

TOLUOL GŐZFÁZISÚ ALKILEZÉSE ETANOLLAL HZSM ZEOLIT KATALIZÁTORON

Laborgyakorlat előirat
a „Szénhidrogénipari technológia és katalízis” c. tantárgyhoz

1. Bevezetés: kőolajfinomítói vonatkozások, megvalósítások

A. Technológiai megfontolások

A modern kőolaj finomítók nagyobb része alkalmaz valamilyen alkilezési technológiát. Ennek oka, hogy

- rendelkezésre áll egy kitűnő könnyű olefines alapanyag frakció (alkilező szer),
- az alkilat termék tulajdonságai igen kedvezőek,
- a benzin minőségi előírásai igen szigorúak (aromástartalom, olefintartalom, oktánszám), ezért kell a jó keverőkomponens,
- PB frakcióból kiindulva benzin frakció nyerhető (C₃₋₄-ből C₇₋₈).

A könnyű olefines PB frakció a krakkolási technológiák „mellékterméke” lenne, ha nem rendelkeznenk valamilyen feldolgozási technológiával. A könnyű olefinek ugyanis nagy reakcióképességük miatt csak korlátozottan keverhetők be a finomítók normál PB termékeibe (autógáz, háztartási PB). Az olefines PB eltüntetésére tehát kapóra jön az alkilezés, mint feldolgozási technológia.

Az fluid katalitikus krakk üzem (FCC), mint legfőbb benzinkomponens gyártási technológia, a technológiai paraméterek függvényében akár 15-20% PB-t is termelhet, mely PB frakciónak igen magas az olefin tartalma. Hasonlóan, a termikus krakkoló elven működő késleltetett koksizáló üzem (DCU) is olefines PB-t termel. Mindkét technológia alapvető fontosságú a finomítói struktúrában, ezért az alkilezés alapanyaga folyamatosan biztosított.

Tudni kell, hogy az alkilezés során bármilyen 3-4 szénatomos olefin felhasználható (5 szénatomos is, de azt gazdaságossági okokból ritkán szokták elválasztani), de nem biztos, hogy minden C₃-/C₄- izomer esetében az alkilezés lesz a leggazdaságosabb felhasználási mód. A propilén, tisztán elválasztva és polimerizációs minőségű termékként előállítva jellemzően magasabb profitot termel. Az izobutilén pedig bio-etanollal történő éterezéssel értékes bio keverő komponenssé alakítható (ETBE, ráadásul az oktánszáma is magasabb, mint az alkilaté).

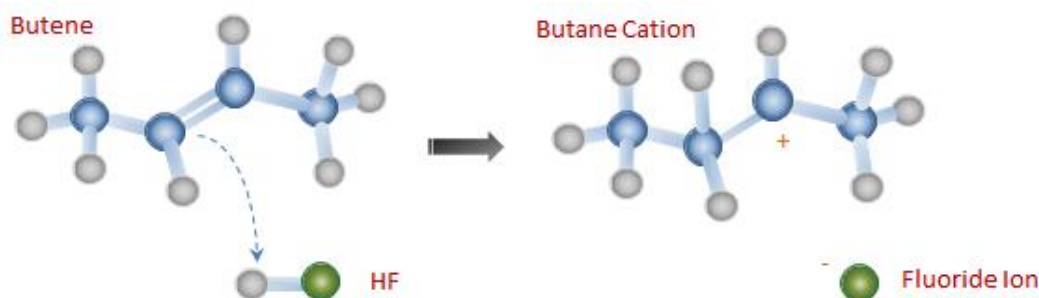
A propilén, mint legalacsonyabb forráspontú PB komponens, desztillációval elválasztható. Az izobutilén pedig speciális ioncserélő gyanta katalizátoron szelektíven reagál az etanollal. Szelektív reakció révén tehát kinyerhető a C₄ elegyből, míg a maradék olefines 1-butén, cisz-2-butén, transz-2-butén komponensek változatlan formában áthaladnak az éterező reaktoron.

A fenti módon csökkentett olefintartalmú C₄ (C₃) frakció vezethető az alkilező üzembe. Ugyanakkor bármelyik technológiai egység meghibásodása esetén (C₃/C₃₌ szétválasztó, éterező üzem) a teljes anyagáram az alkilezőbe vezethető és az olefinek értékes alkiláltá alakíthatók. Az üzemeltetési biztonság tehát a komplex rendszer esetén is magas, nem kell a teljes rendszert leállítani a részegységek meghibásodása esetén.

B. Alkilezési alapok (a HF alkilezés példáján)

Az alkilezés tulajdonképpen egy bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós reakció, ahol egy olefin molekula reagál egy izobután molekulával sav katalizátor jelenlétében, így egy nagyobb molekulatömegű izoparaffin képződik.

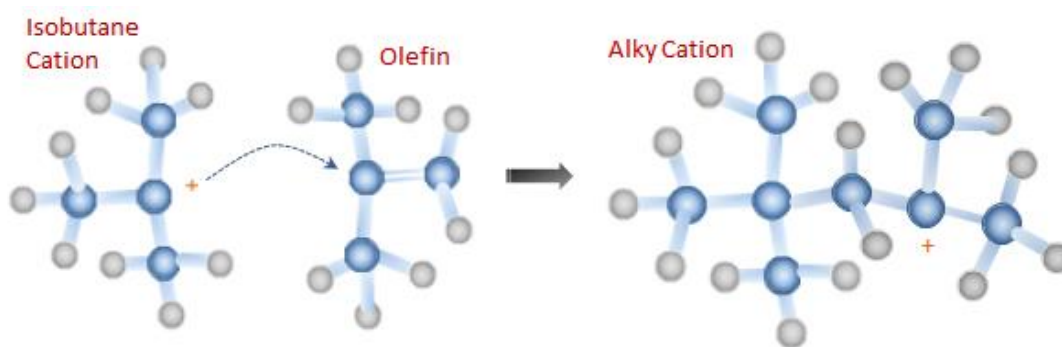
A folyamat első lépése a kation képződés, amikor az olefin molekula (itt most 2-butén) reagál a HF sav katalizátorral.



