

kennzeichnet waren. Die Produktgasspektren entsprachen einander. In den Fällen, in denen flüssige Produkte gebildet wurden, entsprachen sich die Spektren dieser höheren Kohlenwasserstoffe ebenfalls.

Die praktische Arbeit an Blasen säule und Festbettreaktoren zeigte, daß den Nachteilen, die die Suspensionstechnik mit sich bringt (schwieriges Anfahren des Reaktors, aufwendige Maßnahmen gegen Übersäumen, Trennung Flüssigprodukt/Flüssigphase im Reaktor usw.) einige Vorteile gegenüberstehen. So muß der Katalysator vor dem Einsatz im Festbettreaktor pelletisiert werden, damit Austrag aus dem Reaktor verladen wird. Ferner ist die Abfuhr der Reaktionswärme in der Blasen säule einfacher zu bewerkstelligen; Hot Spots und Verkoken des Reaktors sind somit nicht zu befürchten.

5.18 Vergleich mit den Ergebnissen aus einer technischen Anlage

Von Kölbl, Ackermann, Engelhardt 1956/ wurden Ergebnisse von Fischer-Tropsch-Versuchen veröffentlicht, die in einer halbtechnischen Versuchsanlage nach dem Kölbl-Rheinpfeuben-Flüssigphasenprinzip erhalten wurden. Diese Versuchsanlage wurde 1953 in Betrieb genommen. Kennwerte des Reaktors werden in Tabelle 20 der in dieser Arbeit verwendeten Blasen säule gegenübergestellt:

Volumen Suspension einschl. dispergier- tem Gas [l]	10000	0.12
Katalysatormetall [g]	880000	0.69
Synthesegas [Nm ³ /h]	2700	12
Raumgeschwind. [h ⁻¹]	270	100
Katalysatorkonzentr. (Metall), expandier- te Säule [g/l]	88	5.6
Leerrohrlineargeschw. Reaktionsbed. [cm/s]	9.5	0.45
Katalysatorbelastung [Nm ³ /(kg·h)]	3.1	17.4

Tab. 20: Betriebsdaten einer Kölbl-Rheinpfeuben-Versuchsanlage in halbtechnischem Maßstab /Kölbl, Ackermann, Engelhardt 1956/, verglichen mit dem in dieser Arbeit verwendeten Reaktor

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, unterscheiden sich die beiden verglichenen Reaktoren nicht nur durch ihre unterschiedliche Größe, sondern auch durch Kennwerte wie Katalysatorkonzentration, Leerrohrlineargeschwindigkeit und Katalysatorbelastung. Unter diesem Aspekt muß der Vergleich der Reaktionsser-

gebnisse gesehen werden, der in Tabelle 21 zusammengefaßt ist:

	Halbtechnikums- reaktor nach /Köbel, Acker- mann, Engelhardt 1956/	Blasensäulen- reaktor, ver- wendet in dieser Arbeit
CO-Umsatz [%]	91	max. 14
C ₁₊ [g/Nm ³]	178	max. 44

Tab. 21 Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse einer Halb-
technikumsanlage (T=265°C, p=12 at, Eisenfällungskatalysa-
tor) mit den Ergebnissen dieser Arbeit

Aus Tabelle 21 sind die großen Unterschiede zwischen der industriellen Anlage und dem Blasensäulenreaktor, der in dieser Arbeit eingesetzt wurde, ersichtlich. Angesicht der geringen Abmessungen des in dieser Arbeit beschriebenen Reaktors verwindert das Ergebnis jedoch nicht: durch die dreifach höhere Katalysatorbelastung und durch den extrem kleinen Reaktordurchmesser ist die Ausbildung einer effektiven Blasensäule nicht möglich.

Zieht man die Tatsache, daß bei den Versuchen im Köbel-
Reaktor die Katalysatorbelastung bedeutend niedriger liegt, in Betracht, so erklärt sich der niedrigere Umsatz, der in dem Blasensäulenreaktor dieser Arbeit erzielt wurde.

6. Zusammenfassung:

1. Seit 1934 dient die Mitte der zwanziger Jahre entwickelte Fischer-Tropsch-Synthese zur großtechnischen Herstellung von Fahrbenzin, Diesel und Grundchemikalien für die chemische Industrie aus kohlestämmigem Synthesegas, zukünftig auch auf der Basis von Erdgas. Hierbei wird (hauptsächlich eisen- und kobaltkatalysiert) Kohlenmonoxid und Wasserstoff in ein Gemisch aus vorzugsweise geradkettigen, in geringem Umfang auch verzweigten Kohlenwasserstoffen sowie von sauerstoffhaltigen Verbindungen überführt. Ziel dieser Arbeit ist es, Eisen- bzw. Kobaltkatalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese mit neuartigen zeolithischen Materialien zu kombinieren und den Einfluß dieser Kontakte auf Produktverteilung, Selektivität, Umsatz und Standzeiten zu untersuchen. Die Reaktionen wurden unter gewählten Standardbedingungen durchgeführt; Aufgabe dieses Katalysatorscreenings war es nicht, eine Optimierung der Reaktionsparameter durch umfangreiche Reihenversuche vorzunehmen.

2. In den letzten 20 Jahren wurden Zeolithe als Träger für Fischer-Tropsch-Katalysatoren getestet, mit dem Ziel, unter Ausnutzung ihrer Formselektivität vorzugsweise niedere Kohlenwasserstoffe, besonders Olefine, zu erzeugen. Verschiedene Autoren benutzten hierbei die verfügbaren Zeolithe X, Y, A und ZSM-5.

3. Als Katalysatorträger wurden in dieser Arbeit in jüngster Zeit verfügbar gewordene Zeolithe mit superweiten Poren untersucht und die Ergebnisse in der Fischer-Tropsch-Synthese mit denen verglichen, die mit kleinerporigen Zeolithen als Trägermaterialien und einem trägerfreien Referenzkatalysator erzielt wurden. Folgende Vorteile versprechen grobporige Zeolithe zu besitzen:

- Die in der Fischer-Tropsch-Synthese aktiven Metallatome lagern sich innerhalb der Poren des Zeolithen ein und sind hierdurch vor Abrieb geschützt. Dieses ist von Bedeutung beim Einsatz in der Wirbelschicht und im Flugaustaubreaktor.

- Durch die einheitliche Porengröße tritt der Molsiebefeckt auf: nur Gasmoleküle mit einem beschränkten Durchmesser können auf die Metallatome innerhalb der Poren treffen, und von den gebildeten Kohlenwasserstoffen sind nur die in der Lage, das Porensystem wieder zu verlassen, die eine bestimmte Größe nicht überschreiten. Dieses ist von Bedeutung für die Verschiebung der Selektivität von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen hin zur Diesel- und Benzinfraktion.
- Die von Fischer-Tropsch Katalysatoren bekannte Aktivitätsabnahme durch Blockierung der Poren mit abgeschiedenem Kohlenstoff ('Verkokung') sollte bei grobporigen Trägern in geringerem Maße auftreten als bei 'klassischen' Katalysatoren oder beim Einsatz engerporiger Zeolithe.

4. Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende zeolithische Träger untersucht:

- Eriolit (8-Ring, Kanalgröße 3.6 x 5.1 Å)
- Mordenit (12- und 8-Ring, Kanalgröße 6.5 x 7.0 Å und 2.6 x 5.7 Å)
- Zeolith L (12-Ring, Kanalgröße 7.1 Å)
- Zeolith Ω (12-Ring, superweit)
- Zeolith β (12-Ring, superweit mit Kantenlängen des Gitters von 12.4 x 26.5 Å und 12.4 x 14.5 Å).

5. Die zeolithhaltigen Katalysatoren wurden hergestellt mittels Fällung aus wäßriger Lösung der Nitrate von Eisen oder Kobalt oder mittels Kompleximprägnierung mit $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Letztere Methode bietet den Vorteil, daß die Herstellung der Kontakte ohne Fremdatome erfolgt.

