



POSDRU/159/1.5/S/132397

Cercetarea doctorală și postdoctorală prioritate a învățământului superior românesc (Doc-Postdoc)



UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” DIN BUCUREȘTI

FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR

DEPARTAMENTUL DE BIORESURSE ȘI ȘTIINȚA POLIMERILOR

TEZĂ DE DOCTORAT

Sinteza selectivă Fischer-Tropsch a olefinelor

Fischer-Tropsch selective synthesis of olefins

Autor: Ing. Sibianu Ioan Tudor

Coordonator de doctorat: Prof. Dr. Ing. Ioan Călinescu

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Dr. Ing. Vasile Lavric	de la	Universitatea Politehnica din București
Coordonator de doctorat	Prof. Dr. Ing. Ioan Călinescu	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Dr. Ing. Cristian Matei	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Dr. Ing. Ion Onuțu	de la	Universitatea de Petrol și Gaze din Ploiești
Referent	Dr. Ing. Daniel Ighigeanu - CSII	de la	Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației

BUCUREȘTI 2017

Sinteza selectivă Fischer-Tropsch a olefinelor

Universitatea Politehnica din București
Școala Doctorală de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Departamentul de Bioresurse și Știința Polimerilor

Sinteza selectivă Fischer-Tropsch a Olefinelor

Rezumatul tezei

Doctorand
Ing. Tudor Ioan Sibianu

Coordonator de doctorat
Prof. Dr. Ing. Ioan Călinescu

Cuprins

Obiective și structura lucrării

- 1) Studiu de literatură
 - 1.1) Scurt Istoric
 - 1.2) Tehnologia Fischer Tropsch în diferite țări
 - 1.2.1) Germania
 - 1.2.2) Statele Unite
 - 1.2.3) Africa de Sud
 - 1.2.3.1) Sasol 1
 - 1.2.3.2) Sasol 2 si 3
 - 1.2.3.3) Mossbass
 - 1.2.4) Malaezia (tehnologia Shell)
 - 1.2.5) Qatar (tehnologia SASOL Chevron)
 - 1.3) Reacții, Creștere în lanț, Mecanism
 - 1.3.1) Reacții
 - 1.3.2) Creștere în lanț
 - 1.3.3) Mecanism
 - 1.3.3.1) Mecanismul metilenic
 - 1.3.3.2) Mecanismul alchenilic
 - 1.3.3.3) Mecanismul enolic
 - 1.3.3.4) Mecanismul prin inserție de CO
 - 1.4) Catalizatori
 - 1.4.1) Fier
 - 1.4.2) Cobalt
 - 1.5) Formarea de olefine
 - 1.6) Microundele și interacția lor cu materia
 - 2) Partea experimentală
 - 2.1) Determinarea compușilor prin Gaz-Cromatografie
 - 2.1.1) Descrierea aparaturii
 - 2.1.2) Identificarea componentelor
 - 2.1.3) Trasarea curbelor de calibrare
 - 2.2) Instalații Laborator
 - 2.2.1) Instalație cu vas tampon și încălzire convențională
 - 2.2.2) Instalație cu dozare volumetrică și încălzire convențională
 - 2.2.2.1) Reglaj debit cu robinet fin de tip GC
 - 2.2.2.2) Reglaj debit cu debitmetre masice automate
 - 2.2.3) Instalație microunde
 - 2.3) Catalizatori utilizați, metode de preparare și caracterizare
 - 2.3.1) Metode de preparare
 - 2.3.2) Caracterizarea catalizatorilor
 - 2.4) Rezultate obținute
 - 2.4.1) Cat 10% Ni ZSM-5 cat 10% Ni SBA-15
 - 2.4.2) Fe-Ni cu suport γ -Al₂O₃ pt MEA
 - 2.4.3) Cat Fe-Ni, 4 : 6 cu suport de γ -Al₂O₃, SAPO 34, ZSM 5, MCM-41, SBA-15
 - 2.4.4) Cat Co Mn Ca raport molar 10:1:1 cu suport de AlSBA-15 impregnare metal 20%
 - 2.4.5) Cat Co Mn Ca raport molar 10:1:1 cu support de AlSBA-15 impregnare metal 20% MW.
 - 2.4.6) Proprietăți dielectrice ale catalizatorilor proaspeți și uzați
 - 3) Concluzii
 - 4) Perspective de dezvoltare și aplicare a rezultatelor cercetării
 - 5) Lista publicațiilor și conferințelor
- *Bibliografie

CUVINTE CHEIE: Fischer-Tropsch, câmp microunde, olefine, catalizator, promotor, gaz sinteză, nichel, fier, cobalt, proprietăți dielectrice, adâncime penetrare, carbon, hidrocarburi

NOTĂ: Notațiile capitolelor, subcapitolelor, respectiv figurilor și tabelelor, referite în acest document, sunt aceleași cu cele existente în memoriul tezei de doctorat.

Obiectivele și structura lucrării

Deoarece combustibilii fosili au un impact negativ asupra mediului înconjurător și prelucrarea lor devine din ce în ce mai costisitoare datorită epuizării acestora, s-au căutat soluții alternative pentru această materie primă cum ar fi: Sinteza Fischer-Tropsch, utilizarea hidrogenului ca un combustibil, energii alternative (eoliană, geotermală, etc.). În această lucrare, s-a propus abordarea sintezei hidrocarburilor, prin procedeul Fischer-Tropsch și mai ales a sintezei olefinelor și mai ales a olefinelor inferioare (etenă, propenă). Olefinele inferioare sunt de o deosebită importanță în industrie pentru sinteza a multor compuși intermediari care au aplicabilitate în farmaceutică, industria petrolieră, cea a chimicalelor.

Obiectivele generale și scopul acestei lucrări sunt:

- Prepararea și caracterizarea unor catalizatori pentru sinteza F-T;
- Realizarea unei instalații de laborator pentru studierea procesului de sinteză a olefinelor mici prin procesul Fischer Tropsch, realizat la presiune atmosferică și activat cu microunde;
- Testarea catalizatorilor pe această instalație;
- Determinarea proprietăților dielectrice ale catalizatorilor testați și corelarea acestor proprietăți cu activitatea catalizatorilor;

Lucrarea este împărțită în 2 părți, ce conțin un studiu care a fost făcut pe baza surselor disponibile din literatura de specialitate, și o parte de cercetare originală.

Prima parte, Studiul de literatură, este structurat în 6 capitole.

Capitolul 1.1. este un scurt rezumat al istoriei procedurii Fischer-Tropsch în care este prezentată evoluția acestui proces.

Capitolul 1.2. prezintă istoria mai detaliată a procedurii și ce instalații erau utilizate în lume și stadiul actual la care se află procesul în industrie.

Capitolul 1.3. face referire la reacțiile prezente în proces, mecanismele de reacție întâlnite și cum se produce creșterea în lanț în procedeul Fischer-Tropsch.

Capitolul 1.4. arată catalizatorii cei mai utilizați în industrie.

Capitolul 1.5. prezintă despre sinteza olefinelor și în ce condiții se poate maximiza randamentul lor.

Capitolul 1.6. acoperă partea de microunde unde se vorbește despre cum interacționează energia în câmp de microunde cu diverse materiale precum și câteva noțiuni de bază despre microunde în general.

Partea a II-a cuprinde:

Capitolul 2.1. Unde s-a pus la punct o metodă pentru determinarea hidrocarburilor obținute prin intermediul procedurii Fischer-Tropsch. Metoda utilizată a fost Gaz

Cromatografia, și s-au făcut determinări pentru timpii de retenție, curbele de etalonare și identificarea componenților.

Capitolul 2.2. descrie instalațiile de laborator utilizate pe parcursul acestui doctorat precum și îmbunătățirile aduse.

Capitolul 2.3. spune despre catalizatorii utilizați în proces, modul lor de preparare și caracterizarea lor.

În **Capitolul 2.4.** avem rezultatele obținute pe urma testării diferitor catalizatori atât prin încălzire convențională cât și prin încălzire în regim de microunde. De asemenea aici se găsește și caracterizarea dielectrică a unor catalizatori utilizași în procedeul Fischer-Tropsch. Aceste experimente au fost realizate pe parcursul unui stagiul de cercetare de 3 luni la Universitatea din Nottingham, Regatul Unit, în baza prgramului POSDRU/159/1.5/S/132397.

Prezenta lucrare cuprinde și o parte de concluzii și perspective de dezvoltare și aplicare a rezultatelor cercetării în care s-a evidențiat modul în care s-au îndeplinit obiectivele propuse și felul în care ar putea fi îmbunătățit subiectul studiat pe viitor.