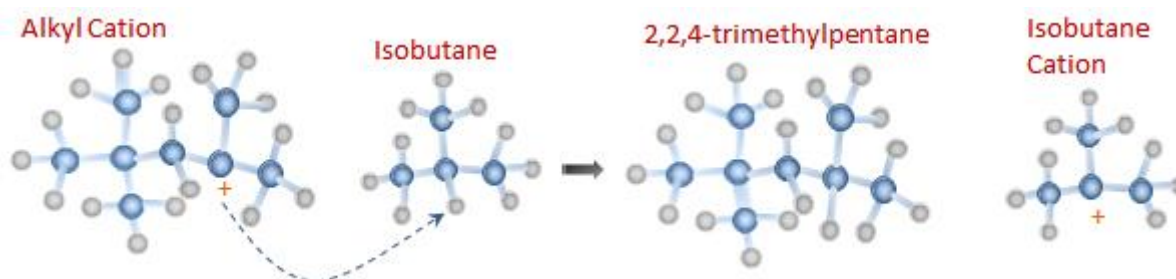
A fluor nagyon elektronegatív, ezért fluorid ion formájában könnyen disszociál a hidrogéntől. Az olefin kettős kötése ellenben szívesen fogadja a HF-ből felszabaduló hidrogén iont és karbokationt képez. A második lépésben a fenti kation izobután kationná rendeződik át.



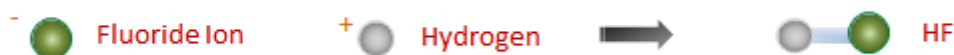
Az átrendeződés után az izobután kation egy másik olefinnel reagál és egy nagyobb méretű alkil kation képződik. Ennek oka, hogy az izobután kation elektronszegény lévén elektronsűrű molekulát keres (amit az olefin kettős kötése személyében talál meg) és azzal szívesen reagál.



Végül a folyamat lezárásaképpen képződött alkil kationnak egy hidrogén kell felvennie. A hidrogén atom a jelen lévő izobutánból származik, mert az a terciér szénatomján lévő hidrogént könnyen átadja. Az eredmény egy telített izoparaffin molekula és egy új izobután kation, mely egy következő lépésben a fentiekhez hasonlóan reagál egy újabb olefínnel.



Lánczáródási lépésben a fluorid ion felvesz egy hidrogéniont és visszaalakul HF savvá, hiszen a katalizátor definíciószerűen nem használódik el a reakció során.



C. Főbb technológiai paraméterek

A hagyományos technológiai paraméterek mellett, mint a hőmérséklet, nyomás vagy a térsűrűség, a saverősség, ill. az izobután/olefin (I/O) arány a két meghatározó paraméter. A hőmérséklet, ill. a nyomás alapvetően a választott technológia által definiált.

Az I/O arány azért jelentős, mert az alkil kation az izobutánból nyeri a hidrogént a végtermék képződéséhez. Amennyiben alacsony az I/O arány, a lánc záródása helyett további láncnövekedési reakció révén nemkívánatos hosszabb láncok alakulhatnak ki. Ezek egyrészt csökkentik az alkilat minőségét (akár a dízel forrponntartományba is eshetnek a molekulák), másrészt savban oldódó olajos fázist eredményezhetnek, ami a saverősséget csökkenti (regenerálni kell a savat). Jellemzően ez a technológiai paraméter 6-10:1 az izobután javára.

A sav katalizátorként van jelen, és egy szükséges minimum mennyiség/erősség szükséges a reakciók hatékony véghezviteléhez. A saverősség csökkenése következtében mellékreakciók játszódhatnak le. Például szerves fluoridok képződhetnek, melyek a termékkel együtt távoznak a reaktorból, tovább csökkentve a saverősséget/mennyiséget. Öngerjesztő

folyamatként (egyre kisebb saverősség, egyre fokozódó fluoridképződés) végül extrém esetben szinte teljesen eltűnhet a sav a rendszerből.

A reakció hatékonysága szempontjából jelentős a keverés intenzitása (ill. az alapanyag bevezetés hatékonysága), ugyanis az izobután nem oldódik a savban, míg az olefin igen. A reakcióközeg tehát két folyadék fázis emulziója.

D. Technológiai megoldások összehasonlítása

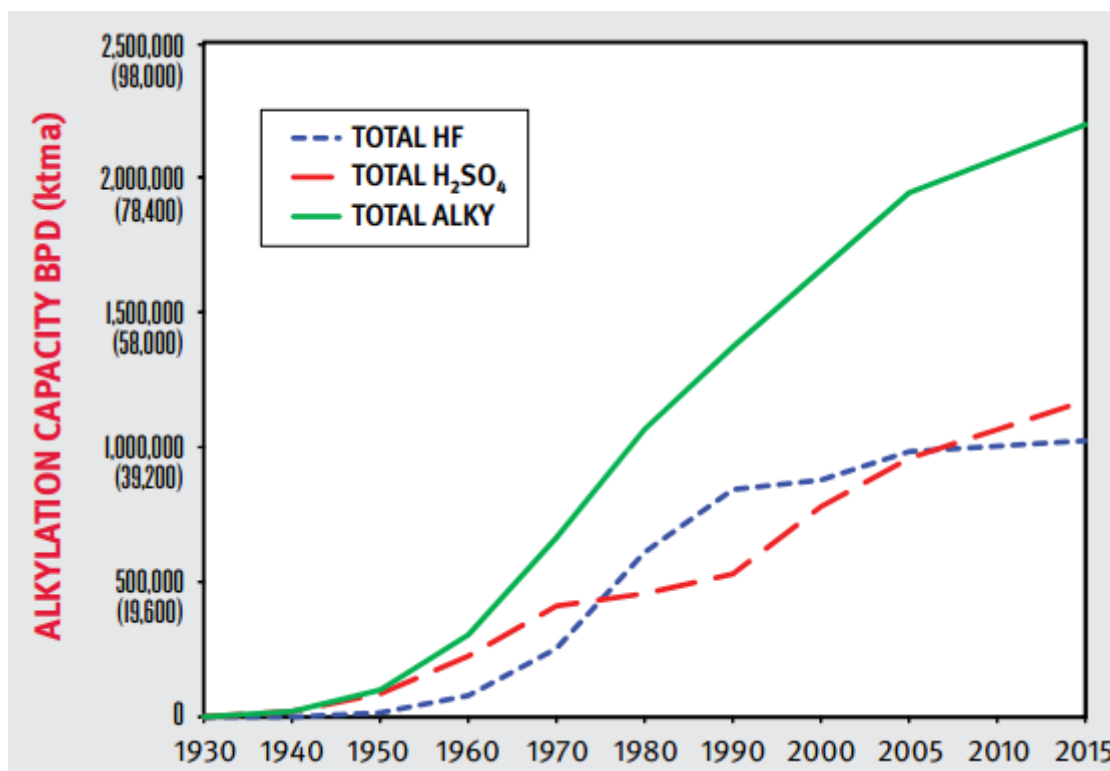
Alapvetően két fő technológia érhető el a piacon, amelyek a sav minőségében különböznek: kénsavas, ill. HF-os technológiák. Különböző olefin alapanyag molekulákat megvizsgálva azt tapasztalhatjuk, hogy mind a kénsavas, mind a HF-os technológiák hasonló oktánszámú terméket eredményeznek (ld. alábbi táblázat), jellemzően 94-98-as kísérleti oktánszámmal.

