



## بررسی جذب CO در نانوساختارهای کبالت با استفاده از تئوری تابعی چگالی (DFT): فازهای کریستالی مکعبی و هگزاگونال

علی نخعی پور<sup>۱</sup>، فاطمه دولتی\*<sup>۱</sup>، وحیدرضا داروگر<sup>۱</sup>، زهره دولتی<sup>۲</sup>، وجیهه افخمی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

<sup>۲</sup>گروه پلیمر، دانشگاه پیام نور مشهد، مشهد، ایران

<sup>۳</sup>گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مشهد، مشهد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۲/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۳/۲۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۴/۱۲

### چکیده

در این مقاله، انرژی جذب و ساختار مونوکسید کربن (CO) در فازهای کریستالی مکعبی (fcc) و هگزاگونال (hcp) در نانو ذرات کبالت با استفاده از محاسبات تابعی چگالی (DFT) مورد ارزیابی قرار گرفته است. روند کلی فعالیت سنتر فیشر تروپش (FTS) بر روی کاتالیزورهای کبالت با مقایسه انرژی جذب مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به محاسبات، کاتالیزورهای کبالت در فاز hcp بازده و کارایی بهتری را نسبت به فاز فلزی fcc نشان می دهد. انرژی جذب CO در سطوح مختلف کبالت و همچنین انرژی فعال سازی جذب CO در تک لایه (IML) در موقعیت عمودی (top) نسبت به اتم کبالت در فازهای کریستالی مکعبی و شش ضلعی نانوساختارهای کبالت محاسبه شد. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار انرژی جذب در فازهای کریستالی fcc نسبت به hcp است. در نتیجه انرژی پایین جذب CO در موقعیت top کبالت در hcp می تواند فعالیت بالاتر این کاتالیست را نسبت به فازهای دیگر آن در واکنش FTS توضیح دهد.

واژه های کلیدی: فیشر تروپش، نانو کبالت، کریستال مکعبی و هگزاگونال، جذب، نظریه تابعی چگالی.

### ۱. مقدمه

سنتر فیشر-تروپش (FTS) یک فرایند ناهمگن کاتالیز شده است که گاز سنتر (مونوکسید کربن و هیدروژن) را به هیدروکربن های مختلف زنجیره ای عمدتاً n-پارافین و  $\alpha$ -اولفین تبدیل می کند، به این ترتیب این سنتر مسیر دیگری را برای تولید سوخت در

\*عهده دار مکاتبات: فاطمه دولتی

نشانی: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد

پست الکترونیک: E-mail: f.dolati88@gmail.com

تلفن: ۰۲۳۲۲۳۹۴۲۸۹

پتروشیمی فراهم می نماید [۳-۱]. محصولات هیدروکربنی در این روش عاری از سولفور، نیتروژن و آلاینده‌های فلزی خالص است، که سبب کاهش میزان آلودگی در محیط زیست می شود. فرایند فیشر تراپش (FTS) با کاتالیزورهای فلزی مانند کبالت، آهن و روتنیوم انجام می شود [۷-۴]. کاتالیزورهای مبتنی بر پایه نانو ذرات کبالت برای واکنش FTS به ویژه از لحاظ تجاری بسیار جالب و مورد توجه هستند که دلیل آن فعالیت و گزینش پذیری آنها نسبت به هیدروکربن‌های خطی و همچنین کم هزینه بودن آنها نسبت به کاتالیزورهای بر پایه فلزات نجیب است [۱۰-۸]. تأثیر اندازه ذرات کبالت در فرایند FTS همواره مورد بحث بوده و نشان داده شده است که فعالیت این کاتالیست در حالت ماکرو و نانو در فرایند FTS بسیار متفاوت است [۱۳-۱۱].