Studiu de literatură

1.1) Scurt Istoric:

Gazificarea cărbunelui și transformarea acestuia în hidrocarburi a fost pusă la punct inițial de Friedrich Bergius în 1913 și folosea cărbune care era hidrogenat la temperaturi de 400 °C și la presiuni de 200 atm. Bergius a început cu hidrogenarea cărbunelui la presiune ridicată în anul 1910. Procedul presupunea utilizarea cărbunelui cu un conținut de carbon mai mic de 85%. Acesta era marunțit și mojarat, după care era dizolvat în ulei mineral pentru a forma o pastă. Această pastă reacționa cu hidrogen la o presiune de 200 atm și o temperatură de 400 °C rezultând în hidrocarburi lichide. În 1925 el și-a vândut patentul la BASF, iar din 1925 până în 1930 Matthias Pier a lucrat la îmbunătățirea randamentului și a calității hidrocarburilor.[1]

Procesul Fischer-Tropsch a fost descoperit ca un răspuns la lipsa de petrol a Germaniei. La un deceniu după Bergius, Franz Fischer și Hans Tropsch, au pus la punct un proces care transforma gazul de sinteză, un amestec între monoxid de carbon (CO) și hidrogen (H₂), în hidrocarburi lichide[2]. Procesul a fost pus la punct în anii 1920. Aceștia oxidau cărbunele cu oxigen insuficient pentru a da naștere la CO. Acesta era mai departe amestecat cu hidrogen și trecut printr-un strat de catalizator la o temperatură ceva mai scăzută de cât cea pe care o folosea Bergius (180-200 °C) și o presiune de 1-10 atm. Catalizatorul folosit era unul pe bază de șpan de fier având umplutura de Kieselgur.[3]

Germania însă nu a fost singura țară care a făcut cercetări referitoare la lichefierea cărbunilor. În Regatul Unit, programul de combustibili sintetici al Marii Britanii a evoluat de la o stație pilot într-un laborator ce a început la universitatea din Birmingham în 1920 la o rafinărie situată la Billingham care avea o capacitate anuală de 1.28 milioane de barili de petrol sintetic reușind să egaleze capacitatea de atunci a Germaniei, dar din cauza competiției cu combustibilii fosili, aceasta a rămas singura fabrică de combustibili artificiali în Marea Britanie.[4]

În Statele Unite ale Americii, Biroul de Mine a început să facă la rândul lui cercetări privind procedul Fischer Tropsch în 1927, dar nu a făcut mari progrese până după cel de-al doilea război mondial când au apărut griji referitoare la consumul tot mai mare de petrol al țării, unu la mână, și doi la mână, au reușit să aibă acces la tehnologia Germaniei referitoare la Fischer Tropsch. În total au fost făcute 4 stații pilot F-T în SUA, dar niciuna nu a ajuns la potențialul maxim datorită problemelor tehnice. Mai mult, odată cu criza anilor 70 și ieftinirea petrolului, toate rafinăriile care produceau combustibil prin procedul F-T și-au încetat activitatea cu excepția SASOL din Africa de Sud.[5]

Africa de Sud a fost și încă rămâne printre puținele țări unde sinteza Fischer-Tropsch este utilizată la scară industrială. Prima uzină, SASOL 1 a fost dată în folosință în 1955 în orașul Sasolburg (oraș situat la sud de Johannesburg). Încă 2 uzine au fost deschise în 1973 și 1976 în Secunda.[6]

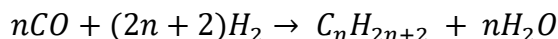
Până în anii 90 interesul pentru procedul F-T a fost scăzut datorită prețului ieftin al carburanților fosili. Însă după '90, lumea științifică a început să facă cercetări mai amănunțite asupra procedului din cauza a 2 motive principale. Primul a fost creșterea prețului petrolului cauzat de embargoul asupra importurilor de petrol generat de arabi. Cel de-al doilea motiv, a fost o abundență prezență pe piață a gazului natural.[7]

1.3) Reacție, Creștere în lanț, Mecanism

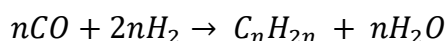
1.3.1) Reacție:



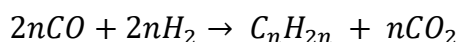
Această reacție poate duce spre formare de alcani



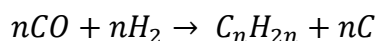
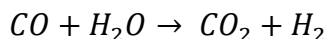
Sau spre formare de alchene



Formarea de hidrocarburi poate fi determinată de următoarele condiții de reacție. Dacă se folosește o insuficientă cantitate de hidrogen, catalizatorul se poate dezactiva mult mai repede.[58] Acest lucru poate fi observat prin următoarea ecuație:



Reacția de mai sus este urmată de o altă reacție secundară unde monoxidul de carbon reacționează cu vaporii de apă rezultați inițial din reacție și duce la formarea de CO_2 și H_2 . [59] Această reacție cunoscută și sub numele de: „water gas shift” apare atât în cazul unui raport $H_2:CO$ suficient de mare pentru a putea preveni formarea de CO_2 cât și în cazul unui raport mic de $H_2:CO$ unde rezultă formarea de carbon (negru de fum) care duce la dezactivarea catalizatorului.[60]



Stoichiometria reacției Fischer-Tropsch este dată și de rata de consum pentru H_2 și CO . [61] Această stoichiometrie este influențată puternic atât de tipurile de catalizatori utilizați precum și de condițiile de reacție.[62]

1.3.2) Creștere în lanț

Modelul matematic Anderson-Schulz-Flory se referă la creșterea în lanț a compușilor obținuți prin procedeul Fischer-Tropsch. Fiecare compus este favorizat de un factor de creștere (α) care dictează lungimea lanțului de carbon sau fracția de masă a acestuia (w_n). [65]

Fractia de masă a produsului conținând n atomi de carbon (W_n) poate fi calculată cu relația :

$$W_n = n (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1}$$

Parametrul de creștere (α) poate fi controlat în anumite condiții prin schimbarea parametrilor de lucru (temperatură, presiune, catalizator, amestec materie primă, etc.). [66] În

industrie se preferă un parametru α mare de 0,7-0,9 pentru a putea ajunge la hidrocarburi în gama benzinelor sau dieselului.[67]

	Probabilitate de creștere în lanț	Selectivitate Olefine	Selectivitate Parafine	Selectivitate hidrocarburi ușoare
Temperatura ↑	↓	↑	↓	↑
Presiune ↑	↑	*	↓	↑
Raport H ₂ /CO ↑	↓	↑	↓	↑
Conversie ↑	*	↓	↑	↓
Viteza spațială ↑	*	↑	↓	↑

	Selectivitate hidrocarburi grele	Depunere de carbon	Selectivitate pentru metan	Compuși Oxigenați
Temperatura ↑	↓	↑	↑	↑
Presiune ↑	↓	*	↓	↑
Raport H ₂ /CO ↑	↓	↓	↑	↑
Conversie ↑	↑	↑	↑	*
Viteza spațială ↑	↓	*	↓	*

Fig 8. Condiții de formare pentru diverse categorii de compuși în reacția F-T

Pentru toți catalizatorii, pe măsură ce temperatura crește, α scade, ceea ce înseamnă o deplasare a distribuției produșilor către mase moleculare mai mici. Catalizatorul de Fe are o selectivitate ce poate fi influențată de prezența unor promotori alcalini precum K₂O, în timp ce la catalizatorul de Co promotorii nu schimbă distribuția produșilor.[74] Pentru catalizatorul de Fe, α nu depinde de presiunea totală, pentru catalizatorul de Co, α crește cu presiunea până la 20 at, după care efectul presiunii este scăzut.

1.3.3) Mecanism

1.3.3.1) Mecanismul metilenic

Mecanismul presupune o adsorbție disociativă a monoxidului de carbon precum și a hidrogenului. Carbură proaspăt formată pe suprafața catalizatorului este hidrogenată pentru a forma o grupare *CH₂.[75] Propagarea reacției prin creșterea lanțului de carbon are loc prin cuplarea grupărilor CH₂. Terminarea reacției are loc prin o hidrogenare suplimentară a lanțului sau prin disocierea unui atom de hidrogen care duce la formare de alchene.[76]

1.3.3.3) Mecanismul alchenilic

Mecanismul alchenilic presupune formarea de specii de radical metiliden ($-\text{CH}_2-$) la suprafața catalizatorului și presupune formarea de α -olefine.[82] Inițierea reacției se produce prin generarea unei specii vinilice prin alipirea grupelor metilidenice pentru a genera radicali alilici (**Fig. 11**). Acești radicali alilici pot continua creșterea sau se pot opri din creștere prin formarea de α -olefine prin reacția unui hidrogen atomic situat la suprafața catalizatorului.[83]

1.3.3.3) Mecanismul Enolic

Multe din mecanismele propuse pentru procesul Fischer-Tropsch de-a lungul anilor mergeau pe ipoteza că era necesar un intermediar care conținea oxigen în grupul constructor decât un monomer carbidic. În mecanismul enolic, adsorbția monoxidului de carbon este nedisociativă.[84] După reacția monoxidului de carbon adsorbit cu hidrogen, se formează un intermediar HC^*OH care are rolul de unitate structural-repetitivă. Cuplarea celor 2 blocuri duce la eliminarea de apă și în felul acesta procesul de creștere în lanț continuă. Terminarea este asemănătoare cu mecanismul carbidic.[85]

1.3.3.4) Mecanismul prin inserție de CO

Un alt mecanism utilizat în sinteza Fischer-Tropsch este cel de inserție CO. Asemenea mecanismului enolic, cel prin inserție de CO se bazează pe intermediari conținând oxigen.[86] Intermediarul de bază este format după reacția unei molecule de CO cu o grupă hidroxil și duce la formarea unui compus CH_3O^* care este atașat pe suprafața catalizatorului. Reacția se propagă prin adăugarea unei alte molecule de CO și a altor 2 molecule de hidrogen. Terminarea are loc asemenea mecanismelor carburice și enolice.[87]

1.4) Catalizatori:

Un catalizator potrivit pentru procesul F-T ar trebui să aibă o capacitate bună pentru a putea susține activitatea de hidrogenare a monoxidului de carbon pentru a produce hidrocarburi.[91]

