

PRH612-Bacheloroppgave

# **Modellere Fischer-Tropsch syntese ved polymerisasjons reaksjonsmekanisme.**

K6-1-20

**Emne:** PRH612-Bacheloroppgave

**Tittel:** Modellere Fischer-Tropsch syntese ved polymerisasjon reaksjonsmekanisme.

Denne rapporten utgjør en del av vurderingsgrunnlaget i emnet.

**Prosjektgruppe:** K6-1-20

**Tilgjengelighet:** Åpen

**Gruppedeltakere:**

Edgar M. Heitor Jose

Oscar T. Haavaldsen

Sondre Emil Sandal

**Veileder:**

Marianne S. Eikeland

**Prosjektpartner:**

**Godkjent for arkivering:** \_\_\_\_\_

**Sammendrag:**

Universitetet i Sørøst-Norge forsker på gassifisering gjennom Bio4fuels, i denne forbindelse var det ønskelig å utarbeide en modell som ser på aspektene ved syntetisering av biodiesel via Fischer-Tropsch. Syntetiseringen setter krav til gassifiserings produktene, derfor er det viktig å kartlegge reaksjonsmekanismer og reaksjonskinetikk for Fischer-Tropsch vedrørende fødekomposisjon.

Gjennom oppgaven er det kartlagt fire reaksjonsmekanismer alkyl, alkenyl, enol og CO-mekanismen, som beskriver deler av produktspektre for Fischer-Tropsch-syntese. Det fulle produktspektre er en kombinasjon av flere reaksjonsmekanismer. Ved ulike katalysatorer varierer syntetiserte produkter og reaksjonsforløpet betraktelig.

Modell dannelse for å beskrive biodiesel produksjon ved FT er utledet fra reaksjonsmekanismene i litteraturstudiet og anvender Langmuir-Hinshelwood-metoden for å beskrive FT som et heterogent katalysatorsystem. Det er ikke utført egne Fischer-Tropsch eksperimenter og modellen er basert på publiserte studier.

**Course:** PRH612-Bachelor thesis

**Title:** Modelling of Fischer-Tropsch synthesis, with regards to polymerisation pathways.

This report forms part of the basis for assessing the student's performance on the course.

**Project group:** K6-1-20

**Availability:** Open

**Group participants:**

Edgar M. Heitor Jose

Oscar T. Haavaldsen

Sondre Emil Sandal

**Supervisor:**

Marianne S. Eikeland

**Project partner:**

**Approved for archiving:** \_\_\_\_\_

**Summary:**

University of South-Eastern Norway is currently researching gasifying of biomass for the production of "green"-syngas, through the initiative Bio4Fuels. Therefore it is seen as pertinent to be capable of describing and modelling the synthesis of biofuels through Fischer-Tropsch processes, as this is one of the intended uses of "green"-syngas.

To give an understanding of the possible reaction pathways involved in Fischer-Tropsch synthesis, literature studies are presented and give an insight into the four common reaction mechanics. Alkyl, alkenyl, enol and CO-insertion, all singly represent part of the Fischer-Tropsch product spectrum. However a combination of the four needs to be derived for most reactor setups. Which reaction pathways are dominate vary significantly from catalyst to catalyst, with regards to both pre-treatment and type.

The half empirical model presented in this work is derived from published models and results of similar Fischer-Tropch processes. The model tried to explain the product rates on the basis of Langmuir-Hinshelwood theory and the presented mechanics as a heterogeneous catalytic system.

## Forord

Denne oppgaven ble gjennomført av 3 bachelor studenter som er på sitt 6. semester av studie ren energi og prosess teknologi. Oppgaven handler om Fischer-Tropsch syntese for biodiesel produksjon og medlemmene hadde ingen tidligere forkunnskap på temaet, men er skrevet for personer som ønsker et generelt innblikk i Fischer-Tropsch reaksjonskinetikk.

Porsgrunn, 26.05.2020

## Nomenklaturliste

### Forkortelse

ASF	Anders Schultz Flurry
FT	Fisher- Tropsch
LH	Langmuir-Heinshelwood
RDS	Hastighetsbestemmende reaksjon («Rate determining step»)
WGS	Vann-gass-skifte, «Water-gas-shift»

### Notasjon

$\alpha$	Propageringssannsynlighet.
$\beta$	Readsorberings forhold.
$y_n$	Molfraksjon i gassfase, kjedelengde n.
$\psi$	Overflatefraksjon ledige katalysator plaser.
$\psi_i$	Overflatefraksjon komponent.
R	Rate
$K_n$	Adsorpsjonskonstant, Langmuir-Hinshelwood-metode.
$k_i$	Kinetikk konstant, Langmuir-Hinshelwood-metode.
$P_i$	Partialtrykk

# Innholdsfortegnelse

<b>1 .. Introduksjon .....</b>	<b>7</b>
<b>2 .. Litteraturstudium.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1 Fischer-Tropsch reaksjonsmekanismer.....</b>	<b>9</b>
2.1.1 <i>Alkyl</i> .....	9
2.1.2 <i>Alkenyl mekanismen</i> .....	10
2.1.3 <i>Enol mekanismen</i> .....	11
2.1.4 <i>CO-mekanismen</i> .....	13
2.1.5 <i>Vann-gass skifte mekanismer</i> .....	14
<b>2.2 Fischer-Tropsch katalysator .....</b>	<b>14</b>
2.2.1 <i>Jern katalysator</i> .....	14
2.2.2 <i>Kobolt katalysator</i> .....	14
<b>3 .. Modellering .....</b>	<b>16</b>
3.1 Forsøket fra Øst-Kina Universitet for Vitenskap og Teknologi. ....	16
3.2 Langmuir-Hinshelwood-metode for heterogene katalysatorer. ....	18
3.2.1 <i>Fischer-Tropsch reaksjonsrater</i> .....	19
<b>4 .. Resultater .....</b>	<b>23</b>
<b>5 .. Diskusjon .....</b>	<b>25</b>
<b>6 .. Konklusjon .....</b>	<b>26</b>
<b>7 .. Referanser .....</b>	<b>27</b>

# 1 Introduksjon

Det økende behovet for fornybar energi er en stor utfordring og mange teknologiske løsninger er foreslått. På global basis er det et stort forbruk for fossile brensel. For å oppnå et grønt skifte må fossilt brenselet erstattes med mer miljøvennlige løsninger. En av disse potensielle løsningene er produksjon av biodiesel fra biomasse. Dette kan oppnås gjennom gassifisering av biomasse til syntesegass som brukes i Fisher-Tropsch (FT) syntesen for å gro kjedelengder.

Universitetet i Sørøst-Norge driver forskning på gassifisering gjennom Bio4fuels, i denne forbindelse er det ønskelig å utarbeide en modell som ser på aspektene ved syntetisering av biodiesel via FT. Grunnen er at syntetiseringen setter krav til gassifiserings produktene, derfor er viktig å kartlegge reaksjonsmekanismer og reaksjonskinetikk for FT og fødekomposisjon.

Hensikten med denne oppgaven er å beskrive reaksjonskinetikk som forekommer ved FT-syntese. For å kunne oppnå dette må settes fokus på to delforutsetninger. I del en gjennomføres en litteraturstudie for å kartlegge hva som er kjent og diskutert reaksjonsmekanismer for FT. Del to av oppgaven består av å utarbeide en halvempirisk modell som skal benyttes for å beskrive reaksjonsratene ved endring i prosessparametere som temperatur, trykk og gjennomstrømning

Modelleringen gjennomføres ved halvempiriske metode med utgangspunkt i datamaterialer hentet fra studie om FT utgitt av Øst-Kina Universitet for Vitenskap og Teknologi i mai 2013. [1]

Kapittel 2 handler om litteraturstudiet og ulike reaksjonsmekanismer.

Kapittel 3 handler om dannelse av modell for FT.

Kapittel 4 handler om modellerings resultater.

Kapittel 5 handler om diskusjon i forhold til oppgaven

Kapittel 6 handler om konklusjon som blir trukket.

## 2 Litteraturstudium

Den første kommersielle Fischer-Tropsch (FT) reaktor ble satt i drift i 1935, produksjon var rette mot diesel, bensin og smøringsolje, syntetisert fra fossilt kull. Et av de nåværende større produksjonsanlegg ble introdusert i 1980 fra Sasol (South-African Coal and Oil). Anlegget er bygget i Secunda Sør-Afrika, og bruker fossilt kull som sin kilde til syntesegass. Grunnet økende fokuset på fornybare kilder i senere tid, ønskes det å rette FT-syntese mot biomasse og fornybare ressurser. [2] [3]

I 1980 publiserte Cheryl K. Rofer-DePoorter [4] en samling og evaluering av flere mekanismer som beskrev FT. Studie diskuterte flere potensielle FT-mekanismer uten å trekke en endelig slutning, på hva som var den dominerende mekanismen for FT. Publikasjonen konkluderte med et behov for videre undersøkelser av aktuelle mekanismer.

