



DOI: 10.22034/ijche.2024.442504.1394

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Studying of the Synergistic Effect of H-ZSM-5 Zeolite and γ -Alumina as the Supports of an Promoted Iron Catalyst for the Production of Light Olefins from Synthesis Gas

Kh. Shahmirzadi¹, A. Zamaniyan^{2*}, S. R. Shabanian³, Y. Zamani⁴

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, Noshirvani University of Technology

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry

3- Assistant Professor of Chemical Engineering, Noshirvani University of Technology

4- Assistant Professor of Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry

Email: zamaniyana@ripi.ir

Abstract

The production of light olefins, are the key components in petrochemical industries, is possible via different technologies. The Fischer-Tropsch (FT) process as a proper method, aims to convert syngas to light olefins with high selectivity over a proper catalyst, reduce methane formation, and avoid the production of excess CO₂. In this research, Fe/Co/ γ -Al₂O₃ and Fe/Co/ γ -Al₂O₃+H-ZSM-5 catalysts synthesized by the IWI procedure to research the effects of H-ZSM-5 zeolite addition on the catalytic activity and selectivity in a fixed-bed reactor were characterized. Characterization of catalysts was carried out using XRD, BET, H₂-TPR. Operation of synthetic catalysts conducted in a temperature range of 260–280–300 °C, pressure range of 1–5–10 bar, H₂/CO feed ratio of 1.3 and a space velocity of 2 L.g/h. By adding 20% of zeolite H-ZSM-5 to gamma-alumina support, the production of light olefins increased from 7.86% to 8.49%, the percentage of carbon monoxide increased from 23.76% to 26.42% and also The selectivity of CH₄ decreased from 89.43% to 41.28%.

Received: 9 February 2024

Accepted: 10 August 2024

Page Number: 102-115

Keywords:

Production of Light Olefins, Fischer-Tropsch Synthesis, H-ZSM-5 Zeolite, Fe-Co/ γ -Al₂O₃+H-ZSM-5, Synergistic Effect

Please Cite this Article Using:

Shahmirzadi, Kh., Zamaniyan, A., Shabanian, S. R., & Zamani, Y. (2025). Studying of the Synergistic Effect of H-ZSM-5 Zeolite and γ -Alumina as the Supports of an Promoted Iron Catalyst for the Production of Light Olefins from Synthesis Gas. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(139), 102-115, [In Persian].



مطالعه و بررسی اثر هم‌افزایی زئولیت H-ZSM-5 و گاما-آلومینا به‌عنوان پایه کاتالیست آهن ارتقاء یافته برای تولید الفین‌های سبک از گاز سنتز

خدیجه شهمیرزادی^۱، اکبر زمانیان^{۲*}، سیدرضا شعبانیان^۳، یحیی زمانی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

۲- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

۴- استادیار شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

پیام نگار: zamaniyana@ripi.ir

چکیده

تولید الفین‌های سبک، به‌عنوان اجزای کلیدی در صنعت پتروشیمی با استفاده از فناوری‌های مختلف امکان‌پذیر است. فرایند فیشر-تروپش (FT) به‌عنوان یک روش مناسب، با هدف تبدیل گاز سنتز به‌وسیله کاتالیست مناسب به الفین‌های سبک باگزینش‌پذیری بالا، کاهش تشکیل متان و جلوگیری از تولید CO₂ اضافی، بسیار مهم است. در این تحقیق، کاتالیست‌های Fe/Co/γ-Al₂O₃+H-ZSM-5 و Fe/Co/γ-Al₂O₃ تهیه و اثر هم‌افزایی زئولیت H-ZSM-5 بررسی شد. خصوصیات کاتالیست‌ها با آنالیزهای BET، XRD و H₂-TPR مشخص شد. عملکرد کاتالیست‌های سنتزی، در شرایط عملیاتی محدوده دمای ۲۶۰-۲۸۰-۳۰۰ درجه سلسیوس و محدوده فشار ۱۰-۵-۱ بار، با نسبت هیدروژن به منواکسید کربن ۱/۳ و سرعت فضایی ۲ نرمال لیتر بر گرم کاتالیست، بررسی شده است. با افزودن مقدار ۲۰٪ از زئولیت H-ZSM-5 به پایه گاما-آلومینا، تولید الفین‌های سبک، از ۷/۸۶٪ به ۸/۴۹٪، میزان درصد منواکسید کربن از ۲۳/۷۶٪ به ۲۶/۴۲٪ افزایش و هم‌چنین، میزان گزینش‌پذیری CH₄ از ۸۹/۴۳٪ به ۴۱/۲۸٪ کاهش یافت.

کلیدواژه‌ها:

تولید الفین‌های سبک،

سنتز فیشر-تروپش،

زئولیت H-ZSM-5،

کاتالیست

Fe-Co/γ-Al₂O₃+H-ZSM-5.

اثر هم‌افزایی

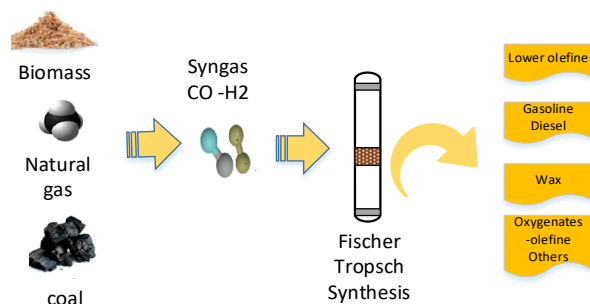
* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت

استناد به مقاله:

شهمیرزادی، خدیجه، زمانیان، اکبر، شعبانیان، سیدرضا، و زمانی، یحیی. (۱۴۰۴). مطالعه و بررسی اثر هم‌افزایی زئولیت H-ZSM-5 و گاما-آلومینا به‌عنوان پایه کاتالیست آهن ارتقاء یافته برای تولید الفین‌های سبک از گاز سنتز، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴ (۱۳۹)، ۱۱۵-۱۰۲.

۱. مقدمه

الفین‌های سبک $C_2 - C_4$ ، جزء پرمصرف‌ترین مواد اولیه مهم در صنایع پتروشیمی است که به‌عنوان واسطه‌های شیمیایی برای تولید پلیمرها، حلال‌ها، داروها و شوینده‌ها به‌کار می‌رود [۱،۲]. کاهش سوخت‌های فسیلی، افزایش بهای سوخت‌های مایع و توسعه فرایندهای پلیمریزاسیون، نیاز جهان به تأمین خوراک اولیه را بیش‌ازپیش تشدید می‌کند. از این‌رو، محققان به‌دنبال روشی برای یافتن هیدروکربن‌ها و سوخت‌های مایع هستند که از آن، به‌عنوان جای‌گزین سوخت‌های فسیلی استفاده کنند. بدین منظور، سنتز فیشر-تروپش^۱ به‌عنوان منبعی مناسب در تأمین طیف وسیعی از ترکیبات آلی جلب توجه می‌کند [۳]. سنتز فیشر-تروپش یک فرایند شیمیایی-کاتالیستی است که به‌عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین فرایندها در حل بحران انرژی ظاهر شده است [۴]. که طی این فرایند، گاز سنتز (مخلوطی از گازهای CO و H_2) که از زغال سنگ، گاز طبیعی یا زیست‌توده به‌دست می‌آید به‌عنوان خوراک اصلی استفاده می‌شود و به‌واسطه یک کاتالیست مناسب به سوخت‌های قابل حمل و مواد شیمیایی با ارزش تبدیل می‌شود. از میان محصولات تولیدشده با این سنتز، می‌توان به انواع ترکیبات خطی و شاخه‌دار الفینی، پارافینی و الکل‌ها اشاره کرد [۵].

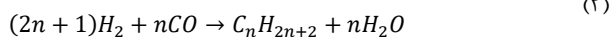
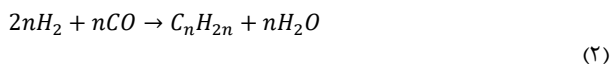


شکل ۱. طرحواره فرایند تبدیل گاز طبیعی به فراوردهای با ارزش از راه سنتز فیشر-تروپش.

Figure 1. Schematic of the process of converting natural gas into valuable products through Fischer-Tropsch synthesis.

سنتز فیشر-تروپش را می‌توان به‌صورت یک واکنش پلیمریزاسیون (بَسپارش) مرحله‌ای در نظر گرفت، که از مدل اندرسون-شولز-فلوری^۲ پیروی می‌کند و سبب تولید طیف وسیعی از هیدروکربن‌ها، از متان تا محصولات سنگین با عدد کربن بالا

می‌شود [۶]. در سنتز فیشر-تروپش، سه واکنش اصلی رخ می‌دهد که عبارت‌است از؛ واکنش شیفت آب و گاز^۳، که در آن هیدروژن، طی برهم‌کنش CO و H_2O تشکیل می‌شود، دومین واکنش، واکنش پلیمریزاسیون است که شامل تبدیل گاز سنتز به هیدروکربن‌ها از جمله الفین و پارافین است، سومین واکنش مربوط به واکنش متاناسیون است که شامل هیدروژناسیون ساده، منواکسید کربن یا دی‌اکسید کربن به متان است [۷].