شبکه کریستالی کبالت دارای دو شبکه عمده، مکعب مرکز پر (fcc) و هگزاگونال (hcp) است [۱۵-۱۴]. فاز fcc کاتالیزور کبالت می تواند از فرایند پیش تصفیه نیتروژن و سپس کاهش هیدروژن در دمای ۸۲۳ K به دست آید. از طرفی فاز hcp کاتالیزور کبالت توسط کاهش کاتالیزور کبالت در هیدروژن در دمای پایین تر در حدود 600 K تهیه می شود [۱۵]. بر طبق مطالعات انجام شده کاتالیزور hcp بازده و کارایی بیشتری را نسبت به fcc در فرایند FTS نشان می دهد. این بدان معنی است که سایت های کبالت واقع در فاز hcp ممکن است گزینش پذیری بیشتری را در واکنش FTS داشته باشند. در حالت کلی واکنش های FTS یک سری واکنش های پیچیده است که در مراحل مختلف آن پیوندهای زیادی شکسته یا تشکیل می شود، که شامل جذب مونوکسید کربن و هیدروژن بر روی مکان های فعال و همچنین تشکیل پیوندهای کربن-کربن است [۱۷-۱۶]. جذب CO بر روی کبالت اولین مرحله در واکنش های FTS است که توازن بین سرعت واکنش های شکستن و تشکیل شدن عامل کنترل کننده ای در میزان فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور است [۱۸]. با این وجود، جذب شیمیایی کربن و اکسیژن که آن ها را با (C) و (O) نشان می دهیم به شدت بر روی واجذب هیدروژن و جفت شدن کربن ها و تشکیل پیوند C-C تاثیر دارد. علاقه به مطالعه جذب کربن مونواکسید بر روی کاتالیزور کبالت نه تنها از این جنبه حائز اهمیت است که در واکنش فیشر تراپش نقش دارد بلکه از این دیدگاه که این واکنش می تواند به عنوان الگویی از یک کاتالیزور ناهمگن باشد نیز بسیار مهم و قابل تامل است. برای بررسی واکنش های حالت جامد با استفاده از تئوری تابعی چگال و بخصوص روش های مبتنی بر توابع موج مسطح که بسیار متداول است برای مطالعه سطوح جامد به کار می رود [۲۰-۱۹]. این امر نشان می دهد که این روش برای بررسی مطالعات کیفی در مقایسه با نتایج تجربی به کار می رود.

در این مطالعه محاسبات DFT برای جذب CO بر روی سطح کبالت به کار برده شده است و همچنین تاثیر ساختارهای مکعبی و هگزاگونال در واکنش FTS و فعالیت و انتخاب پذیری این کاتالیزور با استفاده از توابع موج مسطح مورد بررسی و بحث قرار گرفت و سپس انرژی جذب و ساختارهای مونوکسید کربن (CO) در فازهای کریستالی مکعبی و شش ضلعی در نانوساختارهای کبالت با استفاده از محاسبات تابعی چگال (DFT) ارزیابی شد.

## ۲. روش های محاسباتی

در این مطالعه، دو فاز fcc با سطوح (۱۰۰، ۱۰۰ و ۱۱۱) و فاز hcp با سطوح (۰۰۰۱، ۱۱۲۱ و ۱۰۱۰) با تقریب مدل Slab و در دو لایه کبالت و در پوشش تک لایه کربن مونواکسید (۱ML) مدل سازی شد. برای بررسی جذب CO، از یک سلول واحد (1x1) p

استفاده شد تا جذب CO در یک لایه کربن مونواکسید بررسی گردد. پارامتر شبکه  $a=b=c=3.548\text{\AA}$  برای کبالت fcc و پارامترهای ثابت  $a=b=2.5071\text{\AA}$  و  $c=46.066\text{\AA}$  برای کبالت فاز hcp مورد استفاده قرار گرفت. از برنامه کوانتوم اسپرسو (ESPRESSO) استفاده شده است تا معادلات کوهن شام را برای یک تابع موج مسطح حل کند. محاسبات در سطح محاسباتی B3LYP با توابع پایه پلاریزه دابل زتا پلاس (DZP) انجام شد. انرژی شعاع محلی مورد استفاده در حدود  $0.1\text{\AA}$  تعیین شد. برای حل توابع کوهن شام توابع پایه زتا نیز به کاررفته است. انرژی فرمی در حدود  $s=0.2\text{ eV}$  به کاررفت. برای توصیف برهم کنش بین کریستال کبالت و CO، انرژی جذب توسط معادله ۱ محاسبه شد:

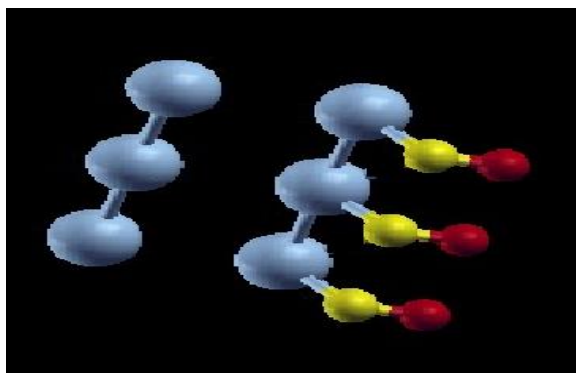
$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbed system}} - E_{\text{metal cluster}} - E_{\text{adsorbed molecule}} \quad (1)$$

اولین جمله،  $E_{\text{adsorbed system}}$  انرژی جذب در کل سیستم است و  $E_{\text{metal cluster}}$  انرژی کل شبکه فلزی مورد مطالعه و  $E_{\text{adsorbed molecule}}$  انرژی ملکول کربن مونواکسید یا هیدروژن به تنهایی است. در این رابطه  $E_{\text{ads}}$ ، انرژی جذب کل است و این همان انرژی است که در واکنش آزاد می گردد.

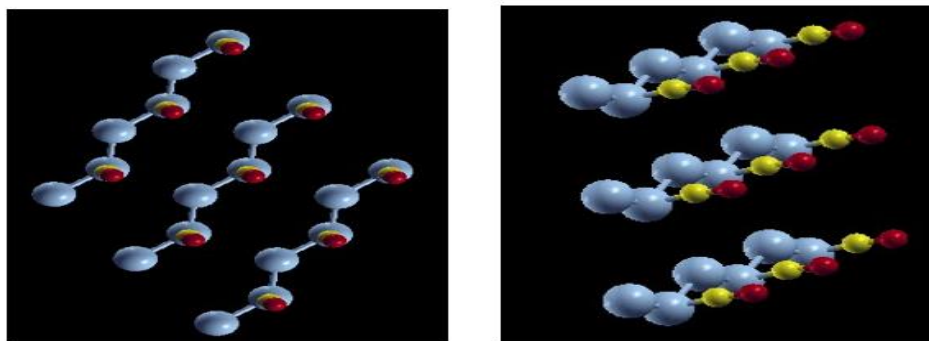
### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱. جذب CO بر روی فاز هگزگونال کبالت

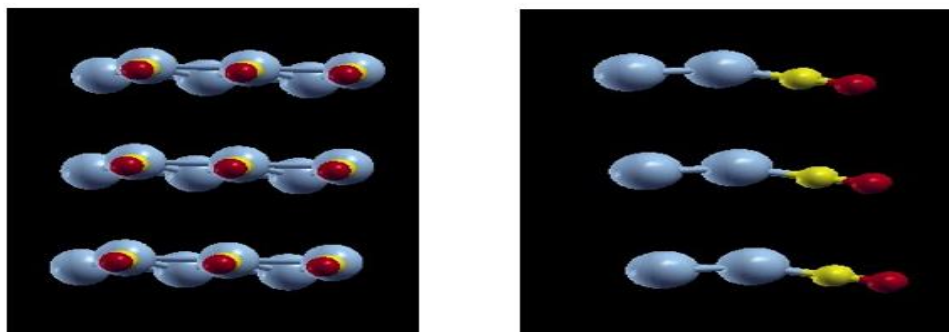
جذب مونواکسید کربن در فازهای کریستالی شش ضلعی کبالت با استفاده از سلول واحد  $p(1 \times 1)$  بر روی سطوح  $(0001)$ ،  $(11\bar{2}1)$  و  $(1010)$  در hcp مورد بررسی قرار گرفت. جذب CO بر روی سطوح  $(0001)$ ،  $(11\bar{2}1)$  و  $(1010)$  کبالت در hcp در مکان top برای تک لایه در شکل های ۱ تا ۳ نشان داده شده است. در مکان های top، مولکول CO با سطح کبالت به صورت عمود با شبکه های  $(11\bar{2}1)$  و  $(1010)$  در hcp (شکل ۲ و ۳) برهمکنش می کند. با این وجود، مولکول CO در فاز hcp در سطح  $(0001)$  به صورت زاویه دار (شکل ۱) برهم کنش ایجاد می کند. انرژی جذب شده برای هر سطح با استفاده از معادله ۱ در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، انرژی جذب CO در سطح  $(0001)$  پایین تر از دو سطح دیگر است.



