

Fischer-Tropsch Synthese von Kohlenwasserstoffen ausgehend von Biomasse – In-situ H₂O-Abscheidung und Verbesserung der Kohlenstoff-Nutzung

Zusammenfassung

D. Unruh,
M. Rohde,
G. Schaub
Universität Karlsruhe (TH),
georg.schaub@ciw.uni-
karlsruhe.de

Hochwertige Kohlenwasserstoff-Kraftstoffe können aus Biomasse über den Weg der Vergasung und Fischer-Tropsch Synthese hergestellt werden (z.B. schwefel- und aromatenfreier Diesel-Kraftstoff). Diese mehrstufige Umwandlung bedeutet im Vergleich zur Gewinnung entsprechender Kraftstoffe aus Erdöl einen erhöhten technischen, energetischen und ökonomischen Aufwand. Die erzielbare Ausbeute an C₅₋₂₀ ist wesentlich bestimmt durch die erforderliche Ausschleusung von CO₂ zur Erhöhung des H₂/CO-Verhältnisses im Synthesegas, den Energiebedarf und die erreichten Umsätze und Selektivitäten bei den einzelnen Verfahrensstufen.

Die Umsetzung von CO₂ bei der Fischer-Tropsch Synthese könnte die Ausbeute erhöhen, wenn ausreichend H₂ zur Verfügung steht und das CO₂ am Katalysator zu CO umgewandelt werden kann. Ein laufendes Forschungsvorhaben im Rahmen des Netzwerkes ReFuelNet behandelt die Anwendung einer H₂O-selektiven keramischen Membran als eine neuartige Methode die Umsetzung von CO₂ bei der Fischer-Tropsch Synthese zu verbessern. Ein mathematisches Modell des katalytischen Festbettreaktors mit integrierter Membran wurde entwickelt, um den Effekt der

in-situ H₂O-Entfernung quantitativ zu ermitteln. Das Ergebnis von Modellrechnungen zeigt, dass die Entfernung von H₂O aus der Reaktionsmischung durch eine Membran den CO₂-Umsatz erhöht. Erste Ergebnisse von Permeationsexperimenten werden diskutiert.

Einleitung

Die Erzeugung von synthetischen Kohlenwasserstoffen aus Biomasse über den Weg der Vergasung und Fischer-Tropsch Synthese (FTS) ist ein möglicher Weg flüssige Kraftstoffe aus biogenen Rohstoffen herzustellen. Anreiz ist dabei, fossile Rohstoffe zu substituieren und gleichzeitig höchste Kraftstoff-Qualitäten zu erzeugen, wobei die erzeugten Kraftstoffe gute Entwicklungsperspektiven für die Motortechnik und zur heutigen Verteilungs-Infrastruktur passen. Da Biomasse geographisch gleichmäßiger verteilt ist als fossile Rohstoffe, eröffnet dieser Weg neue Möglichkeiten zur Versorgungssicherheit für organische Kohlenstoff-Träger zur Stützung von Land- und Forstwirtschaft sowie zur Minderung fossiler CO₂-Emissionen.

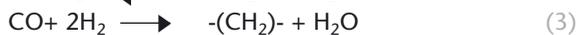
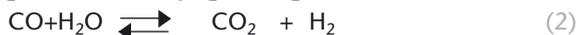
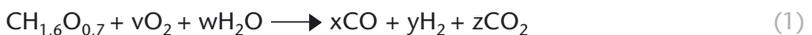
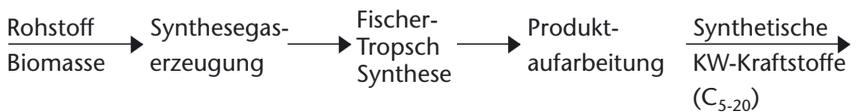
Die vorliegende Arbeit zeigt aktuelle F&E-Forschungsansätze auf und stellt Ergebnisse aus einem laufenden Forschungsvorhaben im Rahmen des Netzwerkes Re-FuelNet zum Thema Anwendung einer H₂O-selektiven Membran zur Verbesserung von Produktausbeute und Kohlenstoff-Nutzung vor.