I 1999 publisert Hans Schulz [5] en studie som undersøkte en nylig foreslått modell som omhandlet readsorpsjon av alkener på katalysator. Modellen skal kompensere for avviket fra en anderson-shultz-flory (ASF) fordeling for langkjedete alkener grunnet readsorpsjon. Studien beskriver fordelingen som en forbedret simplifisert modell, med mulighet for ytterligere tilpasninger.

I 2001 publiserte Henricus Adrianus Johannes van Dijk [6] en studie som undersøkte mekanismene i FT. Studien fremlegger potensielle mekanismer som kan forklare FT-produksjonsfordeling. En tilhørende Fordelingsmodell er utviklet for å forklare forsøksdata basert på innsamlet data. Rapporten klarer ikke fastsette en reaksjonsmekanisme som alene beskriver FT. Metodene og teknikkene som blir brukt til å observere overfalte konsentrasjoner anses i rapporten som lovende.

I 2004 skrev A. Steynberg og M. Dry [7] en bok kalt «Studies in Surface Science and Catalysis», kapitel 8 «basic studies» tar for seg FT mekanismene, reaksjonsrater og forskjellige sluttprodukter. Dette kapitlet trekker ikke endelige konklusjoner, men er et samleverk som gir innsikt i mye av arbeidet gjort på feltet og fremmer blant annet fire mekanismer (alkyl, alkenyl, enol og CO-mekanismen).

I 2013 publiserte W. Ying [1] en artikkel som beskrev CO-mekanismen over en kobolt katalysator med aktivt kull, artikkelen bruker eksperimentell data og en matematisk tilnærming for å danne en modell som beskriver en FT-reaksjonskinetikk. Modellen beskriver FT-produktspektrum med hensyn på trykk, temperatur og gjennomstrømning. Rapporten konkluderer med CO-mekanismen er dominerende for denne reaktoren.

I 2017 skrev Nima Moazami [8] en artikkel hvor det er forsøkt å lage en modell ved å kombinere eksisterende mekanismer fra flere felt. Artikkelens fokus er gjennomføring og modellering basert på Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-metode for flere reaksjonsforløp. Resultatet fra denne artikkelen er et sett med elementærreaksjoner av førsteorden som opptrer dominerende for FT og vann-gass skifte reaksjoner. Artikkelen siterer lignende modellering utført av W. Ying ved Øst-Kina universitet for vitenskap og teknologi.



## 2.1 Fischer-Tropsch reaksjonsmekanismer

FT-syntese er en heterogen katalysatorreaksjon som kan i korte trekk beskrives ved polymerisering, der enkelt monomer danner polymerisasjonskjeder. Monomer bindes til enden av et polymeriseringskjede, sannsynligheten for kjedevekst framfor terminering er beskrevet som propageringssannsynlighet ( $\alpha$ ). Antagelsen om konstant propageringssannsynlighet som beskrevet i likning (1) gir ideell (ASF) fordeling. Fordelingen beskriver produktsammensetningen ved molarfraksjonen  $y_n$ , hvor  $n$  er karbonatomer i kjedelengden. [9]

$$y_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1} \quad (1)$$

For biodiesel er det ønskelig med en katalysator som gir en høy grad av propagering. I dag er det flere forslag for FT reaksjonsmekanismer, men det er fortsatt usikkerhet om hvilken reaksjonsmekanisme som er styrende for FT-syntese. Usikkerheten gjør FT til et utfordrende felt og krever fokus på skille av katalysatorer, reaktorer og CO/H<sub>2</sub> forhold i føde. Dette skaper utfordringer ved sammenligning av eksperimentell data, modeller og reaksjonsmekanismer. De mest utbredte FT mekanismer er alkyl, alkenyl, enol og karbonmonoksid. [8]

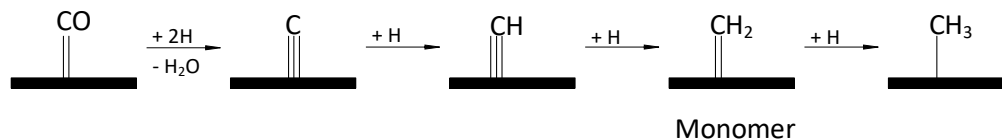
### 2.1.1 Alkyl

Alkyl-mekanismen stammer fra den tidligere karbid-mekanismen, som foreslår dannelsen av metallkarbider som utgangspunkt for FT-syntesens reaksjonsløp. Karbon som karbid ble antatt å hydrogenere til metylenarter som polymeriseres. Jernbaserte katalysatorer danner stabile karbider under FT-syntese, men andre metaller som kobolt og ruthenium er ikke kjente for å danne karbider under typiske FT-forholde. Overflatearter fra alkyl-mekanismen er observert ved spektroskopi. [2, 4, 6, 7]

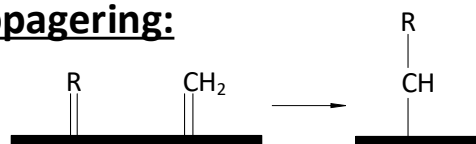
Nyere forskninger viser at alkyl-mekanismen er for tiden den mest utbredte for kjedevekst i FT-syntesen. Figur 2.1 viser den foreslått reaksjonsforløpet for denne mekanismen. Initierting skjer via dissosiativ CO kjemisorpsjon, hvorved overflate karbon og overflaten oksygen dissosieres ved hjelp av kjemisorbert hydrogen. Oksygenet desorberes ved hydrogenering med adsorbent hydrogen til vann, eller med adsorbent karbonmonoksid som gir karbondioksid. [7, 8]

Overflate karbon blir deretter hydrogenert og gir overflate metylenene, CH, CH<sub>2</sub> og CH<sub>3</sub>. Overflatearten CH<sub>3</sub> blir sett på som grunnlaget for kjede initierting, og overflatearten CH<sub>2</sub> som monomer. Det antas at kjedeveksten skjer stegvis ved CH<sub>2</sub> på katalysatoren. CH<sub>2</sub> reagerer med andre karbon kjeder på katalysatorflaten, det betyr at CH<sub>2</sub> opptrer som monomer. Alkyl-mekanismen beskriver produktdannelsen for n-alkaner, 1-alkener og alkoholer. [7]

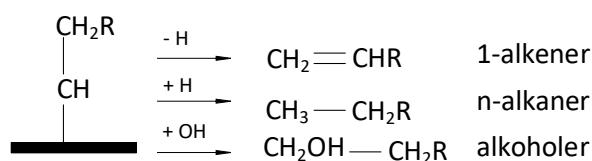
**Initiering:**



**Propagering:**



**Terminering:**

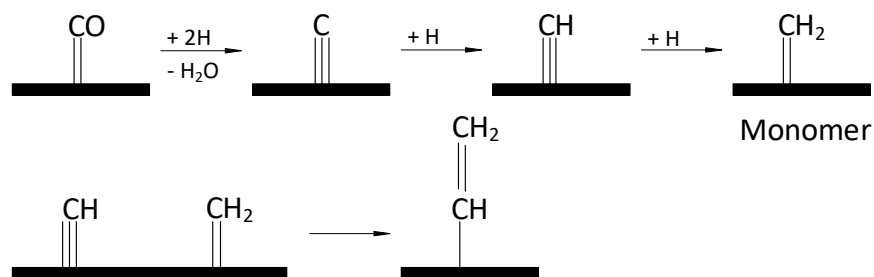


Figur 2.1 Alkyl-mekanisme.

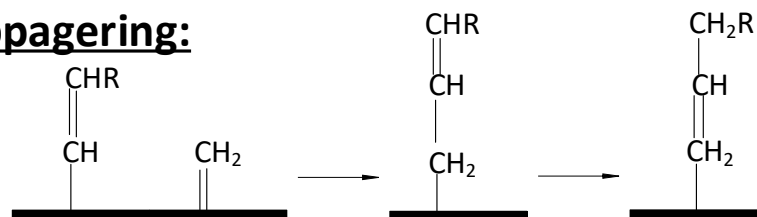
2.1.2 Alkenyl mekanismen

Alkenyl mekanismen ble i 1996 foreslått av Maitlis, Quyoom, Berdini, Turner og Long [10] og videre studier ble utført av samme personene i 1999 som viste at alkenyl mekanismen forekom på kobolt og rutenium katalysatorer. [11] Mekanismen ble laget for å beskrive dannelse av alkener. Initiering starte ved kjemisorpsjon av CO og hydrogeneringen til metyl, den samme som er foreslått for alkyl mekanismen. Overflate metylene CH<sub>2</sub> og CH<sub>3</sub> reagere for å initiere karbonkjeden ved alkenylet -CH-CH<sub>2</sub>. Propagering skjer ved metylen CH<sub>2</sub> som reagerer inn i et overflatealkenyl, dette gir kjedevekst. Terminering steget skjer ved hydrogenering. Mekanismen tar ikke høyde for andre produkter fra FT enn 1-alkener. [7]

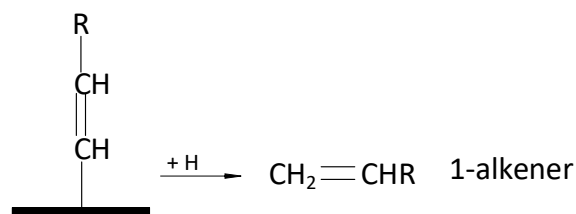
### Initiering:



### Propagering:



### Terminering:



Figur 2.2 Alkenyl mekanismen.

