

Trendbericht

Technische Chemie

Autorenteam

M. Klumpp ist Gruppenleiter für „Katalytisch aktive Schichten“ am Institut für Mikroverfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie

L.G.J. (Bert) de Haart ist Leiter der Abteilung "Elektrochemie" am Institut für Energie- und Klimaforschung, Grundlagen der Elektrochemie (IEK-9), Forschungszentrum Jülich

Ursel Fantz ist Professorin für Experimentelle Plasmaphysik an der Universität Augsburg und Leiterin des Bereichs ITER-Technologie und –Diagnostik des Max-Planck-Institut für Plasmaphysik

Ante Hecimovic ist leitender Wissenschaftler der Arbeitsgruppe „Plasma for gas conversion“ des Max-Planck-Institut für Plasmaphysik

Andreas Schulz ist Wissenschaftler am Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie, Universität Stuttgart

Alexander Navarrete Munoz ist Leiter für Gruppe „Electromagnetic Excitation“ am Institut für Mikroverfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie

Für den notwendigen Umbau des Energiesystems gilt es neben dem Ausbau der Gewinnung erneuerbaren elektrischen Stroms auch dessen Nutzung in bislang stromentkoppelten Energiesektoren technisch zu ermöglichen. Konsequenterweise nimmt in der F&E-Landschaft die Umwandlung von elektrischer Energie in andere Energieformen einen zunehmend hohen Stellenwert ein.

Nicht erst seit die Bundesregierung 2020 die nationale Wasserstoffstrategie verkündet hat, widerfährt den „Power-to-X“ (PtX) Technologien in Wirtschaft, Politik und Gesellschaft eine verstärkte Aufmerksamkeit. Hinter diesem kurzen Akronym verbirgt sich die ganze Tragweite des für eine nachhaltige Energiewirtschaft erforderlichen Umbaus des Energiesystems. Auch wenn bei weitem noch nicht in dem erforderlichen Umfang ausgebaut, so wurde der Aspekt „Power“ in Deutschland in den letzten Jahren zunehmend regenerativer. Daneben dringen auch unterschiedliche „X“ – neben Wärme insbesondere grüner Wasserstoff – bereits in die industrielle Anwendung vor. Betrachtet man X = chemische Energieträger, so stellt das unscheinbare Wörtchen „to“ eine zentrale Rolle dar: Um vom regenerativen Strom hin zu nutzbaren chemischen Energieträgern zu gelangen wird um dieses „to“ intensive Forschung betrieben mit dem Ziel den wertvollen regenerativen elektrischen Strom zu nutzen um reaktionsträge Moleküle wie H₂O und CO₂ zu aktivieren um letztendlich speicherbare und vielseitig anwendbare chemische Energieträger zu synthetisieren. Die Relevanz dieser Sektorkopplung zeigt sich auch in der massiven nationalen und internationalen Förderung damit verbundener Forschungsvorhaben – exemplarisch genannt seien hier die Kopernikus- [1] und Wasserstoff-Leitprojekte [2] des BMBF, die mit mehr als 200 Forschungs- und Demonstrationsprojekte [3, 4] europaweit die PtX-Forschungslandschaft prägen.

Dieser Bericht beleuchtet schlaglichtartig einiger der „to“-Technologien, die das Potential haben und/oder bereits zeigen die Sektorenkopplung von grünem Strom hin zu energetisch hochwertigen Speichermolekülen zu ermöglichen. Neben einem kurzen Überblick zur CO₂-Gewinnung werden hier die aktuellen Entwicklungen im Bereich der Hochtemperatur Ko-Elektrolyse sowie den Plasmaprozessen zur Aktivierung von Wasser und/oder CO₂ dargestellt, sowie auf die daran anschließenden Syntheseschritte hin zu kohlenwasserstoffbasierten Energieträgern betrachtet. Die

Darstellung kann den mannigfaltigen F&E-Aktivitäten geschuldet hier nur unvollständig bleiben, denkt man bspw. an die weiteren „to“, wie die direkte elektrochemische oder photokatalytische Synthese [5–8] und/oder anderen „X“ wie Ammoniak [9], Oxymethylenether [10, 11], oder Speichersystemen wie die Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) [12].

Schließen des CO₂-Kreislaufs über dessen Abtrennung aus der Atmosphäre

Im Kontext CO₂-neutraler chemischer Energieträger ist das CO₂ als Kohlenstoffquelle für die Synthese kohlenwasserstoffbasierter Energieträger aus einer nicht-fossilen oder zumindest nicht vermeidbaren Quelle zu gewinnen. In letzter Konsequenz ermöglicht nur die Gewinnung des CO₂ aus der Atmosphäre einen echten Kohlenstoffkreislauf ohne zusätzliche Netto-CO₂-Emissionen. Während die Gewinnung des CO₂ aus hochkonzentrierten Quellen (bspw. aus Verbrennungsprozessen) über technisch ausgereifte und damit kostengünstige Verfahren möglich ist, steht die Abtrennung des CO₂ aus der Atmosphäre über sogenannte Direct Air Capture (DAC) Verfahren noch am Anfang der industriellen Implementation. Die verfolgten DAC-Konzepte lassen sich in drei Gruppen unterteilen. Neben (a) dem bspw. von Carbon Engineering Ltd. verfolgter Hochtemperaturverfahren (alkalische Gaswäsche) wird bspw. von der Climeworks AG (b) ein Niedertemperaturverfahren (zyklischer Ad-/Desorptionsprozess) eingesetzt. In beiden Fällen dominiert die für die Regeneration des Waschmediums bzw. Adsorbens aufzubringende thermische Energie den spez. Energieverbrauch des Verfahrens. Ein neuer Ansatz (c), der diesen Umstand umgeht, ist die elektrochemische Abtrennung des CO₂ aus der Luft. S. Voskian und T. A. Hutton demonstrieren in [13] die reaktive Adsorption des CO₂ über die Carboxylierung elektrochemisch reduzierter, in der elektrochemischen Zelle immobilisierter Chinone. Wie die Beladung erfolgt auch das Freisetzen des chemisch gebundenen CO₂ auf elektrochemischen Wege, sodass in diesem Ansatz keine thermische Energie aufgebracht werden muss. Dies verspricht höhere Effizienzen und folgt stringent dem PtX-Gedanken.

Hochtemperatur Ko-Elektrolyse

Die ersten Berichte über die Hochtemperatur Elektrolyse von Wasser(dampf) und CO₂ zur Bildung von H₂, bzw. CO, in Festoxidzellen (*Solid Oxide Electrolysis Cells*, SOEC) datieren schon aus den 1960er und 80er Jahren. In den 80er Jahren publizierten Dönitz und Kollegen der Firma Dornier [14–16] über das HOT ELLY Projekt zur Wasserstofferzeugung mit einer Hochtemperatur Elektrolysezelle.

