

Tabelle 12: Produkte der Umsetzung von Propanol-1 an verschiedenen Katalysatoren im Festbett-Integralreaktor.

Katalysator No.	Fe-Al ₂ O ₃ -Aerosil <u>25</u>		Al ₂ O ₃ -Aerosil <u>26</u>		Co-ThO ₂ -MgO-Aerosil <u>28</u>	
Reaktionstemp, °C	233	294	235	290	172	218
τ_{eff} , sec	1,04	1,02	0,98	0,83	0,98	1,01
Reaktionsprodukte, C-%						
Methan	0,17	1,04	0,04	0,04	0,55	12,79
Ethen	0,15	0,20	0,08	0,07	0,08	0,04
Ethan	0,11	0,77	-	-	0,98	18,94
Propen	2,33	8,88	3,48	38,92	0,06	-
Propan	6,88	44,53	0,41	3,84	0,35	7,69
1-Buten	0,08	0,81	0,16	1,70	-	-
n-Butan	0,08	1,14	-	-	-	0,28
2-Buten	-	0,13	-	-	-	-
Propionaldehyd	0,87	1,77	0,29	1,28	0,17	0,27
1-Penten	-	0,17	-	-	-	-
n-Pentan	-	0,34	-	-	-	-
Propanol-1	89,33	40,00	93,06	44,23	85,85	54,08
n-Hexan	-	0,10	-	-	-	-
n-Heptan	-	0,12	-	-	-	-
Dipropylether	-	-	2,48	9,92	11,96	5,91

$P_{\text{Alk}}^{\text{ein}} = 0,25 \text{ bar}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$.

Der spezifische Einfluß von CO, NH₃ und H₂O auf die hydrierende Umsetzung von Propanol-1 wurde untersucht. Es zeigte sich, daß Wasser bei allen Katalysatoren eine hemmende Wirkung ausübt, dies entspricht einer Produkthemmung bei der Propanolumsetzung.

Die Tabellen 13 und 14 geben vergleichenderweise den Einfluß von CO und NH₃ bei der Umsetzung von Propanol-1 an Al₂O₃ und an Co- und Fe-Fischer-Tropsch-Katalysatoren wieder.

Einfluß des Kohlenoxids

Am Al₂O₃-Katalysator 26 beeinflusst die Anwesenheit von CO weder den Umsatz noch die Selektivität der Reaktion (Tabelle 13). Es ist nur eine sehr geringe Abnahme der Etherselektivität zu beobachten bzw. eine leichte Zunahme der Ausbeute des Reaktionsproduktes Propen, die auf die Hemmung seiner Nachhydrierung zu Propan zurückgeführt werden kann. Genauso werden auch am Co-Katalysator 28 die Dehydroxymethylierungsreaktion zu Ethan und die Dehydroxylierungsreaktion zu Propan durch CO nicht behindert. CO wird zu Methan hydriert. Es ist eine erniedrigte Etherselektivität zu beobachten.

Am Fe-Fischer-Tropsch-Katalysator 25 beeinflusst CO den Reaktionsverlauf stark. Der Umsatz von Propanol zu C₃-Kohlenwasserstoffen nimmt ab. Das CO wird hydriert und teilweise zu Aufbauprodukten umgesetzt. Außerdem wird das Molverhältnis Propen/Propan durch CO im Einsatz vergrößert. Auch die C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe liegen zu einem beträchtlichen Teil als Olefine vor.

Einfluß von Ammoniak

Durch Zumischen von NH₃ zu den Reaktanden werden selektive saure Zentren blockiert, wobei dieses als Hemmung bestimmter Reaktionen in der Produktzusammensetzung zum Ausdruck kommen sollte. Tabelle 14 gibt den Einfluß des Ammoniaks auf die Umsetzung von Propanol-1 an drei Katalysatoren wieder. Am Al₂O₃-Katalysator hemmt das Ammoniak die Dehydratisierungsreaktionen sowohl zu Propen, als auch zu Dipropylether, fast

Tabelle 13: Spezifischer Einfluß einer CO-Zumischung auf den Reaktionsverlauf der Propanolumsetzung an verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator-Nr.	25		26		28	
Reaktionstemp., °C	263	263	265	265	205	205
P_{H_2} , bar	10	10	10	10	8	8
P_{CO}^{ein} , bar	0	0,05	0	0,05	0	0,05
Reaktionsprodukte, C-%						
Methan	0,37	3,44	0,03	0,14	4,27	9,62
Ethen	0,77	0,14	0,04	0,16	0,07	0,07
Ethan	0,18	0,42	0,01	0,03	7,04	6,42
Propen	3,27	1,58	10,42	11,35	-	-
Propan	19,22	4,36	0,48	-	4,44	4,08
Cyclopropan	-	-	0,37	0,41	-	-
1-Buten	0,27	0,97	-	-	-	-
n-Butan	0,36	1,29	-	-	0,07	0,22
2-Buten	0,03	0,23	-	-	-	-
1-Penten	-	0,53	-	-	-	-
n-Pentan	0,04	0,89	-	-	-	-
n-Hexan	-	0,51	-	-	-	-
Propionaldehyd	0,80	2,06	1,21	0,79	0,17	0,17
Dipropylether	-	-	6,85	5,81	17,19	12,98
Propanol-1	75,37	83,56	80,59	81,31	66,74	66,42

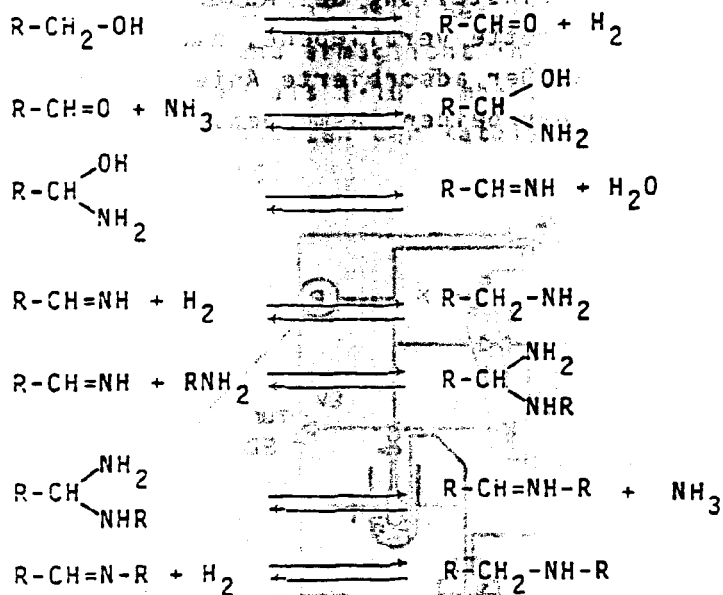
$P_{Alk}^{ein} = 0,25$ bar, $\tau_{eff} = 1$ sec