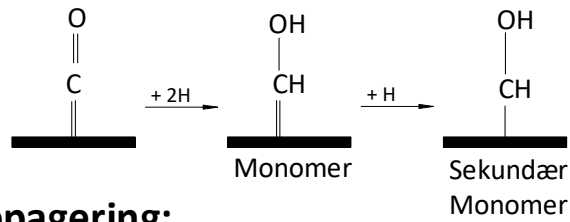
#### 2.1.3 Enol mekanismen

I 1951 foreslo ansatte fra den amerikanske «Bureau of mines» en reaksjonsvei som ble kjent som enol mekanismen [12]. Figur 2.3 viser reaksjonsvei der hydrogenering av dissociativ CO danner enol -CH-OH som primær monomer og et sekundær monomer -CH<sub>2</sub>-OH. [4, 7]

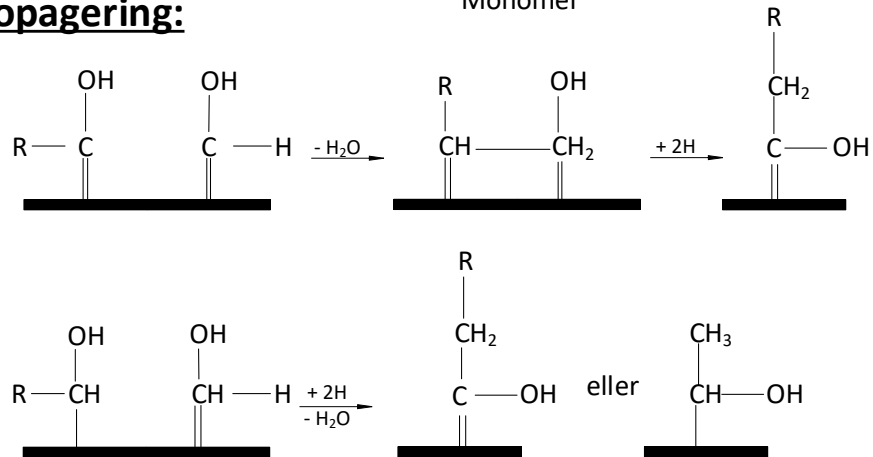
Propagering skjer ved desorbering av H<sub>2</sub>O fra kombinasjonen av to alkoholarter, hydrogeneringen for å danne rettkjeder kan forekomme som et eget trinn eller som en del av desorbering av H<sub>2</sub>O. [3, 7]

Termineringssteget og desorpsjon kan skape aldehyder ved løsrivelse fra katalysatorflate eller alkoholer ved hydrogenering. Som sekundær produkter kan alkener forekomme ved kjede knekking. [3, 7]

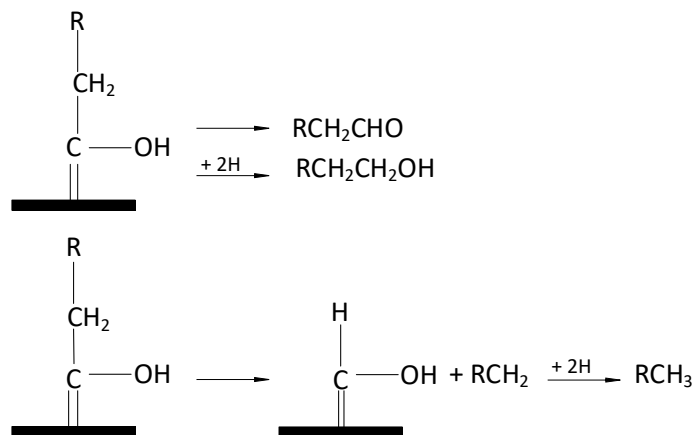
**Initiering:**



**Propagering:**



**Terminering:**



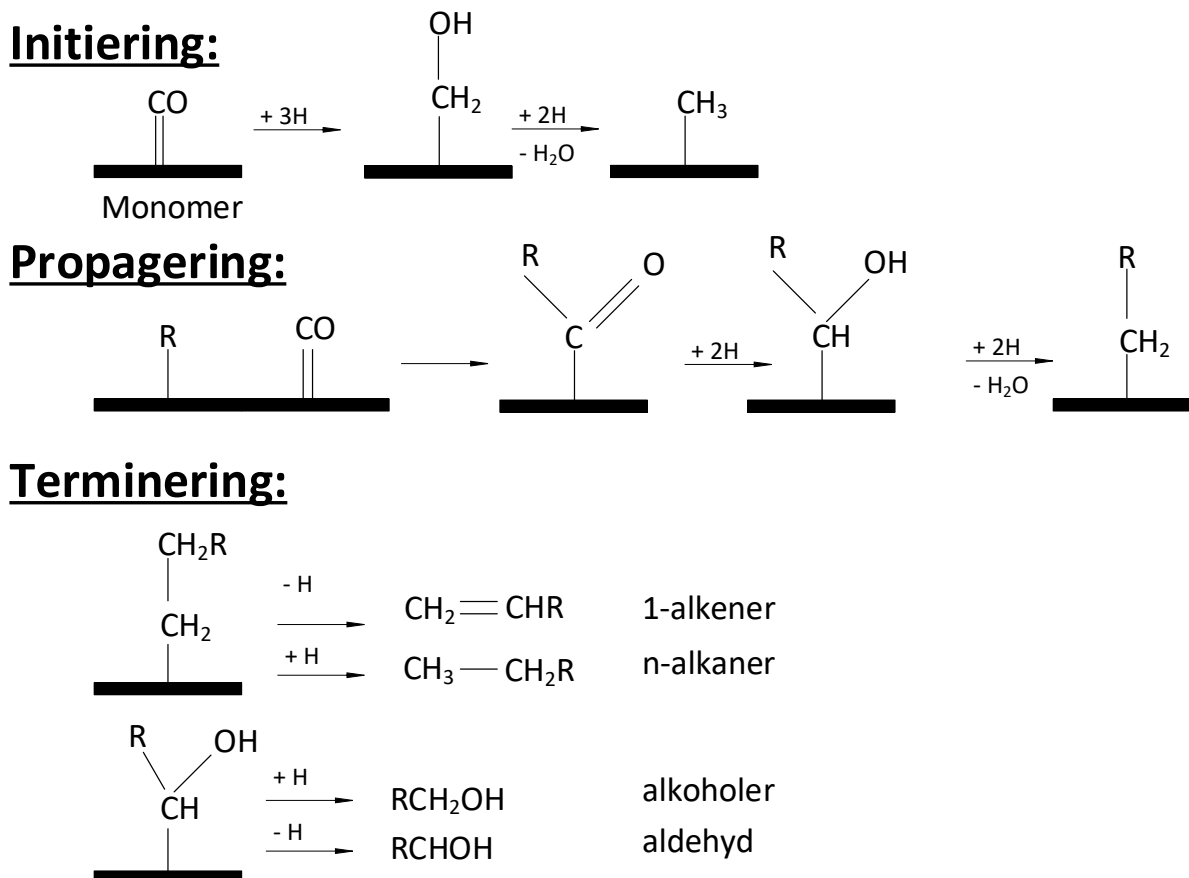
Figur 2.3 Enol mekanismen. [7]

### 2.1.4 CO-mekanismen

CO-mekanismen ble foreslått av Sternberg, Wender og Roginski og videre utarbeidet av Pichler og Schultz [7] på bakgrunn av observasjoner innenfor metallkomplekskjemi, homogen katalyse og eksperimentelle observasjoner. Reaksjonsveien anses ofte som hovedgrunnen til produksjonen av oksygenprodukter i FT. I CO-mekanismen behandles kjemisorbert CO som monomer som vist i Figur 2.4. Initieringen forekommer ved dannelsen av metylen. Her skiller karbonmonoksid-mekanismen seg fra alkyl-mekanismen. Der alkyl-mekanismen spalter og hydrogenerer, danner CO-mekanismen en alkoholgruppe som senere omdannes til H<sub>2</sub>O ved hydrogenering [3, 7].