Für die beiden Netto-Elektrolysereaktionen



ist in Abb. 1 die Temperaturabhängigkeit der Gibbs-Energien (ΔG) und der Reaktionsenthalpien (ΔH) dargestellt. Beide Elektrolysereaktionen sind endotherm ($\Delta H > 0$) und nicht spontan ($\Delta G > 0$). Daher kann die Reaktionen erst ablaufen, wenn hinreichend thermische Energie, das Produkt aus Temperatur- und Entropieänderung ($T\Delta S$) und elektrische Energie (ΔG) dem System zugeführt wird. Die Gibbs-Energien bestimmen die minimalen Zellspannungen (ΔU) bei denen die Reaktionen ablaufen können:

$$\Delta U = -\Delta G/nF \quad (3)$$

wobei n die Zahl der übertragenen Elektronen und F die Faraday Konstante ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$) ist.

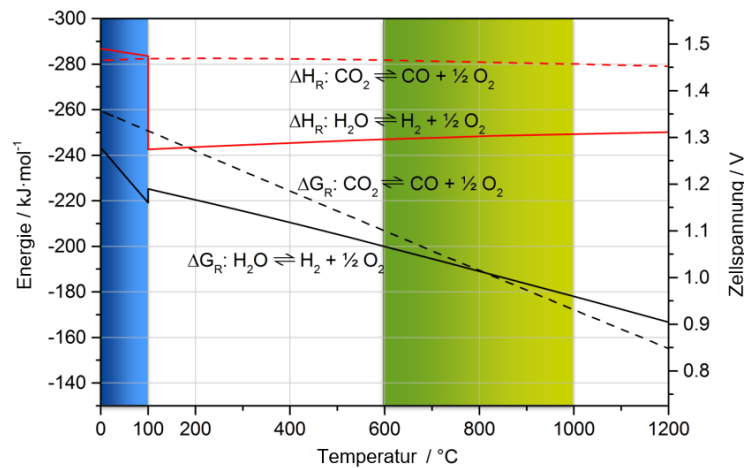


Abb. 1. Veränderung der Gibbs-Energien und Prozessenthalpien der Elektrolyse von Kohlendioxid und Wasser mit der Temperatur [17].

In beiden Fällen sinkt die Gibbs-Energie mit steigender Temperatur und die Differenz mit der Reaktionsenthalpie wird größer. Dies bedeutet, dass mit steigender Temperatur die benötigte elektrische Energie abnimmt und die benötigte Wärme zunimmt. Dieses ist ein großer Vorteil der Hochtemperatur Elektrolyse in SOECs im Vergleich zu den Systemen, die bei niedrigeren Temperaturen betrieben werden, wie z.B. den alkalischen oder PEM Elektrolysezellen [18].

Die SOEC besteht in erster Linie aus einem sauerstoffionenleitenden keramischen Elektrolyten, üblicherweise Yttrium dotiertes Zirkondioxid (*yttria stabilized zirconia*, YSZ). Für die Kathode wird ein poröses Metall/Keramik Komposit (*cermet*) aus Ni und 8YSZ eingesetzt. Die Anode ist ein mischleitendes Oxid aus Lanthan, Strontium, Kobalt und ggf. Eisen. An der Kathode werden Wasser(dampf) und CO₂ reduziert zu H₂, bzw. CO:



Die Sauerstoffionen (O²⁻) diffundieren durch den Elektrolyten zur Anode, wo die unter Abgabe der Elektronen zu gasförmige O₂ oxidiert werden:



Abb. 2 zeigt Stromdichte/Spannung-Kennlinien einer SOEC für die reine Wasserdampf und CO₂-Elektrolyse im Vergleich. Die bei z.B. einer Zellspannung von 1,4 V erreichte Stromdichte ist für die Wasserdampf-Elektrolyse deutlich höher als die für die CO₂-Elektrolyse. Dies deutet darauf hin, dass die elektrochemische Reduktion von CO₂ langsamer und weniger günstig abläuft als die Reduktion von H₂O [19]. Wird ein Gemisch aus Wasserdampf und CO₂ als Edukt eingesetzt (Ko-Elektrolyse) ist die Leistung der Zelle ähnlich hoch wie für die reine H₂O-Elektrolyse. Auch ein Gemisch aus CO₂ und H₂ zeigt eine Leistung die deutlich über der der reinen CO₂-Elektrolyse liegt, verursacht durch die reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS):



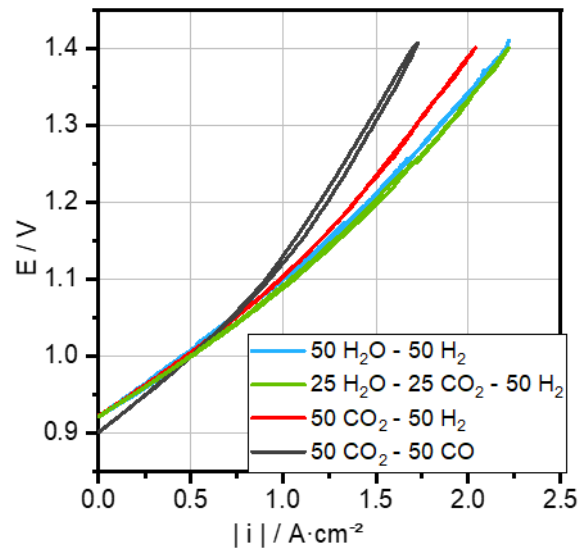


Abb. 2. Stromdichte/Spannungs-Kennlinien für verschiedenen Gaszusammensetzungen 50 % H₂O + 50 % H₂, 50 % CO₂ + 50 % CO, 50 % CO₂ + 50 % H₂ und 25 % H₂O + 25 % CO₂ + 50 % H₂ bei 900 °C [19].

Die RWGS ist eine heterogene Gasphasenreaktion die besonders vom Ni in der Kathode katalysiert wird. Im Vergleich zu den elektrochemischen Reaktionen läuft die RWGS viel schneller ab und befindet sich daher im thermodynamischen Gleichgewicht. In einem Gemisch, das sowohl CO₂ wie auch H₂O enthält stehen die beide Reduktionsreaktionen Gl. (4) und Gl. (5) in Konkurrenz zueinander. Die H₂O-Reduktion wird unter den meisten Bedingungen bevorzugt ablaufen, wobei das CO₂ überwiegend über die RWGS in CO umgesetzt wird.

Die Stromdichte/Spannung-Kennlinien einer SOEC in Ko-Elektrolyse-Betrieb mit unterschiedlichen Verhältnisse H₂O zu CO₂ im Edukt in Abb. 3 zeigen, dass im untersuchten Bereich die Zelleistung unabhängig von diesem Verhältnis ist [19] und der Leistung der reinen Dampf-Elektrolyse gleicht (vgl. Abb. 2). Die Zusammensetzung im Produkt, dem Synthesegas, wird hierbei einerseits bestimmt vom Umsatzgrad von H₂O und CO₂, welcher proportional zum Strom ist, und andererseits von der temperaturabhängigen Gleichgewichtszusammensetzung der RWGS Reaktion. Sowohl in Experimenten, wie auch in Simulationen des Ko-Elektrolyse Prozesses wurde dieses bestätigt [19].

