

بررسی متغیرهای عملیاتی آلکیلاسیون ایزوبوتان-بوتن با کاتالیست مایع اسیدسولفوریک جهت تولید بنزین مرغوب

محمدامین عطشانی*^۱، سعید عطشانی^۱، سیدمصطفی طباطبائی قمشه^۲، زرغام قره‌باغی^۳

^۱ شرکت پالایش نفت آبادان، ایران

^۲ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ایران

^۳ مشاور صنعتی، کارشناس ارشد مهندسی پالایش، شرکت پالایش نفت آبادان، ایران

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۲۹ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۱۵

چکیده

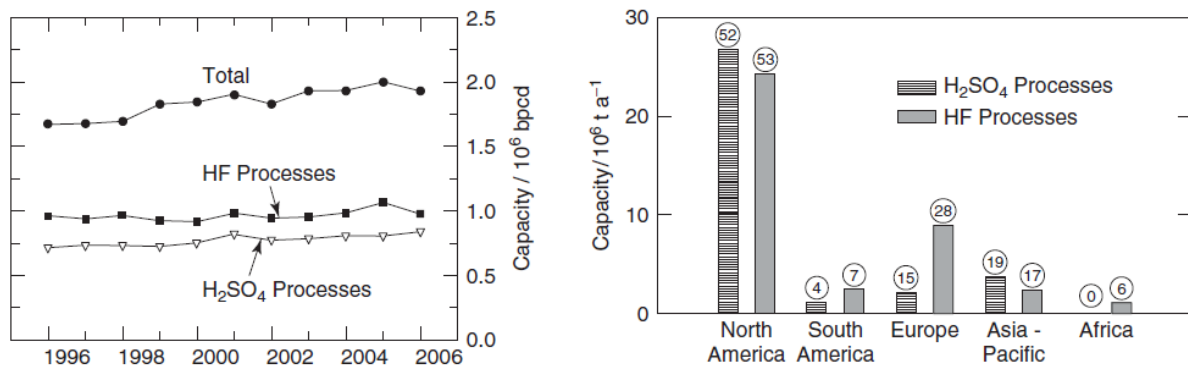
لزوم حذف سرب از بنزین و کاهش مواد آروماتیک و اولفینی در آن به دلیل مسائل زیست‌محیطی باعث کاهش کیفی و کمی بنزین تولیدی می‌شود. بنابراین با استفاده از الکیلیت‌ها به‌عنوان یک جزء افزودنی به بنزین می‌توان محدودیت‌های اعمال شده را برطرف نمود. طراحی واحد آلکیلاسیون به نحوی است که از رخ دادن واکنش‌های رقیب و جانبی نظیر پلیمریزاسیون جلوگیری به‌عمل آید. در صورت رعایت نکردن شرایط عملیاتی از جمله دمای راکتور، غلظت اسید و ایزوبوتان واکنش پلیمریزاسیون شکل گرفته و از کیفیت الکیلیت کاسته می‌شود. در این مقاله در ابتدا فرایند آلکیلاسیون با اسیدسولفوریک توضیح داده خواهد شد و در ادامه متغیرهای عملیاتی مؤثر بر فرایند تفسیر می‌شود. سپس با تحقیقات انجام شده در واحد آلکیلاسیون آبادان بهترین محدوده این متغیرها تعیین خواهد شد.

کلمات کلیدی: آلکیلاسیون ایزوبوتان-بوتن، پلیمریزاسیون، الکیلیت، فرار شیمیایی، عدد اکتان