Tabelle 14: Einfluß von Ammoniak auf Geschwindigkeit und Selektivität der Propanolumsetzung

Katalysator-Nr.	<u>25</u>		<u>26</u>		<u>28</u>	
Reaktionstemp., °C	242	242	246	246	205	205
$P_{\text{NH}_3}^{\text{ein}}$, bar	0	0,05	0	0,05	0	0,05
Reaktionsprodukte, C-%						
Methan	0,16	0,21	0,09	0,03	2,34	3,29
Ethen	0,06	0,31	0,08	0,03	0,07	0,39
Ethan	0,15	0,10	0,03	-	13,51	4,86
Propen	1,37	0,49	4,88	-	-	-
Propan	10,19	1,55	-	-	4,25	1,17
Cyclopropan	-	-	0,15	-	-	-
1-Buten	0,04	-	-	-	-	-
n-Butan	0,15	-	-	-	0,15	-
Propionaldehyd	0,69	-	0,67	-	0,17	0,19
Dipropylether	-	-	4,15	0,44	3,02	-
Dipropylamin	-	25,41	-	0,15	-	-
Tripropylamin	-	7,89	-	1,82	-	47,08
Propanol-1	87,18	64,13	89,95	97,52	70,48	43,02

$P_{\text{Alk}}^{\text{ein}} = 0,25 \text{ bar}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $\tau_{\text{eff}} = 1 \text{ sec.}$

vollständig. Es entstehen nur noch kleine Mengen Ether, jedoch auch in geringem Umfang Di- und Tripropylamin. Trotz der Ammoniakzuführung mit dem H_2 -Strom werden mit den Fe- und Co-Katalysatoren 25 und 28 noch die Reaktionen, die zu Kohlenwasserstoffen führen, erhalten, jedoch mit einer Verminderung der Ausbeute, was auf die Konkurrenz mit der schnell ablaufenden Aminbildung zurückgeführt wird. Die Bildung von Aminen könnte über den Zwischenschritt eines Aldehyds verlaufen.



Am Co-Fischer-Tropsch-Katalysator 28 wird die Reaktion, bei der Ether entsteht, durch NH_3 vollständig gehemmt. Es ist damit deutlich, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Propanol an den Co- und Fe-Katalysatoren an andersartigen Katalysatorzentren stattfindet als die Etherbildung am Co-Katalysator. Die Dehydratisierung sowohl zu Dipropylether als auch zu Propen ist am Al_2O_3 gut möglich.

7.5 Sorptionsmessungen an Fischer-Tropsch-Katalysatoren

7.5.1 Apparaturen

Zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurde ein Gerät des Typs Sorptomatic 1800 der Firma Carlo Erba benutzt. Das Gerät arbeitet nach der statisch-volumetrischen Methode, d. h. eine durch Druck, Volumen und Temperatur genau definierte Meßgasmenge wird mit dem entgasten und vorbehandelten Adsorbens in Kontakt gebracht. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wird die in der Bürette verbliebene, nicht adsorbierte Restgasmenge bestimmt. Der adsorbierte Anteil berechnet sich aus der Differenz der beiden Gasmenge.

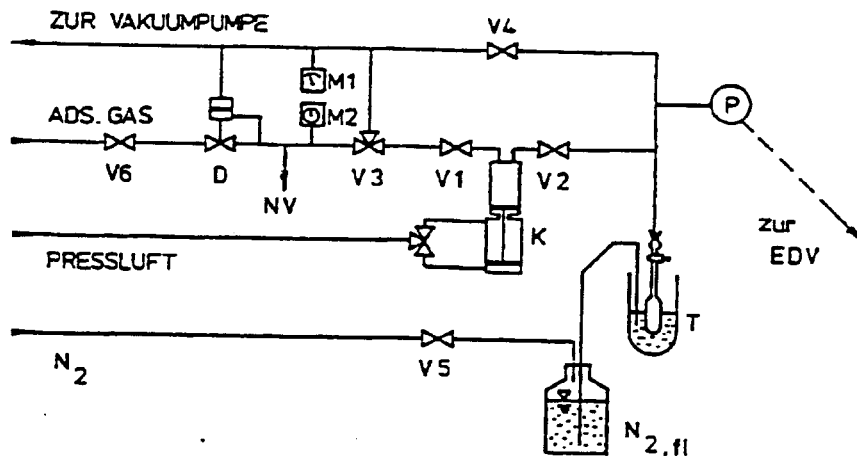


Bild 43: Sorptomatic 1800 - Schema der Meßapparatur

D	:	Präzisionsdruckregler
K	:	Dosiereinrichtung
M1	:	Pirani-Vakuumeßgerät
M2	:	Präzisionsdifferenzdruckmanometer
NV	:	Nadelventil
P	:	Präzisionsdruckaufnehmer
T	:	Dewar mit flüssigem Stickstoff
V ₁ -V ₆	:	Magnetventile

Apparatur zur Katalysatorvorbehandlung

Zum Trocknen und Entgasen der oxidischen Katalysatorproben sowie zum Reinigen der Oberflächen der reduzierten Proben wurde ein Vakuumpumpenstand aufgebaut. Bild 44 zeigt schematisch die Anlage zur Katalysatorvorbehandlung. Diese besteht aus einer Drehschieberpumpe der Firma Edwards, Modell EDM 2, zum Erzeugen eines Vorvakuums, sowie einer Öldiffusionspumpe der gleichen Firma, Modell Diffstack 63/150 P für das benötigte Hochvakuum. Das Vorvakuum wird mit einem Pirani-Meßgerät gemessen, das Hochvakuum mit einem Ionisationsvakuummeßgerät (ION 7). Die verwendete Pumpenkombination hat nach Herstellerangaben eine Pumpenleistung von 150 l/s und ermöglicht in dieser Apparatur ein Endvakuum besser als $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Ein elektrischer Ofen ermöglicht das Ausheizen der Katalysatorproben bei Temperaturen bis ca. 550 °C.

