

بررسی اثر ارتقاءدهنده استرانسیوم بر عملکرد کاتالیست نانوساختاری آهن در سنتز فیشر-تروپش

پژوهش نفت

سال بیست و سوم

شماره ۷۴

صفحه، ۴۹-۵۶ ۱۳۹۲

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۱۰/۲۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۴/۵

یحیی زمانی^{۱*}، مهدی بکاولی^۱، محمد رحیمی زاده^۱، علی مهاجری^۲ و سیدمحمد سیدی^۱

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

۲- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

zamanyi@ripi.ir

چکیده

در این مقاله کاتالیست نانو ساختار آهن، مس و استرانسیوم به روش میکروامولسیون تهیه شد. ساختار کاتالیست‌های نهایی بر حسب نسبت اتمی به صورت: $\text{Fe}, 100\text{Fe}/3\text{Cu}, 100\text{Fe}/3\text{Cu}/2\text{Sr}$ است. آنالیزهای TEM، BET، XRD و TPR برای تعیین ساختار فازی، خواص ساختاری و مورفولوژی کاتالیست‌های سنتزی مورد استفاده قرار گرفت و عملکرد کاتالیست در یک راکتور بستر ثابت بررسی شده است. نانوکاتالیست آهن حاوی ارتقاءدهنده، فعالیت سنتز فیشر - تروپش و واکنش شیفیت گاز- آب را بهبود می‌بخشد و گزینش پذیری متان تا ۷/۴۴٪ کاهش، میزان تبدیل منوکسید کربن ۶۳/۳٪ افزایش و میزان آلفا (احتمال رشد زنجیر) تا ۰/۶۶٪ افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست آهن نانوساختار، ارتقاءدهنده استرانسیوم، سنتز فیشر- تروپش

مقدمه

نیاز روزافزون بشر به مصرف انرژی باعث گسترش استفاده از منابع مختلف انرژی مانند سوخت‌های فسیلی و انرژی‌های نو مانند انرژی اتمی گردیده است. در این میان

گاز طبیعی به عنوان یکی از فراوان‌ترین و پاک‌ترین منابع انرژی موجود از اهمیت بالایی برخوردار است. مزایای مطلوب زیست محیطی گاز و کاهش سایر ذخایر فسیلی از جمله نفت، اهمیت گاز و کاربرد آن را به خصوص در صنایع شیمیایی دوچندان کرده است. متأسفانه اکثر میادین گاز طبیعی جهان معمولاً در نقاطی واقع شده‌اند که کمتر می‌توانند مورد استفاده قرار می‌گیرند. مهم‌ترین عامل بازدارنده استفاده از این منابع گازی، هزینه‌های بالای انتقال گاز به نقاط مصرف است. در راستای کاهش یا حل این مشکل، تحقیقات وسیعی انجام گرفته است. یکی از مهمترین زمینه‌های تحقیقات استفاده بهینه از گاز طبیعی، تبدیل شیمیایی آن به محصولات مطلوب شامل متانول، اتیلن و مایعات سوختی مانند بنزین و دیزل است. از شناخته شده‌ترین فرآیندهای شیمیایی - کاتالیستی در این زمینه سنتز فیشر - تروپش^۱ است که طی آن از گاز طبیعی به طور غیرمستقیم در حضور کاتالیست‌های آهن، کبالت و... سوخت‌های با ارزش حاصل می‌شود [۱-۷]. فرآیند فیشر- تروپش، برای اولین بار در آلمان در سال ۱۹۲۳ توسط فیشر و تروپش توسعه داده شد و اکنون در مقیاس بزرگ توسط

۱ Fischer - Tropsch Synthesis(FTS)

تروپش در شرایط عملیاتی مختلف مطالعه نموده و فعالیت آن را با نانوکاتالیست‌های UCI، BASF، NANOCAT و مقایسه کردند.

در این مقاله سه نانوکاتالیست به روش میکروامولسیون تهیه شده و از لحاظ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ارزیابی گردید. این کاتالیست‌ها در سیستم راکتوری بستر ثابت و در شرایط عملیاتی معین از دما، فشار، نسبت خوراک و سرعت فضایی مورد آزمایش قرار گرفتند. اثر ارتقاءدهنده استرانسیم در ساختار نانو کاتالیست آهن که تاکنون بررسی نشده بود، بر روی میزان تبدیل، گزینش پذیری محصولات، سرعت واکنش فیشر- تروپش و شیفیت گاز- آب ارزیابی شده است.