Kiindulási olefin	RON	MON
propilén	91-93	89-92
2-butén	96-98	92-94
1-butén	90-98	88-94
i-butén	94-95	91-93
amilén	89-92	88-90

Kivétel a fenti tapasztalat alól az 1-butén, mert ebben az esetben az oktánszám HF használata során alacsonyabb (90-92), míg H₂SO₄ használata során magasabb (96-98). A magyarázat, hogy kénsavas alkilezés esetén, a reakció során az 1-butén izomerizálódik 2-buténné, míg HF alkilezés esetén nem. Az 1-buténből nagyobb mennyiségű dimetil-hexán keletkezik, amely molekuláknak ugyanakkor kisebb az oktánszáma, mint a 2-buténekből keletkező trimetil-pentánoké.

A táblázat mutatja a propilén, ill. az amilén alapú alkilezés eredményét is. Ebből leszűrhető, hogy ezen alapanyagok használata rontja az alkilát minőségét. Ugyanakkor az alkilát mennyisége nő, ezért a piaci, technológiai körülmények mérlegelésének tárgya, hogy a propilént érdemes-e esetleg alkilezni. Amilént (C₅ olefineket) ritkán alkileznek, mert nehéz viszonylag koncentrált C₅ olefin frakciót előállítani, a ballasztként keresztülvitt telített molekulák viszont energetikailag nagyon megnövelik feldolgozási költségeket.

Amint az 1. ábrán is látszik, az alkilezési technológia napjainkban is töretlen népszerűségnek örvend és a működő kapacitások folyamatosan nőnek (újabb üzemek épülnek, a régiék kapacitását növelik). A kénsavas technológiák az utóbbi időben népszerűbbek, alapvetően a biztonságosabb üzemeltetésük miatt. Ismét meg kell említeni, hogy a termék (az alkilát benzin) kitűnő minőségű benzin keverőkomponens, hiszen aromástartalma nulla, kéntartalma nulla, oktánszáma pedig nagyjából megegyezik a végtermék oktánszámával. A finomítók tehát érdekelték a minél nagyobb alkilát termelésben, mert ennek termékbe keverésével nő a keverési flexibilitásuk, gyengébb minőségű (magasabb aromás, ill. kéntartalmú) keverőkomponenseket is el lehet keverni a végtermékben.



1. ábra. A világ alkilezési kapacitásának változása

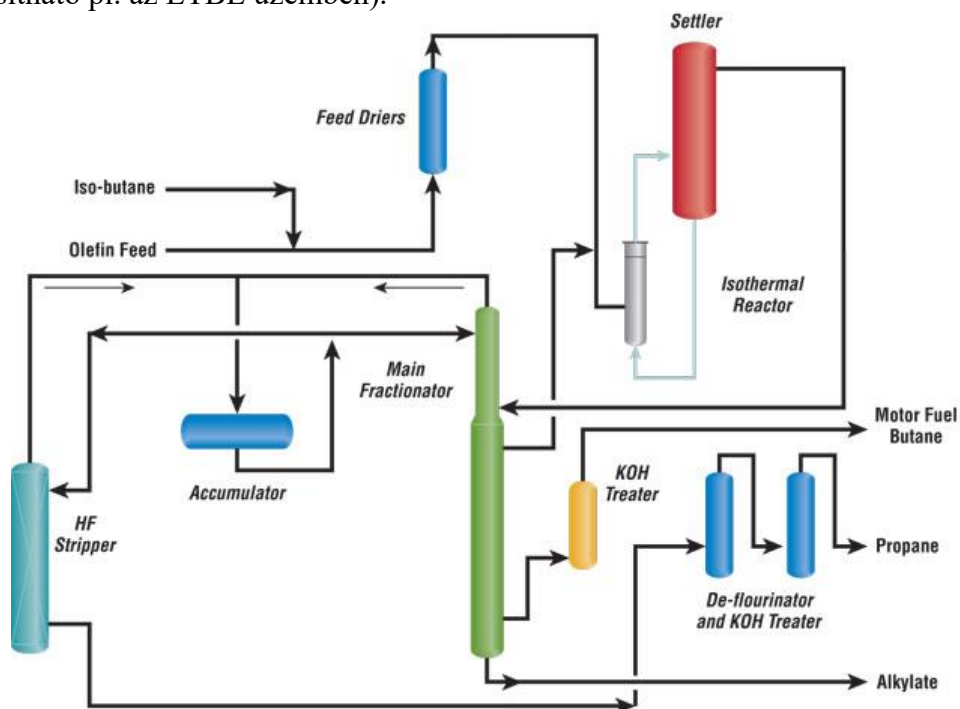
Katalizátor/technológia	HF	H ₂ SO ₄
Savfogyás	alacsony	magas
Savkezelés költsége	alacsony	magas
Hőmérséklet	~25-35°C	0-10°C
Hűtés	hűtővíz elég	mélyhűtés szükséges

E. Hidrogén-fluridos technológiák

A HF-ot használó technológiák között a UOP (Universal Oil Products) cég technológiája az egyik legelterjedtebb, világszerte mintegy 150 finomítóban használják (többek között a MOL Nyrt. százhalombattai egységében is). A technológiát 1941-ben vezették be a piacra. A technológia egyik jellemzője, hogy a reaktorból kilépő reakcióelegyet a sav ülepítése után az izosztripernek nevezett főfrakcionáló toronyban egy lépésben választja szét (2. ábra).