* atshaniamin@gmail.com

مقدمه

هنگام جنگ جهانی دوم نیاز وافر به بنزین هواپیما موجب پیدایش و توسعه واحدهای آلکیلاسیون شد. پس از جنگ تا حدودی از فعالیت این واحدها کاسته شد ولی در حال حاضر به علت لزوم افزایش مداوم عدد اکتان استفاده از واحدهای آلکیلاسیون در کنار سایر واحدهای تولید بنزین مفید به نظر می‌رسد. اولین واحدهای تجاری آلکیلاسیون در سال ۱۹۳۸ (کاتالیست H_2SO_4) و ۱۹۴۲ (کاتالیست HF) به تولید رسیدند. فناوری‌های تجاری هنوز بر پایه‌ی این دو اسید است [۸، ۱]. کاتالیست‌های جامد متعددی نیز مورد بررسی قرار گرفته ولی هیچ‌یک از آنها تاکنون به صورت تجاری مورد استفاده قرار نگرفته است. نیاز به فرآیند احیای مکرر و پیچیدگی نحوه تماس کاتالیست‌های جامد در سیستم مایع - جامد، می‌تواند از دلایل این امر باشد. مشکل اصلی در استفاده از کاتالیست‌های جامد اسیدی برای آلکیلاسیون ایزوبوتان، غیرفعال شدن آنها است که تاکنون مانع از کاربرد صنعتی آنها شده است. در بین کاتالیست‌های جامد، زئولیت‌ها مورد توجه بیشتری قرار گرفته است زیرا حفرات زئولیت نظم فوق‌العاده بالایی در شکل و اندازه دارد، همچنین مقدار و قدرت سایت‌های فعال ایجاد شده در ساختار آن بیش‌تر است. به علت خواص فوق‌الذکر، زئولیت‌ها عامل کاتالیستی موفق‌تری در صنایع پتروشیمی و در کراکینگ، ریفرمینگ، تولیدات شیمیایی گزینشی و عملیات جداسازی به خصوص برای مولکول‌هایی با قطر سینتیکی کم‌تر از ۱۰ آنگستروم محسوب می‌شود [۱].



شکل ۱- ظرفیت کلی و پراکندگی واحد آلکیلاسیون [۶]

آلکیلاسیون یعنی افزایش یک گروه الکیل به یک ماده آلی، ولی در اصطلاح پالایش نفت عبارت است از واکنش یک الفین با یک ایزو پارافین در دما و فشار بالا [۱۵، ۶]. آلکیلاسیون می‌تواند بدون کاتالیزور صورت گیرد ولی فرآیندهای صنعتی آلکیلاسیون با حضور کاتالیزور در دمای پایین انجام می‌شود. واحدهای آلکیلاسیون معمولاً در کنار واحدهای کت‌کراک ساخته می‌شوند، زیرا محصولات گازی واحدهای کت‌کراک دارای مقادیر زیادی ترکیبات اولفینی هستند که به‌عنوان خوراک در واحد آلکیلاسیون استفاده می‌شوند [۱۲، ۱۱]. فرآورده آلکیلاسیون، بنزین با عدد اکتان بالاست که الکیلیت نام دارد. الکیلیت که عمدتاً پارافین‌های پر شاخه در محدوده اکتان است همه خواص مطلوب برای اختلاط با بنزین از جمله عدد اکتان بالا، فشار بخار پایین و نداشتن آروماتیک‌ها، اولفین‌ها و گوگرد را دارا است [۱۴، ۱۳، ۵].

با آغاز دهه‌ی نود، با توجه به وضع قوانین جدید و سخت برای محیط‌زیست و سلامتی موجودات زنده، کشورهای مختلف جهان به تدریج مجبور به ارتقاء قوانین مربوط به مشخصات فرآورده‌های نفتی از جمله نفت و گاز گردیدند.

نفت خام به طور طبیعی حاوی ترکیبات آلی گوگردی و نیتروژن دار است و این ترکیبات در برش های مختلف توزیع شده اند و با افزایش نقطه جوش، میزان و جرم مولکولی آنها نیز افزایش می یابد. لذا بعد از تقطیر نفت خام برش های بنزین و نفت گاز بسته به نوع نفت خام (ترش یا شیرین) دارای مقادیری گوگرد و نیتروژن خواهند بود. در واحدهای FCC و RFCC خوراک های سنگین به بنزین و نفت گاز تبدیل می شوند که عدد اکتانی در حدود ۹۳ داشته و فشار بخار آن وابسته به فصل بین ۸ تا ۱۱ است. طی این فرایند مقدار زیادی از گوگرد موجود در خوراک جدا و در قسمت احیای کاتالیست به SO_2 تبدیل می شود، ولی کماکان محصولات بنزین و نفت گاز حاوی مقادیری گوگرد هستند. برای حذف گوگرد از این محصولات یا باید تصفیه هیدروژنی خوراک واحد صورت گیرد یا تصفیه محصول بنزین که هر دو هزینه بر خواهند بود [۱].

در حالی که مزیت بنزین تولیدی واحد آلکیلاسیون این است که دارای عدد اکتان بالا، فشار بخار پایین و محدوده کوچک تقطیر بوده و عاری از اولفین ها، آروماتیک ها و گوگرد است، نیازی به تصفیه نهایی نداشته و کاملاً با محیط سازگار است.

