

# توسعه مدل سینتیکی تبدیل خوراک در فرآیند تبدیل دی اکسید کربن به سوخت‌های مایع توسط کاتالیست آهن هم رسوبی

علی نخعی پور<sup>۱\*</sup>، جواد کریمی<sup>۲</sup>، محمدرضا هاشمیان<sup>۲</sup> و شهره میرزایی<sup>۲</sup>

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۲- واحد تحقیق و توسعه، شرکت گلریز، شهرک صنعتی توس، مشهد، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۶/۶ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱/۱۶

## چکیده

در این مقاله مکانیسم هیدروژناسیون دی اکسید کربن به هیدروکربن‌های سنگین از طریق سنتز فیشر-تروپش توسط کاتالیست آهن، برای توسعه مدل سینتیکی مناسب مورد توجه قرار گرفته است. برای این منظور مدل‌های سینتیکی فرآیند هیدروژناسیون دی اکسید کربن به روش لانگمویر-هینشل وود-هاگن-واتسون (LHHW) براساس واکنش‌های بنیادی شامل مکانیسم‌های متداول در سنتز فیشر-تروپش و شیفت آب-گاز، توسعه یافتند. سپس پارامترهای موجود در این مدل‌های سینتیکی با توجه به داده‌های تجربی و آنالیزهای آماری، مناسب‌سازی گردید. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که فرآیند هیدروژناسیون دی اکسید کربن به‌وسیله واکنش بین گونه‌های سطحی منوکسید کربن و هیدروژن محدود می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که انرژی فعال‌سازی ظاهری برای مرحله رشد زنجیره هیدروکربنی بیشتر از مقادیر گزارش شده برای سنتز فیشر-تروپش (حدود ۱۰۰ کیلوژول بر مول) است.

**کلمات کلیدی:** کاتالیست آهن، هیدروژناسیون دی اکسید کربن، سنتز فیشر-تروپش، مدل سینتیکی، سوخت مایع

## مقدمه

سوخت‌ها یکی از دلایل اصلی بهبود استانداردهای زندگی در کشورهای توسعه یافته در دهه‌های اخیر بوده‌اند. با وجود این پیشرفت‌ها، گسترش بیشتر استفاده از سوخت‌های فسیلی به دلیل پدیده‌ای که اثر گلخانه‌ای نامیده می‌شود، در حاله‌ای از ابهام قرار گرفته است [۱-۳].

در حال حاضر، سوخت‌های فسیلی بیش از ۸۰٪ انرژی مصرفی جهان را تأمین می‌کنند و پیش‌بینی‌ها حکایت از آن دارند که تسلط سوخت‌های فسیلی بر منابع تولید انرژی در نیمه اول سده بیست و یکم همچنین ادامه داشته باشد. این

گازهای منتشر شده توسط بشر که حاصل پیشرفت‌های صنعتی سالیان اخیر است عمدتاً

لذا کاتالیست مورد استفاده جهت تبدیل دی اکسید کربن به سوخت‌های مایع بایستی هم زمان در واکنش شیفت-آب گاز نیز فعال باشد. به همین دلیل استفاده از کاتالیست‌های آهن برای این فرآیند مورد توجه قرار گرفته است. سنتز فیشر-تروپش بر روی یک کاتالیزور آهن اغلب منجر به تولید محصولات هیدروکربنی پارافینی نرمال، آلفا-اولفین‌های خطی و مقادیر کمی ترکیبات اکسیژندار نظیر الکل‌ها، می‌شود. واکنش کلی انجام شده را می‌توان به صورت زیر نشان داد [۱۲ و ۱۳]:

همان‌طور که از واکنش فوق ملاحظه می‌شود، آب به عنوان یک محصول اولیه فرعی از این فرآیند تولید می‌شود که این محصول اولیه بر روی کاتالیزور آهن با منوکسید کربن موجود در خوراک واکنش داده و توسط واکنش معروف به شیفت-آب-گاز به دی اکسید کربن به عنوان یک محصول فرعی ثانویه تبدیل می‌شود. واکنش شیفت-آب-گاز، یک واکنش دو طرفه است که به صورت زیر نشان داده می‌شود:

بررسی‌های سینتیکی فرآیند هیدروژناسیون دی اکسید کربن از مسیر سنتز فیشر-تروپش به ندرت مورد توجه قرار گرفته است. هدف از به دست آوردن معادلات سرعت برای این واکنش شناخت عملکرد کاتالیزور در شرایط عملیاتی به منظور دستیابی به عملکرد مناسب کاتالیزور و تعیین مدل راکتور در شرایط صنعتی است [۱۳-۱۶]. هدف از پژوهش حاضر توسعه مدل سینتیکی مناسب برای تبدیل دی اکسید کربن به سوخت‌های مایع است که براساس مکانیسم سنتز فیشر-تروپش و توسط کاتالیست‌های آهن به انجام می‌رسد. برای این منظور مدل‌های سینتیکی فرآیند هیدروژناسیون دی اکسید کربن به روش لانگمویر-هینشل وود-هاگن-واتسون (LHHW) براساس واکنش‌های بنیادی شامل مکانیسم‌های متداول در سنتز فیشر-تروپش و شیفت-آب-گاز،

شامل دی اکسید کربن، منوکسید کربن، متان، اکسیدهای نیتروژن می‌باشند که اثرات مخربی بر محیط زیست تنها سیاره شناخته شده حاوی حیات در پهنه گیتی وارد آورده‌اند. این شرایط باعث شده که بشر خود به دست خود امکان نابودی حیات خویش را در سیاره زمین را فراهم کرده است. مهمترین گاز گلخانه‌ای که نشر آن در اتمسفر با فعالیت‌های انسان مرتبط است، دی اکسید کربن است و مهمترین منبع تولید دی اکسید کربن سوخت‌های فسیلی هستند [۴ و ۵]. در اثر پراکنش دی اکسید کربن و سایر گازهای گلخانه‌ای در اتمسفر، تغییرات آب و هوایی مخرب رخ می‌دهد و با توجه به روند فعلی افزایش استفاده از سوخت‌های فسیلی می‌توان انتظار داشت این تغییرات مخرب آب و هوایی در طول قرن بیست و یکم نیز ادامه داشته باشند. یکی از بهترین راهکارهای کاهش میزان انتشار گاز دی اکسید کربن، تبدیل آن به سایر فرآورده‌های با ارزش مانند سوخت است که نه تنها مانع رشد اقتصادی کشورهای جهان نمی‌شود بلکه خود می‌تواند تبدیل به فعالیت با ارزش افزوده اقتصادی شده و تولید ثروت ملی نماید [۶ و ۷].