کاتالیست، اصلی‌ترین و مهم‌ترین نقش را در سنتز فیشر-تروپش ایفا می‌کند. طی سال‌های گذشته تحقیقات در مورد توسعه کاتالیست، به‌منظور افزایش تولید الفین‌های سبک و کاهش گزینش‌پذیری متان مد نظر قرار گرفته است. به‌همین‌روی، به‌منظور افزایش کارایی، کاتالیست‌های سنتز فیشر-تروپش معمولاً از چندین جزء پایه، فاز فعال و ارتقاءدهنده تشکیل می‌شوند. البته حضور ارتقاءدهنده الزامی نیست، ولی در برخی موارد استفاده از آن نتایج بسیار ارزشمندی را در بر دارد [۸]. فلزات فاز فعال مورد استفاده در فرایند فیشر-تروپش شامل Co ، Fe ، Ni و Ru است، ولی به‌دلیل توجیه‌پذیری اقتصادی، از فلزات آهن و کبالت، در مقیاس صنعتی استفاده می‌شود [۹،۱۰]. فاز فعال مورد استفاده در ساخت کاتالیست معمولاً به‌گونه‌ای انتخاب می‌شود تا بیشترین گزینش‌پذیری را برای محصول مطلوب محقق‌سازد و تولید محصولات نامطلوب را در فرایند به حداقل برساند. کاتالیست‌های مبتنی بر آهن به‌دلیل گزینش‌پذیری بالای الفین‌های سبک، پایداری مکانیکی و تحمل بیشتر در برابر آلاینده‌ها نسبت به کاتالیست مبتنی بر کبالت، محل توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. کاتالیست مبتنی بر آهن، واکنش WGS را تشدید می‌کند، از این‌رو در مواردی که گاز سنتز تولیدی دارای نسبت‌های پایینی از هیدروژن به منوکسید کربن باشد، مانند گاز سنتز تولیدشده از گازی‌کردن زغال سنگ، استفاده از کاتالیست

3. Water Gas Shift

1. Fischer Tropsch Synthesis
2. Anderson-Schulz-Flory

برهم‌کنش قوی با زئولیت H-ZSM-5 کمک می‌کند [۲۸]. یک رویکرد جالب برای غلبه بر محدودیت‌های انتخابی محصول در سنتز فیشر-تروپش، استفاده از کاتالیست‌هایی با پایه ترکیبی است که در این حالت، یک پایه کمکی اسیدی، مانند زئولیت H-ZSM-5 با پایه‌های اکسیدی مورد استفاده ترکیب می‌شود [۲۹]. طبق تحقیقات، ترکیب پایه‌های آلومینا و زئولیت، سبب افزایش گزینش‌پذیری الفین‌های سبک می‌شود [۳۰].

از موارد مهم دیگر که در گزینش‌پذیری محصولات در فرایند فیشر-تروپش، تأثیرگذار است شرایط عملیاتی است که شامل دما، فشار، GHSV و نسبت H_2/CO است. معمولاً افزایش دمای فرایند سبب می‌شود تا توزیع، ب سمت محصولاتی با تعداد کربن کمتر سوق پیدا کند. از دیگر سو، افزایش نسبت هیدروژن به منوکسید کربن در خوراک ورودی، تولید هیدروکربن‌های سبک را افزایش می‌دهد [۳۱]. در بیشتر موارد افزایش فشار کل، فرایند را به سمت افزایش انتخاب‌پذیری ترکیبات سنگین هدایت می‌کند [۳۲].

هدف مطالعه حاضر، بررسی تأثیر افزودن زئولیت H-ZSM-5 به پایه $Al_2O_3 - \gamma$ بر خصوصیات کاتالیست و بررسی نتایج تست راکتوری کاتالیست، اعم از میزان تبدیل CO و گزینش‌پذیری هیدروکربن‌ها است. نوآوری این کار درابتدا، با بهره‌گرفتن از نتایج کار مینگیو دینگ همکاران [۳۳]، افزودن زئولیت H-ZSM-5 به کاتالیست و بررسی خواص ساختاری کاتالیست و عملکرد کاتالیست در طول سنتز فیشر-تروپش است. با این تفاوت که آن‌ها از پایه SiO_2 و فلزات Fe.Mn.K در کارشان استفاده کردند و هم‌چنین، افزودن H-ZSM-5، سبب کاهش گزینش‌پذیری نسبت به الفین‌های $C_2 - C_4$ شده بود، ولی در مطالعه حاضر، افزودن زئولیت H-ZSM-5 به پایه $Al_2O_3 - \gamma$ بررسی شد و سبب افزایش گزینش‌پذیری الفین‌های سبک از $7/86\%$ به $8/49\%$ شد.

۲. بررسی آزمایشگاهی

۲-۱ سنتز کاتالیست

کاتالیست‌های بررسی در این پژوهش شامل دو نوع کاتالیست، با نام‌های (FCA, FCAZ) است. نمک‌های فلزی آهن $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و کبالت $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ در حلال آب به مقدار کافی حل می‌شود، سپس، به روش تلقیح خشک بر روی پایه

مبتنی بر آهن، نتایج بهتری به همراه خواهد داشت. [۹-۱۲] هم‌چنین، کاتالیست‌های مبتنی بر کبالت، به دلیل فعالیت بالا، گزینش‌پذیری بالا نسبت به پارافین‌های خطی، تحمل غیرفعال‌سازی بالا، نداشتن حساسیت نسبت به اکسایش با بخار آب و هم‌چنین، انجام نشدن واکنش جابه‌جایی آب-گاز جلب توجه کرده است. بنابراین، برای کاتالیست‌های مبتنی بر کبالت، استفاده از گاز سنتز حاصل از گاز طبیعی، که نسبت H_2/CO بالایی دارد، ترجیح داده می‌شود [۱۳، ۱۴].

امروزه، به طور فزاینده‌ای استفاده از کاتالیست‌های دوفلزی، برای بهبود عملکرد، پایداری و فعالیت کاتالیست‌ها برای تولید مستقیم الفین‌های سبک از گاز سنتز محل توجه محققان قرار گرفته است [۱۵-۱۸]. طبق نتایج گزارش شده، استفاده از کاتالیست دوفلزی با بهبود توزیع فلز در سطح پایه، میزان تبدیل منوکسید کربن را افزایش می‌دهد [۱۹-۲۱]. بسیاری از اکسیدهای معدنی دیرگداز مانند Al_2O_3 ، SiO_2 و TiO_2 به عنوان پایه و محملی برای فاز فعال، برای افزایش سطح تماس در دسترس برای واکنش‌های سطحی، بهبود انتقال حرارت، بهبود پایداری و کاهش چگالی کاتالیست در نتیجه کاهش چشم‌گیر هزینه‌های تولید، استفاده می‌شوند [۲۲، ۲۳]. آلومینا به عنوان یک پایه بی‌اثر، با پایداری مکانیکی بالا می‌تواند برای مطالعه برهمکنش بین ارتقاءدهنده‌ها و فلز آهن استفاده شود [۲۴، ۲۵]. هم‌چنین، استفاده از زئولیت‌ها، به عنوان پایه در ساخت کاتالیست، برای افزایش سطح ویژه کاتالیست و فعالیت کاتالیست مد نظر است [۲۶]. آبلو و همکاران [۲۷]، نقش زئولیت H-ZSM-5 را در تولید الفین‌های سبک مؤثر می‌دانند؛ البته، نسبت Si/Al در زئولیت H-ZSM-5 را در کنترل فعالیت و گزینش‌پذیری الفین در سنتز فیشر-تروپش بسیار مهم می‌دانند. کاتالیست تهیه شده با زئولیت H-ZSM-5 با نسبت $Si/Al = 25$ ، در مقایسه با نسبت‌های بالاتر میزان تبدیل CO و گزینش‌پذیری الفین سبک بالاتری را ارائه می‌دهد. در نسبت Si/Al بالاتر (بیشتر از ۲۵)، کاهش‌پذیری گونه‌های آهن و چگالی مکان‌های اسید ضعیف، کمتر است؛ بنابراین، تبدیل CO و انتخاب‌پذیری الفین به ترتیب کاهش می‌یابد. تشکیل آسان کربیدهای آهن و وجود مکان‌های اسیدی مناسب روی کاتالیست با اندازه منافذ بزرگ، به عملکرد کاتالیست‌ها به دلیل حضور فراوان گونه‌های آهن فلزی پس از احیا و تشکیل ذرات کوچک آهن با

به‌دست‌آید. آزمایش TPR در این پژوهش با دستگاه Quantachrome Chemisorption-ChemBET3000 انجام گرفت. تعیین فازهای بلوری موجود در کاتالیست به روش XRD^۳ با استفاده از از دیفرکتومتر فیلیپس مدل PW 1840 با لامپ Cu و پرتو $Cu/k\alpha$ انجام گرفت. در این روش اندازه بلورها با استفاده از معادله شرر حساب شد. در تحقیق حاضر، از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X'Pert Pro شرکت Panalytical برابر انجام آزمون XRD استفاده شده است.