متأسفانه توسعه فرآیندهای آلکیلاسیون به کمک کاتالیست های مایع H_2SO_4 و HF به دلیل حجم زیاد اسید مصرفی و مشکلات مربوط به ایمنی و بازیافت اسید با مشکل مواجه شده است. در شکل ۲ پارامترهای عملیاتی فرایند آلکیلاسیون در حضور دو کاتالیست H_2SO_4 و HF با یکدیگر مقایسه شده اند [۶]. میزان تقاضا برای تولید بنزین الکیلاسیون در سرتاسر جهان در حال توسعه یا ساخته شدن است؛ اما با توجه به نوع کاتالیست مورد نیاز محدودیت هایی وجود دارد، هرچند تحقیقات جهت جایگزینی کاتالیست با خطرات کم تر و داشتن قابلیت احیای راحت تر ادامه دارد. در این صورت امکان افزایش تولید بنزین دوست دار محیط زیست وجود خواهد داشت [۱]. واکنش های آلکیلاسیون در فشار بالا و دمای پایین بهتر پیشرفت می کنند در حالی که پیچیده و متفاوت هستند، به همین دلیل بازه دمای جوشش الکیلیت تولید شده زیاد است. با انتخاب شرایط عملیاتی مناسب می توان فرآورده را در بازه جوشش دلخواه قرار داد که در آن بازه MON برابر ۹۵-۸۷ و RON برابر با ۹۸-۹۰ باشد. واکنش های جانبی سبب افزایش مصرف اسید، بالا بردن FBP الکیلیت و کاهش درجه آرام سوزی الکیلیت خواهد شد [۱].

	HF processes	H_2SO_4 processes
Temperature/ °C	25-40	4-10
Pressure/bar	8-20	4-6
Residence time/min	5-20	20-30
$\dot{V}_{acid}/\dot{V}_{total\ hydrocarbons}^a$	1-2	1-2
$\dot{V}_{isobutane}/\dot{V}_{alkenes}^a$	10-20	8-12
Acid consumption per mass of alkylate produced/kg t ⁻¹	0.4-1	70-100

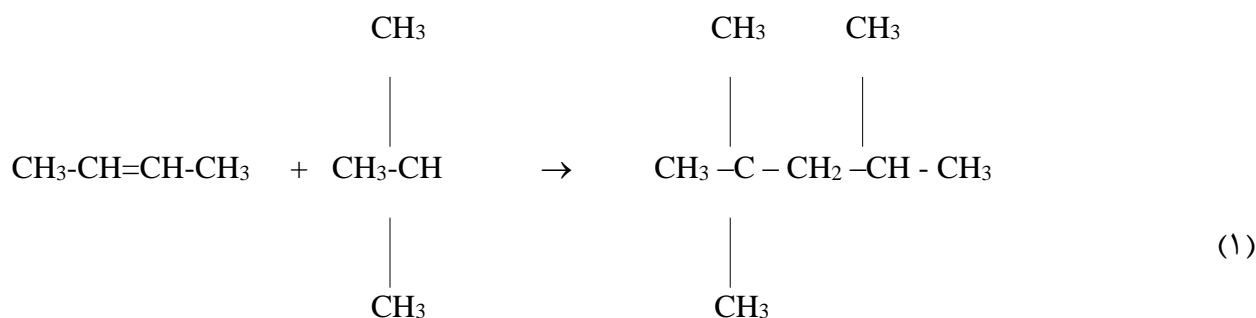
شکل ۲- مقایسه پارامترهای عملیاتی آلکیلاسیون با کاتالیست های H_2SO_4 و HF [۶]

۲- کاتالیست و واکنش شیمیایی

کاتالیست های اسیدی استفاده شده در آلکیلاسیون به دو گروه بزرگ تقسیم می شوند: هالیدهای فلزی از نوع فریدل کرافتس (به ویژه اسیدهای لوئیس ارتقا یافته با هالیدهای هیدروژن) و اسیدهای پروتونی. اخیراً به زئولیت ها و سوپر

اسیدها به عنوان کاتالیست‌های فریدل کرافتس توجه زیادی شده است. کاتالیست واحد آلکیلاسیون اسیدسولفوریک غلیظ (۹۸/۵ wt%) است. واکنش‌های آلکیلاسیون در اثر تماس اولفین و ایزوبوتان و در حضور اسیدسولفوریک به عنوان کاتالیست رخ می‌دهد. محیط واکنش به صورت دوفازی (امولسیون) بوده و می‌بایست جزء غالب فاز، اسید باشد. امولسیون اسید/هیدروکربن به واسطه اختلاط مداوم و مناسب حاصل می‌شود زیرا به علت اختلاف زیاد چگالی، اسید تمایل بسیار زیادی به ته‌نشینی دارد [۴،۶].

