

satzes und der Eingangsgaszusammensetzung bei $T = 563, 573$ und 583 K erhaltenen Geschwindigkeitsdaten führt die Optimierung mit Ansatz C zu den in Tabelle 7.4 angegebenen Konstantensätzen.

Tabelle 7.4: Ermittelte Konstanten für den Katalysator Fe/Mn(NP) nach Modell C

T, K	b_1	b_2	b_3	mitt. abs. Fehler, %
563	0,452	- 0,175	0,474	3,1
573	0,601	- 0,153	0,530	8,4
583	0,774	- 0,119	0,627	3,5

Abb. 7.10 zeigt, daß die Meßdaten durch die linearisierte Form von Modell C (Kehrwertbildung) mit den angepaßten Konstanten gut erfaßt werden. Im Arrheniusdiagramm (s. Abb. 7.11) ergeben sich für b_1 , $|b_2|$ und b_3 Geraden. Die Aktivierungsenergie für k ($= b_1$) liegt mit 73 kJ/mol im erwarteten Bereich. Die Konstante b_3 , die als Verhältnis der Adsorptionskonstanten von H_2O und CO interpretiert werden kann, steigt ebenfalls mit der Temperatur an. Das bedeutet, daß zunehmend H_2O auf Kosten von CO chemisorbiert wird. Die Grad der Inhibition durch nichtkonvertiertes Produktwasser steigt also mit der Temperatur an. Insgesamt steigt die Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeit jedoch mit T noch deutlich an, da k eine höhere T -abhängigkeit aufweist und zusätzlich mit T der konvertierte Anteil des Produktwassers ansteigt. Bemerkenswert aber schwierig zu interpretieren sind die negativen Werte für b_2 , wobei diese Größe als Verhältnis der Sorptionskonstanten von CO_2 und CO gedeutet werden kann. Man kann vermuten, daß eine Wechselwirkung aktiver Zentren mit CO_2 der Art auftritt, daß dadurch die mit CO konkurrierende H_2O -Adsorption in ihrer Bindungsstärke geschwächt wird. Jedenfalls erniedrigt die Anwesenheit von CO_2 die H_2O -Adsorption und führt insgesamt für den Katalysator Fe/Mn(NP) zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

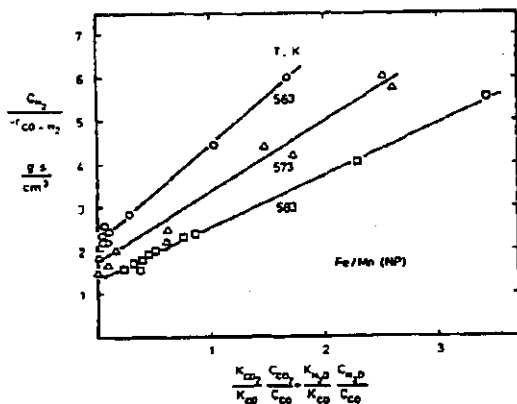


Abb. 7.10: Beschreibung der Meßdaten für Fe/Mn(NP) nach Modell C mit den optimierten Werten für b_1 , b_2 und b_3 (s. Tabelle 7.4)

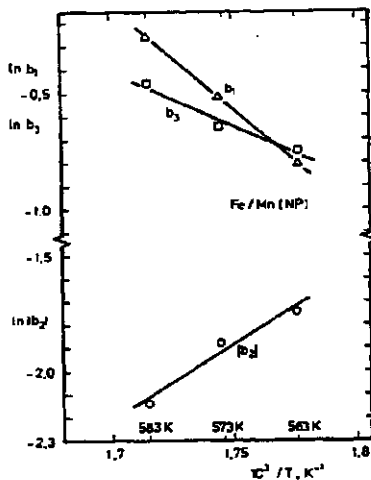


Abb. 7.11: Arrhenius-Diagramm für b_1 , $|b_2|$ und b_3 , Fe/Mn(NP)