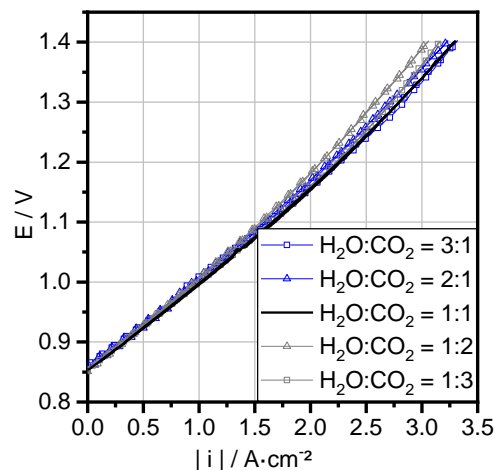


Abb. 3. Stromdichte/Spannungs-Kennlinien für Ko-Elektrolyse mit H₂O:CO₂ Verhältnisse von 3:1 bis 1:3 im Edukt bei 900 °C [19].

Somit bietet der Ko-Elektrolyse Prozess eine ressourcenschonende und regenerative Alternative zur herkömmlichen, rein thermokatalytischen Synthesegasherstellung, wofür heutzutage noch immer fossile Rohstoffe, Erdgas, Erdöl und Kohle eingesetzt werden [17]. In einem elektrochemischen Schritt kann die Ko-Elektrolyse ein Synthesegas in der für das Folgeprozess benötigten Zusammensetzung über den ganzen Bereich von $H_2:CO = 1:1$ bis $3:1$ liefern [19] und das alles bei gleicher Leistung, weshalb in den letzten Jahren ein enormer Anstieg des Interesses an der Ko-Elektrolyse zu beobachten war [20–26]. Bzgl. der Nutzung des so hergestellten Synthesegases in einem Downstream-Syntheseschritt sei auf den letzten Abschnitt dieses Berichtes verwiesen.

Aktuelle Entwicklungen in der Erzeugung von Basischemikalien durch Plasmaprozesse

Plasmen finden ihren Einsatz in der Industrie bereits in sehr vielfältiger Weise, wie z.B. für Oberflächenmodifikationen und Beschichtungen oder auch in der Plasmamedizin und sind daraus nicht mehr wegzudenken [27]. Die Plasmatechnologie gewinnt zunehmend Interesse für chemische Umwandlungen, da Plasmen stabile Moleküle, wie CO_2 , N_2 , H_2O durch die im Plasma stattfindenden Prozesse aktivieren und in wertschöpfende Chemikalien umwandeln können und diese Technologie daher eine Alternative zu klassischen thermischen Verfahren oder dem elektro-chemischen Verfahren darstellt. Die aktuellen Entwicklungen gehen konkret dahin den möglichen Einsatz der Plasmatechnologie in PtX-Prozessketten zu erforschen, da hierbei den Anforderungen einer Kompatibilität mit dezentraler Anwendung mit intermittierenden Energiequellen, sowie dem Einsatz ausreichend vorhandenen und nachhaltigen Materialien begegnet werden kann [28].

Die Basis eines Plasmasynthese-Prozesses ist die Einkopplung von Energie in einen Gasfluss, um diesen zeitweilig in den Plasmazustand zu versetzen. Dort wird durch Ionisationsstöße von Elektronen mit den Gasteilchen der Plasmazustand aufrechterhalten sowie durch Dissoziationsstöße Radikale erzeugt. Das charakteristische Plasmaleuchten entsteht durch Anregungsstöße von Elektronen mit den Gasteilchen, die durch Aussenden von Lichtphotonen wieder abgeregt werden. Vor allem die ultra-violette Plasmaemission trägt oft mit einem nicht zu vernachlässigen Anteil zu den Plasmareaktionen bei.

Plasmen können in weitem Druckbereich arbeiten: Im Niederdruckbereich hat man es mit Nichtgleichgewichtsplasmen zu tun, bei denen die Elektronenstöße den Syntheseprozess dominieren. Mit zunehmenden Druck nehmen die Schwerteilchenstöße, d.h. Stöße zwischen Radikalen, zu und das Plasma geht in ein thermisches Plasma über, was meist bei Plasmen in Atmosphärendruck der Fall ist. Die Einkopplung der Energie zur Plasmaerzeugung kann über verschiedene Methoden erfolgen, wobei Plasmen angeregt über Mikrowellen (2,45 GHz oder 915 MHz) einen sehr weiten Druckbereich abdecken können (0,1 - 1000 mbar) [29].

Der aktuelle Trend konzentriert sich darauf Mikrowellen-angeregte Plasmen im Druckbereich 100 - 1000 mbar einzusetzen oder „dielektrisch behinderte Entladungen“ (DBD), welche sehr einfach skalierbar sind. Plasmen zeichnen sich generell dadurch aus schnell ein- und abschaltbar zu sein, so dass sie ideal für den Betrieb mit regenerativen Energien geeignet sind. Beides macht die Plasmaprozesse damit sehr vielversprechend für den Einsatz im PtX-Kontext [30–32]. Am Beispiel der CO_2 Konversion zu CO mittels Mikrowellenplasmen sollen im Folgenden die Optimierungsmöglichkeiten am Gasfluss und der gepulste Betrieb vorgestellt werden. Zum Verständnis zur Selektion des Plasmaprozesses und dessen Charakterisierung ist die Plasmadiagnostik essenziell und wird hier ebenfalls kurz angerissen.

Gas-Management im Mikrowellen-Plasmaprozess

Drei Anforderungen werden der Gestaltung des Flussbildes der Gasströmung vorgegeben: (i) die vollständige Überführung des Volumenstroms in den Plasmazustand, um ein Maximum an Konversion und Energieeffizienz zu erzielen; (ii) die Verhinderung von unerwünschten Ablagerungen, um einen langzeitstabilen Betrieb zu gewährleisten, und (iii) die Steuerung der Rekombinationsreaktionen durch beispielsweise Zumischen von Reaktionspartnern, Quenchen (Abschrecken) oder Führung eines gezielten Temperaturgefälles, was auch durch Katalysatornetze oder -schüttungen im Gasstrom unterstützt werden kann. Im Fall von Mikrowellenplasmen besteht zusätzlich die Anforderung, die mikrowellentransparenten Koppelfenster (Quarzglasrohr) zu schützen [33].

Als zielführend hat sich das Flussbild erwiesen, wie es aus Zyklonabscheidern bekannt ist. In Abb. 4(a) ist ein entsprechendes FEM-Simulationsmodell dargestellt. Im oberen Bereich befinden sich die vier tangentialen Gaseinlässe, die eine einhüllende Rotationsströmung abwärts bewirken (Abb. 4(b)). Nachdem sich im unteren Bereich die Richtung umkehrt strömt das Gas zentral durch den Plasmabereich aufwärts. Die Aufnahme eines Luftplasmas in Abb. 4(c) zeigt bei 1 kW Mikrowellenleistung und einem Fluss von $20 \text{ l}_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$ Luft das von der Rotationsströmung eingeschlossene Plasma, wie es nach oben über eine Düse in einen Reaktor strömt.

