-Reaktor und den Vorhersagen des Modells unter der Annahme, dass: (A) die gesamte Katalysatoroberfläche von der Flüssigphase bedeckt ist; (B) 85 % der Katalysatoroberfläche von der Flüssigphase bedeckt sind und die restlichen 15 % der Oberfläche direkten Kontakt mit der Gasphase haben.

## 2.5 Entwicklung eines kinetischen Modells für den Generation-II-Katalysator

Ein ähnlicher Neural-ODE-Ansatz wurde verwendet, um die Kinetik der CO<sub>2</sub>-Hydrierung über den Generation-II-Katalysator zu beschreiben. Zunächst wurde der Katalysator unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet, um Daten zur katalytischen Leistung zu generieren. Während der katalytischen Tests wurde der Generation-II-Katalysator regelmäßig unter einer vordefinierten Referenzbedingung getestet, um sein Aktivierungs- und Deaktivierungsverhalten zu überwachen. Bemerkenswert war ein interessanter Aktivitätstrend des Generation-II-Katalysators über die Zeit im Betrieb (siehe Abbildung 8). Es lässt sich spekulieren, dass sich im Laufe der Betriebszeit die Beiträge der verschiedenen Reaktionswege verschieben, wobei der Beitrag des direkten Wegs zunimmt und sich nach etwa 200 Stunden stabilisiert. Derzeit fehlt uns jedoch ein klares Verständnis für die zugrunde liegenden Ursachen dieses Verhaltens.

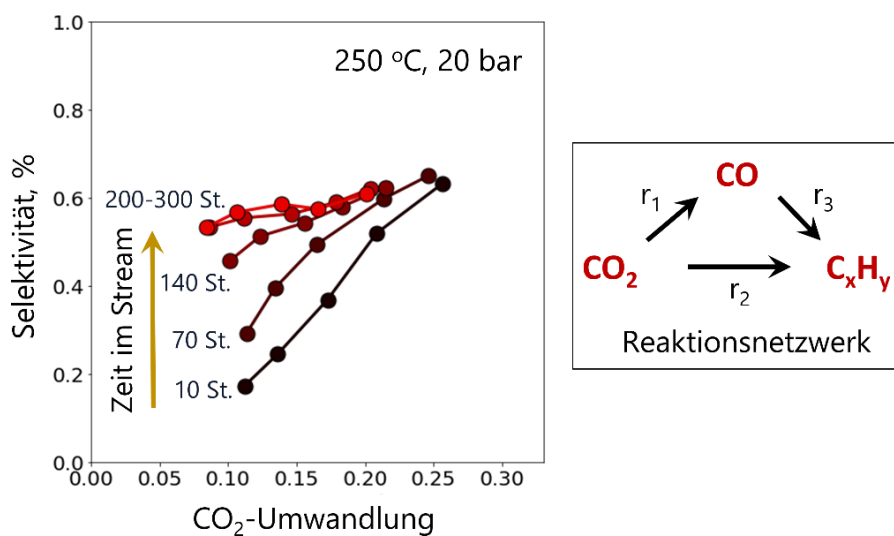


Abbildung 8. Produktselektivität in Abhängigkeit von der CO<sub>2</sub>-Umwandlung für den Generation-II-Katalysator bei unterschiedlichen Betriebszeiten (Reaktionsbedingungen: Temperatur – 250 °C, Druck – 20 bar, CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> – 1:3:1).

Der Neural-ODE-Ansatz wurde ebenfalls verwendet, um diese Daten zu beschreiben. Dabei konnte das entwickelte, verbesserte Neural-ODE-Modell den Prozess der Aktivierung/Deaktivierung unter Berücksichtigung des beobachteten dynamischen Verhaltens der Beiträge der verschiedenen Reaktionswege abbilden. Am Ende wurde ein vereinfachtes LHHW-Modell entwickelt, das sich ausschließlich auf die Kinetik des vollständig aktivierten Katalysators konzentriert (d. h. bei einer Betriebszeit von > 200 Stunden). Dieser Ansatz ist praktischer und relevanter für reale Anwendungen, da er die stationäre Leistung des Systems unter industriell bedeutsamen Bedingungen widerspiegelt.

