

بررسی اثر شرایط خشک کردن بر خواص ساختاری و عملکرد کاتالیستی کاتالیزور Fe-Co-Ni/MgO در تولید اولفین‌های سبک از گاز سنتز

سمانه وحید^{۱*}، وجیهه یوسفی^۲

۱. استادیار، گروه آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، صندوق پستی ۵۶۶۴۱-۹۸۸ تهران، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

آدرس پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبات: samaneh.vahid@cfu.ac.ir

مقاله‌ی علمی-پژوهشی

صفحه ۹۰ - ۱۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۱۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۱۱

چکیده

در این پژوهش، کاتالیزورهای Fe-Co-Ni تهیه شده به روش هم‌رسوبی برای سنتز اولفین‌های سبک از طریق فرایند فیشر-تروپش مورد بررسی قرار گرفتند. تأثیر دما و زمان خشک کردن پیش‌سازهای کاتالیزور بر عملکرد نمونه Fe-Co-Ni ساپورت شده با MgO در یک میکرو راکتور بستر ثابت و تحت شرایط عملیاتی ثابت ($GHSV = 5400 \text{ h}^{-1}$ ، نسبت $H_2/CO = 3/1$ ، فشار ۱ بار و دمای 300°C) ارزیابی شد. نتایج نشان داد که خشک کردن در دمای 120°C به مدت ساعت بهترین عملکرد را در هیدروژناسیون CO ایجاد می‌کند. تأثیر شرایط خشک کردن بر رفتار احیا و سطح ویژه کاتالیست نیز به ترتیب با روش‌های BET و TPR مورد مطالعه قرار گرفت. تحلیل آماری ANOVA نشان داد که هم‌دمای و هم زمان خشک کردن به‌طور معناداری موجب افزایش سطح ویژه کاتالیست می‌شوند، با این حال، تنها زمان خشک کردن در کاهش گزینش پذیری تولید اتان تأثیرگذار است. در نهایت، دمای $156/5^\circ\text{C}$ و زمان $18/62$ ساعت به‌عنوان شرایط بهینه تعیین شد.

کلیدواژه‌ها: کاتالیزور Fe-Co-Ni، سنتز فیشر-تروپش، شرایط خشک کردن، هیدروژناسیون مونوکسید کربن، تحلیل آماری، ANOVA

۱. مقدمه

Rh و Ru، Co، Fe، Ni دارای فعالیت قابل ملاحظه‌ای در هیدروژناسیون کربن مونوکسید می‌باشند [۷، ۸]، اما در میان آن‌ها کاتالیزورهای بر پایه‌ی Co و Fe بیشتر برای استفاده‌ی صنعتی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۹-۱۱]. سیستم‌های کاتالیزوری بر پایه‌ی آهن هزینه پایینی دارند و به تولید مقادیر بالایی از اولفین‌ها تمایل دارند [۱۲-۱۴]. کاتالیزورهای بر پایه‌ی کبالت به دلیل فعالیت و گزینش

فرآیند سنتز فیشر-تروپش (FTS) که گاز سنتز را به محصولات پارافینی و اولفینی تبدیل می‌کند، یکی از مهم‌ترین گزینه‌ها برای تولید سوخت‌های پاک و مواد شیمیایی است [۱، ۲]. کلمه پاک یا بسیار پاک [۳، ۴] به تولید مقدار کم محصولات آروماتیک و بدون گوگرد و انتشار میزان ناچیز آلاینده‌ها در طی این فرایند اشاره دارد [۵، ۶].

1. Fischer-Tropsch Synthesis (FTS)



پذیری بالا نسبت به محصولات هیدروکربنی راست زنجیر یا واکس‌ها، برای تولید این محصولات در FTS مناسب‌تر بوده و ارجح می‌باشند [۱۵، ۱۶]. نیکل در سنتز فیشر-تروپش رفتار کاتالیزوری متفاوتی از خود نشان می‌دهد، زیرا وزن مولکولی هیدروکربن‌های حاصل از واکنش فیشر-تروپش کاتالیز شده با Ni، بسیار کمتر از وزن مولکولی محصولات این واکنش با کاتالیزورهای Fe و Co است [۱۷]؛ بنابراین افزودن نیکل به کاتالیزورهای Fe یا Co منجر به افزایش قابل توجهی در تشکیل اولفین‌های سبک می‌شود و بررسی عملکرد کاتالیزوری مخلوط این فلزات (آهن، کبالت و نیکل) منطقی به نظر می‌رسد.

تحلیل آماری ANOVA ابزاری قدرتمند برای ارزیابی اهمیت نسبی پارامترها و پیش‌بینی شرایط در تحقیقات علمی و مهندسی است. این روش با بررسی تفاوت میانگین‌های گروه‌های مختلف، کمک می‌کند تا مشخص شود کدام متغیرها تأثیر معناداری بر نتیجه دارند. در مدل‌های پیچیده، ANOVA به پژوهشگران اجازه می‌دهد منابع تغییرات را شناسایی کنند و ارتباط میان متغیرها را ارزیابی کنند. همچنین، این تحلیل نقش مهمی در بهینه‌سازی فرآیندها و تصمیم‌گیری بر اساس داده‌ها دارد، چراکه با بررسی عدم انطباق مدل و میزان خطا، می‌توان پیش‌بینی‌های دقیق‌تری ارائه داد و مدل‌های آماری مناسب‌تری ارائه نمود [۱۸-۲۱].

در تحقیق پیشین، تأثیر ساپورت و پروموتور را بر عملکرد کاتالیتیکی کاتالیزورهای Fe-Co-Ni هم‌رسوب شده برای هیدروژناسیون CO مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که کاتالیزور بدون پروموتور Fe-Co-Ni که حاوی ۱۰ درصد وزنی از ساپورت MgO است، بهترین عملکرد کاتالیتیکی را در فرایند فیشر-تروپش داراست [۲۲]. در این پژوهش، تأثیر شرایط خشک‌کردن را بر عملکرد کاتالیتیکی و ساختار کاتالیزور Fe-Co-Ni، با استفاده از دو روش متفاوت مورد بررسی قرار می‌دهیم. ابتدا با استفاده از روش سنتی (یک متغیر در هر زمان OFAT)، با تغییر دادن یک پارامتر و ثابت نگه‌داشتن سایر متغیرها میزان عملکرد کاتالیست‌ها تأثیر دو متغیر زمان و دمای خشک‌کردن بررسی می‌گردد. سپس نتایج حاصل با استفاده از آنالیز آماری ANOVA تحلیل شده و مدل ریاضی جهت پیش‌بینی پاسخ‌ها ارائه می‌گردد. لازم به ذکر است بر اساس اطلاعات نویسندگان، این تحقیق اولین پژوهشی است که تأثیر شرایط خشک‌کردن پیش‌ساز

کاتالیست Fe-Co-Ni را بر عملکرد کاتالیستی کاتالیزور در فرایند فیشر-تروپش با استفاده از دو روش متفاوت بهینه می‌کند.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. تهیه کاتالیزورها

برای تهیه کاتالیزور سه فلزی Fe-Co-Ni به روش هم‌رسوبی، ابتدا محلول‌های ۲ مولار از نمک‌های نیترا تهی $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (شرکت Merck آلمان) ساخته شد و سپس حجم‌های مورد نیاز از این محلول‌ها جهت ساخت کاتالیزور مذکور با نسبت مولی بهینه از سه فلز ((۲۰درصد)/Ni(۶۰درصد)/Co(۲۰درصد) Fe) محاسبه و مخلوط گردیدند که به این مخلوط مقدار بهینه (۱۰ درصد وزنی از وزن کل کاتالیزور) از بهترین ساپورت (MgO) اضافه شد. لازم به ذکر است نسبت‌های بهینه فلزات و انتخاب بهترین ساپورت برای این کاتالیست در تحقیقات پیشین انجام شده است [۲۲]. مخلوط فوق داخل یک بالن پنج دهانه که مجهز به دماسنج برای کنترل دمای رسوب‌گیری، pH متر جهت کنترل pH مناسب برای رسوب کمی هر سه فلز، همزن مغناطیسی جهت یکنواخت شدن محلول در طول زمان عمردهی و کندانسور جهت سرد نمودن بخارات در طی زمان عمردهی می‌باشد، ریخته شد. پس از اینکه در ضمن هم‌زدن، دمای این محلول به 70°C رسید عمل رسوب‌دهی توسط محلول ۲ M کربنات سدیم به آرامی شروع گردید. عمل افزودن کربنات سدیم تا زمانی که pH رسوب به ۹/۷ برسد ادامه یافت. بعد از اینکه pH به مقدار مطلوب موردنظر رسید، افزودن کربنات سدیم متوقف گردید و به رسوب اجازه داده شد تا با هم‌زدن یکنواخت به مدت ۲ ساعت عمردهی گردد. پس از سپری شدن زمان عمردهی موردنظر، ابتدا رسوب توسط قیف بوختر صاف و توسط ۲۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به منظور حذف یون‌های سدیم موجود در رسوب، شستشو داده شد. از آنجا که در تحقیقات گزارش شده است یون‌های سدیم باقیمانده در رسوب در بسیاری از سیستم‌های فلزات واسطه نقش غیرفعال کننده دارند [۲۳]، این مرحله از شستشو با دقت بسیار صورت گرفت. بدین منظور رسوب آن قدر شستشو داده شد تا مقدار سدیم اندازه‌گیری شده توسط دستگاه جذب اتمی به کمتر از ۵۰ ppm رسید. پس از شستشوی دقیق، رسوب در محدوده‌ی متداولی از زمان و دمای خشک‌کردن در

1. One Factor at A Time (OFAT))



داخل آون خشک گردید. در نهایت این رسوب خشک شده که پیش ساز نامیده می شود جهت تبدیل به کاتالیست نهایی، درون کوره الکتریکی در دمای 600°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. در طی عمل کلسیناسیون پیش سازها به مخلوط اکسیدی تبدیل می گردند که آن ها را در هاون چینی خرد نموده تا به شکل پودر در آمده و جهت استفاده در راکتور مناسب باشد.