6. Als Reaktor für die Versuche diente ein Blasensäulenreaktor mit folgenden Kennwerten:

- Innendurchmesser 1.5 cm, Porendurchmesser des Gasverteilers 100 μ
- Ruheshöhe 0.42 m, Betriebshöhe 0.70 m mit Paraffin als Flüssigphase
- relativer Gasgehalt 0.4

- Raumgeschwindigkeit 100 h^{-1} , bezogen auf die Betriebshöhe des 3-Phasen-Systems Gas-Flüssigphase-Feststoffkatalysator
 - Kontaktbelastung 0.017 Nm^3 je g Katalysatormetall und h
 - lineare Leerrohrgeschwindigkeit bei Standardbedingungen 2.35 cm/s, 0.45 cm/s bei 250°C und 10 bar
7. Die Experimente, die dieser Arbeit zugrunde liegen, wurden in dem für die Fischer-Tropsch-Synthese typischen Temperaturbereich von 200 bis 300°C durchgeführt. Ein Arbeitsdruck von 10 bar und ein CO/H_2 -Verhältnis von 1:1 wurden für die Versuche ausgewählt; zur Untersuchung der Druckabhängigkeit und Abhängigkeit von der Eduktgaszusammensetzung wurden einige Kontakte auch bei 15 bar und bei einem CO/H_2 -Verhältnis von 0.6 eingesetzt.

8. Durch EDX-Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß die Verteilung der Metallatome über die gesamte Katalysatoroberfläche annähernd homogen ist. Dieses beweist, daß Kompleximprägnierung als Dotierungsmethode eine gleichmäßige Beladung der Zeolithe mit Katalysatormetall bewährleistet. Analysen von Kontakten vor und nach dem Einsatz in der Fischer-Tropsch-Synthese zeigten, daß durch die Katalysatoraktivierung sowie durch die eigentliche Fischer-Tropsch-Synthese kein Katalysatormetall ausgetragen wird, was auf lange Standzeiten der Kontakte hindeutet.

9. Im Vergleich zu den Versuchen mit einem trägerfreien Eisenfällungskatalysator und mit kleinporigen Trägermaterialien zeigten sich folgende Unterschiede:

- Die Bildung von CO_2 , die beim trägerfreien Katalysator und bei Einsatz von kleinporigen Zeolithen (Eriolit bzw. Mordenit) begünstigt ist, tritt bei grobporigen Trägern (Zeolith L, Ω und β) in den Hintergrund. Der Umsatz, bezogen auf CO, beträgt bei den Trägerkontakten bis zu 14 %.
- Bei Einsatz der Zeolithe β und Ω wurden Kohlenwasserstoffe im C-Bereich von C_6+ erhalten. Das Flüssigprodukt bestand aus einer leichteren, wasserlöslichen

Phase (die zu etwa 80 Gew.-% aus H_2O und zu etwa 20 Gew.-% aus ein- und mehrwertigen organischen Säuren bestand) und aus einer (aromatenfreien) organischen Phase. Das Maximum der Kohlenwasserstoff-Bildung lag bei C_{10} (Zeolith β) bzw. C_{16} (Zeolith η). Die Ausbeute an Flüssigprodukten betrug maximal 0.75 Liter Flüssigprodukt je kg Katalysatormetall und Stunde. Im C-Bereich von C_8 bis C_{13} wurden neben n-Alkanen als Hauptprodukt auch Olefine und iso-Alkane gebildet, eventuell resultierend aus dem sauren Charakter der Zeolithe.

- Es zeigte sich, daß bei grobporigen Zeolithen die Abtragung von Kohlenstoff weniger schnell zur Verringerung der Katalysatoraktivität mit der Zeit führte; sowohl Umsatz als auch Produktspektren blieben über einen längeren Zeitraum unverändert.

10. Erfahrungsgemäß ist die Fischer-Tropsch-Synthese stark druckabhängig. Es zeigte sich, daß die Kettenlänge der gebildeten Kohlenwasserstoffe bei erhöhtem Druck zu längeren Verbindungen verschoben war. Schon ab $200^\circ C$ bildeten sich bei einem Druck von 15 bar flüssige Produkte; bei 10 bar trat die Bildung von längerkettingen Kohlenwasserstoffen erst ab $240^\circ C$ auf.

11. Das Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff im Synthesegas nimmt großen Einfluß auf den Verlauf der Fischer-Tropsch-Synthese. Bei einem CO/H_2 -Verhältnis von 1.0 war der CO-Umsatz zwar geringer als bei einem Verhältnis von 0*6, jedoch wurden nur bei Einsatz von wasserstoffarmem Synthesegas nennenswerte Flüssigprodukte gebildet.

12. Im Vergleich zu Versuchen mit gleichen Katalysatoren unter analogen Bedingungen (bezüglich T, P, Katalysatorbelastung, Raumgeschwindigkeit) in Festbettreaktoren zeigte sich, daß der Umsatz, erzielt im verwendeten Blasensäulenreaktor, erheblich niedriger lag. Ein Grund hierfür wird in der Geometrie der Blasensäule liegen; Durchmesser (1.5 cm) und Flüssighöhe (42 cm Ruhöhe bzw. 70 cm begast) befinden sich an der untersten Grenze der reaktionstechnisch sinn-

vollen Abmessungen.
Die Produktspektren der Gas- und der Flüssigphase aus Festbett- und Blasensäulenreaktor entsprachen einander.

13. Allgemein kann gesagt werden, daß ein wesentlicher Vorteil der Fischer-Tropsch-Synthese darin liegt, daß Kohlenwasserstoffe gebildet werden, die schwefelfrei sind und sich somit vom Standpunkt des Umweltschutzes bestens für den Einsatz als Kraftstoff oder Grundstoff für die chemische Industrie eignen.

2. Anhang

2.1 Literaturverzeichnis

- Abdulahad, I., Ralek, M.
Die Fischer-Tropsch-Reaktion an zeolithischen Kobalt-, Nickel- und Eisenkontakten
Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 25 (1972) 187
- Anderson, R.B.,
Catalysis, Band IV, herausgegeben von Emmett, P.H.
New York (1956)
- Anderson, R.B., Hofer, L.J.E., Storch, H.H.
Der Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese
Chem.-Ing.-Tech. 30 (1958) 560
- Baerns, M., Bub, G., Naderwitz, P.
Reactor Modeling for Fischer-Tropsch-Synthesis
Proceedings of the 73. Annual AIChE Meeting, Chicago (1980)
- Ballivet-Tratchenko, D., Coudurier, G., Mozanaga, H.
Y-Zeolites loaded with Iron Carbonyl Complexes: Activity and Selectivity in CO + H₂ Conversion
Catalysis by Zeolites, Elsevier Publishing Company (1980) 309
- Ballivet-Tratchenko, D., Tratchenko, I.
Small Particles in Zeolites as Selective Catalysts for the Hydrocondensation of Carbon Monoxide
J. Mol. Catal. 13 (1981) 1
- Bain, T., Schmiester, G., Jacobs, P.A.
Characterization of a New Iron-on-Zeolite Y Fischer-Tropsch Catalyst
J. Phys. Chem. 20 (1986) 4851
- Blaß, E., Linneweber, K.-W., Lenge, J.
Untersuchungen über Katalysatoren, Selektivitäten und Reaktoren bei der Fischer-Tropsch-Synthese
BMFT-Forschungsbericht T 84-224 (1984)
- Bridgewater, A.V., Double, J.M.
Production Costs of Liquid Fuels from Biomass
Preprints of the Second and Final CEC Contractors Meeting of the Programme 'Production and Utilization of New Energy Vectors', 4.-5.10.1990, Palermo, Italy
- Bukur, D.B., Brown, R.F.
Fischer-Tropsch Synthesis in a Stirred Tank Slurry Reactor - Reaction Rate
Can. J. Chem. Eng. 65 (1987) 604
- Chang, C.D., Lang, W.H., Silvestri, A.J.
Synthesis Gas Conversion to Aromatic Hydrocarbons
J. Catal. 56 (1979) 268
- Chen, Y., Wang, H., Goodwin, J.
Effect of Preparation Methods on the Catalytic Properties of Zeolite-Supported Ruthenium in the FT-Synthesis
J. Catal. 83 (1983) 415
- Chen, Y., Wang, H., Goodwin, J.
Support Effects on CO Hydrogenation over Ru/Zeolite Catalysts
J. Catal. 85 (1984) 499
- Commenge, D., Chauvin, Y., Hugues, F., Basset, J.M., Olivier, D.
Catalytic Synthesis of Low Molecular Weight Olefins from CO and H₂ with Fe(CO)₅, Fe₃(CO)₁₂, and [HFe₃(CO)₁₁]⁻ Supported on Inorganic Oxides
J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1980) 154
- Decker, W.-D.
Neue Aspekte der Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas
Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 35 (1982) 242
- Dry, M.E.
Catalytic Aspects of Industrial Fischer-Tropsch Synthesis
J. Mol. Catal. 17 (1982) 133