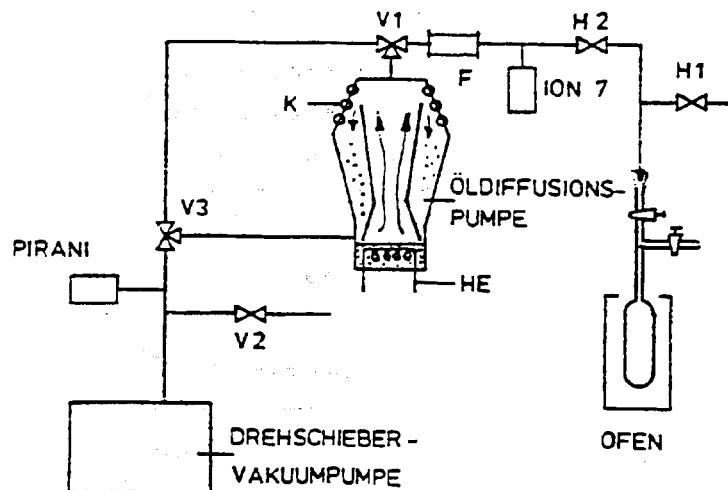


Bild 44: Anlage zur Katalysatorvorbehandlung

F	:	Federungskörper
H ₁ und H ₂	:	Glasschliffhähne
HE	:	Heizung der Öldiffusionspumpe
K	:	Kühlung der Öldiffusionspumpe
V ₁ -V ₃	:	Magnetventile
ION 7	:	Ionisationsvakuummeßgerät für Hochvakuum
Pirani	:	Wärmeleitfähigkeitsvakuummeßgerät für Vorvakuum

7.5.2 BET-Messungen

BET-Messungen mit dem Eisen-Mangan-Matrixkatalysator 5 in oxidischer Form

Für die BET-Messungen wird der Katalysator zunächst in der Prohebürette eine Stunde lang bei einer Temperatur von 150 °C im Vakuum getrocknet. Danach wird die Temperatur langsam auf 450 °C erhöht. Der Katalysator wird entgast bis das Vakuum einen Wert von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht. Ein genaues Einhalten der Vorbehandlungsbedingungen gewährleistet eine gute Reproduzierbarkeit.

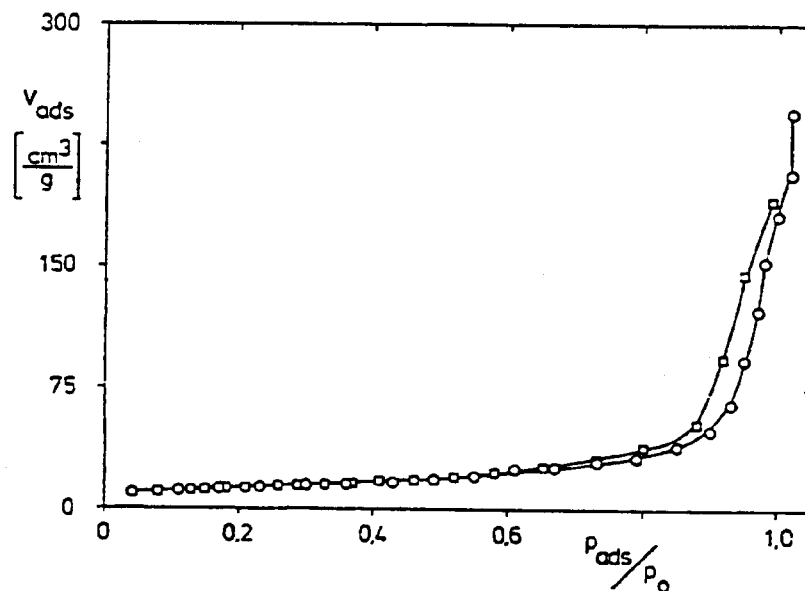


Bild 45: N_2 -Adsorptionsisotherme bei -196 °C für den Katalysator 5 in oxidischer Form (Versuch 4)

○ - Adsorption □ - Desorption

Bild 45 zeigt die Isothermen für die Adsorption und Desorption von Stickstoff bei -196 °C. Aus dem Desorptionsverlauf wird die Porenradialverteilung bestimmt.

Bild 46 zeigt eine solche Verteilung.

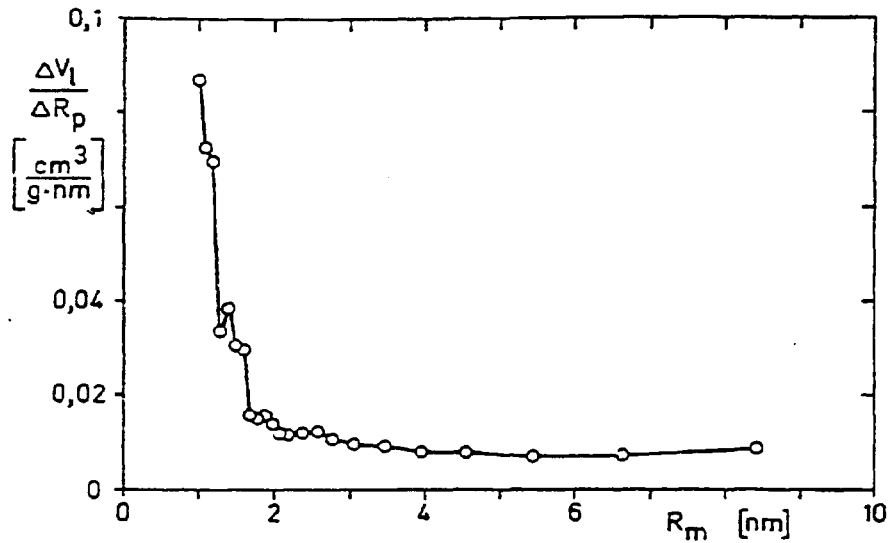


Bild 46: Porenradienverteilung für den Katalysator 5 in oxidischer Form (Versuch 4)

Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse von 4 BET-Messungen mit dem Eisen-Mangan-Fällungskatalysator 5. Die Abweichung des Monoschichtvolumens und der daraus berechneten spezifischen Oberfläche von den Mittelwerten beträgt maximal 6 %. Das spezifische Porenvolumen beim Versuch 5 weicht dagegen um mehr als 10 % vom Mittelwert ab.