۲-۳-۲. احیای برنامه ریزی شده دمایی (TPR)^۲

اندازه گیری های TPR با استفاده از سیستم $\text{Micrometrics TPD/TPR } 2900$ انجام گردید. آزمایش TPR برای تعیین قابلیت احیا پذیری سطح کاتالیزور کلسینه شده (نمونه قبل از تست) انجام می شود. بدین منظور $0/1$ گرم از نمونه در راکتور کوارتزی قرار داده شد و در جریان گاز هلیوم (40 میلی لیتر بر دقیقه) قرار گرفت و به دمای 300°C رسید. سپس برای حذف آب جذب شده و سایر آلاینده ها به مدت 30 دقیقه در این دما باقی ماند و در ادامه نمونه تا رسیدن به دمای 25°C خنک گردید. گاز کاهنده حاوی 5 درصد H_2 در Ar با سرعت شارش 40 میلی لیتر بر دقیقه و سرعت گرمایش 10°C بر دقیقه از روی نمونه عبور داده شد تا دمای آن را از دمای محیط به 1000°C در طی 2 ساعت افزایش دهد. این در حالی بود که هم زمان جذب H_2 توسط یک آشکارساز هدایت حرارتی (TCD)^۳ رصد می شد. کالیبراسیون جذب هیدروژن با احیای پودر CuO انجام گردید

۲-۳-۳. آنالیز (XRD)

تکنیک آنالیز و تحلیل XRD برای تعیین فازهای کریستالی موجود در پیش ساز کاتالیست Fe-Co-Ni ساپورت شده و نیز نمونه های کلسینه شده قبل و بعد از تست راکتوری این کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. نمونه ها بر روی یک نگهدارنده مخصوص در دستگاه XRD مدل D8 Advance ساخت شرکت Bruker AXS آلمان بارگذاری شده و با استفاده از تابش $\text{Cu-K}\alpha$ تک رنگ در 40 کیلو ولت، 30 میلی آمپر، با انتخاب محدوده اسکن $20^{\circ} < \theta < 70^{\circ}$ آنالیز شدند. فازهای مختلف موجود در نمونه ها با تطبیق الگوهای تجربی با ورودی های نرم افزار نمایه سازی Diffra plus نسخه $6,0$ شناسایی شدند.

1. Brunner-Emmett-Teller
2. Temperature Programmed Reduction
3. Thermal Conductivity Detector

۲-۲. بررسی اثر زمان و دمای خشک کردن

به منظور بررسی اثر زمان خشک کردن بر فعالیت کاتالیتیکی و ساختار کاتالیست نهایی مقداری از رسوب Fe-Co-Ni/MgO که قبلاً به لحاظ نسبت مولی فلزات، نوع و مقدار ساپورت و نوع پروموتور بهینه شده بود [۲۲]، ساخته و به چندین قسمت تقسیم شد. هر قسمت تحت زمان های مختلف $8, 12, 16, 20$ ساعت و در دمای یکسان 120°C خشک گردید. پیش سازهای حاصل در دمای 600°C به مدت 6 ساعت کلسینه شدند و سپس در شرایط راکتوری یکسان ($\text{GHSV} = 5400 \text{ h}^{-1}$ و $\text{H}_2:\text{CO} = 3:1$, $P = 1 \text{ bar}$, $T = 300^{\circ}\text{C}$)، جهت تولید اولفین های سبک مورد تست قرار گرفتند.

۲-۲. بررسی اثر زمان و دمای خشک کردن

به منظور بررسی اثر زمان خشک کردن پیش ساز بر فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست، بعد از صاف کردن و شستشوی رسوب حاصل، آن را به چند قسمت تقسیم نموده و آن ها را در دماهای مختلف $100, 120, 140, 160$ درجه سانتی گراد به مدت 16 ساعت (که در مرحله ی قبل به عنوان زمان بهینه ی خشک کردن پیش ساز تعیین شده بود) خشک نمودیم. نمونه های خشک شده در دمای 600°C به مدت 6 ساعت کلسینه شد و کاتالیست نهایی بدست آمد. کاتالیست های کلسینه شده به دست آمده در شرایط راکتوری یکسان ($\text{GHSV} = 5400 \text{ h}^{-1}$ و $\text{H}_2:\text{CO} = 3:1$, $P = 1 \text{ bar}$, $T = 300^{\circ}\text{C}$) جهت تولید اولفین های سبک مورد تست قرار گرفتند.

۳-۲. شناسایی کاتالیزورها

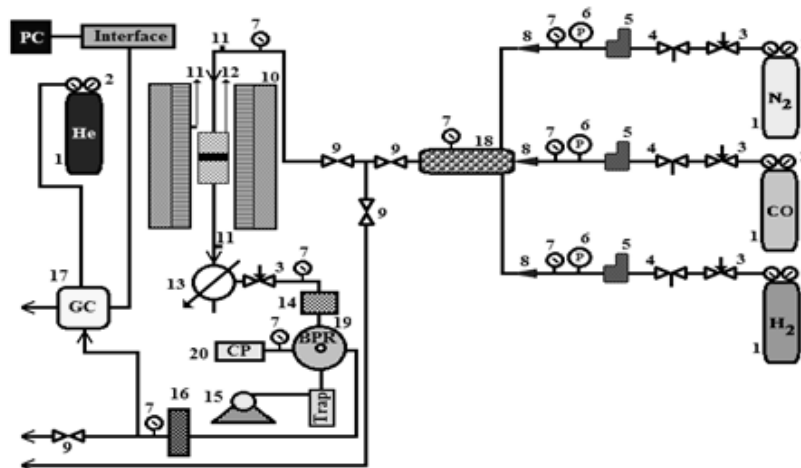
۳-۳-۱. اندازه گیری سطح ویژه کاتالیست با استفاده از تکنیک BET^۱

مساحت سطح، حجم منافذ و میانگین اندازه ی منافذ نمونه ی پیش ساز و کلسینه شده (قبل و بعد از تست) با استفاده از جذب فیزیکی گاز نیتروژن توسط سیستم اتومات

۲-۴. آزمون عملکرد کاتالیزورها

ساخته شده است. قطر داخلی این لوله ۲۰ میلی‌متر می‌باشد و بستر کاتالیزور در وسط آن واقع شده است. دمای واکنش توسط یک ترموکوپل قرار داده شده در بستر کاتالیزور کنترل می‌شود و به صورت بصری توسط یک کامپیوتر مجهز به نرم‌افزار رصد می‌گردد. تعدادی ترموکوپل برای نظارت بر دمای ورودی، خروجی و بستر توسط DPC در بستر کاتالیزور قرار داده شده است. ۱/۰ گرم کاتالیزور مش بندی شده با استفاده از پشم کوارتز در وسط راکتور نگه‌داشته می‌شود. این واحد شامل یک تنظیم‌کننده الکترونیکی فشار برگشتی است که می‌تواند فشار کل فرآیند مورد نظر را با استفاده از یک کنترل از راه دور از طریق بسته‌ی نرم‌افزاری TESCOM کنترل کند و باعث بهبود کارایی آن شود و سیستم را قادر به کار در فشارهای مختلف از فشار اتمسفری تا ۱۰۰ بار نماید.

جهت بررسی عملکرد کاتالیزورها، آزمایش‌ها در یک میکرو راکتور فولادی ضدزنگ لوله‌ای با بستر ثابت انجام شد. تصویر شماتیکی از مجموعه‌ی آزمایشی در (شکل ۱) نشان داده شده است. تمام خطوط گاز به بستر راکتور، از لوله‌ی فولادی ضدزنگ ۱/۴ اینچی ساخته شده است. در این واحد تست از سه کنترل‌کننده جریان جرمی (Brooks، مدل 5850E) مجهز به تجهیزات خواندن و کنترل چهار کاناله (Brooks 0154) برای تنظیم خودکار دبی گازهای ورودی (CO، H₂ و N₂ با خلوص ۹۹/۹۹ درصد) استفاده می‌شود. گازها در محفظه‌ی اختلاط مخلوط شده و سپس به لوله‌ی راکتور که درون یک کوره لوله‌ای (Atbin، مدل ATU 150-15) قرار گرفته وارد می‌شوند. این کوره که توسط یک کنترل‌کننده‌ی قابل برنامه‌ریزی دیجیتال (DPC) کنترل می‌گردد، می‌تواند دمایی تا ۱۵۰۰°C تولید کند. لوله‌ی راکتور از فولاد ضدزنگ



شکل ۱: نمایش شماتیک راکتور. ۱- سیلندرهای گاز، ۲- تنظیم‌کننده فشار، ۳- شیرهای سوزنی، ۴- شیرها، ۵- کنترل‌کننده جریان جرمی، ۶- کنترل‌کننده فشار دیجیتال، ۷- فشارسنج، ۸- شیرهای یکطرفه، ۹- شیرهای تویی، ۱۰- کوره‌ی لوله‌ای، ۱۱- نمایشگر دما، ۱۲- راکتور لوله‌ای و بستر کاتالیزور، ۱۳- کندانسور، ۱۴- تله (جداکننده)، ۱۵- پمپ هوا، ۱۶- ستون سیلیکاژل، ۱۷- کروماتوگرافی گازی (GC)، ۱۸- محفظه اختلاط، ۱۹- تنظیم‌کننده فشار برگشتی (نوع الکترونیکی)، ۲۰- کنترل پنل.

کاتالیزور مورد بررسی در فشار اتمسفری در جو N₂-H₂ (که در آن سرعت جریان هر گاز ۳۰ میلی‌لیتر در دقیقه می‌باشد) در دمای ۴۰۰°C به مدت ۶ ساعت احیا گشت و سپس در معرض گاز سنتز گرفت. FTS تحت شرایط دمای واکنش ۳۰۰°C، فشار P = ۱bar، نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن ۳/۱ H₂/CO و سرعت فضایی برابر با $GHSV = 5400h^{-1}$ انجام شد. در هر آزمایش، ۱/۰ گرم کاتالیزور بارگیری گردید. جریان واکنش دهنده‌ها و محصولات به صورت آنلاین با استفاده از کروماتوگرافی گازی (Thermo ONIX UNICAM PROG+) مجهز به دو آشکارساز هدایت حرارتی (TCD) و یک آشکارساز یونش شعله (FID) تجزیه و تحلیل شدند. یکی از TCD ها برای

1. Digital Programmable Controller
2. Gas Hourly Space Velocity
3. Thermal Conduction Detector
4. Flame Ionization Detector

تجزیه و تحلیل هیدروژن و دیگری برای آنالیز گازهای N_2 و O_2 و CO به کار می‌رود. FID نیز برای تجزیه و تحلیل محصولات هیدروکربنی استفاده می‌شود. این سیستم برای آنالیز گاز متان تا هیدروکربن‌های ۸ کربنه قابل استفاده است. نتایج برحسب درصد تبدیل CO و گزینش پذیری محصولات به صورت زیر محاسبه و ارائه می‌شود:

$$(1) \quad \text{تعداد مول‌های } CO \text{ خروجی} - \text{تعداد مول‌های } CO \text{ ورودی} = \text{درصد تبدیل مونوکسید کربن} \times 100$$

تعداد مول‌های CO ورودی

$$(2) \quad \text{تعداد مول‌های } CO \text{ در آن محصول} = \text{گزینش پذیری نسبت به یک محصول} \times 100$$

تعداد مول‌های CO تبدیل شده

با توجه به اینکه در فرایند فیشرترپوس گستره زیادی از هیدروکربن‌ها تولید می‌شود که در میان آن‌ها تولید الفین‌های سبک شامل اتیلن و پروپیلن مطلوبیت بیشتری نسبت به تولید متان، اتان، پروپان و هیدروکربن‌های با بیش از ۴ کربن و واکس‌ها و غیره دارند. از این رو در این تحقیق پارامتر گزینش پذیری نسبی محصولات مطلوب تولیدی به محصولات نامطلوب (یا مطلوبیت کمتر) با استفاده از رابطه (۳) تعریف شد:

$$(3) \quad Y_{Overall} (\%) = \frac{Y_{C_2H_4} + Y_{C_3H_6}}{Y_{CH_4} + Y_{C_2H_6} + Y_{C_3H_8} + Y_{C_4+}} \times 100$$

که در رابطه (۳)، پارامترهای $Y_{C_3H_8}$ ، $Y_{C_2H_6}$ ، Y_{CH_4} ، Y_{C_4+} ، $Y_{C_3H_6}$ ، $Y_{C_2H_4}$ ، $Y_{Overall}$ به ترتیب نشان‌دهنده گزینش پذیری کلی محصولات مطلوب به نامطلوب، گزینش پذیری کاتالیست جهت تولید اتیلن، پروپیلن، متان، اتان، پروپان و الفین‌های بیش از ۴ کربن هستند.