بخش آزمایشگاهی ساخت کاتالیست‌ها

در این تحقیق سه نوع کاتالیست شامل Fe/Cu/Sr و Fe/Cu+Fe به طریق زیر ساخته شدند:

ساخت کاتالیست شماره ۱: محلول سدیم دودسیل سولفات^۱ به عنوان سورفکتانت در کلروفرم و ۲- پروپانول با نسبت ۵۰ به ۵۰ به عنوان حلال آلی استفاده شد. سپس محلول نمک کلرید آهن به آن اضافه شده و در حال به هم خوردن شدید در دمای محیط به تدریج هیدرازین افزوده و به مدت ۱ ساعت مخلوط به هم زده شد. شکل ۱ نحوه ساخت را نشان می‌دهد. سپس رسوبات ته نشین شده و به کمک آب دیونیزه، اتانول و استن شستشو داده و بعد از سانتیفریژ، رسوبات جمع‌آوری شد. در ادامه رسوبات به دست آمده به مدت ۱ ساعت در آن 120°C خشک شده و سپس به مدت ۳ ساعت در کوره 400°C قرار گرفت تا تکلیس شود. کاتالیست با دستگاه پرس به صورت قرص درآمده و سپس با استفاده از الک‌های ۳۰-۲۰ مش بندی گردید.

ساخت کاتالیست شماره ۲: همانند روش ۱، به جای محلول نمک آهن از محلول نمک‌های کلرید آهن و نترات مس استفاده گردید.

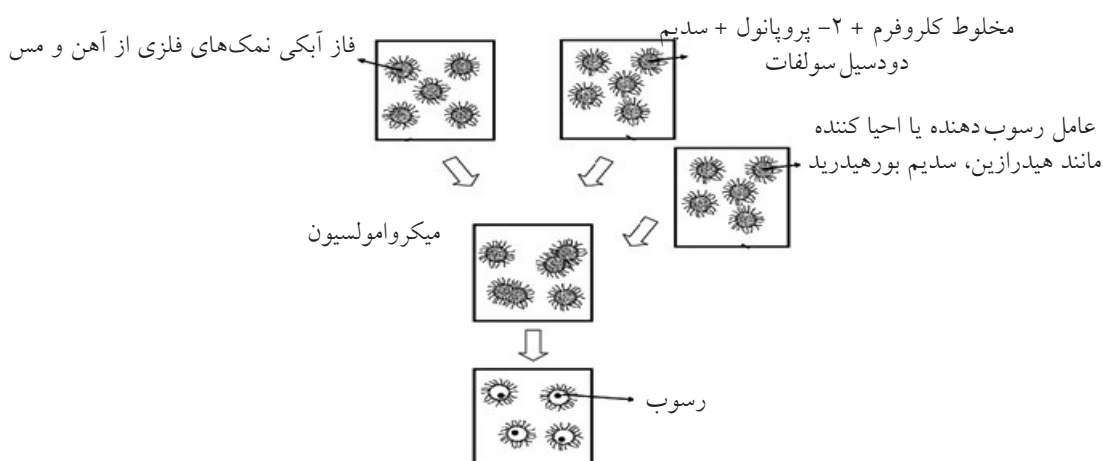
شرکت‌هایی چون ساسول^۱ و شل^۲ به عنوان یک راه مؤثر برای تبدیل گاز سنتز به سوخت‌های قابل حمل و مواد شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است [۱]. کاتالیست‌های آهن به دلیل قیمت پایین، فعالیت شیفیت آب-گاز^۳ بالا و گزینش پذیری زیاد نسبت به اولفین‌ها توجه زیادی را برای تحقیق جلب کرده‌اند. اثر افزایش بعضی از ارتقاءدهنده‌ها مانند: پتاسیم [۸ و ۹]، منگنز [۱۰]، مس [۱۱] و زئولیت [۱۲] به کاتالیست‌هایی با پایه آهن بر روی گزینش پذیری محصولات و میزان تبدیل خوراک بررسی شده است. درای و استویزن [۱۳] ارتباط بین سطح قلبایی کاتالیست و گزینش پذیری هیدروکربن را مطالعه نمودند و بیان کردند که سطح قلبایی فعال می‌تواند گزینش پذیری محصولات را تغییر داده و میزان تولید متان را کاهش دهد. اخیراً، ژانگ و همکاران [۱۴] واکنش پیچیده‌تری را بین فلزات کاتالیست (مثل پتاسیم، مس و آهن) و سیلیس مشاهده کردند که تأثیر بسزایی بر خواص سطح و کارایی کاتالیست FTS دارند. بوکور و همکاران [۱۵] اثرات ارتقاءدهنده‌های پتاسیم و مس را بر فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست آهن رسوبی در سنتز فیشر- تروپش بررسی کردند. نتایج تحقیقات ایشان نشان داد که ارتقاءدهنده‌های مس و پتاسیم فعالیت سنتز فیشر- تروپش و شیفیت گاز- آب را بهبود می‌دهد. همچنین آنها گزارش کردند که ارتقاءدهنده پتاسیم، گزینش پذیری را برای الفین‌ها و هیدروکربن‌های سنگین افزایش می‌دهد، در حالی که اضافه کردن ارتقاءدهنده مس به واکنش هیدروژناسیون الفین‌ها و ایزومریزاسیون آنها کمک می‌کند. نخعی پور و همکاران [۱۶] اثر لانتانیم، کلسیم و منیزیم در ساختار کاتالیست آهن را بررسی کردند. توزیع محصولات هیدروکربنی تشکیل شده در سنتز فیشر- تروپش از توزیع شولز-اندرسن-فلوری تبعیت می‌کند (معادله ۱):