Für die Temperaturabhängigkeiten der Konstanten im Modellansatz C ergeben sich die folgenden Beziehungen

$$b_1 = k = 2,71 \times 10^6 \exp(-73044/RT)$$

$$b_2 = K_{CO_2}/K_{CO} = -9,13 \times 10^{-7} \exp(57010/RT)$$

$$b_3 = K_{H_2O}/K_{CO} = 1240 \exp(-36820/RT).$$

Es versteht sich, daß der auf mechanistischen Überlegungen herleitbare Modellansatz C auch als rein empirisches Anpassungsmodell auffaßbar ist. Da die Konstanten jedoch eine sinnvolle T-Abhängigkeit aufweisen, ist der Versuch einer physikalisch-chemischen Interpretation naheliegend, die aber beim derzeitigen Erkenntnisstand und aufgrund der relativ geringen Datenbasis sowie in Anbetracht der Datenstreuung als spekulativ zu bezeichnen ist. Es ist zudem immer fragwürdig, aufgrund makrokinetischer Messungen allein über Teilschritte komplexer Reaktionssysteme eindeutige Schlussfolgerungen ziehen zu wollen. Das war hier auch nicht beabsichtigt, denn Hauptziel der Arbeit war, eine für reaktionstechnische Zwecke brauchbare kinetische Beschreibung der FTS an Fe/Mn-Katalysatoren zu finden. Dieses Ziel ist erreicht worden.

8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden umfangreiche Meßdaten zur FTS in Suspensionsphase aus einem gradientenfreien Reaktor vorgestellt, wobei dieser so betrieben wurde, daß alle Stofftransportwiderstände vernachlässigbar waren. Es kamen zwei für die FTS typische Katalysatorsysteme zum Einsatz, nämlich

- ein mit K promotierter Fe-Fällungskatalysator, der bevorzugt höhere Kohlenwasserstoffe (Wachse) bildet
- ein ebenfalls gefällter Fe/Mn-Matrixkatalysator, der eine hohe Selektivität bezüglich niederer Olefine aufweist.

Da bekannt ist, daß sich die Verteilung der an diesen Katalysatoren erzeugten Produktkohlenwasserstoffe nach Schulz-Flory beschreiben läßt, konnten sich die experimentellen Arbeiten auf die exakte Erfassung der Synthesegasumsätze und der Volumenströme sowie die CO_2 -Bildung beschränken. Aus diesen Daten lassen sich die Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeiten ($-r_{\text{CO-H}_2}$) berechnen, die ein eindeutiges Maß für die Geschwindigkeit der FTS darstellen und zudem unabhängig vom Ausmaß des der Synthesereaktion nachgelagerten Wassergasgleichgewichts sind. Wesentliche Anliegen der Arbeit waren

- die Überprüfung der Datenreproduzierbarkeit bei Verwendung verschiedener Katalysatoren und -fällungen (bei Fe/K-Kontakt)
- die kinetische Interpretation der Geschwindigkeitsdaten auf der Basis plausibler Modelle, z.B. auf Basis der in Tabelle 2.1 angegebenen Ansätze, die aus mechanistischen Vorstellungen ableitbar sind.

Die phänomenologische und qualitative Vorstellung der Meßdaten bzw. daraus abgeleiteter Größen in Abschnitt 6 zeigt, daß erstens die Datenreproduzierbarkeit für den Fe/K-Katalysator gut ist und zweitens charakteristische Unterschiede für die beiden Katalysatorsysteme aber auch für einen Katalysator bei Variation bestimmter Betriebsparameter auftreten. Neben der Temperatur stellt vor allem das H_2/CO -Verhältnis im Reaktor eine maßgebliche Einflußgröße dar. Der

K-promotierter Kontakt weist eine hohe Aktivität für die Shiftreaktion auf, so daß bei kleinen H_2/CO -Eingangsverhältnissen ($I \leq 0,8$) praktisch alles bei der FTS als Nebenprodukt entstehende Wasser durch überschüssiges CO konvertiert wird. Bei höheren H_2/CO -Eingangsverhältnissen kommt es zu einer drastischen H_2 -Anreicherung im Reaktor, so daß CO zur Unterschlußkomponente wird und entsprechend den Erfordernissen der Gleichgewichtslage der Shiftreaktion nur eine unvollständige Konvertierung des Produktwassers erfolgen kann. Im Vergleich zum Fe/K-Kontakt weist der Fe/Mn-Katalysator eine geringere Shiftaktivität auf, was bevorzugt auf dessen mangelnde Promotierung mit Kalium zurückzuführen ist. Was die ebenfalls untersuchte Druckstabilität betrifft, so erfährt der Fe/K-Katalysator bei Druckerhöhung über 2 MPa eine irreversible Schädigung, wie an der deutlichen Aktivitätsabnahme zu ersehen ist. Auch der Fe/Mn-Katalysator, der im Vergleich zum Fe/K-Kontakt erst bei höheren Temperaturen seine volle Aktivität entfaltet, erfährt bei Druckerhöhung eine irreversible Veränderung, in dem sich die Produktverteilung drastisch ändert. Die vor der Druckerhöhung auf 3 bis 5 MPa für den als Fe/Mn(VF) bezeichneten Katalysator beobachtete hohe Selektivität bezüglich niedriger Olefine geht verloren. Der nach der Druckerhöhung vorliegende Katalysator Fe/Mn(MP) erzeugt bevorzugt niedere Paraffine mit großem CE_4 -Anteil und weist bezüglich des globalen Synthesegasverbrauchs gegenüber Fe/Mn(VF) eine erhöhte Aktivität auf.

