

مطالعه هیدروژندارشدن کربن مونوکسید به فراورده با ارزش در حضور کاتالیست‌های آهن با و بدون پیش‌برنده بر پایه گاما آلومینا

ندا چوداری میلانی^۱، یحیی زمانی^{۱*}، سحر بنی یعقوب^۳ و علی نخعی پور^۴

۱. دانشجوی دکترا گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استادیار پژوهشگاه گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۳. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۴. استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

دریافت: شهریور ۱۴۰۲ بازنگری: خرداد ۱۴۰۳ پذیرش: خرداد ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044843>

چکیده

کاتالیست‌های آهن با و بدون پیش‌برنده در سنتز فیشر-تروپش با روش آغشته‌سازی تهیه شدند. این کاتالیست‌ها با توجه به نسبت وزنی به صورت $20\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ و $20\%Fe/5\%Cu/3\%Zr/\gamma-Al_2O_3$ بودند. کاتالیست‌ها با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، تجزیه عنصری با روش پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، کاهش برنامه‌ریزی شده گرمایی با هیدروژن (H_2 -TPR) و روش BET، شناسایی شدند. فعالیت کاتالیست‌ها در یک واکنشگاه بستر ثابت و در فشار ۲۰ اتمسفر، نسبت H_2/CO برابر با ۱، دمای ۲۷۰، ۲۸۵ و ۳۰۰ درجه سلسیوس و GHSV برابر با ۲، ۴ و $6 \text{ l.h}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$ مطالعه شدند. سپس، اثرهای دما، GHSV و پیش‌برنده‌های مس و زیرکونیم بر کارایی کاتالیست بررسی شدند. افزایش دما و GHSV موجب تغییر تبدیل CO و گزینش-پذیری کاتالیست‌ها نسبت به فراورده‌ها شد. کاتالیست‌های آهن با پیش‌برنده، گزینش‌پذیری نسبت به C_5^+ بالاتری نسبت به کاتالیست بدون پیش‌برنده داشتند، درحالی‌که گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌های C_2-C_4 به دلیل استفاده هم‌زمان از مس و زیرکونیم برای پیش‌برندگی کاتالیست آهن، کاهش یافت. پیش‌برنده مس سرعت کاهش Fe_2O_3 را با ایجاد مکان‌های تفکیک H_2 افزایش داد. کارایی کاتالیست‌های با و بدون پیش‌برنده مورد آزمون واکنشگاهی قرار گرفتند که در آن کاتالیست حاوی پیش‌برنده کارایی مطلوبی را نشان داد. **واژه‌های کلیدی:** هیدروژن‌دارشدن CO، کاتالیست آهن، پایه گاما آلومینا، شرایط عملیاتی، پیش‌برنده زیرکونیم، گزینش‌پذیری نسبت به C_5^+ .

مقدمه

در سطح جهانی، لازم است که وابستگی به سوخت‌های فسیلی به عنوان منبع اصلی انرژی کاهش یابد. این نیاز منجر به گذار به سوی جایگزین‌های تجدیدپذیر و پایدار شده است. به همین دلیل، علاقه به روش شناخته‌شده سنتز فیشر-تروپش^۱ رو به افزایش است [۱ تا ۳]. سنتز فیشر-تروپش یک واکنش بسپارش است که کربن مونوکسید با هیدروژن دارشدن کاتالیستی به طیف گسترده‌ای از فراورده‌های هیدروکربنی تبدیل می‌شود [۴ تا ۶]. سنتز فیشر-تروپش به عنوان یک مسیر جایگزین سوخت‌های فسیلی، منجر به تولید پارافین‌ها، الفین‌ها، الکل‌ها و آلدئیدها از گاز سنتز (مخلوط CO و H₂) که سازگار با محیط زیست است، می‌شود. کاتالیست نقش مهمی در واکنش سنتز فیشر-تروپش دارد [۷]. آهن، کبالت و روتنیم کاتالیست‌های معمول فیشر-تروپش هستند [۸ و ۹]. روتنیم فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی دارد، ولی به دلیل ذخایر محدود جهانی و هزینه بالا، به صورت تجاری استفاده نمی‌شود [۱۰]. آهن [۱۱] و کبالت [۱۲] به ترتیب برای تولید الفین‌هایی با وزن مولکولی پایین‌تر و پارافین با وزن مولکولی بالا ترجیح داده می‌شوند. فعالیت و گزینش‌پذیری، تفاوت اصلی بین این دو کاتالیست هستند. کاتالیست کبالت در مقایسه با کاتالیست آهن، برای گزینش‌پذیری بالا نسبت به C₅⁺، فعالیت جابه‌جایی آب-گاز^۲ کمتر و سرعت غیرفعال‌سازی کمتر، مناسب‌تر است. کاتالیست آهن به دلیل ارزانی [۱۳]، فعالیت بالا نسبت به الفین‌های سبک در واکنش سنتز فیشر-تروپش و فعالیت بالا در واکنش جابه‌جایی آب-گاز برای خوراک با نسبت پایین H₂/CO، به‌طور گسترده مطالعه و تجاری شده است. اگرچه در این فرایند، CO را به CO₂ نامطلوب تبدیل می‌کند [۱۴ تا ۱۶].

پیش‌برنده‌هایی مانند پتاسیم، زیرکونیم، مس و منگنز به‌طور معمول برای کاتالیست‌های آهن استفاده می‌شوند و نشان داده شده است که تشکیل متان را کم می‌کنند [۱۷ و ۱۸]. مس

زمانی و همکاران

کاهش گونه‌های آهن در دمای پایین‌تر را بهتر انجام می‌دهد [۱۹ و ۲۰]. از این رو، مس در هنگام فعال شدن، کاهش آهن را افزایش می‌دهد و موجب افزایش فعالیت می‌شود [۲۱]. همچنین، مس می‌تواند توزیع فراورده‌ها را به سوی هیدروکربن‌های سنگین تغییر دهد که ممکن است به دلیل اثر هم افزایی باشد [۲۲ و ۲۳]. افزون بر این، برخی از اکسیدهای فلزی واسطه (اکسیدهای Mn، V، Cr، و Zr) نیز به عنوان پیش‌برنده کاتالیست آهن برای واکنش‌های فیشر-تروپش شناخته شده‌اند [۲۴ تا ۲۷]. زیرکونیم به عنوان یک پیش‌برنده کاتالیست برای انواع سامانه‌های کاتالیستی، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. اگرچه مطالعه‌های هدفمند برای زیرکونیم در کاتالیست‌های آهن بسیار محدود است. کینگ^۳ و همکارانش [۲۸] مجموعه‌ای از کاتالیست‌های Fe/SiO₂ با پیش‌برنده زیرکونیم را با روش آغشته‌سازی تهیه کردند و دریافتند که برهم‌کنش Fe-SiO₂ به‌طور موثر با ZrO₂ تضعیف می‌شود و در نتیجه کاهش کاتالیست را افزایش می‌دهد. در حال حاضر، اثر زیرکونیم بر کارایی کاتالیست مبهم است و مطالعه‌های هدفمند برای بررسی اثر پیش‌برنده زیرکونیم بر کاتالیست‌های آهن برای سنتز فیشر-تروپش هنوز محدود هستند [۲۹ و ۳۰]. روه^۴ و همکارانش [۳۱] گزارش کردند که افزودن زیرکونیم به آلومینا منجر به افزایش چشمگیری در فعالیت و گزینش‌پذیری می‌شود. گودوین^۵ و همکارانش [۳۲] اثر زیرکونیم را که پراکندگی گونه‌های آهن را افزایش می‌دهند، ولی کاهش کاتالیست و گزینش‌پذیری هیدروکربن را به‌طور چشمگیری تغییر نمی‌دهند، بررسی کردند.

در این پژوهش، کاتالیست‌های آهن با و بدون پیش‌برنده به روش آغشته‌سازی تهیه و اثر پیش‌برنده‌های مس و زیرکونیم بر تبدیل CO و گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها نسبت به فراورده‌ها (CH₄، C₂-C₄ و C₅⁺) بررسی شدند. همچنین، کارایی کاتالیست با پیش‌برنده در سه دما و سرعت فضایی متفاوت بررسی شد تا

1. Fischer-Tropsch Synthesis (FTS)

4. Rohr F.

2. Water-Gas Shift

5. Goodinwin Jr. Jg.

3. Qing M.

مطالعه هیدروژندارشدن کربن مونوکسید به فرآورده با ارزش ...