۳-۲ سامانه راکتوری آزمایشگاهی

سامانه آزمایشگاهی شامل چهار بخش خوراک، واکنش، جداسازی و آنالیز محصولات است. ابتدا کاتالیست‌های آهکینه‌شده با هیدروژن، به‌عنوان عامل احیاکننده، احیای می‌شود. احیا با جریان هیدروژن در فشار اتمسفریک انجام می‌شود. دمای سامانه، از دمای محیط تا دمای 400°C افزایش می‌یابد. سپس، به مدت ۱۲ ساعت در این دما نگهداشته و احیای می‌شود. بعد از مرحله احیا، گاز خوراک وارد بستر کاتالیستی می‌شود و فشار، سرعت فضایی، دما و نسبت هیدروژن به منوکسیدکربن متناسب با واکنش تنظیم می‌شود. راکتور سنتر فیشر-تروپش در این پژوهش به صورت بستر ثابت است. نمای کلی سامانه آزمایشگاهی در شکل (۲) آورده شده است.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ مساحت سطح ویژه و اندازه حفره‌ها

مشخصات سطح کاتالیست‌ها در جدول (۲) ارائه شده است. اندازه مساحت سطح، در تعیین خصوصیات کاتالیست‌ها عاملی مهم است؛ زیرا، هرچه مساحت سطح بیشتر باشد، مکان‌های بیشتری قابل دسترس واکنشگر است. بنابراین، فعالیت کاتالیست افزایش می‌یابد. تأثیر افزودن مقدار 20% زئولیت H-ZSM-5 به پایه در جدول (۱) مشاهده شد، که سبب افزایش سطح پایه Al_2O_3 می‌شود و بنابراین، سبب افزایش مکان‌های بیشتری روی سطح کاتالیست برای انجام واکنش می‌شود. همان‌طور که محققان یافته‌اند؛ افزودن فلزات فعال به سطح پایه، سبب کاهش سطح و حجم منافذ به دلیل مسدود شدن منافذ پایه می‌شود.

نشانه می‌شود تا حفره‌های پایه را به خوبی پر کند. برای ساخت کاتالیست FCA، نمک‌های فلزی آهن و کبالت به روش تلقیح خشک^۱ بر روی پایه گاما-آلومینا نشانده می‌شود. برای ساخت کاتالیست FCAZ، نمک‌های فلزی آهن و کبالت به روش تلقیح خشک بر روی پایه ترکیبی 80% گاما-آلومینا و 20% زئولیت H-ZSM-5 که برای ترکیب بهتر با استفاده از دستگاه بال میل مدل PM100 ترکیب شده است، نشانده می‌شود. مشخصات کاتالیست‌های فوق در جدول (۱) قابل مشاهده است. طبق بررسی مقالات [۳۴،۳۵] پس از تلقیح خشک، کاتالیست‌های ساخته شده به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون، بادمای 120°C خشک می‌شود، سپس به مدت ۳ ساعت در داخل کوره، زیر جریان هوا در دمای 450°C برای تبدیل شکل نیتراتی فلزات به فاز اکسید فلزی آهکینه (کلسینه) می‌شود. سپس، برای سرد شدن به آرامی در معرض اکسیژن قرار می‌گیرد.

جدول ۱. ترکیب درصد فلزات موجود در کاتالیست‌ها.

Table 1. The composition of the percentage of metals in the catalysts.

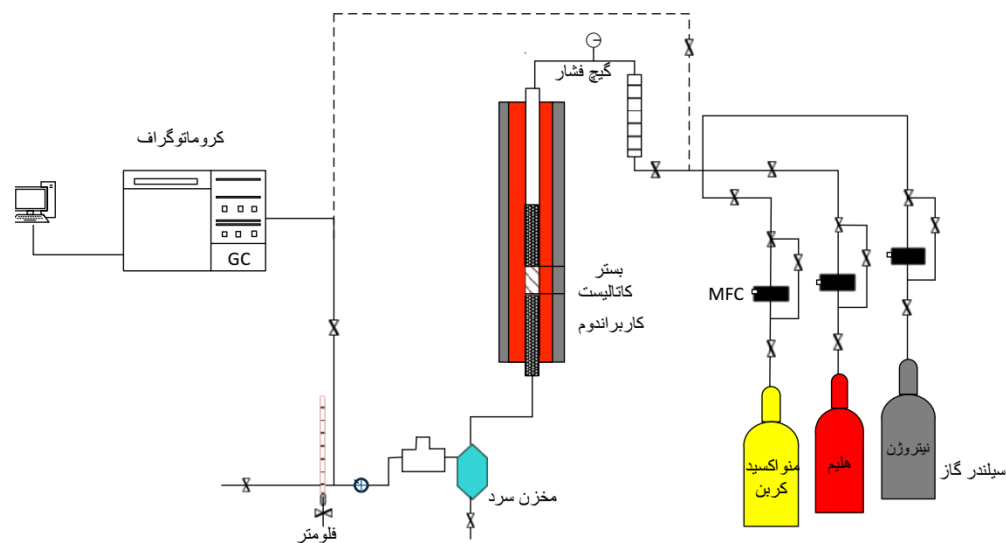
Catalyst	Fe (%Wt)	Co (%Wt)
FCA	15	5
FCAZ	15	5

۳-۲ مشخصه یابی کاتالیست

سطح کلی کاتالیست‌های ساخته شده به روش جذب-دفع نیتروژن در دمای نیتروژن مایع (77°K) با دستگاه تمام اتوماتیک Micromeritics, ASAP2010 اندازه‌گیری شد و قبل از اندازه‌گیری سطح کاتالیست‌ها درون این سامانه، نمونه‌ها در دمای 300°C به مدت ۲ ساعت کاملاً گاززدایی می‌شود، تا سطح آن‌ها کاملاً پاکیزه و هرگونه ترکیبی که بر روی سطح، جذب فیزیکی شده، دفع شود. احیای پذیری کاتالیست‌ها با احیای برنامه‌ریزی شده دمای^۲ با استفاده از مخلوط گاز هیدروژن و آرگون (5% هیدروژن و 95% آرگون) با دستگاه انجام گرفت. برای این منظور، ابتدا دمای بستر کاتالیست ابتدا به دمای 200°C می‌رسد و به مدت ۲ ساعت در این دما قرار می‌گیرد. در ادامه، دمای بستر تحت همین جریان تا دمای محیط سرد می‌شود. در نهایت، با توجه به مشخصات دستگاه، خروجی سیگنال TCD به سامانه داده‌گیری متصل می‌شود تا نمای TPR

1. Incipient Wetness Impregnation
2. Temperature Program Reduction (TPR)

3. X-ray Diffraction



شکل ۲. طرحواره سامانه راکتوری.

Figure 2. Catalyst test system.

جدول ۲. نتایج حاصل از آنالیز BET.

Table 2. The structure characteristics of the supports and calcined catalysts.

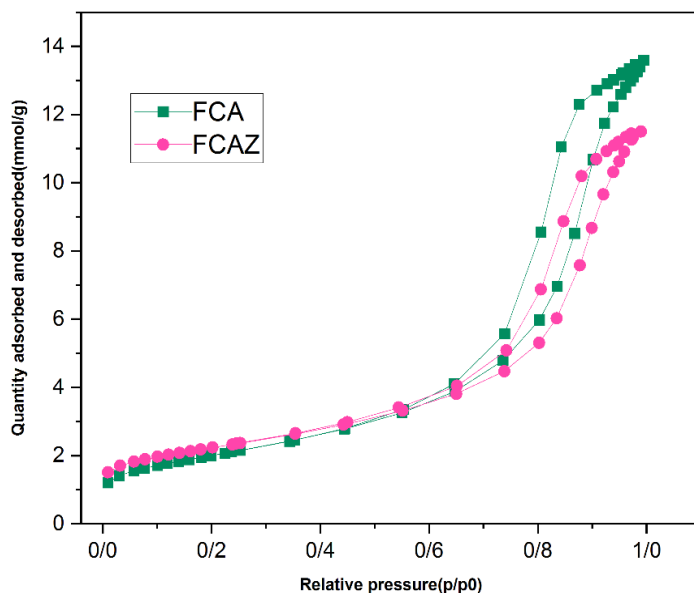
Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	Pore Volume (Cm ³ /g)	Pore Size (Å)
H-ZSM-5	320	0.65	8.5
$\gamma - Al_2O_3$	176.5	0.17	10.1
20% H-ZSM-5+80% $\gamma - Al_2O_3$	273.9	0.56	8.9
FCA	161.5	0.58	8.3
FCAZ	184.8	0.47	8.5

به دست می‌آید. الگوی احیای برنامه‌ریزی شده دمایی کاتالیست‌های سنتز شده در شکل (۴) و جدول (۳) نشان داده شده است. یکی از مهم‌ترین کاربردهای آزمون احیای برنامه‌ریزی شده دمایی، بررسی احیای گونه‌های اکسیدی در کاتالیست‌های پایه دار است. بنابراین، می‌توان گفت که هدف از آنالیز TPR بررسی چگونگی احیای فازهای اکسید موجود روی کاتالیست‌ها است. رفتار کاهشی و همین‌طور برهم‌کنش بین فلزات فعال و پایه با استفاده از روش TPR، بررسی می‌شود. آنالیز TPR اطلاعاتی مانند دمای لازم برای احیای کاتالیست، میزان احیای فاز اکسید به فاز فلزی و انواع فازهای اکسید قابل احیای موجود در ساختمان کاتالیست را با توجه به این که هر فاز اکسید در یک دمای معین به فاز فلزی تبدیل می‌شود، نشان می‌دهد.