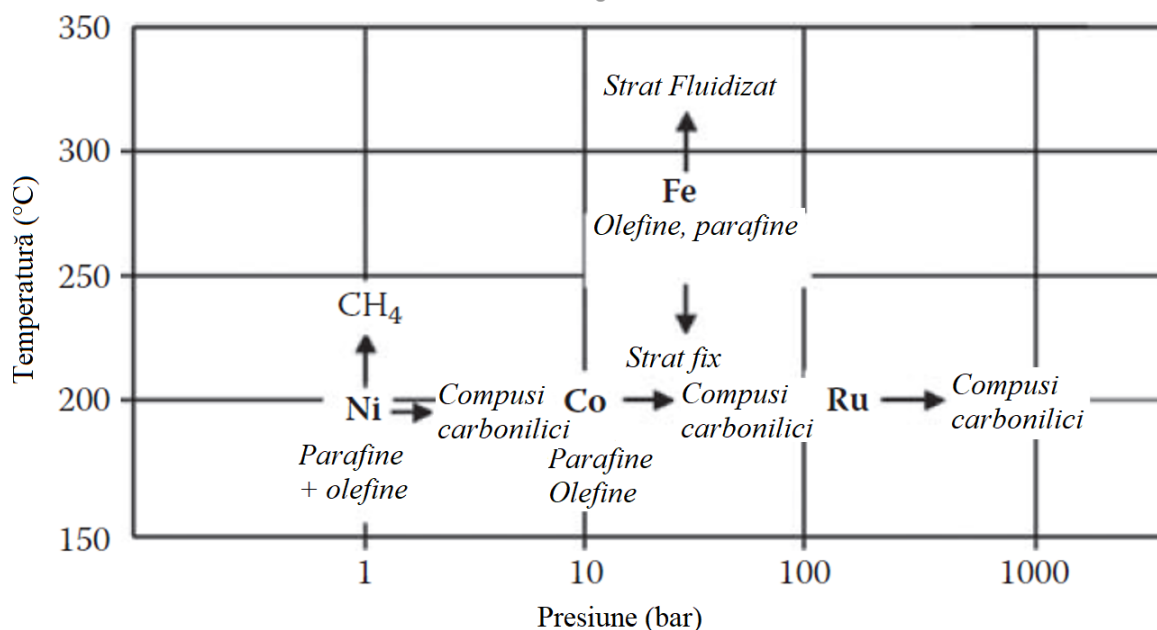


Fig 14. Condițiile de reacție pentru cele mai utilizate metale în procedeul F-T și selectivitatea acestora

Drept metale utilizate în acest proces sunt enumerate multe în literatura, dar cele mai utilizate în plan industrial sunt:

- 1) Fier
 - 2) Cobalt
- 1.4.1) Fier:

Catalizatorii de Fier sunt cea mai ieftină și accesibilă categorie de catalizatori pentru acest proces. Fe poate exista sub forma de magnetită, carbură de Fe și α -Fe în interiorul catalizatorului. Fiecare din aceste forme alotrope au un impact asupra conversiei finale precum și asupra selectivității pentru produșii finali.[95]

Cobalt

Catalizatorii de cobalt au o activitate ridicată și pot atinge conversii ale CO de 60-70%.[101] Pe langa activitatea ridicata, se regasește și o stabilitate și selectivitate care pot fi controlate prin adiție de alte metale promotoare sau schimbarea parametrilor de lucru. Stabilitatea mai ridicată este data de selectivitatea scăzuta pentru cobalt de a forma apă din gaz, reacție care duce la dezactivarea prematură a catalizatorului față de fier, unde reacția este prezentă și trebuie înlăturată prin creșterea temperaturii. Cobaltul are o capacitate ridicată de metanare și o selectivitate ridicată spre olefine la temperaturi mai mari de 250°C.[102]

1.5) Formarea de olefine

Olefinele sau alchenele sunt hidrocarburi nesaturate care au o importanță industrială deosebit de mare. Acești compuși sunt utilizați la rândul lor ca intermediari în diverse ramuri ale industriei chimice (plastice, vopseluri, farmaceutice, surfactanți, etc.).[106] Importanța olefinelor crește cu cât scade mărimea lor. Olefine mici de genul etenă sau propenă au o plajă de utilizare mult mai mare decât echivalenții lor superiori (pentene, hexene, etc.) deoarece pot fi mai ușor prelucrate în compuși macromoleculari.[107] În mod normal olefinele inferioare sunt sintetizate prin piroliza benzinelor ușoare (naphta), prin cracarea catalitică a fracțiilor ceva mai grele („gas-oil”), prin dehidrogenarea catalitică a alcanilor sau prin deshidratarea alcoolilor, însă metodele menționate pun probleme serioase legate de mediu sau de diversi factori economici care le pune la îndoială fezabilitatea. Utilizarea procesului Fischer-Tropsch în vederea obținerii de olefine ușoare, poate să reducă amprenta de carbon asupra rafinărilor față de procese asemănătoare cracării sau pirolizei.[108]

1.6) Microundele și interacția lor cu materia

Proprietățile oricărui material față de radiația în câmp de microunde sunt descrise de permitivitatea acestuia ε^* . [116]

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i * \varepsilon''$$

Partea reală (ε') sau constanta dielectrică definește capacitatea unui material de a înmagazina energia electrică, iar partea imaginară (ε'') este factorul de disipare al permitivității și reflectă capacitatea materialului de a disipa sau reflecta energia.[117]

Componentele proprietăților dielectrice pot fi calculate cu ajutorul ecuațiilor lui Debye.

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\omega + \frac{\varepsilon'_0 + \varepsilon'_\omega}{1 + \omega^2 * \tau^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\omega)\omega\tau}{1 + \omega^2 * \tau^2}$$

Unde ε'_0 este constanta dielectrică statică, ε'_ω reprezintă constanta la o frecvență ridicată, ω este frecvența unghiulară, iar τ reprezintă timpul de relaxare ce caracterizează viteza de creștere și scădere a polarizării câmpului.[118] Timpul de relaxare arată felul în care materialul respectiv se poate comporta într-un câmp de microunde, prin orientarea momentelor de dipol și schimbarea acestora în cazul lichidelor, și prin orientarea cristalelor sau aranjamentul acestora în cazul solidelor.[119]

Spre deosebire de încălzirea convențională, încălzirea prin microunde se produce volumetric. Din aceasta cauză, permitivitatea unui material este crucială pentru a vedea cât de bine pe poate încălzi într-un câmp de microunde. Cu cât un corp sau un material are o absorbantă mai bună a microundelor, cu atât va avea o adâncime de penetrare mai mică. Adâncimea de penetrare (D_p) se referă la distanța pe care o parcurge radiația de microunde atunci când trece printr-un material până în punctul în care aceasta se disipa în volumul lui.[120]

În acel moment se pot întâlni situații în care doar o parte din material este încălzită și cealaltă parte rămâne rece sau se poate încălzi ca urmare a efectului de conducție prezent în materialul cu două temperaturi diferite. În literatură mai este descrisă ca și punctul până la care poate pătrunde energia până când scade la aproximativ 40% din valoarea ei inițială.[121]

Adâncimea de penetrare (D_p) poate fi calculată în felul următor:

$$D_p = \frac{\lambda * \sqrt{\epsilon'}}{2 * \pi * \epsilon''}$$

Unde λ este lungimea de undă a microundelor.

2) Parte experimentală

2.1) Determinarea compușilor prin cromatografie de gaze:

Inițial au trebuit puse la punct metodele de analiză pentru compușii ce ar putea rezulta din proces, după care s-a trecut la punerea la punct a instalației Fischer Tropsch.

2.1.1) Descrierea aparaturii

Concentrațiile componentilor din procesul Fischer Tropsch au fost analizate cu ajutorul gaz cromatografiei. Analizele au fost efectuate cu ajutorul unui GC marca Buck modelul 910.

Aparatul este proiectat pentru a putea detecta și separa H_2 , O_2 , N_2 , NO_x , metan, etan, propan, butan, pentan, hexan, heptan, octan precum și compușii derivați ai acestora și izomerii lor.

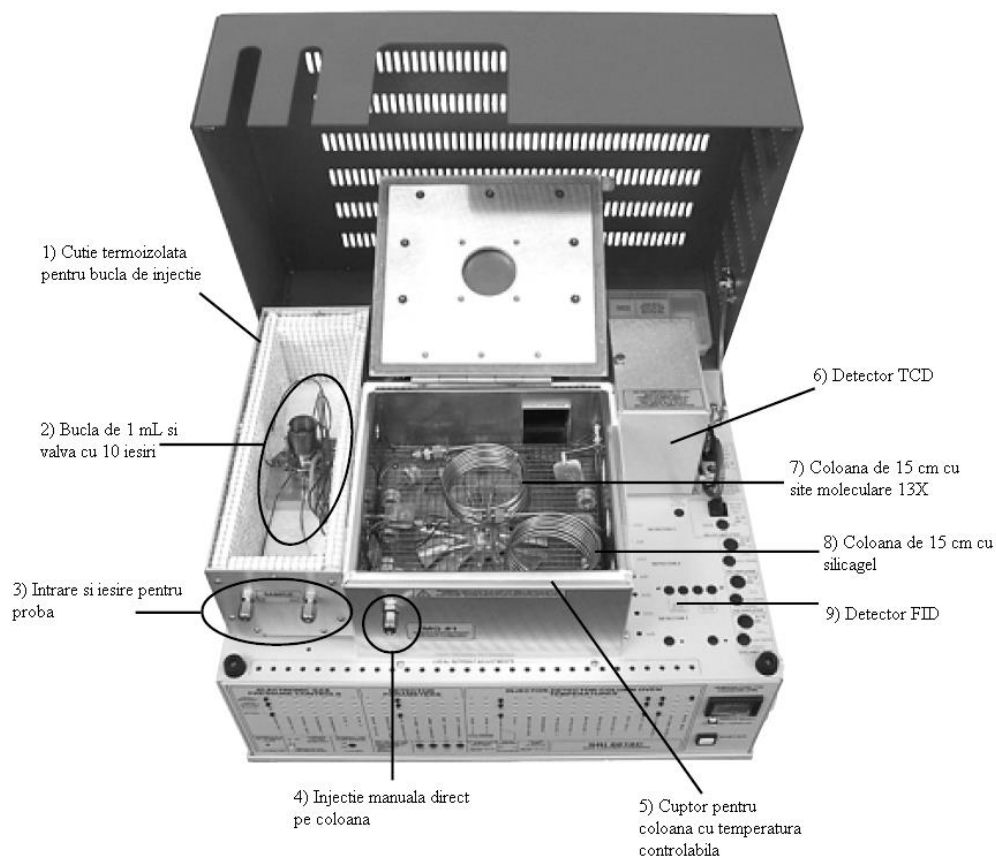


Fig 15. GC de tip Buck 910 utilizat pentru detectia compușilor rezultați din procedeul Fischer-Tropsch