اثر آن‌ها بر توزیع فرآورده و تبدیل خوراک ارزیابی شود. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که کاتالیست منتخب سنتز شده می‌تواند در مقیاس پایلوت مورد ارزیابی قرار گیرد.

بخش تجربی

ساخت کاتالیست‌ها

کاتالیست‌های آهن بر پایه گاما آلومینا با روش آغشته‌سازی تهیه شدند. برای تهیه کاتالیست 20% Fe/ γ -Al₂O₃ ۱/۳۳ گرم Fe(NO₃)₃.9H₂O (آلدریچ، ۹۹/۹ درصد) در ۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس حل شد. این محلول در دو مرحله به پایه γ -Al₂O₃ افزوده شد. نمونه در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس در مدت ۲۴ ساعت خشک شد. کاتالیست در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس در مدت ۳ ساعت کلسینه شد. کاتالیست آهن با پیش‌برنده‌های مس و زیرکونیم (20% Fe/5% Cu/3% Zr/ γ -Al₂O₃ (نسبت وزنی)) نیز مشابه کاتالیست آهن تهیه شد. این کاتالیست با استفاده از ۱/۱۳ گرم Fe(NO₃)₃.9H₂O (آلدریچ، ۹۹/۹ درصد)، ۱/۳۳ گرم Cu(NO₃)₂.4H₂O (آلدریچ، ۹۹/۹ درصد) و ۰/۵۳۲ گرم Zr(NO₃)₄ (آلدریچ، ۹۹/۹ درصد) که در ۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس حل شدند، تهیه شد [۲].

آزمون‌های تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های سنتز شده

اندازه‌گیری سطح، حجم و میانگین قطر حفره‌های کاتالیست‌ها با جذب فیزیکی N₂ و به‌کارگیری یک سامانه ASAP 3020 Micromeritics تعیین شد. ۰/۳ گرم نمونه در سامانه در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت گاززدایی شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیست‌های سنتزی با پراش سنج پرتو ایکس PW1840 انجام شد. آزمون کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی با هیدروژن^۱ برای تعیین کاهش‌پذیری کاتالیست کلسینه شده انجام شد. کاتالیست تازه در یک لوله

کوارتز U شکل قرار داده شد و سپس با سرعت گرمایش ۱۰ °C min⁻¹ در اتمسفر H₂ رقیق، گرمادهی شد. نمودارهای کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی کاتالیست کلسینه شده با سامانه Micro Metrics TPD-TPR 290 ثبت شدند. این آزمون با پنجاه میلی‌گرم از هر نمونه در مخلوط گازی - (5% H₂) Ar (95%) انجام شد. نمونه‌ها از دمای ۵۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس با سرعت دمایی ۱۰ درجه سلسیوس در هر دقیقه گرمادهی شدند. برای تجزیه عنصری کاتالیست‌های تهیه شده با روش پلاسمای جفت شده القایی^۲، یک تجزیه‌گر Perkin Elmer Optima DV 8000 به‌کار گرفته شد. ریخت‌شناسی نمونه‌های کاتالیست با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

سامانه آزمون واکنشگاهی

ارزیابی فعالیت کاتالیست در واکنشگاه بستر ثابت با قطر داخلی ۰/۹۵ سانتی‌متر و طول ۷۵ سانتی‌متر در شرایط سنتز فیشر-تروپش انجام شد. طول بستر کاتالیست در هر بارگذاری حدود ۶/۲ سانتی‌متر و اندازه دانه‌های کاتالیست در گستره ۰/۰۶ تا ۰/۰۸۵ سانتی‌متر بود. شکل ۱ سامانه واکنشگاه آزمایشگاهی کاتالیست را نشان می‌دهد. یک کوره با سه ناحیه گرمایش که با واپایش‌کننده دما گرمای واکنش موردنیاز را واپایش می‌کرد. سرعت جریان گازهای ورودی و فشار واکنشگاه به‌ترتیب با واپایش‌کننده‌های جریان جرمی و فشار واپایش شد. ۲ گرم کاتالیست در واکنشگاه بارگذاری شد و در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس، با جریان گازهای H₂ (20%) - N₂ (80%) در مدت ۲/۵ ساعت در فشار اتمسفری کاهش یافتند. پس از کاهش، در مرحله کاربید، آهن فلزی در حضور گازهای CO و H₂ با نسبت H₂ به CO برابر با ۱ به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۷۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر به فاز فعال واکنش (Fe_xC_y) تبدیل شد. پس از فرایند فعال سازی، دمای واکنشگاه به ۲۸۵ درجه سلسیوس افزایش یافت. واکنش در دمای (۲۷۰، ۲۸۵ و ۳۰۰

1. Hydrogen Temperature Programmed Reduction (H₂-TPR)

2. Inductively Coupled Plasma (ICP)

جدول ۱ سطح، حجم و میانگین حفره‌های کاتالیست‌های سنتزی

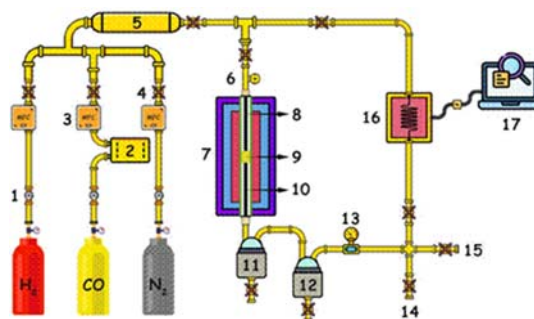
کاتالیست	سطح (m ² /g)	حجم حفره‌ها (cm ³ /g)	میانگین قطر حفره‌ها (nm)
γ-Al ₂ O ₃	۲۰۱	۰٫۷۵	۱۲٫۸۱
Fe/γ-Al ₂ O ₃	۱۴۳	۰٫۵۳	۱۲٫۱۳
Fe/Cu/Zr/γ-Al ₂ O ₃	۱۴۹	۰٫۴۴	۱۱٫۹۳

نتیجه‌ها و بحث

اندازه‌گیری سطح

مساحت، حجم و میانگین قطر حفره‌های کاتالیست با جذب فیزیکی نیتروژن به روش BET تعیین شد. جدول ۱ سطح، حجم و اندازه حفره‌ها کاتالیست را نشان می‌دهد. فرض بر این است که حضور Al₂O₃ به افزایش مساحت کاتالیست‌های آهن منجر می‌شود [۳۵]. می‌توان مشاهده کرد که کاتالیست Fe/γ-Al₂O₃ دارای مساحت بالایی است. افزودن زیرکونیم و مس یا ذره‌های ترکیبی آن‌ها به کاتالیست بدون پیش‌برنده موجب کاهش سطح BET و حجم حفره‌ها شد [۳۶ و ۳۷]. کاهش مقادیر سطح، حجم حفره‌ها به دلیل بارگذاری فلزها، نشان می‌دهد که این فلزها به‌طور موثر در ساختار متخلخل کاتالیست وارد شدند. این کاهش ممکن است به دلیل تشکیل بلورهای بزرگتر هماتیت باشد [۳۸]. توزیع قطر حفره‌ها در جدول ۱ نشان می‌دهد که میانگین قطر حفره‌های Fe/Cu/Zr/γ-Al₂O₃ به قطر کوچکتری در مقایسه با کاتالیست بدون پیش‌برنده تغییر می‌کنند و این نشان می‌دهد که حفره‌های کوچک کاتالیست هنگام افزودن زیرکونیم و مس مسدود می‌شوند [۳۹ تا ۴۱]. همچنین، این پدیده می‌تواند موجب تجمع ذره‌های کاتالیست شود و حفره‌ها را مسدود کند. هم‌دماهای کاتالیست‌ها با اندازه‌گیری جذب و دفع N₂ تعیین شد. شکل ۲ هم‌دماهای نوع IV را برپایه گروه‌بندی Brunauer–Deming–Deming–Teller (BDDT) نشان می‌دهد. این نمودارهای هم‌دما مرتبط با مواد مزومتخلخل هستند. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، برای همه هم‌دماها یک حلقه پسماند مشاهده می‌شود

درجه سلسیوس)، فشار ۲۰ بار، نسبت H₂ به CO برابر با ۱ و سرعت‌های فضایی ساعتی گاز متفاوت (۲، ۴ و ۶ l.h⁻¹.g_{cat}⁻¹) انجام شد. کاتالیست با دستگاه پرس به صورت قرص درآمد و سپس با الک‌های ۲۰-۳۰ مش بندی شد.