شکل ۱. CO جذب شده بر روی سطح hcp (0001) کریستال کبالت



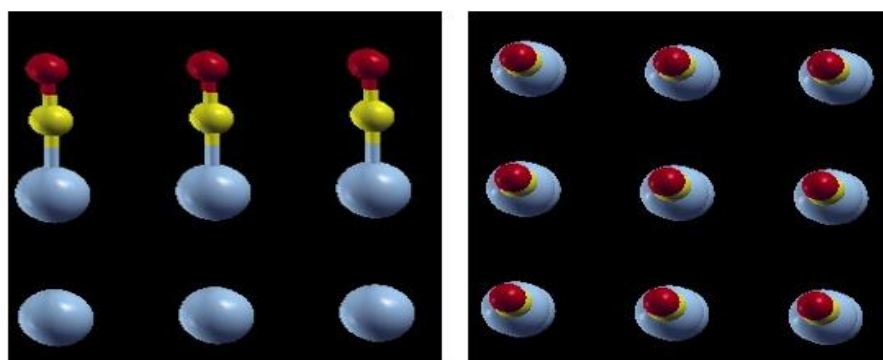
شکل ۲. CO جذب شده بر روی سطح hcp (1121) کریستال کبالت



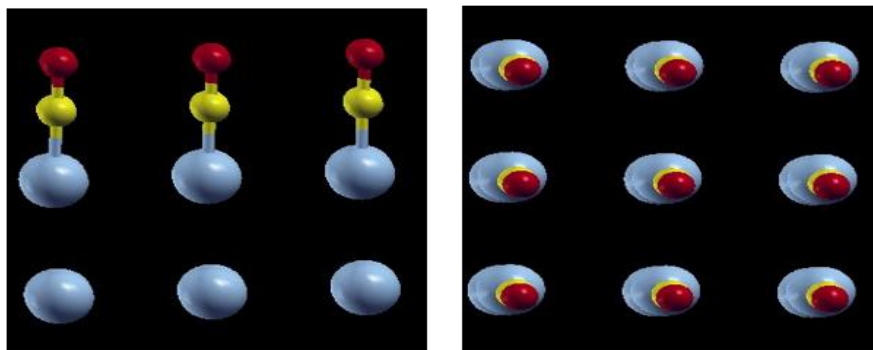
شکل ۳. CO جذب شده بر روی سطح hcp (1010) کریستال کبالت

### ۲-۳. جذب CO بر روی فاز کریستالی مکعب کبالت

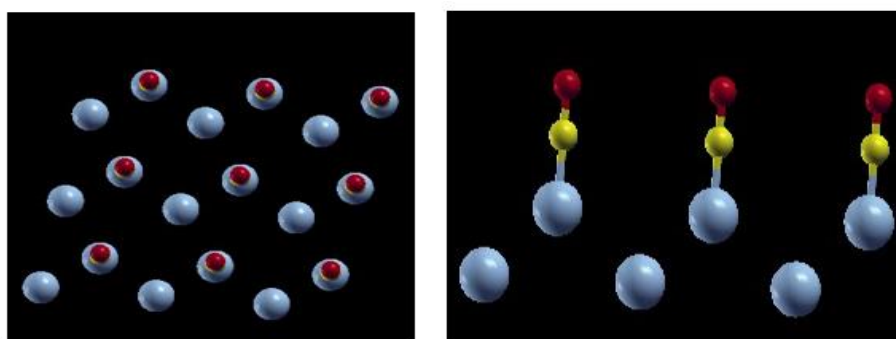
جذب مونوکسید کربن در فازهای کریستالی مکعب کبالت به صورت تک لایه با استفاده از سلول واحد  $p(1 \times 1)$  بر روی سطوح  $(001)$ ،  $(111)$  و  $(100)$  در fcc مورد بررسی قرار گرفت. جذب CO بر روی کبالت در  $(001)$ ،  $(111)$  و  $(100)$  به صورت تک لایه در موقعیت top به ترتیب در شکل های ۴ تا ۶ نشان داده شده است. در موقعیت top، مولکول CO با باندهای عمود بر سطوح  $(001)$ ،  $(111)$  و  $(100)$  در fcc برهمکنش دارد (شکل ۴-۶). انرژی جذب شده برای هر سطح با استفاده از معادله ۱ در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، انرژی جذب CO در سطح  $(100)$  کبالت fcc پایین تر از دو سطح دیگر است.



