

بررسی اثر ارتقادهنده‌های پتاسیم و لانتان بر عملکرد کاتالیست نانوساختاری آهن در سنتز فیشر - تروپش

یحیی زمانی^۱، علی مهاجری^{۱*}، مهدی بکاوی^۲، محمد رحیمی‌زاده^۲ و سیدمحمد سیدی^۲

۱- پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

تقدیم به روح استاد گرامی دکتر محمد رحیمی‌زاده و همکار گرامی زنده یاد مهندس ابوالفضل پورنجاتی

تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۱/۲۸

چکیده

سنتز فیشر - تروپش روشی مناسب برای تولید سوخت پاک و هیدروکربن‌های سنگین از طریق واکنش هیدروژناسیون منوکسیدکربن در حضور کاتالیست است. در این مقاله نانوکاتالیست‌های (FCK_۲)_{۱۰۰}Fe/۴Cu/۲K و (FCLa_۲)_{۱۰۰}Fe/۴Cu/۲La و (FCKLa)_{۱۰۰}Fe/۴Cu/۱La/۱K برحسب نسبت اتمی از آهن، مس، پتاسیم و لانتان به روش میکرومولسیون تهیه شد. از روش‌های TEM، BET، XRD و TPR جهت تعیین اندازه ذرات، مساحت سطح کاتالیست، ساختار فازی و دمای احیای کاتالیست‌های سنتزی استفاده گردید. عملکرد کاتالیست‌های سنتزی در یک راکتور بستر ثابت در شرایط عملیاتی ۲۹۰°C، فشار ۱۸ atm، نسبت هیدروژن به منوکسید کربن ۱ و سرعت فضایی ۳ NL/(h.g.cat) بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که نانوکاتالیست آهن حاوی دو ارتقادهنده پتاسیم و لانتان، فعالیت سنتز فیشر - تروپش و واکنش شیفت گاز-آب بالاتری دارد و گزینش‌پذیری متان تا ۱۰/۸٪، کاهش و میزان تبدیل منوکسید کربن به ۸۶/۹٪ افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: سنتز فیشر - تروپش، کاتالیست آهن نانوساختار، پتاسیم، لانتان، اثر هم افزایی

مقدمه

فلزات گروه VIII B مخصوصاً Co، Ru، و Fe است [۱]. کاتالیست آهن به علت قیمت بسیار پایین، فعالیت شیفت آب-گاز بالا^۱ و گزینش‌پذیری زیاد نسبت به اولفین‌ها در مقایسه با سایر فلزات اهمیت بیشتری دارد. به گونه‌ای که کاتالیست‌های آهن ارتقا یافته با فلز قلیایی سال‌ها است که در مقیاس صنعتی در سنتز فیشر - تروپش^۲ مورد استفاده قرار می‌گیرند.

از سال ۱۹۰۲ که ساباتیر و همکارانش توانستند متان را با استفاده از مخلوط منوکسید کربن و هیدروژن بر روی کاتالیست نیکل تهیه کنند، تاکنون کاتالیست‌های مختلفی در فرآیند تبدیل گاز سنتز به هیدروکربن‌ها به ویژه هیدروکربن‌های مایع مورد ارزیابی قرار گرفته است که مهم‌ترین آنها

1. Water - Gas Shift
2. Fischer - Tropesch Synthesis

mohajerija@ripi.ir

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

سنتز فیشر- تروپش و واکنش شیفیت گاز - آب را بهبود می‌دهد.

در این تحقیق سه نانوکاتالیست بر پایه آهن به روش میکرومولسیون ساخته شد و از لحاظ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ارزیابی گردید. سپس این نانوکاتالیست‌ها در سیستم راکتوری بستر ثابت و در شرایط عملیاتی معین مورد آزمایش قرار گرفت. اثر ارتقادهنده‌های پتاسیم، لانتان و مخلوطی از این دو ارتقادهنده در ساختار نانو کاتالیست آهن که تاکنون بررسی نشده بود، مورد ارزیابی قرار گرفته است.