یکی از متداول‌ترین روش‌های تبدیل دی اکسید کربن به سوخت‌های با ارزش استفاده از کاتالیزورهای فعال در سنتز فیشر-تروپش است. در فرآیند هیدروژناسیون دی اکسید کربن، به نظر می‌رسد امکان تبدیل مستقیم دی اکسید کربن به محصولات هیدروکربنی از طریق سنتز فیشر-تروپش ممکن نباشد. اغلب دانشمندان براین باورند که تبدیل دی اکسید کربن به هیدروکربن‌های سنگین در طی دو مرحله صورت می‌پذیرد. در مرحله نخست دی اکسید کربن از طریق واکنش معکوس شیفت-آب-گاز به منوکسید کربن تبدیل شده و سپس منوکسید کربن حاصل توسط واکنش سنتز فیشر-تروپش به محصولات هیدروکربنی تبدیل می‌شود [۸-۱۱].

شناسایی شده‌اند.

سطح کلی کاتالیزورهای ساخته شده به روش جذب و دفع نیتروژن در دمای نیتروژن مایع (۷۷K) توسط دستگاه تمام اتوماتیک Micromeritics, ASAP 2010 اندازه‌گیری شد. قبل از اندازه‌گیری سطح کاتالیزورها درون این سیستم، نمونه‌ها در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  کاملاً گاززدایی می‌شوند تا سطح آنها کاملاً تمیز شده و هر گونه ترکیبی که بر روی سطح جذب فیزیکی شده، دفع گردد.

#### بررسی فعالیت کاتالیست آهن ساخته شده

جهت بررسی فعالیت و توزیع محصولات کاتالیزورهای مورد استفاده در سنتز فیشر- تروپش اغلب از راکتورهای آزمایشگاهی پیوسته و جاری استفاده می‌شود. در این بررسی از راکتور با بستر چرخان حاوی توری استیل به حجم ۵۰۰ cc، قطر ۸ cm و طول ۲۰ cm، استفاده شد [۲۱-۱۸]. برای اطمینان از اختلاط کامل فاز گازی و حذف کامل اثرات انتقال جرم و حرارت سرعت چرخش توری حاوی کاتالیزور در سرعت‌های بین ۸۰۰ تا ۱۵۰۰ rpm تغییر کرد و بهترین سرعت چرخش انتخاب گردید [۲۰]. جریان خوراک ورودی شامل گازهای دی اکسید کربن، هیدروژن و نیتروژن توسط جریان سنج های جرمی بروکس مدل TR ۵۸۵۰ کنترل شده و پس از عبور از فیلترهای خالص کننده برای حذف اکسیژن و کربونیل‌های فلزی، به درون راکتور منتقل می‌گردید. محصولات تولید شده از قسمت خروجی راکتور به‌طور مستقیم توسط گاز کروماتوگراف آنالیز شده و پس از عبور از یک کنتور گازی وارد سیستم فلر آزمایشگاه می‌گردد.

مقدار ۳ g کاتالیزور شکل دهی شده به‌وسیله الک‌های آزمایشگاهی مش‌بندی شد. هدف از مش‌بندی کاتالیزورها حذف مقاومت‌های مربوط به نفوذ درون و برون دانه‌ای کاتالیزورها است. همچنین ساینزبندی دانه‌های کاتالیزور به بهبود انتقال جرم در فرآیند کاتالیزوری ناهمگن کمک

موجود در این مدل‌های سینتیکی با توجه به داده‌های تجربی و آنالیزهای آماری، مناسب‌سازی شده و بهترین مدل سینتیکی انتخاب می‌شوند.

#### بخش تجربی

##### ساخت کاتالیست آهن

نخست محلول شامل نمک‌های نیترات آهن (III) و همچنین محلول رسوب دهنده آمونیاک در pH حدود ۷ به روش هم رسوبی تهیه می‌شود [۱۷]. برای این منظور در یک ظرف مقدار ۲۴۷/۲۵ g نیترات آهن ۹ آب در آب حل شده و همراه با مقدار مناسب از محلول آمونیاک برای کنترل اسیدیته درون ظرف نمونه‌گیری قرار گرفت و با سرعت‌های یکنواخت به هم افزوده شد. سپس محلول‌های فوق تحت شرایط به هم زدن شدید در دمای ثابت  $80^{\circ}\text{C}$  با سرعت یکنواخت چنان به هم افزوده می‌شوند که اسیدیته محیط تا پایان اختلاط در حد ۷ ثابت باقی بماند. رسوبات حاصل توسط سانتریفوژ ته نشین شده و یک حاصل در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ hr خشک و در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ hr تکلیس شد. در نهایت پس از عملیات فوق، کاتالیزور ساخته شده پیش از انتقال به درون راکتور، با استفاده از الک مش‌بندی می‌شود.

##### ارزیابی خصوصیات فیزیکی شیمیایی کاتالیزورهای ساخته شده

دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مورد استفاده جهت آنالیز کاتالیزورهای ساخته شده در این پروژه ساخت شرکت فیلیپس و مدل PW-1840 می‌باشد که از لامپ Cu-K $\alpha$  مس جهت تولید پرتوی نوری تک رنگ با طول موج آن  $1.54 \text{ \AA}$  استفاده می‌کند. طیف‌های مربوط به الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیزورهای ساخته شده در این پروژه در گستره مقادیر ۲۰ بین ۹۰ تا با گام بعدی ۰/۰۴ درجه و گام زمانی ۱۵ Sec ثبت شده اند و پیک‌های موجود در این الگوهای به‌دست آمده با مقایسه با اطلاعات JCPDS موجود در بانک‌های اطلاعاتی

تبدیل می‌شود به همین دلیل مقداری هیدروژن اضافی به عنوان خوراک به راکتور افزوده شده و نسبت هیدروژن به دی اکسید کربن برابر با ۳ در ورودی راکتور استفاده شد. برای این منظور فعالیت کاتالیست‌های آهن ساخته شده در شرایط عملیاتی، فشار راکتور برابر با ۱۷ بار، دمای راکتور  $290^{\circ}\text{C}$ ، نسبت هیدروژن به دی اکسید کربن برابر با ۳ و سرعت فضایی خوراک برابر با  $4/9 \text{ NL.h}^{-1} \cdot (\text{g.cat})^{-1}$  مورد ارزیابی قرار گرفت.

