

A generally comprehensible summary of the dissertation:

This study was aimed to evaluate the fundamentals for the purposeful preparation of iron-based catalysts for CO<sub>2</sub> conversion to higher hydrocarbons (C<sub>2+</sub>-hydrocarbons) with suppressed methane production. To this end tailored catalyst preparation and sophisticated material characterization by state-of-the-art techniques were combined with spatially resolved steady-state and transient kinetic analyses. To determine factors governing catalytic performance, the evolution of the microstructure and the phase composition of as-prepared iron oxides including its spatial distribution during reductive/oxidative treatments and under CO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch synthesis (CO<sub>2</sub>-FTS) conditions were established. It was found that metallic iron is responsible for CO hydrogenation to CH<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> facilitates the CO<sub>2</sub> hydrogenation towards methane, whereas Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> is important for the formation of C<sub>2+</sub>-hydrocarbons. The reducibility of fresh catalysts was proved to be an important parameter for in situ formation of Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> and its ability to form methane. This property of iron (III) oxide can be tuned through the size of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallites and the ratio of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The morphology of iron (II) oxalate dihydrate precursor used for the preparation of iron oxides defines the deviation from the stoichiometric composition of *in situ* formed Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. This factor was shown to determine the ability of Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> to activate H<sub>2</sub> and to adsorb CO and CO<sub>2</sub>, thus, influencing the product selectivity and the overall rate of CO<sub>2</sub> consumption. The latter can be also controlled by addition of alkali metal promoters. The amount and the nature of a dopant influence catalyst steady-state composition under CO<sub>2</sub>-FTS conditions, catalytic performance and the pathways of product formation.

Diese Arbeit ist auf die Aufklärung von Grundlagen fokussiert, die für die zielgerichtete Herstellung von eisenhaltigen Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu höheren Kohlenwasserstoffen (C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffe) mit unterdrückter Methanproduktion relevant sind. Dazu wurden Katalysatorpräparation und Materialcharakterisierung durch modernste Techniken mit orts aufgelösten stationären und instationären transienten kinetischen Analysen kombiniert. Um Faktoren zu ermitteln, die für die katalytische Leistung maßgeblich sind, wurden die Änderungen der Mikrostruktur und der Phasenzusammensetzung von Eisenoxiden einschließlich ihrer räumlichen Verteilung nach reduktiver/oxidativer Behandlung und unter Reaktionsbedingungen der CO<sub>2</sub>-Fischer-Tropsch-Synthese (CO<sub>2</sub>-FTS) analysiert. Es ist bekannt, dass die Methan-Bildung durch CO-Hydrierung an metallischem Eisen oder über CO<sub>2</sub>-Hydrierung an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> abläuft, während Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> die Bildung von C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffen katalysiert. Die Reduzierbarkeit des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in frischen Katalysatoren erwies sich als wichtiger Parameter sowohl für die in-situ-Bildung von Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> als auch für dessen Fähigkeit, Methan zu bilden. Diese Eigenschaft von Eisen(III)-oxid kann durch die Größe von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalliten

und das Verhältnis von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingestellt werden. Die Morphologie des Eisen(II)-oxalat-dihydrats, das als Präkursor zur Herstellung von Eisenoxiden verwendet wird, definiert die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung des *in situ* gebildeten Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. Diese Abweichung bestimmt die Fähigkeit von Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, sowohl H<sub>2</sub> zu aktivieren als auch CO und CO<sub>2</sub> zu adsorbieren, wodurch die Produktselektivität und die Reaktionsgeschwindigkeit der gesamten CO<sub>2</sub>-Umsetzung beeinflusst werden. Letztere kann auch durch Zugabe von Alkalimetallpromotoren gesteuert werden. Die Menge und die Art des Promotors beeinflussen die stationäre Zusammensetzung des Katalysators unter CO<sub>2</sub>-FTS-Bedingungen, die katalytische Leistung und die Reaktionswege der Produktbildung.