شکل ۴. CO جذب شده بر روی سطح fcc (001) کریستال کبالت



شکل ۵. CO جذب شده بر روی سطح (100) fcc کریستال کبالت



شکل ۶. CO جذب شده بر روی سطح (111) fcc کریستال کبالت

جدول ۱. انرژی های جذب شده (kcal/mol) برای بلورهای کبالت fcc و hcp

| Co crystal | Adsorbed layer | $E_{\text{adsorbed system}}$ | $E_{\text{Metal cluster}}$ | $E_{\text{adsorbed molecule}}$ | $E_{\text{ads}}$ |
|------------|----------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------------|------------------|
| hcp        | 1010           | -543.27                      | -237.27                    | -265.45                        | -40.55           |
|            | 1121           | -543.47                      | -216.50                    | -291.65                        | -35.31           |
|            | 0001           | -579.16                      | -295.35                    | -256.22                        | -27.59           |
| fcc        | 100            | -587.73                      | -296.11                    | -255.88                        | -35.74           |
|            | 111            | -592.31                      | -295.61                    | -255.57                        | -41.13           |
|            | 001            | -589.43                      | -292.48                    | -254.78                        | -42.16           |

### ۳-۳. بررسی نمودار DOS بر روی فاز هگزاگونال و کریستال مکعب کبالت

نمودار DOS بر روی سطوح FCC100 (شکل 7a) و hcp(۰۰۰۱) (شکل 7b) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده

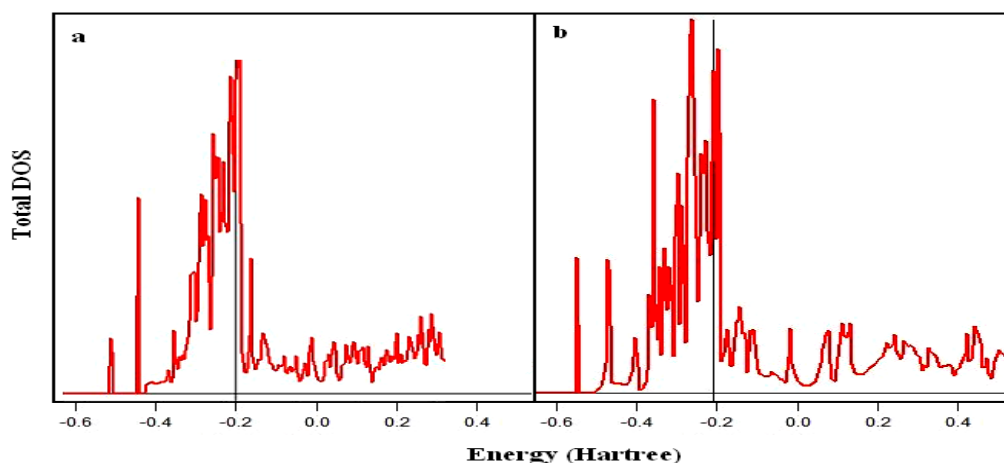
می شود پیوند فلز-کربن مونو کسید شامل دو برهم کنش اصلی است:

برهم کنش پیوندی  $\sigma$  به دلیل هم پوشانی اوربیتال پر  $\sigma$  اتم کربن با اوربیتال های خالی فلز که منجر به انتقال چگالی الکترون از

مولکول کربن مونو کسید به فلز می شود. برهم کنش پیوندی  $\pi$  که به دلیل هم پوشانی اوربیتال های پر  $d\pi$  فلز با اوربیتال ضد پیوندی  $2\pi$

مولکول کربن مونو کسید می باشد.