از راه شکل ایزوترم‌ها، می‌توان به اندازه و شکل حفره‌های ماده آنالیز شده پی‌برد. با توجه به شکل (۳)، می‌توان اذعان کرد که ایزوترم‌ها از نوع ۴ یا IV هستند (طبق طبقه‌بندی IUPAC) و هندسه حفره‌ها استوانه‌ای شکل است. ایزوترم‌های نوع IV با حلقه هیستریزس در ناحیه $P/P_0 = 0.45$ ، مشخصه پدیده کاویتاسیون یا اثر مسدود شدن منافذ پایه است. این ویژگی بدین معنی است که حفره بلوری تنها از راه ناحیه‌ای باریک (معمولاً کمتر از ۴ نانومتر) با خارج ارتباط دارد. حلقه هیستریزس، نشان می‌دهد که کاتالیست متشکل از حفره‌های بزرگ یا مزوپورها (عریض‌تر از ۴ نانومتر) است که باعث می‌شود گاز به راحتی به داخل حفره نفوذ کند.

۳-۲ احیای برنامه‌ریزی شده دمایی TPR

احیای کاتالیست‌ها در اتمسفر هیدروژن با آنالیز TPR

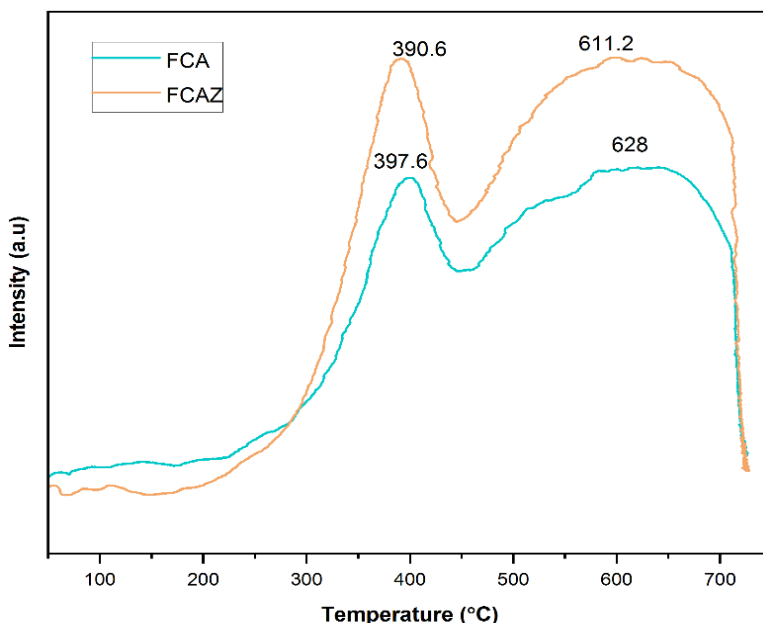


شکل ۳. نمودار BET کاتالیست‌های FCA و FCAZ.

Figure 3. N_2 adsorption-desorption Cat FCA, FCAZ.

مرحله دوم به احیا Fe_3O_4 به فلز آهن ارتباط دارد [۳۸،۳۹]. طبق تحقیقات در طیف‌های TPR ظاهر نمی‌شود؛ زیرا FeO در مقایسه با Fe و Fe_3O_4 ناپایدار است. اکسیدهای معدنی - که عمدتاً به‌عنوان پایه کاتالیست استفاده می‌شود - به‌علت مثبت بودن انرژی آزاد استاندارد، قابلیت احیا به فاز فلزی را ندارد.

کاتالیست‌های سنتز شده در این پژوهش، دو فلزی و شامل فلزات آهن و کبالت است [۳۶،۳۷] الگوی TPR کاتالیست در مرحله اول مربوط به احیای Fe_2O_3 به Fe_3O_4 و CoO است. همچنین، مرحله دوم به دو پیک تقسیم می‌شود که پیک اول مربوط به احیای CoO و بخشی از Fe_2O_3 به Co و Fe_3O_4 مربوط می‌شود. پیک



شکل ۴. نمودار H_2 -TPR کاتالیست‌های FCA و FCAZ.

Figure 4. H_2 -TPR profiles of the cat FCA, FCAZ.

جدول ۳. دمای پیک منحنی‌های آنالیز $H_2 - TPR$ و میزان جذب گاز هیدروژن در هر مرحله.

Table 3. The peak temperature of the analysis curves of H₂-TPR and the amount of hydrogen gas absorption in each step.

Catalyst	Temperature	mmolH ₂	mmolH ₂ /g
FCA	397.6	0.04	0.73
	628	0.10	1.83
FCAZ	390.6	0.05	1.13
	611.2	0.12	2.70

دچار تداخل می‌کند و باعث پهن و کوچک نشان دادن آن‌ها می‌شود. در این میان، از اکسید آهن Fe_2O_3 با مقدار ۱۵٪ وزنی، چند پیک کوچک در طیف‌ها نمایان است [۳۱، ۳۲]. با توجه به شکل (۵)، پیک‌های تیزتر و بلندتر در کاتالیست FCAZ در مقایسه با کاتالیست FCA به دلیل وجود زئولیت H-ZSM-5 در ساختار کاتالیست است و نمایش یک پیک تیز و اضافه در ناحیه $230=2\theta$ در کاتالیست FCAZ به دلیل افزودن زئولیت H-ZSM-5 است. پیک‌های گونه‌های Fe_3O_4 و کاربیدهای آهن (Fe_xC) برای کاتالیست‌های FCA و FCAZ وجود دارد که نشان می‌دهد فاز Fe_2O_3 به گونه‌های Fe_3O_4 و Fe_xC تبدیل شده است. گونه‌های Fe_xC به عنوان مکان‌های فعال جهت واکنش FTS در نظر گرفته می‌شود. بنابراین، تبدیل CO وابسته به سهولت تشکیل کاربید است.

۳-۴ نتایج تست راکتوری

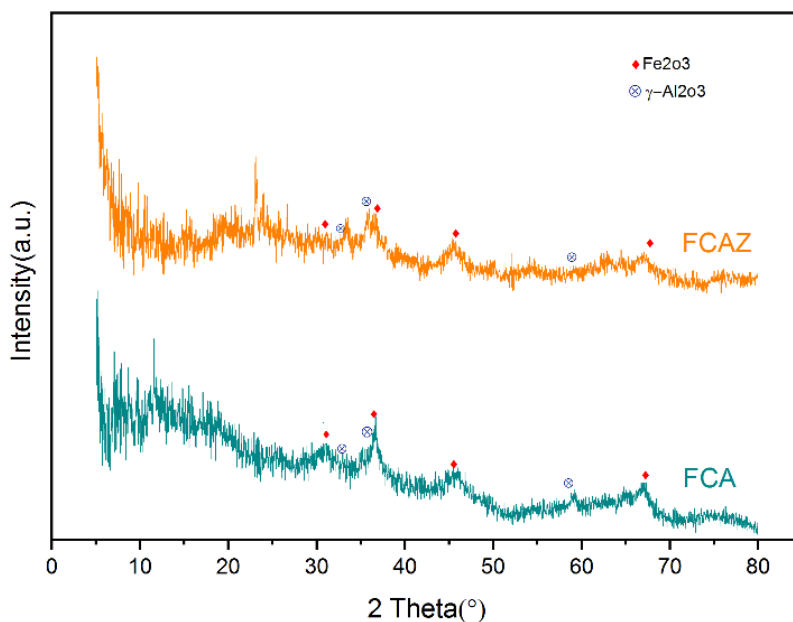
اثر افزودن زئولیت H-ZSM-5 به پایه گاما-آلومینا و استفاده از پایه ترکیبی گاما-آلومینا و زئولیت H-ZSM-5 و همچنین، تغییرات مشخصه‌های واکنش مانند دما و فشار بر فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست‌های (FCAZ و FCA) مطالعه شد. افزایش دمای واکنش منجر به افزایش عملکرد کاتالیستی می‌شود. با این حال، دمای واکنش نباید خیلی پایین باشد؛ زیرا در دمای پایین، تبدیل CO کمتر و عملکرد کاتالیستی پایین است. همین‌طور، در دمای بالای واکنش، کاتالیست‌ها مقدار زیادی کک را به عنوان محصول نامطلوب تولید می‌کنند. مقدار ۵g از کاتالیست سنتز شده در راکتور بستر ثابت بارگذاری شد و در شرایط عملیاتی زیر آزمایش رفت. سرعت فضایی برابر با $2 L. g/h$ ، نسبت هیدروژن به منواکسید کربن برابر با $H_2/CO = 1/3$ ، فشار واکنش به صورت متغیر و شامل مقادیر (۱۰-۵-۱ bar)، دمای واکنش هم به صورت متغیر و شامل مقادیر (۳۰۰-۲۸۰-۲۶۰°C) است.