برای ارزیابی روابط توسعه یافته در قسمت قبل، فعالیت کاتالیست در شرایط مختلف عملیاتی که در جدول ۱ نشان داده شده است، مورد بررسی قرار گرفت. هر آزمایش در فاصله زمانی ۲۴ hr انجام شده که مدت زمان ۴ hr برای پایدار شدن سیستم در شرایط آزمایشگاهی در نظر گرفته شد. نتایج مربوط به تغییر در شرایط آزمایشگاهی و تاثیر آن بر روی سرعت هیدروژناسیون دی اکسید کربن محاسبه شده توسط نتایج تجربی در جدول ۱ آورده شده است.

**جدول ۱** تاثیر شرایط عملیاتی بر روی سرعت واکنش هیدروژناسیون دی اکسید کربن حاصل از آزمایشات تجربی.

شماره آزمایش	سرعت فضایی خوراک [ $\text{NL}/(\text{g.cat.h})$ ]	دمای واکنش (K)	فشار واکنش (bar)				سرعت واکنش $[(\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})) (R_{\text{HD}})]$
			$P_{\text{CO}_2}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	$P_{\text{CO}}$	$P_{\text{H}_2}$	
۱	۲/۴	۵۴۳	۳/۴۹	۰/۵۱	۰/۵۳	۶۲/۲۱	۰/۰۰۵
۲	۳/۵		۳/۵۳	۰/۵۴	۰/۳۳	۱۲/۳۳	۰/۰۰۷۲
۳	۴/۹		۳/۶۹	۰/۵۳	۰/۹۲	۱۲/۳۸	۰/۰۰۸۲
۴	۶/۵		۳/۷۶	۰/۹۲	۰/۶۲	۱۲/۴۴	۰/۰۰۹۲
۵	۸/۴		۳/۸۳	۰/۴۲	۰/۴۲	۱۲/۴۸	۰/۰۱۰۲
۶	۲/۴	۵۶۳	۳/۳۲	۰/۶۲	۰/۹۳	۱۲/۱۹	۰/۰۰۶۴
۷	۳/۵		۳/۴۱	۰/۵۲	۰/۸۳	۱۲/۲۸	۰/۰۰۸۲
۸	۴/۹		۳/۶۰	۰/۸۳	۰/۳۳	۱۲/۳۴	۰/۰۰۹۱
۹	۶/۵		۳/۷۲	۰/۳۰	۰/۳۱	۱۲/۳۸	۰/۰۱۰۱
۱۰	۸/۴		۳/۷۸	۰/۲۳	۰/۲۹	۱۲/۴۵	۰/۰۱۰
۱۱	۲/۴	۵۸۳	۳/۰۷	۰/۷۸	۰/۴۶	۱۱/۹۵	۰/۰۰۸۲
۱۲	۳/۵		۳/۱۹	۰/۴۷	۰/۴۲	۱۲/۰۸	۰/۰۱۰۴
۱۳	۴/۶		۳/۴۳	۰/۵۵	۰/۳۷	۱۲/۲۲	۰/۰۱۱۵
۴۱	۶/۵		۳/۵۹	۰/۴۲	۰/۳۵	۱۲/۲۷	۰/۰۱۲۵
۵۱	۸/۴		۳/۷۰	۰/۳۳	۰/۳۱	۱۲/۳۴	۰/۰۱۳۳

توسعه می‌یابند. سپس پارامترهای می‌نمایند. برای این منظور کاتالیزورها به ابعاد  $0/25$  الی  $0/36 \text{ mm}$  سایزبندی شد که این ابعاد با استفاده از الک‌های  $40-60$  طبق استاندارد آمریکایی انجام پذیرفت. سپس کاتالیزورها با نسبت وزنی  $1/3$  با کوارتز با ابعاد مشابه رقیق شد و درون توری راکتور قرار گرفت. احیاء کاتالیست تحت جریان مخلوط  $5\%$  هیدروژن در نیتروژن با سرعت فضایی  $15/1 \text{ NL.h}^{-1} \cdot (\text{g.cat})^{-1}$  و شیب افزایش دمایی برابر با  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $400^{\circ}\text{C}$  انجام شد و در این دما به مدت یک ساعت باقی ماند. سپس دمای بستر کاتالیزور به  $270^{\circ}\text{C}$  کاهش داده و عملیات کاربیدی نمودن تحت جریان گازهای منواکسید کربن و هیدروژن با نسبت یک و سرعت فضایی  $3/07 \text{ NL.h}^{-1} \cdot (\text{g.cat})^{-1}$  در فشار اتمسفریک به مدت ۲۴ hr انجام شد. همان‌طور که در واکنش معکوس شیفت آب-گاز مشاهده می‌شود، مقداری از هیدروژن ورودی به راکتور با دی اکسید کربن واکنش داده و به منوکسید کربن

دی اکسید کربن بایستی توجه نمود که این واکنش ترکیبی از دو واکنش معکوس شیفیت آب-گاز و واکنش سنتز فیشر - تروپش است. سرعت واکنش سنتز فیشر - تروپش را می‌توان با سرعت محصولات هیدروکربنی برابر گرفت و خواهیم داشت [۱۴-۲۳]:

$$r_{C,org} = r_{FTS} \quad (3)$$

در این رابطه  $r_{C,org}$  سرعت تشکیل محصولات هیدروکربوری در سنتز فیشر - تروپش و  $r_{FTS}$  سرعت سنتز فیشر - تروپش است. واکنش سنتز فیشر - تروپش یک واکنش پلیمریزاسیون است که از رشد زنجیره هیدروکربوری بر روی گونه‌های C1 ایجاد شده بر روی سطح کاتالیزور به وجود می‌آید. تشکیل این گونه‌های C1 مرحله تعیین کننده سرعت تبدیل خوراک است و برای ارزیابی سرعت تبدیل گاز سنتز به محصولات سنتز فیشر - تروپش بایستی مراحل ایجاد گونه‌های C1 را مورد بررسی قرار داد. واکنش شیفیت آب - گاز یک واکنش تعادلی است که آب تولید شده در فرآیند سنتز فیشر تروپش است را به دی اکسید کربن تبدیل می‌کند. دو مکانیسم عمده برای این واکنش پیشنهاد شده است که شامل مکانیسم اکسیداسیون مستقیم و مکانیسم تشکیل فرمات است. اغلب مدل‌های سینتیکی به‌دست آمده با استفاده از مدل تشکیل فرمات تطابق بهتری با نتایج تجربی نشان می‌دهند. بنابراین به نظر می‌رسد که این مدل آن چیزی است که روی سطح کاتالیست آهن اتفاق می‌افتد [۲۴-۲۷].