جدول ۱: سطوح پارامترهای مورد بررسی در تحلیل آماری

| نام | فاکتور | واحد | سطوح |
|----------|--------------------------------|-------------|-----------------|
| A (Temp) | دمای خشک کردن پیش‌ساز کاتالیست | $^{\circ}C$ | ۱۰۰-۱۲۰-۱۴۰-۱۶۰ |
| B (Time) | زمان خشک کردن پیش‌ساز کاتالیست | h | ۸-۱۲-۱۴-۲۰ |

۲-۵. تحلیل آماری

جهت اطمینان از تکرارپذیری نتایج تمام آزمون‌ها حداقل دو بار تکرار شدند و نتایج ذکر شده مقادیر متوسط هستند. جهت بررسی میزان تأثیر نسبی پارامترهای مورد بررسی یعنی زمان و دمای خشک کردن پیش‌ساز کاتالیست بر کیفیت و عملکرد کاتالیست از تحلیل آماری ANOVA و نرم‌افزار Design Expert 12.0.0 استفاده شد. در این تحلیل دو پارامتر دمای خشک کردن پیش‌ساز (A) و زمان خشک کردن پیش‌ساز (B) بر روی کارایی و ویژگی‌های ساختاری کاتالیست آهن-کیالت-نیکل مورد بررسی قرار گرفت. سطوح پارامترهای مورد بررسی مربوط به شرایط خشک کردن در تحلیل آماری در (جدول ۱) نشان داده شده است. در این تحلیل تأثیر این پارامترها بر روی هشت پاسخ متفاوت شامل میزان تبدیل مونوکسید کربن ($R1-CO$ conversion)، میزان گزینش پذیری متان ($R2-CH_4$ selectivity)، میزان گزینش پذیری اتیلن ($R3-C_2H_4$ selectivity (%))، میزان گزینش پذیری اتان ($R4-C_2H_6$ selectivity (%))، میزان گزینش پذیری پروپن ($R5-C_3H_6$ selectivity (%))،

۳. بحث و بررسی

۳-۱. اثر زمان خشک کردن

۳-۱-۱. اثر زمان خشک کردن بر عملکرد کاتالیست‌ها

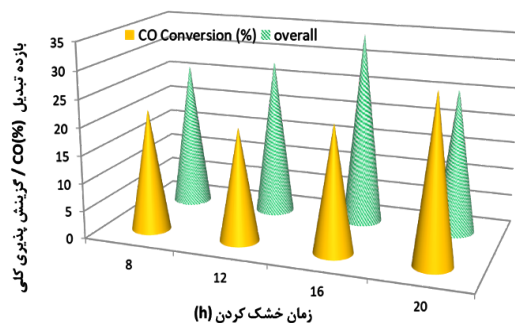
یکی از مراحل مهم در تهیه کاتالیست به روش هم‌رسوبی خشک کردن رسوب می‌باشد. به منظور بررسی اثر زمان خشک کردن بر فعالیت کاتالیستی و ساختار کاتالیست نهایی مقداری از رسوب Fe-Co-Ni/MgO، چهار زمان مختلف خشک کردن شامل ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ ساعت، در دمای یکسان $120^{\circ}C$ مورد آزمون قرار گرفت. پیش‌سازهای حاصل در دمای $600^{\circ}C$ به مدت ۶ ساعت کلسینه شدند و سپس در شرایط راکتوری یکسان

جهت تولید اولفین‌های سبک مورد تست قرار گرفتند. نتایج عملکرد کاتالیستی نمونه‌های حاصل از خشک کردن پیش‌ساز در زمان‌های مختلف، در (جدول ۲) و (شکل ۲) ارائه شده است. همان‌گونه که نتایج حاصل نشان می‌دهد، بهترین زمان خشک کردن پیش‌ساز کاتالیست سه فلزی

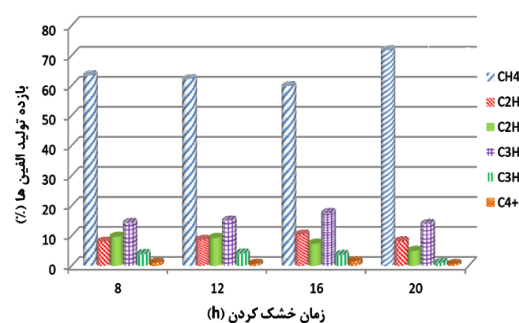
۱۶ ساعت می‌باشد، زیرا در این مورد میزان گزینش پذیری نسبت به اولفین‌های سبک بالاترین و نسبت به محصول غیر مطلوب متان کمترین مقدار می‌باشد. همچنین میزان انتخاب پذیری نسبی که بر اساس رابطه (۳) تعریف شده است و نشان دهنده نسبت گزینش پذیری محصولات مطلوب به نامطلوب است.

جدول ۲: عملکرد کاتالیستی کاتالیست‌های حاصل از خشک کردن پیش‌ساز در زمان‌های مختلف

| زمان خشک کردن (ساعت) | تبدیل CO (درصد) | گزینش پذیری (درصد) | | | | | | Overall |
|----------------------|-----------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------|
| | | CH ₄ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ ⁺ | |
| ۸ | ۲۱/۸۷ | ۶۳/۳۹ | ۷/۹۴ | ۹/۵۹ | ۱۴/۲۱ | ۳/۸۶ | ۱/۰۱ | ۲۶/۱۹ |
| ۱۲ | ۲۰/۱۹ | ۶۲/۱۷ | ۸/۵۸ | ۹/۲۷ | ۱۴/۹۸ | ۴/۰۷ | ۰/۶۳ | ۲۸/۲۵ |
| ۱۶ | ۲۲/۶۴ | ۵۹/۸۲ | ۱۰/۳۳ | ۷/۳۲ | ۱۷/۵۱ | ۳/۵۸ | ۱/۴۸ | ۳۴/۵۸ |
| ۲۰ | ۲۹/۵۵ | ۷۱/۷۵ | ۸/۱ | ۴/۹۳ | ۱۳/۸۶ | ۰/۹۱ | ۰/۵۴ | ۲۵/۸۴ |



(ب)



(الف)

شکل ۲: اثر زمان خشک کردن پیش‌ساز بر عملکرد کاتالیست Fe-Co-Ni/10wt%MgO. (الف) تأثیر زمان خشک کردن بر بازده تولید هر یک از محصولات، (ب) تأثیر زمان خشک کردن بر بازده تبدیل مونوکسید کربن و گزینش پذیری کلی محصولات مطلوب به نامطلوب

۳-۱-۲. اثر زمان خشک کردن بر سطح ویژه و تخلخل کاتالیست‌ها

مساحت سطح نسبت به نمونه‌های کلسینه شده قبل و بعد از تست راکتوری می‌باشند. در اثر فرآیند کلسیناسیون و انجام واکنش فیشر-تروپش مساحت سطح کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، نتایج (جدول ۳) نشان می‌دهد با افزایش زمان خشک کردن پیش‌ساز کاتالیست مساحت سطح نمونه‌ها افزایش می‌یابد چرا که میزان خشک شدن پیش‌ساز و خروج آب فیزیکی و تبلور با افزایش زمان خشک کردن افزایش می‌یابد. همچنین دیده می‌شود که تخلخل نمونه‌ها در پیش‌سازها و نمونه‌های کلسینه شده قبل و بعد از تست راکتوری متفاوت می‌باشد.

با توجه به اینکه میزان خشک کردن پیش‌ساز کاتالیست می‌تواند روی مساحت سطح ویژه و تخلخل پیش‌سازها و همچنین کاتالیست‌های کلسینه شده قبل و بعد از تست راکتوری مؤثر باشد، تمامی این پیش‌سازهای خشک شده در مدت زمان‌های متفاوت و کاتالیست‌های حاصل از کلسیناسیون آن‌ها قبل و بعد از تست راکتوری توسط تکنیک BET مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از تست BET این نمونه‌ها در (جدول ۳) گزارش شده است. همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود، در تمام نمونه‌های سنتز شده، پیش‌ساز کاتالیست دارای بالاترین

جدول ۳: نتایج BET پیش‌سازهای خشک شده در زمان‌های مختلف و نمونه‌های کلسینه شده قبل و بعد از تست آن‌ها

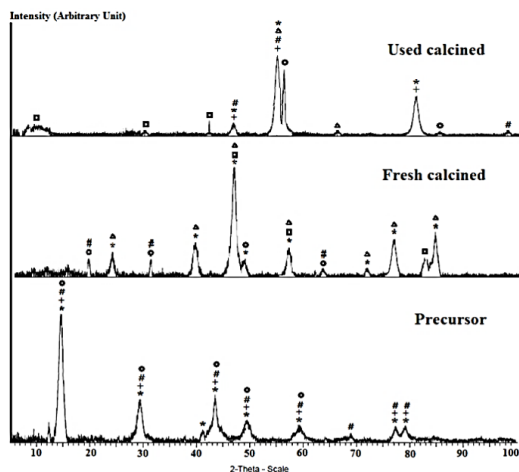
| DT (h) | Precursor | | | Fresh calcined | | | Used calcined | | |
|-----------|----------------------------|----------------------------|------------|----------------------------|----------------------------|------------|----------------------------|----------------------------|------------|
| | SSA (m ² /g) | PV (cm ³ /g) | PS (A°) | SSA (m ² /g) | PV (cm ³ /g) | PS (A°) | SSA (m ² /g) | PV (cm ³ /g) | PS (A°) |
| ۸ | ۱۲۲/۰۳ | ۴/۳۴×۱۰ ^{-۲} | ۲۲/۵۵ | ۷۱/۵۷ | ۰/۶۷×۱۰ ^{-۲} | ۲۲/۳۵ | ۶۹/۳۲ | ۰/۷۸×۱۰ ^{-۲} | ۲۱/۲۰ |
| ۱۲ | ۱۲۸/۸۷ | ۴/۵۹×۱۰ ^{-۲} | ۲۲/۸۷ | ۷۹/۰۳ | ۰/۵۶×۱۰ ^{-۲} | ۲۲/۰۰ | ۷۶/۲۳ | ۰/۸۶×۱۰ ^{-۲} | ۲۲/۳۴ |
| ۱۶ | ۱۳۵/۸۹ | ۴/۳۰×۱۰ ^{-۲} | ۲۲/۶۲ | ۸۹/۱۱ | ۰/۷۰×۱۰ ^{-۲} | ۲۳/۸۷ | ۸۶/۰۱ | ۰/۸۵×۱۰ ^{-۲} | ۲۳/۸۳ |
| ۲۰ | ۱۴۹/۱۰ | ۴/۷۸×۱۰ ^{-۲} | ۲۳/۲۸ | ۹۶/۰۳ | ۰/۹۳×۱۰ ^{-۲} | ۲۴/۶۵ | ۹۱/۸۸ | ۱/۰۷×۱۰ ^{-۲} | ۲۳/۸۸ |