با توجه به شکل های ۴ تا ۷ برهم کنش بین اربیتالهای مولکولی کربن مونوکسید و صفحات کبالت در دو موقعیت مشخص با انرژی تقریبی  $-0.55$  هارتری برای  $4\sigma$  و  $-0.45$  هارتری برای اربیتالهای مولکولی  $5\sigma$  و  $1\pi$  منوکسید کربن اتفاق می افتد. با توجه به شکل های ۴ تا ۷ اوربیتال  $5\sigma$  در کربن مونوکسید جذب شده به  $-0.45$  هارتری و اوربیتال  $2\pi$  به  $-0.3$  هارتری منتقل شده اند، که این امر به دلیل الکترون دهنده  $5\sigma$  و پیوند برگشتی  $2\pi$  می باشد [۲۱].



شکل ۷. نمودار DOS منوکسید کربن جذب شده بر روی سطح Hcp (0001) و HCC (100) کریستال کبالت

اندازه ذرات فلزی در کاتالیزور کبالت در فرایند FTS به وسیله پارامترهای متعدد مانند روش آماده سازی، ماهیت کاتالیزور، روش پیش آماده سازی کاتالیزور و اثرات پروموتور کنترل می شود. علاوه بر این کبالت در ابعاد ماکرو در مقایسه با نانو ذرات کبالت می تواند عملکرد کاتالیزوری را برای فرایند FTS تحت تاثیر قرار دهد. این پیچیدگی ها ایجاد یک رابطه بین فعالیت / گزینش پذیری و اندازه ذرات را دشوار می سازد. بر طبق مطالعات تجربی انجام شده فاز hcp کبالت فعالیت بیشتری را نسبت به فاز fcc در واکنش FTS نشان می دهد که علت این پدیده معلوم نیست و می تواند با توجه به مکانیزم واکنش FTS توضیح داده شود.

در اولین گام به بررسی جذب بر روی هر یک از سطوح می پردازیم یعنی جذب ملکول CO را بر روی سطوح کبالت بررسی کرده و سپس انرژی جذب سطوح کبالت و ملکول های CO را به صورت مجزا نیز به دست می آورد در انتها از معادله ۱ انرژی  $E_{ads}$  را برای هر سطح محاسبه می کنیم. در مرحله بعد جذب CO بر روی  $(0001)$ ،  $(1121)$  و  $(1010)$  در hcp و بر روی  $(001)$ ،  $(111)$  و  $(100)$  در fcc به صورت تک لایه با استفاده از محاسبات DFT مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، بزرگترین انرژی جذب برای فازهای کریستالی  $(001)$ ،  $(111)$  در fcc است و سطح  $(001)$  در hcp انرژی جذب پایین تر را دارد. با این حال، روند کلی فعالیت کبالت برای واکنش FTS به وسیله مقایسه انرژی جذب قابل بررسی است. انرژی جذب پایین کبالت در فاز بیان شده hcp در موقعیت  $(001)$  و  $(1121)$  می تواند توضیحی برای فعالیت بالای این کاتالیزور باشد.

مکانیسم پیشنهادی برای فیشر و تروپش به این صورت است که شامل جذب CO در مرحله اول و سپس هیدروژنه شدن کربن شیمیایی (C) برای تشکیل مونومرهای CH<sub>x</sub> است که زنجیره های هیدروکربنی را آغاز و رشد می دهند که به این مکانیسم، مکانیسم

کاربرد می‌گویند [۲۵-۲۲]. اصل Sabatier بیان می‌کند که تعاملات بین کاتالیزور و واکنشگرها اصطلاحاً "مستقیم" باشد؛ این یعنی جذب نه خیلی قوی و نه خیلی ضعیف باشد. اگر برهم کنش خیلی ضعیف باشد، واکنشگرها به کاتالیست متصل نخواهند شد و هیچ واکنشی رخ نخواهد داد. این اصل را می‌توان به صورت گرافیکی با رسم کردن سرعت واکنش نسبت به یک ویژگی مانند گرمای جذب واکنشگر توسط کاتالیزور نشان داد. چنین طرح‌هایی شامل یک مکانسیم مثلثی شکل معکوس است که به دلیل شکل آنها، توزیع‌های آتشفشان نامیده می‌شوند [۲۶]. بر اساس اصل Sabatier، برهم کنش قوی بین سطوح CO و کبالت در فازهای کریستالی fcc ممکن است رشد زنجیره‌های هیدروکربنی در واکنش FTS را مهار کند.

