اثر فرایند خشک کردن پاششی و پیونددهنده سیلیس در بهبود استحکام فرسایشی کاتالیزگرهای هم رسوبی آهن در سنتز فیشر– تروپش

مژگان ذاکری[۱]، عبدالرضا صمیمی[۱*]، محمد خرم[۱]، حسین آتشی[۱]، علی اکبر میرزایی[۲]

۱- زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

۲- زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پیام‌نگار: **a.samimi@hamoon.usb.ac.ir**

چکیده

استحکام مکانیکی یکی از مشخّصه‌های فنی کاتالیزگرهای هتروژن (ناهمگن) است که به شدت تحت تأثیر روش سنتز و شکل دهی آن قرار دارد. یکی از مشکلات عمده ای که در هنگام استفاده از کاتالیزگرهای آهن در فرایند فیشر- تروپش وجود دارد، فرسایش شدید آنها در راکتور است. در این مقاله در ابتدا به بررسی عوامل مؤثر در میزان فرسایش کاتالیزورها، خصوصاً کاتالیزگرهای فیشر- تروپش آهن در راکتورهای دوغابی پرداخته شده است. سپس اثر استفاده از روش خشک کردن پاششی به همراه پیوند دهندهٔ سیلیس در بهبود استحکام فرسایشی کاتالیزگرهای هم رسوبی آهن نشان داده شده است. نتایج مطالعه فوق بیان می‌کنند که در مورد این کاتالیزگرهای با استفاده از روش خشک کردن پاششی، تحت شرایط عملیاتی بهینه، امکان تولید گرانولهای کروی با چگالی مناسب و در نتیجه مقاومت مکانیکی بالاتر وجود دارد. به علاوه افزودن مقدار مناسبی از پیوند دهندهٔ سیلیس می‌تواند منجر به افزایش استحکام فرسایشی این کاتالیزگرهای گردد.

کلمات کلیدی: سنتز فیشر– تروپش، فرسایش، راکتور حبابی دوغابی، خشک کن پاششی، پیونددهنده

۱- مقدمه

فرایند فیشر– تروپش راهی برای تبدیل گاز سنتزی به طیف وسیعی از هیدروکربنهاست که در سالهای اخیر با توجه به افزایش بهای جهانی نفت روز به روز بر اهمیت آن افزوده می شود. از آنجا که این فرایند به شدت گرمازاست، امروزه استفاده از راکتورهای دوغابی که امکان کنترل دمای بهتری در آنها وجود دارد، بر راکتورهای بستر ثابت ترجیح داده می‌شود[۱]. اما کاربرد این دسته از راکتورها نیازمند به ساخت کاتالیزورهای با مقاومت فرسایشی[1] زیاد است. فرسایش کاتالیزگرها و در نتیجه جداشدن ذرات ریز از آنها موجب افزایش افت فشار در راکتور می‌شود. فلز آهن با توجه به ارزان قیمت بودن و فعالیت بالای آن نسبت به واکنش جابجایی آب-گاز از دیر باز به عنوان کاتالیزور فرایند فیشر- ترو پش مورد استفاده بوده است. اما شواهد نشان می‌دهند که کاتالیزورهای آهنی که در فرایند فیشر-تروپش مورد استفاده قرار می‌گیرند، پس از مدتی دچار فرسایش شدیدی

1. Attrition Resistance

می‌شوند. فرسودگی این ذرات خصوصا در راکتورهای دوغابی، جداسازی محصول فرایند از کاتالیزگر را مشکل و حتی در بعضی موارد غیر ممکن می‌سازد. استحکام فرسایشی کاتالیزگرها به عواملی مانند ساختار فیزیکی و نحوهٔ شکل دهی آنها وابسته است[۳و۲]. هدف کلی در این مقاله بررسی عوامل موثر در فرسایش کاتالیزگرها، خصوصا کاتالیزگرهای آهن، در حین تحقّق فرایند فیشر-تروپش است. اما به طور خاص استفاده از روش خشک کردن پاششی به عنوان روشی که خشک کردن و شکل دهی را همزمان انجام می‌دهد، در بهبود ساختار فیزیکی و افزایش استحکام مکانیکی کاتالیزگرها هم رسوبی آهن مورد تحلیل قرار می‌گیرد.