Elvins, O.C., Nash, A.W.
Synthetic Fuels from Carbonoxide and Hydrogen
Fuel 5 (1926) 263

Fischer, F., Tropisch, H.
Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch
Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff
Brennstoff-Chemie 4 (1923) 276

Fischer, F., Tropisch, H.
Die Erdsölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungs-
produkten der Kohlen
Brennstoff-Chemie 2 (1926) 97

Fischer, F., Tropisch, H.
Über das Auftreten von Synthol bei der Durchführung der Erdöl-
synthese unter Druck und über die Synthese hochmolekularer
Paraffinkohlenwasserstoffe
Brennstoff-Chemie 8 (1927) 165

Frohning, C.D.
Fischer-Tropsch-Synthese
in: "Chemische Technologie", herausgegeben von **Winnacker, K.**
und **Küchler, L.**, 4. Auflage, Band 5
Carl Hanser Verlag, München (1981) 518

Garrett, L.W. Jr.
Gasoline from Coal via the Synthol Process
Chem. Ing. Prog. 56 (1960) 39

Haggin, J.
Steady Progress Continues in Fischer-Tropsch Technology
Chem. and Engng. News 68 (1990) 27

Hammer, H.
Zur Reaktionstechnik von Blasenkühlen-Reaktoren mit suspendier-
tem Katalysator
Habilitationsschrift, Berlin (1968)

Hammer, H.
Die Fischer-Tropsch-Synthese. Historischer Rückblick - Gegen-
wärtiger Stand - Zukunftsaussichten
Chem. Lab. Betr. 29 (1978) 343

Hammer, H.
Blasenkühlen-Reaktoren mit suspendiertem Feststoff: Grundlagen
- Auslegung - Anwendungen
Chem.-Ing.-Tech. 51 (1979) 295

**Hammer, H., Biendarra, G., Bittner, D., Friedrichs, G., Jo-
risch, W., Kopenhagen, H., Müller, S.**
Unkonventionelle heterogene Katalysatoren für die selektive Fi-
scher-Tropsch-Synthese
Proceedings der 27. DGMK-Haupttagung, 6.-8.10.1982, Aachen

**Hammer, H., Biendarra, G., Bittner, D., Friedrichs, G., Jo-
risch, W., Kopenhagen, H., Müller, S.**
Non-Conventional Heterogeneous Catalysts for the Selective Fi-
scher-Tropsch Synthesis
International Coal Conversion Conference, 16.-20.8.1982, Preto-
ria, Microfiche No. 61, hrsg. durch South African Institu-
tion of Chemical Engineers (SACHE) and Council of Scienti-
fic and Industrial Research (CSIR), Pretoria (1982)

Hammer, H., Bittner, D.
Eisen-Fällungskatalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese
Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 31 (1978) 369

Hammer, H., Schmal, M.
Zur Optimierung von Gas-Flüssigphase-Reaktoren mit suspendier-
tem Katalysator
Brennstoffchemie 49 (1968) 225

Herbert, W., Tramm, H.
Fischer-Tropsch-Synthese in Südafrika
Erdöl und Kohle 2 (1956) 363

- Hölderich, W., Galle, E.**
 Industrielle Anwendung zeolithischer Katalysatoren bei petro-
 chemischen Prozessen
 Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984) 908
- Kofer, L.J.E., Anderson, R.B., Peebles, W.C., Stein, K.C.**
 Chloride Poisoning of Iron-Copper Fischer-Tropsch Catalysts
 J. Phys. Colloid Chem. 55 (1951) 1201
- Hoogendoorn, J.C., Salomon, J.M.**
 SASOL: World's Largest Oil-From-Coal Plant
 Brit. Chem. Eng. (1957) 238
- Jolner, J.R., Kovach, J.J.**
 Sasol Two and Sasol Three
 Energy Process 2 (1982) 66
- Kerr, G.T.**
 Synthetische Zeolithe: Kristalle mit Löchern nach Maß
 Spektrum der Wissenschaft (1989) 94
- Kölbl, H.**
 Die Fischer-Tropsch-Synthese
 in: "Chemische Technologie", herausgegeben von **Winnacker, K.**
 und **Küchler, L.**, 2. Auflage, Band 3
 Carl Hanser Verlag, München (1959) 439
- Kölbl, H., Ackermann, P.**
 Großtechnische Versuche zur Fischer-Tropsch-Synthese in der
 Flüssigphase
 Brennstoff-Chemie 36 (1955) 347
- Kölbl, H., Ackermann, P., Engelhardt, F.**
 Neue Entwicklungen zur Kohlenwasserstoff-Synthese II. Fischer-
 Tropsch-Synthese im flüssigen Medium
 Erdöl und Kohle 2 (1956) 153, 225, 303

- Kölbl, H., Langheim, R.**
 Zur Kenntnis der bei der CO-Hydrirung an Eisenkatalysatoren
 gebildeten Carbide
 Erdöl und Kohle 2 (1949) 544
- Kölbl, H., Ralek, M.**
 Grundlagen der Fischer-Tropsch-Synthese
 in: **Falbe, J.**: "Chemierohstoffe aus Kohle"
 Georg Thieme Verlag (1977) 219
- Kölbl, H., Tillmetz, K.D.**
 Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauer-
 stoffhaltigen Verbindungen
 Offenlegungsschrift 2507647 (1976)
- Lee, D.-K., Ihm, S.-K.**
 Metal Loading Effect on CO Hydrogenation of Co/Y Zeolite prepa-
 red by Ion-Exchange and Carbonyl Complex Impregnation
 J. Catal. 106 (1989) 386
- Leith, I.**
 Catalytic Hydrogenation of Carbon Monoxide on Ruthenium Y-Zeo-
 lites
 J. Catal. 91 (1985) 283
- Lüngen, S.**
 Fischer-Tropsch-Mitteldruck-Synthese an Fe- und Co-Katalysato-
 ren unter Verwendung der Zeolithe L, β , Ω , ZSM 11 und 12,
 Erionit und Mordenit
 Dissertation RWTH Aachen (1991)
- Lin, T.-A., Schwartz, L., Butt, J.**
 Iron Alloy FT-Catalysts, FeCo on Y Zeolite
 J. Catal. 92 (1986) 177
- Massiani, P., Chauvin, B., Fajula, F., Figueras, F.**
 Activation of Zeolite Ω . I. Physicochemical Characterization of
 Calcined and Self-Streamed Samples
 Appl. Catal. 42 (1988) 105

Meier, W.M., Olson, D.H.
Atlas of Zeolite Structure Types
Butterworths (1987)

Mitsudo, T., Komiya, Y., Boku, H., Ishizawa, A.
Fischer-Tropsch Synthesis for Light Olefins using Iron Carbonyl-Alkali Metal Hydroxide/Zeolite Systems as Catalyst Precursors
Sekiya Gakkaiishi 31 (1988) 62

Marwal, G.W., Phillips, M.J.
Comments on Induction Periods for Synthesis of Hydrocarbons from Syngas over Metal/Zeolite Catalysts using a Two Stage Process
Appl. Catal. 43 (1988) 193

Pennline, H., Sidney, P.
Deactivation and Regeneration of a Promoted Transition-Metal-Zeolite Catalyst
Ind. Eng. Chem. Res. Dev. 25 (1986) 11

Pichler, H.
Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle
Carl Engler und Hans Bunte-Institut für Mineralöl- und Kohlenforschung und Institut für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie der Universität Karlsruhe (1970)

Pichler, H., Buftlieb, H.
Die Synthese von Paraffin an Rutheniumkatalysatoren bei Drucken bis zu 1000 Atm
Brennstoff-Chemie 21 (1940) 257

Pichler, H., Buftlieb, H.
Über das besondere Verhalten von Rutheniumkatalysatoren bei der Synthese hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffen
Brennstoff-Chemie 21 (1940) 273

