

Fe계 Fischer-Tropsch 반응에서 촉매활성에 대한 Cu와 K의 첨가 효과

이찬용, 김의용*

서울시립대학교 화학공학과
02504 서울특별시 동대문구 서울시립대로 163

(2018년 12월 28일 접수; 2019년 3월 1일 수정본 접수; 2019년 3월 1일 채택)

Effects of Cu and K Addition on Catalytic Activity for Fe-based Fischer-Tropsch Reaction

Chan Yong Lee, and Eui Yong Kim*

Department of Chemical Engineering, University of Seoul
163 Seoulsiripdaero, Dongdaemun-gu, Seoul 02504, Korea

(Received for review December 28, 2018; Revision received March 1, 2019; Accepted March 1, 2019)

요 약

본 연구에서는 Fischer-Tropsch 반응에서 Fe계 촉매의 환원조건과 Cu, K의 첨가에 대한 영향을 연속흐름 반응기를 통하여 살펴보았다. 반응을 위해 촉매는 균일상 침전에 의한 초기 습식침침법으로 제조하였으며 XRD, TPR, SEM 등의 기기를 통해 Al₂O₃에 담지된 Fe 촉매에 대한 물리화학적 특성을 분석하였다. 216 h의 장시간 반응운전을 통해 Fe/Cu/K 촉매의 활성과 안정성에 대하여 조사하였다. H₂와 CO의 혼합물로 촉매를 환원시키면 촉매의 활성이 향상되었는데, 이는 촉매의 표면에 iron carbides가 형성되기 때문인 것으로 XRD 분석을 통해 확인되었다. 촉매에 Cu가 첨가되면 촉매의 환원성 향상으로 인하여 반응이 빠르게 안정되어 정상상태에 일찍 도달하였다. K를 첨가하게 되면 CO의 전환율은 향상되지만 함량을 5%까지 올리면 촉매의 물리적 안정성이 감소되었다. Fe/Cu (5%)/K (1%) 촉매로 Fischer-Tropsch 반응을 수행한 결과 120 h 이후에 약 15% 정도 CO의 전환율이 감소되었으나 장기간 안정된 반응을 수행할 수 있었다.

주제어 : 철 촉매, Fischer-Tropsch 반응, 환원, Cu, K

Abstract : Effects of the Cu and K addition and the reduction condition of Fe-based catalysts for Fischer-Tropsch reaction are studied in a continuous flow reactor in this research. The catalysts for the reaction were prepared by homogeneous precipitation followed by incipient wetness impregnation. Physicochemical properties of the Al₂O₃ supported Fe-based catalysts are characterized by various methods including X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), and scanning electron microscopy (SEM). Catalytic activities and stabilities of the Fe/Cu/K catalyst are investigated in time-on-stream for an extended reaction time over 216 h. It is found that a reduction of the catalysts using a mixture of CO and H₂ can promote their catalytic activities, attributed to the iron carbides formed on the catalysts surface by X-ray diffraction analysis. The addition of Cu induces a fast stabilization of the reaction reducing the time to reach at the steady state by enhancement of catalytic reduction. The addition of K to the catalysts increases the CO conversion, while the physical stability of catalyst decreases with potassium loading up to 5%. The Fe/Cu (5%)/K (1%) catalyst shows an enhanced long term stability for the Fischer-Tropsch reaction under the practical reaction condition, displaying about 15% decrease in the CO conversion after 120 h of the operation.

Keywords : Fe catalyst, Fischer-Tropsch reaction, Reduction, Cu, K

1. 서 론

고온 고압 하에서 철, 코발트, 니켈, 루테튬 등의 촉매를 이용하여 합성가스로부터 탄화수소계 화합물을 합성하는 Fischer-

Tropsch 공정은 촉매의 종류와 반응 조건에 따라 디젤과 같은 수송용 청정연료로부터 고부가가치의 산소화합물 등 다양한 종류의 화학물질을 생산할 수 있다[1,2]. Fischer-Tropsch 공정에서 가장 핵심적인 역할을 하는 것은 촉매분야로 이에 대해

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: eykim@uos.ac.kr; Tel: +82-2-6490-2365; Fax: +82-2-6490-2364

doi: 10.7464/ksct.2019.25.1.001 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