بخش آزمایشگاهی

همه مواد مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است.

ساخت کاتالیست‌ها

در ادامه روش ساخت سه نوع کاتالیست بر اساس نسبت جرمی شامل $100\text{Fe}/4\text{Cu}/2\text{K}$, $100\text{Fe}/4\text{Cu}/2\text{La}$ و $100\text{Fe}/4\text{Cu}/1\text{La}/1\text{K}$ با جزییات توضیح داده شده است. در ساخت این کاتالیست‌ها ابتدا ارتقادهنده به روش میکرومولسیون سنتز شد و سپس ارتقادهنده‌ها به مقدار لازم به روش تلقیح به آن اضافه گردید.

روش عمومی ساخت کاتالیست بدون ارتقاء دهنده

محلولی از سدیم دودسیل سولفات بعنوان سورفاکتانت در حلال‌های کلروفرم و ۲- پروپانول با نسبت ۱ به ۱ تهیه شد. سپس به این محلول، محلولی از نمک‌های کلرید آهن و نیترات مس اضافه کرده و در حال هم‌زدن شدید در دمای محیط به تدریج هیدرازین هیدرات افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت ۱ ساعت دیگر هم‌زده شد. سپس رسوبات ته‌نشین شده به کمک سانتریفیوژ جمع‌آوری و به کمک آب دیونیزه، اتانول و استن شستشو داده شد.

1. Biomass
2. Sasol
3. SDS

از میان فلزات فعال برای فرآیند فیشر و تروپش دو کاتالیست آهن و کبالت به مرحله صنعتی رسیده و رقیب هم به شمار می‌آیند. قیمت پایین کاتالیست آهن نسبت به کبالت توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است تا با افزودن ارتقادهنده‌ها، خواص این کاتالیست را بهبود بخشند.

سنتز فیشر - تروپش یک فرآیند شیمیایی است که طی آن زغال سنگ، گاز طبیعی و یا زیست توده^۱ به سوخت مایع پاک و محصولات شیمیایی تبدیل می‌شود. این فرآیند حدود ۵۰ سال پیش توسط شرکت ساسول^۲، در آفریقای جنوبی صنعتی شد و توجه زیادی را به عنوان یک روش قابل اطمینان برای پاسخ به تقاضای رو به افزایش سوخت مایع، جلب کرده است [۱ و ۲]. به منظور بهینه‌سازی خواص کاتالیست آهن، اثر افزایش بعضی از ارتقادهنده‌ها مانند پتاسیم [۳]، منگنز [۴]، مس [۵] و زئولیت [۶] بر گزینش‌پذیری محصولات و میزان تبدیل خوراک بررسی شده است. درای و استویزن [۷] ارتباط بین میزان قلیایی سطح کاتالیست و گزینش‌پذیری هیدروکربن‌ها را مطالعه کردند. بوکور و همکاران [۸] تاثیر ارتقادهنده‌های پتاسیم و مس را بر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست آهن در سنتز فیشر - تروپش بررسی نمودند. نتایج ایشان نشان داد ارتقادهنده‌های مس و پتاسیم فعالیت سنتز فیشر - تروپش و شیفیت گاز - آب را بهبود می‌دهند. نخعی‌پور و همکاران [۹ و ۱۰] اثر ارتقاءدهنده‌های لانتانیوم، کلسیم و منیزیم در ساختار کاتالیست آهن و آهن- زئولیت را بررسی کردند. سهرابی و کلانتری [۱۱] فعالیت نانو اکسید آهن خریداری شده از شرکت نانو امور امریکا را در فرآیند فیشر- تروپش در شرایط عملیاتی مختلف مطالعه نموده و فعالیت آن را با نانوکاتالیست‌های UCI، BASF، NANO CAT و مقایسه کردند. زمانی و همکاران [۱۲] اثر ارتقادهنده استرانسیوم در ساختار نانوکاتالیست آهن را بررسی نمودند. نتایج به دست آمده نشان داد افزایش ارتقادهنده در ساختار نانوکاتالیست آهن، سرعت

مخلوط نمک‌های نیترات لانتانیوم و پتاسیم استفاده شد.