بر اساس تعریف، کاتالیست ماده‌ای است که سبب بهبود واکنش شده و بدون مصرف و یا تغییر در ماهیت واکنش، از سیستم خارج می‌گردد. در واکنش آلکیلاسیون با اسیدسولفوریک، اسید باید همواره به سیستم تزریق گردد. این عمل (تزریق مداوم اسید) به دلیل افت قدرت اسیدی در اثر واکنش‌های جانبی و همچنین به دلیل وجود آلودگی در جریان‌های خوراک انجام می‌پذیرد. یکی از واکنش‌های جانبی که با واکنش اصلی (آلکیلاسیون) در تقابل است، واکنش پلیمریزاسیون است. در واکنش پلیمریزاسیون مولکول‌های اولفین با یکدیگر واکنش داده و محصولی با FBP بالاتر (نقطه جوش نهایی) و درجه آرام‌سوزی پایین‌تر تولید کرده و باعث مصرف زیاد اسید می‌شوند [۲]. واکنش‌های ایده‌آل آلکیلاسیون معمولاً با اولفین‌های پروپن، بوتن و پنتن انجام می‌شود. به‌طور نمونه واکنش بوتن و ایزوبوتان در ذیل نشان داده شده است [۷].



2-BUTENE

ISOBUTANE

2, 2, 4-TRIMETHYL PENTANE

۳-متغیرهای عملیاتی و پدیده‌های نامطلوب

از جمله متغیرهای عملیاتی مؤثر بر محصول مطلوب به موارد زیر می‌توان اشاره کرد [۲،۷]:

- غلظت ایزوبوتان

- دمای محیط واکنش

- غلظت اسید در محیط واکنش

۳-۱- غلظت ایزوبوتان

به‌منظور تولید الکیلیت مناسب، می‌بایست ایزوبوتان تزریقی به بخش واکنش از غلظت بالایی برخوردار باشد. به‌دلیل این‌که انحلال ایزوبوتان در اسید نسبت به اولفین در اسید بسیار کم است پس غلظت ایزوبوتان همواره باید زیاد باشد. نسبت ایزوبوتان به اولفین در ورودی راکتورها باید همواره در حداکثر مقدار حفظ شود و این امر موجب افزایش

غلظت ایزوبوتان در امولسیون می‌شود. وجود میزان زیاد ایزوبوتان احتمال تماس بین اولفین و ایزوبوتان را افزایش داده و سبب غالب شدن واکنش آلکیلاسیون بر پلیمریزاسیون در محیط راکتور می‌شود [۵،۷،۸].

۳-۲- دمای محیط واکنش

واکنش بوتن با ایزوبوتان در حضور اسیدسولفوریک گرمازا بوده و به همین منظور باید سامانه‌ای جهت پایین نگه داشتن محیط واکنش تعبیه نمود تا احتمال رخ دادن پلیمریزاسیون کاهش یابد. محدوده دمایی محیط واکنش بین ۴ تا ۱۸ درجه سانتی‌گراد است. راهبری واحد در دماهای بیش‌تر از 18°C سبب بروز اثرات جانبی مضر شامل افزایش واکنش پلیمریزاسیون^۱، رقیق شدن اسید در سیستم و بروز خوردگی می‌شود. همچنین کاهش دما برای سیستم مناسب بوده اما کاهش دما نیز دارای محدودیتی است که به صورت تجربی به دست می‌آید. به‌عنوان مثال برای سیستم آلکیلاسیون با بوتن نباید دمای راکتورها از 4°C کم‌تر شود، کاهش دما تا این مقدار ته‌نشینی اسید را در راکتور مشکل ساخته و همین امر سبب حمل اسید^۲ می‌شود [۵،۷،۸].