شکل ۱ سامانه واکنشگاه آزمایشگاهی به کارگرفته شده

- 1: شیر، 2: تله کربونیل، 3: واپایش‌کننده جرمی، 4: شیر کنارگذر (Bypass)، 5: مخلوط‌کننده خوراک، 6: فشارسنج، 7: کوره لوله‌ای، 8: واکنشگاه، 9: کاتالیست، 10: کوارتز، 11: تله گرم، 12: تله سرد، 13: تنظیم‌کننده فشار، 14: خروجی، 15: فلومتر، 16: دستگاه سوانگاری، 17: کامپیوتر

گزینش‌پذیری نسبت به CO₂، متان (CH₄) و C₅⁺ و میزان تبدیل CO با معادله‌های ۱ تا ۳ به دست آمدند [۳۳ و ۳۴].

$$X_{CO}(\%) = \frac{(\text{مول } CO \text{ خروجی}) - (\text{مول } CO \text{ ورودی})}{(\text{مول } CO \text{ خروجی})} \times 100 \quad (1)$$

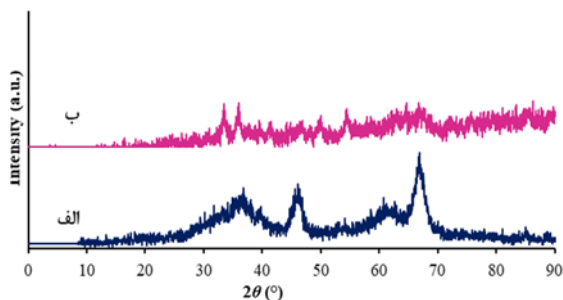
$$S_{CO_2}(\%) = \frac{(\text{مول } CO_2 \text{ خروجی})}{(\text{مول } CO \text{ خروجی}) - (\text{مول } CO \text{ ورودی})} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{C_n}(\%) = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} \times 100 \quad (3)$$

که در آن‌ها X_{CO} درصد مولی تبدیل کربن مونوکسید، S_{CO_2} درصد گزینش‌پذیری نسبت به کربن دی‌اکسید، S_{C_n} درصد اتمی گزینش‌پذیری نسبت به C_n و $n_i M_i$ تعداد اتم‌های کربن و درصد فرآورده i را نشان می‌دهند.

مطالعه هیدروژن‌ندار شدن کربن مونوکسید به فرآورده با ارزش ...

که ناشی از رخ دادن میعان موئینگی در حفره‌های پایه آلومینا است [۴۲ و ۴۳].



شکل ۳ الگوهای XRD کاتالیست‌های تهیه‌شده Fe/γ-Al₂O₃ (الف) و Fe/Cu/Zr/γ-Al₂O₃ (ب)

پلاسمای جفت شده القا می‌شود

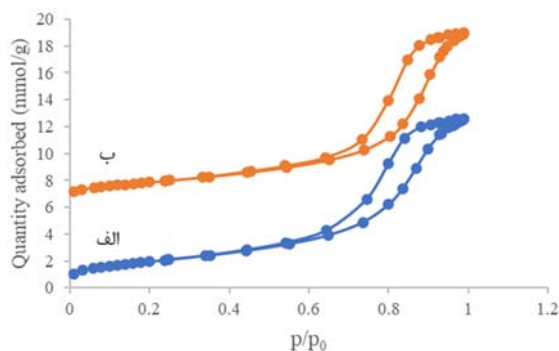
نتیجه تجزیه عنصری با روش ICP (جدول ۲) با مقادیرهای نظری همخوانی داشت که نشان می‌دهد نمک‌های پیش‌ساز کامل در فاز مایع فرایند کاهش یافته‌اند.

جدول ۲ نتیجه تجزیه عنصری (با روش ICP) کاتالیست‌های تهیه‌شده

Zr (wt%)	Cu (wt%)	Fe (wt%)	Al (wt%)	کاتالیست
۰	۰	۱۹/۹۱	۳۷/۸۱	Fe/γ-Al ₂ O ₃
۲/۹۴	۴/۳۷	۱۸/۰۸	۳۱/۴۵	Fe/Cu/Zr/ γ-Al ₂ O ₃

نمودار کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی

نمودارهای H₂-TPR کاتالیست‌های تهیه‌شده در شکل ۴ نشان داده شده است. از این نمودار می‌توان دریافت که کاهش کاتالیست دارای دو قله مجزا است [۴۹]. پیش از این دو قله، یک قله کوچک در دمای ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس مربوط به تجزیه گونه‌های نیترات باقی‌مانده از مرحله کلسینه‌شدن پدیدار می‌شود. قله‌های کاهش واقع در ۲۰۰ درجه سلسیوس را می‌توان به فرایند کاهش مس اکسید به مس فلزی (CuO و Cu₂O) به مس) نسبت داد. مس همچنین، با پایین آوردن دمای کاهش، کلوخه‌سازی آهن را در طول فعال‌سازی به کمترین مقدار می‌رساند [۵۰]. کاتالیست آهن بدون پیش‌برنده (شکل ۴-الف) رفتار کاهش آهن اکسید معمولی را نشان می‌دهد، که در آن



شکل ۲ نمودارهای هم‌دمای Fe/γ-Al₂O₃ (الف) و Fe/Cu/Zr/γ-Al₂O₃ (ب)

الگوهای پراش پرتو ایکس

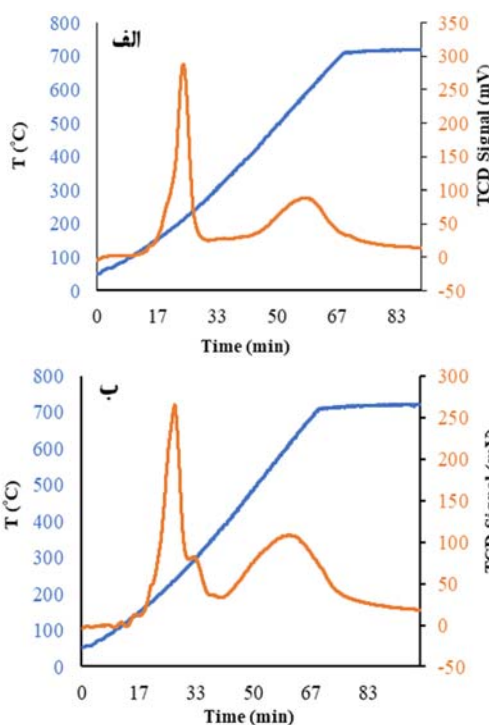
الگوهای XRD کاتالیست‌ها پس از کلسینه‌شدن در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. مقدار اندک زیرکونیم و پراکندگی مطلوب آن موجب شد هیچ قله‌ای از این پیش‌برنده در الگوهای XRD مشاهده نشود. برپایه پایگاه داده‌های JCPDS (با شماره ۸۱۰۴-۸۹ برای Fe₂O₃) کاتالیست ساختار بلوری هماتیت مکعبی را نشان داد [۴۴ و ۴۵]. همچنین، دو قله در ۴۶/۱ و ۶۶/۵^o مرتبط با پایه γ-Al₂O₃ است [۴۶]. هیچ قله‌ای مربوط به آهن آلومینات در این الگوها مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد مقدار آهن آلومینات اندک است، زیرا کاهش گونه‌های آهن دشوار است [۴۷]. بنابراین، آهن اکسید فاز اصلی بر سطح کاتالیست است که به دلیل روش تهیه کاتالیست‌ها و دمای مناسب کلسینه‌شدن آن‌ها است. قله‌های مربوط به فازهای بلوری آهن بسیار کوچک و به‌سختی قابل تشخیص هستند. با وجود تشکیل فازهای بلوری Fe₂O₃ و γ-Al₂O₃، ولی به دلیل زیاده‌بودن مقدار γ-Al₂O₃ و Fe₂O₃ مقدار اندک Fe₂O₃ مشاهده نمی‌شوند. همچنین، پراکندگی مطلوب فاز آهن اکسید می‌تواند دلیل دیگری برای این پدیده باشد [۴۸].