زمان خشک شدن: DT؛ مساحت سطح ویژه: SSA؛ حجم منافذ: PV؛ اندازه منافذ: PS

۳-۱-۳. اثر زمان خشک کردن بر تغییرات فازی کاتالیست‌ها، نتایج آزمون XRD

(مکعبی) می‌باشد؛ اما انجام واکنش فیشر-تروپش روی سطح کاتالیست منجر به تغییر فازهای آن می‌گردد و فازهای مختلفی شامل CoO (مکعبی)، Fe (مکعبی)، Co (مکعبی)، NiO (مکعبی)، $(MgO)_{0.91}(FeO)_{0.09}$ (مکعبی) و C (هگزاگونال) در کاتالیست پس از تست راکتوری شناسایی گردید. بر طبق فازهای شناسایی شده در این کاتالیست در حالت‌های مختلف (پیش‌ساز، قبل و بعد از تست راکتوری)، تغییرات فازی رخ داده در این کاتالیست را در طی مراحل مختلف می‌توان بدین‌صورت شرح داد: (۱) در اثر فرآیند کلسیناسیون که پیش‌ساز را به فرم اکسیدی تبدیل می‌نماید، فازهای کربناتی و نیتراتی موجود در پیش‌ساز کاتالیست به فازهای اکسیدی تبدیل گردیده است. (۲) پس از انجام واکنش فیشر-تروپش، فازهای اکسید فلزی با درجه اکسیداسیون بالاتر فلز، به فازهای اکسید فلزی با درجه اکسیداسیون پایین‌تر فلز، فازهای فلزی و فاز کاربیدی تبدیل گردیده‌اند.

از آنجا که زمان ۱۶ ساعت به‌عنوان زمان بهینه‌ی خشک کردن پیش‌ساز کاتالیست انتخاب گردید، لذا تغییرات فاز کاتالیست خشک‌شده در طی این مدت زمان در حالت‌های مختلف پیش‌ساز، کلسینه شده قبل از تست راکتوری و پس از تست راکتوری توسط تکنیک XRD مورد بررسی قرار گرفت. (شکل ۳) الگوی XRD به‌دست آمده از این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود پیش‌ساز این کاتالیست شامل فازهای هیدروکسیدی و کربناتی نظیر $Fe_2Ni_2(CO_3)(OH)_{8.2}H_2O$ ، $Fe_6(OH)_{12}(CO_3)_{0.375}(Mg_{0.19}Co_{0.81})(OH)_{18.27}(CO_3)_{1.315.6.7}H_2O$ و $(Ni_{6.10}Co_{2.90})(OH)_{18.27}(CO_3)_{1.315.6.7}H_2O$ می‌باشد که شکل هندسی همه آن‌ها هگزاگونال است. این کاتالیست در حالت کلسینه شده شامل فازهای اکسیدی متفاوت نظیر Fe_2O_3 (ریموهدرال)، Co_3O_4 (مکعبی)، Fe_3O_4 (مکعبی)، Ni_2O_3 (هگزاگونال) و $(Mg_{0.68}Co_{1.32})O_4$ و $(Mg_{0.19}Co_{0.81})(Mg_{0.68}Co_{1.32})O_4$



Precursor phases:

- $Fe_6(OH)_{12}(CO_3)$ 2θ : 15, 30, 43, 49, 59.5
- # $Fe_2Ni_2(CO_3)(OH)_{8.2}H_2O$ 2θ : 15, 29.5, 43, 48.5, 59, 69, 77.5, 79
- + $(Ni_{6.10}Co_{2.90})(OH)_{18.27}(CO_3)_{1.315.6.7}H_2O$ 2θ : 15, 29.5, 43, 48.5, 59, 77.5, 79
- = $(Fe_2Mg_6(OH)_{18}CO_3(H_2O)_{4.5})_{0.375}$ 2θ : 15, 29.5, 41.5, 43, 49.5, 59, 77.5, 79

Fresh calcined phases:

- Fe_2O_3 2θ : 19, 31.5, 49, 63
- + Co_3O_4 2θ : 24, 40, 47, 48, 57, 72, 77, 84
- # Fe_3O_4 2θ : 19, 31.5, 63.5
- Ni_2O_3 2θ : 47, 56, 83
- ▲ $(Mg_{0.19}Co_{0.81})(Mg_{0.68}Co_{1.32})O_4$ 2θ : 24, 39.5, 46.5, 57, 72, 76, 84.5

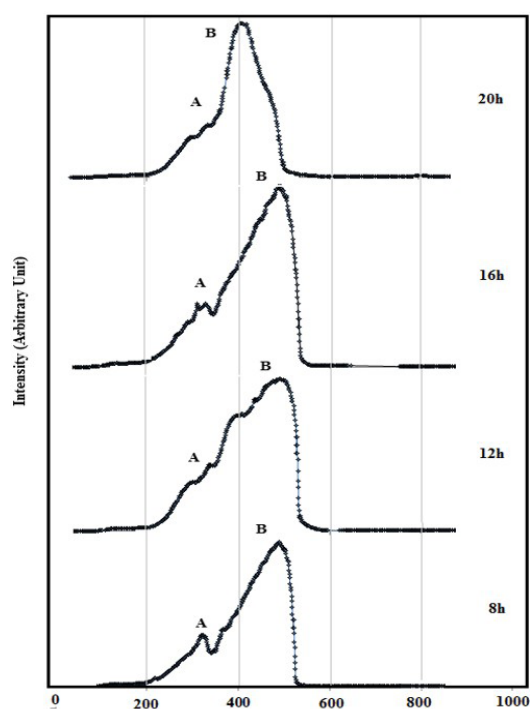
Used calcined phases:

- Fe 2θ : 57.8, 85
- + $(MgO)_{0.91}(FeO)_{0.09}$ 2θ : 46, 55, 81
- # CoO 2θ : 46.5, 55, 98
- C 2θ : 10, 30, 42
- + NiO 2θ : 47, 55, 82
- ▲ Co 2θ : 56, 66

شکل ۳: الگوهای XRD کاتالیست خشک‌شده در زمان بهینه‌ی ۱۶ ساعت، در حالت‌های پیش‌ساز، قبل و پس از تست راکتوری

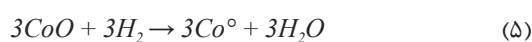
۳-۱-۴. اثر زمان خشک کردن بر رفتار احیاء کاتالیست‌ها

به منظور بررسی اثر زمان خشک کردن پیش‌ساز کاتالیست روی رفتار احیاء نمونه‌های کلسینه شده، تمامی کاتالیست‌های کلسینه شده از خشک کردن پیش‌ساز آن‌ها در زمان‌های مختلف، قبل از تست راکتوری توسط تکنیک احیاء برنامه‌ریزی شده دمایی مورد بررسی قرار گرفتند و طیف‌های TPR به دست آمده آن‌ها در (شکل ۴) نشان داده شده است.

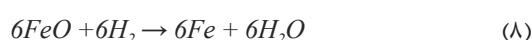
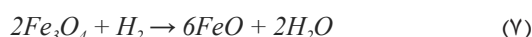
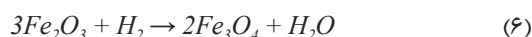


شکل ۴: طیف‌های TPR کاتالیست‌های کلسینه شده حاصل از پیش‌سازهای خشک‌شده در زمان‌های مختلف

با توجه به نتایج آزمون XRD که در بخش قبل بیان گردید، کاتالیست کلسینه شده $\text{Fe-Co-Ni}/\%10\text{MgO}$ دارای فازهای اکسیدی (Ni_2O_3 و Co_3O_4 ، Fe_2O_3 ، Fe_3O_4) می‌باشد. درحالی‌که جهت انجام واکنش سنتز فیشر-تروپش این کاتالیست‌ها باید به فرم فلزی تبدیل گردند، در نتیجه باید آن‌ها را احیاء نمود تا به فرم فلزی تبدیل شوند؛ اما فازهای اکسیدی مختلف در طی مراحل مجزایی احیاء می‌گردند. فاز اکسید کبالت Co_3O_4 در طی واکنش دومرحله‌ای زیر احیاء شده و به فرم فلزی تبدیل می‌گردد:



گزارش شده است که اولین مرحله‌ی احیای کاتالیست کبالت در دمای 271°C و مرحله‌ی دوم آن، که احیاء به فرم فلزی کبالت می‌باشد در دمای بین 320°C - 376°C صورت می‌گیرد [۲۴، ۲۵]. همان‌طور که مراحل احیای اکسید کبالت (روابط ۴ و ۵) نشان می‌دهد در طی احیاء Co_3O_4 به Co° حد واسط CoO تولید می‌گردد. همچنین، گزارش شده است که احیاء Fe_2O_3 توسط هیدروژن در طی واکنش سه مرحله‌ی زیر صورت می‌گیرد:



گونزالس-کورتز و همکارانش [۲۶] احیاءپذیری و عملکرد کاتالیستی سیستم کاتالیستی آهن و سیستم آهن-کبالت را بررسی و گزارش نمودند که Fe_2O_3 دو پیک مصرفی هیدروژن در طی احیاء نشان می‌دهد: پیک کوچکتر در دمای 334°C که مربوط به احیای Fe_2O_3 به Fe_2O_4 می‌باشد و پیک دوم که بزرگتر بوده و دما در 523°C ثبت می‌گردد، مربوط به احیاء Fe^{3+} به Fe^{2+} و سپس آهن فلزی می‌باشد. گزارش شده است که در طیف TPR مربوط به Ni_2O_3 خالص، یک پیک مصرفی هیدروژن در دمای 611°C وجود دارد که در طی آن این اکسید در طی یک مرحله به نیکل فلزی احیاء می‌گردد [۲۷]. البته در طیف TPR مربوط به اکسید نیکل در حضور بسیاری از ساپورت‌ها، پیک هیدروژن مصرفی گسترده‌ای در محدوده دمایی 230°C تا 560°C دیده می‌شود [۲۸]. همان‌گونه که در (شکل ۴) دیده می‌شود، رفتار احیای تمام نمونه‌های کلسینه شده حاصل از پیش‌سازهای خشک‌شده در زمان‌های مختلف مشابه بوده و همه نمونه‌ها شامل دو پیک احیاء می‌باشند که در طی این دو مرحله، اکسیدهای فلزی موجود در نمونه‌های کلسینه شده احیاء می‌گردند. مراحل احیاء به این صورت می‌باشد که اکسید کبالت در طی دو مرحله‌ی بیان شده (روابط ۴ و ۵) احیاء گشته و از فرم اکسیدی به فرم فلزی تبدیل می‌گردد. پیک A در (شکل ۴) مربوط به این مراحل احیاء و نیز مرحله اول احیای آهن که در دمای تقریبی 330°C رخ می‌دهد، می‌باشد. پیک B مربوط به احیای اکسید آهن در طی مرحله دوم و سوم از مراحل سه‌گانه‌ی احیای آن و نیز احیای اکسید نیکل به فرم فلزی آن می‌باشد.