Analiza GC pentru acest tip de aparat decurge în următorul fel:

Întâi se injectează proba în bucla de injecție. După pornirea analizei, bucla se comută din poziția în care este în contact cu mediul exterior în poziția cu mediul de analiză. După comutarea buclei, proba trece întâi prin coloana de site moleculare deoarece aceasta poate separa compușii mai ușori întâi cum ar fi CO, N₂, CH₄ etc... după care proba gazoasă trece prin coloana cu silicagel și în final proba trece în primul rând prin detectorul TCD după care prin detectorul FID.

Pentru a avea o separare eficientă, temperatura în coloană este variată după un program precis și decurge în următorul fel:

- 1) Timp de 6 minute temperatura în coloană rămâne la 40 °C
- 2) Temperatura urcă la 220 °C cu o rampă de 10 °C/min .
- 3) Temperatura rămâne la 220 °C până la oprirea analizei.

2.1.2) Identificarea componentelor

Probele de gaze pure precum și a celor de reacție s-au prelevat cu ajutorul unor pungi ermetice de TEDLAR cu o capacitate maximă de 1L (condiții normale).

CO, CO₂, Propenă și Izobutena au provenit de la butelii ce conțin compuși respectivi având o puritate ridicată (99.99%), iar etena a fost obținută în laborator conform metodei de deshidratare a etanolului utilizând acid sulfuric [136], vezi Fig. 17.

Tab 9. Timpii de retenție pentru compuși rezultați din reacția F-T

Compus	T retenție (min)	Compus	T retenție (min)
CO	3.266	Propenă	11.133
CO ₂	7.383	n- butan	12.1
Metan	3.533	Izobutan	13.133
Etan	7.216	Izobutenă	13.916
Etenă	7.683	1- butena	14.2
Propan	10.366	2- butenă	14.466

2.1.3) Trasarea curbelor de calibrare

Pentru determinarea cantităților de compuși din reacție necesită determinarea ariei unor compuși de diferite concentrații cunoscute prin trasarea unei curbe de calibrare.

S-au făcut mai multe amestecuri obținute prin diluții succesive pentru a obține o curbă de calibrare pe care putem determina concentrațiile de compuși din probele noastre.

Tab 17. Ecuațiile curbelor de calibrare

$y=a+b_1*x+b_2*x^2$	CO	CO ₂	metan
a=	0	0	0
b1=	-7,59647E-6	1,61192E-5	1,94296E-6
b2=	2,58166E-9	3,60335E-8	1,90418E-11

Cunoscând ecuațiile pentru a determina concentrația unui compus dintr-o probă necunoscută, s-a trecut la determinarea conversiei monoxidului de carbon și a selectivității cu care se formează fiecare component. Pe baza conversiei și a selectivității s-a determinat randamentul de obținere a fiecărui component din sistem.

Pe baza ecuațiilor curbelor de etalonare s-au determinat selectivitatea, conversia și randamentul pentru fiecare compus.

$$Conv = \frac{C_{ico} - C_{fco}}{C_{ico}} * 100$$

$$Sel_x = \frac{C_x}{C_{ico} - C_{fco}} * 100$$

$$\eta = \frac{Sel * Conv}{100}$$

C_{ico} = concentrația inițială de CO (%)

C_{fco} = concentrația finală de CO (%)

C_x = Procentul de CO transformat în x

η = randament

2.4) Rezultate obținute

2.4.3) Cat Fe-Ni raport molar 4 la 6 cu suport de γ -Al₂O₃, SAPO 34, ZSM 5, MCM-41, SBA-15

Au fost păstrate probe din suport neimpregnat, catalizator proaspăt precum și catalizator care a fost supus reacției Fischer-Tropsch. Aceste probe au fost analizate pentru proprietățile lor structurale, suprafața specifică, volum de pori și diametru pori. De asemenea, s-au efectuat și analize SEM pentru catalizatorii proaspeți și utilizați în procesul F-T pentru a observa eventuale depuneri de carbon și depunerile de metal pe suprafața catalizatorului. Au fost efectuate cu ajutorul EDAXului cu care era dotat SEMul și niște analize elementale pe suprafața catalizatorului. Depunerile de carbon însă au fost efectuate cu ajutorul unei analize termogravimetrice (TGA).

Pentru fiecare probă au fost efectuate cel puțin 3 măsuratori pentru a vedea stabilitatea catalizatorului. S-a observat că între 300°C și 350°C s-a produs o dezactivare parțială a catalizatorului care poate fi exprimată prin stagnarea conversiei. Acest lucru a fost observat pentru toți cei 5 catalizatori care au fost supuși reacției F-T. Cei mai activi catalizatori au fost

ZSM-5, MCM-41 și SBA-15, atingând conversii de 55% pentru SBA-15, 60% pentru ZSM-5 și 65% pentru MCM-41.

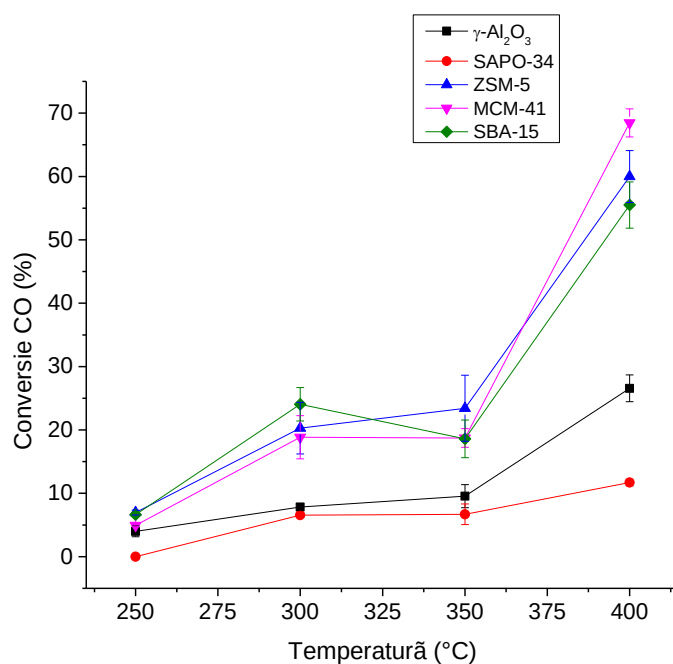


Fig 37. Conversia CO pentru catalizatorii impregnați cu metal după ce au fost fasonați

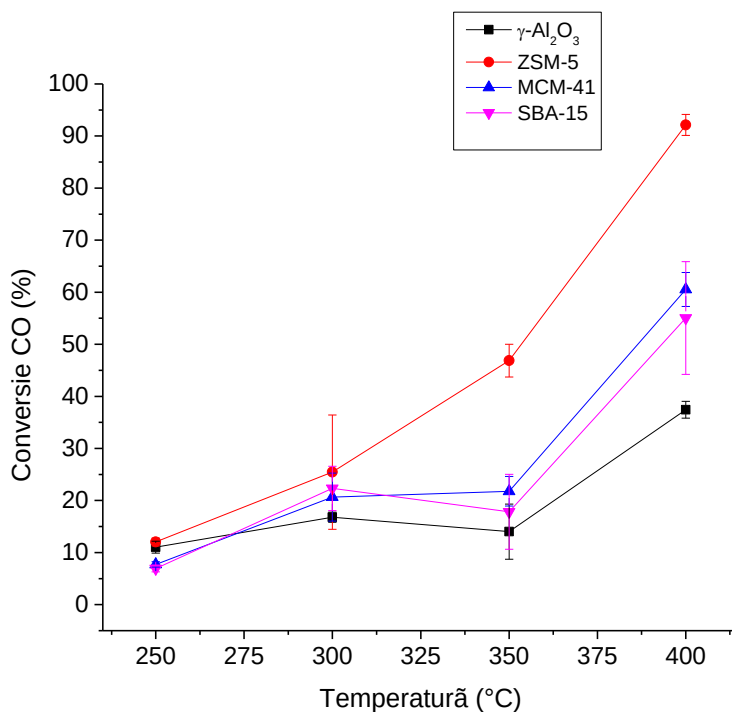


Fig 42. Conversia CO pentru catalizatorii impregnați cu metal înainte de fasonare

Comparativ cu tipul impregnării, s-au obținut conversii mai bune pentru catalizatorii care au fost impregnați cu metal înainte de a fi fasonați. Această metodă a avut ca scop o

depunere mai uniformă a metalului în volumul catalizatorului decât prin impregnarea după ce suportul a fost fasonat și extrudat împreună cu liantul. În cazul catalizatorilor cu impregnarea înainte de fasonare, s-au observat o creștere semnificativă în conversia de CO și randamentele pentru compușii utili față de ceilalți catalizatori.