Fischer-Tropsch Synthese und Biomasse als Rohstoff

Kohlenwasserstoff-Kraftstoffe werden heute weltweit in großen Mengen durch Raffination aus Erdöl gewonnen (Otto-Kraftstoff: ca. 950 Mio. t/a, Dieselmotorkraftstoff: ca. 600 Mio. t/a).

Sie können aber auch aus anderen organischen Kohlenstoffhaltigen Rohstoffen synthetisch hergestellt werden. Anreize dafür sind (a) die gezielte Formulierung der synthetisierten Kraftstoffe im Hinblick auf eine optimale motorische Verbrennung (z.B. niedrigste Schwefel- und Aromaten-Gehalte), (b) die Nutzung preiswerter Rohstoffe (z.B. Erdgas an entlegenen Stellen der Erde), (c) die Nutzung nicht-fossiler biogener Rohstoffe. Die Kohlenwasserstoff-Synthese erfolgt über die Zwischenstufe Synthesegas ($H_2/CO/CO_2$) und erfordert damit eine mehrfach chemische Umsetzung des Kohlenstoffs. Praktische Erfahrungen liegen vor mit den Rohstoffen Kohle [1, 2, 4] und Erdgas [8]. Das aktuelle Interesse an Erdgas liegt darin begründet, dass große Mengen an abgelegenen Stellen der Erde sowie als Erdöl-Begleitgas auftreten, die sich für eine Veredelung in hochwertige flüssige und damit leichter transportierbare Produkte anbieten sowie damit dem nutzlosen Abfackeln entgehen können. Das Interesse an Biomasse richtet sich auf das Potential zur Minderung fossiler CO_2 -Emissionen.

Abbildung 1:
Fließbild für die Umwandlung von Biomasse in flüssige Kohlenwasserstoff (KW)-Kraftstoffe



Das Gesamtverfahren zur Herstellung synthetischer Kohlenwasserstoffe besteht aus den drei Schritten Synthesegas-erzeugung, Fischer-Tropsch Synthese und Produktaufarbeitung (Abb. 1).

Biomasse wird wie Kohle durch Vergasung in Synthesegas umgewandelt, das sich nach Reinigung und Konditionierung in einer katalytischen Synthese zu langkettigen Kohlenwasserstoffen umsetzt (Fischer-Tropsch Synthese). Die Gasreinigung beinhaltet die Abscheidung von Verunreinigungen wie Halogen-, Alkali-, N-, S-Verbindungen, flüchtige organische Komponenten, Partikel. Die Gaskonditionierung beinhaltet meist die Einstellung des erforderlichen H_2/CO -Verhältnisses durch CO-Konvertierung. Der chemische Mechanismus der Fischer-Tropsch Synthesereaktion (Polymerisation) führt hauptsächlich zu langkettigen, gering verzweigten Kohlenwasserstoff-Molekülen. In der Produktmischung finden sich unterschiedliche Kettenlängen, deren Verteilung mit dem charakteristischen Reaktionsparameter Kettenwachstumswahrscheinlichkeit korreliert.

Die Wachstumswahrscheinlichkeit kann durch Katalysatorwahl (Kobalt, Eisen, mit Promotoren) und Synthesebedingungen (vor allem Temperatur, Synthesegas-Zusammensetzung, Druck) eingestellt werden. Die primären Fischer-Tropsch Syntheseprodukte werden nachfolgend im Sinne hoher Kraftstoff-Ausbeuten und -Qualitäten chemisch aufgearbeitet (z.B. Hydrocracken, Isomerisieren, d.h. Verfahren der Erdölverarbeitung).

Auf Grund der Besonderheit des chemischen Synthesemechanismus zu hauptsächlich unverzweigten Kohlenwasserstoff-Molekülen [7] eignet sich das Produkt vor allem als hochwertiger Dieseldieselkraftstoff mit hoher Cetanzahl und extrem niedrigen Gehalten an Schwefel und Aromaten. Produktmischungen können darüber hinaus maßgeschneidert werden im Hinblick auf Dampfdruck, Siedeverläufe u.a. unter Anwendung der hochentwickelten Erdöl-Raffinerieverfahren.