در کاتالیست آهن، میزان جذب H_2 را افزایش می‌دهد و کاهش کاتالیست آهن را هر چه بیشتر تسهیل می‌کند [۵۲]. همچنین، Fe_2O_3 را در دمای پایین‌تر، نسبت به کاتالیست بدون زیرکونیم و مس، کاهش می‌دهد. فرض بر این است که مس و زیرکونیم از اثر پراکندگی Fe_2O_3 بهره می‌برند. افزایش پراکندگی فاز Fe_2O_3 مصرف هیدروژن را افزایش می‌دهد و منجر به افزایش کاهش می‌شود [۵۳]. مصرف هیدروژن واکنش‌های $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ و $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ برای هر دو کاتالیست با ارزیابی سطح زیر قله‌ها در جدول ۳ مقایسه شده است. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست $Fe/Cu/Zr/\gamma-Al_2O_3$ مصرف هیدروژن بالاتری نسبت به کاتالیست $Fe/\gamma-Al_2O_3$ دارد. اعتقاد بر این است که این افزایش مصرف به دلیل اثر پراکندگی Fe_2O_3 است که موجب افزایش مصرف هیدروژن می‌شود.

میکروسکوپ الکترون روبشی

ریخت‌شناسی کاتالیست در بزرگنمایی‌های متفاوت با $Fe-SEM$ انجام شد. تصاویرهای مربوط در شکل ۵ نشان داده شده است. کاتالیست‌های $Fe/Cu/Zr/\gamma-Al_2O_3$ و $Fe/\gamma-Al_2O_3$ دارای ذره‌هایی با شکل نامنظم هستند که با سطوحی ناهموار از طریق تجمع آلومینای بلوری تشکیل می‌شوند. مقایسه شکل ۵-الف و شکل ۵-ب نشان می‌دهد که کاتالیست $Fe/Cu/Zr/\gamma-Al_2O_3$ دارای اندازه ذره کوچکتر و پراکندگی بالاتر در مقایسه با کاتالیست $Fe/\gamma-Al_2O_3$ است. به بیان دیگر، افزودن پیش‌برنده منجر به اندازه ذره‌های کوچکتر شده است. با پردازش تصویر با نرم‌افزار ImageJ (فنون، هرتز، هلند)، ذره‌ها اندازه‌گیری و مشخص شد که وجود پیش‌برنده‌ها درصد پراکندگی آهن را افزایش می‌دهد. در مورد کاتالیست بدون پیش‌برنده (شکل ۵-الف)، بیشترین درصد اندازه ذره‌های کاتالیست در گستره ۱۵ تا ۵۰ نانومتر و در کاتالیست با پیش‌برنده (شکل ۵-ب)، در گستره ۳۰ تا ۴۰ نانومتر بود.

نخستین قله مربوط به تبدیل Fe_2O_3 به Fe_3O_4 است. قله دوم مربوط به تبدیل Fe_3O_4 به FeO و FeO به Fe است، با این حال، تشکیل FeO مشاهده نشد. زیرا فاز نیم‌پایدار زیر $570^\circ C$ سلسیوس است [۵۱]. کاتالیست Fe/Zr (شکل ۴-ب) کاهش قله را در دمای بالاتر که به تبدیل هماتیت به Fe_3O_4 نسبت داده می‌شود و قله دوم کاهش از ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد.

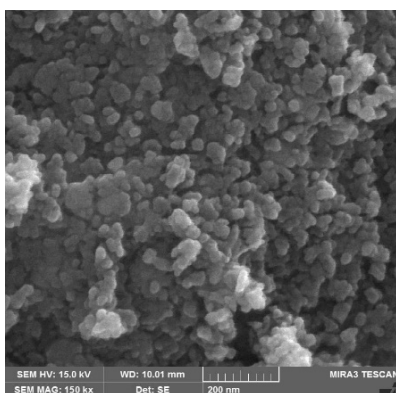


شکل ۴ نمودار کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی برای کاتالیست‌های سنتزی: $Fe/\gamma-Al_2O_3$ (الف) و $Fe/Cu/Zr/\gamma-Al_2O_3$ (ب)

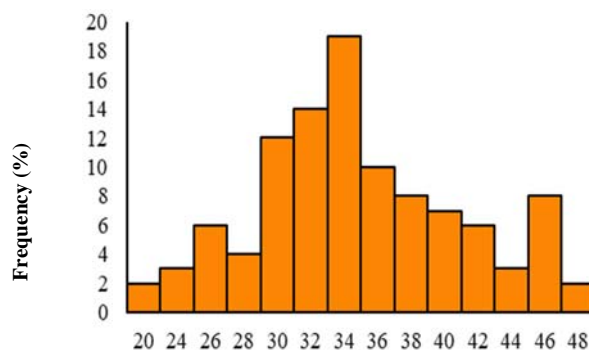
مقدارهای مصرف هیدروژن اندازه‌گیری شده با روش TPR، اطلاعاتی در مورد کاهش آهن فراهم می‌آورد. مقدارهای H_2 مصرف شده، در جدول ۲ ارائه شده است. بیشترین میزان مصرف H_2 در مورد کاتالیست زیرکونیم مشاهده شده است که نشان‌دهنده درجه بالاتر کاهش است. مطالعه‌های پیشین بر روی کاتالیست‌های آهن نیز نشان داده‌اند که ترکیب مس و زیرکونیم

جدول ۳ مصرف H₂ کاتالیست‌های سنتزی

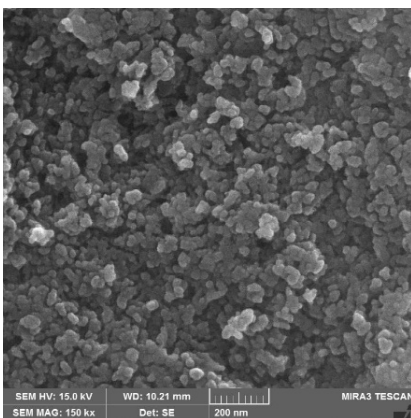
واکنش‌ها	مصرف H ₂		T (°C)	کاتالیست
	mmole (H ₂ /g)	mmole (H ₂)		
3 Fe ₂ O ₃ + H ₂ → 2 Fe ₃ O ₄ + H ₂ O	۱,۷۶	۰,۰۶	۲۱۳	Fe/γ-Al ₂ O ₃
Fe ₃ O ₄ + 4 H ₂ → 3 Fe + 4 H ₂ O	۲,۶۴	۰,۰۹	۵۸۶	
3 Fe ₂ O ₃ + H ₂ → 2 Fe ₃ O ₄ + H ₂ O CuO + H ₂ → Cu + H ₂ O	۲,۴۰	۰,۰۸	۲۳۵	Fe/Cu/Zr/γ-Al ₂ O ₃
Fe ₃ O ₄ + 4 H ₂ → 3 Fe + 4 H ₂ O	۳,۵۹	۰,۱۲	۶۱۲	



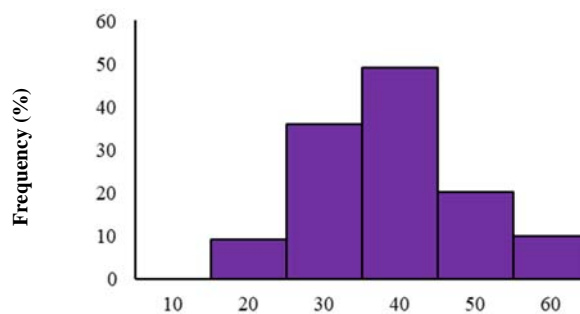
الف



Particle size (nm)



ب



Particle size (nm)