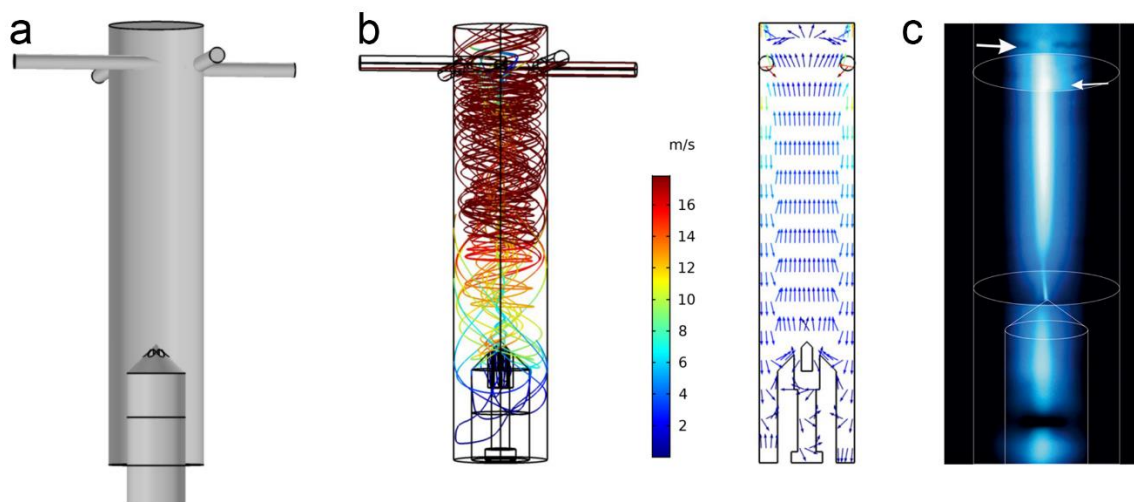


Abb. 4. Gasflussmanagement im Mikrowellenplasma. (a) FEM-Simulationsmodell eines an Zyklonabscheidern angelehntes Systems, welches eine einhüllende Rotationsströmung abwärts bewirkt (b). (c) Aufnahme eines CO_2 -Plasmas bei 1 kW Mikrowellenleistung und 20 Liter CO_2 pro Minute unter Standardbedingung: Die in angedeuteten Linien markieren das Quarzglasrohr. Die Pfeile verdeutlichen den Einspeiseort der Tangentialströmung.

Diagnostik der Plasmaprozesse

Zur Charakterisierung und Quantifizierung der Prozesse im Plasma und zum Vergleich verschiedener Plasmaverfahren sind Plasmadiagnostiken unumgänglich. Diese können kategorisiert werden in Diagnostiken zur Bestimmung der Effizienz des Plasmaprozesses, zur Prozesskontrolle und in-situ Monitoring, sowie zu Untersuchungen zum Verständnisgewinn und damit als Basis für Optimierungsmöglichkeiten.

Das gängigste aller Diagnostikverfahren zur Bestimmung der Effizienz des Plasmaprozesses, d.h. der Konversion und der Energieeffizienz ist die Massenspektrometrie oder der Gas-Analysator im Effluent des Plasmas. Die Herausforderung der Massenspektrometrie für die Quantifizierung hierbei ist eine

Druckstufe mit Kapillaren oder Aperturen zu erzeugen ohne eine Entmischung der Gase hervorzurufen, da die Plasmen nahe Atmosphärendruck arbeiten, das Massenspektrometer jedoch Drücke unterhalb 10^{-5} mbar für einen zuverlässigen Betrieb erfordert. Die Kalibrierung des Systems erfolgt dabei über dediziert zugeführte Gase, wie es am Beispiel von der CO_2 Konversion in [34] beschrieben ist. Aus der Ermittlung der entsprechenden Teilchendichte lässt sich die Konversion und, mit Hinzunahme des Gasflusses und der zugeführten Leistung zum Plasma, die Energieeffizienz quantifizieren. Eine zuverlässige Bestimmung der Effizienz erfordert allerdings, dass die Temperatur des entnommenen Gases in der Nähe der Raumtemperatur liegen muss.

Spektroskopische Verfahren wie die Emissionsspektroskopie sind hervorragend geeignet um Teilchenspezies im Plasma zu identifizieren sowie deren Dichte und Temperatur zu bestimmen [35]. Unterstützt durch Modellierungen [36] kann somit Einblick in die komplexen plasmachemischen Prozesse gewonnen werden. Allerdings erfordert die Emissionsspektroskopie eine Kalibrierung des optischen Systems. Aufgrund der einfachen Anwendbarkeit des Verfahrens ist es jedoch auch ohne Kalibrierung ideal zur Prozesskontrolle einsetzbar. Abb. 5 zeigt zwei Spektren eines CO_2 Plasmas welches bei unterschiedlichem Druck betrieben wird. Bei niedrigem Druck ist das Spektrum durch die CO -Molekülbanden dominiert und wechselt mit steigendem Druck zu einem C_2 -dominiertem Spektrum über [37]. Aus der Rotations- und Vibrationsstruktur dieser Molekülemissionen können die entsprechenden Rotations- und Vibrationstemperaturen gewonnen werden. In vielen Fällen, kann die Rotationstemperatur der Gastemperatur gleichgesetzt werden [38]. Daraus lässt sich wiederum ableiten, ob sich das Plasma im thermischen Gleichgewicht bezüglich der Schwerteilchen befindet oder die plasmachemischen Prozesse durch Elektronenstöße dominiert werden und somit ein Nichtgleichgewichtsplasma vorherrscht.

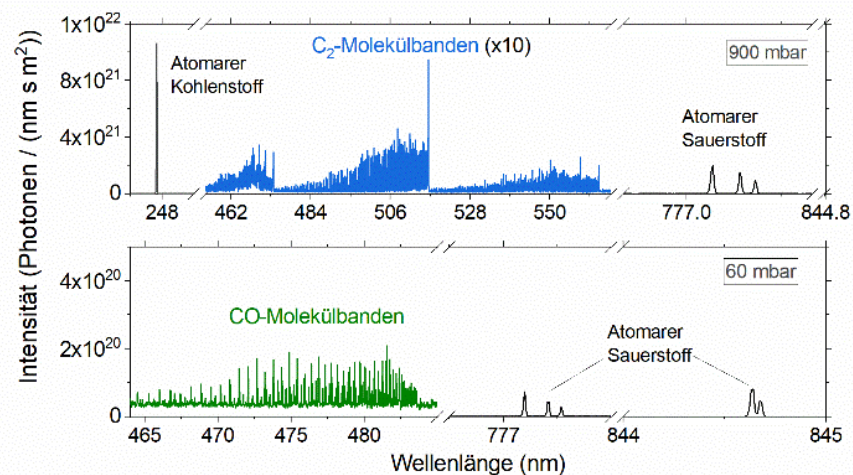


Abb. 5. Emissionsspektren eines CO_2 Plasmas bei Atmosphärendruck (900 mbar) und bei niedrigem Druck (60 mbar): Aufnahme von einem Mikrowellenplasmabrenner [37].