$$W_n/n = (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (1)$$

که W_n ، کسر وزنی مولکول‌های هیدروکربنی شامل n اتم کربن و α ، احتمال رشد زنجیر یا احتمال که یک مولکول به واکنش ادامه خواهد داد تا زنجیر طویل‌تر تشکیل شود [۱۶].

سهرابی و کلانتری [۱۷] فعالیت نانو اکسید آهن خریداری شده از شرکت نانو آمور^۴ آمریکا را در فرآیند فیشر-

1. Sasol
2. Shell
3. Water - gas Shift
4. NanoAmor
5. SDS



شکل ۱- تشکیل ذرات فلز از میکرومولسیون

سطح کاتالیست‌های سنتزی و حجم حفره از طریق دستگاه میکرومتریکس ۲۰۱۰ تعیین گردید. اندازه متوسط ذره کاتالیست از طریق دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ مدل LEO 912AB تعیین شد. احیای برنامه‌ریزی شده دمایی کاتالیست‌های کلسینه شده با استفاده از سیستم میکرومتریکس مدل TPD-TPR 290 برای بررسی و مطالعه قابلیت احیای کاتالیست‌های تهیه شده انجام شده است.

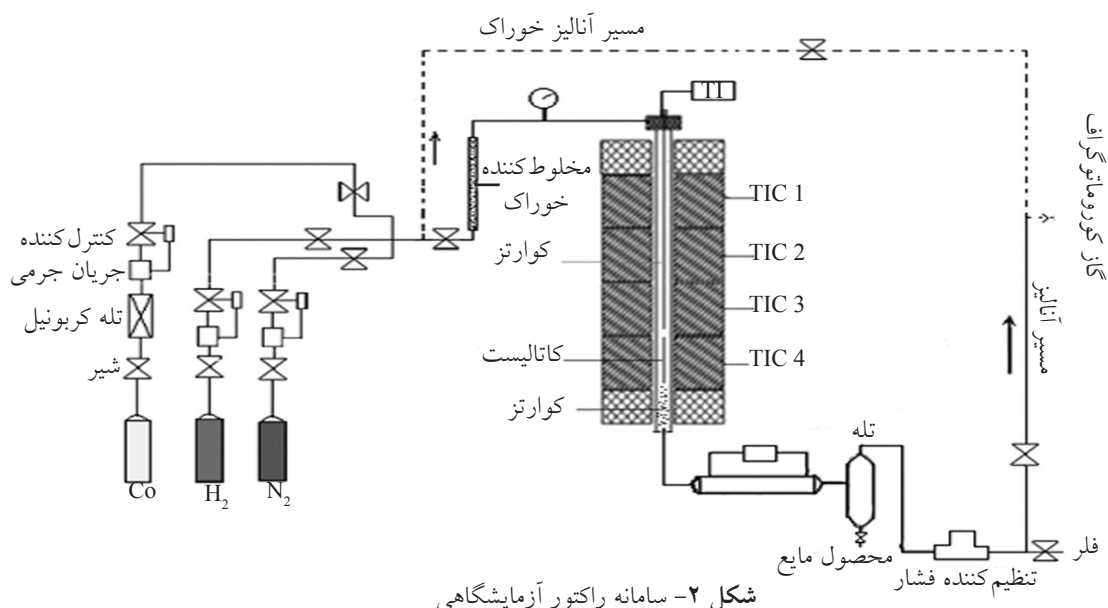
سامانه راکتور آزمایشگاهی

سامانه راکتوری مورد استفاده در این تحقیق در شکل ۲ نشان داده شده است.

ساخت کاتالیست شماره ۳: کاتالیست Fe/Cu/Sr از نانوذرات آهن / مس (به دست آمده در روش ۲) با استرانسیوم به روش تلقیح تهیه گردید. رسوب به دست آمده در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و سپس به مدت ۳ ساعت در کوره ۴۰۰ °C در حضور نیتروژن تکلیس گردید. سپس کاتالیست همانند روش‌های قبلی با دستگاه پرس به صورت قرص درآمده و با استفاده از الک‌های ۳۰-۲۰ مش بندی گردید.

بررسی خصوصیات فیزیکی - شیمیایی کاتالیست‌های سنتزی

ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌های نانو ساختار آهن به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (فیلیپس مدل PW ۱۵۰) با استفاده از لامپ Cu (Kα) مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲- سامانه راکتور آزمایشگاهی

1. Micrometrics ASAP 2010
2. Transmission Electron Microscope

بخش خوراک

در این بخش گازهای هیدروژن (خلوص ۹۹/۹۹۹٪) و منوکسید کربن (خلوص ۹۹/۵٪) پس از عبور از شیر قطع و وصل جریان، جهت تنظیم دبی وارد کنترل کننده‌های دبی جرمی می‌شوند. گازهای خروجی از این کنترل کننده‌ها به منظور اختلاط بهتر وارد یک محفظه اختلاط گشته، پس از اختلاط کامل به طرف ورودی راکتور هدایت می‌گردند. پس از اختلاط گازها، مسیری برای آنالیز خوراک گازی تعبیه شده است.

بخش واکنش

این بخش شامل یک راکتور لوله‌ای بستر ثابت است. قسمت بالا به قطر داخلی ۶۴ cm و به طول ۴۰ cm پیش گرم کن راکتور می‌باشد که خوراک گازی با عبور از این قسمت گرم شده و وارد قسمت دوم راکتور که حاوی کاتالیست می‌باشد، می‌گردد. قسمت دوم راکتور به طول ۳۰ cm و قطر داخلی ۱۲۷ cm، محل نگهداری کاتالیست و ماده خنثی است. طول بستر کاتالیست ۵ cm است که محل انجام واکنش می‌باشد. درون راکتور یک ترموول به قطر خارجی ۶ cm به منظور نگهداری ترموکوپل و ثبت دمای مرکز راکتور تعبیه شده است. برای کنترل دمای راکتور از چهار گرمکن برقی به طول ۱۵ cm و با توان ۵۰۰ W استفاده می‌شود. هر گرمکن مجهز به یک ترموکوپل و یک کنترل کننده دما^۱ می‌باشد. گازهای خروجی که شامل محصولات واکنش فیشر تروپش (H_2O , CO_2 , C_3^+ , $i-C_4$, $n-C_4$, C_3H_8 , C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4) و مواد اولیه واکنش نداده (H_2 و CO) می‌باشد، از پایین راکتور وارد بخش جداسازی می‌شود.