2.4.4) Cat Co Mn Ca raport molar 10:1:1 cu suport de AlSBA-15 impregnare de 20%

În urma testării unei serii de catalizatori cu suportați diferiți (γ -Al₂O₃, ZSM-5, SAPO-34, MCM-41 și SBA-15), fiecare fiind impregnat cu un amestec de Fe: Ni raport 4:6, s-a ales utilizarea unui suport de Al-SBA15, iar ca componentă metalică s-a ales drept catalizator cobalt care a fost utilizat împreună cu alți doi promotori, mangan și calciu. Motivul pentru care s-a ales utilizarea cobaltului drept metal pentru procedeu, a fost selectivitatea lui pentru o gamă de temperaturi mai joase decât fierul. În literatură, fierul operează de regulă la 300-350°C, pe când cobaltul este utilizat la 200-250°C. Rolul manganului și a calciului era de a micșora formarea de CO₂. Însă acest lucru presupune și o scădere a randamentului pentru celelalte hidrocarburi rezultate.

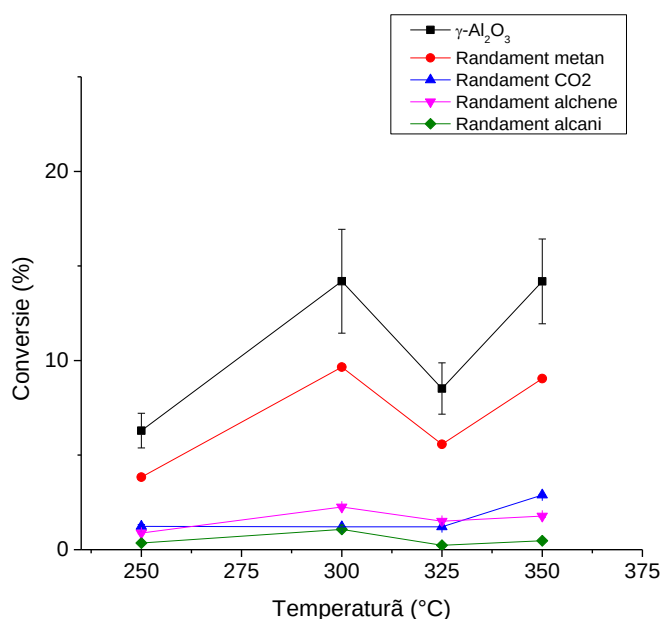


Fig 48. Activitatea catalizatorului la un raport CO:H₂ 1:1,25

În timpul experimentelor cu raportul de 1:1,25 s-a observat o variație în conversie care a afectat și randamentele celorlalți componenți, dar mai ales metan. S-a observat o creștere în randamente de la 250°C la 300°C după care o scădere la 325°C. S-au observat tendințe similare și pentru catalizatorul bazat pe Fe-Ni la intervalul de 300 și 350 °C. Acest lucru s-ar putea datora unei dezactivări parțiale. Se presupune că, inițial, catalizatorul care consta în metalul activat, ar reacționa cu monoxidul de carbon pentru a forma carbura metalului respectiv. După această fază incipientă, catalizatorul ar intra în cea de-a doua etapă de activare unde se

presupune ca ar avea cel mai mare randament pentru alchene. După cum s-a observat în ambele cazuri catalizatorul a rămas activ o perioadă destul de lungă comparativ cu prima etapă de activare.

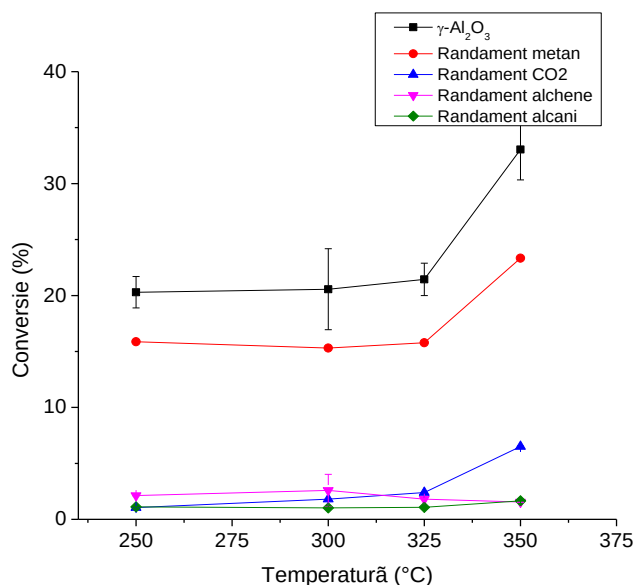


Fig 49. Activitatea catalizatorului la un raport $\text{H}_2\text{:CO}$ 1:1,25 repetare

Dupa ce s-au efectuat seriile experimentale la rapoartele molare de 1:1; 1:1,25; 1:1,5; 1:2 s-a făcut și o repetare pentru raportul de 1:1,25 unde s-a constatat o creștere în conversie. Însă această creștere nu a afectat selectivitatea pentru alchene sau alcani, acestea rămânând constante. Ce s-a modificat însă a fost randamentul pentru metan, acesta crescând de la un randament de 4-9% inițial la 16% pentru 250, 300, 325 °C și 22% pentru 350°C. Randamentul pentru dioxid de carbon a crescut de asemenea la 6% la 350°C față de 2% înregistrat inițial.

2.4.5) Cat Co Mn Ca raport molar 10:1:1 cu suport de ALSBA-15 impregnare 20% microunde.

Dupa testarea în regim convențional a catalizatorului de Co:Mn:Ca impregnat pe un suport de ALSBA-15, s-a urmărit și testarea catalizatorului în câmp de microunde, pe baza măsurătorilor proprietăților dielectrice asupra catalizatorului.

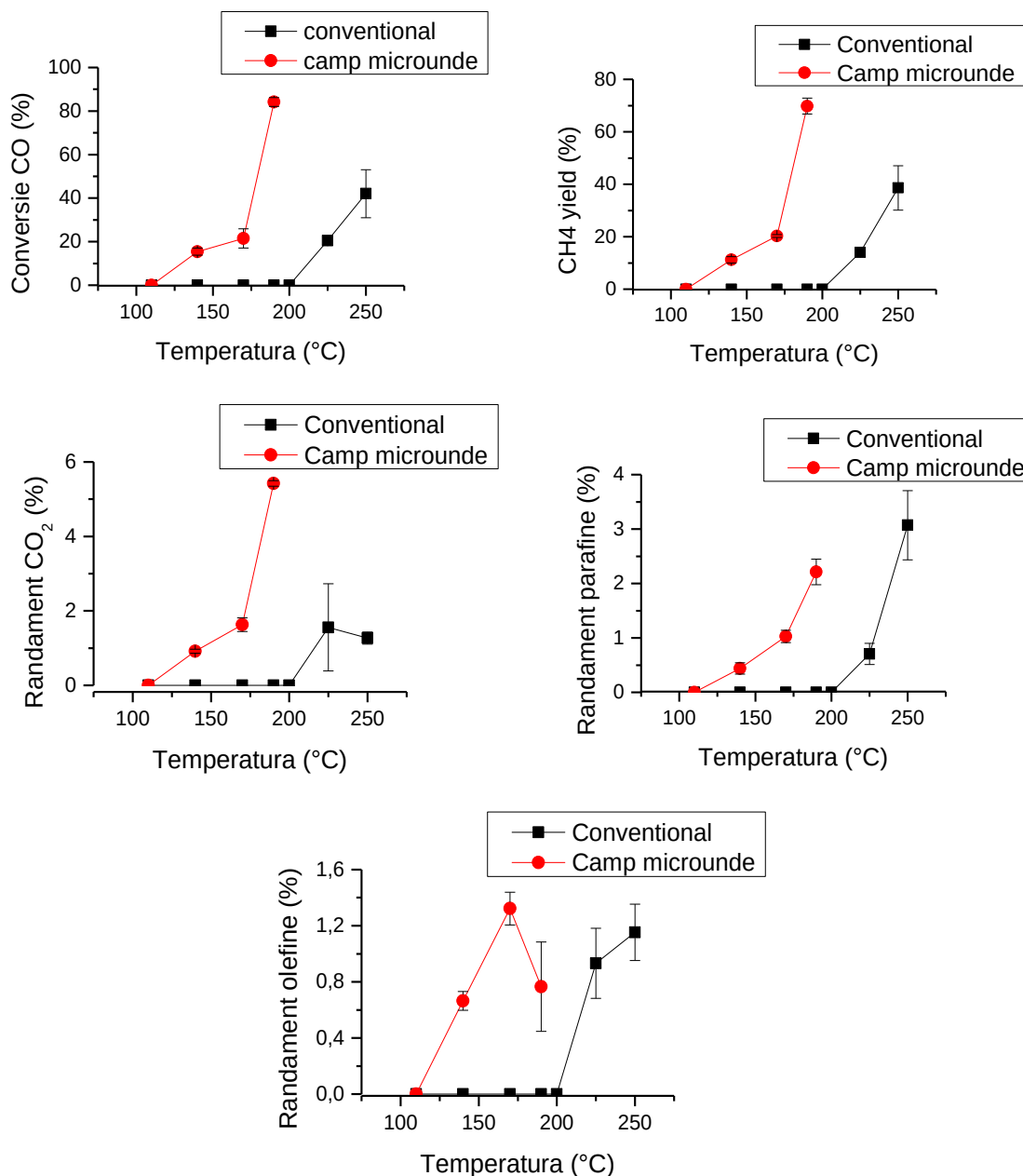


Fig 52. Randamentele catalizatorului la un raport H₂:CO 4:1

Inițial în testarea catalizatorului, s-au început determinările la un raport molar CO:H₂ de 1:4 pentru a minimiza dezactivarea catalizatorului și s-au continuat cu 1:2 și cu 1:1,25. Comparativ cu încălzirea convențională, încălzirea în regim de microunde (MU) s-a remarcat printr-o conversie mult mai mare, 80% pentru MU față de 45% în cazul încălzirii convenționale. Față de catalizatorii anteriori, singurul component care a avut un randament mai ridicat a fost metanul, înregistrând un randament de 70% în cazul MU față de 40% în cazul încălzirii convenționale. Această creștere în randament s-ar datora atât utilizării unei cantități mult mai mari de hidrogen în amestecul de reacție precum și a modului de operare al încălzirii cu microunde. Faptul că energia în câmp de microunde încălzește selectiv elementele componente dintr-un material ar putea fi cauza pentru creșterea randamentului pentru metan. Deoarece în reacția Fischer-Tropsch, lungimea hidrocarburilor este data de temperatura și timpul de reacție