بررسی خصوصیات فیزیکی - شیمیایی کاتالیست‌ها

ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌های نانو ساختار آهن به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (فیلیپس مدل PW ۱۵۰) با استفاده از لامپ $K\alpha$ (Cu) مورد بررسی قرار گرفت. مساحت سطح کاتالیست‌های سنتزی و حجم حفرات از طریق دستگاه میکرومتریکس^۱ ۳۰۲۰ تعیین گردید. اندازه متوسط ذرات کاتالیست از طریق دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ مدل LEO 912AB به دست آمد. آنالیز احیای برنامه‌ریزی شده دمایی^۳ کاتالیست‌های کلسینه شده با استفاده از سیستم میکرومتریکس مدل TPD-TPR 2900 به منظور بررسی و مطالعه قابلیت احیای کاتالیست‌های تهیه شده، انجام شد.

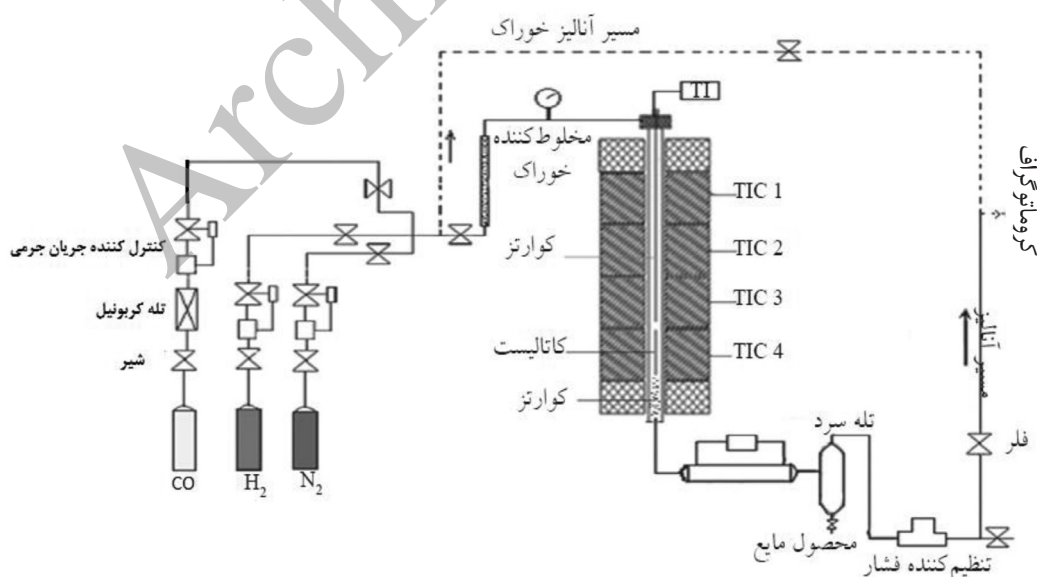
سامانه راکتور آزمایشگاهی

سامانه راکتوری مورد استفاده جهت بررسی‌های عملکردی کاتالیست‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

در ادامه رسوبات به دست آمده به مدت ۱ ساعت در 120°C خشک شد و سپس به مدت ۳ ساعت در کوره‌ای با شیب دمایی 3°C تا 400°C حرارت داده شد تا تکلیس شود.