۲- اثر ساختار فیزیکی و خواص مکانیکی در فرسایش کاتالیزورهای جامد

فرسایش کاتالیزگرها به خواصی مانند شکل، اندازه، تخلخل، سطح ویژه، سختی و طول حفرات آنها وابسته است. شکل و اندازهٔ کاتالیزگرها صنعتی با توجه به نوع راکتور، نوع واکنش، شرایط عملیاتی، نوع خوراک و محصول نهایی تعیین می‌شود. در بستر سیال، به منظور کاهش فرسایش و افزودن سیالیت بهتر است از کاتالیزگر به شکل دانه‌های کروی و با توزیع اندازه معین استفاده شود. تفاوت در ضرایب انبساط حرارتی و نرخ گرما باعث حرکت نسبی بستر و دیواره‌های راکتور می‌شود. تخمین میزان تنش ناشی از این حرکت نسبی بسیار مشکل است اما بنظر می‌رسد که این تنش ها به عواملی مانند چگالی، یکنواختی اندازهٔ ذرات، اصطکاک بین ذرات و ذره با دیواره و خواص جداره وابسته باشد. زمانیکه این تنش ها موجب خرد شدن و فرسایش جدی کاتالیزگر شوند، تخلخل بستر بشدت کاهش می‌یابد که این امر خود سبب افزایش ناخواسته افت فشار می‌گردد [۵و۴].

وجود حفرات بزرگ در دانه های کاتالیزگر برای ورود و خروج سریع واکنش‌دهنده‌ها و محصولات، خصوصاً در هنگامیکه نفوذ، عامل محدود کنندهٔ واکنش شیمیایی باشد، ضروری است. اما از طرف دیگر، افزایش خلل و فرج موجب کاهش چگالی کاتالیزگر و در نتیجه کاهش استحکام و مقاومت مکانیکی آن می‌شود[۷و۶]. بنابراین، لازم است برای عملکرد بهتر کاتالیزگرها همواره مابین تخلخل و استحکام آنها موازنه صحیحی برقرار باشد.

۲-۱ تعیین میزان فرسایش کاتالیزگرهای جامد بوسیله آزمون اولتراسونیک (فراصوت)[1]

مطالعاتی که تاکنون در زمینه استحکام مکانیکی کاتالیزگرهای جامد صورت گرفته منجر به ساخت تجهیزات و پیدایش روش های مختلف آزمایشگاهی سنجش میزان فرسایش کاتالیزگرها گردیده است که برخی از آنها عبارتند از: آزمون اولتراسونیک (فراصوت)، تراکم توده، استوانه گردان و بستر سیال[۱۰و۹و۸]. در آزمون فراصوت که یک روش متداول برای سنجش میزان استحکام مکانیکی کاتالیزگرهای فیشر– تروپش آهن است، شکست ذرات کاتالیزگر، تحت تأثیر نیروهای فراصوت، تحقق می‌یابد. اساس این روش ایجاد تنش در دوغاب، به وسیله نیروهای فراصوت است. این نیروها به عواملی مانند فرکانس و دامنه امواج فراصوت، خواص فیزیکی و دمای محیط دوغاب وابسته‌اند[۱۱].

بررسی ها نشان می‌دهند که میزان فرسایش ذرات کاتالیزگری که تحت آزمایش فراصوت قرار می‌گیرند تقریبا با میزان فرسایش آنها در راکتورهای دوغابی برابر است.

۳- استفاده از راکتورهای حبابی دوغابی[2] در سنتز فیشر– تروپش

سنتز فیشر– تروپش فرایندی بسیار گرما زا است. اختلاط سریع جامدات در بستر های سیال، امکان کنترل آسان و قابل اطمینانی را در مورد عملکردهای ثابت دما فراهم می‌کند. از اینرو با پیشرفت های اخیر در تکنولوژی فیشر– تروپش، گرایش به سوی استفاده از راکتورهای دوغابی خصوصا راکتورهای حبابی دوغابی بیشتر شده است [۱۳و۱۲].

بعضی از مزایای استفاده از راکتورهای حبابی دوغابی عبارتند از:

۱– هزینه های ساخت، عملکرد و نگهداری این راکتور ها نسبت به دیگر راکتورها کمتر است.

۲– این راکتور ها با کنترل مطلوب دما توانایی برداشت گرمای تولید شده در مدت واکنش را دارند.

اما مشکل جدی در هنگام استفاده از کاتالیزگرهای آهن در راکتورهای دوغابی، استحکام مکانیکی پایین و در نتیجه فرسایش شدید این کاتالیزگرهاست. در نتیجه، منافذ فیلترهای جداکننده مسدود می‌شوند و لذا جداسازی ذرات، تقریباً ناممکن می‌گردد.