Propagering forekommer ved migrering av kjemisorbert CO som innsettes i metal-alkyl bindingen til dannelsen av syreradikal. Gjennom to steg med hydrogenering forvandles syreradikalet til alkohol og deretter til alkyl, herfra kan prosessen gjentas eller gå til terminering. [3, 7]

For terminering er det foreslått flere reaksjonsveier for å beskrive sluttproduktene. Alkene forekommer ved at et hydrogenatom løsrives, alkaner dannes ved hydrogenering for å mette karbonkjeden. Aldehyder og alkoholer dannes ved at syreradikalet løsrives fra metallet og mister eller får tilført hydrogen for å fylle den ledige bindingen [7].



Figur 2.4 Karbonmonoksid mekanisme.

### 2.1.5 Vann-gass skifte mekanismer

Vann-gass-skifte (WGS) reaksjonen antas som likevekten mellom gassfasene  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  og  $H_2$ . Reaksjonsforløpet for WGS går langs ved FT-mekanismene og produserer i hovedsak  $CO_2$  og  $H_2O$ . Mellomproduktene fra WGS inngår i FT-syntesen og herfra kan  $H_2O$  mengden i produktstrømmen gi en indikasjon på likevekten av overflateaktanter og produksjonen av inert  $CO_2$ .  $H_2O$  mengden kan derfor brukes som driftsparameter for justering av fødekomposisjon. [2, 4]

WGS-reaksjonen katalyseres av ulike metall- og oksidkatalysatorer, derimot er det ikke gitt at reaksjonsforløpet er likt mellom oksidkatalysator og metallkatalysator som er brukt i FT. For FT-katalysatorer omtales hovedsakelig jern for å fremme WGS-reaksjonen, katalysatorer som kobolt og rutenium anses i liten grad å tillate WGS. Her er uenig litteraturen om hva som er drivende for WGS. [2, 4, 8]

## 2.2 Fischer-Tropsch katalysator

I FT-prosessen er egenskapene til reaktoren viktig for sluttproduktet. For å optimalisere produksjonen av ønsket produkt må katalysator valg optimaliseres. I dette kapitlet er diesel produkter i område  $C_{10}$  -  $C_{25}$  sett på som ønskelig. Det er fire innskuddsmetaller, jern, kobolt, rutenium og nikkel som har egnete egenskapene som FT katalysator; Jern er den vanligste katalysatoren, noe som trolig kan grunnes stor tilgjengelighet og den lave innkjøpsprisen. Rutenium er katalysatoren som tillater mest aktivitet, men kostnaden er høy sammenlignet med kobolt, jern og nikkel, og den begrensede tilgjengeligheten til rutenium gjør det derfor lite egnet i bruk som katalysator. Nikkel har også høy aktivitet på katalysatorflaten, men har høyere omdanningsgrad for metan enn kobolt, jern og rutenium. Aktivitetsområde for FT ligger i temperaturområde (470 – 620 K) og trykket (1 – 6 MPa), i dette område skaper nikkel flyktige karbonyler som river med seg nikkelatomer. Karbonylene som følger produkt strømmen ut av reaktor fører til et tap av katalysatormasse, sammen med den høye selektiviteten for metan er nikkel mindre egnet enn alternativene. Dette gjør jern og kobolt til de mest attraktive katalysatormetallene [3, 13].

### 2.2.1 Jern katalysator

Jern katalysatorer har operer i temperaturområde 470 - 630 K, lavtemperaturområdet 470 - 510 K fremme langkjedet alkaner, høytemperaturområdet 570 – 630 K fremmer korte kjedet alkener. Jern katalysator har bredder operasjonsområde for trykk og temperatur, kan forventes propageringssannsynlighet mellom 0,65 og 0,92 og en stor andel alkener. [3]

### 2.2.2 Kobolt katalysator

I motsetning til jern har kobolt et mindre temperaturområde mellom 460 – 510 K, ved temperaturer høyere enn 520 K er det observert en økning i produksjon av metan, noe som er uønsket sluttprodukt for biodiesel produksjon. [13] Kostnaden av råmaterialene for en kobolt katalysa-

tor er markant dyrere enn jern, men den lengre levetiden til kobolt katalysatoren kan rettferdiggjøre noe av kostnaden. Propageringssannsynligheten er stabil og ligger i område 0,85 - 0,92 som står i motsetning til jern sin større fleksibilitet som sammenlignet i Tabell 2-1. [3]

Tabell 2-1, Sammenligning av en kobolt og jern katalysator basert på [3]

<i>Parameter</i>	<i>Co katalysator</i>	<i>Fe katalysator</i>
<i>Temperaturområde</i>	460 – 510 K	470 – 630 K
<i>Føde forhold mellom H<sub>2</sub>/CO</i>	H <sub>2</sub> /CO forhold på 2,0-2,3	H <sub>2</sub> /CO forhold på 0,5-2,5
<i>Produkt utvalg</i>	n-Alkaner er primær produkt, med en mindre gruppe alkenener som biprodukt	n-Alkaner er primær produkt, med en større gruppe alkenener som biprodukt
<i><math>\alpha</math> (propageringssannsynlighet)</i>	0,85 - 0,92	0,65 - 0,92
<i>Kostnad</i>	Dyrere	Billigere
<i>Levetid</i>	Lengre levetid	Kortere Levetid

## 3 Modellering

Modellering av reaktorsystemer bygges på tre aspekter:

1. Fødekomposisjon, beskriver komposisjon i føde, energi nivået og fasetilstand for inngående strøm.
2. Kinetikk, beskriver hvordan kjemiske rater og kinetikk utarter.
3. Reaktor dynamikk, beskriver hvordan strømningsmønster, temperaturvarianser og trykk fall endrer seg gjennom reaktor volum. Reaktor dynamikk inneholder variabler for masse og energi transport som gjør at reaktorvolumet ikke er uniformt.

Flere studier og modeller for FT-reaktorer er utarbeidet og publisert. Ofte faller de i en av tre grupper for fremgangsmåter:

1. Empiriske studier der statistiske modeller utarbeides for dataavgrensningen på bakgrunn av forsøksverdier. Klassisk eksempel på empiriske studier er tilpasning av eksponential uttrykket i «Power Law»-metoden. [6, 8]
2. Teoretiske studier, disse karakteriseres av foreslåtte delreaksjoner for adsorpsjonen, overflatereaksjoner og underliggende mekanismer, basert på observasjoner og analyser av overflatekomponenter.
3. Halv empiriske, fremgangsmåten bygger på begge overnevnte metodene. Fra foreslåtte elementærreaksjoner tilpasses kinetiske konstanter forsøksverdier. Resultatet er en modell som i større grad kan brukes utenfor forsøkets dataavgrensning. [1, 8, 14]

Kinetikken bak FT er ikke enkle å beskrive når reaktor design, katalysator type og katalysator struktur har stor innvirkning i reaksjonsveier og mellomprodukter. Dette resulterer ofte i en modell som kun passer til den tilhørende reaktor. Modeller må utarbeides for det enkelte reaktoroppsett. For å danne en mer anvendbar modell ønskes å isolere aspektene ved fødekomposisjon og reaksjonskinetikk. Dette gjøres gjennom forsøksverdier der reaktor er tilnærmet uniform for temperatur, trykk og konsentrasjon gjennom hele reaktorvolumet.