## 2.6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die durchgeführte Analyse der Literaturdaten zu CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatoren zeigte, dass die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, ein zentraler Parameter der Katalysatorselektivität, nur geringfügig von den Reaktionsbedingungen abhängt und hauptsächlich durch den Katalysator selbst bestimmt wird. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Dotierung von Eisen-basierten Katalysatoren mit Alkalimetallen (K, Na) die wichtigste Maßnahme im Vergleich zu anderen Parametern darstellt. Die Untersuchung des Gleichgewichtsansatzes der RWGS-Reaktion anhand des thermodynamischen Verhältnisses deutete auf die Existenz eines „hypothetischen“ Reaktionswegs der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu höheren Kohlenwasserstoffen über die FT-Reaktion hin. Um das Vorhandensein dieses Reaktionswegs zu validieren, wurde eine Reihe von eisen-basierten Katalysatoren hergestellt und in der CO<sub>2</sub>-Hydrierung getestet. Die Analyse der erhaltenen katalytischen Daten bestätigte das Vorhandensein eines solchen Reaktionswegs zumindest für einige Katalysatorsysteme. Dennoch fehlt uns derzeit ein klares Verständnis der Natur dieses direkten Reaktionswegs, was weitere Untersuchungen von großem Interesse macht. Zudem wurde festgestellt, dass die meisten Publikationen nur begrenzte Informationen, insbesondere zur Kohlenwasserstoffverteilung, bereitstellen. Eine wichtige Erkenntnis daraus ist, dass die wissenschaftliche Gemeinschaft in Zukunft detailliertere Daten und Metadaten zur Verfügung stellen sollte, um die Qualität und Reproduzierbarkeit von Ergebnissen zu verbessern und den Nutzen zu erhöhen.

Die vorgeschlagene und demonstrierte Strategie für das Screening selektiver und aktiver CO<sub>2</sub>-FT-Katalysatoren basierte auf den Erkenntnissen der Datenanalyse. Tests des vielversprechendsten Generation-II-Katalysators in einem Slurry-Reaktor zeigten, dass er eine gute Leistung aufweist (CO<sub>2</sub>-Umsetzung 25 %, CH<sub>4</sub>-Selektivität 8 %, C<sub>5+</sub>-Selektivität etwa 50 %, Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  0,7; Reaktionsbedingungen: 250 °C, 25 bar, GHSV = 1800 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>). Diese Ergebnisse sind mit den Literaturdaten zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung in Slurry-Reaktoren vergleichbar. Die Untersuchung der Partikelgröße der verbrauchten Katalysatoren nach den Tests im Slurry-Reaktor zeigte jedoch, dass die hergestellten Katalysatoren nicht ausreichend abriebfest für technische Anwendungen sind. Diese Schwäche muss in der weiteren Katalysatorentwicklung berücksichtigt werden. Die Hauptursache für den Abrieb ist derzeit noch unklar und erfordert weitere Untersuchungen in zukünftigen Arbeiten.

Ein neuer Ansatz zur Entwicklung kinetischer Modelle, basierend auf Neural ODE, der zusätzlich durch die Integration allgemeinen chemischen und verfahrenstechnischen Wissens in die Modellarchitektur eingeschränkt wurde, wurde vorgeschlagen und erfolgreich für die kinetische Modellierung der CO<sub>2</sub>-Hydrierung über die Generation-I- und Generation-II-Katalysatoren angewendet. Das kinetische Modell des Generation-I-Katalysators wurde ebenfalls erfolgreich verwendet, um die katalytischen Daten aus einem Slurry-Reaktor zu beschreiben. Hierbei wurde lediglich ein zusätzlicher Parameter integriert, der den Anteil der Katalysatoroberfläche berücksichtigt, der von der Flüssigphase bedeckt ist.