1. Ultrasonic Test
2. Slurry Bubble Column Reactor

۳-۱ فرسایش کاتالیزگرهای آهن در راکتورهای حبابی دوغابی

مطالعاتی که تاکنون در زمینه میزان مقاومت مکانیکی کاتالیزگرها صورت گرفته است نشان می دهند که مشکلاتی که در هنگام استفاده از کاتالیزگرهای فیشر-تروپش آهن در راکتورهای حبابی دوغابی بوجود می‌آیند ناشی از کم بودن چگالی و مقاومت فرسایشی آنها است. چگالی ظاهری کاتالیزگرهای آهنی که با روش هم رسوبی بدست آمده اند تقریباً (gr/cm^3) ۰/۷ است. در حالیکه چگالی محصول مایع تولید شده در سنتز فیشر–تروپش در شرایط واکنش، تقریباً (gr/cm^3) ۰/۶۸ می‌باشد. کم بودن چگالی ذرات کاتالیزگر مانع از ته نشین شدن آنها در دوغاب می‌شود اما از طرف دیگر، نزدیک بودن چگالی کاتالیزگرها به چگالی محصولات، جداسازی آنها را بسیار مشکل می‌سازد [۱۴].

کاتالیزگرهای آهن در راکتورهای دوغابی تحت هر دو نوع فرسایش فیزیکی و شیمیایی قرار می گیرند. فرسایش شیمیایی منجر به جداشدن ذرات ریزی در ابعاد نانو از کاتالیزگر می شود که نتیجهٔ آن تغییرات فازی است که در هنگام واکنش صورت می گیرد. این تغییرات فازی که می توان آنها را به شکل زیر نمایش داد باعث تولید تنش های داخلی، ایجاد و انتشار ترک در سطح ذرات و در نتیجه زدایش نرمه ها می شوند[۱۵].

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe \rightarrow Fe(carbides)$$

فرسایش فیزیکی ناشی از برخوردهای ذرات کاتالیزگر با هم و با جدارهٔ راکتور، اغلب منجر به جدا شدن ذراتی در ابعاد میکرون از کاتالیزگر می شود. در سالهای اخیر، چندین گروه تحقیقاتی مطالعاتی را در این زمینه انجام داده اند. دیت و همکاران[۱۵] با انجام آزمایش‌های مختلف فرسایشی و بدست آوردن توزیع اندازهٔ ذرات کاتالیزگر قبل و بعد از هر آزمایش و تهیه تصاویر میکروسکوپی، به شناسایی پارامترهای موثر در پدیده فرسایش پرداختند. آنها نشان دادند که مکانیزم های مختلف شکست ذرات جامد بستگی به خواص مکانیکی آنها، شکل ذرات و نوع بارگذاری بر روی مجموعه ذرات دارد.

۴- تاثیر روش سنتز کاتالیزگرهای فیشر-تروپش بر ساختار آنها

همانطور که اشاره شد مقاومت فرسایشی کاتالیزگرها بطور جدی تحت تاثیر ساختار آنها و در نتیجه روشهایی است که برای سنتز آنها به کار می‌رود. تغییرات جزئی در نحوهٔ ساخت کاتالیزگرها ممکن است عملکرد آنها را بشدت تغییر دهد. بنابراین با انتخاب یک روش سنتز مناسب و بهینه سازی پارامترهای موثر می‌توان پایداری مکانیکی و عملکرد کاتالیزگر را بهبود بخشید. امروزه از روشهای شناخته شده ای برای تولید کاتالیزگرهای صنعتی استفاده می‌شود. یکی از پُرکاربردترین این روشها که اغلب در تهیه کاتالیزگرهای سنتز فیشر-تروپش مورد استفاده قرار می‌گیرد روش هم رسوبی[1] است[۱۶].

۴-۱ فرایند هم رسوبی

فرایند هم رسوبی عبارت از رسوب دادن همزمان حداقل دو ترکیب فلزی در یک محلول است. در فرایند هم رسوبی رسوبات حاصله اغلب به صورت آمورف (بی‌ریخت) هستند که پس از صاف کردن و شستشو، رسوب، خشک و گرم می‌شود تا هیدروکسیدها یا کربنات ها به اکسیدهای مربوط تبدیل شوند. در این روش، سطح ویژه کاتالیزگر و ساختار حفرات آن به عواملی مانند دما، نرخ رسوب دهی، غلظت و pH رسوب دهی وابسته است[۱۷،۱۸].