### 3.1 Forsøket fra Øst-Kina Universitet for Vitenskap og Teknologi.

I 2013 ble det utgitt en studie fra Øst-Kina Universitet for Vitenskap og Teknologi som undersøkte FT-mekanisme for en kobolt/aktiv kull (Co/AC) katalysator. Studien presenterer et kort litteraturstudie og et eksperimentellforsøk. Disse brukes som utgangspunkt for en halvempirisk fremgangsmåte, som ble anvendt for å kartlegge reaksjonskinetikken basert på en kombinasjon av CO-mekanismen og enol mekanisme. Mekanismene ble valgt over alky og alkenyl på grunn av forventningen om en større andel oksygen produkter enn vanlig. [1] Det er samlet eksperimentelledata fra gjennomførte forsøk der parameteren trykk, temperatur og gjennomstrømning har vært justert individuelt. [1]

Forsøket bruker en Co/AC katalysator som har vist egenskaper for lav metan selektivitet og en større produksjon av alkoholer. En generell trend for Co/AC katalysatorer er en høyere selektivitet av C<sub>2+</sub> produkter enn andre Co katalysatorer. [15] Forsøket ble gjennomført med en lav volum røreaktor med ustrukturert innsats. [1]



Studien presenterer total 29 forsøksverdier fra ulike driftsparametere. Denne studien blir lagt til grunn for resten av modelleringskapitlet i denne oppgaven, ved en kombinasjon av Langmuir-Hinshelwood (LH) metode. I Tabell 3.1 er den antatte reaksjonsveien der hastighetsbestemmende (RDS) reaksjonene er merket. I Reaksjon 6a og 6b produseres metanol og andre alkoholer ved enol mekanismen. Mens i reaksjon 7a, 7b og 8 blir det produsert metan, alkan og alkene beskrevet ved CO mekanismen. Tabell 3.2 beskriver reaksjonskinetikk konstanten for de forskjellige reaksjonene, reaksjon 8 er beskrevet med  $k_8$  og  $k_{inv8}$  fordi denne er ansett som en likevekts reaksjon. Ved å definere reaksjon 8 som en likevekts reaksjon denne brukes for å ta høyde for readsorpsjons av alkener, og tar høyde for avviket fra ideell-ASF beskrevet av Hans Schulz [5]. [1]

Tabell 3.1, Tilnærming av elementærreaksjoner FT (\*RDS). [1]

Nr.	Kinetikk-konstant	Elementærreaksjonssteg
1	$K_1$	$CO + \psi \rightleftharpoons CO - \psi$
2	$K_2$	$H_2 + 2\psi \rightleftharpoons 2H - \psi$
3a*	$k_3$	$CO - \psi + H - \psi \rightarrow HCO - \psi + \psi$
3b*	$k_3$	$CO - \psi + C_{n-1}H_{2n-1} - \psi \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1}CO - \psi + \psi$
4a	$K_4$	$HCO - \psi + H_2 \rightleftharpoons CH_2OH - \psi$
4b	$K_4$	$C_{n-1}H_{2n-1}CO - \psi + H_2 \rightleftharpoons C_{n-1}H_{2n-1}CHOH - \psi$
5a	$K_5$	$CH_2OH - \psi + H_2 \rightleftharpoons CH_3 - \psi + H_2O$
5b	$K_5$	$C_{n-1}H_{2n-1}CHOH - \psi + H_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n+1} - \psi + H_2O$
6a*	$k_{6a}$	$CH_2OH - \psi + H - \psi \rightarrow CH_3OH + 2\psi$
6b*	$k_{6b}$	$C_{n-1}H_{2n-1}CHOH - \psi + H - \psi \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + 2\psi$
7a*	$k_{7a}$	$CH_3 - \psi + H - \psi \rightarrow CH_4 + 2\psi$
7b*	$k_{7b}$	$C_nH_{2n-1} - \psi + H - \psi \rightarrow C_nH_{2n+2} + 2\psi$
8*	$k_8, k_{inv8}$	$C_nH_{2n+1} - \psi + H - \psi \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H - \psi$

Tabell 3.2 Parametere for beregning av reaksjonskinetikk. [1]

Parameter	Verdi	Enhet	Parameter	Verdi	Enhet
$k_{3,0}$	$1,85 \cdot 10^7$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{7b,0}$	$3,22 \cdot 10^7$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
$E_3$	87,23	$\text{kJ mol}^{-1}$	$E_7$	83,12	$\text{kJ mol}^{-1}$
$k_{6a,0}$	$3,1110^8$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{8,0}$	$1,68 \cdot 10^6$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
$cE_{6a,0}$	95,21	$\text{kJ mol}^{-1}$	$E_8$	89,56	$\text{kJ mol}^{-1}$
$k_{6b,0}$	$8,65 \cdot 10^6$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{inv_8}$	$1,63 \cdot 10^{-7}$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-1}$
$E_{6b}$	91,58	$\text{kJ mol}^{-1}$	$K_1$	0,96	$\text{MPa}^{-1}$
$k_{7a,0}$	$8,01 \cdot 10^7$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$K_2$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$\text{MPa}^{-1}$
$E_{7a}$	76,55	$\text{kJ mol}^{-1}$	$K_4$	0,31	$\text{MPa}^{-1}$
			$K_5$	$5,62 \cdot 10^{-2}$	

### 3.2 Langmuir-Hinshelwood-metode for heterogene katalysatorer.

LH-metode beskriver heterogene katalysatorsystemer der flere kjemisorberte reaktanter reagerer på katalysatoroverflaten. Hastighetsforløpet for reaksjonen styres av utvalgte elementærreaksjoner, de resterende reaksjoner oppnår likevekt momentant. Elementærreaksjonene beskrives som et sett av førsteordensreaksjonslikninger fra reaktantkomponentens katalysatoroverflatefraksjon, hvor  $k_i$  er den tilhørende kinetikk konstant utledet fra empiriske forsøksverdier. Ytterligere forventes reaktantenes kollisjonsfrekvens å følge Arrhenius' ligning som temperaturavhengigheten til reaksjonskinetikken i formel (6). [1, 8, 16]

For å beskrive anvendelsen av Langmuir adsorpsjonsisoterm overflatefraksjonen av komponenter, antar en likevekt mellom gassfasen og konsentrasjonen i enkeltlag av overflatekomponenter. Herfra kommer utredningen av overflatekomponenten i formel (4), ved «Stadey-state» blir ratene for adsorpsjon og desorpsjon i formel (2) og (3) like. Formel (4) beskriver overflatefraksjon ved adsorpsjonskonstanten  $K_i$  og forholdet mellom drivkraften fra partialtrykket og mangelen på ledige katalysatorplasser ved  $\psi$ . [8, 16]

$$\frac{d\psi_i}{dt} = R_{i,ads} = k_{i,ads} \cdot \psi \cdot P_i \quad (2)$$

$$\frac{d\psi_i}{dt} = R_{i,des} = k_{i,des} \cdot \psi_i \quad (3)$$

$$\psi_i = K_i \cdot P_i \cdot \psi \quad (4)$$

$$K_i = \frac{k_{i,ads}}{k_{i,des}} \quad (5)$$

$$\ln(k_i) = \ln(k_{i,0}) \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

### 3.2.1 Fischer-Tropsch reaksjonsrater

Anvendelsen av LH-metode for å beskrive FT-syntesen reaksjonsforløp er utført på bakgrunn av forsøksverdier og modellering rettet mot alkoholdannelse fra W. Ying [1]. En stor del av arbeidet rundt LH-metodens databearbeiding for kinetikk-konstanter er ikke gjort her, istedenfor hentes elementærreaksjoner og konstanter fra Tabell 3.1 og Tabell 3.2. For å beholde relevansen til kinetiske konstanter er reaksjonsratene utredet fra W. Ying [1].

Formel (7) til (11) beskriver ratene for desorberte sluttprodukter fra støkiometriske forhold i Tabell 3.1. Bemerk at 1-Alkene raten i formel (10) har to ledd. Andre leddet beskriver forbruket av alkener for re-adsorbering til propagering.

$$R_{CH_3OH} = k_{6a} \psi_{CH_2OH} \psi_H \quad (7)$$

$$R_{C_nH_{2n+1}OH} = k_{6b} \psi_{C_nH_{2n}OH} \psi_H \quad (8)$$

$$R_{CH_4} = k_{7a} \psi_{CH_3} \psi_H \quad (9)$$

$$R_{C_nH_{2n}} = k_8 \psi_{C_nH_{2n+1}} - k_{inv8} P_{C_nH_{2n}} \psi_H \quad (10)$$

$$R_{C_nH_{2n+2}} = k_7 \psi_{C_nH_{2n+1}} \psi_H \quad (11)$$

Overflatefraksjonen for CO og H i formel (12) og (13) er kjemisorberte komponenter beskrevet ved Langmuir og partialtrykket i gassfasen. Overflateraksjoner og de tilhørende komponenter er representert i formel (14) til (17). Reaksjonene beskrives ut fra overflatefraksjonen av reaktanter med unntak av H<sub>2</sub> som her antas å adsorbere og reagere fra gassfasen.

$$\psi_{CO} = K_1 P_{CO} \psi \quad (12)$$

$$\psi_H = \sqrt{K_2 P_{H_2}} \psi \quad (13)$$

$$\psi_{CH_2OH} = \frac{P_{H_2O} \psi_{CH_3}}{K_5 P_{H_2}} \quad (14)$$

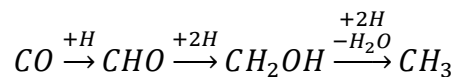
$$\psi_{HCO} = \frac{\psi_{CH_2OH}}{K_4 P_{H_2}} = \frac{P_{H_2O} \psi_{CH_3}}{K_4 K_5 P_{H_2}^2} \quad (15)$$

$$\psi_{C_n H_{2n} OH} = \frac{P_{H_2O} \psi_{C_n H_{2n+1}}}{K_5 P_{H_2}} \quad (16)$$

$$\psi_{C_{n-1} H_{2n-1} CO} = \frac{\psi_{C_n H_{2n} OH}}{K_4 P_{H_2}} = \frac{P_{H_2O} \psi_{C_n H_{2n+1}}}{K_4 K_5 P_{H_2}^2} \quad (17)$$

Monomer som forekommer på overflaten desorberer ikke som monomer, kun gjennom andre produkter. Derfor utledes disse komponentene av ratene for generering og forbruk. Opereres det ved «steady state» vil alt generert tilsvare forbruket som beskrevet i formel (18) og (19).