۳-۳- غلظت اسید در محیط واکنش

قدرت اسیدی بر کیفیت الکیلیت تولیدی تأثیر بسزایی دارد بنابراین وجود موادی که سبب رقیق شدن اسید در راکتور می‌گردند نیز بر کیفیت محصول نهایی تأثیر خواهند گذاشت. مواد رقیق‌کننده عموماً شامل آب و اسید محلول در هیدروکربن سنگین است. در ابتدای واکنش مقدار کمی آب به جهت یونیزه شدن اسید مورد نیاز است [۵،۷،۸].

۳-۴- پدیده‌ی نامطلوب فرار اسید^۳

در فرایند آلکیلاسیون با اسیدسولفوریک، از ترکیب اولفین با ایزوبوتان، محصول الکیلیت تولید می‌شود؛ اما اولفین‌ها نیز می‌توانند با یکدیگر واکنش داده و محصولی پلیمر مانند را تولید کنند که به این واکنش پلیمریزاسیون می‌گویند. شرایط واکنش در این واحد به‌گونه‌ای طراحی شده که واکنش آلکیلاسیون در بیش‌ترین مقدار و واکنش پلیمریزاسیون در کم‌ترین مقدار خود باشد. پلیمر تولید شده در اسید محلول است و به ترکیب این دو Red Oil گفته می‌شود که عاملی مؤثر در افت غلظت اسید است. در حالت کلی فرار اسید زمانی رخ می‌دهد که قدرت اسیدی کاهش پیدا کند. در غلظت $85-88\% \text{wt}$ واکنش پلیمریزاسیون غالب شده و سبب کاهش بیش‌تر غلظت اسید و افزایش فرار اسید می‌گردد [۷].

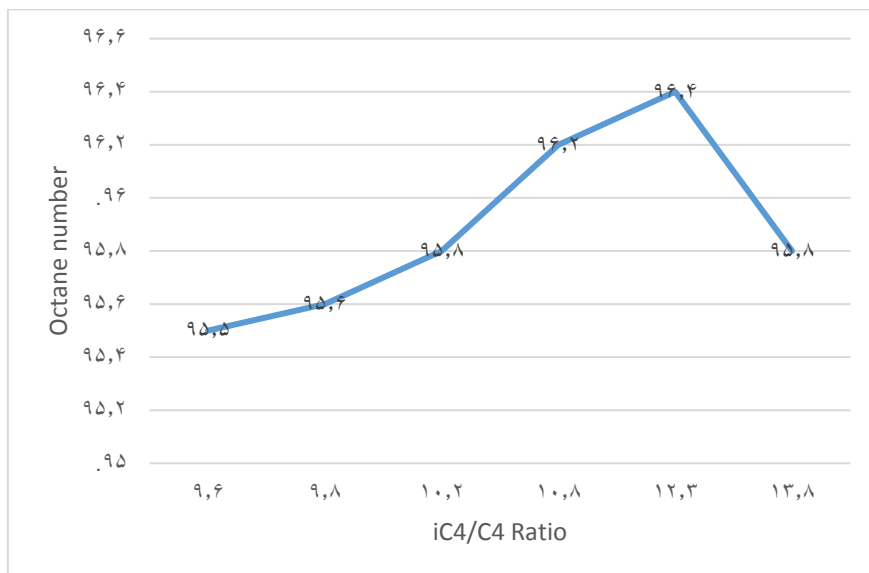
شرایط نامناسب بخش راکتورها که سبب افزایش پلیمریزاسیون می‌شود عبارت است از [۷،۸]:

- کم بودن نسبت ایزوبوتان به اولفین
- زیاد بودن دمای راکتور
- پایین بودن غلظت اسید