۴-۱-۱ استفاده از فرایند خشک کردن پاششی پس از تشکیل رسوب

خشک کردن پاششی فرایندی است که در طی آن دوغاب و یا محلول مایع به شکل قطرات بسیار ریز به درون جریانی از گاز داغ پاشیده می‌شود. رطوبت قطرات، سریعاً در محفظه تبخیر می‌شود و مواد جامد بصورت دانه‌هایی به قطر ۷ تا ۷۰۰ میکرون خشک می‌شوند [۱۹،۲۰،۲۱]. برخی از فواید استفاده از فرایند خشک کردن پاششی عبارتند از:

۱- در این فرایند با بهینه سازی شرایط عملیاتی از قبیل دمای هوای ورودی و خروجی، غلظت خوراک، نوع و مقدار پیوند دهنده، امکان کنترل ویژگی های محصول مانند اندازهٔ دانه‌ها، چگالی و مقدار رطوبت نهایی آنها وجود دارد.

۲- محصول این فرایند عمدتا از ساختار یکنواخت و کروی شکل برخوردار است.

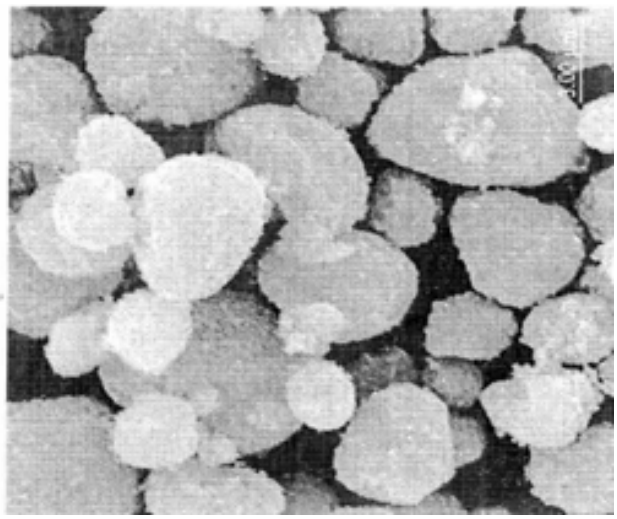
1. Coprecipitation

ساختار محصول فرایند خشک کردن پاششی به عواملی مانند مدّت اقامت ذرات درون محفظهٔ خشک کن، نحوهٔ تماس مایع اسپری شده با هوای داغ، نوع اتومایزر، دمای هوای داغ و غلظت خوراک وابسته است. افزایش دمای ورودی، باعث افزایش اندازهٔ ذرات و کاهش چگالی آنها می‌شود. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد اگرچه ازیاد خلل و فرج، سطح فعال کاتالیزگر را افزایش می‌دهد اما در عین حال از استحکام مکانیکی آن می‌کاهد. برای رفع این مشکل در اغلب اوقات از مواد پیوند دهنده استفاده می‌شود. از پیونددهنده‌ها به عنوان افزودنی در فرایندهای گرانول سازی استفاده می‌شود که به استحکام پیوندهای مابین ذرات اولیه تشکیل دهنده گرانول کمک می‌کنند. نوع و مقدار پیوند دهنده تاثیر بسزایی بر استحکام گرانولهای تهیه شده دارد[۲۲،۲۳].

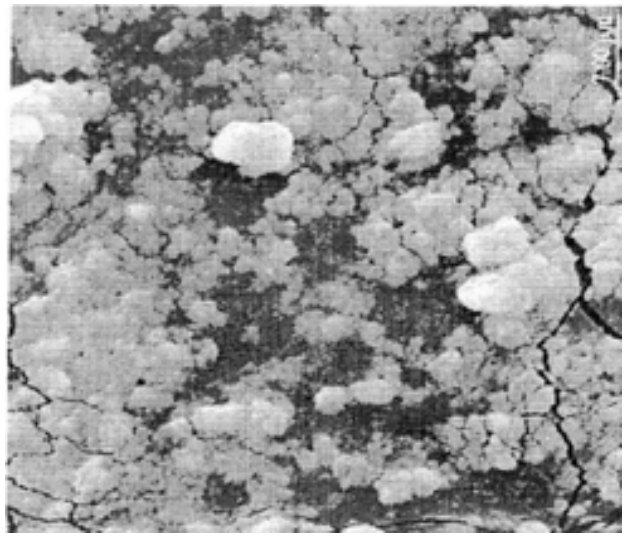
تصاویر تهیه شده بوسیله میکروسکوپ روبشی نشان می‌دهند که کاتالیزگرهای فیشر-تروپش آهن که با روش هم رسوبی تهیه می‌شوند پس از خشک شدن رسوب در حرارت آون اغلب به صورت کلوخه هایی به شکل‌های نا منظم در می‌آیند در حالیکه هرگاه در حین ساخت این کاتالیزگرها، رسوب تشکیل شده اولیه بصورت دوغاب در آمده و پس از افزودن پیوند دهنده مناسبی مانند سیلیس در یک دستگاه خشک کن پاششی خشک شود محصول بصورت دانه‌هایی با ساختار تقریبا یکنواخت، کروی شکل و مجزا خواهد بود. مطالعات جاگر و اسپینزا[۲۴] نشان می‌دهند که شکل کروی ذرات کاتالیزگر موجب بهبود استحکام فرسایشی آن می‌شود. شکل (۱) تصویر یک نمونه کاتالیزگر آهن را که به روش هم رسوبی تهیه شده است نشان می‌دهد.