روش تلقیح ارتقادنده‌ها و ساخت کاتالیست‌ها

روش ساخت کاتالیست $100\text{Fe}/4\text{Cu}/2\text{La}$: از کاتالیست بدون ارتقادنده که روش ساخت آن پیشتر توضیح داده شد، استفاده گردید. محلول نیترات لانتانیوم در آب برای تلقیح ارتقا دهنده لانتان مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیست تلقیح شده تا 120°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و به مدت ۳ ساعت در کوره و در 400°C در حضور نیتروژن تکلیس گردید. سپس کاتالیست تهیه شده با دستگاه پرس شرکت اسپکاک با فشار ۷ تن به صورت قرص درآورده شد و پس از خرد کردن با استفاده از الک‌های ۲۰-۳۰ مش بندی گردید [۱۲]. برای تهیه کاتالیست شماره ۲ همانند روش ۱ عمل شد، با این تفاوت که پتاسیم نیترات جایگزین لانتانیوم نیترات گردید. در کاتالیست شماره ۳ نیز همانند روش ۱، از



شکل ۱- سامانه راکتور آزمایشگاهی

1. Micrometrics
2. Transmission Electron Microscopy
3. Temperature Programming Reduction (RTP)

خوراک

در این بخش گازهای هیدروژن (خلوص ۹۹/۹۹٪) و مونوکسید کربن (خلوص ۹۹/۵٪) پس از عبور از شیر قطع و وصل جریان جهت تنظیم دبی وارد کنترل کننده‌های دبی جرمی می‌شود. گازهای خروجی از کنترل کننده‌ها به منظور اختلاط بهتر وارد یک محفظه اختلاط شده و پس از اختلاط کامل به طرف ورودی راکتور هدایت می‌گردد.

محفظه واکنش

این بخش شامل یک راکتور لوله‌ای بستر ثابت می‌باشد. قسمت بالا به قطر داخلی ۰/۶۴ cm و به طول ۴۰ cm قسمت 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 ۱/۲۷ cm، محل بارگذاری کاتالیست و ماده خنثی است. طول بستر کاتالیست نیز برابر ۵ cm است که واکنش در آن انجام می‌شود. درون راکتور یک ترموپل به قطر خارجی ۰/۶ cm جهت نگهداری ترموکوپل و ثبت دمایی مرکز راکتور تعبیه شده است. برای کنترل دمایی راکتور از چهار گرمکن برقی به طول ۱۵ cm و با توان ۵۰۰ W استفاده می‌شود [۱۲].

جداسازی

این قسمت شامل یک کندانسور دو لوله‌ای دو جداره می‌باشد که خروجی راکتور از درون لوله کندانسور عبور می‌نماید. برای سرد کردن محصول در پوسته کندانسور، ضد یخ به صورت چرخشی در جریان می‌باشد. محصولات راکتور وارد کندانسور شده و در دمایی صفر درجه سانتی‌گراد محصولات قابل میعان (شامل C_3^+ و آب خروجی از راکتور) از سایر محصولات (بخارات گازی) جدا شده و جهت جداسازی به درون جداکننده سرریز می‌شود [۱۲].

آنالیز محصولات

محصولات گازی و مایع توسط دو دستگاه گاز کروماتوگراف واریان^۱ آنالیز می‌گردد. گاز کروماتوگراف اول (واریان مدل CP-۳۸۰۰) سه کاناله است و برای آنالیز هیدروژن، متان، دی اکسید کربن، اتان، اتیلن، مونوکسید کربن و سایر هیدروکربن‌های سبک تا C_7 استفاده می‌شود. گاز

کروماتوگراف دیگر از نوع (واریان مدل CP-۳۸۰۰) مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای^۲ می‌باشد. آنالیز محصولات مایع توسط آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون مویینه فیوز سیلیکا^۳ (مدل Petrocol Tmdh) به طول ۱۰۰ cm و قطر ۰/۲۵ cm با ضخامت فیلم μ ۰/۵ از طریق این گاز کروماتوگراف انجام می‌گیرد [۶ و ۱۲].

نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه ایکس

ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌های پایه آهن به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ الگوی XRD کاتالیست‌های سنتزی را نشان می‌دهد که تشکیل فاز هماتیت در ساختار همه کاتالیست‌های سنتزی مشاهده می‌شود. عناصر مس، لانتان و پتاسیم به خاطر مقادیر کم در الگوی XRD تشخیص داده نمی‌شود.