شکل ۵ تصویر FE-SEM و نمودار توزیع اندازه ذره‌ها برای کاتالیست‌های سنتز شده Fe/γ-Al₂O₃ (الف) و Fe/Cu/Zr/γ-Al₂O₃ (ب)

کاتالیست، دما باید ثابت نگه داشته شود. نوسان دما، سرعت تولید متان را افزایش می‌دهد و به‌طور معمول این یک اثر نامطلوب است. کربن مونوکسید و هیدروژن به‌عنوان گازهای واکنش استفاده شدند. مقدار ۲ گرم کاتالیست به یک واکنشگاه فولادی

فعالیت کاتالیست‌های سنتزی

سنتز فیشر-تروپش در یک واکنشگاه با بستر ثابت انجام شد. واکنش فیشر-تروپش گرمازا است که موجب می‌شود دمای فرایند مهم‌ترین متغیر باشد. برای جلوگیری از غیرفعال شدن

پادزنگ (طول ۷۰۰ میلی‌متر × قطر داخلی ۹ میلی‌متر) منتقل و بدون رقیق‌سازی روی پشم کوارتز قرار داده شد. پیش از واکنش، کاتالیست‌ها به مدت ۲ ساعت در جریان هیدروژن در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس قرار داشتند. گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن پس از تکمیل واکنش محاسبه شد. در جدول ۴، گزینش‌پذیری نسبت به فراورده و تأثیر دمای واکنش بر توزیع فراورده‌های سنتز فیش-تروپش در مورد کاتالیست آهن آورده شده است. در ظاهر با افزایش دما از ۲۷۰ به ۳۰۰ درجه سلسیوس، هیدروکربن‌های سبک (C₂-C₄) و تبدیل CO افزایش می‌یابند، در حالی که

هیدروکربن‌های سنگین (C₅⁺) کاهش می‌یابند [۵۴]. به نظر می‌رسد که کاتالیست Fe/γ-Al₂O₃ دارای بالاترین گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌های گازی (C₂-C₄ و CH₄) و کمترین گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌های سنگین C₅⁺ است، در حالی که کاتالیست ارتقا یافته با زیرکونیم نتیجه‌های معکوس را نشان می‌دهد. در جدول ۴، کارایی برخی از کاتالیست‌های معمول تبدیل CO به هیدروکربن‌ها و مقادیر محاسبه شده با گزارش‌های برگرفته از مقاله‌ها، مقایسه شده است.

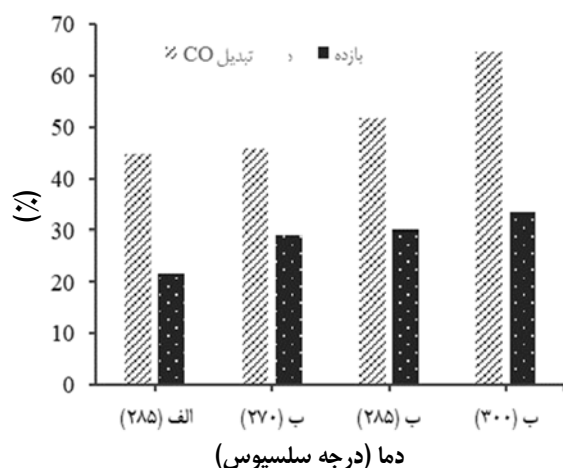
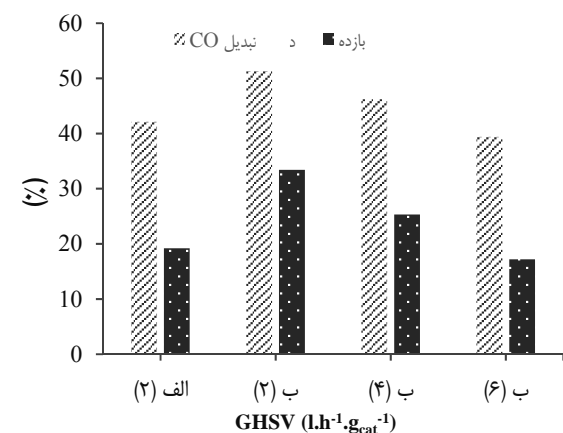
جدول ۴ مقایسه گزینش‌پذیری کاتالیست‌های پژوهش حاضر نسبت به فراورده‌ها با پژوهش‌های دیگر

مراجع	درصد گزینش‌پذیری				GHSV (l.h ⁻¹ .gat ⁻¹)	H ₂ /CO	T (°C)	P (atm)	کاتالیست
	CO ₂	C ₅ ⁺	C ₂ -C ₄	C ₁					
[۵۴]	۴۶٫۱	۴۵٫۹	۵٫۱	۴٫۰	۲	۱	۲۶۵	۱۰	Fe/Cu/K
[۵۵]	۴۶٫۲	۷۲٫۷	۲۰٫۹	۶٫۳	۱	۱	۲۷۰	۱۵	Fe/Zr/k/SiO ₂
[۵۶]	۱۵٫۱	۶۲٫۲	۶٫۵	۵٫۴	۳	۲	۲۷۰	۲۰	Fe-NanoCat
[۵۷]	۳۱٫۰	۴۰٫۰	۲۰٫۰	۸٫۰	۱	۲	۲۷۰	۲۰	Fe/Cu/Al ₂ O ₃
[۱۹]	۳۰٫۵	۶۷٫۱	۲۴٫۹	۷٫۹	۱	۰٫۴	۲۷۰	۱۵	FeZr/SiO ₂
[۱۹]	۲۵٫۳	۲۱٫۰	۴۰٫۰	۱۴٫۰	۳	۱	۲۹۰	۱۷	Fe/Cu/K
[۱۹]	۴۲٫۷	۱۴٫۰	۴۵٫۰	۲۴٫۰	۳	۱	۳۱۰	۱۷	Fe/Cu/K
[۵۸]	۸٫۰	۶۸٫۰	۱۲٫۰	۱۰٫۰	۱٫۴	۲	۲۷۵	۲۰	Fe/Ce/γ-Al ₂ O ₃
[۵۸]	۱۰٫۰	۶۰٫۰	۱۵٫۰	۱۲٫۰	۱٫۴	۲	۳۰۰	۲۰	Fe/Ce/γ-Al ₂ O ₃
پژوهش حاضر	۱۶٫۱	۴۶٫۵	۱۵٫۳	۲۲٫۱	۲	۱	۲۸۵	۲۰	Fe/γ-Al ₂ O ₃
پژوهش حاضر	۱۴٫۵	۶۴٫۸	۱۱٫۴	۹٫۳	۲	۱	۲۷۰	۲۰	Fe/Cu/Zr/γ-Al ₂ O ₃
پژوهش حاضر	۱۵٫۷	۶۱٫۶	۱۲٫۵	۱۰٫۲	۲	۱	۲۸۵	۲۰	Fe/Cu/Zr/γ-Al ₂ O ₃
پژوهش حاضر	۱۶٫۰	۵۹٫۸	۱۳٫۹	۱۱٫۰	۲	۱	۳۰۰	۲۰	Fe/Cu/Zr/γ-Al ₂ O ₃
پژوهش حاضر	۱۸٫۹	۵۴٫۳	۱۴٫۳	۱۲٫۵	۴	۱	۲۸۵	۲۰	Fe/Cu/Zr/γ-Al ₂ O ₃
پژوهش حاضر	۲۲٫۵	۴۳٫۴	۱۶٫۹	۱۷٫۲	۶	۱	۲۸۵	۲۰	Fe/Cu/Zr/γ-Al ₂ O ₃

افزایش دما منجر به تولید هیدروکربن‌های سبک‌تر می‌شود. در مورد کاتالیست بهبود یافته، تولید متان در دماهای بالا افزایش، ولی در دماهای پایین کاهش می‌یابد. تمام نتیجه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش دما، سرعت واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن

با توجه به آثار موجود، کاتالیست با پیش‌برنده کارایی مناسبی در پژوهش حاضر دارد. تغییر دما به‌عنوان یکی از عامل‌های عملیاتی می‌تواند فعالیت کاتالیست و گزینش‌پذیری نسبت به فراورده‌ها را تغییر دهد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که

مطالعه هیدروژندارشدن کربن مونوکسید به فرآورده با ارزش ...