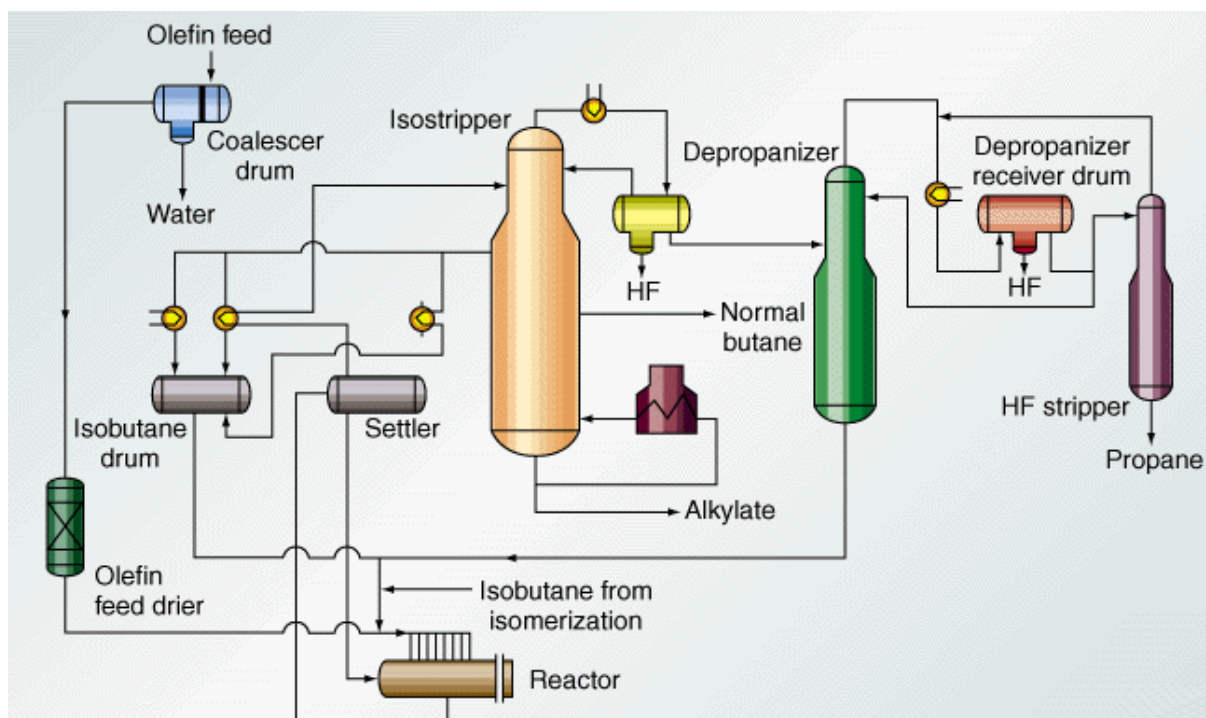
A torony fejen a könnyű komponenseket veszik el (propán), míg oldal elvételként kerül elválasztásra az izobután döntő része. Az izobután anyagáram az alapanyag szárítóból érkező szénhidrogén eleggyel keveredik a reaktor előtt (a szárítás töltetes oszlopon történik, célja a víznyomok eltávolítása, ami ugyanis a savat hígítja). A fejtermékkel elvitt izobután/sav a HF sztripperben kerül elválasztásra és az izosztriperen keresztül visszacirkuláltatásra a reaktorba.

Problémát okozhatnak a butadiének, ezek ugyanis a magas reaktivitásuk miatt gyorsan polimerizálódnak és ráadásul jelentős savfogyáshoz is vezetnek. Szelektív hidrogénezéssel a butadiének olefinekké redukálhatók (ez a lépés nem része az alkilezési technológiának, megvalósítható pl. az ETBE üzemben).



2. ábra. A UOP HF alkilezési technológiája

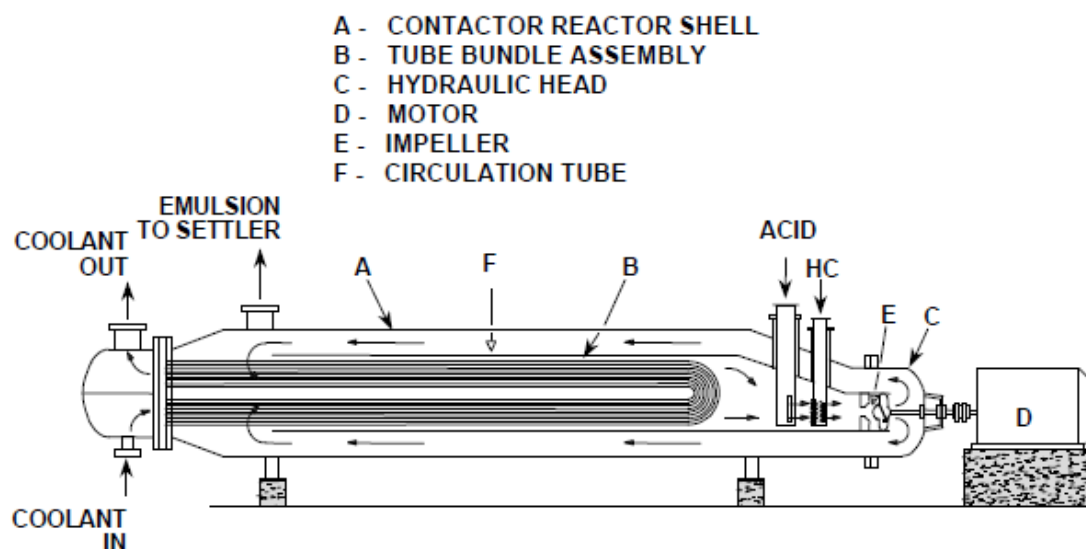
Hasonló felépítéssel működik a Phillips cég HF alkilező technológiája is (3. ábra). A reaktor itt horizontális elrendezésben található.