Hastighetsbestemmende er holdepunktet for utredelsen ved både genereringen og forbruket. Genereringen av metyl kommer fra hydrogeneringen av metanol, metanol kommer fra hydrogeneringen av formyl, formyl er beskrevet av hydrogeneringen av karbonmonoksid ved hastighetsbestemmende  $R_{3a}$  som vist i Figur 3.1.



Figur 3.1 Metyl utredelse av hastighetsbestemmende rate.

Forbruket er beskrevet ved hastighetsbestemmende rate  $R_{6a}$ ,  $R_{3b}$  og  $R_{7a}$  er forbruket av metyl ved CO-migrering og hydrogenering til metan.

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_{CH_3}}{dt} = 0 &\Rightarrow R_{3a} - R_{3b} - R_{6a} - R_{7a} & (18) \\ &= k_3\psi_{CO}\psi_H - k_3\psi_{CO}\psi_{CH_3} - k_{6a}\psi_{CH_2OH}\psi_H - k_{7a}\psi_H\psi_{CH_3} = 0 \end{aligned}$$

$$\psi_{CH_3} = \frac{K_1 k_3 P_{CO}}{K_1 k_3 P_{CO} + \frac{k_{6a} P_{H_2 O} \sqrt{K_2 P_{H_2}}}{K_5 P_{H_2}} + k_{7a} \sqrt{K_2 P_{H_2}}} \quad (19)$$

Alkyler med karbon nummer høyere enn 2 har sitt opphav i reaksjon 5b og reabsorpsjonen i 8 fra Tabell 3.1. Ved å fortsette antagelsen om «stadey-state» er overflate fraksjonen av alkyl med lengde  $n$  utledet i formel (21) fra formel (20). Ved å dele på  $\psi_{C_{n-1}H_{2n-1}}$  i formel (21) utleder W.Ying [1] propageringssannsynligheten beskrevet i formel (22) hvor identitetene til overnevnte overflatekomponenter er satt inn. Forholdet som beskriver  $\beta$  antar at desorbering og reabsorbering av alkene endrer seg proporsjonalt ved  $n$  kjedelende, beskrevet som forholdet mellom overflatefraksjonen til metyl og partialtrykk til metan i formel (23).

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_{C_n H_{2n+1}}}{dt} = 0 &\Rightarrow R_{3a} - R_{3b} - R_{6b} - R_{7b} - R_8 + R_{inv_8} & (20) \\ &= k_3\psi_{CO}\psi_H - k_3\psi_{CO}\psi_{CH_3} - k_{6b}\psi_{C_{n-1}H_{2n-1}CHOH}\psi_H \\ &\quad - k_{7b}\psi_{C_n H_{2n+1}}\psi_H - k_8\psi_{C_n H_{2n+1}} + k_{inv_8}P_{C_{n-1}H_{2n}}\psi_H ; n \geq 2 \end{aligned}$$

$$\psi_{C_n H_{2n+1}} = \frac{K_1 k_3 P_{CO} \psi_{C_{n-1} H_{2n-1}} \psi + k_{inv_8} P_{C_n H_{2n}} \sqrt{K_2 P_{H_2}} \psi}{K_1 k_3 P_{CO} \psi + \frac{k_{6b} P_{H_2 O} \sqrt{K_2 P_{H_2}}}{K_5 P_{H_2}} \psi + k_{7b} \sqrt{K_2 P_{H_2}} \psi + k_8} ; n \geq 2 \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \psi_{C_n H_{2n+1}} / \psi_{C_{n-1} H_{2n-1}} & (22) \\ &= \frac{K_1 k_3 P_{CO} \psi}{K_1 k_3 P_{CO} \psi + \frac{k_{6a} P_{H_2 O} \sqrt{K_2 P_{H_2}}}{K_5 P_{H_2}} \psi + k_{7b} \sqrt{K_2 P_{H_2}} \psi + k_8 (1 - \beta)} ; n \geq 2 \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{k_{inv_8} P_{C_n H_{2n}} P_{H_2}}{k_8 \psi_{C_n H_{2n-1}}} \approx \frac{k_{inv_8} P_{CH_3} P_{H_2}}{k_8 \psi_{CH_3}} \quad (23)$$

$$\psi_{C_{n+1} H_{2n+3}} = \alpha_n \psi_{C_n H_{2n+1}} ; \alpha_1 = \frac{\psi_{CH_3}}{\psi_H} \quad (24)$$

Den siste overflatefraksjonen beskriver antall ledige reaksjonsplasser og er kun et enkelt forhold hvor total summen skal være en hel. Her gjøres det imidlertid en forenkling som neglisjerer overflatefraksjonen for karbonater etyl og oppover. Bakgrunnen er at disse inneholder fraksjonen for ledige plasser gjennom propageringssannsynligheten  $\alpha$ , og mangler regresjonsmetode for å løse dette. Med forenklingen kan formel (25) skrives om til formel (26) ved å dele på  $\psi$  for ledige plasser, da  $\psi$  forekommer i enkelt fraksjonene.

$$\psi + \sum_i \psi_i = 1.00 \quad (25)$$

$$\psi = (1 + \psi_{CO} + \psi_H + \psi_{CH_2OH} + \psi_{HCO} + \psi_{CH_3})^{-1} \quad (26)$$

$$= \frac{1}{1 + K_1 P_{CO} + \sqrt{K_2 P_{H_2}} + \left( \frac{P_{H_2O}}{K_5 P_{H_2}} + \frac{P_{H_2O}}{K_4 K_5 P_{H_2}^2} + 1 \right) \cdot \frac{K_1 k_3 P_{CO}}{K_1 k_3 P_{CO} + \frac{k_{6a} P_{H_2O} \sqrt{K_2 P_{H_2}}}{K_5 P_{H_2}} + k_{7a} \sqrt{K_2 P_{H_2}}}}$$

Med alle overflatefraksjoner kan sluttproduktatene utledes ved å sette inn formel (12) til (26) i formel (7) til (11). Produktrattene beskrives i formel (27) til (31).

$$R_{CH_3OH} = \frac{k_{6a} K_2 P_{H_2O} \alpha_1}{K_5} \psi^2 \quad (27)$$

$$R_{C_n H_{2n-1} OH} = \frac{k_{6a} K_2 P_{H_2O} \alpha^n}{K_5} \psi^2 \quad (28)$$

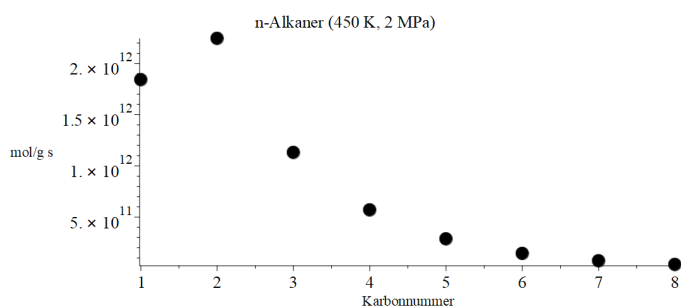
$$R_{CH_4} = k_{7a} K_2 P_{H_2} \alpha_1 \psi^2 \quad (29)$$

$$R_{C_n H_{2n}} = (k_8 \sqrt{K_2 P_{H_2}} \alpha^n - k_{inv8} P_{CH_4}) \psi^2 \quad (30)$$

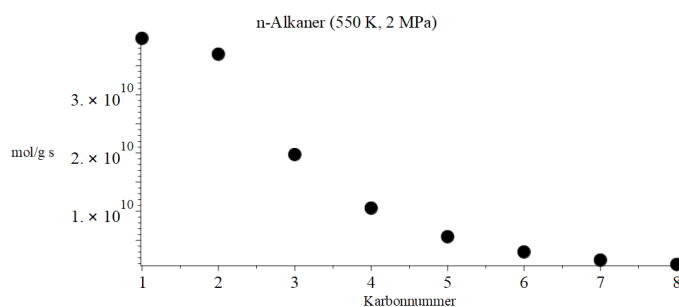
$$R_{C_n H_{2n+2}} = k_7 K_2 P_{H_2} \alpha^n \psi^2 \quad (31)$$