Laser-basierte Diagnostiken sind sehr aufwendig, geben allerdings detaillierten Einblick in die Plasmaprozesse [39]. Es lassen sich räumlich und zeitlich aufgelöst Teilchendichten wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff, sowie CO mittels der TALIF-Methode (Zwei-Photonen Laserinduzierte Floreszenz) messen. CARS (Kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung) und FTIR (Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie) eignet sich um die Vibrationsbesetzung im CO_2 und CO Molekül direkt zu ermitteln. Fabry-Perot-Interferometrie oder Raman-Streuung eignet sich um die Temperatur von atomaren Teilchen wie Sauerstoff präzise zu messen.

Plasmakontrolle durch ultrakurzzeit-gepulsten Betrieb

Mikrowellen-angeregte Plasmen zur Konversion von CO₂ in CO zeigen bei einem Druck von etwa 100 mbar derzeit die die höchste Konversion (bis zu 80 %) und Energieeffizienz (bis zu 50 %) wobei allerdings eine hohe Konversion mit einer geringen Energieeffizienz einhergeht und umgekehrt. Da jedoch das Vakuum für eine praktische Implementation der Technologie wenig geeignet ist, werden Wege gesucht, die Eigenschaften des Nichtgleichgewichtsplasmas bei dem erniedrigten Druck auf Atmosphärendruck zu erweitern. Als vielversprechende Alternative zur Steuerung der Effizienz wird die ultraschnelle Mikrowellenplasmapulssation vorgeschlagen, die im Vergleich zu nicht gepulsten (oder kontinuierlichen) Mikrowellenplasmen größere Effizienzen zeigt [40].

Wie die Aufnahmen der Plasmaemission mit einer Hochgeschwindigkeit iCCD-Kamera zeigen (Abb. 6 (a)) [40], weist das Plasmavolumen auf der Zeitskala bis etwa 1 μ s eine starke Zeitabhängigkeit auf, bleibt dann stabil und verringert das Volumen nach Ausschalten des Pulses. Die Analyse der Rotations- und Vibrationstemperatur aus den unterschiedlichen Molekülbandenstrukturen (Abb. 6 (b)), zeigt, dass das Nichtgleichgewichtsregime zu Beginn des Pulses vorliegt und dass diese zwei Temperaturen bei einer Pulsdauer von etwa 1,6 μ s in ein Gleichgewicht kommen. Das Auftreten von diesen beiden Plasmaregimen in einem Plasmapulss konnte mit dieser Plasmadiagnostik erstmals beobachtet werden. Es impliziert, dass längere Pulse das Nichtgleichgewicht nicht aufrechterhalten. Somit tragen sowohl die Variation des Plasmavolumens als auch die Zeit des Nichtgleichgewichtszustandes zur Erhöhung der Effizienz bei. Detaillierte Untersuchungen zeigen [40] jedoch, dass trotz des Nachweises des Nichtgleichgewichts, eine thermisch getriebene Dissoziation die CO₂-Spaltung in diesem Plasma zu dominieren scheint.

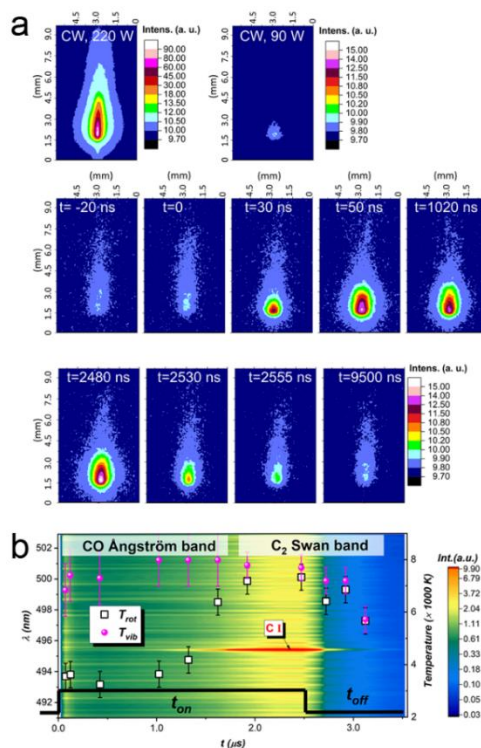


Abb. 6. (a): Aufnahmen von einem CO₂-Plasma bei Atmosphärendruck mit einer iCCD-Kamera mit einer Zeitaufösung von 25 ns. Dabei oben: Referenzdaten eines *continuous wave* plasma (CW); Mitte/unten: ausgewählte Aufnahmen des Plasmas im gepulsten Betrieb ($t_{on}=0...2,5\mu$ s (220W), $t_{off}=2,5\mu$ m...10 μ s (0W)) mit einem Gasdurchfluss von 12slm. (b): Dazugehörige Dynamik der Plasmaemission und damit verbundene Rotationstemperatur (T_{rot}) und Schwingungstemperatur (T_{vib}). Mit Genehmigung entnommen aus [40], © ACS, 2021.

Synthese der chemischen Energieträger

Der Weg der Aktivierung des CO₂ wird neben den gegebenen Rahmenbedingungen am Standort auch von dem anvisierten „X“ vorgegeben. Neben den oben skizzierten Möglichkeiten der Aktivierung mittels Hochtemperatur Ko-Elektrolyse oder Plasmen hin zu reaktivem Synthesegas bzw. CO ist auch eine Aktivierung mit H₂ unter direkte Bildung des gewünschten „X“ über thermokatalytischen Prozesse möglich. Oft überwiegen jedoch thermodynamischen Limitierungen, denen über die Katalysatoren und Prozessführung begegnet werden muss. Bei der Synthese von flüssigen Kohlenwasserstoffen gemäß Fischer-Tropsch (FT) ist der eigentlichen Synthese ein CO₂-Aktivierungsschritt vorzuschalten, um für die gängigen Co- oder Fe-basierten FT-Katalysatoren das Synthesegas H₂/CO im Verhältnis ~2 bereitzustellen. Die thermokatalytische Generierung des Synthesegases über die RWGS stellt eine Option dar [41, 42]. Detaillierte in situ Untersuchungen an RWGS-Katalysatoren eröffnen Einblicke in die Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche: so verfolgten bspw. Marquard et al. die Bildung der aktiven Carbide des Mo₂C-Katalysatorsystemen sowie die Vorgänge bei der Anwendung dieser Materialien im Bereich des RWGS-Reaktionsfensters [43]. Eine dem PtX-Gedanken folgende Bereitstellung des Synthesegases erlaubt die Ko-Elektrolyse, welche – wie oben beschrieben – in einem Schritt aus H₂O und CO₂ das benötigte Synthesegas darstellen kann. Dies wird bspw. im Rahmen der derzeit laufenden zweiten Phase des Kopernikus-Projektes „P2X“ am Energy Lab 2.0 am KIT umgesetzt. In diesem Reallabor (siehe Abb. 7) wird die Prozskette durch die Projektpartner Climeworks, Sunfire, Ineratec und dem KIT, angefangen von der DAC über die Hochtemperatur Ko-Elektrolyse bis zur Synthese der FT-Produkte und deren Aufbereitung realisiert.