۳-۲. اثر دمای خشک کردن

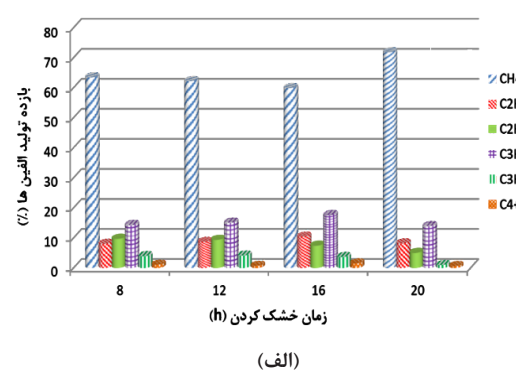
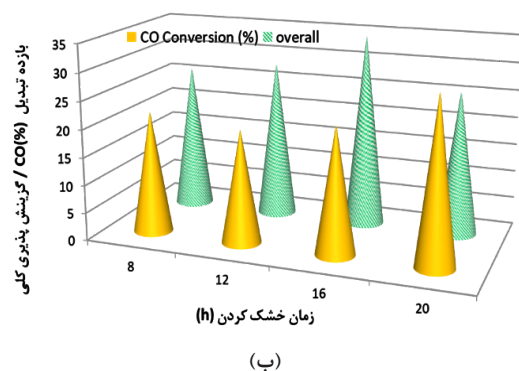
۳-۲-۱- اثر دمای خشک کردن بر عملکرد کاتالیست‌ها

به منظور بررسی اثر دمای خشک کردن پیش ساز بر فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست، بعد از صاف کردن و شستشوی رسوب حاصل، آن را به چند قسمت تقسیم نموده و آن‌ها را در دماهای مختلف ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت (که در مرحله‌ی قبل به‌عنوان زمان بهینه‌ی خشک کردن پیش‌ساز تعیین شده بود) خشک نمودیم. نمونه‌های خشک‌شده در دمای ۶۰۰°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد و کاتالیست نهائی به دست آمد. کاتالیست‌های کلسینه شده به دست آمده در شرایط راکتوری یکسان

به منظور بررسی اثر دمای خشک کردن پیش ساز بر فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست، بعد از صاف کردن و شستشوی رسوب حاصل، آن را به چند قسمت تقسیم نموده و آن‌ها را در دماهای مختلف ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت (که در مرحله‌ی قبل به‌عنوان زمان بهینه‌ی خشک کردن پیش‌ساز تعیین شده بود) خشک نمودیم. نمونه‌های خشک‌شده در دمای ۶۰۰°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد و کاتالیست نهائی به دست آمد. کاتالیست‌های کلسینه شده به دست آمده در شرایط راکتوری یکسان

جدول ۴: عملکرد کاتالیتیکی کاتالیست‌های حاصل از خشک کردن پیش‌ساز در دماهای مختلف

| دمای خشک کردن (°C) | تبدیل CO (درصد) | گزینش پذیری (درصد) | | | | | | Overall |
|--------------------|-----------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------|
| | | °CCH ₄ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ ⁺ | |
| ۱۰۰ | ۲۸/۵۱ | ۶۳/۵۲ | ۷/۳۹ | ۶/۲۴ | ۱۶/۶۸ | ۴/۸۴ | ۰/۷۲ | ۲۹/۷۷ |
| ۱۲۰ | ۲۲/۶۴ | ۵۹/۸۲ | ۱۰/۳۳ | ۷/۳۲ | ۱۷/۵۱ | ۳/۵۸ | ۱/۴۸ | ۳۴/۵۸ |
| ۱۴۰ | ۲۴/۱۴ | ۶۲/۶۸ | ۸/۴۴ | ۷/۱۷ | ۱۵/۳۱ | ۴/۹۲ | ۱/۵۷ | ۲۸/۴۹ |
| ۱۶۰ | ۲۷/۳۲ | ۶۹/۸۱ | ۹/۱۶ | ۴/۹۹ | ۱۲/۶۹ | ۳/۱۳ | ۰/۲۳ | ۲۵/۳۹ |



شکل ۵: اثر دمای خشک کردن پیش ساز بر عملکرد کاتالیست Fe-Co-Ni/10wt%MgO. الف) تأثیر زمان خشک کردن بر بازده تولید هر یک از محصولات، ب) تأثیر زمان خشک کردن بر بازده تبدیل مونوکسید کربن و گزینش پذیری کلی محصولات مطلوب به نامطلوب

۳-۲-۲- اثر زمان خشک کردن بر سطح ویژه و تخلخل کاتالیست‌ها

و نیز کاتالیست‌های حاصل از کلسیناسیون آن‌ها قبل و بعد از تست راکتوری توسط تکنیک BET مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از تست BET این نمونه‌ها در (جدول ۵) گزارش شده است.

به منظور بررسی اثر دمای خشک کردن پیش‌ساز کاتالیست روی مساحت سطح پیش‌سازها و نمونه‌های کلسینه شده حاصل از آن‌ها (قبل و بعد از تست راکتوری)، تمامی این پیش‌سازهای خشک‌شده در دماهای متفاوت

جدول ۵: نتایج BET پیش‌سازهای خشک‌شده در دماهای مختلف و نمونه‌های کلسینه شده قبل و بعد از تست آن‌ها

| DT (°C) | Precursor | | | Fresh calcined | | | Used calcined | | |
|------------|----------------------------|----------------------------|------------|----------------------------|----------------------------|------------|----------------------------|----------------------------|------------|
| | SSA (m ² /g) | PV (cm ³ /g) | PS (A°) | SSA (m ² /g) | PV (cm ³ /g) | PS (A°) | SSA (m ² /g) | PV (cm ³ /g) | PS (A°) |
| ۱۰۰ | ۱۲۰/۱۲ | ۳/۷۰×۱۰ ^{-۲} | ۲۱/۳۶ | ۷۹/۳۴ | ۱/۹۶×۱۰ ^{-۲} | ۲۱/۴۴ | ۷۷/۳۴ | ۱/۲۰×۱۰ ^{-۲} | ۲۲/۳۰ |
| ۱۲۰ | ۱۳۵/۸۹ | ۵/۳۰×۱۰ ^{-۲} | ۲۲/۶۲ | ۸۹/۱۱ | ۰/۷۰×۱۰ ^{-۲} | ۲۳/۸۷ | ۸۶/۰۱ | ۰/۸۵×۱۰ ^{-۲} | ۲۳/۸۳ |
| ۱۴۰ | ۱۴۲/۱۲ | ۵/۶۹×۱۰ ^{-۲} | ۲۴/۵۰ | ۹۲/۱۰ | ۲/۷۶×۱۰ ^{-۲} | ۲۴/۸۸ | ۸۸/۴۰ | ۲/۰۴×۱۰ ^{-۲} | ۲۳/۴۸ |
| ۱۶۰ | ۱۵۸/۹۴ | ۶/۳۴×۱۰ ^{-۲} | ۲۳/۸۲ | ۹۳/۳۲ | ۲/۹۷×۱۰ ^{-۲} | ۲۳/۸۸ | ۹۵/۳۰ | ۲/۲۲×۱۰ ^{-۲} | ۲۵/۰۱ |

همان‌گونه که (شکل ۶) دیده می‌شود، رفتار احیای این نمونه‌ها مشابه بوده و همه‌ی آن‌ها شامل دو پیک احیا می‌باشند که در طی این دو مرحله، اکسیدهای فلزی موجود در نمونه‌های کلسینه شده احیا می‌گردند. این مراحل مشابه مراحل احیای کاتالیست حاصل از خشک کردن پیش‌ساز در زمان‌های مختلف می‌باشد. به این صورت که اکسید کبالت در طی دو مرحله احیا شده و از فرم اکسیدی به فرم کبالت فلزی تبدیل می‌گردد و پیک A در (شکل ۶) مربوط به این دو مرحله‌ی احیا و نیز مرحله اول احیای آهن که در دمای تقریبی ۳۳۰°C رخ می‌دهد، می‌باشد. پیک B مربوط به مرحله‌ی دوم و سوم احیای اکسید آهن و نیز احیای اکسید نیکل به فرم فلزی است. بررسی طیف‌های TPR ارائه شده نشان می‌دهد که شرایط خشک کردن پیش‌ساز شامل زمان و دمای خشک کردن، تأثیر زیادی بر نحوه احیای کاتالیست سه فلزی آهن-کبالت-نیکل ندارد.

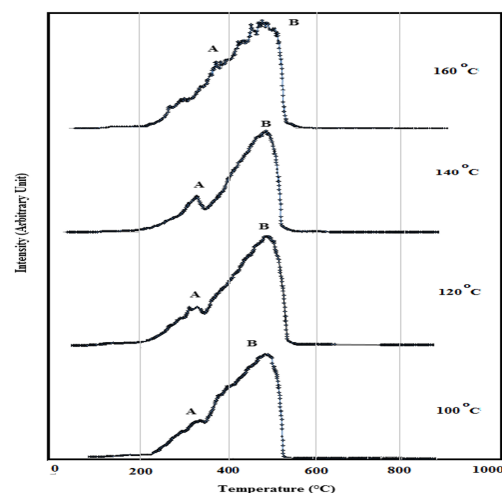
۳-۳. نتایج تحلیل آماری

در بخش‌های قبل تأثیر نسبی پارامترهای مورد بررسی، یعنی دما و زمان خشک کردن بر انتخاب پذیری محصولات تولیدی و سطح ویژه کاتالیست‌های تولیدی با استفاده از روش «یک پارامتر در هر زمان (OFAT)»^۱ مورد بررسی قرار گرفتند. در این بخش جهت بررسی میزان تأثیر نسبی پارامترها بر روی نتایج موجود تحلیل آماری ANOVA انجام شد. آزمون ANOVA یا تحلیل واریانس یک روش آماری برای بررسی تفاوت میانگین‌های چند گروه است. نتایج حاصل از تحلیل

با توجه به نتایج ارائه شده در (جدول ۵)، در تمام نمونه‌های سنتز شده، پیش‌ساز کاتالیست‌ها دارای بالاترین مساحت سطح نسبت به نمونه‌های کلسینه شده قبل و بعد از تست راکتوری می‌باشند. در اثر فرآیند کلسیناسیون و انجام واکنش فیشر-تروپش مساحت سطح کاهش می‌یابد. نتایج این جدول همچنین نشان می‌دهد که با افزایش دمای خشک کردن پیش‌ساز کاتالیست (به عبارتی با افزایش سرعت خشک شدن پیش‌ساز)، مساحت سطح نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین دیده می‌شود که تخلخل نمونه‌ها در پیش‌سازها و نمونه‌های کلسینه شده (قبل و بعد از تست راکتوری) متفاوت می‌باشد.