많은 연구들이 진행되고 있다[3,4]. 니켈 촉매반응에서는 메탄이 주로 합성되는 단점이 있고, 루테튬 촉매는 가격이 비싸기 때문에 철이나 코발트 촉매가 주로 사용된다. 코발트 촉매는 수명이 길고 활성이 높지만 철 촉매에 비하여 가격이 비싸다. 반면 철 촉매는 가격이 저렴할 뿐 아니라 반응을 효율적으로 수행하기 위한 합성가스의 조성범위가 넓고, 수성반응에 대한 활성뿐 아니라 고온에서 반응이 가능하다는 장점이 있다. 따라서 코발트 촉매보다는 철 촉매에 대한 연구가 많이 진행되고 있는데, 주로 촉매활성이 높으면서 장시간 사용할 수 있는 안정된 촉매를 개발하는데 집중되고 있다[5-8]. 특히 전이금속을 조촉매로 첨가하여 촉매의 활성을 높이고, 지지체를 이용하여 촉매의 구조적 안정성을 확보하려는 연구들이 다수 수행되었다[9-13]. Cu, Mn, Zr, K, Cr 등의 첨가는 철 촉매의 활성에 영향을 준다. Fe/Mn 촉매는 생성물 중 올레핀의 선택도를 높이고 촉매를 안정화시키며, Fe/Cu/K 촉매는 Fischer-Tropsch 반응에서 CO의 전환율을 향상시킨다. 또한 촉매의 구조적 지지체로 Al₂O₃, SiO₂ 등이 많이 사용되는데 이들은 금속-지지체 간의 상호작용으로 인해 촉매의 활성이 저해 받는 것으로 보고되어 있다[14]. 하지만 금속산화물들이 지지체와 혼합되어 새로운 특성을 띄게 되면 이들 상호간 작용이 촉매의 활성에 어떤 영향을 미칠지 단정적으로 파악하기 힘들 뿐 아니라, 반응조건에 따라서도 촉매활성이 크게 차이를 보이게 된다. 본 연구에서는 Fe계 촉매에 의한 Fischer-Tropsch 반응에서 활성도 좋으면서 장시간 사용할 수 있는 촉매를 찾고자 기초적인 연구를 수행하였다. Fe/Al₂O₃ 촉매를 기본으로 촉매의 환원처리 조건에 따른 촉매의 활성변화를 고찰하였으며, Cu와 K의 농도를 달리하여 Fe 촉매에 첨가하였을 때 촉매의 활성이 받는 영향을 살펴보았다. 마지막으로 이상의 결과로부터 Fe/Cu/K 촉매를 제조하여 장시간 Fischer-Tropsch 반응을 수행하여 촉매활성을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 촉매의 제조

촉매는 중량기준으로 100Fe/17Al/xCu/yK의 형태로 조성을 달리하여 다음 절차에 따라 침전법으로 제조하였다. 증류수에 Iron (III) nitrate nonahydrate 와 copper (II) nitrate trihydrate, manganese (II) nitrate tetra-hydrate를 교반한 후 가열하여 80 °C에 도달하면 Na₂CO₃ 1몰 용액을 pH 8까지 가하여 침전시켰다. 이후 회전 증발기를 이용하여 농축시킨 후 증류수를 이용하여 세척 여과를 수차례 반복하였다. 이들을 증류수에 슬러리화 시킴과 동시에 촉매의 지지체로 Al₂O₃를 가하여 8 h 동안 60 °C에서 교반 하였고, 120 °C에서 12 h 동안 건조시켰다. 다음 Potassium carbonate anhydrous (1.5%) 용액을 분무시킨 후 120 °C에서 12 h 동안 충분히 건조시킨 후, 분쇄하여 촉매의 크기를 30-50 mesh로 성형하였다. 촉매는 사용하기 전에 400 °C에서 4 h 동안 소성시켰다.

2.2. 반응장치 및 실험방법

Fischer-Tropsch 반응실험을 위해 연속 흐름식 충전층 고압 반응기를 사용하였는데 이를 Figure 1에 나타내었다. 반응기 내 촉매 층에 촉매를 충전한 후 합성가스와 질소를 정량펌프를 이용하여 시스템 내부로 주입하였으며 MFC (mass flow controller)를 이용하여 유량을 조절하였으며 BPR (back pressure regulator)을 이용하여 반응기 내부의 압력을 조절하였다. 반응기는 직경이 3/8 인치, 길이가 30 cm인 스테인레스 스틸 관을 사용하였으며, 0.3 g의 촉매를 반응기에 채운 후, 상 하단에 세라믹 울을 채워 촉매를 고정하였다. 반응은 특별한 언급이 없는 한 250 °C, 10 bar에서 H₂/CO 비를 1.75로 일정하게 유지하면서 수행하였다. GC TCD (YL 6500GC)로 H₂, CO, CH₄ 등을 분석하였으며, GC FID (Agilent 6890N)로 생성된 액상의 물질을 분석하였다.