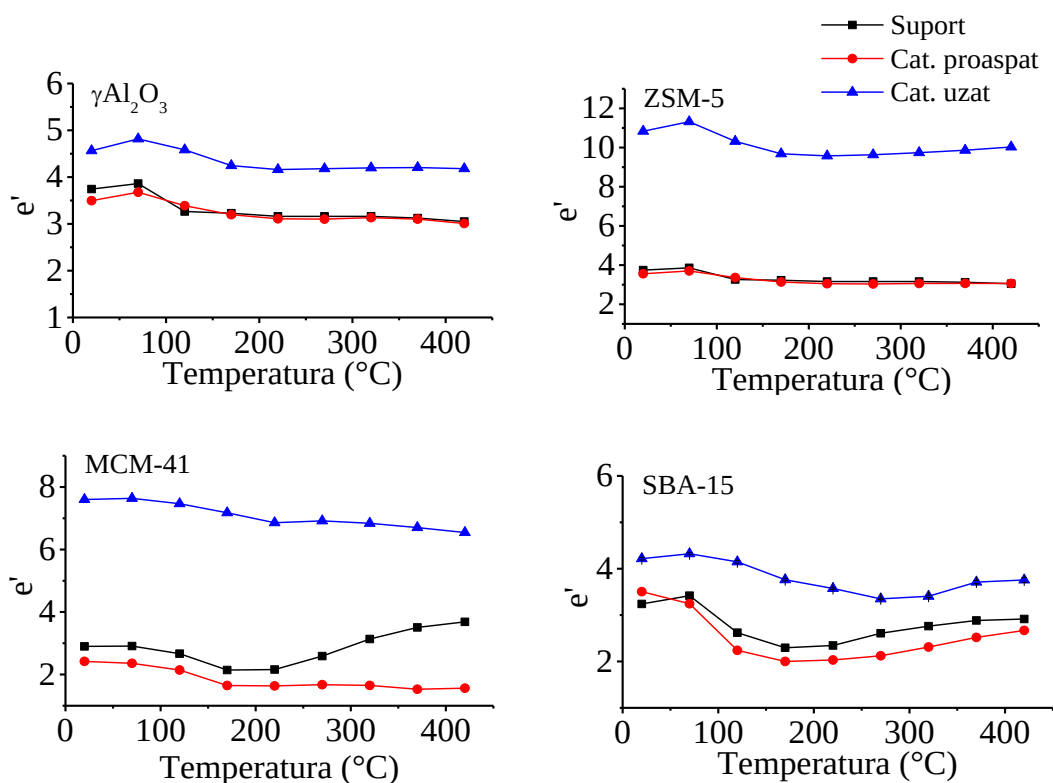
pe suprafața catalizatorului a CO și H₂, microundele ar favoriza formarea de metan printr-un timp scurt de reacție pe suprafața catalizatorului.

2.4.6) Proprietăți dielectrice ale catalizatorilor proaspeți și uzați

Proprietățile dielectrice ale catalizatorilor cu suporti de γ -Al₂O₃, ZSM-5, MCM-41 și SBA-15 care au fost impregnați cu amestecul de Fe-Ni 4:6 molar, au fost studiate pentru a vedea dacă aceste măsurători pot oferi o indicare mai ușoară a depunerilor de carbon pe catalizatori diferiți comparativ cu tehnicile utilizate deja. În **Fig. 56** nu s-au observat diferențe majore între suport și catalizatorul proaspăt în intervalul de temperatură 20 și 420°C, pentru catalizatorii de γ -Al₂O₃ și SBA-15. Însă pentru MCM-41 și ZSM-5 s-au observat ușoare diferențe în variația constantei dielectrice între suport și catalizatorul proaspăt în regiunea de temperaturi ridicate. Prin impregnarea suportului cu metal, s-au obținut niște alterări în răspunsul molecular pe care MCM-41 și ZSM-5 le au atunci când sunt sub influența unui câmp electro-magnetic extern. În cazul catalizatorului proaspăt de MCM-41, valorile sunt ușor reduse, pe când la ZSM-5 valorile cresc.

Prin comparație, toți catalizatorii utilizați arătau atât valori mai mari cât și o variație mai mică în constanta dielectrică la temperatura respectivă pentru suport și catalizatorul proaspăt. Ambele efecte sunt asociate depunerii de carbon pe suprafața catalizatorului în timpul utilizării. Cum carbonul este un material cu o bună absorbantă pentru microunde, s-a constatat că acesta era motivul pentru variația între proprietățile dielectrice ale catalizatorilor utilizați, proaspeți, și suport.

912 MHz

**Fig 56.** Constanta dielectrică pentru catalizatorii de Fe-Ni la 912 MHz

Proprietate	Suport catalitic			
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ZSM-5	MCM-41	SBA-15
Conținut Carbon (%)	4.4	10.8	8.9	5.6
Contribuția carbonului la componenta reală a permitivității ($\Delta\epsilon'$) la 912 MHz	1.1	6.8	5.2	1.2
Contribuția carbonului la componenta reală a permitivității ($\Delta\epsilon'$) la 2470 MHz	0.97	5.8	4	0.93
Contribuția carbonului la componenta imaginară a permitivității ($\Delta\epsilon''$) la 912 MHz	0.35	2.97	2.1	0.23
Contribuția carbonului la componenta imaginară a permitivității ($\Delta\epsilon''$) la 2470 MHz	0.33	2.48	1.69	0.22
Conversie CO (%)	14.2	46.9	21.8	17.8
Aspectul formațiunilor de carbon	Fibre scurte	Fibre lungi	Fibre lungi	Particule

Tab 20. Influența depunerilor de carbon asupra proprietăților dielectrice ale catalizatorilor studiați

Tab. 20 arată datele obținute pentru 912 MHz și 2470 MHz care sunt corelate cu datele din analiza termogravimetrică (TGA) pe catalizatorii uzați, unde $\Delta\epsilon'$ reprezintă contribuția carbonului la constanta dielectrică a catalizatorului uzat care a fost calculat ca o diferență între ϵ' pentru catalizatorul uzat și catalizatorul proaspăt la o temperatură de reacție de 350°C.

Concluzii și contribuții originale

S-au testat efectele utilizării unor suporti diferiți pe un catalizator ce conține Fe și Ni asupra conversiei gazului de sinteza și a selectivității transformării acestuia în olefine inferioare.

Utilizarea unor suporti cu structuri diferite au avut un efect pronunțat asupra tipului de compuși obținuți. Utilizarea nichelului însă, pare să aibă un impact foarte mare asupra favorizării formării de metan. Ca un obiectiv viitor, se caută o soluție prin care să se folosească nichelul într-o cantitate mai mică în catalizator sau dacă se poate, să se evite complet utilizarea acestuia.

Pentru a maximiza conținutul de olefine în procesul Fischer-Tropsch, temperatura de lucru ar trebui situată între 300°C și 350°C, presiunea utilizată ar trebui să fie atmosferică, raportul CO:H₂ utilizat trebuie să se situeze între 1:1 și 1:1,5, iar viteza spațială trebuie să fie destul de mare pentru a putea evita formarea de hidrocarburi lungi.

Datele experimentale obținute pe un suport de ZSM-5 ar arăta că acesta ar fi un candidat potrivit pentru proces, dar datorită gradului ridicat de metanare și a selectivității mai de CO₂, compoziția catalizatorului trebuie regândită.

Cele mai proeminente rezultate au fost observate pentru catalizatorii care aveau un suport de MCM-41 și SBA-15, care aveau de asemenea, și cea mai mare selectivitate pentru alchene.