۳-۲-۳. اثر زمان خشک کردن بر رفتار احیاء کاتالیست‌ها

به منظور بررسی اثر دمای خشک کردن پیش‌ساز کاتالیست روی رفتار احیای نمونه‌های کلسینه شده، تمامی کاتالیست‌های کلسینه شده قبل از تست راکتوری توسط تکنیک احیای برنامه‌ریزی شده دمایی مورد بررسی قرار گرفتند و طیف‌های TPR به دست آمده آن‌ها در (شکل ۶) ارائه شده است.



شکل ۶: طیف‌های TPR کاتالیست‌های کلسینه شده حاصل از پیش‌سازهای خشک‌شده در دماهای مختلف

1. One Factor at A Time- OFAT



آماري بر روی هشت پاسخ ذکر شده در بخش ۲-۵، ساير پاسخ‌های با P-value بزرگتر از ۰/۰۵ ذکر نشده است.

۳-۳-۱. نتایج تحلیل ANOVA برای سطح ویژه کاتالیست (SSA)

نتایج تحلیل آماری ANOVA برای سطح ویژه کاتالیست در (جدول ۶) نشان داده شده است.

تنها دو پاسخ شامل سطح ویژه کاتالیست و انتخاب پذیری نسبت به تولید C_2H_6 از نظر آماری معنادار تشخیص داده شد ($P\text{-value} < 0/05$) و تأثیر شرایط خشک کردن بر ساير پاسخ‌ها معنادار نبود. لذا تنها نتایج تحلیل آماری مربوط به دو پاسخ مذکور در ادامه آورده شده است و نتایج تحلیل مربوط به

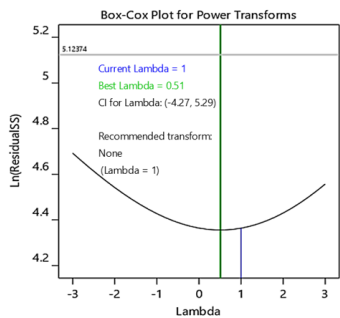
جدول ۶: نتایج تحلیل ANOVA برای سطح ویژه کاتالیست (SSA)

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value | |
|-------------|----------------|----|--------------------------|---------|----------------|-----------------|
| Model | 1152.91 | 2 | 576.45 | 36.7 | 0.001 | significant |
| A-Temp | 711.4 | 1 | 711.4 | 45.29 | 0.0011 | |
| B-Time | 342.26 | 1 | 342.26 | 21.79 | 0.0055 | |
| Residual | 78.54 | 5 | 15.71 | | | |
| Lack of Fit | 78.4 | 4 | 19.6 | 139.55 | 0.0634 | not significant |
| Pure Error | 0.1404 | 1 | 0.1404 | | | |
| Cor Total | 1231.45 | 7 | | | | |
| Std. Dev. | 3.96 | | R ² | 0.9362 | Adeq Precision | 15.9384 |
| Mean | 136.55 | | Adjusted R ² | 0.9107 | | |
| C.V. % | 2.9 | | Predicted R ² | 0.8037 | | |

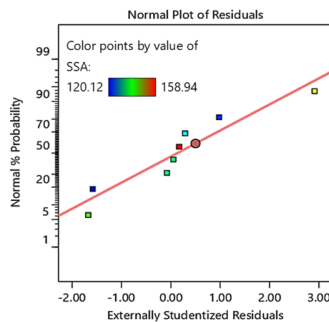
و ۰/۹۱۰۷ برای ضریب تعیین (R^2) و ضریب تعیین تعدیل شده ($Adjusted R^2$) که بسیار نزدیک به ۱ هستند، نشان می‌دهد که مدل به‌خوبی تغییرات داده‌ها را توضیح می‌دهد و مدل توانسته است ۹۳/۶۲ درصد از تغییرات داده‌ها را توضیح دهد و حتی با در نظر گرفتن تعداد متغیرهای مستقل، مدل به‌خوبی عمل می‌کند. همچنین، مقدار ۰/۸۰۳۷ برای ضریب تعیین پیش‌بینی شده ($Predicted R^2$) نشان‌دهنده میزان دقت قابل قبول مدل در پیش‌بینی داده‌های جدید است. مقدار ۱۵/۹۳۸۴ برای Adeq Precision به‌دست آمده است که این مقدار نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز بالا در مدل است. مقدار بیشتر از ۴ مطلوب محسوب می‌شود، بنابراین مدل دارای دقت مناسبی است.

با توجه به نتایج (جدول ۶)، مدل ارائه شده مقدار P-value کمتر از ۰/۰۵ دارد و مقدار مربوط به عدم انطباق (Lack of Fit) بزرگتر از ۰/۰۵ است که نشان دهنده اعتبار مدل هستند. علاوه بر این مقادیر P-value هر دو پارامتر یعنی دما و زمان خشک کردن نیز کوچکتر از ۰/۰۵ هستند که نشان دهنده تأثیرگذاری معنی‌دار این پارامترها بر سطح ویژه کاتالیست است. همچنین مقایسه دو مقدار P-value نشان می‌دهد که دمای خشک کردن می‌تواند تأثیر بیشتری نسبت به زمان خشک کردن، بر سطح ویژه کاتالیست داشته باشد.

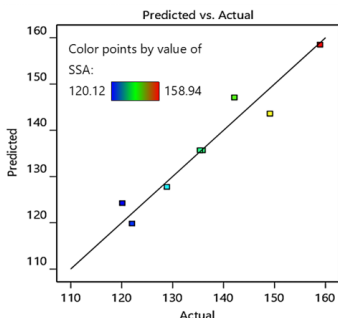
در تحلیل نتایج آزمون ANOVA، شاخص‌های متعددی مورد بررسی قرار می‌گیرند تا میزان دقت و توضیح‌دهندگی مدل ارزیابی شود. مقادیر ۰/۹۳۶۲



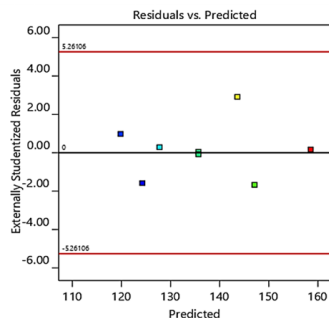
(ب)



(الف)



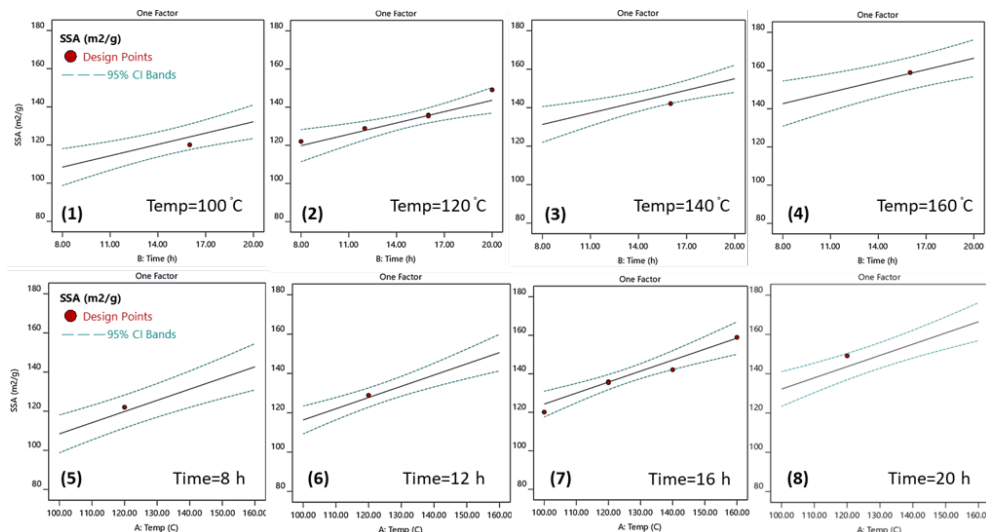
(د)



(ج)

شکل ۷: نمودارهای آماری مربوط به تحلیل واریانس سطح ویژه کاتالیست: (الف) نمودار توزیع نرمال باقیمانده‌ها، (ب) نمودار جعبه کاکس برای تعیین تبدیل توانی، (ج) نمودار باقیمانده‌ها برحسب مقادیر پیش‌بینی شده و (د) نمودار مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی

(شکل ۷) تعدادی از نمودارهای آماری مربوط به تحلیل واریانس برای سطح ویژه کاتالیست را نشان می‌دهد. (شکل ۷ الف)، نمودار توزیع نرمال باقیمانده‌ها را نشان می‌دهد. قرار گرفتن نقاط روی خط نرمال نشان‌دهنده اعتبار مدل و برقراری فرض نرمال بودن است. (شکل ۷ ب) نمودار جعبه‌ای کاکس را نشان می‌دهد. این نمودار برای تشخیص لزوم انجام تبدیل توانی مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به نتایج نشان داده شده در این نمودار لزومی به انجام تبدیل توانی نیست و مقدار پارامتر لاندای برابر با ۱ پیشنهاد شده است. (شکل ۷ ج) توزیع تصادفی باقیمانده‌ها برحسب مقادیر پیش‌بینی شده و قرارگیری تمام داده‌ها در محدوده را نشان می‌دهد. (شکل ۷ د) تطابق مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل با مقادیر واقعی داده‌ها را مقایسه می‌کند. نزدیک بودن نقاط به خط نیمساز نشان‌دهنده تطابق مناسب مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر واقعی دارد. در مجموع این نمودارها اطمینان‌پذیری مدل ارائه شده را نشان می‌دهند.



شکل ۸: ردیف اول: نحوه تغییر سطح ویژه کاتالیست با زمان خشک کردن در دمای‌های خشک کردن متفاوت (شکل‌های ۱ تا ۴) ردیف دوم: تأثیر دمای خشک کردن بر سطح ویژه کاتالیست در زمان‌های خشک کردن متفاوت (شکل‌های ۵ تا ۸)



یکسان است و میزان سطح ویژه کاتالیست با افزایش دمای خشک کردن افزایش می‌یابد.

در نهایت میزان سطح ویژه کاتالیست را می‌توان با استفاده از مدل ریاضی زیر رابطه (۹) بر اساس دما و زمان خشک کردن پیش‌بینی نمود:

$$SSA = 35.47 + 0.57 \times Temp + 1.98 \times Time + H_2O \quad (9)$$

که در رابطه (۹)، Temp دمای خشک کردن برحسب درجه سانتی‌گراد و Time زمان خشک کردن برحسب ساعت و SSA سطح ویژه کاتالیست برحسب m^2/g می‌باشد.

۳-۲-۳. نتایج تحلیل ANOVA برای گزینش پذیری تولید اتان

هنتایج تحلیل آماری ANOVA برای گزینش پذیری تولید اتان در (جدول ۷) نشان داده شده است.