Bei der kinetischen Auswertung der Geschwindigkeitsdaten mit Hilfe der nichtlinearen Regressionsanalyse ergibt sich, daß sich Meßdaten selbst für einen Katalysator nicht über den gesamten vermessenen Bereich der Betriebsbedingungen durch ein kinetisches Modell erfassen lassen. Für den technisch interessanten Betriebsbereich niedriger H_2/CO -Eingangsverhältnisse ($I \leq 0,8$), bei dem praktisch alles Produktwasser konvertiert wird, lassen sich die Meßdaten für den Fe/K-Kontakt einwandfrei nach Modell B aus Tabelle 2.1 beschreiben, welches aus der Enol-Komplex-Theorie unter Berücksichtigung von zu CO konkurrierender Chemisorption von CO_2

herleitbar ist. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des limitierenden Teilschritts sowie des Verhältnisses der Sorptionskonstanten steht in Übereinstimmung mit Befunden aus der neueren Literatur. Bei höheren H_2/CO -Eingangsverhältnissen ($I > 0,8$) und wenn zusätzlich F_2O in das Reaktionssystem eingebracht wird (bei $I \leq 0,8$), tritt nur unvollständige Konvertierung auf. Man beobachtet dann unter diesen Bedingungen für den Fe/K-Kontakt eine deutliche Inhibierung der Synthesegasverbrauchsrate durch Chemisorption von H_2O . Es ist aber nicht Modell C, welches auf Basis der Enol-Komplex-Theorie die simultane Sorption von CO , CO_2 und H_2O in Rechnung stellt, sondern Modell D, das eine Beschreibung der Meßdaten ermöglicht. Dieses Modell (D) kann sowohl aus der Carbide-Theorie als auch aus dem CO-Insertionsmechanismus unter Berücksichtigung von Chemisorption von H_2O hergeleitet werden. Die numerischen Werte für die in dieser Arbeit unter Bedingungen einer signifikanten Wasserhemmung ermittelten kinetischen Parameter weisen eine überraschende Übereinstimmung mit den von Huff und Satterfield publizierten Daten für einen für die FTS allerdings untypischen Fe-Schmelzkatalysator (NH_3 -Synthese) auf. Die Ergebnisse dieser Arbeit spiegeln somit die aus mehr fundamentalen, physikalisch-chemischen Untersuchungen zu ziehenden Schlußfolgerungen wieder, wonach die FTS nicht über den gesamten Bereich des H_2/CO -Verhältnisses durch einen Mechanismus beschreibbar ist. Vielmehr sind unter unterschiedlichen Bedingungen verschiedene Mechanismen wirksam. Es muß allerdings betont werden, daß es nicht das Ziel dieser Arbeit war, zwischen unterschiedlichen Mechanismuskonzeptionen unterscheiden zu wollen, vielmehr sollten brauchbare und zuverlässige kinetische Ansätze für die Modellierung und Auslegung von FT-Suspensionsreaktoren aufgestellt werden.

Für die relativ wenigen Daten, die für den Fe/Mn-Katalysator vor der ersten Druckerhöhung erhalten wurden, ergibt sich überraschend eine gute Beschreibung nach Modell C, wobei die Chemisorptionskonstanten für CO_2 und F_2O praktisch identische Werte annehmen und temperaturunabhängig sind. Für den

nach der Druckerhöhung vorliegenden Katalysator Fe/Mn(III) lassen sich die Meßdaten ebenfalls durch Modell C erfassen. Dabei nimmt die Chemisorptionskonstante für CO_2 jedoch durchweg negative Werte an. Dieser Befund bedeutet, daß die Anwesenheit von CO_2 die inhibierende Wirkung der Chemisorption von F_2O herabsetzt. Diese und weitere Schlußfolgerungen wären jedoch spekulativ, da es stets fragwürdig ist, aus makrokinetischen Messungen über Teilschritte komplexer Reaktionen eindeutige Schlüsse ziehen zu wollen. Es ist aber gelungen auch für diesen Katalysator, eine für reaktionstechnische Zwecke brauchbare kinetische Beschreibung zu erzielen.