Patru catalizatori pe bază de Fe și Ni ca centri activi impregnați pe suporti diferiți au fost preparați și coextrudați cu alumină hidroxilată la un raport masic de 1:1 pentru a putea obține granule care sunt ușor de prelucrat. Acestea au fost testate în cadrul procesului Fischer-Tropsch pe un interval de temperaturi cuprins între 250°C și 400°C. Raportul molar de CO și H₂ din materia primă era de 1:1 pentru a favoriza formarea de olefine inferioare. S-a descoperit că odată cu creșterea temperaturii, creștea și conversia de CO. În plus, catalizatorul cu suport de ZSM-5 arăta cea mai mare conversie la 350°C, însă și la acea temperatură, hidrocarbura dominantă era metanul cu o selectivitate scăzută față de olefine (C₁, C₂, C₃, C₄). Deci, acești catalizatori nu prezentau o selectivitate fiabilă spre producția de olefine. Mai mult, la acest raport molar CO:H₂ s-a observat formarea unor specii de depuneri de carbon pe suprafața catalizatorului. Investigarea proprietăților dielectrice ale suportilor, catalizatorilor proaspeți și a catalizatorilor uzați au arătat cea mai mare influență a proprietăților dielectrice asupra catalizatorilor uzați care totodată, aveau și depunerile de carbon prezente. Deși proprietățile dielectrice ale suportului și catalizatorului proaspăt erau aproape identice, cele ale catalizatorilor uzați prezentau valori mult mai ridicate. Din componenta reală (ϵ') și componenta imaginară (ϵ'') s-a considerat mai explicativă componenta reală pentru a arăta comportamentul într-un câmp de microunde pentru catalizatorii utilizați. Mai mult, constanta datelor arată ca această metodă care se folosește de determinarea constantei dielectrice (ϵ') este relativ exactă dat fiind corelarea valorii determinate cu conținutul de carbon existent. Deși corelarea datelor nu era liniară, diferențele în ϵ' față de conținutul de carbon creșteau pe măsură ce conținutul de carbon creștea. Așadar, în cazul monitorizării unui proces real, s-ar putea face o curbă de calibrare legată de proprietățile dielectrice care să arate adevăratul procent de carbon existent. Datele prezentate arătau că măsurătorile nu depindeau de diferitele tipuri de morfologii

ale carbonului care au fost pe suprafața catalizatorului, astfel că această metoda ar putea să aibă un domeniu mai larg de aplicare. Pe măsură ce depunerile de carbon creșteau, s-a observat că adâncimea de penetrare a MU scădea mult. S-a observat, de asemenea, că utilizând o frecvență mai joasă, variaua atât constanta dielectrică cât și pierderea dielectrică care în final duceau la o creștere a adâncimii de penetrare (~10%).

Astfel, monitorizarea dielectrică a demonstrat că poate prezenta un potențial semnificativ pentru a permite determinări precise a nivelului de contaminare pe care un catalizator îl are și acest aspect ar putea permite optimizarea condițiilor de proces pentru a maximiza durata de utilizare a catalizatorului. În plus, metoda este una non-invazivă, adică proba se păstrează și nu este consumată în momentul măsurătorii, fapt ce permite implementarea acestei metode ca una analitică non-invazivă care ar putea fi aplicată ușor la nivel industrial.

Presiunile din proces pot varia de la una la cateva zeci de atmosfere; o presiune ridicată favorizează creșterea lanțului de hidrocarburi. S-au efectuat analize pe un catalizator bazat pe cobalt și impregnat pe un suport de ALSBA-15 cu o porozitate ridicată ce a fost utilizat pentru a obține olefine ușoare. S-a adoptat utilizarea presiunii atmosferice pentru a observa dacă procesul poate fi utilizat la scară industrială și poate fi rentabil. La utilizarea presiunii atmosferice se formează și cantități mari de CO₂. Condițiile optime unde selectivitatea de CO₂ este scăzută și cantitatea de olefine este maximă a fost înregistrată la 325°C și un raport CO:H₂ de 1:1,25.

Pe baza acestui catalizator de cobalt a mai fost sintetizat un catalizator de cobalt cu promotori de mangan și calciu într-un raport molar de 10:1:1 Co:Mn:Ca ce a fost impregnat pe un suport de ALSBA-15 și a fost supus reacției Fischer Tropsch la presiune atmosferică. Experimentele au fost efectuate atât în regim convențional cât și în câmp de microunde, iar temperaturile au fost alese pentru a putea obține rezultate comparabile pentru conversia CO și pentru randamentele de hidrocarburi. Așadar, pentru microunde au fost utilizate temperaturile de 110°C, 140°C, 170°C și 190°C, iar pentru regimul convențional au fost utilizate temperaturi de 200°C, 225°C și 250°C. Rapoartele molare utilizate de CO:H₂ au fost de 1:4; 1:2 și 1,25:1. Au fost alese aceste rapoarte pentru a reduce dezactivarea catalizatorului și pentru a-i prelungi viața. Timpul de staționare în reactor a fost de 0.1 s⁻¹, iar produșii principali erau metanul împreună cu cantități foarte mici de hidrocarburi C₂-C₄ atât saturate cât și nesaturate.

În regim de microunde s-au înregistrat conversii mai mari de CO și randamente mai mari de CH₄ la temperaturi mult mai joase (170°C-190°C) decât în procesul convențional (225°C-250°C). Rezultatele cele mai mari s-au înregistrat la rapoarte H₂:CO de 4:1, respectiv 2:1.

Temperatura scăzută (170°C) necesară la presiune atmosferică, împreună cu un raport H₂:CO sugerează utilizarea încălzirii neconvenționale ca un proces de metanare mult mai blând decât metoda Sabatier, care necesită un catalizator de nichel și temperaturi de 400°C.

1) Perspective de dezvoltare și aplicare a rezultatelor cercetării

Utilizarea microundelor poate fi utilizată pentru un sistem eterogen solid-gaz.

Trebuie studiat efectul presiunii ridicate asupra procesului în condiții de încălzire cu microunde.

Referitor la catalizator o idee de viitor ar fi să se pună accentul pe suportați care să aibă o structură de tip canal cum ar fi ALSBA-15 și cu o dimensiune a porilor mai mare de 10 nm.

Studiile asupra proprietăților dielectrice pot fi implementate ca o metodă de a detecta gradul de cocsificare al unui catalizator în diverse procese industriale, nu numai cel Fischer-Tropsch.

Cercetările preliminare efectuate asupra efectului de metanizare în câmp de microunde pot duce la implementarea unor cercetări asupra dezvoltării procesului pentru a-i oferi o aplicație practică la o scară mai mare.

Publicatii:

- Utilization of Dielectric Properties Assessment to Evaluate the Catalytic Activity and Rate of Deactivation of Heterogeneous Catalysts Tudor I. Sibianu, Georgios Dimitrakakis, Juliano Katrib, Cristian Matei, Daniela Berger, Christopher Dodds, Adrian V. Surdu, Ioan Calinescu, Derek J. Irvine, Industrial and Engineering Chemistry Research; 56(8); 2017; 1940-1947; Factor impact 2,567
- Microwave Assisted Fischer-Tropsch Synthesis at atmospheric pressure; Tudor I. Sibianu, Daniela Berger, Cristian Matei, Ioan Calinescu; Revista de Chimie; 68(5); 2017; 1040-1044; Factor impact 0,956
- Fischer-Tropsch synthesis using a Co- based catalyst deposited on ALSBA-15 under atmospheric pressure; Tudor I. Sibianu, Daniela Berger, Cristian Matei, Ioan Calinescu; Buletinul Stiintific al Universitatii Politehnica Bucuresti; 78(3); 2017; 39-46
- Study of the olefin selectivity of a Fe-Ni catalyst for Fischer-Tropsch synthesis; Tudor I. Sibianu, Ioan Calinescu, Petre Chipurici; Buletinul Societatii de inginerie chimice din Romania; 3(1); 2016; 47-57

Conferinte:

- Cea de-a 19-a conferință internațională română a chimiei și ingineriei chimice (RICCCE); 2-5 sept 2015, Sibiu, România. Study of the olefin selectivity of a Fe-Ni catalyst for Fischer-Tropsch synthesis; Tudor I. Sibianu, Ioan Călinescu, Petre Chipurici;

Bibliografie

1. Stranges N.A. (1984). „Friedrich Bergius and the Rise of the German Synthetic Fuel Industry”. 75:43-67
2. Stranges N.A. (1983). „Synthetic Petroleum from Coal Hydrogenation: Its History and Present State of Development in the United States”. Journal of Chemical Education. 60:617-625
3. Stranges N.A. (2000). „Germany’s Synthetic Fuel Industry 1927-1945” The German Chemical Industry in the Twentieth Century
4. Stranges N.A. (1985). „From Birmingham to Billingham: High-Pressure Coal Hydrogenation in Great Britain”. Technology and culture 10:726-757.
5. De Klerk, A. (2008). „Refining of the Fischer-Tropsch syncrude: Lessons from the past.” Journal of American Chemical Society Division Fuel and Chemistry 53(1):105-109.
6. De Klerk, A. (2008). „Fischer-Tropsch refining: Technology selection to match molecules.” Green Chemistry 10(1):1249-1279.
7. Cowley, M. (2006). „Skeletal isomerization of Fischer-Tropsch-derived pentenes: The effect of oxygenates”. Energy Fuels 20: 1771-1776.
8. Leckel, D.O. (2007). „Selectivity of oxygenates in hydrocracking of Fischer-Tropsch waxes”. Energy Fuels 21:662-667.
9. Asinger, F. (1968). „Paraffins chemistry and technology.” Oxford, Pergamon.
10. Freerks, R. (2003). „Early efforts to upgrade Fischer-Tropsch reaction products into fuels, lubricants and useful materials”. AIChE National Spring meeting, New orleans.
11. Horne, W.A., 1950. „Review of German synthetic lubricants”. Journal of Industrial Engineering Chemistry 42: 2428-2436.
12. Weil, B.H., Lane, J.C., (1949). „The technology of the Fischer-Tropsch Process”. London: Constable.
13. Snodgrass, C.S., Perrin, M. (1938). „The production of Fischer-Tropsch coal spirit and its improvement by cracking”. Journal of industrial Petroleum Technology 24:289-301.
14. Egloff, G., Nelson, E.S., Morrell, J.C. (1937). „Motor fuel from oil cracking production by the catalytic water gas reaction”. Journal of Industrial Engineering Chemistry 29: 555-559.
15. Ward, C.C., Schwartz, F.G., Adams, N.G., (1951). Composition of Fischer-Tropsch diesel fuel”. Journal of Industrial Engineering Chemistry. 43: 1117-1119
16. Seger, F. M., Doherty, H. G., and Sachanen, A. N. (1950). „Noncatalytic polymerization of olefins to lubricating oils”. Journal of Industrial Engineering Chemistry”. 42:2446–2452.
17. Keith, P. C. (1946). „Gasoline from natural gas”. Journal of Oil and Gas. 45:102–112.
18. Bruner, F. H. (1949). „Synthetic gasoline from natural gas. Composition and quality.” Journal of Industrial Engineering Chemistry. 41:2511–2515.
19. Clark, A., Andrews, A., and Fleming, H. W. (1949). „Composition of a synthetic gasoline”. Journal of Industrial Engineering Chemistry. 41:1527–1532.
20. Elliot, T. Q., Goddin, C. S., and Pace, B. S. (1949). „Chemicals from hydrocarbon synthesis”. Journal of Chemical Engineering Progress 45:532–536.
21. Schlesinger, M. D., Benson, H. E. (1955). „Upgrading Fischer-Tropsch products”. Journal of Industrial Engineering Chemistry. 47:2104–2108.
22. Helmers, C. J., Clark, A., Alden, R. C. (1948). „Catalytic treatment of synthetic gasoline”. Journal of Oil and gas 47:86–92.