۴- تعیین محدوده‌ی متغیرهای عملیاتی

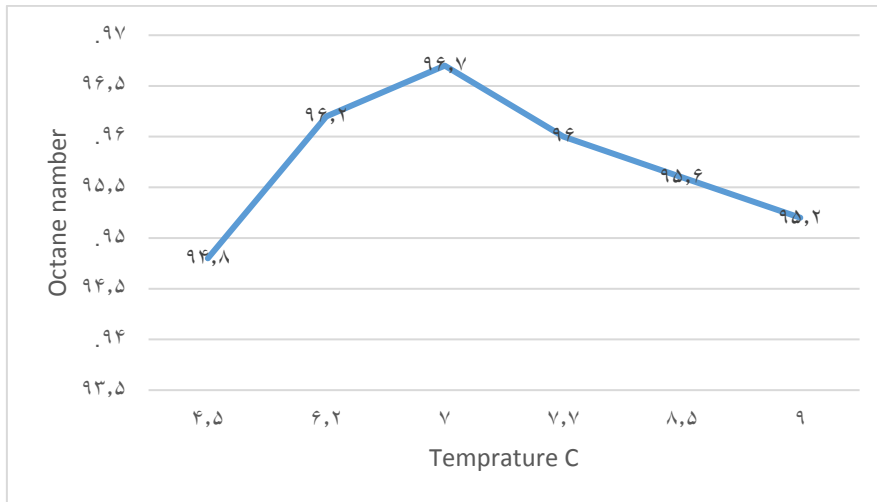
در واکنش آلکیلاسیون بین ایزوبوتان و بوتن در حضور اسیدسولفوریک جهت رسیدن به محصول مطلوب و جلوگیری از شکل‌گیری واکنش‌های جانبی تعیین محدوده مناسب عملیاتی متغیرهایی که بر پیشبرد واکنش آلکیلاسیون مؤثرند الزامی است. به‌طور نمونه این محدوده‌ها در مورد واحد آلکیلاسیون پالایشگاه آبادان که تنها واحد آلکیلاسیون در کشور است مورد بررسی قرار گرفتند که طی آن نتایج زیر به‌دست آمد. بدین ترتیب که در طول تولید محصول بنزین طی بازه‌های زمانی تعیین شده از سه متغیر مورد بررسی یکی در محدوده‌ی مشخص تغییر داده شد و دو تای دیگر ثابت ماندند، سپس اثرگذاری آن‌ها روی کیفیت بنزین تحت پایش قرار گرفت. این تغییرات و ثبت نتایج برای هر سه متغیر انجام شد که طی آن بهترین محدوده‌ی متغیرهای عملیاتی جهت حصول بنزین با کیفیت بالاتر و جلوگیری از واکنش‌های جانبی به‌دست آمد. این نتایج به‌طور جداگانه در نمودارهای ذیل آورده شده‌اند.

-از عوامل مؤثر بر کیفیت بنزین Ratio است. Ratio در واقع نسبت ایزوبوتان به خوراک اولفینی ورودی به راکتور است که جهت رسیدن به شرایط مطلوب باید بالا در نظر گرفته شود [۷،۸،۱۴]. در اینجا با تغییرات اعمال شده بر میزان جریان خوراک‌ها نسبت‌ها از ۹ تا ۱۴ مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصله که در نمودار زیر به تصویر کشیده شده است بیان داشت که بهترین کیفیت بنزین زمانی حاصل می‌شود که نسبت ایزوبوتان به اولفین در محدوده‌ی ۱۰ تا ۱۲ قرار گیرد. قابل ذکر است که بالا بودن بیش‌ازحد مقدار ایزوبوتان در راکتور سبب کاهش غلظت اسید در محیط واکنش شد، همچنین پایین بودن نسبت ایزوبوتان به خوراک اولفینی باعث شکل‌گیری پلیمر گردید که همین عامل نیز موجب مصرف اسید در محیط واکنش و کاهش غلظت آن شد.