Aktuelle F&E-Forschungsansätze zum Gesamtverfahren beziehen sich auf folgende Bereiche: a) Entwicklung und Identifizierung geeigneter Vergasungsverfahren, entsprechend den besonderen Eigenschaften verschiedenartiger Biomassen, b) Gasreinigung und -konditionierung, insbesondere Abscheidung biomassespezifischer Verunreinigungen (Teer, Alkalimetalle u.a.), c) Festlegung günstiger Baugrößen, d) Ausnutzung von Vereinfachungs- und Kostensenkungspotentialen. Für den Schritt der Fischer-Tropsch Synthese stehen die Anpassung an das biomassespezifische Synthesegas und die Erhöhung von Produktausbeute und Kohlenstoff-Nutzung im Vordergrund.

Ausbeuten und Wirkungsgrad – Grenzen und Potenziale

Die erzielbaren Ausbeuten und Wirkungsgrade bei der Umwandlung von Biomasse in synthetische Kohlenwasserstoffe sind wesentlich bestimmt durch (a) die erforderliche Ausschleusung von CO_2 zur Einstellung eines stöchiometrisch günstigen H_2/CO -Verhältnisses im Synthesegas, (b) den Energiebedarf der einzelnen Verfahrensstufen und (c) die dort erreichten Umsätze und Selektivitäten. *Abb. 2* zeigt die wichtigsten bestimmenden Faktoren für die Ausbeuten an gewünschten Kraftstoff-Produkten im Siedebereich $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ sowie stöchiometrische Gleichungen für die Umwandlungen. Unter der Annahme eines (als sehr günstig anzusehenden) Wirkungsgrades von 50% [9] wird nur 40% des in der Biomasse enthaltenen Kohlenstoffs zu Kohlenwasserstoff umgesetzt, der Rest bildet CO_2 . Entsprechend können aus einer Tonne Holz (mit 60 Gew% organischer Substanz) 135 kg Dieselkraftstoff erzeugt werden. Stöchiometrisch ist eine Situation denkbar (wenn der Energiebedarf nicht aus Biomasse gedeckt werden muss), in der nur 30% des Kohlenstoffs als CO_2 verloren geht (*Gleichung (2) in Abb. 2*),

Synthesegas- erzeugung	Fischer- Tropsch Synthese	Produkt- aufarbeitung
O ₂ -Verbrauch (T) Umsatz C	Selektivität (α) Umsatz CO (+CO ₂)	Selektivität Hydrocracken Hydroisomerisieren u.a.
Beispiel η _{Hu} = 50 %		
CH _{1,6} O _{0,7} + 0,45 O ₂ → 0,4 -(CH ₂)- + 0,6 CO ₂ + 0,4 H ₂ O		(1)
Ideal:		
CH _{1,6} O _{0,7} → 0,7 -(CH ₂)- + 0,3 CO ₂ + 0,1 H ₂ O		(2)
(CH _{1,6} O _{0,7} + 0,90 H ₂ → 1 -(CH ₂)- + 0,7 H ₂ O)		(3)
20 MJ/kg (waf)	44 MJ/kg	Heizwert

um den Sauerstoff der Biomasse auszuschleusen. Zur Erzielung eines maximalen Kohlenstoff- Nutzungsgrades ist stöchiometrisch außerdem eine Einkopplung von externem Wasserstoff denkbar (Gleichung (3) in Abb. 2). Als Quellen kommen dazu Erdgas mit seinem hohen H-Gehalt sowie nicht-fossil erzeugter Wasserstoff infrage. In diesem Fall kann die in Abb. 1 gezeigte CO-Konvertierung zu CO₂ entfallen. Die Umsetzung des bei der Vergasung gebildeten CO₂ zu Kohlenwasserstoffen und deren Intensivierung ist Gegenstand des hier beschriebenen Forschungsvorhabens.