23. Tilton, J. A., Smith, W. M., Hockberger, W. G. (1948). „Production of high cetane number diesel fuels by hydrogenation”. *Industrial Engineering Chemistry* 40:1269–1273.
24. McMahon, J. F., Bednars, C., Solomon, E. (1963). „Polymerization of olefins as a refinery process. In *Advances in petroleum chemistry and refining*”, ed. K. A. Kobe and J. J. McKetta New York: Wiley, 7: 285–321. Vol. 7.
25. Meintjes, J. (1975). „Sasol 1950–1975”. Cape Town: Tafelberg.
26. Hoogendoorn, J. C. (1975). „New applications of the Fischer-Tropsch process”. In *Institute of Gas Technology’s 2nd Clean Fuels and Coal Symposium*, Chicago, pp. 343–58.
27. Hoogendoorn, J. C., Salomon, J. M. (1957). „Sasol: World’s largest oil-from-coal Plant III”. *British Chemical Engineering*. 368–73.
28. Le Roux, J. H., Oranje, S., (1984). „Fischer-Tropsch waxes. Sasolburg: Sasol”.
29. Steffens, J. H., Zimmerman, M. U., Laituri, M. J. (1949). „Correlation of operating variables in catalytic polymerization”. *Chemical Engineering Progress* 45:269–78.
30. Garrett, L. W., Jr. (1960). „Gasoline from coal via the Synthol process”. *Chemical Engineering Progress* 56:39–43.
31. Hoogendoorn, J. C., and Salomon, J. M. (1957). „Sasol: World’s largest oil-from-coal plant. IV”. *British Chemical Engineering*, 418–419.
32. Espinoza, R. L., Steynberg, A. P., Jager, B., Vosloo, A. C. (1999). „Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective”. *Applied Catalysis A: General* 186:13–26.
33. Holtkamp, W. C. A., Kelly, F. T., and Shingles, T. (1977). „Circulating fluid bed catalytic reactor for the Fischer-Tropsch synthesis at Sasol II”. *ChemSA* 44–45.
34. Swart, J. S., Czajkowski, G. J., Conser, R. E. (1981). „Sasol upgrades Synfuels with refining technology”. *Journal of Oil and Gas* 79(35):62–66.
35. Dry, M. E., Bibby, D. M., Chang, C. D., Howe, R. F., Yurchak S. (1988). „The Sasol route to chemicals and fuels. In *Methane conversion*”, ed., 447–56. Amsterdam: Elsevier.
36. Edern, Y. (2001). „Introduction. In *Petroleum refining: Conversion Processes*”, ed. P. Leprince, 3:1–9
37. Hoogendoorn, J. C. (1982). „Producing automotive fuels from coal in South Africa. *Hydrocarbon Process*”. 61:34.
38. De Klerk, A., Engelbrecht, D. J., Boikanyo, H. (2004). (Oligomerization of Fischer-Tropsch olefins: Effect of feed and operating conditions on hydrogenated motorgasoline quality”. *Industrial Engineering Chemical Research* 43:7449–7455.
39. De Klerk, A. (2006). „Distillate production by oligomerization of Fischer-Tropsch olefins over solid phosphoric acid”. *Energy Fuels* 20:439–45.
40. Nel, R. J. J., De Klerk, A. (2007). „Fischer-Tropsch aqueous phase refining by catalytic alcohol dehydration”. *Industrial Engineering Chemical Research* 46:3558–3565.
41. Steynberg, A. P., Espinoza, R. L., Jager, B., Vosloo, A. C. (1999). „High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice”. *Applied Catalysis A: General* 186:41–54.
42. Collings, J. (2002). „Mind over matter. The Sasol story: A half-century of technological Innovation”. Johannesburg: Sasol.
43. Eng, K., Heidenreich, S., Swart, S., and Möller, F. (2005). „Clean fuels and petrochemicals at SASOL via SUPERFLEX™”. 18th World Petroleum Congress, Johannesburg.
44. De Klerk, A. (2007). „Properties of synthetic fuels from H-ZSM-5 oligomerization of Fischer-Tropsch type feed material”. *Energy Fuels* 21:3084–3089.

46. Knottenbelt, C. (2002). „Mossgas “gas-to-liquids” diesel fuels—An environmentally friendly option”. *Catalysis today*, 71:437–45.
47. De Klerk, A., De Vaal, P. L. (2008). Alkylate technology selection for Fischer-Tropsch syncrude refining. *Industrial Engineering Chemical Research*. 47:6870–6877.
48. Sie, S. T., Senden, M. M. G., Van Wechem, H. M. W. (1991). „Conversion of natural gas to transportation fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS)”. *Catalysis Today* 8:371–394.
49. Schrauwen, F. J. M. (2004). „Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS) process”. *Handbook of petroleum refining processes*, ed. R. A. Meyers, 15:25–40.
50. Eilers, J., Posthuma, S. A., Sie, S. T. (1990). „The Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS)”. *Catalysis Letters*. 7:253–269.
51. J. van Vuuren, M. J., Huyser, J., Kupi, G., Grobler, T. (2008). „Understanding Fe-LTFT selectivity changes with catalyst age”. *Journal of American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*. 53:129–30.
52. Steynberg, A. P., Nel, W. U., Desmet, M. A. (2004). „Large scale production of high value hydrocarbons using Fischer-Tropsch technology”. *Studies of Surface Science Catalysis* 147:37–42.
53. Fraser, K. (2005). „Escravos GTL: Delivering multiple benefits to Nigeria”. *Fundamentals of gas to liquids*, London: Petroleum Economist. 15–16.
54. Fabricius, N. (2005). „Pearl GTL: Managing the challenges of scaling up. *Fundamentals of gas to liquids*, 2005, 12–14. London: Petroleum Economist.
55. Corke, M. (2005). „Securing a market”. *Fundamentals of gas to liquids*, London: Petroleum Economist. 31–33.
56. Fairbridge, C., Yang, H., Chen, J., Ng, S. H., Rahimi, P. (2008). „Oil sands processing”. *Journal of American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*. 53:135.
57. Mirzaei, A.A., Sarani R., Azizi H.R, Vahid S., Torshizi H.O. (2015). „Kinetics modeling of Fischer-Tropsch synthesis on the unsupported Fe-Co-Ni (ternary) catalyst prepared using co-precipitation procedure”. *Fuel*. 150:701-710.
58. Qian W., Zhang H., Ying W., Fang D.. (2013). „ The comprehensive kinetics of Fischer Tropsch synthesis over a Co/AC catalyst on the basis of CO insertion mechanism”. *Chemical Engineering Journal*. 228:526-534
59. Ahn C.-I., Koo H.M., Kim M.J., Kim T., Suh Y.-W., Yoon K.J., Bae W.J.. (2014). „ Catalyst deactivation by carbon formation during CO hydrogenation to hydrocarbons on mesoporous Co₃O₄”. *Microporous and Mesoporous materials*. 188:196-202
60. Pena D., Griboval-Constant A., Lancelot C., Quijada M., Visez N., Stephan O., Lecocq V., Diehl F., Khodakov A.Y.. (2014). „ Molecular Structure and localization of carbon species in alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts in a slurry reactor”. 228: 65-76
61. Dry M.E. (1990). „The Fischer-Tropsch Process – Commercial Aspects”. *Sasol Research and Development*. 90: 183-206
62. Liu Y., Teng B.T., Guo X.H., Li Y., Chang J., Tian L., Hao X., Wang Y., Xiang W. H., Xu Y.Y., Li W. Y.. (2007). „ Effect of reaction conditions on the catalytic performance of Fe-Mn catalyst for Fischer-Tropsch synthesis”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 272:182-190
63. Tsubaki N., Yoshii K., Fujimoto K.. (2002). „Anti-ASF Distribution of Fischer-Tropsch Hydrocarbons in Supercritical-Phase Reactions”. *Journal of Catalysis*. 207: 371-375
64. Davis B.H., Occelli M.L.. (2007). „ Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis”. Elsevier. 289-314.