Tabelle 15: Reproduzierbarkeit der BET-Ergebnisse für den Katalysator 5 in oxidischer Form.

	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5	Versuch 10	Mittelwert
$V_m \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	10,02	10,99	10,42	9,81	10,31
$A_S \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	43,93	48,20	45,68	43,03	45,21
$V_P \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	0,281	0,284	0,238	-	0,268
$\overline{R_p}$ nm	6,40	5,39	5,21	-	5,93

BET-Messungen mit dem Katalysator 5 in reduzierter Form

im Anschluß an die BET-Messungen mit dem Katalysator in oxidischer Form wurde die Probe erneut bei 450 °C entgast. Nachdem das Vakuum einen Wert von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht hat, wurde der Katalysator bei einer Temperatur von 370 °C fünfzehn Stunden lang mit einem Wasserstoffstrom von 3,6 l/h reduziert. Die Strömung wurde mit einem Seifenblasenströmungsmesser eingestellt. Nach Beendigung der Reduktion wurde die Probe entgast und dabei langsam auf 450 °C aufgeheizt, um den adsorbierten Wasserstoff zu entfernen.

Die Adsorptionsisotherme für den Katalysator 5 in reduzierter Form weist eine ausgeprägtere Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig auf als bei dem gleichen Katalysator in oxidischer Form. Dies ergibt eine andere Porenradienverteilung.

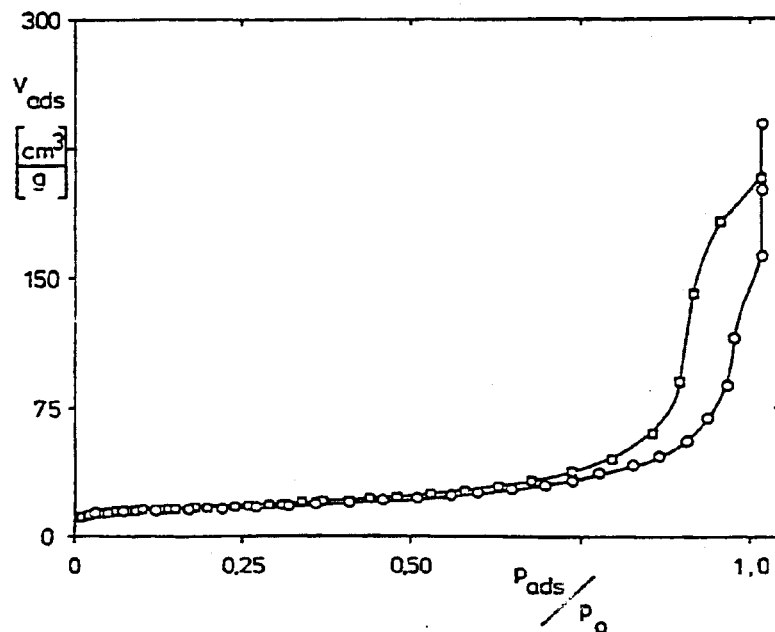


Bild 47: Adsorptionsisotherme für die N₂-Adsorption bei -196 °C am Katalysator 5 in reduzierter Form (Versuch 6)

○ - Adsorption □ - Desorption

Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse von drei BET-Messungen mit dem Eisen-Mangan-Fällungskatalysator 5 in der reduzierten Form. Die Abweichung des Monoschichtvolumens V_m und der daraus berechneten spezifischen Oberfläche A_S von den Mittelwerten beträgt maximal 4,2 %. Die aus den Versuchen 11 und 18 ermittelten spezifischen Porenvolumina V_p stimmen sehr gut überein, dagegen weicht der aus Versuch 5 ermittelte Wert stark von den beiden erstgenannten ab.

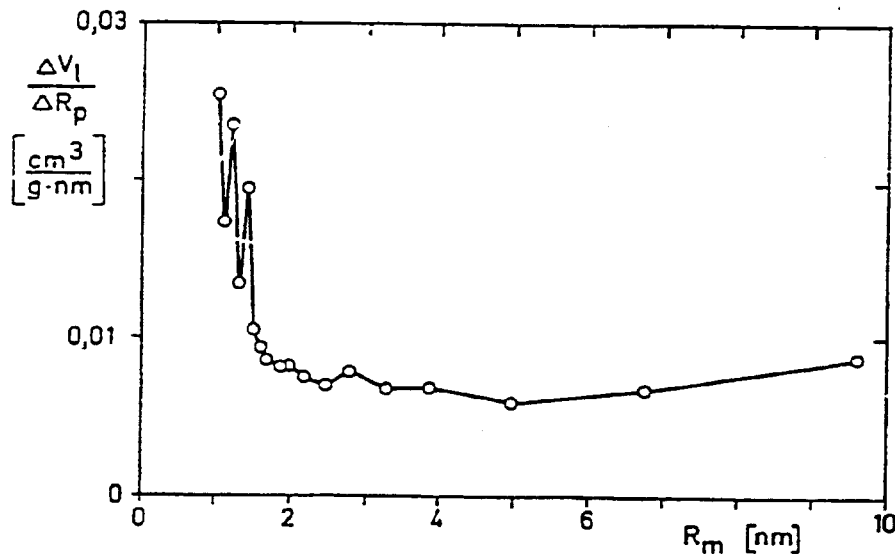


Bild 48: Porenradienverteilung für den Katalysator 5 in reduzierter Form (Versuch 6)

Tabelle 16: Reproduzierbarkeit der BET-Ergebnisse für den Katalysator 5 in reduzierter Form