#### ۴. نتیجه‌گیری

کاتالیزورهای مبتنی بر پایه کبالت در واکنش FTS به علت فعالیت نسبتاً بالا و کم هزینه بودن آنها نسبت به کاتالیزورهای بر پایه فلزات نجیب، بسیار جالب توجه هستند. با این حال، کاتالیزورهای مبتنی بر کبالت در فاز hcp تبدیل بالاتری را در واکنش FTS نسبت به فاز فلزی fcc کبالت نشان داد. روند کلی فعالیت کاتالیزورهای کبالت در سنتز فیشر-تروپش (FTS) با مقایسه انرژی جذب شده به دست می‌آید. در این مقاله، انرژی جذب و ساختار مونوکسید کربن (CO) در فازهای کریستالی مکعبی fcc و شش ضلعی hcp نانو ساختارهای کبالت با استفاده از محاسبات تابع کاربرد دانسیته (DFT) مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای ارزیابی انرژی جذب CO در سطوح کبالت، انرژی فعال سازی جذب CO در تک لایه در موقعیت top اتم کبالت در فازهای کریستالی مکعبی و شش ضلعی نانو ساختارهای کبالت محاسبه شده است. در سایت های top، مولکول CO یک برهم کنش با کبالت را به صورت عمودی در سطح برای (۱۱۲۱) و (۱۰۱۰) در hcp و (۰۰۱)، (۱۱۱) و (۱۰۰) در Fcc انجام می‌دهد که نتایج نشان داد مولکول CO بعد از برهمکنش با کبالت یک ساختار زاویه دار (مثلثی معکوس) برای (۰۰۰۱) در hcp ایجاد می‌کند اما در سایر سطوح برهمکنش به صورت عمودی بوده است. نتایج نظری پیش بینی کرد که بزرگترین انرژی جذب برای فازهای (۱۱۱)، (۰۰۱) fcc و کمترین انرژی جذب مربوط به (۰۰۰۱) hcp است. انرژی جذب کمتر، می‌تواند توضیحی برای فعالیت بیشتر فاز هگزگونال hcp در واکنش FTS باشد.

#### ۵. مراجع

- [1] Dry, M.E., The fischer-tropsch process: 1950-2000. *Catalysis today*, 71(3-4) (2002) 227-241.
- [2] Bartholomew, C.H., Recent developments in Fischer-Tropsch catalysis. In *Studies in Surface Science and Catalysis*(64 (1991) 158-224). Elsevier.
- [3] Pour, A.N. and Housaindokht, M.R., New particle size-dependent kinetic model of the water-gas-shift reaction using an iron-based catalyst under Fischer-Tropsch conditions. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 39(2) (2014) 137-150.