برای بررسی سینتیکی فرآیند هیدروژناسیون دی اکسید کربن به روش لانگمویر-هینشل وود-هاگن-واتسون (LHHW) نیاز است تا از یک مکانیسم برای دستیابی به مدل سینتیکی مناسب استفاده نمود. واکنش‌های بنیادی در این فرآیند را می‌توان به سه دسته تقسیم نمود که شامل: ۱- جذب سطحی واکنشگرهای دی کسید کربن و هیدروژن، ۲- تبدیل

آنالیز محصولات گازی خروجی از سیستم به صورت مستقیم توسط یک دستگاه گاز کروماتوگراف مجهز به آشکارسازهای حرارتی (TCD) و یونش شعله‌ای (FID) انجام شد. آشکارساز حرارتی آن برای آنالیز محصولات غیر هیدروکربوری شامل منوکسید کربن، دی اکسید کربن و هیدروژن با استفاده از ستون Chromosorb 101 به طول ۴ m و قطر ۳ mm به کار رفته و آنالیز محصولات هیدروکربوری توسط ستون موئین CP-Sil 5 و آشکارساز یونش شعله‌ای انجام می‌شود. برای آنالیز هیدروژن از گاز حامل آرگون و برای آنالیز سایر محصولات از گاز حامل هیلیم استفاده شده است. در محاسبات انجام شده در طی این مدل‌ها فشار جزئی گونه‌های مختلف از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$P_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^{NC} m_i} P_r \quad (1)$$

که در این رابطه  $m_i$  جریان مولی جزء  $i$  در خروجی راکتور بر حسب لیتر بر ساعت (l/h)،  $NC$  تعداد ترکیبات مورد بررسی و  $P_r$  فشار کل راکتور است. برای بهینه‌سازی پارامترهای مدل‌های سینتیکی از روش آنالیز عددی لونبرگ-مارکوت<sup>۱</sup> که برای بهینه‌سازی رگرسیون‌های غیر خطی کاربرد دارد، استفاده شده است. در این روش بهینه‌سازی پارامترهای مدل‌های توسعه یافته سینتیکی با به حداقل رسانیدن پارامتر قدر مطلق متوسط باقیمانده نسبی (MARR)<sup>۲</sup> نامیده می‌شود، استفاده شده است:

$$MARR = \sum_i^n \left| \frac{x_i^{exp} - x_i^{mod}}{x_i^{exp}} \right| \frac{1}{n} \times 100 \quad (2)$$

که در این رابطه  $n$  تعداد آزمایشات مناسب انجام شده و  $x_i^{mod}$  و  $x_i^{exp}$  مقادیر داده‌های تجربی و حاصل از مدل برای سرعت‌های واکنش‌های مختلف می‌باشد.

### توسعه مدل‌های سینتیکی مناسب برای سرعت تبدیل دی اکسید کربن و هیدروژن

در توسعه مدل سینتیکی مناسب برای هیدروژناسیون

1. Levenberg-Marquardt

2. Mean Absolute Relative Residual

حالت‌های حدواسط بر روی سطح کاتالیزور در حالت نیمه تعادلی قرار دارد که این حالت نیمه تعادلی برای غلظت‌های تمامی گونه‌های حد واسط و همچنین ترکیب سطح صدق می‌کند. برای هر مکانیسم یک مرحله تعیین کننده سرعت در نظر می‌گیریم که این مراحل در حالت تعادل قرار ندارد و سپس با توجه به اینکه سرعت تبدیل خوراک با سرعت گونه‌های آغازین رشد زنجیره برابر است بر اساس روش لانگمویر - هینشل وود - هاگن - واتسون سرعت برای هر مکانیسم به دست می‌آوریم. در مدل سینتیکی I پیشنهاد شده در جدول ۲ مرحله ۵ به عنوان تعیین کننده سرعت در نظر گرفته شده است. بنابراین سرعت مصرف خوراک را با توجه به واکنش‌های بنیادی در نظر گرفته شده در این مدل به صورت زیر می‌نویسیم:

$$R_{HD} = k_s [COS] [HS] \quad (4)$$

که در این رابطه [COS] و [HS] به ترتیب غلظت منوکسید کربن و هیدروژن جذب شده بر روی سطح است. با در نظر گرفتن روابط تعادلی برای سایر واکنش‌های بنیادی می‌توان نشان داد که براساس مکانیسم پیشنهادی در جدول ۲ غلظت‌های جذب شده برای هیدروژن و منوکسید کربن بر روی سطح به صورت زیر به دست می‌آیند.

$$[HS] = \sqrt{K_v P_{H_2}} [S] \quad (5)$$

$$[COS] = K_1 K_v^{\frac{1}{2}} K_{\xi} \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2 O}} [S] \quad (6)$$

جدول ۲ واکنش‌های بنیادی برای مدل‌های آغاز رشد زنجیره.

مراحل واکنش	واکنش بنیادی
۱	$CO_2 + S \leftrightarrow CO_2 S^*$
۲	$H_2 + 2S \leftrightarrow 2HS^*$
۳	$CO_2 S^* + HS \leftrightarrow HCOOS + S$
۴	$HCOOS + H_2 \leftrightarrow COS + H_2 O$
۵ rate determining step (Model I)	$COS + HS \rightarrow HCOS + S$
۶ rate determining step (Model II)	$HCOS + H_2 \rightarrow HCS + H_2 O$
۷ rate determining step (Model III)	$HCS + HCOS \rightarrow CO + CH_2 S + S$

\* مکان فعال سطحی است.

گونه‌های دی اکسید کربن به منوکسید کربن از طریق مکانیسم فرمات، ۳- آغاز رشد زنجیره هیدروکربنی از طریق هیدروژناسیون منوکسید کربن. نتایج حاصل از مطالعات قبلی نشان می‌دهد که مکانیسم انولی بهترین تطابق با نتایج تجربی برای معادلات سینتیکی توسعه یافته برای تبدیل خوراک در سنتز فیشر- تروپش را نشان می‌دهد [۹ و ۱۰]. لذا در مدل توسعه یافته ما از این مکانیسم برای آغاز رشد زنجیره هیدروکربنی استفاده شده است. بنابر این براساس واکنش‌های بنیادی توضیح داده شده یک مکانیسم کلی برای آغاز رشد زنجیره هیدروکربوری بر اساس مکانیسم‌های فرمات برای شیفت آب-گاز و انولی برای سنتز فیشر-تروپش در جدول ۲ پیشنهاد شده است. در این مکانیسم سه مرحله کنترل کننده سرعت انتخاب شد و براساس واکنش‌های بنیادی لیست شده در این جدول، سرعت‌های مصرف گاز سنتز برای هر مدل به دست می‌آید. برای دستیابی به این مدل‌های سینتیکی فرضیات زیر را برای ساده‌سازی محاسبات در نظر می‌گیریم:

به عنوان نخستین ساده‌سازی فرض می‌کنیم که واکنش‌های سنتز فیشر- تروپش و شیفت آب - گاز بر روی مکان‌های فعال متفاوتی بر روی سطح کاتالیزور آهن انجام می‌شود [۸-۱۶]. به عنوان دومین ساده‌سازی فرض می‌شود که تمامی



بنیادی ۶ به عنوان تعیین کننده سرعت در نظر گرفته شده است. بنابراین سرعت مصرف خوراک را با توجه به واکنش‌های بنیادی در نظر گرفته شده در این مدل به صورت زیر می‌نویسیم:

$$R_{HD} = k_6 [HCO_s] P_{H_2} \quad (12)$$

با استفاده از واکنش‌های بنیادی در نظر گرفته شده در این مدل می‌توان غلظت گونه سطحی  $[HCO_s]$  را به صورت زیر به دست آورد:

$$[HCO_s] = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^2}{P_{H_2O}} [S] \quad (13)$$

با قرار دادن روابط ۱۳ و ۹ در رابطه ۱۲ رابطه سرعت واکنش هیدروژناسیون دی اکسید کربن ( $R_{HD}$ ) برای مکانیسم دوم در جدول ۲ به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$R_{HD} = \frac{k_6 K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^3}{P_{H_2O}}}{(K_1 P_{CO_2} + K_2^{0.5} P_{H_2}^{0.5})} \quad (14)$$

با تغییر ثوابت معادله شماره ۱۴ به صورت  $a = k_5 K_1 K_2^{1.5} K_3 K_4 K_5$  و  $b = K_1$  و  $c = K_2^{1.5}$  شکل معادله فوق به صورت زیر ساده می‌شود:

$$R_{HD} = \frac{a \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^3}{P_{H_2O}}}{(b P_{CO_2} + c P_{H_2}^{0.5})} \quad (15)$$

در مدل سنتیکی III پیشنهاد شده در جدول ۲ مرحله بنیادی ۷ به عنوان تعیین کننده سرعت در نظر گرفته شده است. بنابراین سرعت مصرف خوراک را با توجه به واکنش‌های بنیادی در نظر گرفته شده در این مدل به صورت زیر می‌نویسیم:

$$R_{HD} = k_7 [HCOS] [HCS] \quad (16)$$

با استفاده از واکنش‌های بنیادی در نظر گرفته شده در این مدل می‌توان غلظت گونه سطحی  $[HCS]$  را به صورت زیر به دست آورد:

$$[HCS] = K_8 [HCOS] \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad (17)$$

با استفاده از رابطه ۱۳ خواهیم داشت:

در روابط فوق،  $[S]$  بیان کننده غلظت مکان‌های فعال خالی موجود بر روی سطح است که از طریق موازنه سطح به دست می‌آید. برای موازنه گونه‌های موجود بر روی سطح داریم:

$$\theta_T = \theta_{CO} + \theta_{CO_2} + \theta_H + \theta_S \quad (7)$$

که در این رابطه  $\theta_T$  غلظت کل مکان‌های فعال موجود بر روی سطح است و سایر عبارت‌ها مکان‌های فعال مربوط به گونه‌های جذب شده مختلف بر روی سطح بوده و  $\theta_S$  غلظت مکان‌های فعال خالی می‌باشند. با جایگزینی عبارت‌های از نوع  $[S] = \theta_S / \theta_T$  می‌توان رابطه فوق را به شکل ساده شده که جمع غلظت گونه‌های موجود بر روی سطح برابر با یک است نوشت:

$$[S] + [COS] + [CO_2S] + [HS] = 1 \quad (8)$$

برای سادگی کار و بر اساس اصول مورد استفاده در مکانیسم‌های از نوع LHHW معمولاً غلظت گونه‌های غالب را در نظر گرفته و از بقیه گونه‌ها صرف‌نظر می‌نماییم. برای دستیابی به رابطه سرعت فرض می‌شود که سطح کاتالیزور عمدتاً به وسیله  $CO_2S$  و  $HS$  پوشیده شده است. بنابراین رابطه ۱۰ پس از نوآرایی به حالت زیر تبدیل می‌شود:

$$[S] = \frac{1}{K_1 P_{CO_2} + K_2^{0.5} P_{H_2}^{0.5}} \quad (9)$$

با قرار دادن روابط ۷، ۸ و ۱۱ در رابطه ۶، رابطه سرعت واکنش هیدروژناسیون دی اکسید کربن ( $R_{HD}$ ) برای مکانیسم نخست در جدول ۲ به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$R_{HD} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^2}{P_{H_2O}}}{(K_1 P_{CO_2} + K_2^{0.5} P_{H_2}^{0.5})^2} \quad (10)$$

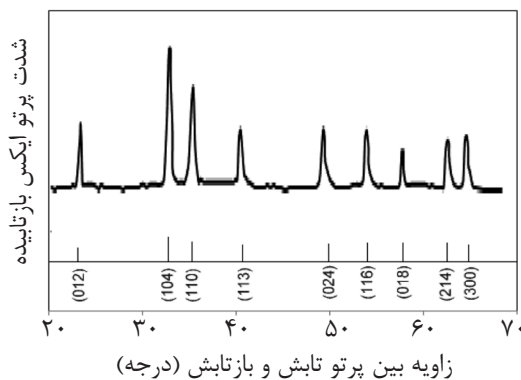
با تغییر ثوابت معادله شماره ۱۲ به صورت  $a = k_5 K_1 K_2^{1.5} K_3 K_4$  و  $b = K_1$  و  $c = K_2^{1.5}$  شکل معادله فوق به صورت زیر ساده می‌شود:

$$R_{HD} = \frac{a \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^2}{P_{H_2O}}}{(b P_{CO_2} + c P_{H_2}^{0.5})^2} \quad (11)$$

در مدل سنتیکی II پیشنهاد شده در جدول ۲ مرحله

کاتالیزورهای ساخته شده نشان می‌دهد که پس از کلسیناسیون فاز عمده موجود در آنها به صورت اکسید های آهن سه ظرفیتی هماتیت ( $Fe_2O_3$ ) با ساختار مکعبی می‌باشد. در طیف پراش اشعه ایکس کاتالیست آهن ساخته شده (شکل ۱) خطوط واقع در الگوی پراش اشعه ایکس براساس اطلاعات موجود (JCPDS 84-307) در مقادیر ۲۰ برابر با ۲۴/۳، ۶۵/۶ و ۶۴/۱، ۵۷/۶، ۵۴/۱، ۴۹/۶، ۴۰/۸، ۳۵/۸، ۳۳/۳، به صفحات کریستالی ۰۱۲، ۰۱۴، ۰۱۰، ۰۱۱۳، ۰۲۴، ۰۱۱۶، ۰۱۸، ۲۱۴ و ۳۰۰ در ساختار کریستالیت مکعبی اکسید آهن سه ظرفیتی هماتیت ( $Fe_2O_3$ ) مربوط می‌شود [۲۷-۲۹].