Die Datenanalyse erwies sich als äußerst nützlich für die Katalysatorentwicklung und das Gewinnen von verborgenem Wissen aus der Literatur. Da jedoch die Datenerfassung etwa 70 % des gesamten Aufwands ausmachte, wurde deutlich, dass dieser Prozess zeitaufwändig und mühsam ist. Die Entwicklung automatischer oder halbautomatischer Systeme zur Extraktion von Daten aus wissenschaftlichen Artikeln würde diesen Prozess erheblich erleichtern und beschleunigen und stellt eine vielversprechende Aufgabe für die Zukunft dar.

## 2.7 Literatur

- [1] A. Fedorov, D. Linke, Data analysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation catalysts for hydrocarbon production, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 61 (2022) 102034.
- [2] A. Fedorov, H. Lund, V.A. Kondratenko, E.V. Kondratenko, D. Linke, Elucidating reaction pathways occurring in CO<sub>2</sub> hydrogenation over Fe-based catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2023) 122505.
- [3] A. Fedorov, P.A. Graefe, A. Perechodjuk, R. Rauch, S. Wohlrab, D. Linke, Development of Fe-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons for operating in slurry reactor, *Applied Catalysis A: General*, 680 (2024) 119749.
- [4] A. Fedorov, A. Perechodjuk, D. Linke, Kinetics-constrained neural ordinary differential equations: Artificial neural network models tailored for small data to boost kinetic model development, *Chemical Engineering Journal*, 477 (2023) 146869.
- [5] A. Fedorov, D. Linke, Kinetic-constrained neural ODE (KCNODE) , <https://github.com/LIKAT-Rostock/kcnode-paper>, 2023.
- [6] A. Rohatgi, WebPlotDigitizer, <https://automeris.io>.
- [7] G.V. Schulz, Über die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Zusammensetzung des Reaktionsproduktes bei Makropolymerisationsvorgängen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 30B (1935) 379-398.
- [8] P.J. Flory, Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers<sup>1</sup>, *Journal of the American Chemical Society*, 58 (1936) 1877-1885.
- [9] R.B. Anderson, R.A. Friedel, H.H. Storch, Fischer-Tropsch Reaction Mechanism Involving Stepwise Growth of Carbon Chain, *The Journal of Chemical Physics*, 19 (1951) 313-319.
- [10] H. Schulz, G. Schaub, M. Claeys, T. Riedel, Transient initial kinetic regimes of Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 186 (1999) 215-227.
- [11] J. Zhu, G. Zhang, W. Li, X. Zhang, F. Ding, C. Song, X. Guo, Deconvolution of the Particle Size Effect on CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Iron-Based Catalysts, *ACS Catalysis*, 10 (2020) 7424-7433.
- [12] S.-R. Yan, K.-W. Jun, J.-S. Hong, M.-J. Choi, K.-W. Lee, Promotion effect of Fe-Cu catalyst for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> and application to slurry reactor, *Applied Catalysis A: General*, 194-195 (2000) 63-70.
- [13] J.-S. Kim, S. Lee, S.-B. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee, Performance of catalytic reactors for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons, *Catalysis Today*, 115 (2006) 228-234.
- [14] S.-r. Yan, K.-w. Jun, J.-s. Hong, S.-b. Lee, M.-j. Choi, K.-w. Lee, Slurry-phase CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over a precipitated Fe-Cu-Al/K catalyst: Investigation of reaction conditions, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 16 (1999) 357-361.
- [15] R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, H.D. Willauer, K and Mn doped iron-based CO<sub>2</sub> hydrogenation catalysts: Detection of KAlH<sub>4</sub> as part of the catalyst's active phase, *Applied Catalysis A: General*, 373 (2010) 112-121.
- [16] R.T.Q. Chen, Y. Rubanova, J. Bettencourt, D.K. Duvenaud, Neural Ordinary Differential Equations, in: S. Bengio, H. Wallach, H. Larochelle, K. Grauman, N. Cesa-Bianchi, R. Garnett (Eds.) *Advances in Neural Information Processing Systems*, Curran Associates, Inc., 2018.
- [17] X. Ying, An Overview of Overfitting and its Solutions, *Journal of Physics: Conference Series*, 1168 (2019) 022022.