Pichler, H., Buftlieb, H.
Einige Eigenschaften der an Rutheniumkatalysatoren aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken entstehenden festen Paraffine unter besonderer Berücksichtigung der bisher unbekanntesten höchstschmelzenden Anteile
Brennstoff-Chemie 21 (1949) 285

Pichler, H., Schulz, H.
Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂
Chem.-Ing.-Tech. 42 (1970) 1162

Ponac, V.
Some Aspects of the Mechanism of Methanation and Fischer-Tropsch Synthesis
Catal. Rev.-Sci. Eng. 18 (1978) 151

Puppe, L.
Zeolithe - Eigenschaften und technische Anwendungen
Chemie in unserer Zeit 20 (1986) 117

Rähse, W.
Precipitation of Iron Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis
React. Kinet. Catal. Lett. 6 (1977) 259

Rähse, W.
Untersuchung der kondensierten Eisenhydroxide
Z. anorg. allg. Chem. 438 (1978) 222

Roussseau, P.E., Merve, J.W. van der, Louwe, J.D.
Die Synthese der Produkte der Erdölindustrie auf Basis Kohle in Südafrika während des letzten Jahrzehnts
Brennstoff-Chemie 44 (1963) 162

Sano, T., Yanagisawa, K., Saito, K., Okabe, K.
Hydrogenation of Carbon Monoxide to form Light Olefins over Zeolite-Based Iron Catalysts
Appl. Catal. 192 (1983) 109

- Schulz, H.
Trends in Research and Development of Coal Conversion to Liquid
Fuels and Basic Chemicals in Europe
Pure Appl. Chem. 51 (1979) 2225
- Schulz, H., Cronjé, D.H.
Kohle, Fischer-Tropsch-Synthese
in: "Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie", Band 14
Verlag Chemie, 4. Auflage (1978) 329
- Shamsi, A., Rao, V.U.S., Gormley, R.J., Obermyer, R.T.
Influence of Preparative Procedure on the Activity and Selecti-
vity of FeZSM-5 Catalysts in Syngas Conversion
Appl. Catal. 27 (1986) 55
- Stencel, J., Rao, V., Diehl, J., Rhee, H.
Dual Cobalt Specification in Co/ZSM-5 Catalysts
J. Catal. 84 (1983) 20
- Storch, H.H., Golumble, N., Anderson, R.B.
The Fischer-Tropsch and Related Syntheses
John Wiley & Sons, New York (1951)
- Suib, S., McMahon, K., Tau, L., Bennett, C.
Synthesis, Characterization and FT-Studies of Iron-Containing
Zeolites
J. Catal. 89 (1984) 20
- Thompson, G.J., Vickers, A.G., Pujado, P.R.
Mathematically Modeled Comparison Fischer-Tropsch Reactor Sy-
stems
Proceedings of the 90th National Meeting of the A.I.C.E. (1981)
- Tisler, A., Müller, U., Unger, K.K.
Poröse Festkörper, Synthetische Zeolithe und Aluminophosphate
Nachr. Chem. Tech. Lab. 36 (1988) 624

- Tramm, H.
Zur Technik der Kohlenoxydrierung
Brennstoff-Chemie 33 (1952) 21
- Treacy, M.M.J., Newsam, J.M.
Two New Three-Dimensional Twelve-Ring Zeolite Frameworks of
which Zeolite Beta is a Disordered Intergrowth
Nature 332 (1988) 249
- Varma, R., Bakshi, N.N., Mathews, J.F., Ng, S.H.
Performance of Combined Cobalt-Nickel-Zirconia and HZSM-5 Cata-
lyst Systems for Carbonmonoxide Hydrogenation
Can. J. Chem. Eng. 63 (1985) 612
- Varma, R., Bakshi, N.N., Mathews, J.F., Ng, S.H.
Induction Periods for Synthesis of Hydrocarbons from Syngas
over Metal/Zeolite Catalysts using a Two Stage Process
Appl. Catal. 32 (1987) 191
- Wechem, H.M.H. van, Zuideweld, P.L., Senden, M.M.G.
The Shell Middle Distillate Synthesis Process
Preprints of The European Oil and Gas Conference 3 (1990) 152
9.-12.10.1990, Palermo, Italy
- Weitkamp, J., Ernst, S., Dauns, H., Gallei, E.
Formselektive Katalyse in Zeolithen
Chem.-Ing.-Tech. 58 (1986) 623
- Weisch, F.
Geschichte der chemischen Industrie
VVB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin 1981
- Winkler, D.R.
Fischer-Tropsch-Mitteldruck-Synthese an Eisenkontakten mit Zeo-
lithen ZSM 11, L, Mordenit und Erionit
Dissertation RWTH Aachen (1990)

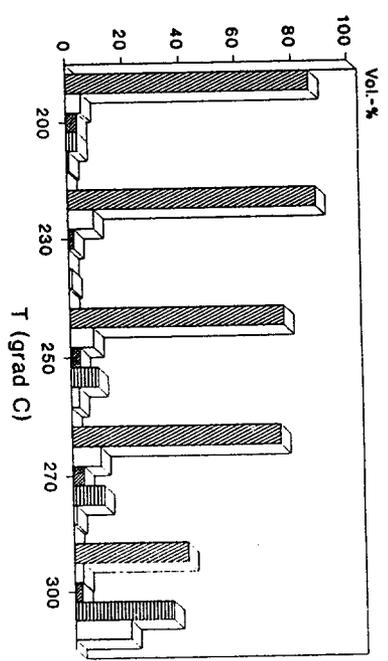
2.2 Verwendete Geräte

- Steuerung und Regelung
 - Steuerrechner: SCHNEIDER CPC6128
 - Elektronische Schaltungen: Eigenentwicklungen des Institutes für Brennstoffchemie und phys.-chem. Verfahrenstechnik der RWTH Aachen
 - Druckmeßumformer: LABOM Mess- und Regeltechnik GmbH
 - Massendurchflußregler, Druckregel Elektronik: MÄRTIG Mess- und Regeltechnik
 - Druckregelventil: Kämmer Ventil GmbH
 - Thermoelemente: TKI 05/50, TKI 20/50, Hersteller: Philips
- GC - Analytik für Flüssigphase
 - DANI 3900 mit einer Fused Silica Kapillarsäule PS - SE 54, 50 m Länge, $\phi = 0.25$ mm; FID - Detektor mit He als Trägergas und Phenol als Referenzsubstanz.
- GC - Analytik für Gasphase
 - für N_2 , O_2 , CO und CO_2 : Fischer - Hamilton - Gaspartitioner
 - Chromosorp P (MN) - Aluminiumsäule; 60 - 80 Mesh Korngröße; 6 feet Länge, $\phi = 1/4''$
 - Molekularsieb 13 X - Aluminiumsäule; 40 - 60 Mesh Korngröße; 6.5 feet Länge, $\phi = 3/16''$
 - WLD - Detektor mit He als Trägergas
 - für H_2 : Fischer - Hamilton - Gaspartitioner
 - Säulen: wie für N_2 , O_2 , CO und CO_2
 - WLD - Detektor mit He als Trägergas
- Kohlenwasserstoffe: Carlo Erba Fractovap 2101
- Parapack N - Edelstahlsäule, 80 - 100 Mesh Korngröße; 6 feet Länge, $\phi = 2$ mm
- FID - Detektor mit He als Trägergas

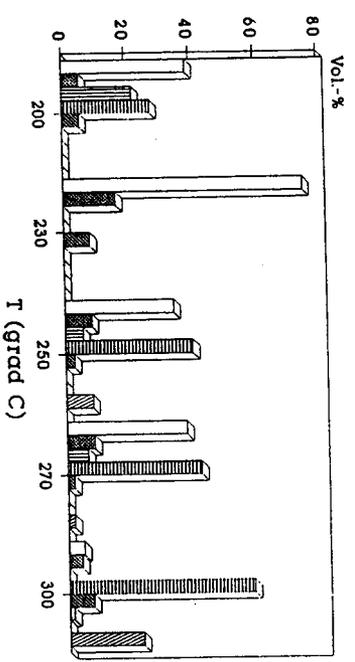
- Integratoren
 - Spectra - Physics SP 4270, SP 4290
- Rasterelektronenmikroskopie
 - JEOL ISM - 840 Surface Scanning Electron Microscope
- Energiedispersive Röntgenspektroskopie
 - TRACOR NORTHERN 5502 EDX - Spectroscopie