Abb. 7. Anlagenverbund des Reallabor „Energy Lab 2.0“ der Helmholtz-Gemeinschaft am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Foto: M. Breig und A. Bramsiepe, KIT.

Die Synthese selbst ist im großchemischen Maßstab abseits des PtX-Gedanken heute bereits vollständig implementiert: Bspw. werden großskalige Fischer-Tropsch-Syntheseanlagen (hier aber Gas-to-Liquid oder gar Coal-to-Liquid) im Maßstab mehrere Kilotonnen GtL-Produkt pro Tag (!) insbesondere in China und den Ländern des mittleren Ostens betrieben. Reaktorgrößen, dynamische Betriebsweise und Aspekte wie Gaszyklisierung spielen in diesen Anwendungsfeldern ob ihrer schieren Größe eine untergeordnete Rolle. Der Kontext PtX, mit der damit verbundenen zeitlich schwankenden und meist örtlich begrenzten Verfügbarkeit der Reaktanden (CO₂ und grüner elektrischer Strom bzw. H₂, CO, H₂/CO) erfordert jedoch Prozesse, die auch einen dynamischen Betrieb tolerieren können und deren Umsetzung ggf. kleinskaliger, dezentraler Natur sein kann, was auch den Markthochlauf zu begünstigen vermag [4, 44]. Dafür sind die an sich gut bekannten und gut untersuchten einzelnen Verfahren auf allen Längenskalen, von den aktiven Zentren sowie dem Design

des Katalysators [6, 45] bis hin zur verfahrenstechnischen Ausgestaltung [42, 46] der Prozessketten neu zu durchdenken.

Der FT-Syntheseschritt ist mit einer hohen Exothermie verbunden. Dies erfordert – gerade im dynamischen Betrieb – eine gute Kontrolle über die Reaktionstemperatur. Mikrostrukturierte Reaktoren zeigen hierfür eine gute Eignung, da auch bei hohen Umsatzgraden über die Implementierung einer effizienten Verdampfungskühlung die freiwerdende Reaktionswärme schnell sowie über den Reaktorquerschnitt homogen abgeführt, und der Dampf an anderen Stellen der Prozesskette (z.B. in der Hochtemperatur Ko-Elektrolyse) thermisch und stofflich genutzt werden kann. Dies erlaubt letztendlich die Steigerung der Gesamteffizienz der Prozesskette. Loewert et al. [47, 48] untersuchten den Betrieb solcher mikrostrukturierter FT-Reaktoren unter einem dynamischen Lastprofil, vorgegeben durch die Einspeisedaten eines realen PV-Tisches, und konnten zeigen, dass mit dem eingesetzten Reaktorkonzept die FT-Synthese auch mit stark fluktuierenden Eingangsparametern effizient betrieben werden kann.

In [49] wurden erstmals mittels synchrotronbasierter operando-Methoden (XAS/XRD) die Vorgänge am FT-Katalysator selbst – auch bei langer Betriebsdauer – untersucht. Solche operando Untersuchungen nehmen einen hohen Stellenwert bei der Aufdeckung mechanistischer Phänomene ein: so nutzten bspw. Grunwaldt et al. operando XAS/XRD um die Vorgänge an Ni-basierten Katalysatoren in der CO₂-Methanisierungsreaktion, auch unter dynamischen Bedingungen aufklären [50, 51]. Unmittelbar mit dem Aufdecken der Mechanismen am Katalysator unter dynamischen Bedingungen verbunden ist auch deren Beschreibung von der Reaktionskinetik bis hin zur Prozesssimulation – so fördert zu diesen Fragestellungen die DFG ein Schwerpunktprogramm (SPP2080) unter dessen Schirm Katalysatoren und Reaktoren unter dynamischen Betriebsbedingungen untersucht werden.

Gerade im Hinblick auf die dezentrale Anwendung der PtFuel-Prozessketten ist ein möglichst drop-in fähiges Produkt erstrebenswert. In [52] wurde die C₄-C₂₀ Fraktion der FT-Synthese als blending-Komponente für konventionelles Kerosin hinsichtlich ausgewählter Eigenschaften (z.B. Bildung von Rußvorläufern) untersucht und deren Eignung auf Basis der Ergebnisse als sehr vielversprechend eingestuft. Ein mit der FT-Synthese kombiniertes Produkt-upgrade (hydrierende Spaltung/Isomerisierung) verspricht die Erhöhung des CO-Umsatz sowie der Ausbeuten an der gewünschten flüssigen Zielfraktion. Ein in diesem Sinne seit einigen Jahren anhaltender Trend betrifft die Optimierung der Prozesskette hinsichtlich Kompaktheit, sowie Prozessschritte zu fusionieren und damit den dezentralen PtX Gedanken zu unterstützen. Zu nennen sind hierbei zum einen die Nutzung des 3D Druckes hin zu kompakt(er)en und hinsichtlich Strömungsführung in silico optimierten Reaktoren sowie die Implementierung von gezielt angepassten Katalysatorsystemen um Dynamik zu erlauben und/oder Reaktionsschritte zu kombinieren. Darauf zielen bspw. Untersuchungen des Einsatzes bifunktionaler Katalysatorsysteme für die Kombination der FT-Synthese und der hydrierenden Spaltung/Isomerisierung auf Katalysatorebene [53] oder Reaktorebene ab. Das Potential letzteres – die Kombination der beiden katalytisch aktiven Spezies als sequenzielles oder hybrides Bett oder Schicht in einer Reaktorstufe – sowie der Einfluss der Prozessparameter auf das resultierende Produktspektrum wurde bspw. in [54, 55] beschrieben. Solche Bifunktionalitäten wirken sich nicht nur positiv auf die Kompaktheit des Prozesses aus, sondern ermöglichen zudem das Umgehen thermodynamischer Limitierungen durch Teilreaktionen. Dieser Ansatz wird auch in Richtung Oxygenate verfolgt: bei der direkten einstufigen Umsetzung von CO_x/H₂ zu DME lässt sich über die zielgerichtete Kombination der dafür benötigten katalytischen Spezies (Cu-basierte Katalysatoren für die Methanolbildung und saure Feststoffkatalysatoren für die Dehydratisierung zu DME) aus thermodynamischer Sicht der CO_x-Umsatzgrad im Vergleich zur reinen Methanolsynthese steigern. Hierbei werden unterschiedliche Katalysatorkombinationen [56] und Konfigurationen [57, 58]

untersucht. Für letzteres zeigen Baracchini et al. das theoretische Potential und den Einfluss der Katalysatorkonfiguration auf: hybride Katalysatorsysteme bei denen beide aktiven Spezies in direkter Nachbarschaft vorliegen (hybride Katalysatorpartikel), jedoch dem System bzgl. Massentransport keine Limitierung auferlegen scheinen demnach vielversprechend.