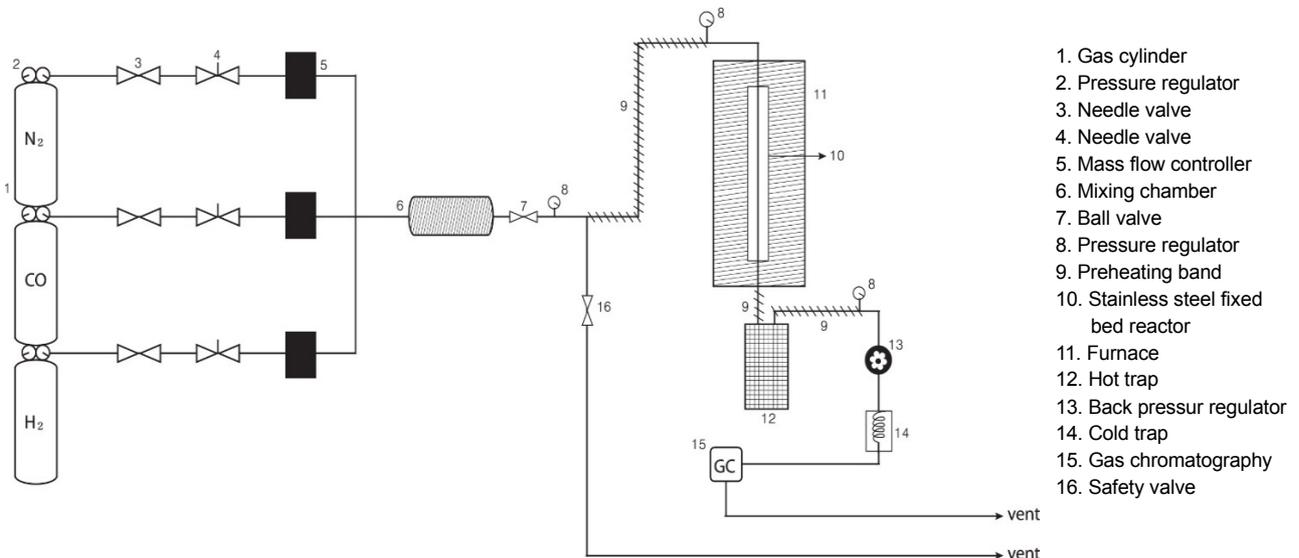


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus for Fischer-Tropsch reaction.

2.3. 촉매의 특성분석

X선 회절분석은 Cu-K α 가 부착된 X-ray diffractometer (XRD, D8-advance/Bruker) 장치를 이용하였으며, 2 min⁻¹의 속도, 40 kV 40 mA의 출력에서 5 ~ 80의 범위까지 Fischer-Tropsch 반응 전후의 촉매에 대하여 분석을 수행하였다. Fe와 Cu의 환원성 측정을 위해 Autochem II (Micromeritics)을 이용하여 H₂-TPR (temperature programmed reduction) 분석을 수행하였다. 분석 전 혼성 촉매는 먼저 Ar을 이용하여 10 min 동안 전처리하였으며 50 °C ~ 800 °C까지 10 min⁻¹의 속도로 승온시키며 10% H₂/Ar의 혼합가스를 이용하여 30 mL min⁻¹의 유속에서 TPR실험을 수행하였다. 촉매표면의 형태를 분석하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, S4200 Hitachi)을 이용하였다. Pt를 이용하여 촉매를 표면처리하였으며 반응 전과 후의 촉매표면 형태를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 환원조건에 의한 촉매활성 평가

Fischer-Tropsch 반응을 수행하기 위해 촉매의 전처리 과정으로 환원처리 하는데, 이때 유입되는 기체의 조성에 따라 촉매의 활성이 영향을 받는다. 일반적인 H₂로 환원처리 하지만 Fe계 촉매에서는 환원단계에서 CO를 함께 사용하면 촉매표면에 탄소화 되어 Fe carbide가 생성되는 것으로 알려져 있다 [8]. 따라서 Fischer-Tropsch 반응의 촉매활성을 높이기 위해 Fe/Al₂O₃ 촉매의 환원조건에의 변화에 따른 촉매의 활성을 고찰하였다. 환원조건으로 375 °C, 1 bar에서 12 h 동안 H₂만 처리했을 때와 H₂/CO의 몰 비를 2로 처리했을 때의 2종류 촉매를 준비하여 250 °C, 10 bar에서 H₂/CO의 몰 비를 1.75로 연속 공급하며 72 h 동안 Fischer-Tropsch 반응을 진행하였다. 그 결과를 반응시간 경과에 따른 CO의 전환율로 표시하여 Figure 2에 나타내었다.