سطح کلی کاتالیزورهای ساخته شده به روش جذب و دفع نیتروژن در دمای نیتروژن مایع (۷۷K) و توزیع منافذ با استفاده از روش BJH محاسبه گردید و نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است. قبل از اندازه‌گیری سطح کاتالیزورها درون این سیستم، نمونه‌ها در دمای  $120^\circ C$  کاملاً گاززدایی می‌شوند تا سطح آنها کاملاً تمیز شده و هرگونه ترکیبی که بر روی سطح جذب فیزیکی شده، دفع گردد.



شکل ۱ طیف پراش اشعه ایکس کاتالیست آهن ساخته شده پس از کلسیناسیون.

جدول ۳ خصوصیات سطحی کاتالیست آهن ساخته شده پس از کلسیناسیون.

کاتالیست	*توزیع منافذ (nm)	سطح کلی ( $m^2/g$ )
Fe/Cu/K	۳۸/۹	۳۲

\* توزیع منافذ با استفاده از روش BJH محاسبه شده‌اند.

$$[HCS] = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2} [S] \quad (18)$$

با قرار دادن روابط ۱۷، ۱۳ و ۹ در رابطه ۱۶ رابطه سرعت واکنش هیدروژناسیون دی اکسید کربن ( $R_{HD}$ ) برای مکانیسم III در جدول ۲ به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$R_{HD} = \frac{k_2 (K_1 K_2 K_3 K_4 K_5) P_{CO_2} P_{H_2}^2}{(K_1 P_{CO_2} + K_2 P_{H_2}^2)^2} \quad (19)$$

با تغییر ثوابت معادله شماره ۱۹ شکل معادله فوق به صورت زیر ساده می‌شود:

$$R_{HD} = \frac{a \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2}}{(b P_{CO_2} + c P_{H_2}^2)^2} \quad (20)$$

روابط سینتیکی برای مدل‌های (I)، (II) و (III) در روابط فوق با استفاده از داده‌های تجربی و با به حداقل گرفتن مقادیر مربوط به MARR به دست می‌آید.

## بحث و نتایج

### بررسی خصوصیات کاتالیست آهن ساخته شده

مطالعات حاصل از بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس



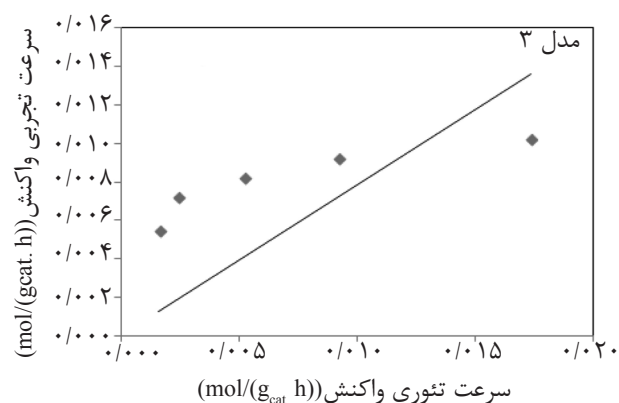
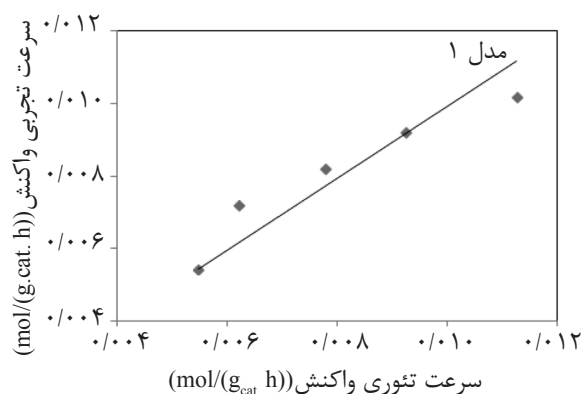
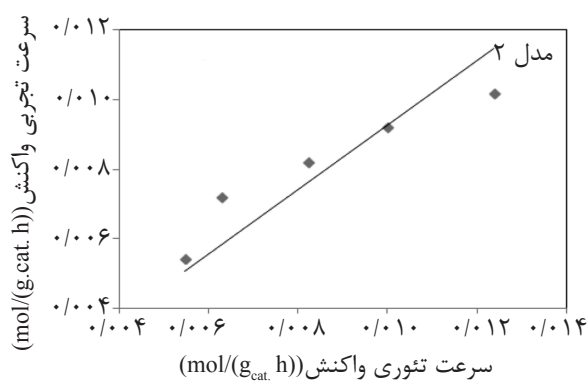
## ارزیابی مدل‌های سینتیکی توسعه یافته

این نتایج تجربی با استفاده از روش رگرسیون غیر خطی لونیبرگ - مارکوت و توسط نرم‌افزار SPSS با مدل‌های حاصل در قسمت قبل مناسب‌سازی شده و نتایج مربوط به MARR محاسبه شده و پارامترهای مربوط به مدل‌های سینتیکی در جدول ۴ آورده شده است. همچنین در شکل ۲ و جدول ۵ مقایسه بین داده‌های به دست آمده از مدل‌ها با داده‌های تجربی در دمای ۵۴۳ K و شرایط مختلف عملیاتی آورده شده است. با مقایسه بین داده‌های تجربی مربوط به سرعت واکنش هیدروژناسیون دی اکسید کربن (RHD) در جدول ۲ و داده‌های حاصل از مدل‌های به دست آمده در جدول ۴ و ۵ مشخص می‌شود که مدل (I) کمترین میزان خطا را نشان می‌دهد. در این مدل، واکنش شیمیایی بنیادی شماره (۵) به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت در نظر گرفته شده است. این واکنش بنیادی شامل واکنش بین یک مولکول منوکسید کربن جذب سطحی شده با هیدروژن سطحی است که منجر به تشکیل گونه‌های انولی سطحی می‌شود (جدول