Abbildung 2:
Bestimmende Faktoren für die Ausbeute an Kohlenwasserstoff-Kraftstoffen (C₅-C₂₀) hergestellt aus Biomassen

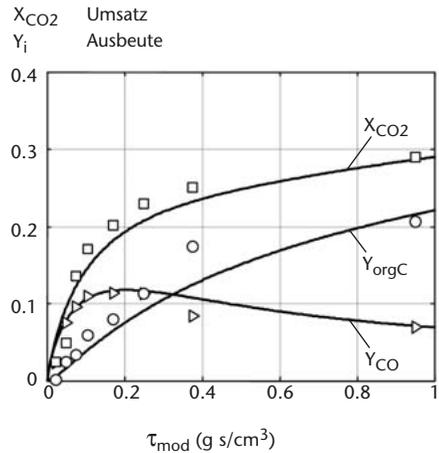
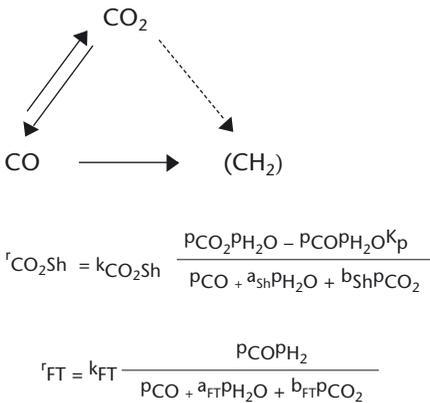
Rechnerische Simulation mit einem mathematischen Reaktormodell

Die hydrierende Umsetzung von CO₂ unter FT Bedingungen ist möglich, wird jedoch von der Wahl des Katalysators stark beeinflusst. Nach heutiger Kenntnis zeigt Eisen die günstigsten Eigenschaften für eine Umsetzung von CO₂ zu langkettigen Kohlenwasserstoffen. Ergebnisse aus experi-

mentellen Untersuchungen in Labor-Festbettreaktoren mit Fe/Al₂O₃/Cu/K-Katalysatoren führten zu einem Reaktions-Netzwerk und einem formalkinetischen Reaktionsmodell (*Abb. 3*), [5]. CO₂ wird in einem ersten Schritt zu CO reduziert (gleichgewichtsbegrenzt mit kinetischer Kontrolle), das nachfolgend entsprechend der FT Reaktion zu Kohlenwasserstoff umgesetzt wird (mit kinetischer Kontrolle), entsprechend Reaktion (2) rückwärts und Reaktion (3) in *Abb. 1*. Diese Reaktionsfolge erlaubt höhere Gesamt-CO₂-Umsätze als die CO₂-Konvertierungsreaktion allein. Die reaktionskinetische Analyse von Versuchen mit H₂/CO₂-Synthesegasen führte zu einem System von Geschwindigkeitsgleichungen und -konstanten, die gemessene Umsatz- und Ausbeute-Zeitverläufe für eine Folgereaktion widerspiegeln. Die Anwendung dieses Modells auf Messungen mit H₂/CO/CO₂-Synthesegasen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung [6].

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass mit Fe als Katalysator unter günstigen Bedingungen aus CO₂ dieselben organischen Produkte hergestellt werden können wie aus CO. Mit Kobalt-Katalysatoren jedoch, die keine oder eine niedrige CO₂/CO-Konvertierungsaktivität bei Fischer-Tropsch Temperaturen besitzen, wird aus CO₂-haltigen Synthesegasen nahezu ausschließlich CH₄ gebildet.

Zur Verbesserung der CO₂-Umsetzung bei der Fischer-Tropsch Synthese dienen (a) eine Erhöhung der Temperatur (zur Verschiebung des Konvertierungs-Gleichgewichtes zur Seite des CO), (b) Entfernung des CO (durch Fischer-Tropsch Reaktion) und des H₂O (z.B. mit einer H₂O-selektiven Membran), beides ebenfalls zur Verschiebung des Konvertierungs-Gleichgewichtes auf die Seite des CO (Reaktion (2) in *Abb. 1*).