بخش جداسازی

این قسمت شامل یک کندانسور دو لوله‌ای دو جداره است که خروجی راکتور از درون لوله کندانسور عبور کرده و در پوسته کندانسور ضد یخ برای سرد کردن محصول به صورت چرخشی جریان دارد. محصولات راکتور وارد کندانسور شده و در دمای ۰°C محصولات قابل میعان شامل C_5^+ و آب خروجی، از سایر محصولات (بخارات گازی) تفکیک شده و برای جداسازی به درون جداکننده سرریز می‌شوند. در جداکننده، محصول مایع در انتهای ظرف جمع شده و

هر ۲۴ ساعت تخلیه می‌گردد. محصول گازی نیز از بالای جداکننده به سمت کنترل کننده فشار فرستاده می‌شود که پس از کاهش فشار تا فشار اتمسفریک جهت اندازه‌گیری دبی جریان گاز از یک جریان سنج صابونی عبور کرده و در ادامه به خارج آزمایشگاه هدایت می‌گردد تا سوزانده شود. کنترل کننده فشار از نوع Brooks با قابلیت تنظیم فشار در محدوده ۰-۵۰ bar می‌باشد. پس از کنترل کننده فشار، مسیری برای آنالیز محصولات گازی تعبیه شده است.

بخش آنالیز محصولات

محصولات گازی و مایع توسط دو دستگاه گاز کروماتوگراف واریان^۲ آنالیز می‌گردد. گاز کروماتوگراف اول (واریان مدل CP-۳۸۰۰) که سه کاناله است، برای آنالیز هیدروژن، متان، دی اکسید کربن، اتان، اتیلن، منوکسید کربن و سایر هیدروکربن‌های سبک تا C_7 استفاده می‌شود. گاز کروماتوگراف دوم (واریان^۲ مدل CP-۳۸۰۰) مجهز به آشکارسازهای حرارتی و یونش شعله‌ای^۳ می‌باشد. این گاز کروماتوگراف برای آنالیز محصولات مایع توسط آشکار ساز یونش شعله‌ای و ستون مویینه فیوز^۴ سیلیکا (مدل Petrocol Tmdh) به طول ۱۰۰ m و قطر ۰/۲۵ mm با ضخامت فیلم ۰/۵ μ m مورد استفاده قرار گرفت [۱۶].

نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه ایکس

ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌های نانو ساختار آهن به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ الگوی XRD کاتالیست‌های سنتزی را نشان می‌دهد که تشکیل فاز هماتیت را تأیید می‌کند.

بررسی سطح و حجم حفره کاتالیست‌های سنتزی

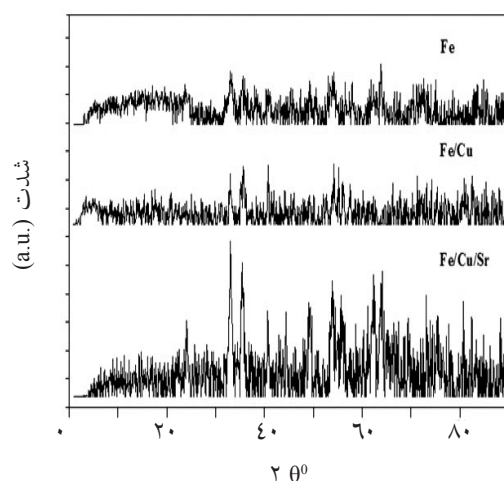
سطح کاتالیست‌های سنتزی و حجم حفره در جدول شماره ۱ آورده شده است. با توجه به این جدول مشخص می‌شود که با افزایش ارتقاء دهنده، سطح کاتالیست کاهش می‌یابد که به دلیل آن افزایش اجتماع کریستالیت‌های کاتالیست و مسدود شدن حجم حفره می‌باشد.

1. TIC (Temperature Indicator & Control)

2. Varian

3. FID (Flame Ionization Detector)

4. Fused Capillary Column



شکل ۳- الگوی XRD کاتالیست های سنتزی

جدول ۱- سطح و حجم حفره کاتالیست های سنتزی

کاتالیست	سطح (m ² /g)	حجم حفره (cm ³ /g)
Fe	۴۹/۱	۰/۲۶
100Fe/4Cu	۴۸/۲	۰/۲۵
100Fe/4Cu/2Sr	۴۲/۱	۰/۱۹

کاتالیست های سنتز شده حدود ۱۰-۳۰ nm می باشد و تفاوت چندانی بین کاتالیست ها مشاهده نمی شود

نتایج تست های راکتوری

۱/۱ gr از کاتالیست های آهن سنتزی در راکتور بستر ثابت بارگذاری شده و در شرایط عملیاتی زیر مورد آزمایش قرار گرفت:

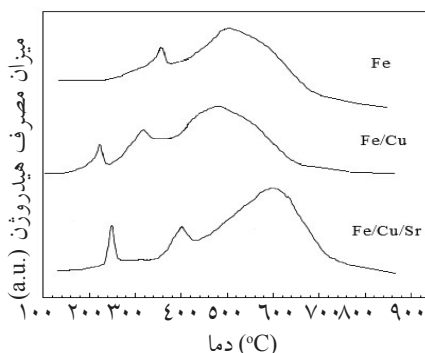
مدت زمان واکنش ۷۲ ساعت، دما ۲۹۰ °C، فشار ۱۸ atm، نسبت هیدروژن به منوکسید کربن یک و سرعت فضایی خوراک ۳ Nlit/(grCat.h) نتایج حاصل از تست های راکتوری در جدول ۲ آورده شده است.

احیای برنامه ریزی شده دمایی^۱

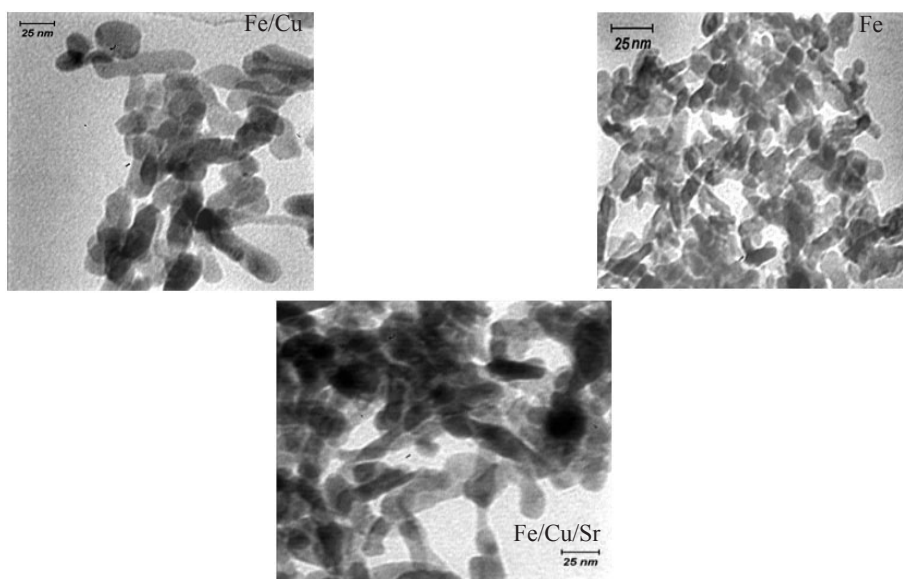
الگوی احیای برنامه ریزی شده دمایی (TPR) کاتالیست های سنتزی در شکل ۴ نشان داده شده است. الگوی TPR کاتالیست آهن مرحله اول مربوط به احیای Fe₂O₃ به Fe₃O₄ و Cu به CuO می باشد. همچنین مرحله دوم به دو پیک تقسیم می شود که پیک اول به احیای محلول جامد CuO و بخشی از Fe₂O₃ به Fe₃O₄ و Cu مربوط می گردد. پیک مرحله دوم به احیا Fe₃O₄ به فلز آهن ارتباط دارد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری

شکل ۵ عکس TEM کاتالیست های ساخته شده را نشان می دهد. طبق این عکس، اندازه نانو ذرات



شکل ۴- احیای برنامه ریزی شده دمایی برای سه کاتالیست سنتزی



شکل ۵- عکس TEM کاتالیست‌های ساخته شده

جدول ۲- میزان تبدیل منوکسید کربن و گزینش پذیری محصولات حاصل از تست راکتوری کاتالیست‌های سنتزی

کاتالیست	Fe	100Fe/3Cu	100Fe/3Cu/2Sr
میزان تبدیل منوکسید کربن (%)	۵۱/۳	۵۹/۶	۶۳/۳
گزینش پذیری متان	۱۶/۲	۱۳/۹۶	۷/۴۴
گزینش پذیری C ₂ - C ₄	۳۱/۸	۳۰/۹۲	۲۱/۲۳
گزینش پذیری C ₅ - C ₁₂	۱۴/۷	۱۵/۷۹	۲۷/۴۶
گزینش پذیری C ₁₃ - C ₁₉	۹/۹	۱۰/۳۵	۱۲/۶
گزینش پذیری C ₁₉ ⁺	۶/۸	۷/۶۹	۷/۹۷
گزینش پذیری دی اکسید کربن*	۱۶/۶	۱۷/۲۹	۲۳/۳
احتمال رشد زنجیر (α)	۰/۵۹	۰/۶۱	۰/۶۶

* گزینش پذیری نسبت به ترکیبات اکسیژن دار کمتر از ۲/۵٪ در هر سه کاتالیست بوده است.