بررسی سطح و حجم حفره کاتالیست‌های سنتزی

سطح کاتالیست‌های سنتزی و حجم حفره در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به این جدول مشاهده می‌شود که با افزایش ارتقادهنده‌ها، سطح نانو کاتالیست‌های سنتزی حاوی ارتقادهنده‌ها نسبت به نانوکاتالیست بدون ارتقادهنده کاهش می‌یابد که ناشی از اشغال بخشی از فضای حفره‌ها توسط ارتقادهنده‌ها و در نتیجه محدود شدن حجم حفره می‌باشد [۱۲].

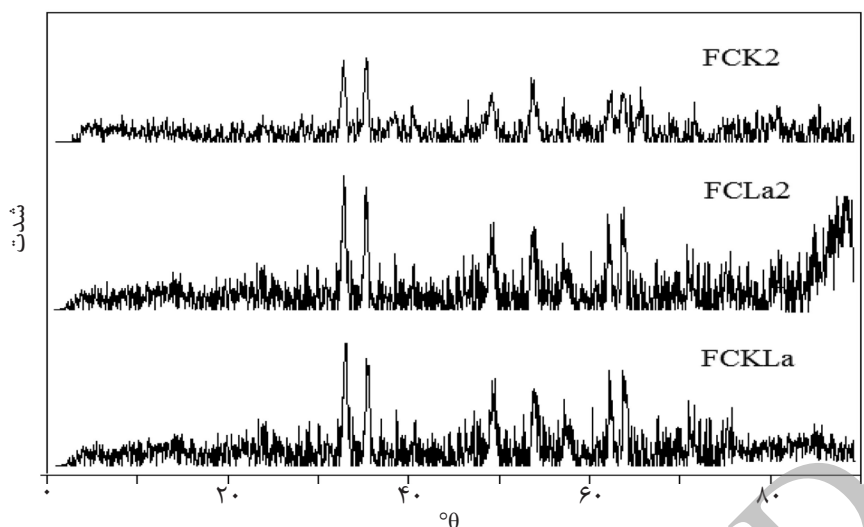
احیای برنامه ریزی شده دمایی

الگوی احیای برنامه ریزی شده دمایی (TPR) کاتالیست‌های سنتزی در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوی TPR کاتالیست آهن مرحله اول مربوط به احیای Fe_2O_3 به Fe_3O_4 و CuO به Cu می‌باشد. همچنین مرحله دوم به دو پیک تقسیم می‌شود که پیک اول به احیای محلول جامد CuO به Cu و بخشی از Fe_2O_3 به Fe_3O_4 مربوط می‌گردد. پیک دوم نیز به احیای Fe_3O_4 به فلز آهن مربوط می‌شود [۱۴].