(۲) [۳۰-۳۲]. این مکانیسم به عنوان مکانیسم انولی برای واکنش‌های رشد زنجیره هیدروکربنی در سنتز فیشر-تروپش شناخته شده است [۳۱] و [۳۲]. این موضوع بیان کننده این حقیقت است که واکنش بین گونه‌های سطحی شرکت کننده در مکانیسم سنتز فیشر-تروپش نسبت به گونه‌های سطحی مربوط به واکنش شیفت آب-گاز تاثیر مهمتری در واکنش کلی هیدروژناسیون دی اکسید کربن می‌گذارند [۳۳]. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، میزان گرمای جذب سطحی برای مولکول‌های هیدروژن و دی اکسید کربن تقریباً در حد نتایج تجربی است [۳۴]. همچنین این جدول نشان می‌دهد که انرژی فعال‌سازی ظاهری برای مرحله رشد زنجیره هیدروکربنی بیشتر از مقادیر گزارش شده برای سنتز فیشر-تروپش (حدود ۱۰۰ کیلوژول بر مول) است [۱۴ و ۴۰-۳۵]. این موضوع ممکن است به حضور گونه‌های حدواسط سطحی شرکت کننده در مکانیسم مربوط به واکنش شیفت آب-گاز مربوط باشد.

جدول ۴ نتایج حاصل از مدل‌های توسعه یافته و میزان خطای آنها از مقدار واقعی.

مدل	T(K)	پارامترهای مدل				$E_{ap}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{CO_2}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{H_2}$ (kJ/mol)	MARR%
		a	unit	b (bar <sup>-1</sup> )	c (bar <sup>-1</sup> )				
HD I	۵۴۳	۰/۳۱۸	mol/(g.cat.h.bar <sup>2</sup> )	۶۰	۱۰	-۱۴۶/۰	-۴۵/۵	-۵۲/۱	۱۲/۱
	۵۶۳	۰/۷۶۸		۸۰	۱۷				
	۵۸۳	۲/۹۴۴		۱۲۰	۲۲				
HD II	۵۴۳	$1/0.6 \times 10^{-4}$	mol/(g.cat.h.bar <sup>3</sup> )	۶۰	۱۰	-۸۷/۹	-۴۵/۵	-۵۲/۱	۱۶/۳
	۵۶۳	$1/7.9 \times 10^{-4}$		۸۰	۱۷				
	۵۸۳	$4/0.4 \times 10^{-4}$		۱۲۰	۲۲				
HD III	۵۴۳	$3/8 \times 10^{-6}$	mol/(g.cat.h.bar <sup>4</sup> )	۶۰	۱۰	-۱۴۳/۸	-۴۵/۵	-۵۲/۱	۷۵/۰
	۵۶۳	$4/3 \times 10^{-6}$		۸۰	۱۷				
	۵۸۳	$3/4.5 \times 10^{-5}$		۱۲۰	۲۲				



شکل ۲ مقایسه بین داده‌های تجربی و مدل‌های به‌دست آمده در دمای ۵۴۳ K.

جدول ۵ داده‌های حاصل از مدل‌های مختلف برای سرعت واکنش هیدروژناسیون دی‌اکسید کربن (RHD).

شماره واکنش	$R_{HDI}$ [mol/(g <sub>cat.</sub> h)]	$R_{HDII}$ [mol/(g <sub>cat.</sub> h)]	$R_{HDIII}$ [mol/(g <sub>cat.</sub> h)]
۱	۰/۰۰۵۵	۰/۰۰۵۵	۰/۰۰۱۶
۲	۰/۰۰۶۲	۰/۰۰۶۳	۰/۰۰۲۴
۳	۰/۰۰۷۸	۰/۰۰۸۲	۰/۰۰۵۳
۴	۰/۰۰۹۲	۰/۰۱۰۰	۰/۰۰۹۲
۵	۰/۰۱۱۳	۰/۰۱۲۴	۰/۰۱۷۳
۶	۰/۰۰۵۸	۰/۰۰۵۳	۰/۰۰۰۵
۷	۰/۰۰۶۹	۰/۰۰۶۶	۰/۰۰۰۹
۸	۰/۰۰۹۱	۰/۰۰۹۱	۰/۰۰۲۴
۹	۰/۰۱۱۵	۰/۰۱۱۹	۰/۰۰۵۲
۱۰	۰/۰۱۴۷	۰/۰۱۵۴	۰/۰۱۱۰
۱۱	۰/۰۰۷۵	۰/۰۰۵۵	۰/۰۰۰۶
۱۲	۰/۰۰۸۸	۰/۰۰۶۷	۰/۰۰۱۱
۱۳	۰/۰۱۱۵	۰/۰۰۹۴	۰/۰۰۲۷
۴۱	۰/۰۱۴۶	۰/۰۱۲۵	۰/۰۰۶۳
۵۱	۰/۰۱۸۳	۰/۰۱۶۱	۰/۰۱۳۳

## نتیجه گیری

با توجه به داده‌های تجربی و آنالیزهای آماری، با استفاده از روش رگرسیون غیر خطی لونبرگ - مارکوت و توسط نرم‌افزار SPSS مناسب‌سازی گردید. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که در فرآیند هیدروژناسیون دی اکسید کربن واکنش بین گونه‌های سطحی شرکت کننده در مکانیسم سنتز فیشر- تروپش نسبت به گونه‌های سطحی مربوط به واکنش شیفیت آب- گاز تاثیر مهمتری در واکنش کلی هیدروژناسیون دی اکسید کربن می‌گذارد. نتایج نشان می‌دهد که انرژی فعال‌سازی ظاهری برای مرحله رشد زنجیره هیدروکربنی بیشتر از مقادیر گزارش شده برای سنتز فیشر-تروپش (حدود ۱۰۰ کیلوژول بر مول) است

در این مقاله مدل‌های سینتیکی مناسبی برای هیدروژناسیون دی اکسید کربن به هیدروکربن‌های سنگین از طریق سنتز فیشر- تروپش توسط کاتالیست آهن، توسعه یافت. مطالعات حاصل از بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس کاتالیزورهای ساخته شده نشان می‌دهد که پس از کلسیناسیون فاز عمده موجود در آنها به‌صورت اکسیدهای آهن سه ظرفیتی هماتیت ( $Fe_2O_3$ ) با ساختار مکعبی می‌باشد. این مدل‌های سینتیکی به روش لانگمویر- هینشل وود- هاگن - واتسون (LHHW) براساس واکنش‌های بنیادی شامل مکانیسم‌های متداول در سنتز فیشر- تروپش و شیفیت آب-گاز، توسعه یافتند. سپس پارامترهای موجود در این مدل‌های سینتیکی