کاتالیست FCA دو پیک کاهش آشکار را در دمای ۳۹۷ درجه سلسیوس و ۶۲۸ درجه سلسیوس نشان داد که به ترتیب مربوط به کاهش Fe_2O_3 به FeO و FeO به Fe است. پس از اختلاط فیزیکی ۲۰٪ از H-ZSM-5 با پایه $\gamma - Al_2O_3$ ، و بررسی کاتالیست FCAZ پیک‌های کاهش به سمت دمای پایین‌تر ۳۹۰ درجه سلسیوس و ۶۱۱/۲ درجه سلسیوس تغییر کرد، بدین معنی که افزودن H-ZSM-5 به پایه، سبب جذب گونه‌های H_2 روی سطح کاتالیست و کاهش اکسیدهای آهن می‌شود.

هم‌چنین، افزودن فلز کبالت به کاتالیست مبتنی بر آهن منجر به برهم‌کنش شیمیایی ضعیف‌تر بین فلز آهن و پایه گاما-آلومینا می‌شود، که همین امر، سبب می‌شود تا کاتالیست کمتر مستعد تشکیل گونه‌های Fe-Al- که به سختی در طول آنالیز TPR کاهش می‌یابند- شود. هم‌چنین، محتمل است که کاتالیست دوفلزی آهکینه شده دارای حالت اکسایش بالاتری نسبت به زمانی است که فقط اکسیدهای فلزی خالص Co_3O_4 و Fe_2O_3 وجود دارد [۳۰].

۳-۳ پراش پرتو ایکس

آزمون پراش پرتو X پودری، یک روش شناسایی نوع فاز، ساختار و میزان بلورینگی مواد مختلف، با استفاده از طیف به دست آمده است. فاز اکسید آلومینوم (γ آلومینا) یک فاز انتقالی و ناپایدار از آلومینا است و بیشتر ساختار آن به صورت بی‌شکل و آریخت (آمورف) است؛ در این حالت، بلورها اندازه کوچک‌تری نسبت به فاز α پایدار دارد. الگوهای پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های FCAZ و FCA در شکل (۵) نشان داده شده است، با اضافه شدن اکسید فلزات- اعم از آهن و کبالت- طیف‌های بدست آمده با تداخل پیک‌های اکسید فلزات بارگذاری شده مواجه می‌شوند. به علت کم بودن مقدار اکسید کبالت Co_3O_4 در مقایسه با پایه کاتالیست، علاوه بر نمایان نبودن پیک‌های مربوط به خود، پیک‌های مربوط به پایه گاما-آلومینا را



شکل ۵. طیف های پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های FCA و FCAZ.

Figure 5. XRD patterns of the catalysts FCA, FCAZ.

آلکان‌های اشباع، یکی از اولویت‌ها برای گزینش‌پذیری بیشتر الفین‌های سبک است. همچنین، با افزودن زئولیت H-ZSM-5، انتقال جرم افزایش یافته و با کاهش تشکیل هیدروکربن‌های زنجیره‌بلند، گزینش‌پذیری الفین‌های سبک و نسبت $\frac{O}{P}$ افزایش می‌یابد [۴۱، ۴۲]. همچنین، تجزیه و تحلیل فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های تهیه‌شده نشان داد که کاتالیست‌هایی با خواص احیای بهتر دارای بازده بالاتری از الفین‌های سبک هستند، که علت آن بازآفرینی بهتر مکان‌های فعال اکسیدشده در جو گاز سنتز بعد از افزودن زئولیت H-ZSM-5 به کاتالیست است که می‌تواند مکان‌های فعال کافی را برای جذب و تجزیه CO بر روی سطح کاتالیست فراهم کند. بنابراین، منجر به انتخاب‌پذیری بالا برای الفین‌های سبک می‌شود [۴۳]. در کار حاضر با افزودن زئولیت H-ZSM-5، درصد تبدیل CO از ۲۳/۷۶٪ به ۲۶/۴۲٪ افزایش یافت و نیز، گزینش‌پذیری الفین‌های سبک از ۷/۸۶٪ به ۸/۴۹٪ بیشتر شد؛ زیرا با افزودن زئولیت به کاتالیست دمای احیای کاتالیست کاهش می‌یابد و بر همین اساس، درصد تبدیل CO و گزینش‌پذیری الفین‌های سبک افزایش می‌یابد. طبق بررسی منگیو دینگ^۱ و همکاران [۳۳] پس از اختلاط فیزیکی زئولیت H-ZSM-5 با کاتالیست FeMnK/SiO₂، گزینش‌پذیری الفین C₂-C₄ به طور قابل توجهی از ۱۹/۰۹٪ به ۶/۱۸۶٪ کاهش یافت. در مقابل،

درصد تبدیل و گزینش‌پذیری با استفاده از رابطه ۴ و رابطه ۵) حساب شد:

$$X_{CO}(\%) = \frac{n_{CO\ inlet} - n_{CO\ outlet}}{n_{CO\ inlet}} \times 100 \quad (۴)$$

CO_{inlet} و CO_{outlet} به ترتیب نشان‌دهنده میزان درصد تبدیل CO در جریان ورودی و خروجی راکتور است.

$$S_{C2-4}(\%) = \frac{n_{C2-4\ product}}{n_{CO\ inlet} - n_{CO\ outlet}} \times 100 \quad (۵)$$

رابطه ۵) برای محاسبه گزینش‌پذیری نسبت به الفین‌های سبک و مجموع مقدار مولی الفین‌های سبک تولیدشده در جریان خروجی از راکتور است.

۳-۴-۱ اثر افزودن زئولیت H-ZSM-5

اثر افزودن ۲۰٪ از زئولیت H-ZSM-5 به پایه گاما-آلومینا بررسی شد و نتایج در جدول (۴) نشان داده شده است. طبق تحقیقات قبلی [۴۰]، گزارش شده که توانایی هیدروژناسیون به‌طور قابل توجهی بر گزینش‌پذیری الفین‌ها تأثیری ندارد. مهار تولید

1. Mingyue Dinga

پلیمریزاسیون گرمازا است. علاوه بر این، در دماهای واکنش بالاتر، سرعت هیدروژناسیون واحدهای " CH_2 " تسریع شد و گزینش پذیری محصول را به سمت هیدروکربن‌های بازنجیره پایین‌تر تغییر داد [۴۵،۴۶]. علاوه بر این، اثر فشار کل بر فعالیت کاتالیست و گزینش پذیری محصول بررسی شد. زمانی که فشار کل به ترتیب از ۱ به ۵ و ۱۰ بار افزایش یافت، گزینش پذیری هیدروکربن‌های زنجیره پایین‌تر و CO_2 ، کاهش یافت که با افزایش احتمال رشد زنجیره با افزایش فشار مطابقت دارد [۴۷].

باتوجه به این موضوع که درصد تبدیل CO ، از مشخصه‌های مهم در تعیین بازده عملکرد واکنش تبدیل گاز سنتز به الفین‌های سبک است با (رابطه ۴) حساب می‌شود. شکل (۶)، رابطه افزایش میزان دما و فشار را با درصد تبدیل گاز مونواکسیدکربن نشان داده است. افزایش دمای واکنش، به دلیل تسهیل تحرک اتم هیدروژن بر روی سطح کاتالیست، سبب افزایش تبدیل CO می‌شود [۴۸،۴۹]. افزایش فشار واکنش، نیز همانند دما تأثیر مثبت بر افزایش تبدیل CO دارد [۵۰]. نتایج با روندهای تجربی مطابقت دارد. باتوجه به افزایش فشار کل، احتمال برخورد واکنش‌دهنده‌ها بر روی سطح کاتالیست بهبود یافته است؛ بنابراین، سرعت واکنش افزایش می‌یابد [۵۱].