1. Varian

2. FID (Flame Ionization Detector)

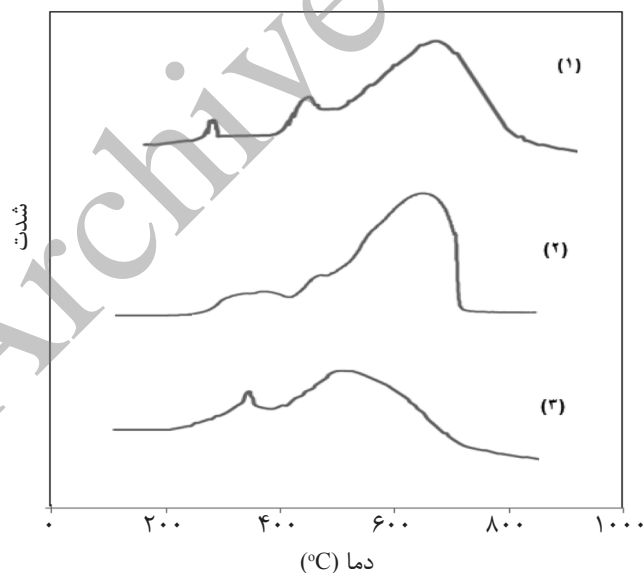
3. Fused Silica Capillary Column



شکل ۲- الگوی XRD کاتالیست‌های سنتزی

جدول ۱- سطح و حجم حفره کاتالیست‌های سنتزی

اندازه متوسط حفره (nm)	حجم حفره (cm ³ /g)	سطح (m ² /g)	کاتالیست
۲۴/۴	۰/۲۶	۴۶/۳	100Fe/4Cu/2K
۲۶/۷	۰/۲۲	۴۴/۲	100Fe/4Cu/2La
۲۵/۱	۰/۲۴	۴۵/۱	100Fe/4Cu/1La/1 K



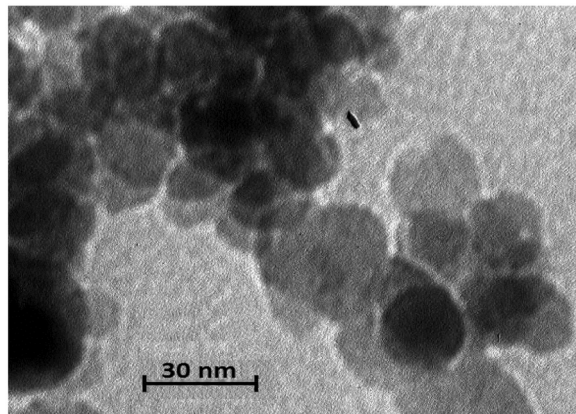
شکل ۳- احیای برنامه‌ریزی شده دمایی سه کاتالیست
100Fe/4Cu/2k (1) 100Fe/4Cu/2La (2) 100Fe/4Cu/1K/1La (3)

نتایج آزمون‌های راکتوری

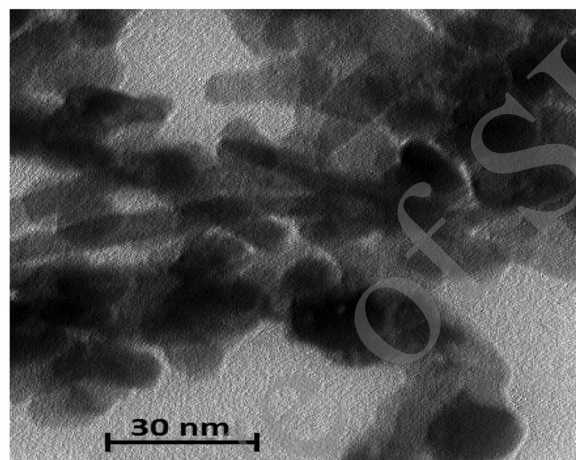
واکنش فیشر-تروپیش از طریق جذب منوکسیدکربن بر روی سطح کاتالیست، تشکیل کاربیدهای سطحی و رشد زنجیره آنها انجام می‌شود.

میکروسکوپ الکترونی عبوری

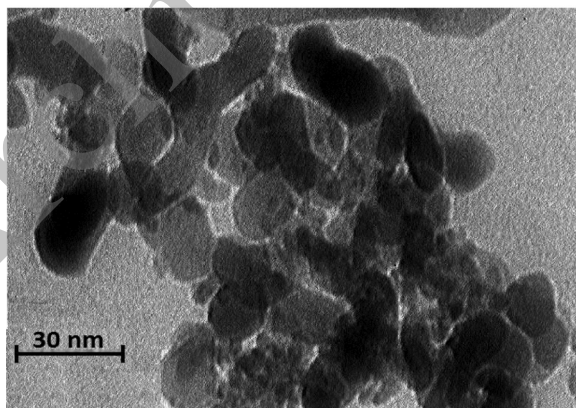
شکل ۴ تصویر TEM کاتالیست‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. مطابق تصویر، اندازه ذرات کاتالیست‌های سنتزی حدود ۲۰-۵۰ nm نشان می‌باشد.