شکل ۶ نمودارهای تاثیر دما و GHSV بر مقدار تبدیل کربن مونوکسید و بازده واکنش

نتیجه گیری

در این پژوهش، دو کاتالیست حاوی آهن به روش تلقیح تهیه شدند. کاتالیست آهن با پیش برنده مس در دماها و GHSV متفاوت در واکنش سنتز فیشر-تروپش مطالعه شد. اثر دما و GHSV بر فعالیت و گزینش پذیری سنتز فیشر-تروپش در یک واکنشگاه بستر ثابت بررسی شد. افزایش دمای واکنش تا ۳۰۰ درجه سلسیوس، تبدیل کربن مونوکسید را تا ۶۴/۴۸ درصد افزایش داد و گزینش پذیری نسبت به C_5^+ را تا ۵۲/۰۳ درصد کاهش داد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که دمای واکنش بالاتر، درصد تبدیل کربن مونوکسید را افزایش می‌دهد، ولی در مورد

افزایش می‌یابد. با توجه به این نتیجه‌ها می‌توان نتیجه گرفت که دمای واکنش بر فعالیت کاتالیست آهن تأثیر می‌گذارد و افزایش دما فعالیت کاتالیست را افزایش می‌دهد. دمای مطلوب برای شرایط واکنش کاتالیست مذکور ۲۸۵ درجه سلسیوس برآورد شده است. با این حال، اثر دما بر سنتز فیشر-تروپش پیچیده است.

شکل ۶ تبدیل CO و بازده واکنش‌ها را در دماها و GHSV متفاوت نشان می‌دهد. از این نتیجه‌ها، در شکل ۶-الف می‌توان نتیجه گرفت که دمای واکنش بر فعالیت کاتالیست آهن تأثیر می‌گذارد. افزایش دما موجب بهبود تبدیل CO، بازده و فعالیت کاتالیست شد و گزینش پذیری فرآورده را تغییر داد. برپایه شکل ۶-ب، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش GHSV بر فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست آهن تأثیر می‌گذارد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش GHSV از ۲ به ۶، تبدیل CO کاهش یافته است. از سوی دیگر، گزینش پذیری نسبت به هیدروکربن‌های بالاتر با افزایش GHSV کاهش و در نتیجه، بازده از ۳۳/۶ به ۱۷/۱ درصد کاهش یافته است. در سال ۲۰۰۸، مقایسه‌ای بین کارایی کاتالیست‌های NANOCAT، BASF و کاتالیست صنعتی UCI (شرکت سازنده‌اش: United Catalyst, Inc) در یک واکنشگاه بستر ثابت انجام دادند [۵۹]. مقایسه مقادیر متان و C_5^+ برای نانوکاتالیست به کاررفته و نانوکاتالیست‌های BASF، NANOCAT و کاتالیست صنعتی UCI نشان داد که کاتالیست آهن فعالیت بیشتری برای تولید هیدروکربن‌های سنگین از خود نشان داد.

جدول ۵ مقایسه گزینش پذیری و کارایی کاتالیست تهیه شده با کاتالیست‌های صنعتی [۵۹]

کاتالیست	درصد گزینش پذیری نسبت به		درصد تبدیل بازده
	متان	C_5^+	
Fe/Cu/Zr/ γ -Al ₂ O ₃	۱۶/۹	۴۳/۴	۲۲/۴
NANOCAT	۱۲/۸	۲۳/۷	۱۰/۲
BASF	۱۰/۷	۲۸/۲	۱۵/۸
UCI	۷/۰	۱۴/۵	۹/۵

گزینش پذیری نسبت به C_5^+ ، دمای واکنش بالاتر موجب می‌شود زنجیره هیدروکربنی به سمت زنجیره کوتاه‌تر حرکت کند. افزایش GHSV تا $6 \text{ hr}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$ موجب کاهش تبدیل کربن مونوکسید به 39.5% درصد و کاهش گزینش پذیری نسبت به C_5^+ به $43/4\%$ درصد شد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که GHSV بالاتر تبدیل کربن مونوکسید و گزینش پذیری نسبت به C_5^+ را کاهش می‌دهد. افزون بر این، دو نوع کاتالیست‌های آهن با مس و زیرکونیم مقایسه شد که $20\% \text{Fe}/5\% \text{Cu}/3\% \text{Zr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با کاتالیست به گونه چشمگیری فعالیت بالاتری را نسبت به کاتالیست

پیش‌برنده، کاتالیست با پیش‌برنده کاهش بیشتر گزینش پذیری نسبت به CH_4 و افزایش هیدروکربن‌های C_2-C_4 را نشان داد. زیروکونیم تشکیل کاربیدهای آهن را ارتقا داد و فعالیت هیدروژن-دارشدن را با گسترسازی تفکیک و جذب H_2 کاهش داد. در طی واکنش طولانی مدت، کاتالیست $Fe/Cu/Zr/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بهترین پایداری و فعالیت بالا را نشان داد.

مراجع

- [1] Chen Z, Meng Y, Lu J, Zhou W, Yang Z, Zhou A. The effect of hydrophobically modified iron catalysts with hexadecyltrimethoxysilane on Fischer-Tropsch synthesis. *ChemistrySelect*. 2023;8(6):e202202903. doi: [org/10.1002/slct.202202903](https://doi.org/10.1002/slct.202202903)
- [2] Saheli S, Reza Rezvani A, Moghaddami A, Dusek M, Samolova E. Production of light olefins and C_5^+ hydrocarbons in the Fischer-Tropsch synthesis by using inorganic precursor. *ChemistrySelect*. 2022;7(29):e202201286. doi: [org/10.1002/slct.202201286](https://doi.org/10.1002/slct.202201286)
- [3] Bahar J, Lghazi Y, Youbi B, Himi MA, El Haimer C, Ezaier Y, et al. Electrochemical deposition and characterization of copper-cobalt oxide layers by electrodeposition. *Journal of the Indian Chemical Society*. 2023;100(2):100914. doi: [org/10.1016/j.jics.2023.100914](https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.100914)
- [4] Claeys M, van Steen E. Basic studies. *Studies in surface science and catalysis*. 2004;152:601-80. doi: [org/10.1016/S0167-2991\(04\)80465-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80465-8)
- [5] Kababji AH, Kugler EL, Dadyburjor DB. Recent developments in cobalt-and iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Recent Patents on Catalysis*. 2012;1(2):97-106. doi: [org/10.2174/2211548X11201020097](https://doi.org/10.2174/2211548X11201020097)
- [6] Parhizkar J, Habibi MH. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Iron oxide nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion with ultrasonic irradiation. *Nanochemistry Research*. 2017;2(2):166-71. doi: [org/10.22036/NCR.2017.02.002](https://doi.org/10.22036/NCR.2017.02.002)
- [7] Guilera J, Díaz-López JA, Berenguer A, Biset-Peiró M, Andreu T. Fischer-Tropsch synthesis: Towards a highly-selective catalyst by lanthanide promotion under relevant CO_2 syngas mixtures. *Applied Catalysis A: General*. 2022;629:118423. doi: [org/10.1016/j.apcata.2021.118423](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118423)
- [8] Vannice M. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H_2CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals. *Journal of Catalysis*. 1975;37(3):449-61. doi: [org/10.1016/0021-9517\(75\)90181-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90181-5)
- [9] Xiao H, Ming Q, Hong W, Xin Y, Hai-Yun S, Xian-Feng S, et al. Effect of Fe_3O_4 content on the CO_2 selectivity of iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2023;51(2):155-64. doi: [org/10.1016/S1872-5813\(22\)60018-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(22)60018-5)
- [10] Khalighi R, Bahadoran F, Panjeshahi MH, Zamaniyan A, Tahouni N. Effects of nickel aluminate spinel ($NiAl_2O_4$) as Catalyst Support and Promoters (Ru, Rh) in Fischer-Tropsch synthesis. *ChemistrySelect*. 2020;5(26):7934-40. doi: [org/10.1002/slct.202000740](https://doi.org/10.1002/slct.202000740)
- [11] Ma L, Zhang Y, Gao X, Atchimarungsri T, Ma Q, Zhang J, et al. A Hydrophilic supported Fe_3O_4 catalyst with enhanced light olefins