9. Symbolverzeichnis

- b_1 : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, $\text{cm}^3/\text{g s}$
- b_2, b_3 : Verhältnis von Sorptionskonstanten
- b_{10}, b_{20} : präexponentielle Faktoren
- C_i : Konzentration der Komponente i , mol/cm^3
- E : H_2/CO -Verhältnis am Reaktorausgang
- E_A : Aktivierungsenergie, kJ/mol
- h_{e_i} : Henrykonstante der Komponente i , $\text{kPa cm}^3/\text{mol}$
- I : H_2/CO -Verhältnis im Reaktoreingang
- K_i : Adsorptionskoeffizient der Komponente i
- K_P : Gleichgewichtskonstante für die Shiftreaktion (WGSR)
- k_1 : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Reaktion pseudo erster Ordnung in H_2 , $\text{cm}^3/\text{g s}$
- l_i : Länge der Komponente i im Janakchromatogramm, cm
- m_i : Masse der Komponente i , g
- \dot{m}_i : Massenstrom der Komponente i , g/min
- n : Stöchiometriezahl, H/C -Verhältnis in Produkten
- \dot{n}_i : Molstrom der Komponente i , mol/min
- P : Gesamtdruck, MPa
- P_i : Partialdruck der Komponente i , MPa
- q_{Ads} : scheinbare Adsorptionswärme, kJ/mol
- R : allgemeine Gaskonstanten, $\text{MPa dm}^3/\text{K mol}$
- $-r_{\text{CO}+\text{H}_2}$: Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeit, $\text{mol}/\text{g s}$
- r_1 : Geschwindigkeit der primären Synthesereaktion, $\text{mol}/\text{g s}$
- r_2 : Geschwindigkeit der Hinreaktion der Wasserkonvertierung, $\text{mol}/\text{g s}$
- r_3 : Geschwindigkeit der Rückreaktion der Wasserkonvertierung, $\text{mol}/\text{g s}$

r_p	: Kettenwachstumsgeschwindigkeit
r_t	: Geschwindigkeit für den Kettenabbruch
S_i	: Selektivität des Produkts mit der C-Zahl i (i = C-Zahl nur in Abschnitt 2.4)
T	: Temperatur, K
U	: H_2O -Verbrauchsverhältnis
V_{sl}	: Suspensionsvolumen, cm^3
\dot{V}_i	: Gasvolumenstrom der Komponente i , l/min
V_M	: Molvolumen bei STP, l/min
x_i	: Molenbruch der Komponente i
X_i	: Umsatz der Komponente i
z	: relativer Anteil des konvertierten Produktwassers

Griechische Symbole

α	: Kettenwachstumswahrscheinlichkeit
β	: Parameter definiert in Gl. (5.55)
ΔN	: Molzahldifferenz zwischen Reaktoreingang und -ausgang
ρ_L	: Flüssigkeitsdichte, kg/cm^3
τ_G	: Verweilzeit des Gases, min

Index

O	: Reaktoreingang
1	: Reaktorausgang
i	: Komponente i
G	: Gasphase

Abkürzungen

EDS	: Exxon-Donor-Verfahren
FE	: Forschung und Entwicklung

FK : Konvertierter Bruchteil des zudosierten Wassers
FTS : Fischer-Tropsch-Synthese
KW : Kohlenwasserstoff
LHS : Gleichgewicht auf der linken Seite
MTG : Benzinsynthese aus Methanol
S : Synthese
SK : Konvertiertes Synthesewasser
SRC : Solvent Refined Coal
VP NP : vor und nach der Druckerhöhung
WGSR : Wassergasverschiebungsreaktion