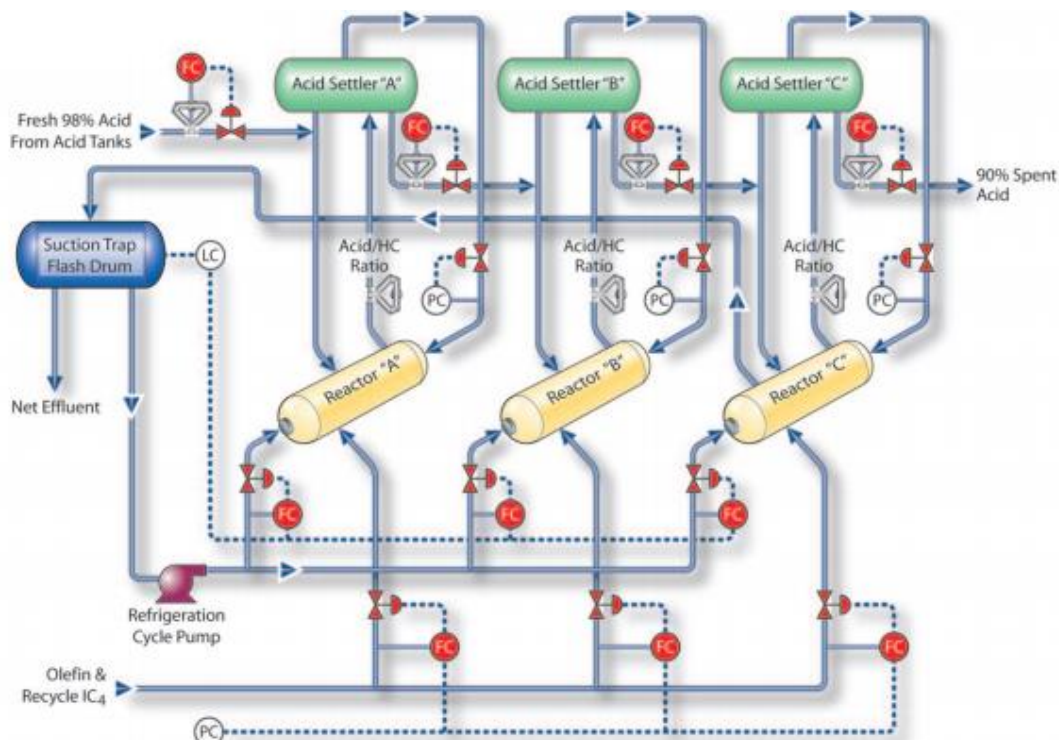
3. ábra. A Phillips (Conoco Phillips) HF alkilezési technológiája

F. Kénsavas technológiák

A kénsavas technológiák közül a legelterjedtebb a DuPont™ STRATCO® Effluent-Refrigerated technológiája, mintegy 90 működő üzemmel. A technológia központi egysége a reaktor szekció, ahol 3-6 Contactor reaktor üzemel (4. ábra). A szénhidrogén alapanyag szempontjából párhuzamosan vannak kötve a reaktorok, míg a sav szempontjából sorosan (5. ábra). A reaktorban belső cirkulációt alakítanak ki egy beépített impeller segítségével.



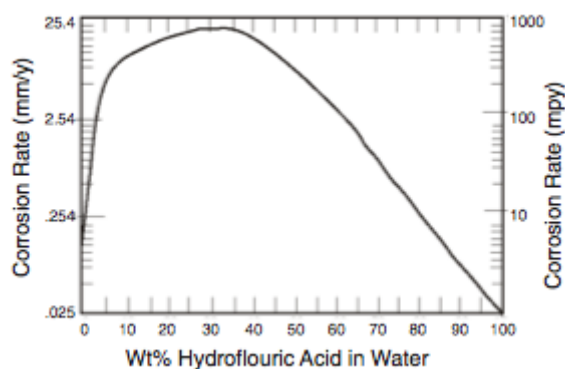
4. ábra. A STRATCO technológia Contactor reaktora



5. ábra. A STRATCO technológia reaktor szekciója

G. Technológiai kihívások

- Többfázisú emulziós rendszer: egy telített szénhidrogén fázis és egy másik savas folyadék, amelyben az olefin igen, a parafin nem oldódik.
- Víztartalom: a savat hígítja, ezért fontos az alapanyag szárítása (molekulaszita), hogy a katalizátort megóvjuk.
- A savkatalizátor koncentrációja: nagy koncentráció esetén az alkilezés, kisebb koncentrációk esetén a polimerizálás válik preferálttá.
- Reaktánsok aránya: megfelelő mennyiségben kell biztosítani az izobután alapanyagot.
- Hőmérséklet beállítása: magasabb hőmérsékleten gyorsabb a reakció, de a minőség gyengébb.
- Katalizátor pótlás: HF vízzel azeotrópot képez, a termékből sztirppelni kell
- Hulladék kezelés: speciális ismereteket, rutinokat igényel.
- Biztonsági kérdések: HF halálos mérgező! Nedvesség hatására agresszív savként viselkedik, korrozív és csontig mar, ha a bőrre cseppen. A legnagyobb veszélyt a HF felhők okozzák, amik több kilométeren keresztül utazhatnak a levegőben. Gőzfüggőnnyel lehet védekezni a HF felhő vándorlása ellen. H_2SO_4 : szintén mar, de csak helyben és kevésbé mérgező
- Kénsavas technológiának nagy a hűtési energiaigénye, viszkozitás miatti szivattyúzási és anyagtranszfer gondok adódhatnak. Külső regenerálás, nagy fajlagos sav felhasználás.
- Korrozíó. Mivel savas közegekről beszélünk, a szerkezeti anyagok korrozíója nagyon lényeges probléma. Minél vízesebb a sav, annál nagyobb a korrozíósebesség. A HF esetét mutatja a 6. ábra. Jól látszik, hogy már 70%-os HF koncentráció alatt meghaladja az 1 mm/év nagyságrendet (a lyukadások pedig a fent említett biztonsági problémákat okozzák).



6. ábra. A HF/víz elegy korrozíósebessége a HF koncentráció függvényében

2. Az alkilezés általában

Az alkilezés (vagy más szóval alkilálás) tulajdonképpen egy további alkil csoport bevitelét jelenti egy meglévő molekulába. Attól függően, hogy a meglévő molekula milyen anyagminőségű atomjára visszük be az alkil csoportot, beszélhetünk C-alkilezésről, O-alkilezésről, N-alkilezésről, stb. A bevitel módja lehet szubsztitúció vagy addíció.