- selectivity in the Fischer-Tropsch synthesis. *ChemistrySelect*. 2021;6(34):9293-9. doi: [org/10.1002/slct.202102614](https://doi.org/10.1002/slct.202102614)
- [12] Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1997;161(1-2):59-78. doi: [org/10.1016/S0926-860X\(97\)00186-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00186-5)
- [13] Chou W, Wu P, Luo M, Li W, Li S. Effects of Al, Si, Ti, Zr promoters on catalytic performance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Letters*. 2020;150:1993-2002. doi: [org/10.1007/s10562-020-03104-3](https://doi.org/10.1007/s10562-020-03104-3)
- [14] Peregudova AS, Barrios AJ, Ordonsky VV, Borisova NE, Khodakov AY. The Fischer-Tropsch reaction in the aqueous phase over rhodium catalysts: A promising route to selective synthesis and separation of oxygenates and hydrocarbons. *Chemical Communications*. 2020;56(2):277-80. doi: [org/10.1039/C9CC09026F](https://doi.org/10.1039/C9CC09026F)
- [15] Han Z, Ying W, Zhang H, Ma H, Qian W. Role of SiO₂ in different iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis to light olefins. *Fuel*. 2023;338:127257. doi: [org/10.1016/j.fuel.2022.127257](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127257)
- [16] Yahyazadeh A, Dalai AK, Ma W, Zhang L. Fischer-Tropsch synthesis for light olefins from syngas: A review of catalyst development. *Reactions*. 2021;2(3):227-57. doi: [org/10.3390/reactions2030015](https://doi.org/10.3390/reactions2030015)
- [17] Graf B, Muhler M. The influence of the potassium promoter on the kinetics and thermodynamics of CO adsorption on a bulk iron catalyst applied in Fischer-Tropsch synthesis: A quantitative adsorption calorimetry, temperature-programmed desorption, and surface hydrogenation study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(9):3701-10. doi: [org/10.1039/C0C01875A](https://doi.org/10.1039/C0C01875A)
- [18] Yang Y, Zhang H, Ma H, Qian W, Sun Q, Ying W. Effect of alkalis (Li, Na, and K) on precipitated iron-based catalysts for high-temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel*. 2022;326:125090. doi: [org/10.1016/j.fuel.2022.125090](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125090)
- [19] Zamani Y, Mohajeri A, Bakavoli M, Rahimizadeh M, SEYEDI SM. The Effect of temperature on product distribution over Fe-Cu-K catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. 2016;6(1):46-52. doi: [org/10.22078/jpst.2016.567](https://doi.org/10.22078/jpst.2016.567)
- [20] Li H, Li W, Zhuang Z, Liu F, Li L, Lv Y, et al. Effect of reaction temperature and H₂/CO ratio on deactivation behavior of precipitated iron Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Catalysis Today*. 2022;405:277-84. doi: [org/10.1016/j.cattod.2022.04.025](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.04.025)
- [21] Pansanga K, Lohitharn N, Chien AC, Lotero E, Panpranot J, Praserttham P, et al. Copper-modified alumina as a support for iron Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2007;332(1):130-7. doi: [org/10.1016/j.apcata.2007.08.006](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.006)
- [22] Zhang C-H, Yang Y, Teng B-T, Li T-Z, Zheng H-Y, Xiang H-W, et al. Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper. *Journal of Catalysis*. 2006;237(2):405-15. doi: [org/10.1016/j.jcat.2005.11.004](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.004)
- [23] Liu X-L, Zhao W-T, Zhang J, Chen J-G. Effects of promoters on carburized fused iron catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2021;49(10):1504-12. doi: [org/10.1016/S1872-5813\(21\)60159-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60159-7)
- [24] Ding M. Syngas Conversion to Lower Olefins via Facet Regulating. *Progress in Chemistry*. 2017;29(1):5. doi: [org/10.1038/nature19786](https://doi.org/10.1038/nature19786)
- [25] Liu Y, Chen J-F, Bao J, Zhang Y. Manganese-modified Fe₃O₄ microsphere catalyst with effective active phase of forming light olefins from syngas. *ACS catalysis*. 2015;5(6):3905-9. doi: [org/10.1021/acscatal.5b00492](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00492)
- [26] Qian W, Zhang H, Sun Q, Liu Y, Ying W, Fang D. Effects of Zr and Ni promoters on the activation and deactivation of a precipitated iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2014;111:293-304. doi: [org/10.1007/s11144-013-0648-0](https://doi.org/10.1007/s11144-013-0648-0)
- [27] Zhang H-J, Ma H-F, Zhang H-T, Ying W-Y, Fang D-Y. Effect of incorporation manner of Zr promoter on precipitated iron-based catalysts

- for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Coal Science and Engineering*. 2012;18(2):182-7. doi: [org/10.1007/s12404-012-0213-x](https://doi.org/10.1007/s12404-012-0213-x)
- [28] Qing M, Yang Y, Wu B, Xu J, Zhang C, Gao P, et al. Modification of Fe-SiO₂ interaction with zirconia for iron-based Fischer-Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*. 2011;279(1):111-22. doi: [org/10.1016/j.jcat.2011.01.005](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.005)
- [29] Zhang S, Li D, Liu Y, Zhang Y, Wu Q. Zirconium doped precipitated Fe-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis to light olefins at industrially relevant conditions. *Catalysis Letters*. 2019;149:1486-95. doi: [org/10.1007/s10562-019-02775-x](https://doi.org/10.1007/s10562-019-02775-x)
- [30] Yang Y, Xiang H-W, Tian L, Wang H, Zhang C-H, Tao Z-C, et al. Structure and Fischer-Tropsch performance of iron-manganese catalyst incorporated with SiO₂. *Applied Catalysis A: General*. 2005;284(1-2):105-22. doi: [org/10.1016/j.apcata.2005.01.025](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.025)
- [31] Rohr F, Lindvåg O, Holmen A, Blekkan EA. Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts supported on zirconia-modified alumina. *Catalysis Today*. 2000;58(4):247-54. doi: [org/10.1016/S0920-5861\(00\)00258-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00258-3)
- [32] Lohitham N, Goodwin Jr JG. Impact of Cr, Mn and Zr addition on Fe Fischer-Tropsch synthesis catalysis: Investigation at the active site level using SSITKA. *Journal of Catalysis*. 2008;257(1):142-51. doi: [org/10.1016/j.jcat.2008.04.015](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.015)
- [33] Todic B, Ma W, Jacobs G, Davis BH, Bukur DB. Effect of process conditions on the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis over a Re-promoted cobalt-alumina catalyst using a stirred tank slurry reactor. *Journal of catalysis*. 2014;311:325-38. doi: [org/10.1016/j.jcat.2013.12.009](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.009)
- [34] Liu Z, Jia G, Zhao C, Xing Y. Effective Fe/K Catalyst for Fischer-Tropsch to Light Alkenes. *Catalysis Letters*. 2023;1-11. doi: [org/10.1007/s10562-023-04296-0](https://doi.org/10.1007/s10562-023-04296-0)
- [35] Pengnarapat S, Ai P, Reubroycharoen P, Vitidsant T, Yoneyama Y, Tsubaki N. Active Fischer-Tropsch synthesis Fe-Cu-K/SiO₂ catalysts prepared by autocombustion method without a reduction step. *Journal of energy chemistry*. 2018;27(2):432-8. doi: [org/10.1016/j.jechem.2017.11.029](https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.11.029)
- [36] Li S, Li A, Krishnamoorthy S, Iglesia E. Effects of Zn, Cu, and K promoters on the structure and on the reduction, carburization, and catalytic behavior of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Letters*. 2001;77:197-205. doi: [org/10.1023/A:1013284217689](https://doi.org/10.1023/A:1013284217689)
- [37] Ghofran Pakdel M, Zohdi SH, Mirzaei AA. Deactivation of iron Fischer-Tropsch catalyst in the presence of different promoters: Model determination and parameter estimation using a hybrid ANN/GPLE technique. *Physical Chemistry Research*. 2023;11(4):761-70. doi: [org/10.22036/PCR.2022.338670.2084](https://doi.org/10.22036/PCR.2022.338670.2084)
- [38] Sudsakorn K, Goodwin JG, Jothimurugesan K, Adeyiga AA. Preparation of attrition-resistant spray-dried Fe Fischer-Tropsch catalysts using precipitated SiO₂. *Industrial & engineering chemistry research*. 2001;40(22):4778-84. doi: [org/10.1021/ie0101442](https://doi.org/10.1021/ie0101442)
- [39] Yang Y, Qian W, Zhang H, Han Z, Ma H, Sun Q, et al. Effect of the Zr promoter on precipitated iron-based catalysts for high-temperature Fischer-Tropsch synthesis of light olefins. *Catalysis Science & Technology*. 2022;12(14):4624-36. doi: [org/10.1039/D2CY00146B](https://doi.org/10.1039/D2CY00146B)
- [40] Shojaei M. Effect of calcium promoter on nano structure iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Petroleum Science and Technology*. 2015;5(1):21. doi: [org/10.22078/jpst.2015.440](https://doi.org/10.22078/jpst.2015.440)
- [41] Hamid HH, Mohd Zabidi NA, Shaharun MS. Effects of promoters on the physicochemical properties of cobalt-Iron catalysts supported on multiwalled-carbon nanotubes. *Catalysis Letters*. 2023;1-14. doi: [org/10.1007/s10562-023-04294-2](https://doi.org/10.1007/s10562-023-04294-2)
- [42] Yaghoobpour E, Zamani Y, Zarrinpashne S, Zamaniyan A. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of silica on hydrocarbon production over cobalt-based catalysts. *Chemical Papers*. 2019;73:205-14. doi: [org/10.1007/s11696-018-0565-9](https://doi.org/10.1007/s11696-018-0565-9)