Laborreaktor: Fe/Al₂O₃/Cu/K, T = 300 °C, p = 10 bar, y_{H₂}/y_{CO}/y_{CO₂} = 0,75/0/0,25, τ_{mod} = m_{Fe}/V_{n ein}
 Quelle: Riedel et al. 2001

Die in-situ Abscheidung von H₂O hat neben den genannten Gleichgewichtseffekten auf die CO₂/CO-Konvertierungsreaktion in Anwesenheit von Fe-Katalysatoren weitere positive Effekte: (a) Minderung der kinetischen Hemmung der Fischer-Tropsch Reaktion durch H₂O, (b) höhere Partialdrucke der Reaktanten, (c) höhere Verweilzeiten, (d) langsamere Katalysatordeaktivierung infolge Reoxidation durch H₂O.

Mit 1D- und 2D-Modellen des Labor-Festbettreaktors (Reaktionskinetik basierend auf [5] wurden die begrenzenden Faktoren für eine Membran-Anwendung studiert [10]. Der Transport durch die Membran ist durch eine einfache lineare Geschwindigkeitsgleichung beschrieben, mit der Permeanz von H₂O (und H₂) als charakteristischer Membran-Eigenschaft. In der idealisierten Rechnung sind die Partialdrucke der permeierenden Komponenten auf der Permeatseite zu Null gesetzt, entsprechend einem hohen Spülgasstrom. Die differenziellen

Abbildung 3:
 Umsetzung von CO₂ bei der Fischer-Tropsch Synthese, reaktionskinetische Auswertung von Versuchen im Festbettreaktor mit Fe-Katalysator, Netzwerk Folge- und Parallelreaktionen

Massenbilanzen für das 1D- sowie das diskretisierte 2D-Modell werden numerisch durch einen Runge-Kutta Algorithmus gelöst.

Zur Verbesserung der CO₂-Umsetzung bei der Fischer-Tropsch Synthese dienen (a) eine Erhöhung der Temperatur (zur Verschiebung des Konvertierungs-Gleichgewichtes zur Seite des CO), (b) Entfernung des CO (durch Fischer-Tropsch Reaktion) und des H₂O (z.B. mit einer H₂O-selektiven Membran), beides ebenfalls zur Verschiebung des Konvertierungs-Gleichgewichtes auf die Seite des CO (*Reaktion (2) in Abb. 1*).

Die in-situ Abscheidung von H₂O hat neben den genannten Gleichgewichtseffekten auf die CO₂/CO-Konvertierungsreaktion in Anwesenheit von Fe-Katalysatoren weitere positive Effekte: (a) Minderung der kinetischen Hemmung der Fischer-Tropsch Reaktion durch H₂O, (b) höhere Partialdrucke der Reaktanten, (c) höhere Verweilzeiten, (d) langsamere Katalysatordeaktivierung infolge Reoxidation durch H₂O.

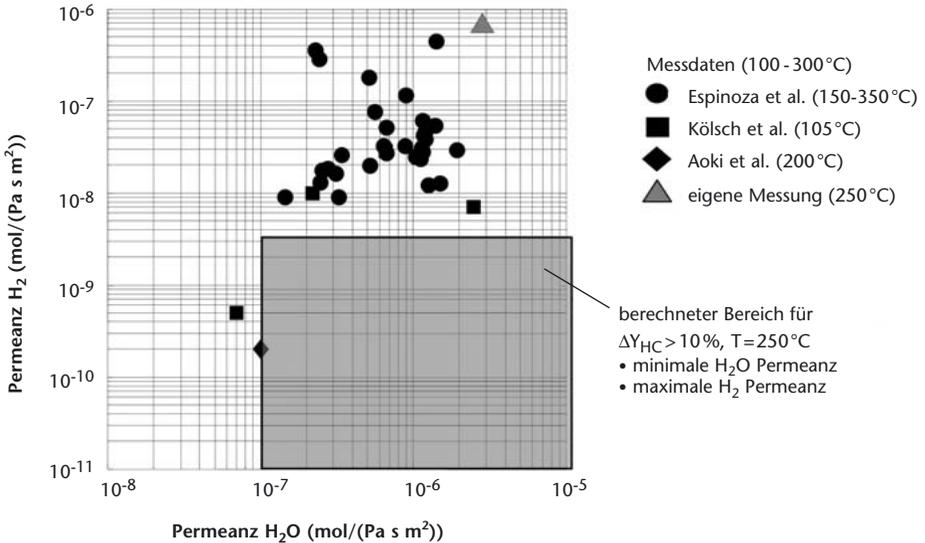
Mit 1D- und 2D-Modellen des Labor-Festbettreaktors (Reaktionskinetik basierend auf [5]) wurden die begrenzenden Faktoren für eine Membrananwendung studiert [10]. Der Transport durch die Membran ist durch eine einfache lineare Geschwindigkeitsgleichung beschrieben, mit der Permeanz von H₂O (und H₂) als charakteristischer Membran-Eigenschaft. In der idealisierten Rechnung sind die Partialdrucke der permeierenden Komponenten auf der Permeatseite zu Null gesetzt, entsprechend einem hohen Spülgasstrom. Die differenziellen Massenbilanzen für das 1D- sowie das diskretisierte 2D-Modell werden numerisch durch einen Runge-Kutta Algorithmus gelöst.