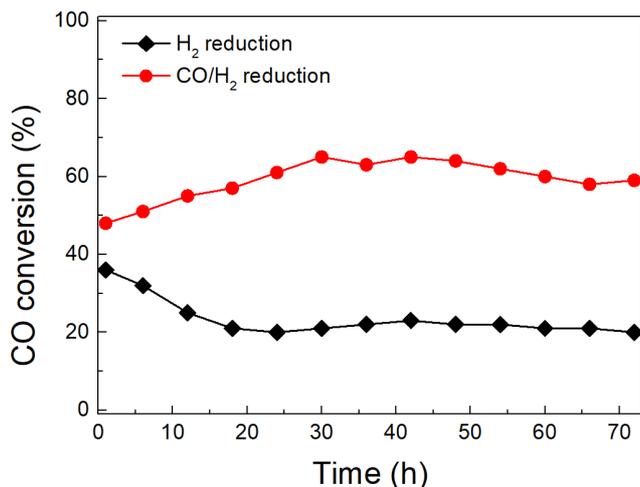


Figure 2. Changes of CO conversion with time of Fe catalysts after reduction with H₂ only, and with CO/H₂ during Fischer-Tropsch reaction.

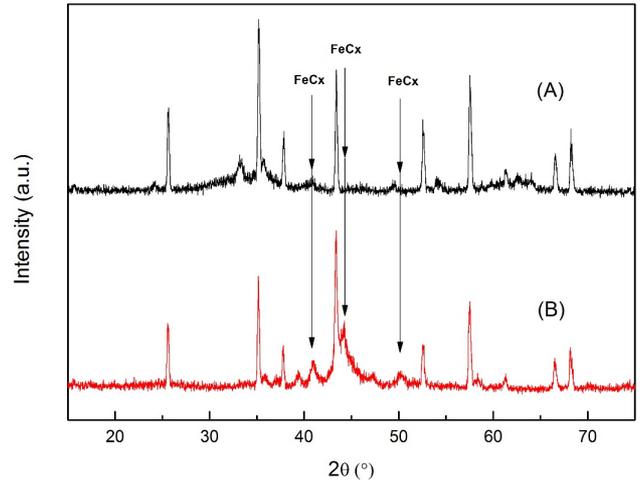


Figure 3. XRD patterns of Fe catalysts after reduction with H₂ only (A), and with CO/H₂ (B) at 375 °C for 12 h.

예상했던 바와 같이 CO를 공급하지 않고 촉매를 환원 처리했을 때가 CO를 함께 공급하여 촉매를 환원 처리했을 때에 비하여 CO의 전환율이 상대적으로 낮게 나타났다. CO를 공급하지 않고 Fischer-Tropsch 반응을 시키게 되면 초기 전환율도 36%로 낮았을 뿐 아니라 24 h 이내 전환율도 급격히 감소되어 전체적으로 25% 이하의 낮은 전환율을 얻었다. 하지만 촉매의 환원단계에서 CO를 함께 공급하여 처리한 반응에서는 초기 전환율이 48%로 H₂만으로 환원처리 한 반응에 비하여 12% 전환율이 높았으며 전환율도 점차 증가하여 36 h에서 전환율이 65%로 H₂만으로 환원처리 한 반응에 비하여 약 40% 정도 전환율이 높은 것으로 나타났다. 촉매의 환원과정에서 H₂와 함께 CO를 공급하여야 Fischer-Tropsch 반응의 전환율을 높일 수 있음을 확인하였으므로 이후의 모든 실험에서 사용한 촉매는 H₂/CO의 비를 2로 환원시켰다. Bian et al. [15]도 Fe계 촉매반응에서 H₂만으로 촉매를 환원시키게 되면 Fischer-Tropsch 반응의 전환율이 크게 낮았다고 보고한 바 있다. 다음은 환원과정에서 CO를 H₂와 함께 처리한 촉매와 그렇지 않은 촉매에 대하여 XRD 분석을 통해 촉매표면의 활성점을 확인하여 Figure 3에 나타내었다. Fe 촉매의 경우 환원과정에서 촉매표면에 탄소화로 생성되는 Fe carbides (FeCx)가 활성 중심으로 알려져 있으며 [16], 이들의 XRD 피크는 43-44°에서 나타난다. 예상했던 대로 H₂만으로 촉매를 환원한 경우와 CO를 함께 사용한 촉매의 XRD 결과를 비교하면 후자의 경우가 FeCx 활성점이 강하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로 보아 촉매의 전처리 시 CO로 인한 촉매표면의 탄소화가 촉매 활성에 직접적인 역할을 한 것으로 판단되었다. 한편 촉매 환원과정에서 H₂와 동시에 CO₂를 사용하면 Fe carbides의 비활성화를 억제시키는 효과가 있다고 보고되었다 [17].