- [43] Mierczyński P, Dawid B, Mierczynska-Vasilev A, Maniukiewicz W, Witońska I, Vasilev K, et al. Novel bimetallic 1% M-Fe/Al₂O₃-Cr₂O₃ (2: 1) (M= Ru, Au, Pt, Pd) catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Communications*. 2022;172:106559. doi: [org/10.1016/j.catcom.2022.106559](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106559)
- [44] Pour AN, Shahri SMK, Bozorgzadeh HR, Zamani Y, Tavasoli A, Marvast MA. 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*. 2008;348(2):201-8. doi: [org/10.1016/j.apcata.2008.06.045](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.045)
- [45] Peña D, Jensen L, Cognigni A, Myrstad R, Neumayer T, Van Beek W, et al. The Effect of copper loading on iron carbide formation and surface species in iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *ChemCatChem*. 2018;10(6):1300-12. doi: [org/10.1002/cctc.201701673](https://doi.org/10.1002/cctc.201701673)
- [46] Jongsomjit B, Panpranot J, Goodwin Jr JG. Co-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts. *Journal of Catalysis*. 2001;204(1):98-109. doi: [org/10.1006/jcat.2001.3387](https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3387)
- [47] Zeng S, Du Y, Su H, Zhang Y. Promotion effect of single or mixed rare earths on cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Communications*. 2011;13(1):6-9. doi: [org/10.1016/j.catcom.2011.06.009](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.06.009)
- [48] Teimouri Z, Abatzoglou N, Dalai AK. Kinetics and selectivity study of Fischer-Tropsch synthesis to C₅+ hydrocarbons: A review. *Catalysts*. 2021;11(3):330. doi: [org/10.3390/catal11030330](https://doi.org/10.3390/catal11030330)
- [49] Di Z, Feng X, Yang Z, Luo M. Effect of iron precursor on catalytic performance of precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis reaction. *Catalysis Letters*. 2020;150:2640-7. doi: [org/10.1007/s10562-020-03158-3](https://doi.org/10.1007/s10562-020-03158-3)
- [50] Makhura E, Rakereng J, Rapoo O, Danha G. Effect of the operation parameters on the Fischer Tropsch synthesis process using different reactors. *Procedia Manufacturing*. 2019;35:349-55. doi: [org/10.1016/j.promfg.2019.05.051](https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.05.051)
- [51] Ding M, Yang Y, Wu B, Li Y, Wang T, Ma L. Study on reduction and carburization behaviors of iron phases for iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Applied Energy*. 2015;160:982-9. doi: [org/10.1016/j.apenergy.2014.12.042](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.042)
- [52] Zhang C, Teng B, Yang Y, Tao Z, Hao Q, Wan H, et al. Effect of air-exposure on reduction behavior of a Fe-Mn-Cu-K/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005;239(1-2):15-21. doi: [org/10.1016/j.molcata.2005.05.036](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.036)
- [53] Todic B, Mandic M, Nikacevic N, Bukur DB. Effects of process and design parameters on heat management in fixed bed Fischer-Tropsch synthesis reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2018;35:875-89. doi: [org/10.1007/s11814-017-0335-3](https://doi.org/10.1007/s11814-017-0335-3)
- [54] Todic B, Nowicki L, Nikacevic N, Bukur DB. Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions. *Catalysis Today*. 2016;261:28-39. doi: [org/10.1016/j.cattod.2015.09.005](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.005)
- [55] Wan H, Wu B, Zhang C, Xiang H, Li Y. Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008;283(1-2):33-42. doi: [org/10.1016/j.molcata.2007.12.013](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.12.013)
- [56] Zhang H, Ma H, Zhang H, Ying W, Fang D. Effects of Zr and K promoters on precipitated iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Letters*. 2012;142:131-7. doi: [org/10.1007/s10562-011-0739-3](https://doi.org/10.1007/s10562-011-0739-3)
- [57] Aluha J, Braidy N, Dalai A, Abatzoglou N. Low-temperature Fischer-Tropsch synthesis using plasma-synthesized nanometric Co/C and Fe/C catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2016;94(8):1504-15. doi: [org/10.1002/cjce.22537](https://doi.org/10.1002/cjce.22537)
- [58] AL-Zuhairi F, Kadhim W, editors. Effect of Ce-promotion on iron catalysts activity through the synthesis of liquid fuels by the Fischer-Tropsch process. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Baghdad: IOP

Publishing; 2019. doi: [org/10.1088/1757-899X/579/1/012017](https://doi.org/10.1088/1757-899X/579/1/012017)
[59] Tavakoli A, Sohrabi M, Kargari A. Application of Anderson–Schulz–Flory (ASF) equation in

the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron catalysts. Chemical Engineering Journal. 2008;136(2-3):358-63. doi: [org/10.1016/j.cej.2007.04.017](https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.017)

Study of CO hydrogenation to valuable products in the presence of iron-based catalyst with and without gamma-alumina support promoter

N. Choodri Milani¹, Y. Zamani^{2,*}, S. Baniyaghoob³, A. NakhaeiPour⁴

1. PhD Student of Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Gas Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Professor of Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

Abstract: Promoted and unpromoted iron-based catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis were prepared by the impregnation method. The composition of the final iron catalysts, regarding to the atomic ratio is as follow 20%Fe/ γ -Al₂O₃, 20%Fe/5%Cu/3%Zr/ γ -Al₂O₃. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma (ICP), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), hydrogen temperature programmed reduction (H₂-TPR), and BET techniques. The catalyst activity and product selectivity were studied in a fixed bed reactor under 20 bar of pressure, H₂/CO = 1, in the temperature (270, 285, and 300 °C) and GHSV range of (2, 4, and 6 l.h⁻¹.g_{cat}⁻¹). Then, the effect of temperature, GHSV and promoters (Cu and Zr) on the catalyst performance were investigated. Increasing the temperatures and GHSV were change CO conversion and product selectivity. The promoted iron-based catalysts have higher C₅⁺ selectivity than the unpromoted catalyst, while C₂-C₄ selectivity decreased because of simultaneous use of Cu and Zr for promoting the iron catalyst. The Zr and Cu promoters increased the reduction rate of Fe₂O₃ by providing H₂ dissociation sites. The unpromoted and promoted catalysts were tested, where the promoted catalyst showed desirable performance.

Keyword: CO hydrogenation, Iron catalyst, Gamma-Alumina Support, Operation condition, Zr promoter, C₅⁺ selectivity