A különböző atomokra bevitt alkil csoport eredményeképpen különböző típusú vegyületek állíthatók elő. Az alábbi táblázat összefoglalja a keletkező vegyület típusokat:

O	N	C	FÉM	S	P
ÉTER	AMIN	Friedel-Crafts	FÉM-ALKIL Pb, Si	MERKAPTÁN	FOSZFIN

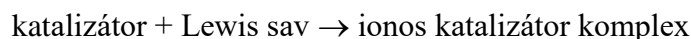
Alkilező szerek lehetnek olefinek, alkoholok, halogenidek, szulfátok, nitrátok, karbonátok, epoxidok. Néhány példa:

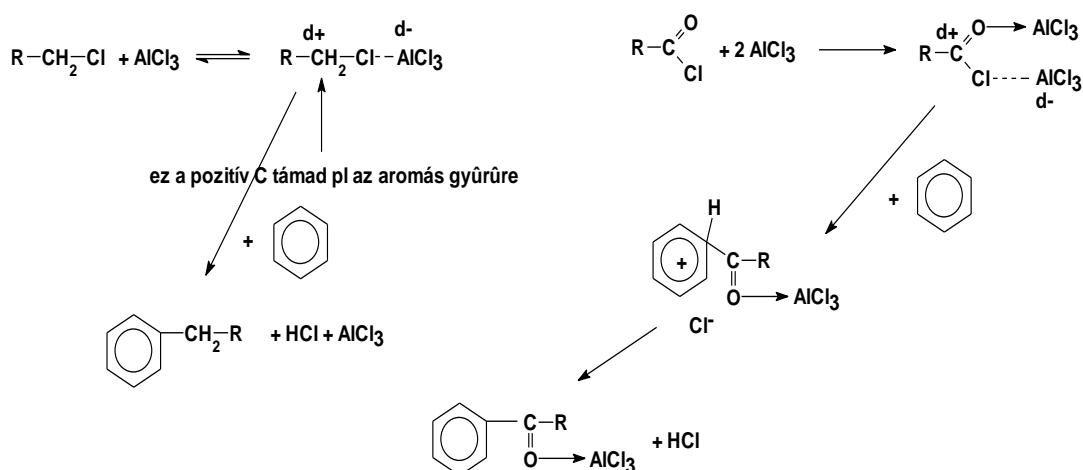
O- alkilezés	vízlevonás: éter előállítás, kénsavval, katalitikusan (Al_2O_3)
N-alkilezés	különböző rendűségű aminok előállítása R-X, metanol, $\text{etilénoxid} + \text{NH}_3 \Rightarrow \text{etanolamin}$
C-alkilezés	aromás, Fr.-Cr. v. aktív CH_2 csoporton, pl. malonészter szintézisek alkilát benzín gyártás, Brönsted sav katalízis, olefin + i-paraffin
Si-alkilezés	$\text{Si} + 2 \text{CH}_3\text{Cl} \Rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ réz katalizátor, 200-400°C, Cu-Si ötvözetrel töltött oszlopon vezetik át a gázokat

3. C-alkilezés

A szénatomon végzett alkilezést többféleképpen lehet kivitelezni. Friedel-Crafts reakcióknak nevezünk tágabb értelemben minden olyan szubsztitúciós, izomerizációs, eliminációs, degradációs, polimerizációs vagy addíciós reakció, amelyik Lewis vagy Brönsted sav katalitikus hatására megy végbe.

Szűkebb értelemben C-alkilezési és C-acilezési reakciók, amelyek Lewis sav hatására mennek végbe. Például:





Brönsted sav katalizálta reakciókban szintén megvalósulhat a C-alkilezés. Ilyen esetekben az alkilezőszer protonálódik és ez hozza létre a reaktív centrumot.

A használatos katalizátorokat csoportosíthatjuk jellegük szerint, de mindenképpen savas funkcióval rendelkeznek:

- Lewis savak: AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4
- Fémalkilek: AlEt_3 , fémalkoxidok
- Protonsavak: H_2SO_4 , HF, HF/ BF_3
- Savas zeolitok: mordenit, ZSM
- Ioncserélő gyanták.

4. Heterogén katalizátorok osztályozása reakciók szerint

Az alábbi táblázat összegzi, hogy a különböző típusú heterogén katalizátorok milyen reakciók esetében hatékonyak, ill. néhány felsorol néhány katalizátor példát. Számunkra jelenleg a 3. csoport az érdekes.

Katalizátorok osztályai	Reakciócsoportok	Példák
1. Fémek (vezetők)	Hidrogénezés (ammóniaszintézis) Dehidrogénezés Hidrogenolízis Oxidáció	Fe, Co, Ni Ru, Rh, Pd Ir, Pt Ag, Cu
2. Fénoxidok és szulfidok (félvezetők)	Oxidáció Redukció Dehidrogénezés Ciklizáció Hidrogénezés Deszulfurizálás Denitrogénezés	V_2O_5 , CuO NiO, ZnO, CoO Cr_2O_3 , MoO_3 WS_2 , MoS_2 Ni_3S_2 , Co_9S_8
3. Szigetelő oxidok és savak	Hidratálás Dehidratálás Izomerizáció Polimerizáció <u>Alkilezés</u> Krakkolás	Zeolitok, ioncseréltek $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{Cl vagy F})$ Hordozós savak H formájú zeolitok

A fenti táblázat 3. csoportjában felsorolt savas jellegű katalizátorok aktivitássorrendjét szemlélteti az alábbi táblázat. Több reakciótípus esetén eltérően viselkednek az egyes katalizátorok, de jól látható hogy az utolsó sorban bemutatott Lewis sav már alacsony hőmérsékleten is aktív, ill. magas konverziót produkál (a többi példához viszonyítva).

Savas katalizátorok a növekvő aktivitás sorrendjében	n-C ₅ izomerizáció Pt + hordozó Reakcióhőmérséklet °C-ban	Propilén polimerizáció 200°C-on Konverzió %	n-heptán krakkolása, a 10% konverzió eléréséhez szükséges hőmérséklet
α-alumíniumoxid	Inaktív	0	inaktív
szilíciumdioxid	Inaktív	0	inaktív
ZrO ₂	Inaktív	0	inaktív
TiO ₂	Inaktív	0	inaktív
Kis felületű γ-Al ₂ O ₃	500°C	< 1 %	inaktív
Nagy felületű γ-Al ₂ O ₃	450°C	0-5 %	490°C
Klórozott γ-Al ₂ O ₃	430°C	10-20 %	475°C
Magnézium-szilikát	400°C	20-30 %	460°C
Heteropolisavak	nem stabil	70-80 %	nem stabil
Fluorozott γ-Al ₂ O ₃	380°C	> 80 %	420°C
Alumíniumszilikát	360°C	> 90 %	410°C
Ioncserélt zeolitok	260°C	> 95 %	350°C
Szilárd foszforsavak	-	90-95 %	nem stabil
AlCl ₃ , HCl/Al ₂ O ₃	120°C	100 %	100°C

5. Zeolitok

A zeolitok szigorúan rögzített kristályszerkezetű eredetileg természetes aluminoszilikát ásványok, de mesterségesen is előállíthatóak a célnak megfelelően. Szabályos szerkezetű molekuláris méretű üregeket és ezeket összekötő csatornákat, az alumínium negatív töltését kiegyenlítő kationokat és szerkezetileg kötött vizet tartalmaznak.