نحوه تغییرات سطح ویژه کاتالیست با هر یک از متغیرهای دما و زمان خشک کردن در (شکل ۸) نشان داده شده است. نقاط قرمز در نمودارها داده‌های واقعی و خط‌چین‌های سبز رنگ محدوده نوار اطمینان ۹۵ درصد را نشان می‌دهد که انتظار داریم مقدار واقعی یک پارامتر با احتمال ۹۵ درصد در این نوار قرار گیرد. سطح ویژه کاتالیست با افزایش زمان خشک کردن افزایش می‌یابد. این روند در تمام سطوح مربوط به پارامتر دیگر یعنی دمای خشک کردن در نمودارهای ۱ تا ۴ در (شکل ۸) نشان داده شده است. با مقایسه این نمودارها می‌توان مشاهده کرد که روند تغییرات سطح ویژه در دماهای متفاوت خشک کردن تقریباً یکسان است و تنها تفاوت در این است که هر چه دمای خشک کردن افزایش می‌یابد، نمودار به سمت مقادیر بالاتر منتقل می‌شود. نمودارهای ۵ تا ۸ در (شکل ۸) نحوه تغییرات سطح ویژه با دمای خشک کردن در سطوح متفاوت از پارامتر زمان خشک کردن را نشان می‌دهند. به‌طور مشابه، روند تغییرات در تمام سطوح تقریباً

جدول ۷: نتایج تحلیل واریانس برای گزینش پذیری تولید اتان

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F-value | p-value | |
|-------------|----------------|----|--------------------------|---------|----------------|-----------------|
| Model | 16.97 | 2 | 8.49 | 10.9 | 0.015 | significant |
| A-Temp | 1.06 | 1 | 1.06 | 1.36 | 0.2958 | |
| B-Time | 15.05 | 1 | 15.05 | 19.33 | 0.007 | |
| Residual | 3.89 | 5 | 0.7782 | | | |
| Lack of Fit | 3.88 | 4 | 0.9691 | 67.07 | 0.0913 | not significant |
| Pure Error | 0.0144 | 1 | 0.0144 | | | |
| Std. Dev. | 0.8821 | | R ² | 0.9135 | Adeq Precision | 9.2234 |
| Mean | 7.08 | | Adjusted R ² | 0.8989 | | |
| C.V. % | 12.46 | | Predicted R ² | 0.8456 | | |

P-value پارامتر دمای خشک کردن بزرگتر از ۰/۰۵ است که نشان می‌دهد این پارامتر تأثیرگذاری معنی‌داری بر گزینش پذیری تولید اتان ندارد

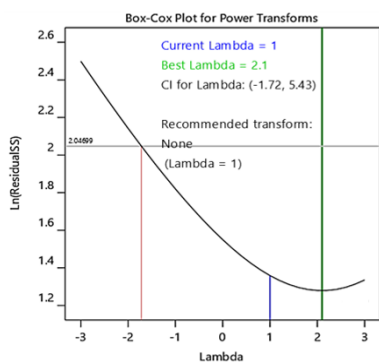
مقادیر ۰/۹۱۳۵ و ۰/۸۹۸۹ برای ضریب تعیین (R^2) و ضریب تعیین تعدیل‌شده ($Adjusted R^2$)، نشان می‌دهد که مدل به‌خوبی تغییرات داده‌ها را توضیح می‌دهد.

با توجه به نتایج (جدول ۷)، مدل ارائه شده مقدار P-value کمتر از ۰/۰۵ دارد و مقدار مربوط به عدم انطباق (Lack of Fit) بزرگتر از ۰/۰۵ است که نشان دهنده اعتبار مدل هستند. مقدار P-value پارامتر زمان خشک کردن کوچکتر از ۰/۰۵ است که نشان دهنده تأثیرگذاری معنی‌دار این پارامتر بر گزینش پذیری تولید اتان است؛ اما مقدار

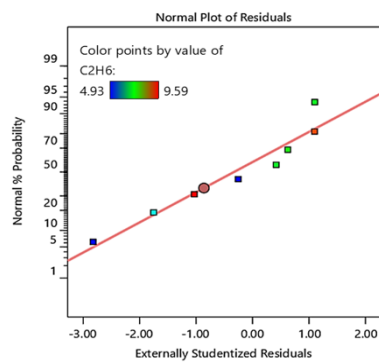
همچنین، مقدار 0.8456 برای ضریب تعیین پیش‌بینی شده $(\text{Predicted } R^2)$ نشان‌دهنده میزان دقت قابل قبول مدل در پیش‌بینی داده‌های جدید است. مقدار $9/2234$ برای Adeq Precision به دست آمده است که این مقدار نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز قابل قبول در مدل است.

(شکل ۹) تعدادی از نمودارهای آماری مربوط به تحلیل واریانس برای گزینش پذیری تولید اتان را نشان می‌دهد. قرار گرفتن نقاط روی خط نرمال در (شکل ۹ الف) نشان‌دهنده اعتبار مدل و برقراری فرض نرمال بودن است. با توجه به نتایج نشان داده شده در (شکل ۹ ب) نمودار Box-Cox بهترین مقدار برای پارامتر لاندا $2/1$ گزارش شده است، اما اعمال تبدیل توانی تغییر چندانی در برازش و دقت مدل حاصل نمی‌کند و مقدار لاندا برابر با یک (بدون تبدیل توانی) پیشنهاد شده است. (شکل ۹ ج) به خوبی توزیع تصادفی باقیمانده‌ها برحسب مقادیر پیش‌بینی شده و قرارگیری تمام داده‌ها در محدوده را نشان می‌دهد. نزدیک بودن نقاط به خط نیمساز در (شکل ۹ د) نشان‌دهنده تطابق قابل قبول مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل با مقادیر واقعی داده‌ها است.

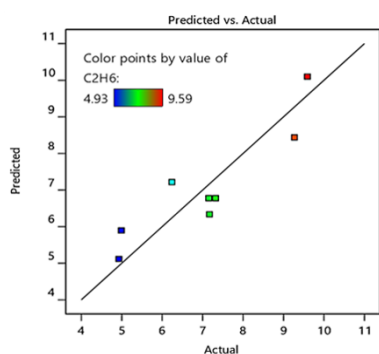
نحوه تغییرات انتخاب پذیری تولید اتان با هر یک از متغیرهای دما و زمان خشک‌کردن در (شکل ۱۰) نشان داده شده است. نقاط قرمز در نمودارها داده‌های واقعی و خط‌چین‌های سبز رنگ محدوده نوار اطمینان ۹۵ درصد را نشان می‌دهد که انتظار داریم مقدار واقعی یک پارامتر با احتمال ۹۵ درصد در این نوار قرار گیرد. لازم به ذکر است که این نمودارها در شرایط بهینه تعیین شده در روش OFAT که در بخش‌های قبلی تعیین گردید رسم شده‌اند. فرم کلی نمودارها در سایر مقادیر و سطوح پارامترها تقریباً فرم یکسانی دارد و تفاوت زیادی دیده نمی‌شود. با توجه به نتایج این نمودارها در (شکل ۱۰)، تغییرات گزینش پذیری تولید اتان با دمای خشک‌کردن با شیب و شدت بیشتری نسبت به دمای خشک‌کردن انجام می‌شود. همان‌طور که در نتایج حاصل از تحلیل واریانس در (جدول ۷) بیان شد، تأثیر دمای خشک‌کردن از نظر آماری بی‌معنا تشخیص داده شده است. همچنین، با افزایش زمان خشک‌کردن و افزایش دمای خشک‌کردن، انتخاب پذیری تولید اتان کاهش می‌یابد.



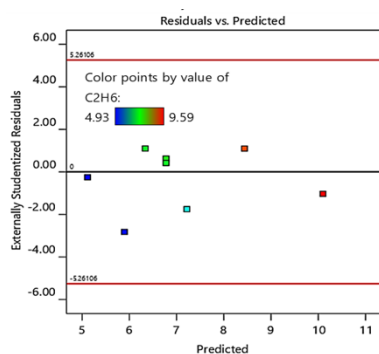
(ب)



(الف)

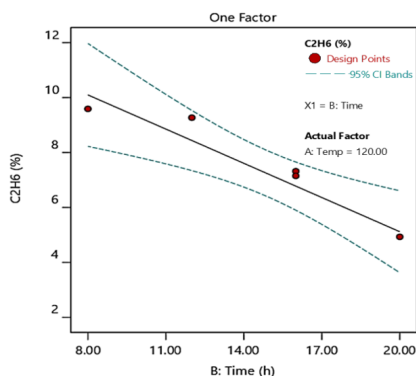


(د)

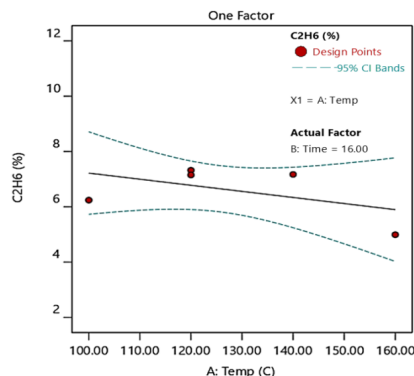


(ج)

شکل ۹: نمودارهای آماری مربوط به تحلیل واریانس گزینش پذیری تولید اتان: (الف) نمودار توزیع نرمال باقیمانده‌ها، (ب) نمودار Box-Cox برای تعیین تبدیل توانی، (ج) نمودار باقیمانده‌ها برحسب مقادیر پیش‌بینی شده و (د) نمودار مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی



(ب)



(الف)

شکل ۱۰: الف) تأثیر دمای خشک کردن بر گزینش پذیری تولید اتان (در زمان خشک کردن برابر با ۱۶ ساعت)، ب) نحوه تغییر گزینش پذیری تولید اتان با زمان خشک کردن (در دمای خشک کردن ۱۲۰°C)

بالاترین مساحت سطح نسبت به نمونه‌های کلسینه شده قبل و بعد از تست راکتوری می‌باشند و در اثر فرآیند کلسیناسیون و انجام واکنش فیشر-تروپش مساحت سطح کاهش می‌یابد. نتایج شناسایی XRD به دست آمده از نمونه‌ها نشان می‌دهد که پیش‌ساز تمام کاتالیست‌ها شامل فازهای هیدروکسیدی و کربناتی می‌باشد که این فازها در طی کلسیناسیون به فازهای اکسیدی متفاوت از ۳ فلز تبدیل می‌شوند. همچنین این نتایج نشان می‌دهد که پس از انجام واکنش فیشر-تروپش، فازهای اکسید فلزی با درجه اکسیداسیون بالاتر فلز، به فازهای اکسید فلزی با درجه اکسیداسیون پایین‌تر فلز، فازهای فلزی و فاز کربیدی تبدیل گردیده‌اند. داده‌های TPR نشان می‌دهد که رفتار احیای تمام نمونه‌های کلسینه شده حاصل از پیش‌سازهای خشک‌شده در زمان‌ها و دماهای مختلف مشابه بوده و همه نمونه‌های کلسینه شده شامل دو پیک احیا می‌باشند که در طی این دو مرحله، انواع اکسیدهای فلزی موجود در آن‌ها به فرم فلزی خود احیا می‌گردند. جهت بررسی تأثیر نسبی پارامترهای مورد بررسی، تحلیل آماری ANOVA بر روی گزینش پذیری تولید محصولات مختلف، میزان تبدیل مونوکسید کربن و سطح ویژه کاتالیست انجام گرفت. از میان پاسخ‌های انتخاب شده تنها تأثیر پارامترها بر دو پاسخ سطح ویژه کاتالیست و گزینش پذیری تولید اتان از نظر آماری معنادار تشخیص داده شد. افزایش زمان و دمای خشک کردن به صورت معناداری سبب افزایش سطح ویژه کاتالیست می‌گردد. از سوی دیگر تغییر دمای خشک کردن تأثیر معناداری بر گزینش پذیری تولید اتان نداشته و تنها پارامتر مؤثر از نظر آماری زمان خشک کردن بود. با افزایش زمان خشک کردن گزینش پذیری تولید اتان کاهش می‌یابد. در نهایت، مقادیر بهینه دمای خشک کردن ۱۵۶/۵ درجه

در نهایت میزان گزینش پذیری تولید اتان را می‌توان با استفاده از مدل ریاضی زیر بر اساس دما و زمان خشک کردن پیش‌بینی نمود:

$$Y_{C2H6} = 16.06 - 0.02 \text{ Temp} - 0.42 \text{ Time} \quad (10)$$

که در رابطه (۱۰)، Temp دمای خشک کردن بر حسب درجه سانتی‌گراد و Time زمان خشک کردن بر حسب ساعت و Y_{C2H6} گزینش پذیری تولید اتان می‌باشد.