10. Literaturverzeichnis

- / 1/ Schlesinger, M.D.; Beson, H.E.; Murphy, E.M.;
Storch, H.H.,
Ind.Eng.Chem., 46 (1954), 1322
- / 2/ Anderson, R.B.,
Catal.Rev.-Sci.Eng., 21 (1980), 53
- / 3/ Kälbel, H.; Ralek, M.,
"Chemierohstoffe aus Kohle", Herausg. von J. Falbe,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977
- / 4/ Schulz, E.; Cronje, E.,
"Ullmanns" Band 14, Verlag Chemie 1977
- / 5/ Stenger, H.G.; Askonas, C.F.,
Ind.Eng.Chem.Fundam., eingereicht
- / 6/ Pichler, H.; Hector, A.,
Carbonmonoxide-Wasserstoffreaktion in: Encyclopedica of
Chemical Technology, (Kirk-Othmer), 2. Aufl., Bd. 4,
S. 446
- / 7/ Dry, M.E.,
Brennstoff-Chem. 50 (1969), 193
- / 8/ Dry, M.E.; Schingles, T.; Boschoff, L.J.;
C.S. von E. Dotha,
J. Catalysis 17 (1970), 347
- / 9/ Olivè, G.E.; Olivè, S.,
Polymerisation, Verlag Chemie, Weinheim 1969
- /10/ Flory, P.,
J.Am.Chem.Soc. 58 (1936), 1877
- /11/ Deckwer, W.-D., Serpenen, Y.; Ralek, M.; Schmidt, B.,
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 21 (1982), 222
- /12/ Egiebor, N.D.; Cooper, W.C.,
Applied Catalysis 14 (1985), 323

- /13/ Dictor, R.A.; Bell, A.T.,
Ind.Eng.Chem.Process Dev. 22 (1983), 678
- /14/ Muff, G.A.; Satterfield, C.N.,
J. Catalysis 85 (1984), 370
- /15/ König, L.; Gaube, J.,
Chem.-Ing.-Tech. 55 (1983), 14
- /16/ Büsseneier, B.; Frohning, C.D.; Cornils, B.,
Hydrocarbon Process, 11 (1976), 105
- /17/ Kitzelmann, D.; Vielstich, W.; Dittrich, T.,
Chem.-Ing.-Tech. 49 (1977), 463
- /18/ Kitzelmann, D.; Vielstich, W.,
2. Kolloquium Fischer-Tropsch-Synthese, Jülich 1978
- /19/ Kölbel, H.; Tillmetz, K.D.,
Belg. Pat. 837 628 (1976)
- /20/ Zeinel Deen, A.; Jacobs, J.; Baerns, M.,
Ger.Chem.Eng. 2 (1979), 139
- /21/ Rao, V.U.S.; Cormley, R.J.,
Hydrocarbon Process 11 (1980), 139
- /22/ Bhasin, M.K.; Bartley, W.J.; Elegen, P.C.; Wilson, T.P.,
J. Catalysis 54 (1978), 120
- /23/ Madon, R.J.,
J. Catalysis 57 (1979), 183
- /24/ Ballivet-Tkatchenko, D.; Condurier, G.; Mozzanego, H.,
Proc.Int.Symp. on Catalysis by Zeolithes, Ecully
(Lyon), Frankreich 1980
- /25/ Jacobs, P.A.,
Proc.Int.Symp. on Catalysis by Zeolithes, Ecully
(Lyon), Frankreich 1980

- /26/ Caesar, P.D.; Brennan, J.A.; Garwood, W.E.; Cizic, J.,
J. Catalysis 56 (1979), 274
- /27/ Lehmann, H.J.; Hai Nguyen-Ngoc; Deckwer, W.-D.;
Ralek, M.,
Chem.-Ing.-Tech. 54 (1982), 52
- /28/ Frohning, C.D.; Rottig, W.; Schnur, F.,
"Chemierohstoffe aus Kohle", Herg. von J. Falbe,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977
- /29/ Dry, M.E.,
Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev. 15 (1976), 282
- /30/ Huff, G.; Satterfield, C.N.,
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 23 (1984), 696
- /31/ Anderson, R.B.,
In P.H. Emmett (Ed.), Catalysis IV (1956)
- /32/ Bub, G.; Baerns, M.; Büssemeier, B.; Frohning, C.,
Chem.Eng.Sci. 35 (1980), 348
- /33/ Nettelhoff, E.; Kokuun, R.; Ledakowicz, S.;
Deckwer, W.-D.,
Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984), 638
Ger.Chem.Eng.Sci. 35 (1985), 175
- /34/ Satterfield, C.N.; Huff, G.,
Chem.Eng.Sci. 35 (1980), 195
- /35/ Nettelhoff, E.,
Dissertation, Universität Oldenburg (1985)
- /36/ Dry, M.E.; Shingles, T.; Boshoff, L.J.; Oosthuizen, G.J.,
J. Catalysis 15 (1969), 190
- /37/ Araki, M.; Donec, V.,
J. Catalysis 44 (1976), 439
- /38/ Fichler, E.; Schulz, H.,
Chem.-Ing.-Tech. 42 (1970), 1162