- [4] Pour, A.N., Shahri, S.M.K., Bozorgzadeh, H.R., Zamani, Y., Tavasoli, A. and Marvast, M.A., Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 348(2) (2008) 201-208.
- [5] Nakhaei Pour, A.; Housaindokht, M.R.; Zarkesh, J.; Tayyari, S.F. *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010) 1025-1032
- [6] Van Der Laan, G.P. and Beenackers, A.A.C.M., Kinetics and selectivity of the Fischer–Tropsch synthesis: a literature review. *Catalysis Reviews*, 41(3-4) (1999) 255-318.
- [7] Pour, A.N. and Housaindokht, M.R., The olefin to paraffin ratio as a function of catalyst particle size in Fischer–Tropsch synthesis by iron catalyst. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 14 (2013) 204-210.
- [8] Schulz, H., Major and minor reactions in Fischer–Tropsch synthesis on cobalt catalysts. *Topics in catalysis*, 26(1-4) (2003) 73-85.
- [9] Tsakoumis, N.E., Rønning, M., Borg, Ø., Rytter, E. and Holmen, A., Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: a review. *Catalysis Today*, 154(3-4) (2010) 162-182.
- [10] Pour, A.N. and Housaindokht, M., Fischer–Tropsch synthesis over CNT supported cobalt catalysts: role of metal nanoparticle size on catalyst activity and products selectivity. *Catalysis letters*, 143(12) (2013) 1328-1338.
- [11] Wang, Z.J., Skiles, S., Yang, F., Yan, Z. and Goodman, D.W., Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by cobalt. *Catalysis today*, 181(1) (2012) 75-81.
- [12] Pour, A.N., Housaindokht, M.R., Irani, M. and Shahri, S.M.K., Size-dependent studies of Fischer–Tropsch synthesis on iron based catalyst: New kinetic model. *Fuel*, 116 (2014) 787-793.
- [13] Bezemer, G.L.; Bitter, J.H.; Kuipers, H.P.C.E.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J.E.; Xu, X.; Kapteijn, F.; Van Dillen, A.J.; de Jong, K.P. *J.Am.Chem.Soc.* 128 (2006) 3956-3964
- [14] Enache, D.I., Rebours, B., Roy-Auberger, M. and Revel, R., In situ XRD study of the influence of thermal treatment on the characteristics and the catalytic properties of cobalt-based Fischer–Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*, 205(2) (2002) 346-353.
- [15] Khodakov, A.Y., Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. *Catalysis Today*, 144(3-4) (2009) 251-257.
- [16] Pour, A.N., Khodabandeh, H., Izadyar, M. and Housaindokht, M.R., Detailed kinetics of Fischer–Tropsch synthesis on a precipitated iron catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 111(1) (2014) 29-44.
- [17] Teng, B.T., Chang, J., Zhang, C.H., Cao, D.B., Yang, J., Liu, Y., Guo, X.H., Xiang, H.W. and Li, Y.W., A comprehensive kinetics model of Fischer–Tropsch synthesis over an industrial Fe–Mn catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 301(1) (2006) 39-50.
- [18] Fratolocchi, L., Visconti, C.G., Lietti, L., Tronconi, E., Cornaro, U. and Rossini, S., A novel preparation method for “small” eggshell Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: a promising catalytic system for compact Fischer–Tropsch reactors. *Catalysis Today*, 246 (2015) 125-132.



- [19] Buendía, F.; Beltrán, M.R. *Comp.The. Chem.* 1021 (2013) 183-190
- [20] Liu, X.W., Huo, C.F., Li, Y.W., Wang, J. and Jiao, H., Energetics of Carbon deposition on Fe (100) and Fe (110) surfaces and subsurfaces. *Surface Science*, 606(7-8) (2012) 733-739.
- [21] Nayak, S.K., Nooijen, M., Bernasek, S.L. and Blaha, P., Electronic structure study of CO adsorption on the Fe (001) surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(1) (2001) 164-172.
- [22] Pour, A.N., Zare, M., Shahri, S.M.K., Zamani, Y. and Alaei, M.R., Catalytic behaviors of bifunctional Fe-HZSM-5 catalyst in Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1(6) (2009) 183-189.
- [23] Pour, A.N. and Housaindokht, M.R., A new kinetic model for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons on a precipitated iron catalyst: Effect of catalyst particle size. *Journal of energy chemistry*, 26(3) (2017) 359-367.
- [24] Das, T.K., Conner, W.A., Li, J., Jacobs, G., Dry, M.E. and Davis, B.H., Fischer– Tropsch synthesis: Kinetics and effect of water for a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Energy & fuels*, 19(4) (2005) 1430-1439.
- [25] Roh, H.S., Potdar, H.S., Jun, K.W., Kim, J.W. and Oh, Y.S., Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce–ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 276(1-2) (2004) 231-239.
- [26] Bligaard, T.; Nørskov, J.K.; Dahl, S.; Matthiesen, J.; Christensen, C.H.; Sehested, J. *J.Catal.* 224 (2004) 206-217