۳-۳-۳. شرایط بهینه از نظر آماری

در مجموع با توجه به میزان مطلوبیت تولید محصولات مختلف در فرایند فیشر-تروپش که در بخش روش‌ها شرح داده شد، شرایط بهینه بر مبنای حداکثر کردن محصولات مطلوب و به حداقل رساندن محصولات با مطلوبیت کمتر از جمله اتان و همچنین حداکثر شدن سطح ویژه کاتالیست مقدار دمای خشک کردن ۱۵۶/۵ درجه سانتی‌گراد و زمان خشک کردن برابر با ۱۸/۶۲ ساعت پیش‌بینی گردید.

۴. نتیجه‌گیری

کاتالیست‌های Fe-Co-Ni ساپورت شده با MgO شده با استفاده از روش هم‌رسوبی تهیه و برای تولید الفین‌های سبک C_2-C_4 از طریق واکنش هیدروژناسیون CO مورد استفاده قرار گرفتند. اثر طیفی از شرایط خشک کردن پیش‌ساز (دما و زمان) بر عملکرد کاتالیتیکی و ساختار کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. بهترین شرایط خشک کردن پیش‌ساز با استفاده از روش سنتی (یک متغیر در هر زمان OFAT)، زمان خشک کردن ۱۶ ساعت و دمای خشک کردن ۱۲۰°C تعیین شد. نتایج حاصل از تست شناسایی BET نشان داد که در تمام نمونه‌های سنتز شده، پیش‌ساز کاتالیست دارای

2016. 59: p. 395–404.

- [7]. Liu, Q.-Y., C. Shang, and Z.-P. Liu, In Situ Active Site for Fe-Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis: Recent Progress and Future Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022. 13(15): p. 3342–3352.
- [8]. Amin, M., et al., Issues and challenges of Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Frontiers in Chemistry*, 2024. Volume 12 - 2024.
- [9]. Torres Galvis, H.M., et al., Effects of sodium and sulfur on catalytic performance of supported iron catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis of lower olefins. *Journal of Catalysis*, 2013. 303: p. 22–30.
- [10]. Liu, Y., et al., Strategic assembly of active phases on Co-Fe bimetallic catalysts for efficient Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Journal*, 2024. 494: p. 152936.
- [11]. Sonal, et al., Synergistic Effect of Fe–Co Bimetallic Catalyst on FTS and WGS Activity in the Fischer–Tropsch Process: A Kinetic Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017. 56(16): p. 4659–4671.
- [12]. Amin, M., et al., The Conversion of Waste Biomass into Carbon-Supported Iron Catalyst for Syngas to Clean Liquid Fuel Production. *Catalysts*, 2022. 12(10): p. 1234.
- [13]. Li, Y., et al., Effect of Support on Catalytic Performance of Photothermal Fischer–Tropsch Synthesis to Produce Lower Olefins over Fe₃C₂-based Catalysts. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2020. 36(6): p. 1006–1012.
- [14]. Wang, P., et al., Efficient conversion of syngas to linear α -olefins by phase-pure

سانتی‌گراد و زمان خشک‌کردن برابر با ۱۸/۶۲ ساعت با استفاده از تحلیل آماری پیش‌بینی گردید.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه سیستان و بلوچستان انجام گرفته است.

مراجع:

- [1]. Chen, G., et al., Alumina-Supported CoFe Alloy Catalysts Derived from Layered-Double-Hydroxide Nanosheets for Efficient Photothermal CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons. *Advanced Materials*, 2018. 30(3): p. 1704663.
- [2]. Zhao, Z., et al., A review of Co/Co₂C-based catalysts in Fischer–Tropsch synthesis: from fundamental understanding to industrial applications. *Chemical Communications*, 2023. 59(26): p. 3827–3837.
- [3]. Jahangiri, H., et al., A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catalysis Science & Technology*, 2014. 4(8): p. 2210–2229.
- [4]. Sun, Y., et al., Optimization using response surface methodology and kinetic study of Fischer–Tropsch synthesis using SiO₂ supported bimetallic Co–Ni catalyst. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016. 28: p. 173–183.
- [5]. Gill, S.S., et al., Combustion characteristics and emissions of Fischer–Tropsch diesel fuels in IC engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011. 37(4): p. 503–523.
- [6]. Zhang, J.p., et al., Preparation of steam activated carbon from black liquor by flue gas precipitation and its performance in hydrogen sulfide removal: Experimental and simulation works. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,



- properties of the Fe–Co–Ni catalysts for CO hydrogenation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2013. 15: p. 106–117.
- [23]. Wan, H.-j., et al., Effects of SiO₂ and Al₂O₃ on performances of iron-based catalysts for slurry Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2007. 35(5): p. 589–594.
- [24]. Xue, L., et al., Catalytic decomposition of N₂O over CeO₂ promoted Co₃O₄ spinel catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. 75(3): p. 167–174.
- [25]. Lin, H.-Y. and Y.-W. Chen, The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen. *Materials Chemistry and Physics*, 2004. 85(1): p. 171–175.
- [26]. González-Cortés, S.L., et al., Synthesis of light alkenes on manganese promoted iron and iron-cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2002. 75(1): p. 3–12.
- [27]. Hu, C.-W., et al., On the Inhomogeneity of Low Nickel Loading Methanation Catalyst. *Journal of Catalysis*, 1997. 166(1): p. 1–7.
- [28]. Chen, R., et al., Effect of Alumina Particle Size on Ni/Al₂O₃ Catalysts for p-Nitrophenol Hydrogenation*
*Supported by the Special Funds for Major State Basic Research Program of China (No.2003CB615702), the National Natural Science Foundation of China (No.20636020) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK2006722). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007. 15(6): p. 884–888.
- χ -Fe₅C₂. *Nature*, 2024. 635: p. 102–107.
- [15]. Scarfiello, C., et al., Oxide Supported Cobalt Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons: Recent Progress. *Advanced Materials Interfaces*, 2023. 10(15): p. 2202516.
- [16]. Gupta, S., et al., A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications. *Applied Catalysis A: General*, 2023. 661: p. 119254.
- [17]. Usman, M., A.G. Fareed, and M. Amin, A bibliometric analysis of CO₂ methanation: research trends and comprehension of effective catalysts. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2024. 21(5): p. 1185–1201.
- [18]. Yousefi, V. and H.-R. Kariminia, Statistical analysis for enzymatic decolorization of acid orange 7 by *Coprinus cinereus* peroxidase. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2010. 64(3): p. 245–252.
- [19]. Yousefi, V. and H.-R. Kariminia, The optimization of reactive black 5 dye removal using *Coprinus cinereus* peroxidase (CIP). *Advances in Environmental Technology*, 2024. 10(2): p. 85–101.
- [20]. Yousefi, V., Statistical investigation of pivotal physical and chemical factors on the performance of ceramic-based microbial fuel cells. *Energy Harvesting and Systems*, 2022. 9(2): p. 239–252.
- [21]. Keshavarz, M., D. Mohebbi-Kalhari, and V. Yousefi, Multi-Response Optimization of Tubular Microbial Fuel Cells Using Response Surface Methodology (RSM). *Journal of Renewable Energy and Environment*, 2022. 9(2): p. 49–58.
- [22]. Mirzaei, A.A., S. Vahid, and H.O. Torshizi, Effect of support and promoter on the catalytic performance and structural



Investigation of the Effect of Drying Conditions on the Structural Properties and Catalytic Performance of Fe-Co-Ni/MgO Catalyst for Light Olefins Production from Syngas

Samaneh Vahid^{1*}, Vajiheh Yousefi²

1. Assistant Professor, Department of Chemistry Education, Farhangian University, P.O. Box 14665-889, Tehran, Iran
2. Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

ARTICLE INFO

RESEARCH ARTICLE

Article History:

Received: 01 June 2025

Revised: 03 August 2025

Accepted: 04 September 2025

Keywords:

Fe-Co-Ni catalyst
Fischer-Tropsch synthesis
Drying conditions
Carbon monoxide hydrogenation
Statistical analysis
ANOVA

ABSTRACT

This study investigates Fe-Co-Ni catalysts prepared by co-precipitation for light olefin production via Fischer-Tropsch synthesis. The effects of drying temperature and time on MgO-supported Fe-Co-Ni catalyst performance were examined in a fixed-bed microreactor under constant conditions (GHSV = 5400 h⁻¹, H₂/CO = 1:3, pressure = 1 bar, temperature = 300°C). Drying at 120°C for 16 hours resulted in the highest catalytic activity for CO hydrogenation. Reduction behavior and surface area changes due to drying were analyzed by TPR and BET techniques, respectively. ANOVA analysis showed that both drying temperature and time significantly increased catalyst surface area (P < 0.05). However, only drying time significantly affected ethane selectivity, decreasing it with longer drying periods, while temperature had no significant impact. Optimal drying conditions were predicted at 156.5°C and 18.62 hours.

DOR: [20.1001.1.2506.1098.1404.06.13](https://doi.org/10.1001.1.2506.1098.1404.06.13)

How to cite this article

S. Vahid, V. Yousefi, Investigation of the Effect of Drying Conditions on the Structural Properties and Catalytic Performance of Fe-Co-Ni/MgO Catalyst for Light Olefins Production from Syngas. *Iranian Journal of Gas Engineering*. 2025; 12(2): 90-107. (https://www.ijge.irangi.org/article_732242.html)

* Corresponding Author.

E-mail address: samaneh.vahid@cfu.ac.ir, (S. Vahid).

Available online 22 September 2025

25885-5251/© 2014 The Authors. Published by Iranian Gas Institute.

This is an open access article under the CC BY license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)