آدینکا و همکاران[۲۶] در هنگام ساخت کاتالیزگرهای فیشر- تروپش آهن به روش هم رسوبی، در آزمایش اول، رسوب ایجاد شده را در حرارت ثابت آون خشک کردند سپس در آزمایش دوم برای خشک کردن رسوب از فرایند خشک کردن پاششی بهمراه پیوند دهندهٔ سیلیس استفاده کردند. شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ روبشی از کاتالیزگرهای تهیه شده در آزمایش دوم را قبل و بعد از استفاده در راکتور نشان می‌دهد.

شکل‌های زیر نشان می‌دهند که کاتالیزگرهای تهیه شده با استفاده از خشک کن پاششی در ابتدا از ذرات کروی با سطح صاف تشکیل شده بودند و بعد از گذشت ۳۴۵ ساعت در راکتور دوغابی نیز ساختار خود را تقریباً بدون تغییر حفظ کردند و تنها اندکی از صافی سطح ذرات کاسته شده است.



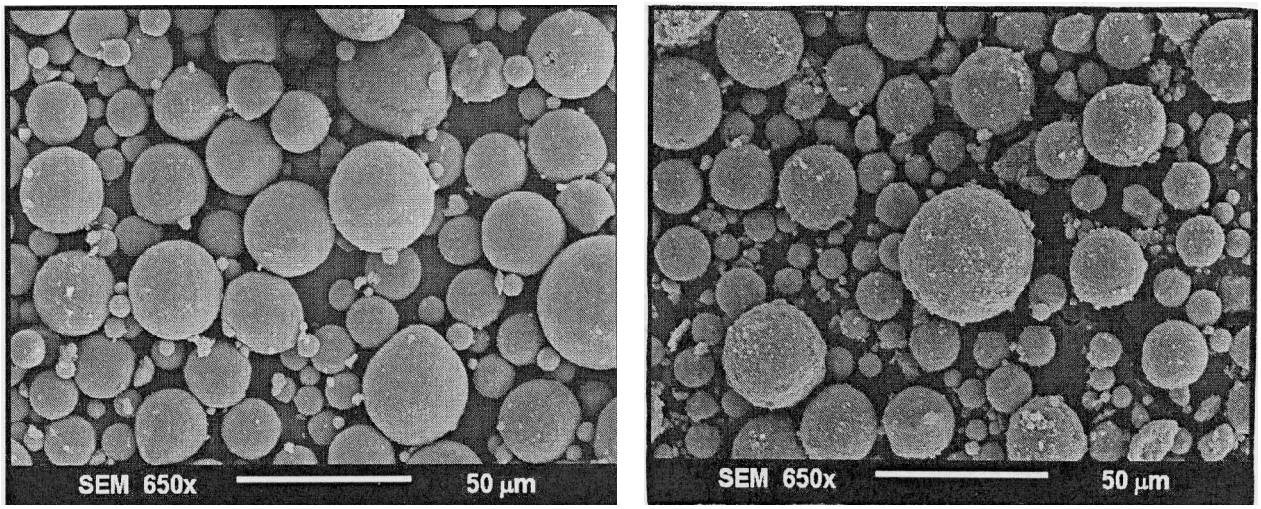
(الف)



(ب)