در شکل (۷)، میزان گزینش پذیری کاتالیست‌ها برای تولید متان به‌عنوان محصول نامطلوب مشخص شده است. تیان و همکاران [۵۲] گزارش کردند که افزایش دما سبب افزایش تفکیک CO می‌شود و اتم‌های سطحی بیشتری را برای تشکیل هیدروکربن‌ها فراهم می‌کند. از طرف دیگر، افزایش H بر روی سطح کاتالیست همراه با افزایش دمای واکنش منجر به تشکیل بیشتر متان می‌شود. افزایش فشار کل، برخورد واکنش‌دهنده‌ها را بر روی سطح کاتالیست افزایش می‌دهد. بنابراین، طبق مطالعات افزایش فشار سبب کاهش میزان گزینش پذیری متان به‌عنوان محصول نامطلوب می‌شود [۵۱،۵۳].

گزینش پذیری C_5^+ افزایش یافت. گزینش پذیری الفین‌های C_2-C_4 با افزایش نسبت Si/Al ، که منجر به ایجاد مکان‌های اسیدی پایین‌تر شد، افزایش یافت و تبدیل الفین‌ها به آروماتیک در نسبت‌های پایین‌تر Al/Si افزایش می‌یابد. باین‌حال، شایان ذکر است که به دلیل ترک خوردگی هیدروکربن‌های با زنجیره بلند در حضور مکان‌های اسیدی قوی، انتخاب پذیری نسبت به آروماتیک‌ها می‌تواند کاهش یابد، هم‌چنین گزینش پذیری CH_4 کاهش یافت، که نشان می‌دهد تولید محصولات ناخواسته C_1 کاهش می‌یابد [۳۳]. هم‌چنین، ریو و همکاران [۴۴] تأثیر پرومترهای Ru, Pt, La را بر روی کاتالیست $Co-Al_2O_3/ZSM-5$ ، برای تولید مستقیم بنزین (C_5-C_9) از گاز سنتز بررسی کردند. براساس نتایج، افزودن ارتقاءدهنده بر اسیدیته سطحی کاتالیست و توزیع محصول تأثیری گذارد. فعالیت کاتالیستی، کاتالیست ارتقاء یافته $Co-Al_2O_3/ZSM-5$ در دمای $240^\circ C$ درجه سلسیوس، ۲ مگاپاسکال و $H_2/CO = 2$ به مدت ۴۰ ساعت در فرایند FTS ارزیابی شد. در بین کاتالیست‌ها، $Co-Al_2O_3-Pt/ZSM-5$ بالاترین تبدیل $1/3$ را نشان داد، در حالی که انتخاب الفین فقط $17/9$ بود که به دلیل حضور مکان‌های اسیدی کمتر بود [۴۴].

۳-۴-۲ اثر تغییر مشخصه‌ها

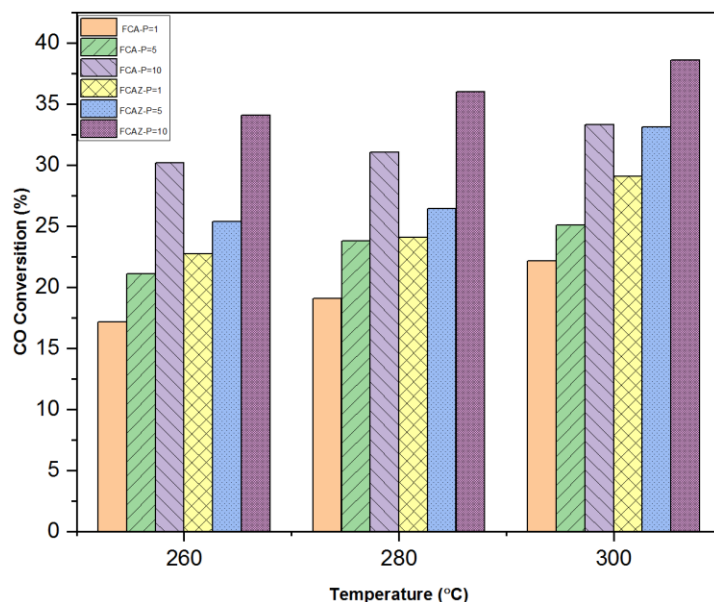
اثرات شرایط مختلف واکنش، مانند دماهای ($260-280-300^\circ C$)، فشارهای ($1-5-10$ bar) بر میزان تبدیل CO و محصولات واکنش در شکل‌های (۶)، (۷) و (۸) ارائه شده است.

تبدیل CO و انتخاب هیدروکربن‌هایی با زنجیره پایین‌تر؛ مانند (CH_4 و C_2-C_4) با افزایش دمای واکنش از 260 به 280 و 300 درجه سلسیوس افزایش یافت. در مقابل، گزینش پذیری کل محصولات مایع (C_5^+) کاهش یافت. کاهش کل محصولات مایع به این دلیل است که واکنش فیشر-تروپش یک واکنش

جدول ۴. نتایج تست راکتوری $T=280^\circ C$ و $P=5bar$.

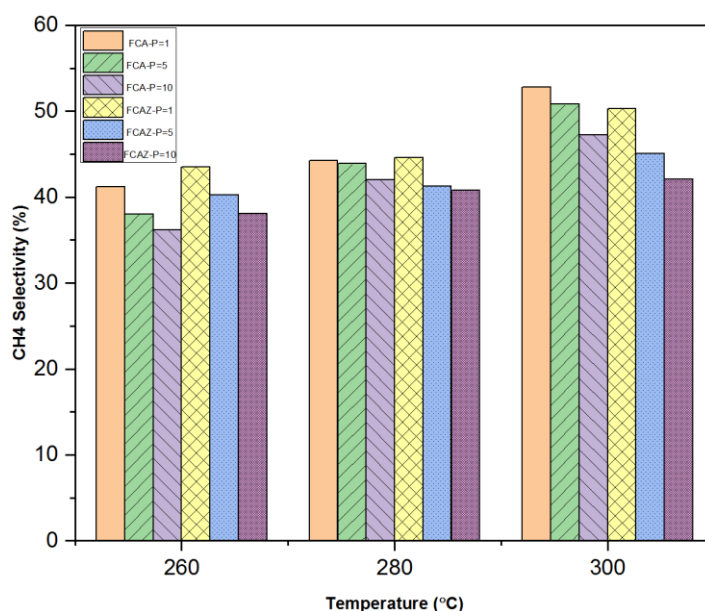
Table 4. Reactor test results $T=280^\circ C$ and $P=5bar$.

Catalyst	CO Conversion	Selectivity in hydrocarbons				$\frac{O}{P}$	Yield
		CH_4	$C_2 = - C_4 =$	C_5^+	$C_2^0 - C_4^0$		
FCA	23.76	43.89	7.86	2.96	18.48	0.42	1.86
FCAZ	26.42	41.28	8.49	3.44	18.11	0.46	2.24



شکل ۶. بررسی میزان درصد تبدیل مونواکسید کربن کاتالیست‌های FCA و FCAZ در فشارهای ۱-۵-۱۰ بار و دماهای ۲۶۰-۲۸۰-۳۰۰ درجه سلسیوس.

Figure 6. check the amount of carbon monoxide conversion of FCA and FCAZ catalysts at pressures of 1-5-10 bar and temperatures of 300-280-260 °C.

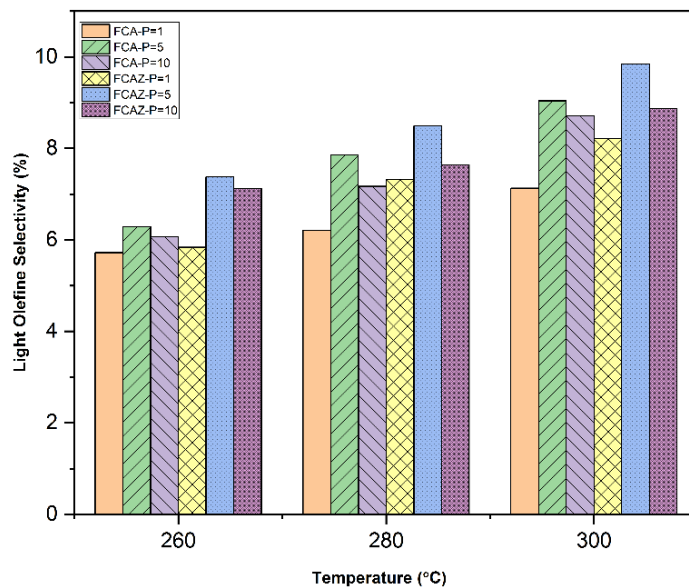


شکل ۷. بررسی گزینش‌پذیری متان کاتالیست‌های FCA و FCAZ در فشارهای ۱-۵-۱۰ بار و دماهای ۲۶۰-۲۸۰-۳۰۰ درجه سلسیوس.

Figure 7. Check the amount of methane selectivity of FCA and FCAZ catalysts at pressures of 1-5-10 bar and temperatures of 300-280-260 °C.