	Versuch 6	Versuch 11	Versuch 18	Mittelwert
$V_m \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	8,20	8,23	7,71	8,05
$A_S \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	35,96	36,07	33,80	35,28
$V_p \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	0,133	0,073	0,065	0,090
\bar{R}_p nm	7,40	4,05	3,85	5,10

Weitere BET-Messungen mit Eisen-Mangan-Matrixkatalysatoren

Für Eisen-Manganoxid-Matrixkatalysatoren mit steigendem Mangangehalt (4, 5, 6) wurden die BET-Oberflächen und die Porenradienverteilungen bestimmt. Die Isothermen verlaufen ähnlich wie bei Katalysator 5 (Bild 45), aber die spezifische Oberfläche (A_S) nimmt mit steigendem Mangangehalt zu (Tabelle 17). Das spezifische Porenvolumen V_p ist für den Katalysator 5 am größten, der mittlere Porenradius $\overline{R_p}$ ($\overline{R_p} = 2V_p/A_S$) nimmt mit steigendem Mangananteil ab.

Tabelle 17: Ergebnisse der BET-Messungen für drei Eisen-Manganoxid-Matrix-Katalysatoren (nicht reduziert) mit unterschiedlichen Mangangehalten.

Katalysator	$V_m \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$A_S \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$	$V_p \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$\overline{R_p} \text{ nm}$
<u>4</u> (100 Fe:540 Mn)	9,67	42,38	0,134	6,3
<u>5</u> (100 Fe:1080Mn)	10,42	45,68	0,238	5,9
<u>6</u> (100 Fe:2300 Mn)	14,02	61,46	0,200	3,3

BET-Messungen mit dem Eisen-Fällungskatalysator 2a

Die Bilder 49 und 50 zeigen die Ergebnisse der BET-Messungen für den oxidischen Eisen-Fällungskatalysator 2a. Dieser Katalysator hat eine relativ hohe spezifische Oberfläche ($185 \text{ m}^2/\text{g}$) bei einem spezifischen Porenvolumen von $0,238 \text{ cm}^3/\text{g}$. Daraus ergibt sich ein mittlerer Porenradius von $2,6 \text{ nm}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Maximum der Porenradienverteilung (Bild 50) überein.

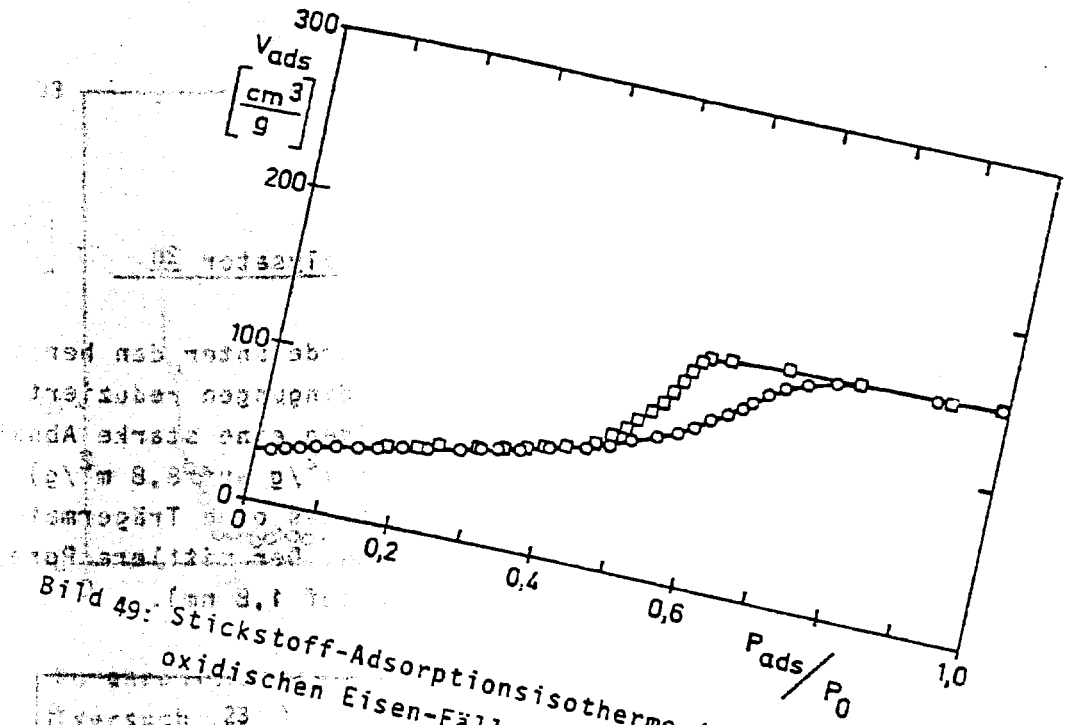


Bild 49: Stickstoff-Adsorptionsisotherme (- 196 °C) für den oxidischen Eisen-Fällungskatalysator 2a . (Versuch 20)