Die Vielzahl der untersuchten Ansätze auf allen Längenskalen und TRL um das kleine Wörtchen „to“ spiegelt die Diversität wider, mit welcher das zukünftige Energiesystem der globalen Herausforderungen infolge der anthropogenen Treibhausgas-Emissionen begegnen muss. Neben dem Verstehen, Entwickeln und Optimieren von Materialien und Prozesse gilt es in Politik und Gesellschaft die Rahmenbedingungen so zu setzen, dass dieser Umstieg gelingen kann.

Literatur

- [1] <https://www.kopernikus-projekte.de/>.
- [2] <https://www.wasserstoff-leitprojekte.de/>.
- [3] C. Wulf, P. Zapp, A. Schreiber, *Frontiers in Energy Research* **2020**, *8*, 191.
DOI: 10.3389/fenrg.2020.00191.
- [4] R. Daiyan, I. MacGill, R. Amal, *ACS Energy Letters* **2020**, *5* (12), 3843 – 3847.
DOI: 10.1021/acsenergylett.0c02249.
- [5] U. Ulmer, T. Dingle, P. N. Duchesne, R. H. Morris, A. Tavasoli, T. Wood, G. A. Ozin, *Nature Communications* **2019**, *10* (1), 3169. DOI: 10.1038/s41467-019-10996-2.
- [6] S. Das, J. Pérez-Ramírez, J. Gong, N. Dewangan, K. Hidajat, B. C. Gates, S. Kawi, *Chemical Society Reviews* **2020**, *49* (10), 2937 – 3004. DOI: 10.1039/C9CS00713J.
- [7] M. G. Kibria, J. P. Edwards, C. M. Gabardo, C.-T. Dinh, A. Seifitokaldani, D. Sinton, E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2019**, *31* (31), 1807166. DOI: 10.1002/adma.201807166.
- [8] A. Herzog, A. Bergmann, H. S. Jeon, J. Timoshenko, S. Kühl, C. Rettenmaier, M. Lopez Luna, F. T. Haase, B. Roldan Cuenya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (13), 7426 – 7435.
DOI: 10.1002/anie.202017070.
- [9] D. R. MacFarlane, P. V. Cherepanov, J. Choi, B. H.R. Suryanto, R. Y. Hodgetts, J. M. Bakker, F. M. Ferrero Vallana, A. N. Simonov, *Joule* **2020**, *4* (6), 1186 – 1205.
DOI: 10.1016/j.joule.2020.04.004.
- [10] C. H. Gierlich, K. Beydoun, J. Klankermayer, R. Palkovits, *Chemie Ingenieur Technik* **2020**, *92* (1-2), 116 – 124. DOI: 10.1002/cite.201900187.
- [11] K. Hackbarth, P. Haltenort, U. Arnold, J. Sauer, *Chemie Ingenieur Technik* **2018**, *90* (10), 1520 – 1528. DOI: 10.1002/cite.201800068.
- [12] P. Preuster, C. Papp, P. Wasserscheid, *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50* (1), 74 – 85.
DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00474.
- [13] S. Voskian, T. A. Hatton, *Energy & Environmental Science* **2019**, *12* (12), 3530 – 3547.
DOI: 10.1039/C9EE02412C.
- [14] W. Doenitz, R. Schmidberger, E. Steinheil, R. Streicher, *International Journal of Hydrogen Energy* **1980**, *5* (1), 55 – 63. DOI: 10.1016/0360-3199(80)90114-7.
- [15] W. Dönitz, E. Erdle, *International Journal of Hydrogen Energy* **1985**, *10* (5), 291 – 295.
DOI: 10.1016/0360-3199(85)90181-8.
- [16] W. Dönitz, G. Dietrich, E. Erdle, R. Streicher, *International Journal of Hydrogen Energy* **1988**, *13* (5), 283 – 287. DOI: 10.1016/0360-3199(88)90052-3.
- [17] S. R. Foit, I. C. Vinke, L.G.J. de Haart, R.-A. Eichel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (20), 5402 – 5411. DOI: 10.1002/anie.201607552.
- [18] N. van Nguyen, L. Blum, *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, *87* (4), 354 – 375.
DOI: 10.1002/cite.201400090.

- [19] L. Dittrich, M. Nohl, E. E. Jaekel, S. Foit, L.G.J. de Haart, R.-A. Eichel, *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166* (13), F971-F975. DOI: 10.1149/2.0581913jes.
- [20] C. Graves, S. D. Ebbesen, M. Mogensen, K. S. Lackner, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15* (1), 1 – 23. DOI: 10.1016/j.rser.2010.07.014.
- [21] S. D. Ebbesen, R. Knibbe, M. Mogensen, *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159* (8), F482-F489. DOI: 10.1149/2.076208jes.
- [22] Z. Zhan, W. Kobsiriphat, J. R. Wilson, M. Pillai, I. Kim, S. A. Barnett, *Energy & Fuels* **2009**, *23* (6), 3089 – 3096. DOI: 10.1021/ef900111f.
- [23] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (12), 4901 – 4934. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [24] S. D. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen, *International Journal of Green Energy* **2009**, *6* (6), 646 – 660. DOI: 10.1080/15435070903372577.
- [25] S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, A. Hauch, M. B. Mogensen, *Chemical Reviews* **2014**, *114* (21), 10697 – 10734. DOI: 10.1021/cr5000865.
- [26] T. Theuer, D. Schäfer, L. Dittrich, M. Nohl, S. Foit, L. Blum, R.-A. Eichel, L.G.J. de Haart, *Chemie Ingenieur Technik* **2020**, *92* (1-2), 40 – 44. DOI: 10.1002/cite.201900174.
- [27] I. Adamovich, S. D. Baalrud, A. Bogaerts, P. J. Bruggeman, M. Cappelli, V. Colombo, U. Czarnetzki, U. Ebert, J. G. Eden, P. Favia, D. B. Graves, S. Hamaguchi, G. Hieftje, M. Hori, I. D. Kaganovich, U. Kortshagen, M. J. Kushner, N. J. Mason, S. Mazouffre, S. M. Thagard, H.-R. Metelmann, A. Mizuno, E. Moreau, A. B. Murphy, B. A. Niemira, G. S. Oehrlein, Z. L. Petrovic, L. C. Pitchford, Y.-K. Pu, S. Rauf, O. Sakai, S. Samukawa, S. Starikovskaia, J. Tennyson, K. Terashima, M. M. Turner, van de Sanden, M C M, A. Vardelle, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2017**, *50* (32), 323001. DOI: 10.1088/1361-6463/aa76f5.
- [28] *Research needs towards sustainable production of fuels and chemicals* (Eds: Jens K. Nørskov).
- [29] A. Schulz, P. Büchele, E. Ramisch, O. Janzen, F. Jimenez, C. Kamm, J. Kopecki, M. Leins, S. Merli, H. Petto, F. R. Mendez, J. Schneider, U. Schumacher, M. Walker, U. Stroth, *Contrib. Plasma Phys.* **2012**, *52* (7), 607 – 614. DOI: 10.1002/ctpp.201210057.
- [30] J. A. Martens, A. Bogaerts, N. de Kimpe, P. A. Jacobs, G. B. Marin, K. Rabaey, M. Saeys, S. Verhelst, *ChemSusChem* **2017**, *10* (6), 1039 – 1055. DOI: 10.1002/cssc.201601051.
- [31] A. Bogaerts, E. C. Neyts, *ACS Energy Letters* **2018**, *3* (4), 1013 – 1027. DOI: 10.1021/acsenenergylett.8b00184.
- [32] A. Navarrete, G. Centi, A. Bogaerts, Á. Martín, A. York, G. D. Stefanidis, *Energy Technol.* **2017**, *5* (6), 796 – 811. DOI: 10.1002/ente.201600609.
- [33] W. Bongers, H. Bouwmeester, B. Wolf, F. Peeters, S. Welzel, D. van den Bekerom, N. den Harder, A. Goede, M. Graswinckel, P. W. Groen, J. Kopecki, M. Leins, G. van Rooij, A. Schulz, M. Walker, R. van de Sanden, *Plasma Process Polym* **2017**, *14* (6), 1600126. DOI: 10.1002/ppap.201600126.
- [34] A. Hecimovic, F. D’Isa, E. Carbone, A. Drenik, U. Fantz, *Review of Scientific Instruments* **2020**, *91* (11), 113501. DOI: 10.1063/5.0013413.