می‌شود [۵۴]، فضل‌الله‌زاده و همکاران [۳۲] گزارش کردند که گزینش‌پذیری الفین‌های سبک ($C_2 - C_4$) با افزایش فشار کاهش یافت. اثر فشار در گزینش‌پذیری، ممکن است با در نظر گرفتن واکنش‌پذیری الفین‌ها تفسیر شود [۵۵].

از موارد مهم در سنتز فیشر-تروپش، تعیین بازده تبدیل گاز سنتز به الفین‌های سبک، گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به الفین‌های سبک است، که در شکل (۸)، ارائه شده است و از راه (رابطه (۵)) به دست می‌آید. افزایش درصد تبدیل مونواکسید کربن، به‌طور اجتناب‌ناپذیری منجر به کاهش گزینش‌پذیری الفین‌های سبک



شکل ۸. بررسی گزینش‌پذیری الفین سبک کاتالیست‌های FCA و FCAZ در فشارهای ۱-۵-۱۰ بار و دماهای ۲۶۰-۲۸۰-۳۰۰ درجه سلسیوس.

Figure 8. Check the amount of light olefine selectivity of FCA and FCAZ catalysts at pressures of 1-5-10 bar and temperatures of 300-280-260°C.

مراجع

- [1] Pardo-Tarifa, F., Cabrera, S., Sanchez-Dominguez, M., & Boutonnet, M. (2017). Ce-promoted Co/Al₂O₃ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *International journal of hydrogen energy*, 42(15), 9754-9765. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.056>
- [2] Torres Galvis, H. M., & de Jong, K. P. (2013). Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: a review. *ACS catalysis*, 3(9), 2130-2149. <https://doi.org/10.1021/cs4003436>
- [3] Chen, Y., Wei, J., Duyar, M. S., Ordonsky, V. V., Khodakov, A. Y., & Liu, J. (2021). Carbon-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Society Reviews*, 50(4), 2337-2366. <https://doi.org/10.1039/D0CS00905A>
- [4] Keshav, T. R., & Basu, S. (2007). Gas-to-liquid technologies: India's perspective. *Fuel Processing Technology*, 88(5), 493-500. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.12.006>
- [5] Kim, J. C., Lee, S., Cho, K., Na, K., Lee, C., & Ryoo, R. (2014). Mesoporous MFI zeolite nanosponge supporting cobalt nanoparticles as a Fischer-Tropsch catalyst with high yield of branched hydrocarbons in the gasoline range. *ACS Catalysis*, 4(11), 3919-3927. <https://doi.org/10.1021/cs500784v>
- [6] Pilot, I. A., Van Santen, R. A., & Hensen, E. J. (2014). The optimally performing Fischer-Tropsch catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(47), 12746-12750. <https://doi.org/10.1002/anie.201406521>

۴. نتیجه‌گیری

فرایند FTO می‌تواند یک روش کم‌هزینه و مناسب برای تأمین الفین خوراک مجتمع‌های شیمیایی باشد. در این مسیر، دو عامل استفاده از کاتالیست‌هایی که متشکل از پایه‌ها، فلزات فعال و ارتقاءدهنده‌های مناسب هستند و انتخاب شرایط عملیاتی مناسب و همگام با مواد اولیه، جهت گزینش‌پذیری بهتر و بیشتر الفین‌های سبک، بسیار حائز اهمیت است. در این مطالعه، اطلاعات کمی و کیفی در مورد ساختار کاتالیست‌های دوفلزی آهن و کبالت با پایه گاما-آلومینا و اثر افزودن زئولیت H-ZSM-5 به مقدار ۲۰٪ به پایه کاتالیست و همین‌طور، نتایج آنالیزها، بادر نظر گرفتن شرایط عملیاتی بررسی شده است. با بررسی آنالیزهای این کاتالیست‌ها شامل BET، XRD و H₂-TPR، و آزمون‌های راکتوری کاتالیست‌های سنتزی، مشاهده شد که با افزودن زئولیت H-ZSM-5 به پایه کاتالیست، میزان تبدیل CO از ۲۳/۷۶٪ به ۴۲/۴۲٪ و گزینش‌پذیری الفین‌های سبک از ۷/۸۹٪ به ۸/۴۹٪ افزایش یافت و همین‌طور، تولید متان به‌عنوان محصول نامطلوب از ۸۹/۴۳٪ به ۴۱/۲۸٪ کاهش یافت. در مقایسه با کارهای قبلی، افزودن زئولیت H-ZSM-5 به پایه γ -Al₂O₃، سبب افزایش میزان گزینش‌پذیری الفین‌های سبک شد و همین‌طور مقدار گزینش‌پذیری پارافین‌ها کاهش یافت.

- [7] Horáček, J. (2020). Fischer–Tropsch synthesis, the effect of promoters, catalyst support, and reaction conditions selection. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 151, 649-675. <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02590-w>
- [8] Salimi, H., & Shahhoseini, Sh. (2018). Simulation of Fischer-Tropsch synthesis fixed bed reactor in GTL process using computational fluid dynamics technology. *Iranian Chemical Engineering Journal* 37(1), 267-276, [In Persian].
- [9] Le Page, J. F., Cosyns, J., & Courty, P. (1987). Applied heterogeneous catalysis. Design-manufacture use of solid catalysts. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=7214527>
- [10] Yang, J., Liu, Y., Chang, J., Wang, Y. N., Bai, L., Xu, Y. Y., ... & Zhong, B. (2003). Detailed kinetics of Fischer–Tropsch synthesis on an industrial Fe–Mn catalyst. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(21), 5066-5090. <https://doi.org/10.1021/ie030135o>
- [11] Wan, H., Wu, B., Zhang, C., Xiang, H., & Li, Y. (2008). Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 283(1-2), 33-42. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.12.013>
- [12] Abbaslou, R. M. M., Tavassoli, A., Soltan, J., & Dalai, A. K. (2009). Iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer–Tropsch synthesis: Effect of catalytic site position. *Applied Catalysis A: General*, 367(1-2), 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.025>
- [13] Chen, W., Fan, Z., Pan, X., & Bao, X. (2008). Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer–Tropsch iron catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 130(29), 9414-9419. <https://doi.org/10.1021/ja8008192>
- [14] Davis, B. H. (2007). Fischer–Tropsch synthesis: Comparison of performances of iron and cobalt catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(26), 8938-8945. <https://doi.org/10.1021/ie0712434>
- [15] Mehta, S., Deshmane, V., Zhao, S., & Kuila, D. (2014). Comparative studies of silica-encapsulated iron, cobalt, and ruthenium nanocatalysts for Fischer–Tropsch synthesis in silicon-microchannel microreactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(42), 16245-16253. <https://doi.org/10.1021/ie502193e>
- [16] Tihay, F., Roger, A. C., Kiennemann, A., & Pourroy, G. (2000). Fe–Co based metal/spinel to produce light olefins from syngas. *Catalysis Today*, 58(4), 263-269. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00260-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00260-1)
- [17] Tihay, F., Pourroy, G., Richard-Plouet, M., Roger, A. C., & Kiennemann, A. (2001). Effect of Fischer–Tropsch synthesis on the microstructure of Fe–Co-based metal/spinel composite materials. *Applied Catalysis A: General*, 206(1), 29-42. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00595-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00595-0)
- [18] Feyzi, M., & Hassankhani, A. (2011). Synthesis, characterization and catalytic performance of nanosized iron-cobalt catalysts for light olefins production. *Journal of natural gas chemistry*, 20(6), 677-686. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60241-1](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60241-1)
- [19] González-Cortés, S. L., Rodulfo-Baechler, S. M., Oliveros, A., Orozco, J., Fontal, B., Mora, A. J., & Delgado, G. (2002). Synthesis of light alkenes on manganese promoted iron and iron-cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 75, 3-12. <https://doi.org/10.1023/A:1014885414295>
- [20] Raje, A., Inga, J. R., & Davis, B. H. (1997). Fischer-Tropsch synthesis: process considerations based on performance of iron-based catalysts. *Fuel*, 76(3), 273-280. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(96\)00185-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(96)00185-8)
- [21] Dry, M. E. (2002). The fischer–tropsch process: 1950–2000. *Catalysis today*, 71(3-4), 227-241. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9)
- [22] Mirzaei, A. A., Habibpour, R., & Kashi, E. (2005). Preparation and optimization of mixed iron cobalt oxide catalysts for conversion of synthesis gas to light olefins. *Applied Catalysis A: General*, 296(2), 222-231. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.033>
- [23] Shimura, K., Miyazawa, T., Hanaoka, T., & Hirata, S. (2014). Fischer–Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: effect of crystal phase and pore structure of alumina support. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 394, 22-32. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.06.034>
- [24] Parnian, M. J., Khodadadi, A. A., Najafabadi, A. T., & Mortazavi, Y. (2014). Preferential chemical vapor deposition of ruthenium on cobalt with highly enhanced activity and selectivity for Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 470, 221-231. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.004>
- [25] Torres Galvis, H. M., Bitter, J. H., Khare, C. B., Ruitenbeek, M., Dugulan, A. I., & De Jong, K. P. (2012). Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins. *science*, 335(6070), 835-838. <https://doi.org/10.1126/science.1215614>
- [26] Galvis, H. M. T., Koeken, A. C., Bitter, J. H., Davidian, T., Ruitenbeek, M., Dugulan, A. I., & de Jong, K. P. (2013). Effects of sodium and sulfur on catalytic performance of supported iron catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis of lower olefins. *Journal of catalysis*, 303, 22-30. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.010>