7.3 Diagramme

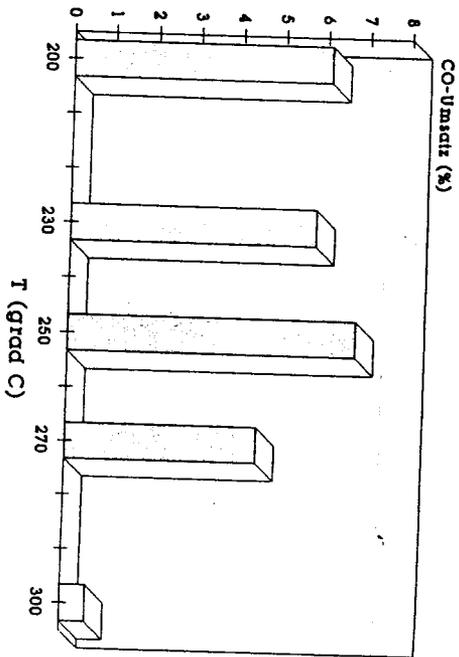
	Diagramm
Fe-Referenz-Fällungskatalysator	12 - 14
Fe-Fällungskatalysator auf Epsilon	15 - 17
Fe-Fällungskatalysator auf Mordenit	18 - 20
Co-Fällungskatalysator auf Zeolith L	21 - 23
Fe-Fällungskatalysator auf Zeolith L	24 - 26
Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith L	27 - 29
Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith η ,	30 - 32
CO/H ₂ -Verhältnis von 1.0	
Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith η ,	33 - 35
CO/H ₂ -Verhältnis von 0.6	
Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith β ,	36 - 38
p = 10 bar	
Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith β ,	39 - 41
p = 15 bar	
Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysatoren; CO-Umsatz	42



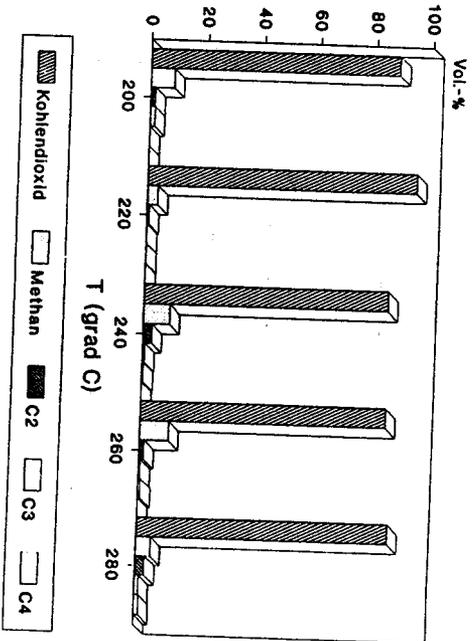
Diagr. 12: Fe-Referenz-Fällungskatalysator; Zusammensetzung des Produktgases



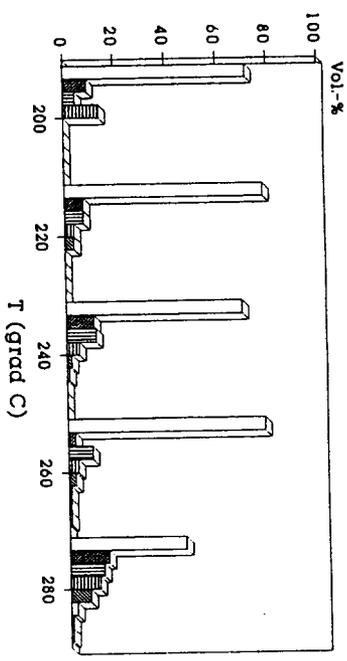
Diagr. 13: Fe-Referenz-Fällungskatalysator; Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Produktgas



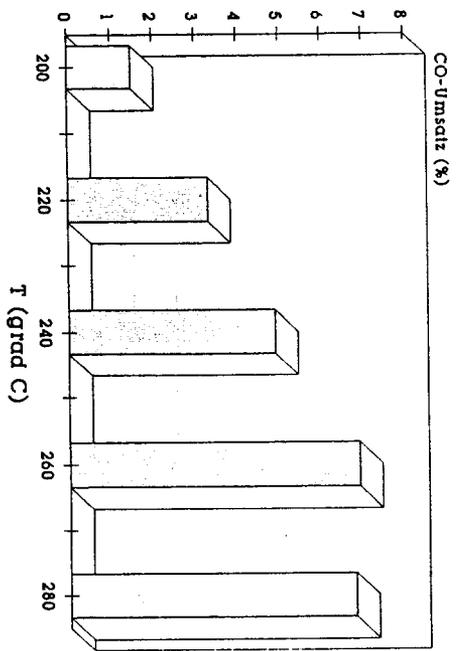
Diagr. 141 Fe-Referenz-Fällungskatalysator; CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur



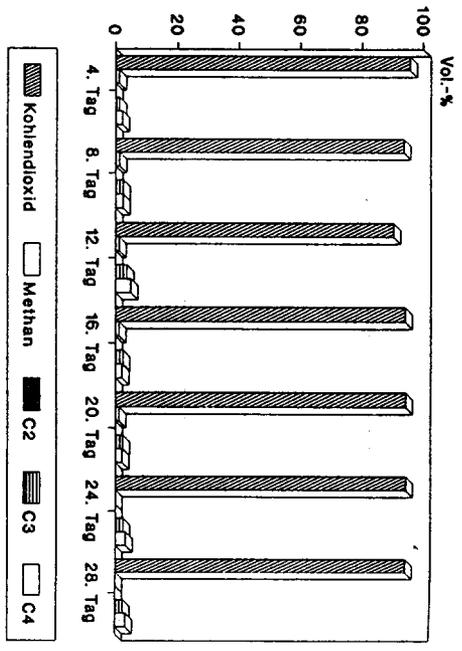
Diagr. 151 Fe-Fällungskatalysator auf Erionit; Zusammensetzung des Produktgases



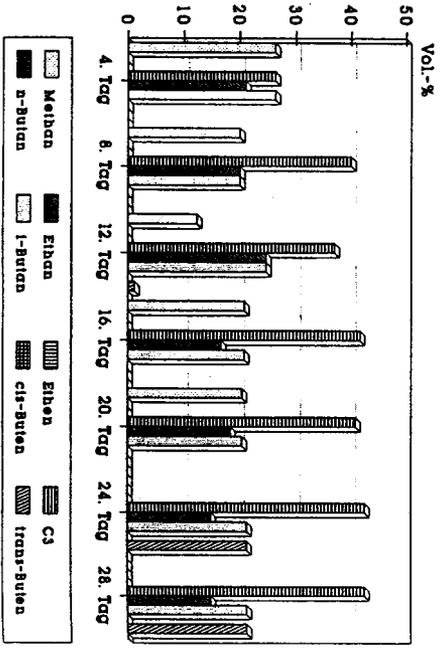
Diagr. 161 Fe-Fällungskatalysator auf Erionit; Zusammensetzung der Kohlenstoffe im Produktgas



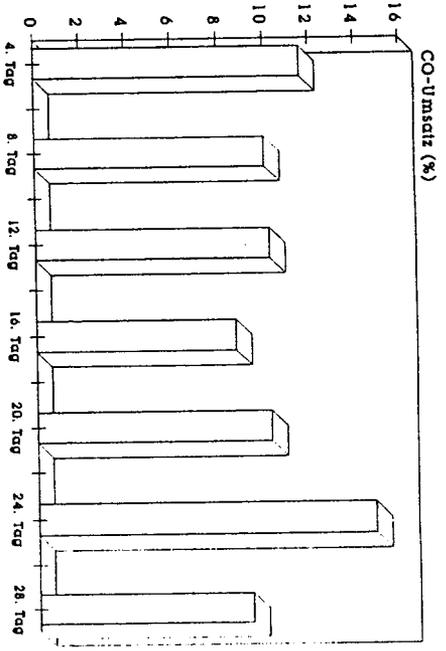
Diagr. 171 Fe-Fällungskatalysator auf Erionit; CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur



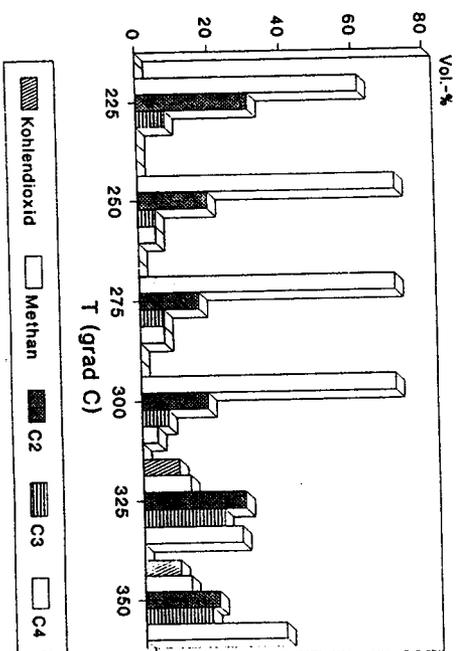
Diagr. 18: Fe-Fällungskatalysator auf Mordenit; Zusammensetzung des Produktgases



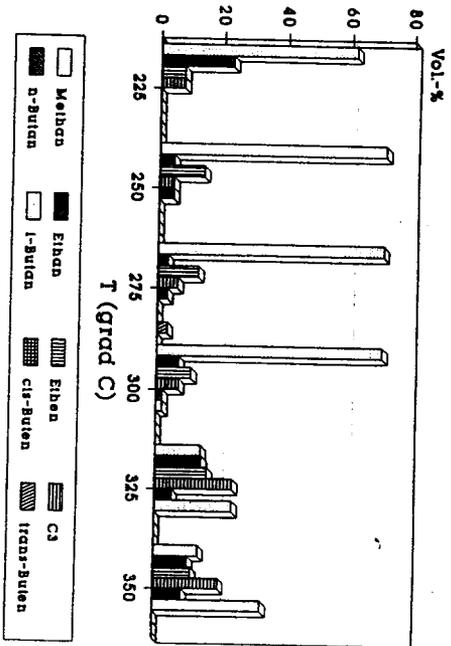
Diagr. 19: Fe-Fällungskatalysator auf Mordenit; Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Produktgas



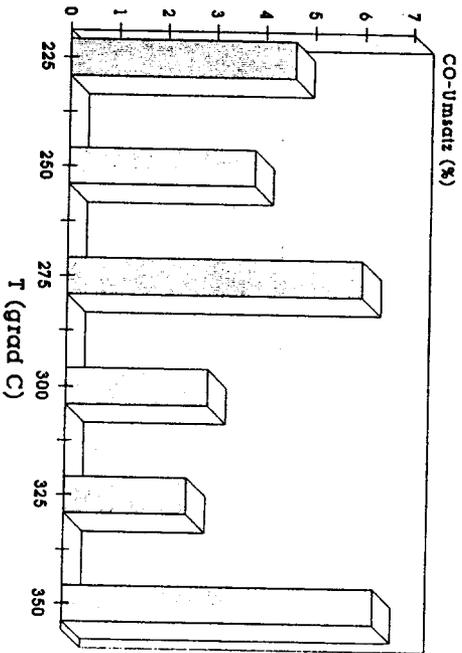
Diagr. 20: Fe-Fällungskatalysator auf Mordenit; CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit



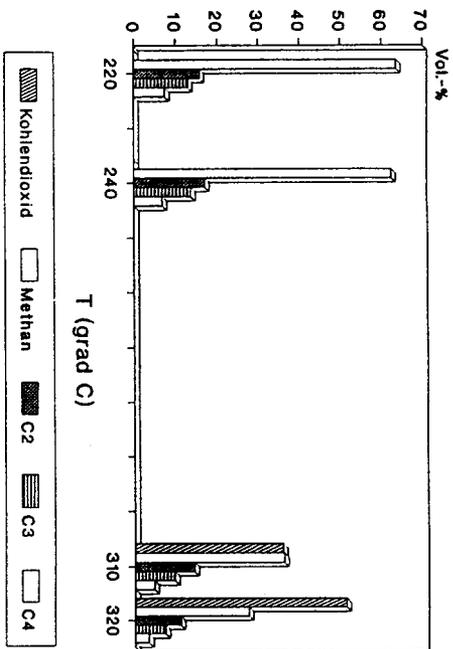
Diagr. 21: Co-Fällungskatalysator auf Zeolith L; Zusammensetzung des Produktgases



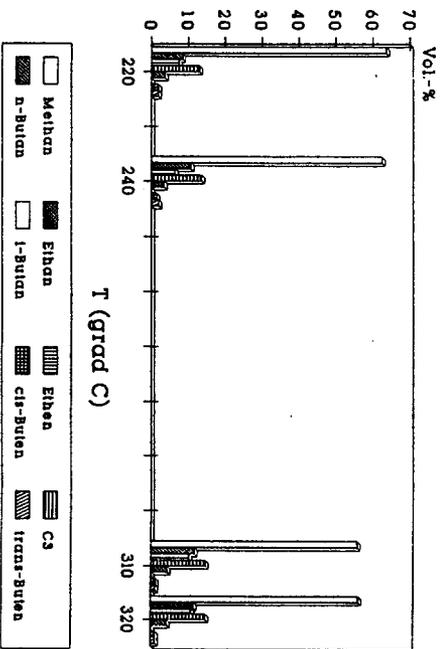
Diagr. 22: Co-Fällungskatalysator auf Zeolith L; Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Produktgas



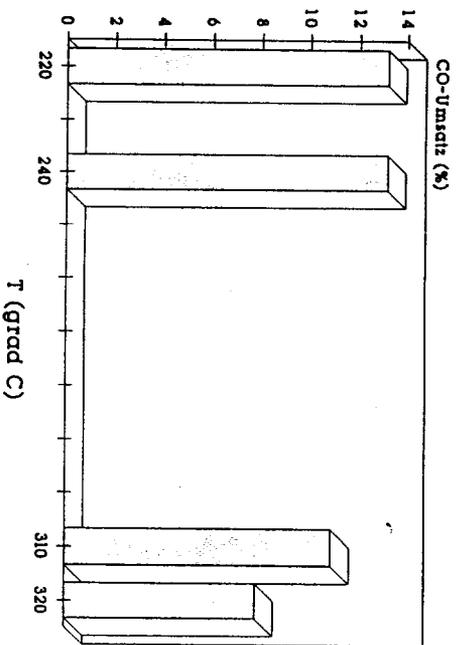
Diagr. 23: Co-Fällungskatalysator auf Zeolith L; CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur



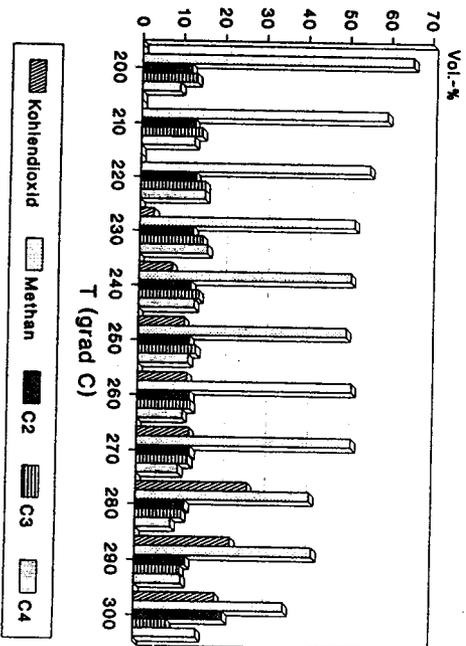
Diagr. 24: Fe-Fällungskatalysator auf Zeolith L; Zusammensetzung des Produktgases



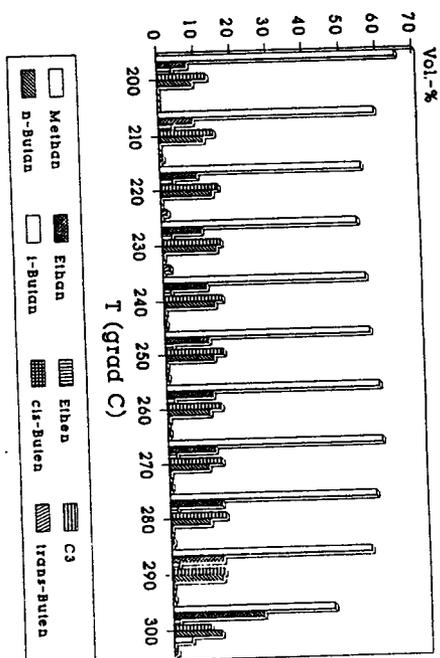
Diagr. 25: Fe-Fällungskatalysator auf Zeolith L; Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Produktgas