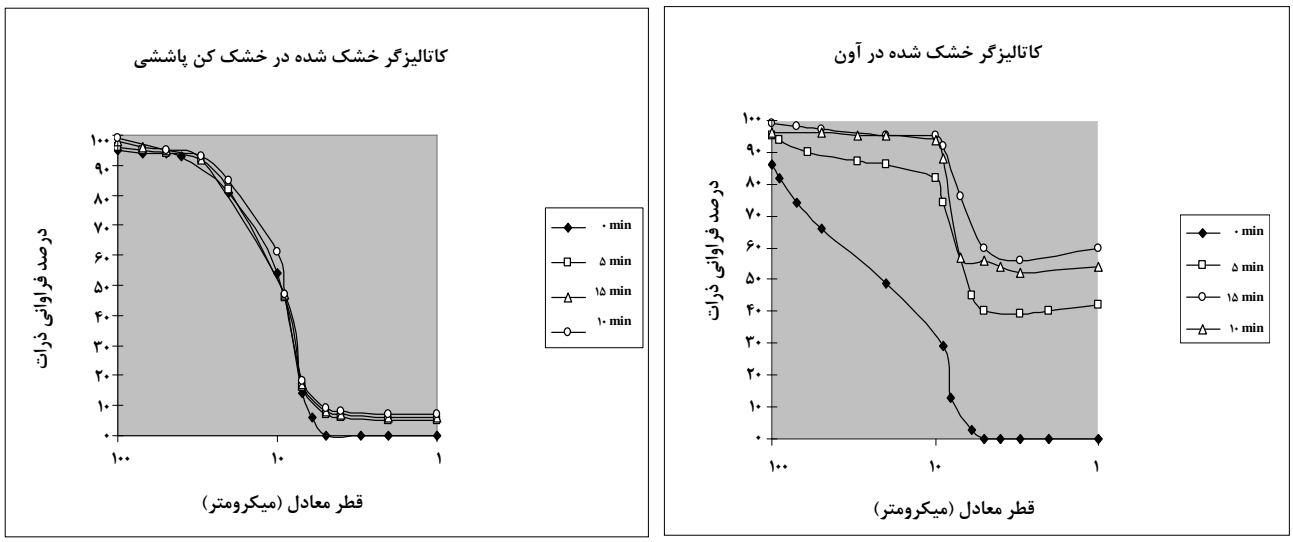
شکل ۱- تصاویر تهیه شده بوسیله میکروسکوپ روبشی از یک نمونه کاتالیزگر فیشر- تروپش آهن که با روش رسوب دهی تولید شده است. (الف) خشک کردن رسوب در خشک کن پاششی (ب) خشک کردن رسوب در آون[۲۵]

شکل (۳) نمودارهای توزیع اندازهٔ تجمعی جرمی تهیه شده از یک نمونه کاتالیزگر فیشر- تروپش (آهن - مس) را پس از قرار گرفتن آن در معرض آزمون فرسایش فراصوت در زمانهای متفاوت، نشان می‌دهد.



(ب) (الف)

شکل۲- تصاویر تهیه شده از کاتالیزگرهای هم رسوبی فیشر-تروپش آهن [۲۶]. نمونه تهیه شده به وسیلهٔ خشک کن پاششی (الف) قبل از آزمون در راکتور (ب) بعد از ۳۴۵ ساعت در راکتور دوغابی



شکل ۳- نمودارهای توزیع اندازه تجمعی جرمی از یک نمونه کاتالیزگر هم رسوبی (آهن- مس) پس از قرار دادن آن در زمانهای متفاوت در معرض آزمون فراصوت[۱۰].

همانطور که از نمودارهای بالا بخوبی مشاهده می‌شود کاتالیزگرهای آهنی که پس از رسوب دهی در حرارت ثابت آون خشک شده‌اند در مقایسه با کاتالیزگرهایی که با استفاده از خشک کن پاشنده تهیه می‌شوند ساختار ضعیف‌تری دارند و پس از قرار گرفتن در معرض آزمون فراصوت، دچار فرسایش شدیدی می‌شوند. لذا توزیع اندازهٔ آنها با زمان به سوی ذرات ریز تمایل می‌یابد.