- [27] Lohitharn, N., Goodwin Jr, J. G., & Lotero, E. (2008). Fe-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts containing carbide-forming transition metal promoters. *Journal of Catalysis*, 255(1), 104-113. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.026>
- [28] Hossein, SA. (2008). Investigating and comparing the types of bases used in the manufacture of cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Iranian Chemical Engineering Journal* 7(33), [In Persian].
- [29] Plana-Palleja, J., Abello, S., Berruero, C., & Montane, D. (2016). Effect of zeolite acidity and mesoporosity on the activity of Fischer–Tropsch Fe/ZSM-5 bifunctional catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 515, 126-135. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.004>
- [30] Kang, S. H., Bae, J. W., Woo, K. J., Prasad, P. S., & Jun, K. W. (2010). ZSM-5 supported iron catalysts for Fischer–Tropsch production of light olefin. *Fuel Processing Technology*, 91(4), 399-403. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.05.023>
- [31] Lorenz, E., Wehling, P., Schlereth, M., & Kraushaar-Czarnetzki, B. (2016). Influence of the spatial arrangement of catalyst components in the single-stage conversion of synthesis gas to gasoline. *Catalysis Today*, 275, 183-190. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.004>
- [32] Zhou, W., Cheng, K., Kang, J., Zhou, C., Subramanian, V., Zhang, Q., & Wang, Y. (2019). New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, 48(12), 3193-3228. <https://doi.org/10.1039/C8CS00502H>
- [33] Lu, Y., Yan, Q., Han, J., Cao, B., Street, J., & Yu, F. (2017). Fischer–Tropsch synthesis of olefin-rich liquid hydrocarbons from biomass-derived syngas over carbon-encapsulated iron carbide/iron nanoparticles catalyst. *Fuel*, 193, 369-384. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.061>
- [34] Fazlollahi, F., Sarkari, M., Zare, A., Mirzaei, A. A., & Atashi, H. (2012). Development of a kinetic model for Fischer–Tropsch synthesis over Co/Ni/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1223-1232. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.10.011>
- [35] Xu, Y., Liu, J., Ma, G., Wang, J., Wang, Q., Lin, J., ... & Ding, M. (2018). Synthesis of aromatics from syngas over FeMnK/SiO₂ and HZSM-5 tandem catalysts. *Molecular Catalysis*, 454, 104-113. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.05.019>
- [36] Zamani, Y., Bakavoli, M., Rahimizadeh, M., Mohajeri, A., & Seyedi, S. M. (2012). Synergetic effect of La and Ba promoters on nanostructured iron catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(7-8), 1119-1124. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60396-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60396-3)
- [37] Eshraghi, A., Mirzaei, A. A., & Atashi, H. (2015). Kinetics of the Fischer–Tropsch reaction in fixed-bed reactor over a nano-structured Fe–Co–Ce catalyst supported with SiO₂. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, 940-947. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.06.036>
- [38] Borg, Ø., Eri, S., Blekkan, E. A., Storsæter, S., Wigum, H., Rytter, E., & Holmen, A. (2007). Fischer–Tropsch synthesis over γ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables. *Journal of Catalysis*, 248(1), 89-100. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.008>
- [39] Jacobs, G., Das, T. K., Zhang, Y., Li, J., Racoillet, G., & Davis, B. H. (2002). Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 233(1-2), 263-281. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00195-3)
- [40] Jozwiak, W. K., Kaczmarek, E., Maniecki, T. P., Ignaczak, W., & Maniukiewicz, W. (2007). Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A: General*, 326(1), 17-27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.021>
- [41] Kock, A. J. H. M., Fortuin, H. M., & Geus, J. W. (1985). The reduction behavior of supported iron catalysts in hydrogen or carbon monoxide atmospheres. *Journal of Catalysis*, 96(1), 261-275. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90379-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90379-3)
- [42] Zhai, P., Xu, C., Gao, R., Liu, X., Li, M., Li, W., ... & Ma, D. (2016). Highly tunable selectivity for syngas-derived alkenes over zinc and sodium-modulated Fe₃C₂ catalyst. *Angewandte Chemie*, 128(34), 10056-10061. <https://doi.org/10.1002/ange.201603556>
- [43] Gholami, Z., Gholami, F., Tišler, Z., Hubáček, J., Tomas, M., Bačiak, M., & Vakili, M. (2022). Production of light olefins via Fischer-Tropsch process using iron-based catalysts: A review. *Catalysts*, 12(2), 174. <https://doi.org/10.3390/catal12020174>
- [44] Zhu, C., Zhang, M., Huang, C., Han, Y., & Fang, K. (2020). Controlled nanostructure of zeolite crystal encapsulating FeMnK catalysts targeting light olefins from syngas. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(52), 57950-57962. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19039>
- [45] Wang, X., Lin, T., Lv, D., An, Y., Qi, X., Gong, K., & Zhong, L. (2023). A CoFe Bimetallic Catalyst for the Direct Conversion of Syngas to Olefins. *Catalysts*, 13(12), 1472. <https://doi.org/10.3390/catal13121472>

- [46] Ryu, J. H., Kang, S. H., Kim, J. H., Lee, Y. J., & Jun, K. W. (2015). Fischer-Tropsch synthesis on Co-Al₂O₃-(promoter)/ZSM5 hybrid catalysts for the production of gasoline range hydrocarbons. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 1993-1998. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0046-6>
- [47] Mansouri, M., Atashi, H., Tabrizi, F. F., Mansouri, G., & Setareshenas, N. (2014). Fischer-Tropsch synthesis on cobalt-manganese nanocatalyst: studies on rate equations and operation conditions. *International Journal of Industrial Chemistry*, 5, 1-9. <https://doi.org/10.1007/s40090-014-0014-8>
- [48] Dry, M. E. (1996). Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. *Applied Catalysis A: General*, 138(2), 319-344. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00306-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00306-1)
- [49] Zolfaghari, Z., Tavasoli, A., Tabyar, S., & Pour, A. N. (2014). Enhancement of bimetallic Fe-Mn/CNTs nano catalyst activity and product selectivity using microemulsion technique. *Journal of energy chemistry*, 23(1), 57-65. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60118-2](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60118-2)
- [50] Aluha, J., Boahene, P., Dalai, A., Hu, Y., Bere, K., Braidy, N., & Abatzoglou, N. (2015). Synthesis and characterization of Co/C and Fe/C nanocatalysts for Fischer-Tropsch synthesis: A comparative study using a fixed-bed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(43), 10661-10674. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03003>
- [51] Dictor, R. A., & Bell, A. T. (1986). Fischer-Tropsch synthesis over reduced and unreduced iron oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 97(1), 121-136. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90043-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90043-6)
- [52] Jiang, F., Zhang, M., Liu, B., Xu, Y., & Liu, X. (2017). Insights into the influence of support and potassium or sulfur promoter on iron-based Fischer-Tropsch synthesis: understanding the control of catalytic activity, selectivity to lower olefins, and catalyst deactivation. *Catalysis science & technology*, 7(5), 1245-1265. <https://doi.org/10.1039/C7CY00048K>
- [53] Zare, A., Zare, A., Shiva, M., & Mirzaei, A. A. (2013). Effect of calcination and reaction conditions on the catalytic performance of Co-Ni/Al₂O₃ catalyst for CO hydrogenation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1858-1868. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.02.032>
- [54] Tian, L., Huo, C. F., Cao, D. B., Yang, Y., Xu, J., Wu, B. S., ... & Li, Y. W. (2010). Effects of reaction conditions on iron-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis: a kinetic Monte Carlo study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 941(1-3), 30-35. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.10.032>
- [55] Ngwenya, T., Glasser, D., Hildebrandt, D., Coville, N., & Mukoma, P. (2005). Fischer-Tropsch Results and Their Analysis for Reactor Synthesis. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(16), 5987-5994. <https://doi.org/10.1021/ie0493199>
- [56] Jiao, F., Li, J., Pan, X., Xiao, J., Li, H., Ma, H., ... & Bao, X. (2016). Selective conversion of syngas to light olefins. *Science*, 351(6277), 1065-1068. <https://doi.org/10.1126/science.aaf1835>
- [57] Liu, Y., Teng, B. T., Guo, X. H., Li, Y., Chang, J., Tian, L., ... & Li, Y. W. (2007). Effect of reaction conditions on the catalytic performance of Fe-Mn catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272(1-2), 182-190. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.03.046>