مختلف را فراهم می‌آورد. ارتقاء دهنده‌ها، اصولاً دو وظیفه را به عهده دارند: الف) با پوشاندن سطح فلز، ظرفیت جذب شیمیایی را کاهش می‌دهند و جایگاه‌های کاتالیستی جدیدی در سطح جدید فلز پوشیده شده از ارتقاء دهنده ایجاد می‌نمایند. ب) احیای جزئی اکسیدهای ارتقاء دهنده جایگاه‌های دریافت کننده را برای مولکول‌های اکسیژن و منوکسید کربن آماده کرده و تفکیک پیوند کربن - اکسیژن را آسان می‌کند.

ارتقاء دهنده‌های متداولی که همراه کاتالیست آهن استفاده می‌شود، عبارتند از: ارتقاء دهنده‌های قلیایی برای کنترل طول زنجیره هیدروکربوری، ارتقاء دهنده‌های

شکل ۶ سرعت سنتز فیشر - تروپش (R_{FTS}) و شیفیت گاز - آب (R_{WGS}) را برای سه نوع کاتالیست تهیه شده نشان می‌دهد که سرعت سنتز فیشر - تروپش بر حسب مول هیدروکربن تولید شده بر گرم کاتالیست بر ساعت (molCH₄/gcat.h) و سرعت شیفیت گاز - آب بر حسب مول دی اکسید کربن تولید شده بر گرم کاتالیست بر ساعت (molCO₂/gcat.h) است.

عملکرد کاتالیست آهن بر خلاف کاتالیست‌های کبالت و روتنیوم، به شدت تحت تأثیر ارتقاء دهنده‌ها است و این ویژگی منحصر به فرد کاتالیست آهن، امکان ساخت کاتالیست‌های پایه آهنی با قابلیت تولید محصولات

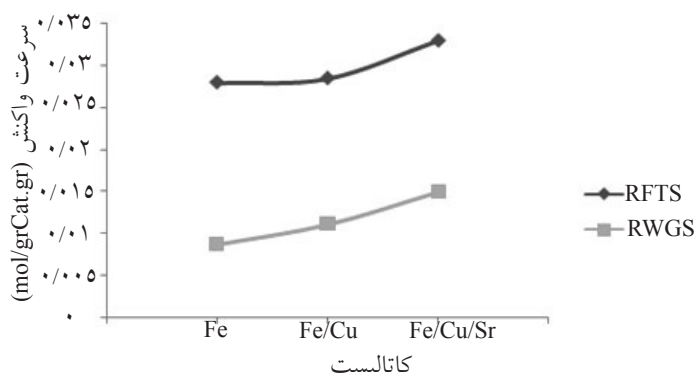
گزینش پذیری به سمت مولکول‌های بزرگ همراه با کاهش شکل‌گیری متان می‌باشد. این پدیده نشان‌دهنده اثر ارتقاءدهنده است که خاصیت هیدروژناسیونی سطح آهن را کاهش و به دنبال آن سرعت تشکیل هیدروکربن‌های C_5^+ را افزایش می‌دهد.

نتیجه‌گیری

نانوکاتالیست‌های آهن با و بدون ارتقاءدهنده استرانسیوم ساخته و تست‌های راکتوری این کاتالیست‌های سنتزی انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که اضافه کردن ارتقاءدهنده سرعت هر دو واکنش فیشر-تروپش و شیفت گاز-آب را زیاد می‌کند. در این حالت گزینش پذیری متان تا ۷/۴۴٪ کاهش، میزان تبدیل منوکسید کربن ۶۳/۳٪ افزایش و میزان آلفا (احتمال رشد زنجیر) تا ۰/۶۶ افزایش می‌یابد.