- [18] L. Brübach, D. Hodonj, P. Pfeifer, Kinetic Analysis of CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Long-Chain Hydrocarbons on a Supported Iron Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61 (2022) 1644-1654.
- [19] J. Lefebvre, S. Bajohr, T. Kolb, A comparison of two-phase and three-phase CO<sub>2</sub> methanation reaction kinetics, *Fuel*, 239 (2019) 896-904.

### 3 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die im Zuwendungsbescheid zugewiesenen Mittel wurden entsprechend verwendet. Die erworbenen Geräte und Investitionen wurden ins LIKAT-Inventar übernommen.

Tabelle 3-1: Beispieltabelle

<i>Position</i>	<i>Bedeutung</i>	<i>Gesamtfinanzierungsplan (nach Kürzungsbescheid)</i>	<i>Entstandene Ausgaben</i>
0812	Beschäftigte E12-E15	215.913,60	214.362,52
0843	Sonstige allg. Verwaltungsausgaben	45.463,82	43.871,04
0846	Dienstreisen	8.037,54	8.310,97
0850	Gegenstände & Investitionen	14.563,28	15.854,99
<i>Summe</i>		<i>283.978,24</i>	<i>282.399,52</i>

### 4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die im Teilprojekt thematisierte Umwandlung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid in klimaneutrale chemische Energieträger über die Fischer-Tropsch(FT)-Synthese ist hoch-aktuell. Die untersuchte einstufige Synthese ist noch nicht auf industriellem Maßstab realisiert. Sie ist seit einigen Jahren Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Die grundsätzliche Realisierbarkeit stand damit außer Frage, aber hinsichtlich der Auswahl eines angepassten Katalysators bestand Entwicklungsbedarf.

So galt es die speziellen Anforderungen, die sich aus der Nutzung einer Blasensäule als Reaktor ergeben, wie Reduzierbarkeit bei niedriger Temperatur und ausreichenden mechanische Stabilität, mit den allgemeinen Anforderungen an den Katalysator wie hohe Aktivität und Selektivität (hohe Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und geringe Methan-Selektivität) zu verbinden.

Aufgrund der Vorerfahrungen und vorhandenen Messapparaturen, die nur geringfügig modifiziert werden mussten, konnte der Arbeitsplan trotz COVID-Einschränkungen im Zeitrahmen bearbeitet werden. Die anfängliche Literaturanalyse wurde wesentlich ausführlicher als ursprünglich geplant und unter Nutzung von maschinellem Lernen und statistischen Datenanalyse-Verfahren durchgeführt. So ergaben sich weitere neue Ansatzpunkte für die Katalysatorentwicklung und für Untersuchungen zur Reaktionskinetik. Diese intensive Analyse erlaubte uns, überdurchschnittlich viele neue wissenschaftlichen Erkenntnisse zu generieren und zu publizieren (vgl. Abschnitt 7).

Mit dem im Projekt entwickelten Katalysatoren wurden die gesetzten Ziele erfüllt. Die Katalysatoren wurden am LIKAT hergestellt und sowohl am KIT EBI-ceb (Gruppe Rauch) als auch am LIKAT in verschiedenen Reaktoren untersucht (KIT EBI-ceb: 3-Phasen-Reaktor, LIKAT: Festbett, Gasphase). Das Testen in verschiedenen Gruppen in verschiedenen Umgebungen erwies sich als überaus hilfreich, weil zur Interpretation der eigenen Ergebnisse auch jeweils auf die ergänzenden Ergebnisse der anderen Gruppe am exakt gleichen(!) Katalysator Bezug genommen werden konnte.

Alle erworbenen Gegenstände, Chemikalien und Investitionen waren zur praktischen Umsetzung des Arbeitsplans und zum Erreichen der Projektziele notwendig.

## 5 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Der Nutzen für das LIKAT war zunächst die Gewinnung wissenschaftlicher Erkenntnisse und ihre Veröffentlichung durch wissenschaftliche Artikel und Vorträge auf Fachtagungen. Zudem konnte das Methodenspektrum erweitert werden, wovon aktuelle und kommende Projekte in erheblichem Maße profitieren.