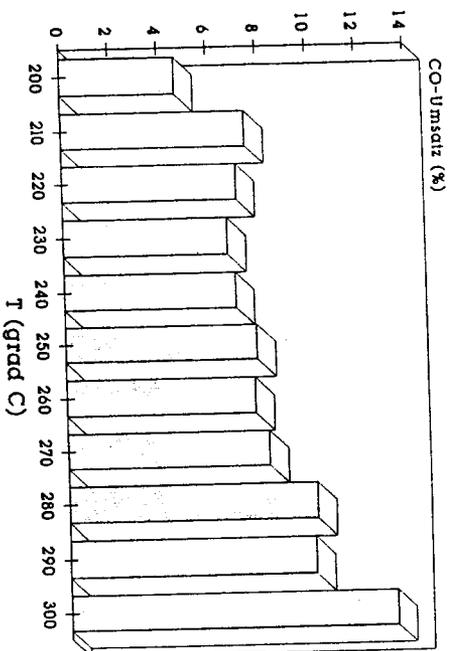
Diagr. 26: Fe-Fällungskatalysator auf Zeolith L; CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur



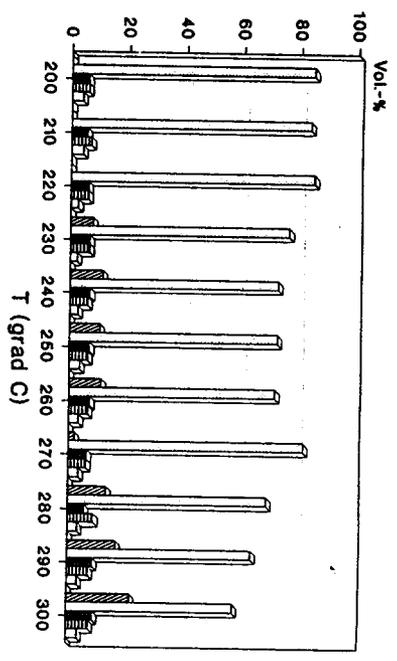
Diagr. 27: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith L; Zusammensetzung des Produktgases



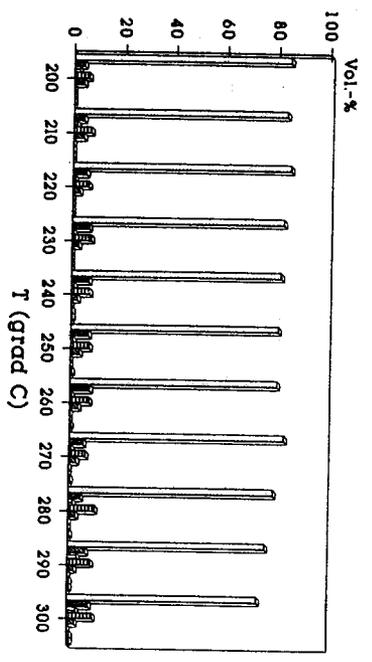
Diagr. 28: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith L; Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Produktgas



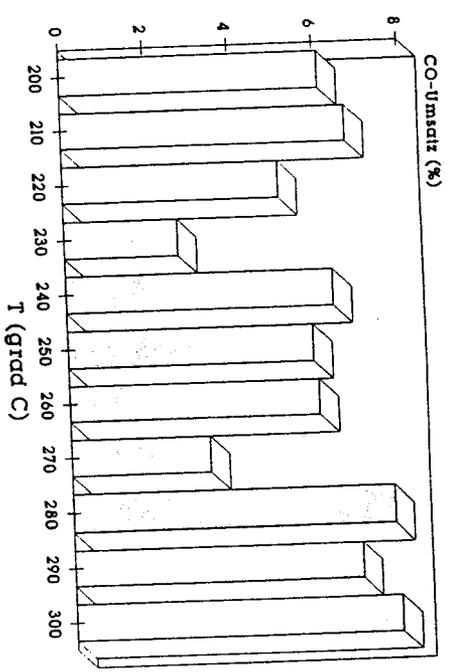
Diagr. 29: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith L; CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur



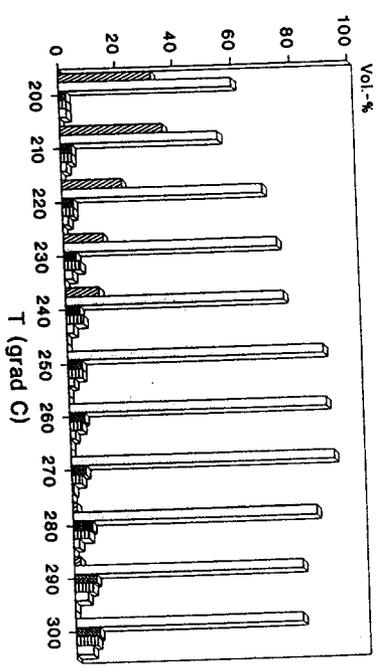
Diagr. 30: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith η ,
CO/H₂-Verhältnis von 1; Zusammensetzung des Produktgases



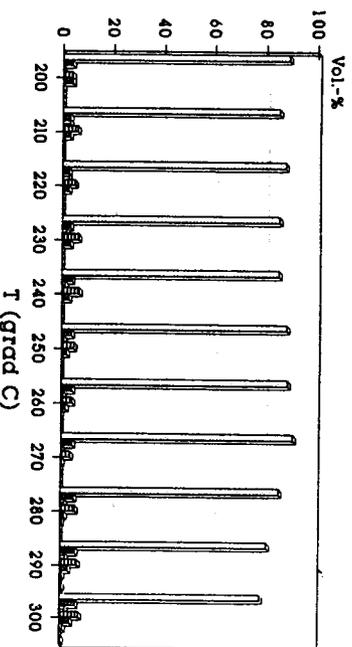
Diagr. 31: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith η ,
CO/H₂-Verhältnis von 1; Zusammensetzung der Kohlenwasser-
stoffe im Produktgas



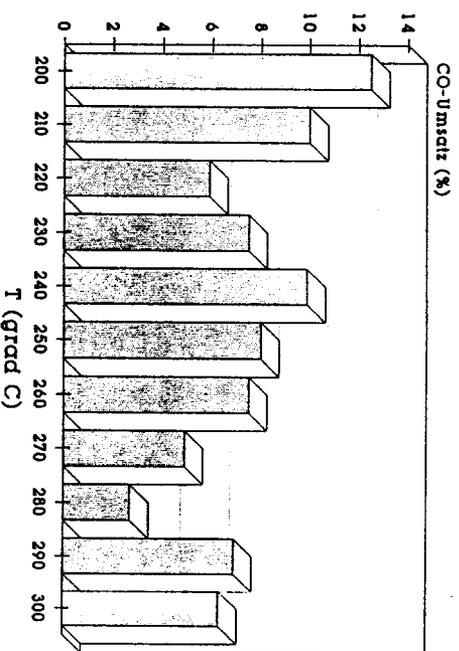
Diagr. 32: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith η ,
CO/H₂-Verhältnis von 1; CO-Umsatz in Abhängigkeit von der
Temperatur



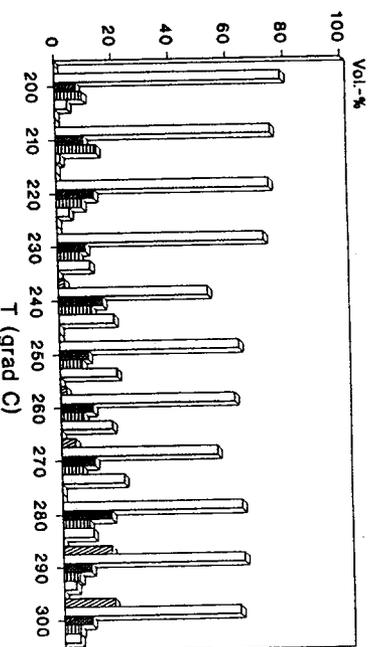
Diagr. 33: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith η ,
CO/H₂-Verhältnis von 0.6; Zusammensetzung des Produktgases