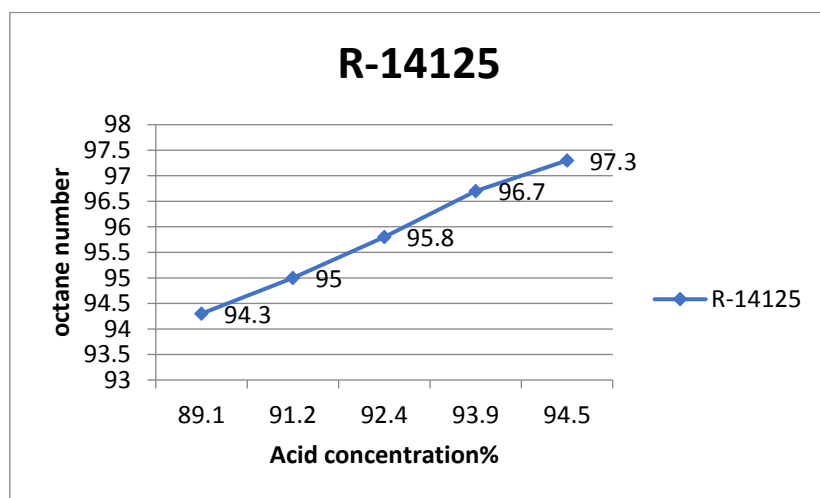
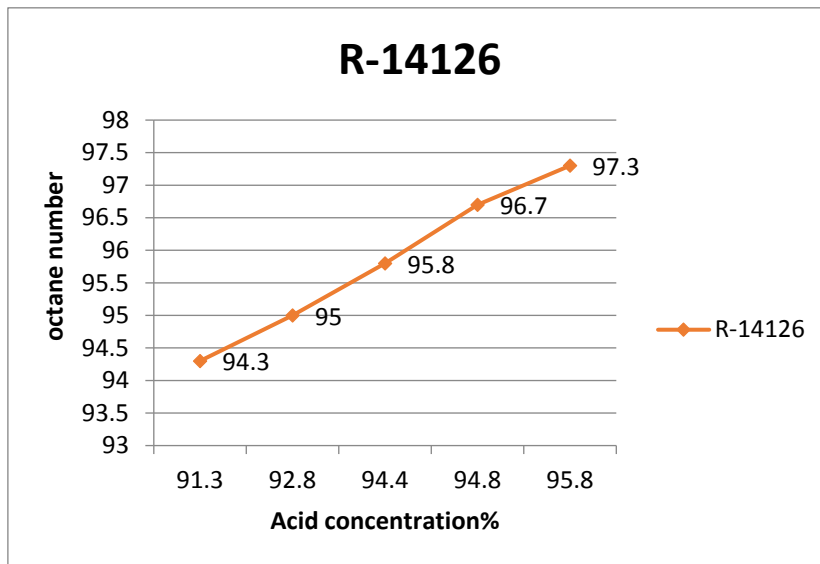


شکل ۳- نتایج تغییرات عدد اکتان با نسبت ایزوبوتان به اولفین

چنان‌که در بخش‌های قبل توضیح داده شد واکنش آلکیلاسیون در دمای پایین صورت می‌گیرد [۱۴،۱۶]. در بازه زمانی مشخص شده دو عامل نسبت ایزوبوتان به اولفین و غلظت اسید ثابت نگه داشته شده و به‌وسیله مبردهای موجود دمای راکتورها در محدوده‌ی قابل‌قبول ۴ تا ۹ درجه سانتی‌گراد تغییر داده شدند. گزارش‌های ثبت و نتایج در نمودار زیر آورده شده‌اند. به‌این ترتیب با بررسی کیفیت محصول نهایی دیده شد که در بازه‌ی دمای ۶ تا ۸ درجه سانتی‌گراد عدد اکتان بنزین بالای ۹۶ و نقطه جوش نهایی در حدود ۲۰۰ است.



شکل ۴- نتایج تغییرات عدد اکتان با دمای راکتور



شکل ۵- نتایج تغییرات عدد اکتان با غلظت اسید در راکتورها

بالا بودن غلظت اسید در راکتور از مهم‌ترین متغیرهای عملیاتی است، اما با توجه محدودیت‌های این کاتالیست در تولید و بالا بودن هزینه‌های احیا، استفاده از آن نیازمند صرفه‌جویی است [۳،۹،۱۰]، از این رو با تغییر میزان ورود اسید در بازه زمانی تعیین شده میزان غلظت و در پی آن کیفیت محصول ثبت شد. با توجه به اینکه غلظت اسید ورودی به راکتور ۹۸٪ بوده بنابراین با افزایش میزان اسید غلظت امولسیون موجود در راکتور تغییر چشم‌گیری نداشته اما کاهش میزان تزریق اسید باعث کاهش غلظت محیط اسیدی راکتور شد. تغییرات مشاهده شده بیان‌گر این بود که در راکتور مرحله اول با غلظت در بازه‌ی ۹۴٪ تا ۹۶٪ و در راکتور مرحله دوم با غلظت در بازه ۹۲٪ تا ۹۵٪ عدد اکتان بالای ۹۶ و امکان رخ دادن واکنش‌های جانبی به حداقل رسید. در دو نمودار زیر تغییرات عدد اکتان نسبت به غلظت‌های به‌دست آمده از میزان تزریق اسید به راکتور نمایش داده شده است.