- /39/ Carroll, E.,
Air Products and Chemical Inc., Priv. Mitteilung
- /40/ Kuo, J.C.N.,
Report (Mobil Res.Dev.Corp.), DOE Contract
Nr. DE-AC 22-60PC30022 (1983)
- /41/ Kölbel, H.; Tillmetz, K.O.,
Deutsche Offenlegungsschrift 2507647 (1976), Belg.
Patent 83762E (1976)
- /42/ Nguyen-Ngoc., H.,
Dissertation, Technische Universität Berlin (1983)
- /43/ Deckwer, W.-D.; Lehmann, H.-J.; Ralek, M.; Schmidt, B.,
Chem.-Ing.-Tech. 53 (1981), 818
- /44/ Peter, S.; Weinert, M.;
Z. Physik. Chemie (Frankfurt) 5 (1955), 114
- /45/ Bericht 1983 zum BMT-Projekt 521-4003-G3C1323
Deckwer, W.-D., Universität Oldenburg
- /46/ Ledakowicz, S.; Nettelhoff, H.; Deckwer, W.-D.,
Ind.Eng.Chem.Fundam. 23 (1984), 510
- /47/ Gaube, J.; Rochstadt, C.; Schliebs, B.; Sudheimer, G.,
Forschungsbericht BMT-FB-TEA 1010A
- /48/ Sanders, E.,
Dissertation, Universität Oldenburg (1985)
- /49/ Friedman, S.; Schlesinger, M.D.,
US. Bur. Mines Bull., (1964), 614
- /50/ Ledakowicz, S.; Nettelhoff, H.; Kokuun, R.;
Deckwer, W.-D.,
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 24 (1985), 1043
- /51/ Newsome, D.S.,
Catal. Rev.-Sci.Eng. 21 (1980), 275

- /52/ Sattorfield, C.N.; Huff, G.A.,
Can.J.Chem.Eng. 60 (1982), 159
- /53/ Arakawa, H.; Bell, A.T.,
Ind.Eng.Chem.Process.Des.Dev. 22 (1983), 97
- /54/ Himmelblau, D.M.,
"Process Analysis by Statistical Methods",
J. Wiley & Sons, New York, 1970, S. 194
- /55/ Deckwer, W.-D.; Serpemen, Y.; Palek, M.; Schmitdt, B.,
Chem.Eng.Sci. 36 (1981), 765
- /56/ Deckwer, W.-D.; Kokuun, R.; Sanders, E.; Ledakowicz, S.,
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., angenommen
- /57/ Deckwer, W.-D.,
Erdöl und Kohle - Erdgas-Petrochemie 35 (1982), 242
- /58/ Palek, M.; Müller, H.,
Priv. Mitteilung

Lebenslauf

- 12.07.1947 Geboren in Eimi (TOYAMA) als Sohn des
Tazuo Kokuun und seiner Ehefrau Kaori
Kokuun
- 1954 - 1960 Yashiro-Shogakko in Eimi (Grundschule)
- 1960 - 1963 Yashiro-Junio-Highschool in Eimi
- 1964 - 1968 Kundan-Highschool in Tokyo
- 04.1968 - 03.1970 Studium der Fachrichtung Mathematik an
der Josai-Universität in Saitama
- 04.1970 - 03.1973 Studium der Fachrichtung Chemie an der
Josai-Universität in Saitama
- 04.1973 - 03.1975 Chiba Universität in Chiba (Biochemie)
als Forschungsstudent
- 1974 - 1976 Gleichzeitig als Lehrer an einer High-
school (Biologie und Chemie)
- 1976 - 1978 Sprachkurs in Deutsch in Saarbrücken
(Universität)
- 1978 - 1982 Studium der Fachrichtung Chemie an der
Universität Oldenburg
- Seit 10.1982 Beschäftigt im Fachbereich Chemie der
Universität Oldenburg, anfertigen der
Dissertation in der Arbeitsgruppe
Technische Chemie
- 20.09.1982 Eheschließung mit Michiko Takamatzu