## 4 Resultater

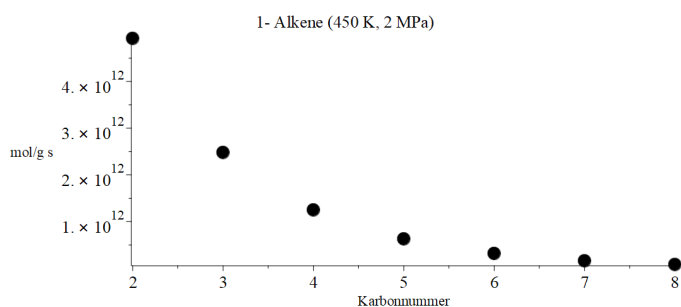
En modell for FT reaksjonskinetikk ble laget med utgangspunkt i en tidligere studie beskrevet i kapittel 3. Modellen tar utgangspunktet i CO og enol mekanismene for FT syntese rate for modellen er vist ved driftsparameter H/CO forhold 2,18 og et antatt  $P_{\text{vann}} = P_{\text{tot}} \cdot 2.5 \cdot 10^{-5}$ . Resultatet fra modellen er fremlagt ved fire driftstilstander ved 450 K og 550 K for to ulike trykk 2,00 og 4,00 MPa.



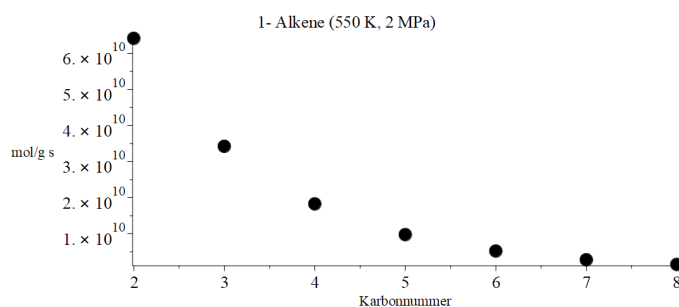
Figur 4.1 n-Alkaner 450 K, 2 MPa.



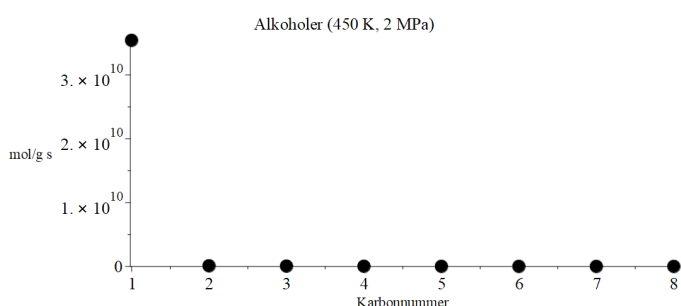
Figur 4.2 n-Alkaner 550 K, 2 MPa.



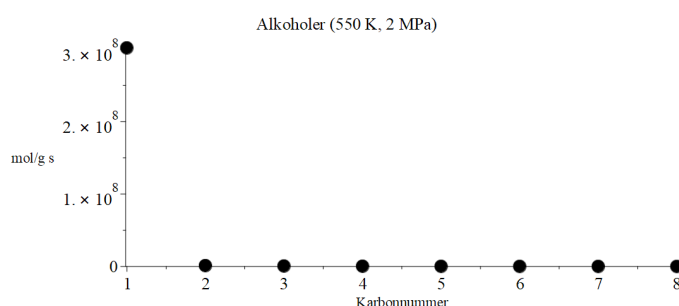
Figur 4.3 1-Alkener 450 K, 2 MPa.



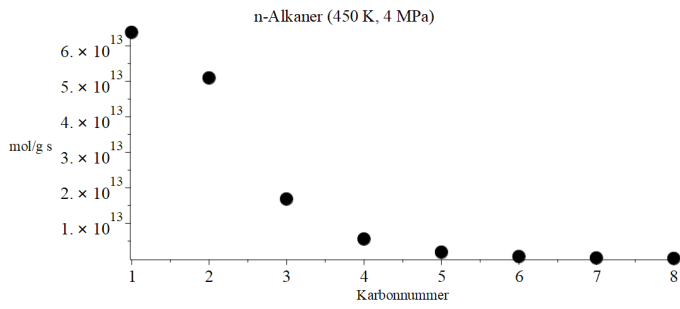
Figur 4.4 1-Alkener 550 K, 2 MPa.



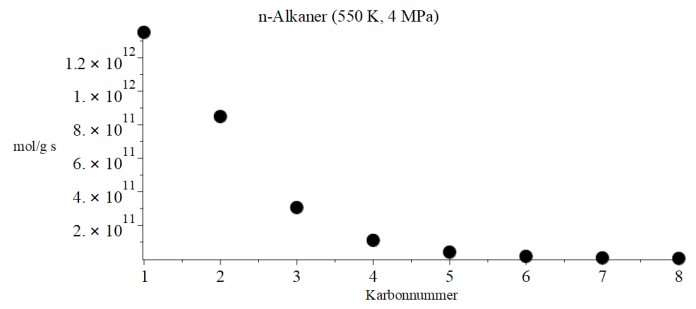
Figur 4.5 Alkohol 450 K, 2 MPa.



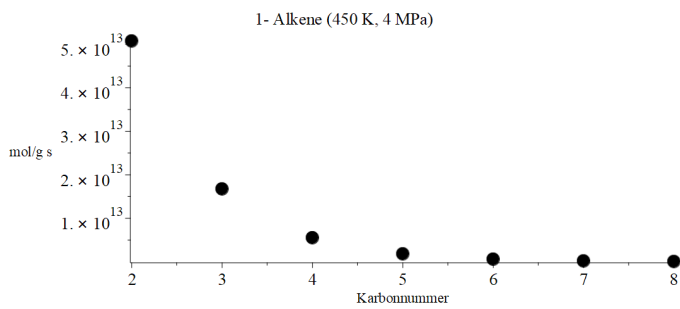
Figur 4.6 Alkohol 550 K, 2 MPa.



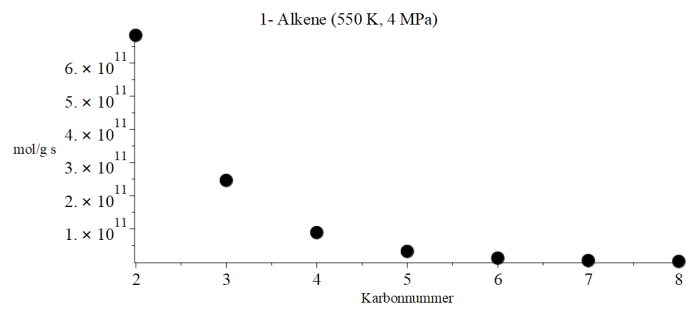
Figur 4.7 n-Alkaner 450 K, 4 MPa.



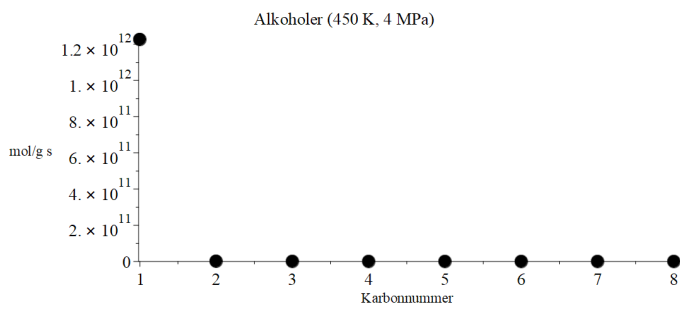
Figur 4.8 n-Alkaner 550 K, 4 MPa.



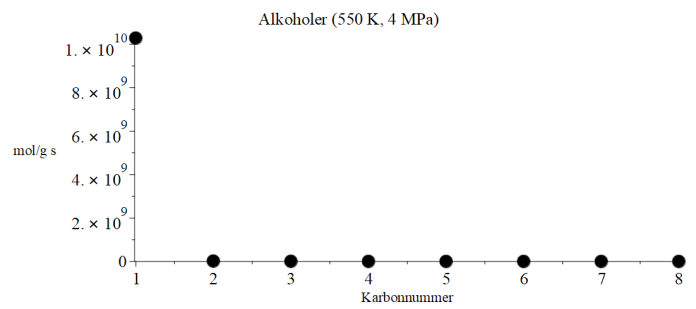
Figur 4.9 1-Alkene 450 K, 4 MPa.



Figur 4.10 1-Alkene 550 K, 4 MPa.



Figur 4.11 Alkoholer 450 K, 4 MPa.



Figur 4.12 Alkoholer 550 K, 4 MPa.