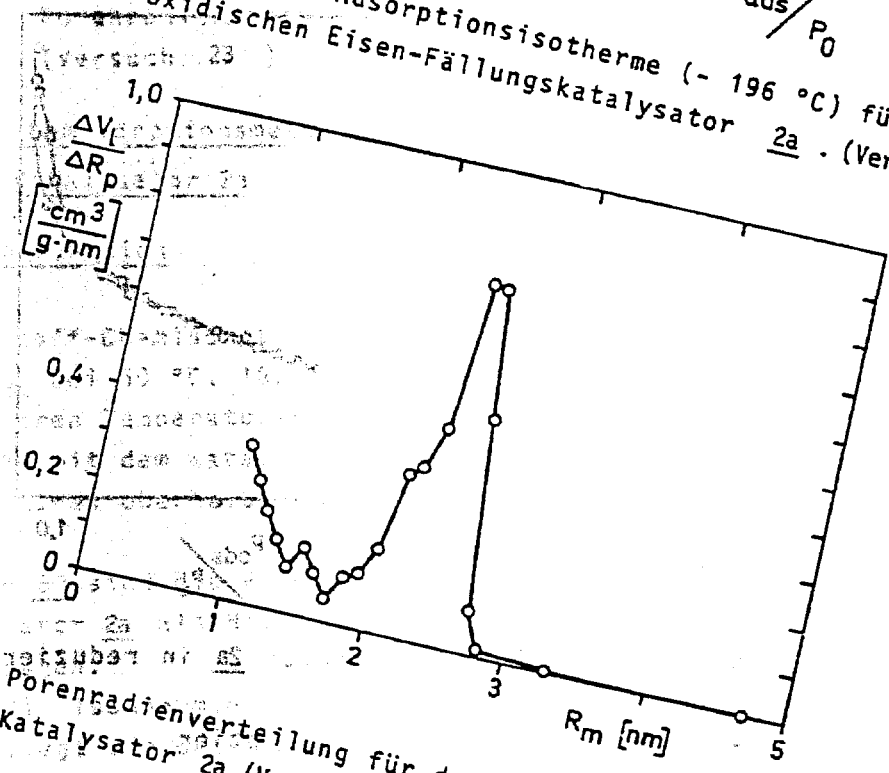


Bild 50: Porenradienverteilung für den oxidischen Eisen-Fällungs-Katalysator 2a (Versuch 20)

BET-Messungen mit dem reduzierten Katalysator 2a

Der Eisen-Fällungs-Katalysator 2a wurde unter den bereits für den Katalysator 5 erwähnten Bedingungen reduziert. Die anschließenden BET-Messungen zeigen eine starke Abnahme der spezifischen Oberfläche (von $185 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $8,8 \text{ m}^2/\text{g}$). Diese Abnahme kann durch ein Sintern des ohne Trägermaterial gefällten Katalysators erklärt werden. Der mittlere Porenradius nimmt ebenfalls ab (von $2,6 \text{ nm}$ auf $1,8 \text{ nm}$).

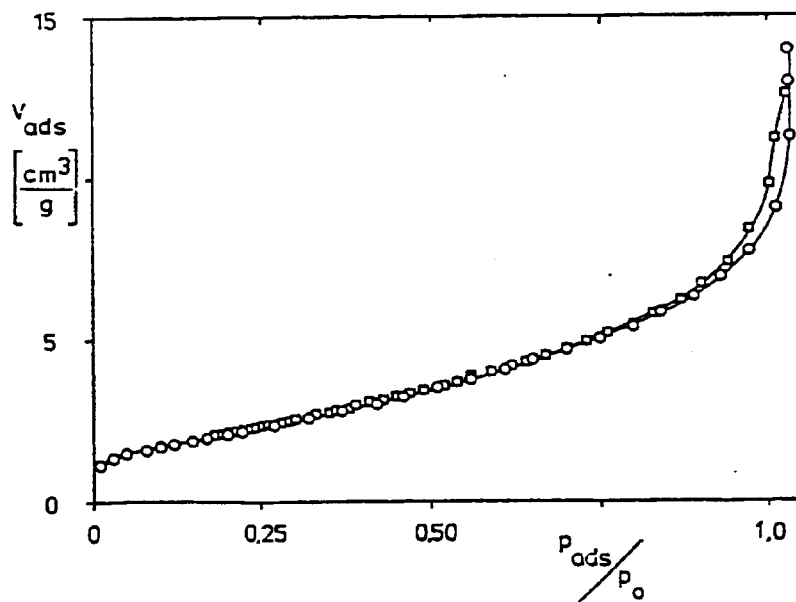


Bild 51: N_2 -Adsorption an dem Katalysator 2a in reduzierter Form (Versuch 23)

○ - Adsorption □ - Desorption

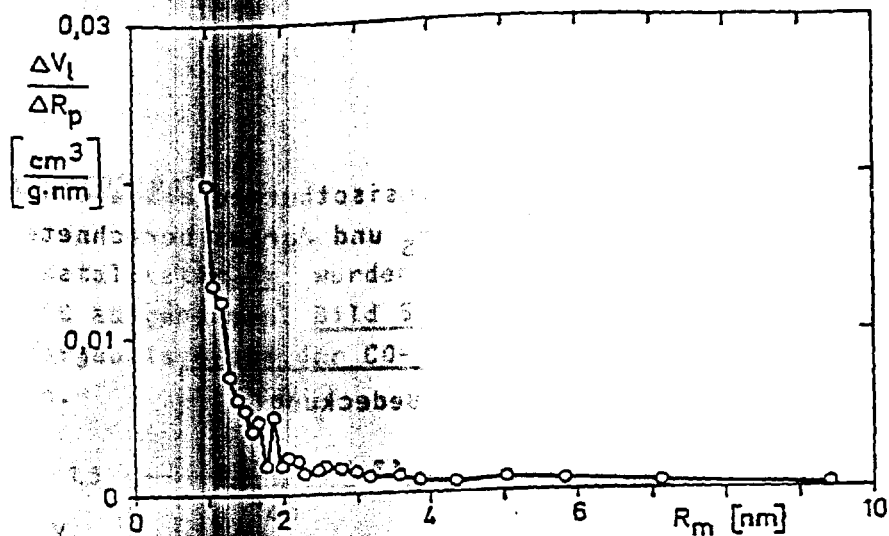


Bild 52: Porenradienverteilung für den Katalysator 2a
(Versuch 23)

7.5.3 Chemisorptionsmessungen mit dem Eisen-Fällungs- katalysator 2a

H₂-Chemisorption

Wasserstoff-Chemisorptionsisothermen wurden für den Katalysator 2a bei 50 °C, 100 °C und 200 °C gemessen. Messungen bei höheren Temperaturen wurden nicht durchgeführt, da die Versuche mit dem Katalysator 5 vermuten lassen, daß bei Temperaturen oberhalb 200 °C Nebenreaktionen auftreten.

In Bild 53 sind die H₂-Chemisorptionsisothermen für den Katalysator 2a als Mittelwerte aus jeweils zwei Versuchen aufgetragen.

Die drei Isothermen laufen gegen einen ähnlichen Grenzwert, dabei liegt die bei 106 °C aufgenommene Isotherme am höchsten. Die bei 53,8 °C gemessene Isotherme steigt zunächst bei Drücken unterhalb 300 mbar langsam an. Ab einem Druck von ca. 500 mbar wird bei 53,8 °C mehr Wasserstoff adsorbiert als bei 209,6 °C. Sermon und Bond /34/ erklären diese Abnahme der adsorbierten Mengen mit steigender Temperatur mit der größeren Beweglichkeit des Wasserstoffs auf der Oberfläche bei höheren Temperaturen.