Das Ergebnis der Simulationsrechnungen zeigt die Permeanz H_2O , Selektivität H_2O , Temperatur und Gas-Verweilzeit als wesentliche positive Einflussgrößen für den CO_2 -Umsatz. Zum Beispiel verbessert eine selektiv wirkende Membran mit guter Permeanz H_2O (10^{-7} mol/(Pa s)) bei einer Verweilzeit von 2 (gs)/ cm^3 den CO_2 -Umsatz von -40% (Bildung) auf +40%. Bei 350 °C beträgt der Umsatz CO_2 bereits 100% unter diesen Bedingungen ($y_{\text{H}_2}/y_{\text{CO}}/y_{\text{CO}_2}$: 0,7/0,17/0,12, $A_{\text{mem}}/V_{\text{Katbett}}$: 850 m^2/m^3 , $p=10$ bar). Entsprechende Rechnungen wurden mit variierten Permeanzen H_2 (d.h. für eine nicht-ideal selektive Membran) durchgeführt.

Messungen mit einer H_2O -selektiven Membran

In parallelen Experimenten wurden Werte für die Permeanz von einzelnen Schlüsselkomponenten (H_2O , H_2 u.a.) durch eine hydrophile keramische Membran [3] gemessen, zunächst unter Bedingungen ohne chemische Reaktion [10]. *Abb. 4* zeigt eigene Messungen bei 250 °C und verschiedene Messungen aus der Literatur bei verschiedenen Temperaturen (Einzeltage) sowie einen simulierten Bereich für die Fischer-Tropsch Synthese mit $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{K}$ -Katalysator [11].

Das unterlegte Feld zeigt einen Bereich von Permeanzen, bei denen die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen um mindestens 10% erhöht sind, gegenüber dem Fall ohne Membran. Der Vergleich zeigt, dass mit den bisher untersuchten Membranen keine Vorteile bezüglich CO_2 -Umsatz und Kohlenwasserstoff-Ausbeute zu erwarten sind, da die H_2O -Selektivität zu gering (bzw. die H_2 -Permeanz zu hoch) ist. Die höchste zulässige H_2 -Permeanz für diese Bedingungen ist nach der Rechnung 3×10^{-9} mol/(Pa s m^2). Die bisher untersuchten Membranen zeigen befriedigende H_2O -Permeanzen, jedoch zu hohe H_2 -Permeanzen. Bei diesen Rech-



Laborreaktor, $y_{\text{H}_2}/y_{\text{CO}}/y_{\text{CO}_2} = 0,67/0,33/0$, $p=10$ bar, $m_{\text{kat}} = 2$ g, $V = 1.07$ cm^3/s , Formalkinetik: Riedel et al. 2001 [5]

Abbildung 4:
Vergleich von Messdaten zur Membran-Permeanz und simulierter Bereich für die Fischer-Tropsch Synthese mit Fe/Al₂O₃/Cu/K-Katalysator

nungen wurde jedoch eine maximale Triebkraft für den Transport durch die Membran angenommen, sowohl für H₂O und H₂ (entsprechend hohem Spülgasstrom).

Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen legen nahe, dass die Anwendung einer H₂O-selektiven Membran für die in-situ H₂O-Abscheidung die CO₂-Umsetzung in der Fischer-Tropsch Synthese positiv beeinflusst. Die bisher untersuchten Membranen zeigen jedoch noch keine ausreichenden Selektivitäten. Einerseits sind die H₂O-Permeanzen ausreichend hoch, andererseits jedoch geht zuviel H₂ durch die Membran verloren. Die weiteren Arbeiten im laufenden

Forschungsvorhaben werden die Anforderungen an Membranen für verschiedene Bedingungen quantitativ formulieren. Angesichts laufender Entwicklungsarbeiten zu neuartigen H₂O-selektiven Membranen an verschiedenen Stellen besteht die Aussicht, dass verbesserte Membranen den Fischer-Tropsch Prozess im Sinne erhöhter Kohlenwasserstoff-Ausbeuten attraktiver machen können.

Für das Gesamtverfahren Biomasse-Umwandlung zu synthetischen Kohlenwasserstoffen sind die Erfolgsaussichten wesentlich bestimmt durch die Erzeugungskosten. Wegen des höheren verfahrenstechnischen Aufwandes werden synthetische Kraftstoffe zwangsläufig teurer sein als heutige Kraftstoffe aus Erdöl. Im Hinblick auf die Vereinfachungs- und Kostensenkungspotentiale erscheint es aus heutiger Sicht naheliegend, Forschung und Entwicklung zu betreiben und die technische Machbarkeit zu demonstrieren. Die Übertragbarkeit von Erfahrungen aus der Technik für Erdgas, heute in bestimmten Situationen bereits wettbewerbsfähig, ist ein großer Vorteil. Wegen der sehr guten Qualität und Integrierbarkeit in heutige Infrastruktur und Motortechnik könnten synthetische Kohlenwasserstoffe einen sinnvollen Beitrag leisten erschöpfliche fossile Rohstoffe zu ergänzen und zu ersetzen.

Literatur

- [1] Cronjé J.H., Schulz H., Fischer-Tropsch Synthese, in: Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl. (1978), Band 14, S. 329-355
- [2] Dry M.E., High Yield, High Quality Diesel from Fischer-Tropsch, Coal Conversion Conference Pretoria (Südafrika) 1982, Tagungsband S. 760-774
- [3] Kölsch P., Noack M., Caro J., Weh L., Keramische Zeitschrift 51 (1999) S. 112
- [4] Makino E., Fischer-Tropsch Synthesis, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition (2003) Vol. 8, S. 651-664
- [5] Riedel T., Schaub G., Jun K.-W., Lee K.-W., Kinetics of CO₂ Hydrogenation on a K-Promoted Fe-Catalyst, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) S. 1355-1363
- [6] Rohde M., Unruh D., Schaub G., Fischer-Tropsch Synthesis with CO₂-containing Syngas from Biomass – Kinetic Analysis of Fixed Bed Reactor Model Experiments, Proceedings 7th International Conference on CO₂ Utilization, Seoul, October 2003
- [8] Schulz H., Short History and Present Trends of Fischer-Tropsch Synthesis, Appl. Cat. A: General 186 (1999), S. 3-12
- [9] Thackeray F., Fischer-Tropsch Gas-to-Liquids, Prospects and Implications, SMI Publ. Ltd., London 2000

- [10] Tijmensen M.J.A., Faaij A.P.C., Hamelinck C.N., van Hardeveld M.R.M., Exploration of the Possibilities for Production of Fischer-Tropsch-Liquids and Power via Biomass Gasification, *Biomass & Bioenergy* 23 (2002), S. 129-152 (2)
- [11] Unruh D., Rohde M., Schaub G., In-situ Removal of H₂O during Fischer-Tropsch Synthesis – A Modelling Study, Proc. International Conference “Chances for Innovative Processes at the Interface between Refining and Petrochemistry”, Berlin, Oktober 2002, DGMK-Tagungsbericht 2002-4, S. 287-294
Unruh D., Rohde M., Schaub G., Improving Carbon Utilization in Biomass Conversion to Synthetic Hydrocarbons via Fischer-Tropsch Synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, in Vorbereitung