Die Veröffentlichung der Ergebnisse führte zu neuen Kontakten zu verschiedenen nationalen und internationalen Industrieunternehmen und Forschungseinrichtungen. LIKAT wurde zudem von verschiedenen öffentlich geförderten Forschungsvorhaben aus dem Bereich Wasserstoff bzw. Power-to-Liquid (PtL) bzgl. der Bereitstellung von FT-Katalysator oder bzgl. CO<sub>2</sub>-FT-Know-How angefragt. Der Nutzen der Ergebnisse würde durch diese geplante Einbindung in weitere Projekte nochmals steigen. Auch LIKAT-intern werden die Ergebnisse in andere Projekte eingebunden, z.B. der „Forschungsfabrik Wasserstoff“ (gefördert durch Land MV/EU) in der unter anderem die CO<sub>2</sub>-FT-Synthese im Technikums-Maßstab realisiert wird.

Die zur kinetischen Auswertung entwickelte Methode zur Modellierung mit neuronalen gewöhnlichen Differentialgleichungen ist universell einsetzbar und wurde bereits für andere Themen und Projekte erfolgreich angewendet.

Es ist noch geplant, ausgewählte Messergebnisse im Sinne von Open Science und als FAIR-data-Beispiel für die Katalyse-Community aufzubereiten und auf der von NFDI4Cat aufgebauten Daten-Plattform zu veröffentlichen (<https://repository.nfdi4cat.org/>).

## 6 Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Durchführung des Vorhabens erschienen zahlreiche weitere wissenschaftliche Forschungsarbeiten zum Thema „CO<sub>2</sub>-Fischer-Tropsch“. Die meisten Arbeiten befassten sich mit dem tieferen Verständnis der Katalysatorwirkungsweise. Die Erkenntnisse wurden soweit zutreffend und übertragbar in der LIKAT- Arbeitsplanung berücksichtigt. Der zum jeweiligen Zeitpunkt und Thema relevante Stand der Literatur wurde in den Veröffentlichungen dargestellt (vgl. Kapitel 7).

## 7 Veröffentlichungen und Öffentlichkeitsarbeit

In begutachteten Fachzeitschriften bzw. begutachteten Proceedings konnten folgende Beiträge veröffentlicht werden:

1. A. Fedorov, D. Linke, *Data analysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation catalysts for hydrocarbon production*, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 61 (2022) 102034. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102034>
2. A. Fedorov, H. Lund, V.A. Kondratenko, E.V. Kondratenko, D. Linke, *Elucidating reaction pathways occurring in CO<sub>2</sub> hydrogenation over Fe-based catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, (2023) 122505. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122505>
3. A. Fedorov, A. Perechodjuk, D. Linke, *Kinetics-constrained neural ordinary differential equations: Artificial neural network models tailored for small data to boost kinetic model development*, Chemical Engineering Journal, 477 (2023) 146869. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146869>
4. A. Fedorov, P.A. Graefe, A. Perechodjuk, R. Rauch, S. Wohlrab, D. Linke, *Development of Fe-*

*based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons for operating in slurry reactor*, Applied Catalysis A: General, 680 (2024) 119749.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119749>

- Aleksandr Fedorov, David Linke, *Extrapolation Problems in Kinetic Modelling of Catalytic Reactions with Neural Networks*, Proceedings of the 24th Conference Information Technologies - Applications and Theory (ITAT 2024), Drienica, Slovakia, September 20-24, 2024. (urn:nbn:de:0074-3792-2)

Darüber hinaus wurden die Ergebnisse in zahlreichen Vorträgen auf nationalen und internationalen Fachkonferenzen vorgestellt (\* = Vortragender Autor):