Általános képlet: $M_pO_q[Al_{p+2q}Si_rO_{2p+4q+2r}] \cdot sH_2O$

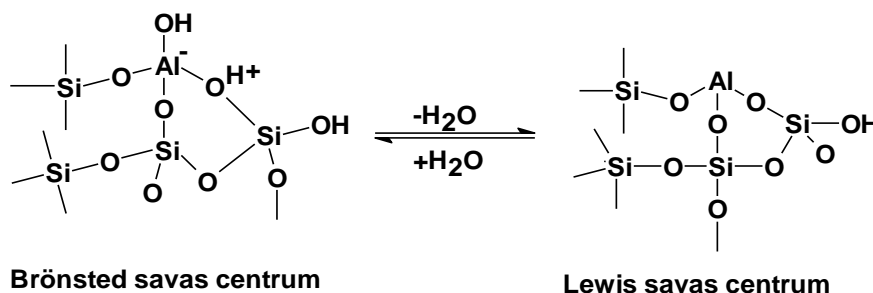
A típusú zeolit: $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$

(kübös)

L típusú zeolit: $K_9Al_9Si_{27}O_{72} \cdot 22H_2O$

(hexagonális)

Mordenit: $Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$



Zeolitok fontosabb jellemzői, amelyek befolyásolják fizikai-kémiai tulajdonságaikat:

- Si-Al arány
- kristályforma
- beépült kation.

Katalitikus alkalmazásuk izomerizálási, krakkolási, alkilezési, polimerizálási, dehidratálási, oxidációs vagy ciklizálási reakciókban lehetséges.

Zeolitok katalizátorként való alkalmazásánál három fő szempont van:

- geometriai-sztérikus molekulaszűrő hatás
- anyagtranszport a pórusokban - alak-szelektivitás
- felületi aktív centrumok - savas helyek.

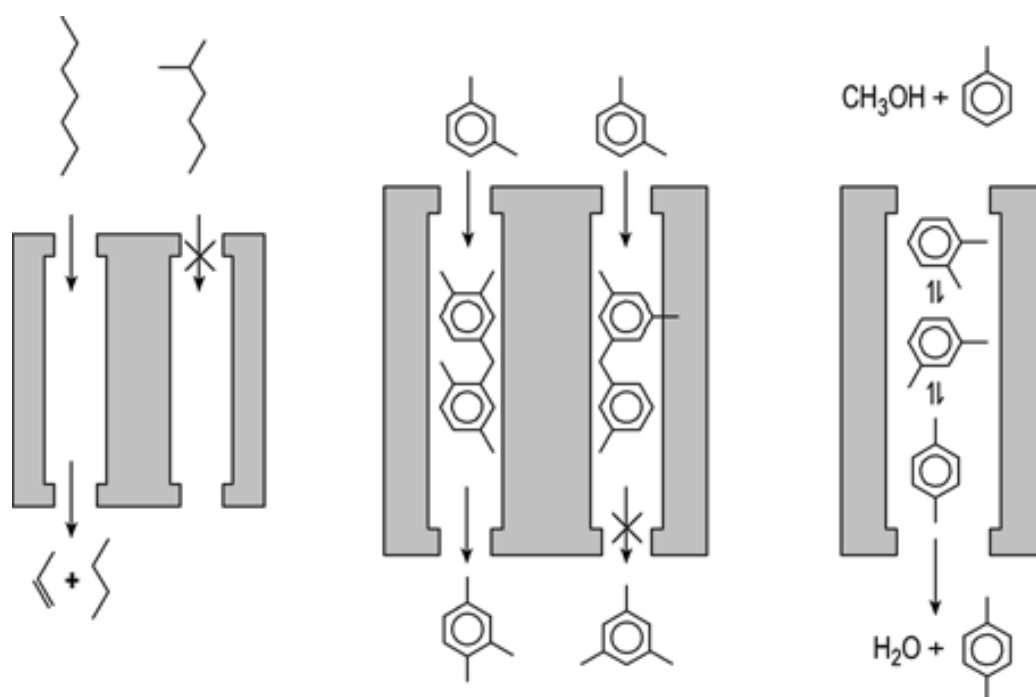
Karbónium ionok a katalizátorfelületen: Magyarázni kell a töltés elválást a felületen (itt nincsenek a reaktánsok solvatált állapotban!):

- töltés vándorlás az adszorbeált molekula szénatomjai között
- a zeolit pórusaiban a töltés eloszlik a környező oxigén ionokon, így a molekuláris méretű pórus helyettesíti az oldószer által képezett solvátburkot.