## 5 Diskusjon

De fire reaksjonsmekanismene, alkyl, alkenyl, enol og CO-mekanismen deler felles produkter, men i litteratur observeres ofte en nødvendig kombinasjon av mekanismer for å beskrive produktspektre for FT. Kombinasjonen for å forklare sluttprodukter varierer kraftig fra studie til studie da ulike katalysatorer og katalysatorstruktur vil ha forskjellige dominerende reaksjonsforløp, noen ganger bestående av flere mekanismer.

Valgt modelleringsmetode er LH-metoden for heterogene katalysatorsystemer, en halvempirisk metode som skal kunne beskrive produksjonsraten ved partialtrykk og temperatur. Dette skulle gi grunnlaget for videre modellering gjennom tredjeparts programvarer for reaktor dynamikk. Det har ikke kommet frem noe komplett rådatasett gjennom litteraturstudie for kobolt katalysatorer og biodiesel produksjon, som gir grunnlag for utledelse av en halvempirisk modell for alkyl og CO-mekanismer. Uten mulighet for å gjennomføre eget forsøk er det derfor besluttet å bruke forsøket og modellen utredet av W. Ying [1] for å utforske bruken av Langmuir-Hienschelwood-metode til å beskrive FT som et heterogent katalysatorsystem.

Modellen utarbeidet i kapittel 3.2.1 er kjørt ved fire ulike driftstilstander for to ulike temperaturer 450 K og 550 K ved både 2 MPa og 4 MPa. Resultatene er fremlagt i Figur 4.1 til Figur 4.12. Her fremkommer flere avvik fra modellen sammenlignet med W. Ying [1] og hva som var forventet basert på litteratur.

Ved å fokusere på endringen for alkaner som er mest relevant til produksjonen av biodiesel kan observasjoner for reaksjonsløpet observeres. Figur 4.1 og Figur 4.2 ved 2 MPa og Figur 4.7 og Figur 4.8 ved 4 MPa viser endringen i alkanerater ved temperatur økning. Fra litteratur forventes en reduksjon i ratene for alle alkaner ved økning i temperatur [1, 13], noe som ser ut til å forekomme. Derimot er andelen av metan unormalt lav for alle tilfeller, og samsvarer ikke med litteratur der det er observert metanfraksjoner fire til ti ganger større enn etan [6, 8]. Alkener viser den samme trenden ved reduksjon av raten ved økning av temperatur. Alkohol har reduksjon av metanol, de andre alkoholarter har ingen observerbar endring.

Trykk endringen ved 450 K for alkaner (Figur 4.1 og Figur 4.7) og alkener (Figur 4.3 og Figur 4.9) spekuleres å ha innvirkning på reaksjonsforløp av alkener og derfor gi en større propageringssannsynlighet for alkaner og alkener med kjedelengde på to eller flere karboner. Begrunnelsen kommer fra reaksjonsforløpet i Tabell 3.1. Økte partialtrykkene for CO og H<sub>2</sub> gir større drivkraft for kjemisorpsjon, og øker omdanningsgrad i form av høyere rater for alle komponenter. Selektivitet for alkan og alken ser ut til å falle fremfor metan og eten, denne endringen kan ikke forklares. Ved 550 K observeres samme trenden.

Modellen utarbeidet i rapporten har flere avvik sammenlignet med W. Ying [1] modellen. Mest markant er alkohol produktene der det kun forekommer metanol og i liten til ingen grad høyere alkoholarter, W. Ying [1] har funnet alkoholarter for kjedelengder opp mot ti karbonatomer. Avvikene for metan og eten er mindre men fremdeles relevante. Avviket kan skyldes fremleggningen av modellensrater, ved antagelse om driftstilstander basert på W. Ying [1] fortsoeksverdier og ingen modellering av reaktorvolum.

Summen av avvikene og antagelsene gjort i rapporten tilsier at modellen utarbeidet bør forkastes. Metoden har potensial, men krever et mer dekkende rådatasett enn hva som er oppdrevet. Til videre arbeid er det ønskelig å sette opp en modell basert i en kobolt katalysator der alkyl, alkenyl og CO-mekanismene settes opp med samme metode og bruke rådataen til å finne dominerende reaksjonsveiene.

## 6 Konklusjon

Gjennom oppgaven er det kartlagt fire reaksjonsmekanismer alkyl, alkenyl, enol og CO-mekanismen, som beskriver deler av produktspektre for Fischer-Tropsch (FT)-syntese. Det fulle produktspektret er en kombinasjon av flere reaksjonsmekanismer ved delte mellomprodukter. Ved ulike katalysatorer varierer syntetiserte produkter og reaksjonsforløpe.

Modell dannet for å beskrive biodiesel produksjon ved FT er utledet fra reaksjonsmekanismene i litteraturstudiet og anvender Langmuir-Hinshelwood-metoden for å beskrive FT. Grunnet manglene datagrunnlag og avvikende resultater ble modellen forkastet. LH-metoden anses som en potensiell løsning på FT-modellering.

## 7 Referanser

- [1] W. Qian, H. Zhang, W. Ying og D. Fang, «The comprehensive kinetics of Fischer-Tropsch synthesis over a Co/AC catalyst on the basis of CO insertion mechanism,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 228, pp. 523-534, 2013.
- [2] M. L. Wyszynski, H. Mohmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri og S. Gu, «A review of Fisher Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry, and catalyst formulation,» *Biofuels Engeenering*. 2017; 2:11-31, pp. 11-31, 17 Januar 2017.
- [3] S. S. Ail og S. Dasappa, «Biomass to liquid transportation fuel via Fisher tropsch synthesis- Technology review and current scenario,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 267-286, 13 Januar 2016.
- [4] C. K. Rofer-DePoorter, «A Comprehensive Mechanism for the Fischer-Tropsch Synthesis,» *Chem Rev*, pp. 447-474, 1981.
- [5] M. Claeys og H. Schulz, «Kinetic modelling of Fisher- Tropsch product distributions,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 186, pp. 91-107, 1 Januar 1999.
- [6] v. H. A. J. Dijk, “The Fischer-Tropsch synthesis : a mechanistic study using transient isotopic tracing,,” Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2001.
- [7] A. Steynberg og M. Dry, «Chapter 8 - Basic studies,» i *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 152, Amsterdam, Elsevier, 2004, pp. 601-680.
- [8] N. Moazami, M. L. Wyszynski, K. Rahbar, A. tsolakis og H. Mahmoudi, «A comprehensive study of kinetics mechanism of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-based catalyst-,» *Chemical Engineering Science*, nr. 171, pp. 32-60, 2017.
- [9] D. Förtsch, K. Pabst og E. Groß-Hardt, «The product distribution in Fisher- Tropsch synthesis: An extension of the ASF model to discribe common deviations,» *Chemical Engineering Science*, pp. 333-346, 15 Juli 2015.
- [10] R. Quyoum, V. Berdini, M. L. Turner, H. C. Long og P. M. Maitlis, «Carbon Monoxide Hydrogenation: Intermediates Derived from Methylene Probes Offering Dual Polymerization Pathways in Fischer–Tropsch Homologation,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, nr. 44, pp. 10888-10889, 1996.
- [11] P. Maitlis, R. Quyoum, H. Long og M. Turner, «Towards a chemical understanding of the Fischer-Tropsch reaction: Alkene formation,» *Applied Catalysis A: General*, pp. 363-374, 4 Oktber 1999.
- [12] H. C. Anderson, J. L. Wiley og A. Newell, «Bibliography of the Fischer-Tropsch Synthesis and Related Processes: (In Two Parts) I. Review and Compilation of the Literature on the Production of Synthetic Liquid Fuels and Chemicals by the

Hydrogenation of Carbon Monoxide,» United States. Government Printing Office., Washington D. C., 1954.

- [13] R. Luque, J. M. Campelo, A. A. Romero, J. L. Valverde, A. R. De La Osa og P. Sanchez, «Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer–Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production,» *Energy & Environmental Science* , vol. 5, pp. 5186-5202, 2012.
- [14] T. S. Lee og C. J. N, «Mathematical modeling and numerical simulation of a Fisher-Tropsch packed bed reactor and its thermal management for liquid hydrocarbon fuel production using biomass syngas.,» *Energy and fuels*, pp. 1363-1379, 8 Januar 2012.
- [15] S. Iqbal, T. E. Davies, D. J. Morgan, K. Karim, J. S. Hayward, J. K. Bartley, S. H. Taylor og G. J. Hutchings, «Fischer Tropsch synthesis using cobalt based carbon catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 275, pp. 35-39, 2016.
- [16] M. Helbæk og S. Kjelstrup, Fysikalsk kjemi, 2nd red., Bergen: Fagbokforlaget, 2006, pp. 570-588.