- Aleksandr Fedorov\* and David Linke, *Data analysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation catalysts for hydrocarbon production*, 55. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 27 – 29 June 2022.
- Aleksandr Fedorov\*, Henrik Lund, Vita A. Kondratenko, Evgenii V. Kondratenko, David Linke, *An unexpected pathway of CO<sub>2</sub> hydrogenation into hydrocarbons over Fe-based catalysts*, 56. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 15.03.-17.03.2023.
- Aleksandr Fedorov\*, Anna Perechodjuk, and David Linke, *Breaking barriers to kinetic modeling of CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons using machine learning*, Annual Meeting on Reaction Engineering 2023, 15 - 17 May 2023, Frankfurt am Main, Germany
- Aleksandr Fedorov\*, Anna Perechodjuk, Sebastian Wohlrab, David Linke, *Extracting knowledge from literature by data science for development of highly selective CO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch catalysts*, in Heraeus Seminar "Sustainable Aviation Fuels - Design, Production and Climate Impact", 24-26 May 2023, Bad Honnef, Germany, 2023.
- Aleksandr Fedorov\*, Anna Perechodjuk, and David Linke, *Breaking barriers to kinetic modeling of CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons using machine learning*, 15th European Congress on Catalysis – EUROPACAT 2023, August 27 – September 1, 2023, Prague, Czech Republic.
- David Linke\*, Aleksandr Fedorov *Data management of experimental catalytic data - CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons as a case study*, 57. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13-15 March 2024, Weimar, Germany.  
<https://doi.org/10.5281/zenodo.13219028>
- Aleksandr Fedorov\*, David Linke, *Extrapolation Problems in Kinetic Modelling of Catalytic Reactions with Neural Networks*, 24th Conference Information Technologies - Applications and Theory (ITAT 2024), Drienica, Slovakia, September 20-24, 2024

Zudem sind bereits drei weitere Tagungsbeiträge als Vortrag im ersten Halbjahr 2025 akzeptiert:

- Aleksandr Fedorov\*, Philipp Andreas Graefe, Anna Perechodjuk, Rauf Razzaq, Reinhard Rauch, Sebastian Wohlrab, David Linke, *Development of CO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch Catalysts Optimized for Slurry Reactors*, 58. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 12-14 March 2025, Weimar, Germany.
- Aleksandr Fedorov\*, Philipp Andreas Graefe, Anna Perechodjuk, Sebastian Wohlrab, Reinhard Rauch, David Linke, *Advancing CO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch Synthesis with Data Science*, 100 Years Fischer-Tropsch Process, 5-7 May 2025, Mülheim an der Ruhr, Germany.
- Aleksandr Fedorov\*, Philipp Andreas Graefe, Anna Perechodjuk, Sebastian Wohlrab, Reinhard Rauch, David Linke, *CO<sub>2</sub> Hydrogenation Kinetics over Fe-based Catalyst: A Study in Fixed-Bed and Slurry Reactors*, Annual Meeting on Reaction Engineering 2025, 26-28 May 2025, Würzburg, Germany.

Im Sinne von „Open Science“ wurde der Quellcode zu [doi:10.1016/j.cej.2023.146869](https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146869) auf der Plattform

GitHub veröffentlicht und Ergebnisse neben der Fachzeitschrift-Veröffentlichung als Pre-Prints geteilt:

- Fedorov, Aleksandr and Linke, David, *Kinetic-constrained neural ODE (KCNODE)*, <https://github.com/LIKAT-Rostock/kcnode-paper>, 2023.
- Fedorov, Aleksandr, Anna Perechodjuk, and David Linke. 2023. Kinetics-Constrained Neural Ordinary Differential Equations: Artificial Neural Network Models Tailored for Small Data to Boost Kinetic Model Development. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-x39xt>
- Fedorov, Aleksandr and Graefe, Philipp Andreas and Perechodjuk, Anna and Rauch, Reinhard and Wohlrab, Sebastian and Linke, David, *Development of Fe-Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Higher Hydrocarbons for Operating in Slurry Reactor*. <http://doi.org/10.2139/ssrn.4725241>

Die Ergebnisse und Erkenntnisse führten auch zu einer Dissertation:

- Fedorov, Aleksandr, *CO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch Synthesis: Unleashing the Power of Data Science and Machine Learning for Sustainable Hydrocarbon Production*, Universität Rostock, Prüfungstag 2024-10-22, Veröffentlichung auf <https://rosdok.uni-rostock.de/> inkl. DOI-Vergabe (bei Uni-Bibliothek in Bearbeitung).