100Fe/4Cu/ 2La



100Fe/4Cu/ 2K



100Fe/4Cu/ 1K/1La

شکل ۴- تصویر TEM کاتالیست‌های ساخته شده

اولفین‌ها به پارافین‌ها، ایزومریزاسیون، کراکینگ و هیدروژنولیز بر روی آنها انجام می‌گیرد. در کاتالیست آهن علاوه بر واکنش پلیمریزاسیون کاربیدهای سطحی که واکنش اصلی در فرآیند فیشر-تروپش به شمار می‌رود، واکنش جانبی شیفت آب-گاز نیز اتفاق می‌افتد. واکنش شیفت آب-گاز یک

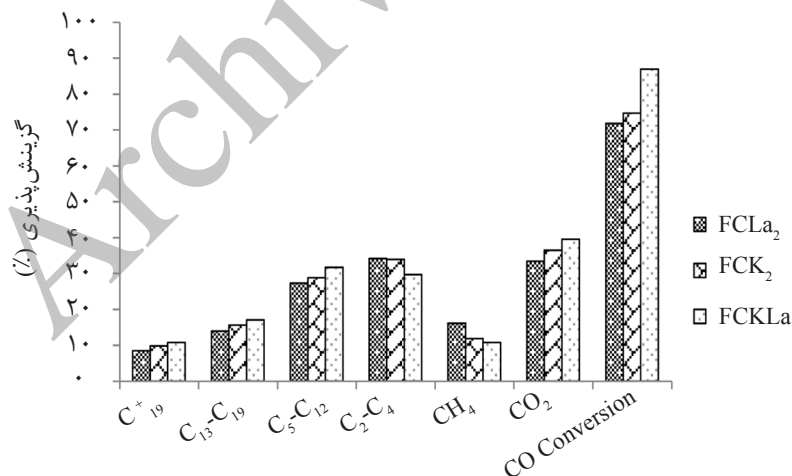
فرآیند رشد زنجیر نیز از طریق واکنش‌های خاتمه زنجیر متوقف می‌شود. محصولات تولیدی از سطح مکان‌های فعال کاتالیست جدا شده و از منافذ کاتالیست خارج می‌شود.

برخی از این محصولات دوباره جذب سطح فعال دیگری شده و واکنش‌هایی نظیر هیدروژناسیون

در جدول ۲ سرعت سنتز فیشر-تروپش (R_{FTS})، سرعت شیفت گاز - آب (R_{WGS}) و احتمال رشد زنجیر α برای سه نوع کاتالیست تهیه شده ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان گزینش پذیری C_5^+ به ۵۹/۶٪ افزایش و میزان گزینش پذیری متان از ۱۶/۱٪ به ۱۰/۸٪ کاهش یافته است که ناشی از اثر ارتقادنده‌ها روی عملکرد کاتالیست‌های فیشر-تروپش بر پایه آهن است. این اثر به دلیل افزایش جذب شیمیایی منوکسیدکربن است که منجر به افزایش گزینش پذیری به سمت مولکول‌های بزرگ تولید شده همراه با کاهش شکل‌گیری متان می‌گردد [۱۳]. جدول ۲ نشان می‌دهد سرعت سنتز فیشر-تروپش برای نانوکاتالیست با مخلوط دو ارتقادنده بالاتر است که بیان‌گر اثر هم‌افزایی ارتقادنده‌ها و به تبع آن کاهش خاصیت هیدروژناسیونی سطح آهن می‌باشد. در نتیجه سرعت تشکیل هیدروکربن‌ها خصوصاً C_5^+ (با توجه به شکل ۵) افزایش می‌یابد.

واکنش برگشت‌پذیر است که در میزان تبدیل بالای منوکسید کربن اهمیت می‌یابد. گزینش‌پذیری نسبت به دی‌اکسید کربن در محصولات فرآیند فیشر-تروپش، معیاری برای تأثیر این واکنش در فرآیند کلی به شمار می‌رود. افزایش گزینش‌پذیری نسبت به دی‌اکسید کربن نشان‌دهنده افزایش سهم این واکنش است [۱ و ۲]. در ادامه تأثیر پتاسیم، لاتانیوم و مخلوطی از این دو ارتقادنده در ساختار نانوکاتالیست آهن روی گزینش‌پذیری محصولات، میزان تبدیل و سرعت سنتز فیشر-تروپش و شیفت گاز - آب بررسی شده است.