۵- بحث

همانطور که بررسی‌ها نشان می‌دهند استفاده از روش خشک کردن پاششی، در فرایند ساخت کاتالیزگرهای هم رسوبی فیشر-تروپش آهن، منجر به تولید دانه‌های کروی کاتالیزور با ساختار تقریباً یکنواخت و مجزا می‌شود بنابراین می‌تواند نقش موثری در بهبود استحکام فرسایشی این کاتالیزگرها داشته باشد. شکل کروی این کاتالیزورها، نه تنها باعث کاهش فرسایش سطحی آنها می‌شود بلکه شرایط هیدرودینامیکی بهتری را در هنگام استفاده در راکتورها، خصوصاً راکتورهای حبابی دوغابی فراهم می‌کند. اما بدیهی است که داشتن شکل مناسب تنها عامل تاثیرگذار بر بهبود استحکام کاتالیزگرهای آهنی که به روش خشک کردن پاششی تهیه شده اند نیست، بلکه چگالی و تخلخل ذرات نیز عوامل مهمی هستند. به این ترتیب، یک کاتالیزگر با چگالی بالا و تخلخل کم، دچار فرسایش کمتری می‌شود. کاتالیزگرهای تهیه شده به روش خشک کردن پاششی در مقایسه با آنهایی که بطور معمول خشک می‌شوند، مقاومت بهتری از خود نشان می‌دهند. اما آزمایش‌ها نشان می‌دهندکه پس از قرار دادن این کاتالیزگرها در معرض آزمون‌های فرسایش، باز هم تاحدودی جدایی ذرات کوچک‌تر از پنج میکرون در آنها مشاهده می‌شود. در فرایند خشک کردن پاششی کاتالیزگرهای فیشر– تروپش آهن، افزودن یک ماده پیوند دهنده مانند سیلیس به دوغاب، در افزایش چگالی، کاهش تخلخل و در نتیجه بهبود مقاومت فرسایشی موثر است. در این حالت، جدایی ذرات ریز به مقدار زیادی کاهش می‌یابد. نوع و مقدار سیلیس افزوده شده مستقیماً ساختار درونی و در نتیجه چگالی محصول را تحت تاثیر قرار می‌دهد. پیوند دهنده با ایجاد اتصالات پل مانند در نقاط تماس ذرات اولیه تشکیل دهندهٔ دانه، علاوه بر کاهش تخلخل، مقاومت کششی بین ذرات را افزایش می‌دهد.

برخورداری از استحکام مکانیکی تنها فاکتور مهم در طراحی کاتالیزگرهای مناسب راکتورهای حبابی دوغابی نیست. فعالیت کاتالیزگر و قابلیت سیّال شدن آن در راکتورهای دوغابی، نیازمند داشتن سطح ویژه زیاد و چگالی مناسب است. مقدار کافی سیلیس به عنوان پیوند دهنده می‌تواند سطح فعال کاتالیزگر را افزایش دهد اما با افزایش مقدار آن، بتدریج چگالی و در نتیجه مقاومت فرسایشی کاتالیزگر کاهش می‌یابد. شکل (۴) درصد وزنی فرسایش ذرات کاتالیزگر را بر اساس غلظت سیلیس افزوده شده نشان می‌دهد.

شکل۴- درصد فرسایش کاتالیزگرهای هم رسوبی آهن در روش خشک کردن پاششی، بر حسب غلظت کل سیلیس افزوده شده [۲۷].

بنابراین، همانطور که از نمودار بالا بخوبی مشخص است در فرایند خشک کردن پاششی کاتالیزگر های فیشر- تروپش آهن، مقدار سیلیس افزوده شده به عنوان پیوند دهنده باید به نحوی بهینه شود که مقاومت فرسایشی بالا، فعالیت کاتالیزگری مناسب و سیالیت لازم این کاتالیزگرها در هنگام استفاده از آنها در راکتورهای حبابی دوغابی تامین گردد.

۶- نتیجه‌گیری

در این مقاله عوامل موثر در فرسایش کاتالیزگرها، خصوصاً کاتالیزگرهای آهن در سنتز فیشر-تروپش مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که فرایند خشک کردن پاششی می‌تواند به عنوان یک روش مناسب، که خشک کردن و شکل دهی را همزمان انجام می‌دهد، در بهبود ساختار فیزیکی و مقاومت مکانیکی این کاتالیزگرها به کار رود. افزودن مقادیر بهینه از پیوند دهنده هایی مانند سیلیس به دوغاب کاتالیزگر قبل از استفاده از خشک کن پاششی، می‌تواند استحکام فرسایشی را بیش از پیش افزایش دهد. به هرحال بهینه سازی خواص فیزیکی و مکانیکی کاتالیزگرها، همراه با حفظ خواص کاتالیزگری آنها امری است که نیاز به مطالعات تحقیقاتی و نیمه صنعتی گسترده دارد که در حال حاضر یک تیم تحقیقاتی در دانشگاه سیستان و بلوچستان مشغول این تحقیق است.

مراجع

[1] Victor Hugo Carreto Vazquez, "Spray drying and attrition behavior of iron catalysts for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis", PhD Thesis, Texas A&M university August (2003).