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به نیاز داخلی به تولید بنزین با کیفیت در کنار بنزین تولیدی از واحدهای کراکینگ کاتالیستی که هزینه‌های زیادی صرف تصفیه گوگرد آن دارد ارزش تولید بنزین با فرآیند آلکیلاسیون بیش‌ازپیش نمایان می‌شود. فرایندی که با توجه به نوع کاتالیزور به کار رفته در آن معایب و خطراتی را نیز به همراه دارد اما با کنترل عملیاتی شرایط واکنش آلکیلاسیون می‌توان بر آن‌ها غلبه کرده و کیفیت بنزین را افزایش داد. با توجه به پدیده‌های نامطلوبی که در کنار واکنش آلکیلاسیون ممکن است رخ دهند متغیرهای عملیاتی باید در محدوده‌های ایمن کنترل شوند. در این تحقیق این متغیرها در واحد آلکیلاسیون آبادان به‌طور برنامه‌ریزی شده مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج نشان داد برای رسیدن به بنزین با اکتان بالای ۹۶ و نقطه جوش نهایی ۲۰۰ و فشار بخار پایین نسبت ایزوبوتان به بوتن ورودی به راکتور ۱۰ تا ۱۲ و دمای محیط واکنش در بازه‌ی ۶ تا ۸ درجه سانتی‌گراد و غلظت اسیدسولفوریک در راکتور مرحله اول بین ۹۴٪ تا ۹۶٪ و در راکتور مرحله دوم بین ۹۲٪ تا ۹۵٪ باشد.

منابع

- [۱] موسوی مدنی، م.، آتشی، ح.، «بررسی انواع کاتالیزورهای اسیدی جامد به‌عنوان جایگزین اسید مایع در فرآیند آلکیلاسیون ایزوبوتان/بوتن»، چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی، ۱۳۹۴.
- [۲] صاحب‌دل‌فر، س.، کاظمینی، م.، ایزدبخش، ع.، «ارزیابی آزمایشگاهی کاتالیست زیرکونیا سولفات شده برای آلکیلاسیون ایزوبوتان/بوتن»، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی.
- [۳] صاحب‌دل‌فر، س.، کاظمینی، م.، خراشه، ف.، ایزدبخش، ع.، «ارزیابی کارایی معادله توانی در پیش‌بینی غیرفعال شدن کاتالیست ایزوبوتان با بوتن‌ها»، یازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۱۳۸۵.
- [۴] ابوالحمد، گ.، مبانی پالایش نفت، چاپ چهارم، صص. ۴۸۱-۴۹۴.
- [۵] اژدری، م. مدل‌سازی ریاضی غیرفعال شدن سولفات زیرکونیای اصلاح شده با پلاتین در فرآیند آلکیلاسیون، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۷.
- [6] handbook of petroleum catalysts, chapter 13.8, pp. 2830-2854.
- [7] "STRATCO ALKYLATION TECHNOLOGY", DUPONT sustainable solutions, 2012.
- [8] Robert J. Taylor, David E. Sherwood Jr., "Effects of process parameters on isobutane/2-butene alkylation using a solid acid catalyst", Applied Catalysis, A: General 155, pp. 195-215, 1997.
- [9] Norberto G, María J. F., Jose A. C., "Simultaneous environmental and economic process synthesis of isobutane alkylation", Journal of Cleaner Production, No 81, pp. 270-280, 2014.
- [10] B.O. Dalla Costa, C.A. Querini, "Isobutane alkylation with butenes in gas phase", Chemical Engineering Journal, No 162, pp. 829-835, 2010.
- [11] E.H. van Broekhoven, "AlkyClean® A New Solid Acid Catalyst Isobutane Alkylation Technology", 2005.
- [12] Fluidized bed solid catalyst motor fuel alkylation process, patent No. US 5672798 A.
- [13] Mitrajit M., James N., Sankaran S, John D., Exelus Inc., "Scale-up strategy applied to solid-acid Alkylation process" Oil and Gas journal, 2006
- [14] "Alkylation", Refining and Petrochemicals, volume II, pp. 181 – 192.
- [15] M. A. Fahim, T. A. Alshahhaf, A. S. Elkilani, "Fundamentals of Petroleum Refining", pp. 263 – 283.
- [16] B.O. Dalla Costa, C.A. Querini, "Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite", Applied Catalysis, pp. 144 - 152, 2010.