تشکر و قدرانی

این تحقیق با حمایت مدیریت پژوهش و توسعه نفت و در واحد تبدیلات گاز طبیعی پژوهشگاه گاز پژوهشگاه صنعت نفت انجام شده است که بدین وسیله تشکر و قدردانی می‌شود.



شکل ۶- نمودار سرعت سنتز فیشر-تروپش (FTS) و شیفت گاز-آب (WGS)

مراجع

- [1]. Steynberg A. P. and Dry M. E., *Fischer-Tropsch Technology*; Elsevier science & technology books, 2004.
- [2]. Anderson R. B., *The Fischer-Tropsch synthesis*, Academic Press Inc, Orlando, Florida, USA, 1984.
- [3]. Davis B. H., Fischer-tropsch synthesis: reaction mechanisms for iron catalysts, *Catal Today*, Vol. 141, pp. 25-33, 2009.
- [4]. Ding M., Yang Y., Wu B., Wang T., Xiang H. and Li Y., "Effect of reducing agents on microstructure and catalytic performance of precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis", *Fuel Pro Tech.*, Vol. 92, pp. 2353-2492, 2011.

- [5] Pour A. N., Housaindokht M. R., Zarkesh J., Irani M., and Ganji E. B., "*Kinetics study of CO hydrogenation on a precipitated iron catalyst*", J Ind Eng Chem, Vol. 18, pp. 597-603, 2012.
- [6]. Suo H., Wang S., Zhang C., Xu J., Wu B., Yang Y., Xiang H. and Li Y. W., "Chemical and structural effects of silica in iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts", J Catal, Vol. 286 , pp. 111-120, 2012.
- [7]. Pendyala V. R. R., Jacobs G., Mohandas J. C., Luo M., Ma W., Gnanamani M. K. and Davis B. H., "*Fischer-Tropsch synthesis: Attempt to tune FTS and WGS by alkali promoting of iron catalysts*", Appl Catal A: G Vol. 389, pp. 131-139, 2010.
- [8]. Belosudov R. V., Sakahara S., Yajima K., Takami S., Kubo M. and Miyamoto A., "*Fe–Mo interactions and their influence on Fischer–Tropsch synthesis performance*", Catal Today , Vol. 189, pp. 245-254, 2002.
- [9]. Levy R. B. and Boudart M., "*Crystal structure and chemical reactivity of transition metal carbides and nitrides*", Science, Vol. 181, pp. 547-549, 1973.
- [10]. Kojima I., Miyazaki E., Inoue Y. and Yasumori I., "*Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides*", J. Catal., Vol. 73, pp. 128-132, 1982.
- [11]. Ma W. P., Kugler E. L., Wright J. and Dadyburjor D. B., "Activated carbon supported iron catalyst for the fischer-tropsch synthesis", Energy Fuels, Vol. 20, pp. 2299-2307, 2006.
- [12]. Pour A. N., Zamani Y., Tavasoli A., Kamali Shahri S. M. and Taheri S. A., "Study on products distribution of iron and iron–zeolite catalysts in Fischer–Tropsch synthesis", Fuel, Vol. 87, pp. 2004–2012, 2008.
- [13]. Dry M. E. and Oosthuizen G. J., "*The preparation, characterization, and use of supported potassium-Group VIII metal complexes as catalysts for CO hydrogenation*", J. Catal., Vol.11, pp. 18-24, 1968.
- [14]. Zhang C. H., Yang Y., Teng B. T. and Li T. Z., "Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper", J. Catal., Vol. 237, pp. 405-415, 2006.
- [15]. Bukur D. B., Mukesh D. and Patal S. A., "*Attrition resistant catalysts for slurry-phase Fischer-Tropsch process*", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 29, pp. 194-204, 1990.
- [16]. Pour A. N., Kamali Shahri S. M., Bozorgzadeh H. R., Zamani Y., Tavasoli A. and Ahmadi Marvast M., "*Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer–Tropsch synthesis*", Appl. Catal. A: G., Vol. 348, pp. 201-208, 2008.
- [۱۷] سهرابی م.، کلانتری ک.، "بررسی عملکرد نانوذرات اکسید آهن به عنوان کاتالیست فرآیند فیشر - تروپش در راکتور بستر ثابت"، پژوهش نفت، شماره ۶۷، صفحه ۱۳-۳، ۱۳۹۰.