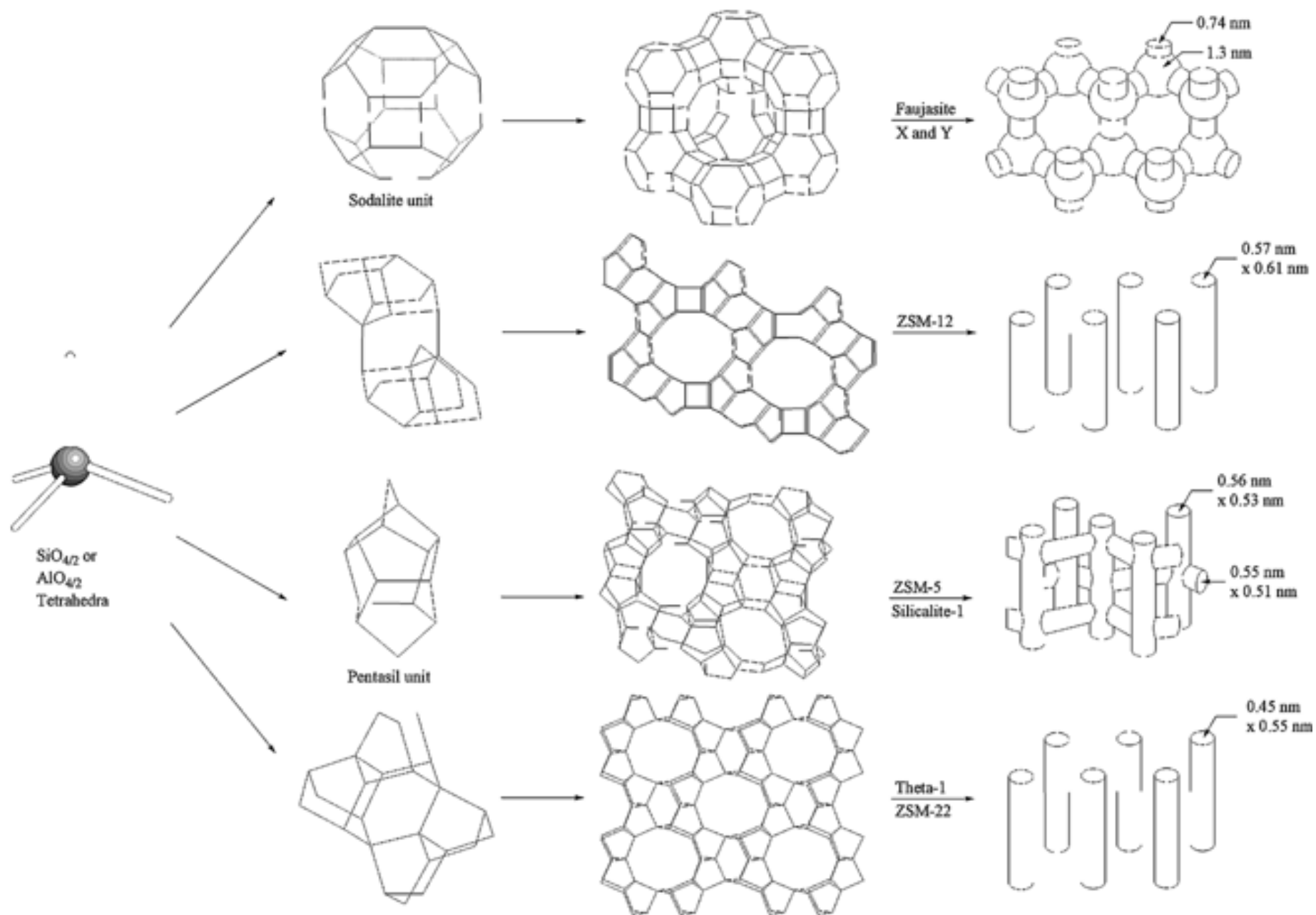
A zeolit felületén az aktív helyek egy Lewis-savas centrum (Al^{3+} ion üres p pályával) és egy Brönsted-savas centrum (proton donor hidroxil csoport) kombinációjával jönnek létre. Katalizátorhordozóként is használják a zeolitokat, az aktív komponens beépítése ioncserével vagy a zeolit készítése közben történhet. Mesterséges zeolitok előállítására az ún. hidrotermális kristályosítást használják.

A zeolitok különleges osztályát képezik a szilikalitok, nagy szilícium tartalmú anyagok, ezeknek sav és hőállóságuk jobb, továbbá katalitikus tulajdonságaik is különlegesek.

AIPO - alumínium-foszfát alapú zeolitok, ezek is számos új tulajdonsággal rendelkeznek.

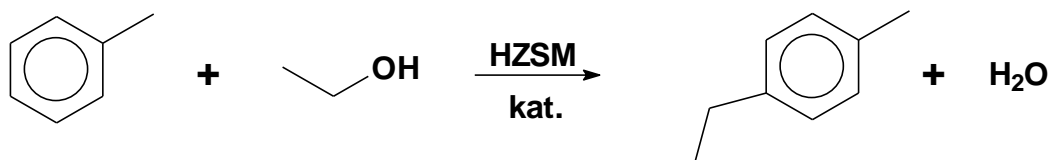


Toluol gőzfázisú alkilezése etanollal HZSM zeolit katalizátoron



6. Az alkilezési laborfeladat

A laboratóriumi feladat toluol alkilezése etanollal p-etil-toluollá:



A HZSM katalizátor a MOL Nyrt. százhalombattai finomítójában használt, zeolittartalmú krakk-katalizátor, amit gázolajfrakciók dermedéspontjának csökkentése céljából végzett krakkolásnál alkalmaznak. A reakcióban megnyilvánul a zeolit alakszelektivitása, mivel a para termék keletkezik többségben (az orto és meta termékekkel szemben).

A reakciót egy üvegből készült csőreaktorban hajtjuk végre, amit szabályozott hőmérsékletű kemencével fűtünk. A reaktorba nitrogén gázt vezethetünk, amelynek térfogatáramát differenciálmánométerrel mérjük. A toluol-etanol elegy adagolását szinkronmotoros adagolóval végezzük, az adagolás sebességét az orsó menetemelkedésének változtatásával, ill. a fecskendő átmérőjének megválasztásával állítjuk be. A reakciótermékeket vizes hűtőn lekondenzáltatjuk, majd egy szedőedényben felfogjuk. A kondenzáltatott reakciótermékek elemzése gázkromatográfiával történik.

A feladat során a készüléket 350°C-ra fűtjük, nitrogén áramban a reaktorba adagolunk toluol-etanol elegyeket, a T:E arányt 5:1 és 1:1 között változtatva. Változtathatjuk továbbá a hőmérsékletet 320 és 360 °C között, valamint a térsébséget.

Munka és tűzvédelmi előírások: A toluol és az etanol fokozottan tűzveszélyes és egyben mérgező anyagok. A velük való munkánál kellő körültekintéssel kell eljárni. A készülék tömítettségét a felfűtés előtt ellenőrizni kell. A reaktor törése esetén a toluol-etanol elegy adagolását azonnal le kell állítani.

Felhasznált irodalom

- http://www.refinerlink.com/blog/Liquid_Gold_Black_Box
- stratfordengineering.com/reference-library
- http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/consulting-services-and-process-technologies/consulting-services-and-process-technologies-landing/documents/STRATCO_Alkylation%20Technology.pdf