Tabelle 18: Aus den H_2 -Adsorptionsisothermen extrapolierte Sättigungsbelegung V_S und daraus berechnete Bedeckungen.

T °C	V_S $\frac{cm^3}{g}$	Bedeckung $10^{13} \frac{\text{Moleküle}}{cm^2}$
53,8	0,90	28,89
106,0	0,90	28,89
209,6	0,80	27,29

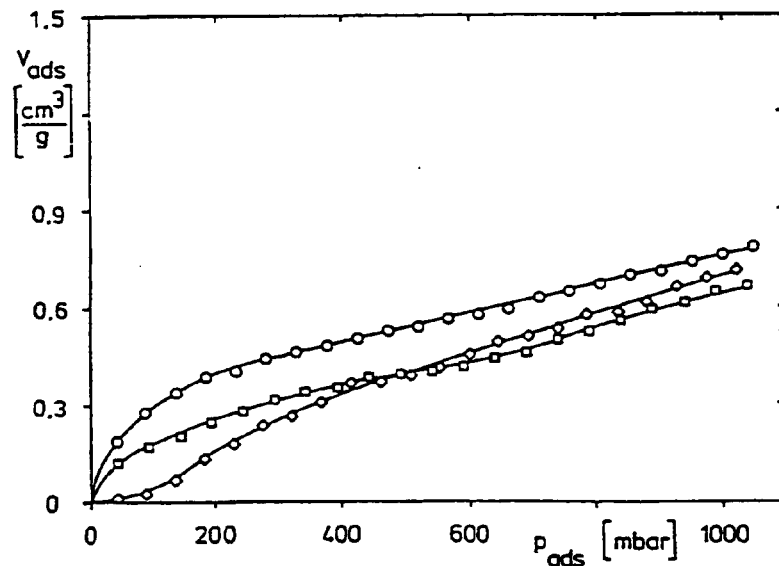


Bild 53: H_2 -Chemisorptionsisothermene für den Katalysator 2a in reduzierter Form

◊ 53,8 °C; ◯ 106 °C; ◻ 209,6 °C

CO-Chemisorption

Für den Katalysator 2a wurden CO-Chemisorptionsisothermen bei 106 °C aufgenommen. Bild 54 zeigt die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bei der CO-Chemisorption an Hand von zwei Versuchen.

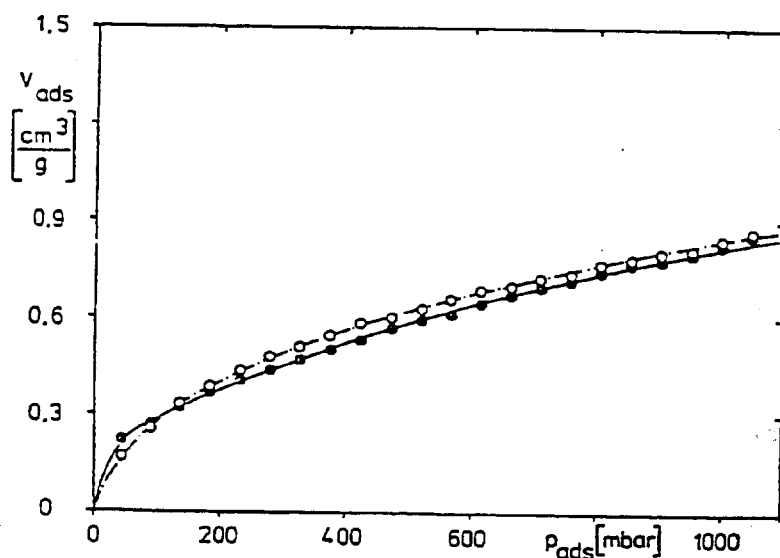


Bild 54: Adsorptionsisothermen für die CO-Chemisorption am Katalysator 2a
 • Versuch 31 (106,4 °C)
 • Versuch 33 (106,2 °C)

Tabelle 19: Vergleich der Sättigungsbelegung sowie der daraus berechneten Bedeckung für die CO- bzw. H₂-Adsorption bei 100 °C.

	V_S $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	Bedeckung $10^{13} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}$
CO	0,95	3,05
H ₂	0,90	2,89

7.5.4 Quecksilber Porosimetrie

Zur Bestimmung der Porenradienverteilung im Meso- und Makroporenbereich werden Messungen mit einem Quecksilber-Porosimeter der Firma Carlo Erba (Modell 200) durchgeführt. Dabei wird Quecksilber unter Druck (bis 2000 bar) in die Katalysatorporen gepreßt. Die Porenradien berechnet man mit Hilfe der Gleichung

$$r = \frac{2 \sigma \cdot |\cos \theta|}{p}$$

r = Porenradius, nm

σ = Oberflächenspannung des Quecksilbers, N/m.

θ = Benetzungswinkel, °

p = Druck, bar

Mit den Annahmen, daß nur zylindrische Poren vorliegen, daß die Oberflächenspannung des Quecksilbers über den gesamten Druckbereich konstant ist (0,480 N/m) und der Benetzungswinkel konstant ist (141,3 °), vereinfacht sich die obige Gleichung zu

$$r = 7500/p$$

Der maximale Druck von 2000 bar ermöglicht die Bestimmung der Porenradienverteilung im Bereich von 3,7 nm bis 7500 nm. Den Anteil der Poren am Gesamtporenvolumen bestimmt man über die Absenkung des Quecksilbers in einer Kapillare.

Bild 55 zeigt eine Porenradienverteilung für den Katalysator 5 (100 Fe : 1080 Mn). Man erkennt ein Maximum der Verteilung im Bereich zwischen 200 und 600 nm.