## منابع

- [1]. Li L., Zhao N., Wei W. and Sun Y., "A review of research progress on CO<sub>2</sub> capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences", Fuel, Vol. 108, pp.112-130, 2013.
- [2]. Centi G., E. Quadrelli A. and Perathoner S., "Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries", Energy & Environmental Science, Vol. 6, pp.1711-1731, 2013.
- [3]. Dagle R. A., Hu J., Jones S. B., Wilcox W., Frye J. G., White J. F., Jiang J. and Wang Y., "Carbon dioxide conversion to valuable chemical products over composite catalytic systems", J. Energy Chem., Vol. 22, pp. 368-374, 2013.
- [4]. Saeidi S., N. A., Amin S. and Rahimpour M. R., "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products—A review and potential future developments", J. CO<sub>2</sub> Util. Vol. 5, pp. 66-81, 2014.
- [5]. Chen W. H., "CO<sub>2</sub> conversion for syngas production in methane catalytic partial oxidation", J. CO<sub>2</sub> Util., Vol. 5, pp. 1-9, 2014.
- [6]. Ladera R., Pérez-Alonso F. J., González-Carballo J. M., Ojeda M., Rojas S. and Fierro J. L. G., "Catalytic valorization of CO<sub>2</sub> via methanol synthesis with Ga-promoted Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts", Appl. Catal. B: Envir., Vol. 142-143, pp. 241-248, 2013.
- [7]. Ma J., Sun N., Zhang X., Zhao N., Xiao F., Wei W. and Sun Y., "A short review of catalysis for CO<sub>2</sub> conversion", Catal. Today, Vol. 148, pp. 221-231, 2009.
- [8]. Ding F., Zhang A., Liu M., Zuo Y., Li K., Guo X. and Song C., "CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over iron-based catalyst: effects of physicochemical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 53, pp. 17563-17569, 2014.

- [9]. Nakhaei Pour A., Housaindokht M. and Torabi F., "Water-gas shift kinetics over lanthanum-promoted iron catalyst in Fischer-Tropsch synthesis: thermodynamic analysis of nanoparticle size effect", J. Iran Chem. Soc., Vol. 11, pp 1639-1648, 2014.
- [10]. Nakhaei Pour A. and Housaindokht M. R., "The olefin to paraffin ratio as a function of catalyst particle size in Fischer-Tropsch synthesis by iron catalyst" J. Nat. Gas Sci. Eng., Vol. 14, pp. 204-210, 2013.
- [11]. Dorner R. W., Hardy D. R., Williams F. W. and Willauer H. D., "C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>+ olefin production from CO<sub>2</sub> hydrogenation using ceria modified Fe/Mn/K catalysts", Catal. Comm., Vol. 15, pp. 88-92, 2011.
- [12]. Büchel R., Baiker A. and Pratsinis S. E., "Effect of Ba and K addition and controlled spatial deposition of Rh in Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation", Appl. Catal. A, Vol. 477, pp. 93-101, 2014.
- [13]. Nakhaei Pour A. and Housaindokht M., "Fischer-Tropsch synthesis over CNT supported Cobalt Catalysts: role of metal Nanoparticle size on catalyst activity and products selectivity", Catal. Lett, Vol. 143, p. 1328, 2013.
- [14]. Van Der Laan G. P. and Beenackers A. A. C. M., "Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review", Catal. Rev., Vol. 41, pp. 255-318, 1999.
- [15]. Riedel T., Schaub G., Jun K.-W. and Lee K.-W., "Kinetics of CO<sub>2</sub> Hydrogenation on a K-promoted Fe Catalyst", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 40, pp. 1355-1363, 2001.
- [16]. Willauer H. D., Ananth R., Olsen M. T., Drab D. M., Hardy D. R. and Williams F. W., "Modeling and kinetic analysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation using a Mn and K-promoted Fe catalyst in a fixed-bed reactor", J. CO<sub>2</sub> Util., Vol. 3-4, pp. 56-64, 2013.
- [17]. Nakhaei Pour A., Housaindokht M. and Monhemi H., "Effect of solvent surface tension on the radius of hematite nanoparticles", Colloid J., Vol. 76, pp. 782-787, 2014.
- [18]. Nakhaei Pour A., Khodabandeh H., Izadyar M. and Housaindokht M., "Detailed kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on a precipitated iron catalyst", Reac. Kinet. Mech. Cat., Vol. 111, pp. 29-44, 2014.
- [19]. Nakhaei Pour A., Riyahi F., Housaindokht M. R., Irani M., Shahri S. M. K. and Hatami B., "Hydrocarbon production rates in Fischer-Tropsch synthesis over a Fe/Cu/La/Si catalyst", J. Energy Chem., Vol. 22, pp. 119-129, 2013.
- [20]. Nakhaei Pour A., Housaindokht M. R., Zarkesh J., Irani M. and Babakhani E. G., "Kinetics study of CO hydrogenation on a precipitated iron catalyst", J. Ind. Eng. Chem., Vol. 18, pp. 597-603, 2012.
- [21]. Nakhaei Pour A., Housaindokht M. R., Irani M. and Kamali Shahri S. M., "Size-dependent studies of Fischer-Tropsch synthesis on iron based catalyst: New kinetic model", Fuel, Vol. 116, pp.787-793, 2014.
- [22]. Dry M., "Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts", Catal. Lett. , Vol. 7, pp. 241-251, 1990.
- [23]. Martinelli M., Visconti C. G., Lietti L., Forzatti P., Bassano C. and Deiana P., "CO<sub>2</sub> reactivity on Fe-Zn-Cu-K Fischer-Tropsch synthesis catalysts with different K-loadings", Catal. Today, Vol. 228, pp. 77-88, 2014.
- [24]. Lu X., Hildebrandt D., Liu X. and Glasser D., "A Thermodynamic Approach to Olefin Product Distribution in Fischer-Tropsch Synthesis", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 51, pp. 16544-16551, 2012.
- [25]. Ratnasamy C. and Wagner J. P., "Water gas shift Catalysis", Catal. Rev., Vol. 51, pp.325-440, 2009.
- [26]. Reddy G. K. and Smirniotis P. G., in: Smirniotis G. K. R. G. (Ed.), "Water gas shift reaction", Elsevier,