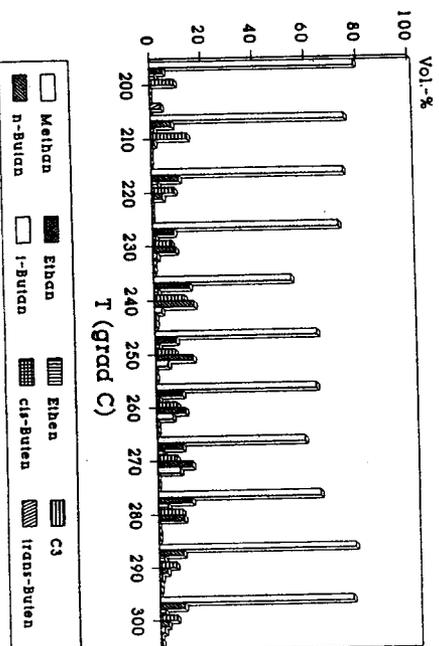
Diagr. 34: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith U, CO/H₂-Verhältnis von 0.6; Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Produktgas



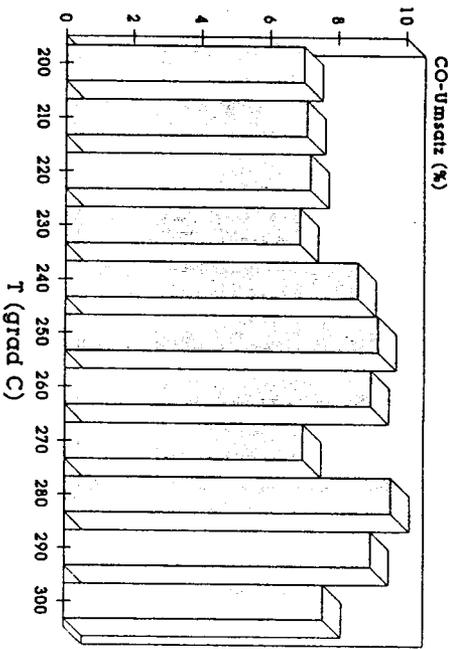
Diagr. 35: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith U, CO/H₂-Verhältnis von 0.6; CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur



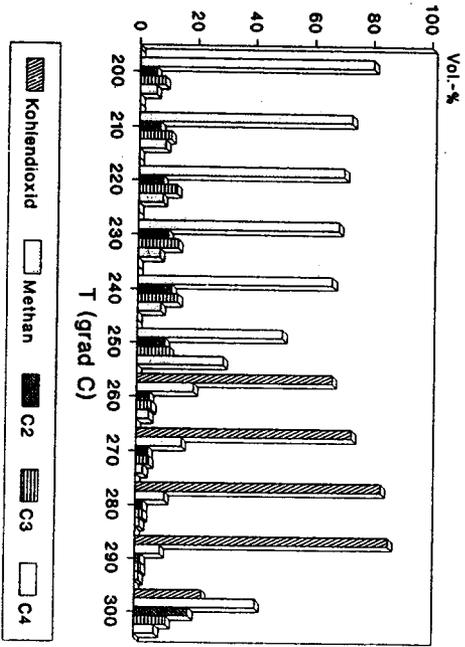
Diagr. 36: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith β , 10 bar; Zusammensetzung des Produktgases



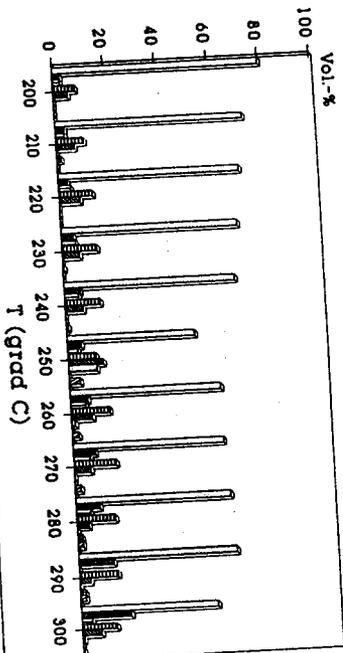
Diagr. 37: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith β , 10 bar; Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Produktgas



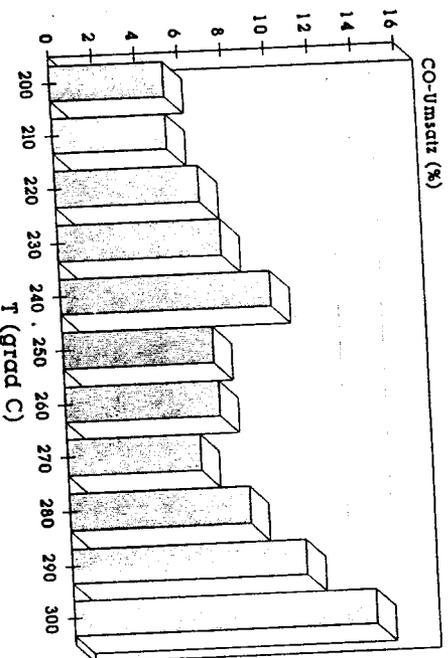
Diagr. 38: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith β , 10 bar; CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur



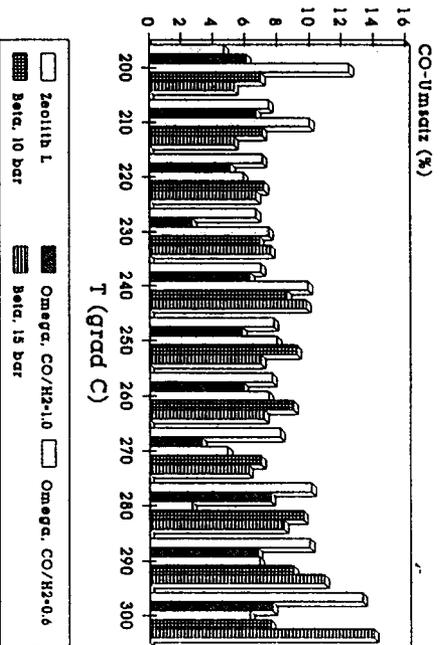
Diagr. 39: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith β , 15 bar; Zusammensetzung des Produktgases



Diagr. 40: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith β , 15 bar; Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Produktgas



Diagr. 41: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysator auf Zeolith β , 15 bar; CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur



Figur. 42: Co-Carbonyl-Zersetzungskatalysatoren; CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur

Lebenslauf

Personalien

Name: Michael Joisten
 Geburtstag: 03.12.1959
 Geburtsort: Düsseldorf
 Eltern: Wilhelm Joisten
 Elisabeth Joisten, geb. Seithümmer
 verheiratet mit Anneliese Joisten,
 geb. Schumacher
 Familienstand:

Bildungsgang

1966 - 1969 Besuch der Gerhard-Tersteegen-Grundschule, Düsseldorf
 1969 - 1978 Besuch des Städt. Max-Planck-Gymnasiums, Düsseldorf; Abschluss mit dem Abitur
 07.1978 - 09.1979 Grundwehrdienst

Studiengang

10.1979 - 10.1983 Grundstudium an der RWTH Aachen
 17.10.1983 Vordiplom
 11.1987 - 12.1987 Mündliche Hauptdiplomprüfungen RWTH Aachen
 01.1988 - 09.1988 Anfertigung der Diplomarbeit im Institut für Brennstoffchemie und phys.-chem. Verfahrenstechnik der RWTH Aachen; Thema: 'Zur Kinetik der Autoxidation von Braunkohle'

01.10.1988 Beginn der vorliegenden Dissertation

Berufliche Aktivitäten

02.1983 - 01.1986: Studentische Hilfskraft im Bauchemielabor am Lehrstuhl für Baustoffkunde und Institut für Bauforschung der RWTH Aachen
 01.1988 - 09.1988: Wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Brennstoffchemie und phys.-chem. Verfahrenstechnik der RWTH Aachen; Assistent im verfahrenstechnischen Teil des Technisch-Chemischen Praktikums
 seit 10.1988: Wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Brennstoffchemie und phys.-chem. Verfahrenstechnik der RWTH Aachen; Assistent im verfahrenstechnischen Teil des Technisch-Chemischen Praktikums