برای این منظور ۱g از کاتالیست‌های آهن سنتزی در راکتور بستر ثابت بارگذاری شد و در شرایط عملیاتی زیر مورد آزمایش قرار گرفت: مدت زمان واکنش ۷۲ h، دما ۲۹۰ °C، فشار ۱۸ atm، نسبت هیدروژن به منوکسیدکربن یک و سرعت فضایی خوراک مساوی ۳ NL/(h.g.cat) نتایج این بررسی در شکل ۵ آورده شده است.



شکل ۵- نتایج گزینش‌پذیری محصولات و میزان تبدیل کاتالیست‌های سنتزی (گزینش‌پذیری نسبت به ترکیبات اکسیژن دار کمتر از ۳٪ در هر سه کاتالیست است).

جدول ۲- سرعت سنتز فیشر - تروپش، شیفت گاز- آب و احتمال رشد زنجیر

کاتالیست	α	R_{WGS} (mmol CO ₂ /h.gcat)	R_{FTS} (mmol CH ₂ /h.gcat)
FCL ₂	۰/۶۶	۱/۶۱	۲/۵۹
FCK ₂	۰/۷۴	۱/۵۴	۲/۶۸
FCKLa	۰/۷۲	۱/۹۴	۲/۹۸

نتیجه گیری

میزان ۱۰/۸٪ کاهش و تبدیل منوکسید کربن به ۸۶/۹٪ افزایش می یابد.

تشکر و قدردانی

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

در این پژوهش کاتالیست های آهن با ارتقادهنده های لاتانیوم، پتاسیم و مخلوطی از آنها ساخته شد. نانو ساختار بودن این کاتالیست ها توسط تکنیک های مختلف بررسی گردید و تست های راکتوری کاتالیست های سنتزی انجام شد. نتایج نشان می دهد مخلوط ارتقادهنده های لاتانیوم و پتاسیم سرعت دو واکنش فیشر - تروپش و شیفت گاز - آب را زیادتر می کند. در این حالت گزینش پذیری متان تا

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, Felorida, USA, 1984.
- [3]. Yong Y., Hong W. X., Yuan Y. X., Liang B., and Yong W. L., "Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis *Applied Catalysis A: General*", Vol. 266, pp. 181-194, 2004.
- [4]. Ding M., Yang Y., Wu B., Wang T., Xiang H., 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]. Jong W. B., Seon J. P., Suk H. K., Yun J. L., Ki W. J., and Young W. R., "Effect of Cu content on the bifunctional Fischer-Tropsch Fe-Cu-K/ZSM5 catalyst", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 15, pp. 798-802, 2009.
- [6]. 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.
- [7]. 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.
- [8]. 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
- [9]. 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.
- [10]. Nakhaei Pour A., Taghipour S., Shekar reiz M., Zamani Y., "Fischer-Tropsch Synthesis With Fe/Cu/La/SiO₂ Nano-Structured Catalyst", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 8, pp. 1-5, 2008.
- [11]. سهرابی م. و 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.
- [12]. زمانی ی. و بکاولی م.، رحیمی زاده م.، مهاجری ع.، سیدی س.م.، بررسی اثر ارتقادهنده استرانسیوم بر عملکرد کاتالیست نانو ساختاری آهن در سنتز فیشر-تروپش، پژوهش نفت، شماره ۷۴، صفحه ۴۹-۵۶، ۱۳۹۲.
- [13]. Zamani Y., Bakavoli M., Rahimizadeh M., Mohajeri A., and Seyedi S. M., "Synergetic Effect of La and Ba Promoters on Nanostructured Iron Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 33, pp. 1119-1124, 2012.