- [35] N. Britun, T. Godfroid, R. Snyders, *Journal of CO2 Utilization* **2020**, *41*, 101239. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101239.
- [36] A. Bogaerts, A. Berthelot, S. Heijkens, S. Kolev, R. Snoeckx, S. Sun, G. Trenchev, K. van Laer, W. Wang, *Plasma Sources Science and Technology* **2017**, *26* (6), 63001. DOI: 10.1088/1361-6595/aa6ada.
- [37] F. A. D'Isa, E. A. D. Carbone, A. Hecimovic, U. Fantz, *Plasma Sources Science and Technology* **2020**, *29* (10), 105009. DOI: 10.1088/1361-6595/abaa84.
- [38] E. Carbone, F. D'Isa, A. Hecimovic, U. Fantz, *Plasma Sources Science and Technology* **2020**, *29* (5), 55003. DOI: 10.1088/1361-6595/ab74b4.
- [39] G. D. Stancu, *Plasma Sources Science and Technology* **2020**, *29* (5), 54001. DOI: 10.1088/1361-6595/ab85d0.
- [40] S. Soldatov, G. Link, L. Silberer, C. M. Schmedt, E. Carbone, F. D'Isa, J. Jelonnek, R. Dittmeyer, A. Navarrete, *ACS Energy Letters* **2021**, *6* (1), 124 – 130. DOI: 10.1021/acscenergylett.0c01983.
- [41] F. Vidal Vázquez, P. Pfeifer, J. Lehtonen, P. Piermartini, P. Simell, V. Alopaeus, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56* (45), 13262 – 13272. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01606.
- [42] F. V. Vázquez, J. Koponen, V. Ruuskanen, C. Bajamundi, A. Kosonen, P. Simell, J. Ahola, C. Frilund, J. Elfving, M. Reinikainen, N. Heikkinen, J. Kauppinen, P. Piermartini, *Journal of CO2 Utilization* **2018**, *28*, 235 – 246. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.09.026.
- [43] W. Marquart, S. Raseale, G. Prieto, A. Zimina, B. B. Sarma, J.-D. Grunwaldt, M. Claeys, N. Fischer, *ACS Catalysis* **2021**, *11* (3), 1624 – 1639. DOI: 10.1021/acscatal.0c05019.
- [44] R. Dittmeyer, M. Klumpp, P. Kant, G. Ozin, *Nature Communications* **2019**, *10* (1), 1818. DOI: 10.1038/s41467-019-09685-x.
- [45] K. F. Kalz, R. Kraehnert, M. Dvoyashkin, R. Dittmeyer, R. Gläser, U. Krewer, K. Reuter, J.-D. Grunwaldt, *ChemCatChem* **2017**, *9* (1), 17 – 29. DOI: 10.1002/cctc.201600996.
- [46] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, S. Fendt, *Energy & Environmental Science* **2020**, *13* (10), 3207 – 3252. DOI: 10.1039/D0EE01187H.
- [47] M. Loewert, P. Pfeifer, *ChemEngineering* **2020**, *4* (2). DOI: 10.3390/chemengineering4020021.
- [48] M. Loewert, M. Riedinger, P. Pfeifer, *ChemEngineering* **2020**, *4* (2). DOI: 10.3390/chemengineering4020027.
- [49] M. Loewert, M.-A. Serrer, T. Carambia, M. Stehle, A. Zimina, K. F. Kalz, H. Lichtenberg, E. Saraçi, P. Pfeifer, J.-D. Grunwaldt, *Reaction Chemistry & Engineering* **2020**, *5* (6), 1071 – 1082. DOI: 10.1039/C9RE00493A.
- [50] M.-A. Serrer, A. Gaur, J. Jelic, S. Weber, C. Fritsch, A. H. Clark, E. Saraçi, F. Studt, J.-D. Grunwaldt, *Catalysis Science & Technology* **2020**, *10* (22), 7542 – 7554. DOI: 10.1039/D0CY01396J.
- [51] B. Mutz, H. W.P. Carvalho, S. Mangold, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt, *Journal of Catalysis* **2015**, *327*, 48 – 53. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.04.006.

- [52] S. Jürgens, P. Oßwald, M. Selinsek, P. Piermartini, J. Schwab, P. Pfeifer, U. Bauder, S. Ruoff, B. Rauch, M. Köhler, *Fuel Processing Technology* **2019**, *193*, 232 – 243. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.05.015.
- [53] D. X. Martínez-Vargas, L. Sandoval-Rangel, O. Campuzano-Calderon, M. Romero-Flores, F. J. Lozano, K. D. P. Nigam, A. Mendoza, A. Montesinos-Castellanos, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58* (35), 15872 – 15901. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b01141.
- [54] H. Kirsch, N. Lochmahr, C. Staudt, P. Pfeifer, R. Dittmeyer, *Chemical Engineering Journal* **2020**, *393*, 124553. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124553.
- [55] H. Kirsch, L. Brübach, M. Loewert, M. Riedinger, A. Gräfenhahn, T. Böltken, M. Klumpp, P. Pfeifer, R. Dittmeyer, *Chemie Ingenieur Technik* **2020**, *92* (1-2), 91 – 99. DOI: 10.1002/cite.201900120.
- [56] S. Wild, S. Polierer, T. A. Zevaco, D. Guse, M. Kind, S. Pitter, K. Herrera Delgado, J. Sauer, *RSC Advances* **2021**, *11* (5), 2556 – 2564. DOI: 10.1039/D0RA09754C.
- [57] G. Baracchini, M. Klumpp, P. Arnold, R. Dittmeyer, *Chemical Engineering Journal* **2020**, *396*, 125155. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125155.
- [58] G. Baracchini, A. G.F. Machoke, M. Klumpp, R. Wen, P. Arnold, W. Schwieger, R. Dittmeyer, *Catalysis Today* **2020**, *342*, 46 – 58. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.07.016.