[2] K.Jothimurugesan, James G.Goodwin, Jr James J. Spivey, "Attrition Resistant Iron-Based Fischer-Tropsch Catalysts", Semi-Annual Technical Progress Report, Hampton university, March (1999).

[3] Jens Hagen, " Industrial Catalysis", Second Edition (2006).

[4] M. Ghadiri Z. Zhang, "Impact attrition of particulate solids. Part 1: A theoretical model of chipping", Chemical Engineering Science 57, 3659-3669, (2002).

[۵] ژ. ف. لوپاژ. ترجمه شهرزاد جوانشیر و سید مهبد مهدی بصیر." کاتالیز ناهمگن طراحی، ساخت و کاربرد کاتالیزورهای جامد". چاپ اول (۱۳۸۱).

[6] E.M.Holt, " The properties and forming of catalysts and absorbents by granulation", Powder Technology 140, 194-202, (2004).

[7] K.Kendall and T P Weihs, Jr., K.Jothimurugeson Santosh K.Gangwal, "Adhesion of nanoparticles within spray-dried agglomerates", Ind.Eng.Chem.Res., 40(4) 1065-1075 (2001).

[8] S.Kalakkad, M.D.Shroff, S.Kohler, N.Jackson and A.K.Datye, "Attrition of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts", Applied Catalysts 133 (1995) 335.

[9] H.N.Pham, J.Reardon and A.K.Datye, "The synthesis of attrition resistant slurry phase iron Fischer-Tropsch catalysts", powder Technology, 95 (1999) 103.

[10] H.N.Pham, A.K.Datye, "The synthesis of attrition resistant slurry phase iron Fischer-Tropsch catalysts", Catalysis Today 58, 233-240, (2000).

[11] Rong Zhao, James G.Goodwin Jr., Rachid Oukaci, "Attrition assessment for slurry bubble column reactor catalysts", Applied Catalysis A:General 139, 99-116, (1999).

[12] Octave Levenspiel, "Chemical reaction engineering", First Edition (1998).

[13] Robert J.O, Brien, Liguang Xu, Shiqi Bao, Ajoy Raje, "Activity, Selectivity and attrition characteristics of supported iron Fischer-Tropsch catalysts", Applied Catalysis A.Genral 196, 173 -178, (2000).

[14] Dragomir B.Bukur, Victor Carreto – Vazquez, Hien, N.Pham, "Attrition properties of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts", Applied Catalysis A: Genral 266, 41–48, (2004).

[15] Adeyinka A.Adeyiga, " Development of attrition Resistant Iron –Based Fischer – Tropsch Catalysis", Technical progress report, Hampton University, September, (2000).

[16] Ali A.Mirzaei, Mostafa Faizi, Razieh Habibpour, "Effect of preparation condition on the catalytic performance of cobalt manganese oxide catalysts for conversion of synthesis gas to light olefins", Applied Catalysts A: General 306, 98-107, (2006).

[17] G.Ertl, H .Konzinger, J .Weitkamp, "Preparation of solid catalysts", First Edition (1999).

[18] Kandis Sudsakorn James G.Goodwin, Jr K.Jothimurugesan and Adeyinka, "Preparation of attrition-resistant spray-dried Fe Fischer-Tropsch catalysts using precipitated SiO_2", Ind .Eng .Chem .Res ., 40 (22) 4778 – 4784, (2001).

[19] Arun S.Mujumdar, "Hand book of industrial drying", First Edition, 243- 250, (1987).

[20] Strumillo, Czeslaw, "Drying, Principales, application and design", Second Edition (1930).

[21] J. C. Williams and T. Allen, "Hand book of powder Technology", Volume 1, 139 -145, (1980).

[22] Vail J. G., "Soluble silicate, their properties and uses", Reinhold Publishing Corp. (1952).

[23] T.Allen, "Particle Size Measurement", Volume 3 (1986).

[24] B.Jager and R.Espinoza, "Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis", Catalysis Today 23, 17, (1995).

[25] H.N.Pham, J.Reardon, A.K.Datye, "Novel slurry phase diesel catalysts for coal-derived syngas", Powder Technology 103, 95, (1999).

[26] D.B.Bukur, "Attrition studies with catalysts and supports for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis", Catalysis Today 106, 275-281, (2005).

[27] Adeyinka, James G.Goodwin, "Development of attrition Resistance Iron-Based Fischer-Tropsch Catalysis", Final progress report, Hampton University, September (2003).