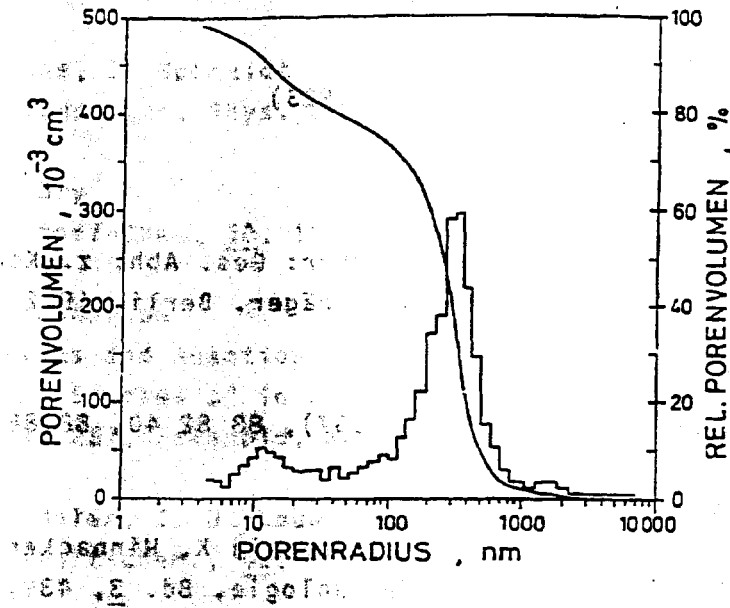


Bild 55: Porenradienverteilung für den Katalysator 5, gemessen mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie.

8. Literatur

- /1/ F. Fischer, H. Tropsch
Brennstoff-Chem. 4, 276, (1923)
- /2/ F. Fischer, H. Tropsch
Ber. 60, 1330 (1927)
"Erdölsynthese" in F. Fischer: Ges. Abh. z. Kennt.
d. Kohle, Bd 10, 333, Bornträger, Berlin 1932
- /3/ F. Fischer, H. Pichler
Deutsches Reichspatent (1937), 88 82 40, 88 88 41
- /4/ H. Kölbel
"Die Fischer-Tropsch-Synthese; in K. Winnacker und
L. Küchler, Chemische Technologie, Bd. 3, 439,
C. Hauser, München 1959
- /5/ H. Pichler
"Twenty-Five Years of Synthesis of Gasolin by Catalytic
Conversion of Carbon Monoxide and Hydrogen" , in P. H. Emmett
"Advances in Catalysis" , Vol. 4 , 272
Academic Press, New York (1952)
- /6/ W. Rottig
"Kohlenoxid-Hydrierung", in Ullmanns Enzyklopädie
der technischen Chemie", Bd 9, Urban & Schwarzenberg,
München - Berlin 1957
- /7/ W. Herbert, H. Tramm
Erdöl und Kohle 9, 363 (1956)
- /8/ F. Martin, E. Weingärtner
"Die Fischer-Tropsch-Synthese", in K. Winnacker und
E. Weingärtner: Chemische Technologie, Bd 3, 779
C. Hauser, München 1952

- /9/ W. Rähse
Dissertation, TU Berlin 1976
- /10/ W. Rähse, D. Schneidt
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 727 (1973)
- /11/ M. E. Dry
Brennstoff-Chem. 50, 193 (1969)
- /12/ R. B. Anderson
"Kinetics and Reaction Mechanism of the Fischer-Tropsch Synthesis" in P. H. Emmett "Catalysis", Vol. 4, 257, Reinhold, New York 1956
- /13/ O. G. Malan, J. D. Louw, L. C. Ferreira
Brennstoff-Chem., 42, 209 (1961)
- /14/ H. Pichler et al.
"Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle", Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft, Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe (1970)
- /15/ H. Pichler, E. Kater
Brennstoff-Chem. 50, 373 (1969)
- /16/ H. Kölbel, K. D. Tillmetz
Deutsche Patentschrift (1982), 25 07 647
- /17/ B. Büssemeier, K. D. Frohning, G. Horn, W. Klug
Deutsche Offenlegungsschrift (1975) 25 18 964
(1976) 25 36 488
- /18/ H.-J. Hubert
"Bau und Betrieb einer Fischer-Tropsch-Laboranlage mit Flüssigphasenreaktor", Forschungsbericht BMFT-FB-T 80-033, Fach.-Inform. Zentr. Karlsruhe (1980)

- /19/ J. Koch, W. Vogt, H. Glaser
Deutsche Patentschrift (1978), 24 46 587
- /20/ D. Kitzelmann, W. Vielstich
Zeitschrift für Phys. Chem. 112, 215, (1978)
- /21/ H. Pichler, H. Schulz, M. Elstner
Brennstoff-Chem., 48, 78 (1967)
- /22/ H. Pichler, H. Schulz, D. Kühne
Brennstoff-Chem., 49, 334 (1968)
- /23/ H. Schulz
"Katalysatoren und Selektivitätslenkung bei der
Fischer-Tropsch-Synthese", Forschungsbericht BMFT-
FB-T 80-124, Fach.-Inform. Zentr. Karlsruhe (1980)
- /24/ H. O. Reitemeyer
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1968)
- /25/ Fa. Supelco, Inc., Crans, Switzerland
Bulletin 712 B (1976); 760 A (1976)
- /26/ H. Schulz
Vortrag und Preprint "2. Diskussionstagung der
DGMK-Fachgruppe Analytik", 3.-4.11. (1981) in Celle
- /27/ G. Parsche
Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut, Universität
Karlsruhe (TH) (1978)
- /28/ R. B. Anderson, J. Feldmann, H. H. Storch
Ind. Eng. Chem., 44, 2418 (1952)
- /29/ W. Rüdorff, H. Zannier
Z. Analyt. Chemie, 137, 1. (1952)

National Technical
 Springfield, VA

/30/ A. Gunawan
 Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut, Universität
 Karlsruhe (TH), (1980)

/31/ P. J. Flory
 Chem. Revs. 30 397-437 (1946)

/32/ H. Schulz-Wechsungen
 Brennstoff-Chem. 30 123 (1977)

/33/ L. König, J. Gaube
 Chem. Ing. Techn. 55 (1), 14 (1983)

/34/ P. A. Sermon, G. C. Bond
 Catal. Rev. 8 (2) 211 (1973)

For more information
 call 1-800-541-8700
 NTIS

Your