3.2. Cu의 첨가에 의한 촉매활성 평가

Fischer-Tropsch 반응에서 Fe/Al₂O₃ 촉매는 CO의 전환율이 너무 낮은 촉매의 제조시에 Cu를 조촉매로 첨가하여 촉매의

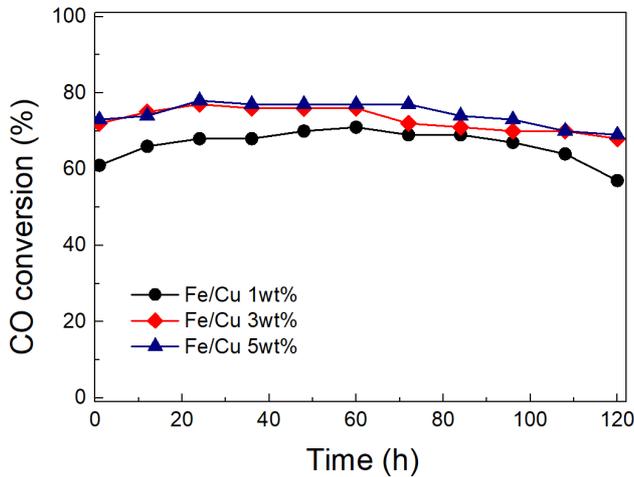


Figure 4. Changes of CO conversion with time of Fe/Cu 1 wt%, 3 wt%, and 5 wt% catalysts during Fischer-Tropsch reaction.

활성을 향상시키고 자 Cu 함량을 변화시켜 실험을 수행하였는데 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Cu를 1, 3, 5%의 농도로 함침 제조하여 환원처리 한 후 대해 H₂/CO 조성비 1.75, 반응온도 250 °C, 반응압력 10 bar에서 Fischer-Tropsch 반응을 수행하였다.

Cu의 농도가 1%로 함침 된 촉매의 경우 초기 전환율은 60%로 시작되어, 54 h에서 72%의 최대값을 나타낸 후 108 h에 64%까지 다시 감소하는 경향을 보였다.

Cu가 함침 되지 않았을 때(Figure 2)에 비하여 전반적으로 전환율은 상승하였으며, 점차 전환율이 상승하여 최대값을 가진 후 다시 저하되는 같은 양상을 보였다. 반면 Cu가 각각 3%, 5%로 첨가되었을 경우 반응 초기부터 안정된 촉매활성을 보여 약 75%의 일정한 전환율을 나타내는 것을 볼 수 있어 Cu조성이 3% 이상이 되면 반응초반 빠른 속도로 Fischer-Tropsch 반응이 정상상태에 도달하는 것으로 나타났다. 문헌보고[13, 18]로 볼 때 Cu의 첨가에 의해 Fe 산화물촉매의 환원성이 향상되었기 때문에 반응이 빠르게 정상상태에 도달된 것으로 보였다. 하지만 반응중반 이후 CO 전환율이 감소되었다.

Zhang et al. [11]은 Fe/Mn/K/SiO₂ 와 Fe/Mn/K/Cu/SiO₂의 복합촉매를 이용하여 실험을 하였는데 그 결과로 Cu의 첨가가 촉매의 초기 활성화에 영향을 주지만 반응시간이 경과될수록 CO 전환율은 같아진다고 보고한 바 있다. 다음은 Cu를 1, 3, 5%로 하여 제조한 촉매에 대하여 TPR 분석을 통해 환원온도의 변화를 살펴보았는데 그 결과는 Figure 5와 같다. Cu의 함침 조성이 1%일 때 TPR 상의 최대피크가 250 °C에서 나타나지만, 3%, 5%에서는 240 °C, 220 °C로 Cu 함량이 높아짐에 따라 환원온도가 약간 낮아지는 것으로 나타났다. 문헌에 따르면 Cu는 철 촉매를 낮은 온도에서 환원될 수 있도록 돕는 역할을 하여 촉매의 성능을 올리는 것으로 보고되고 있는데 본 실험에서 사용한 촉매들은 375 °C에서 환원시켰기 때문에 Cu 함량에 따른 환원온도의 변화가 촉매의 활성화에 영향을 주지 않을 것으로 판단되었다.

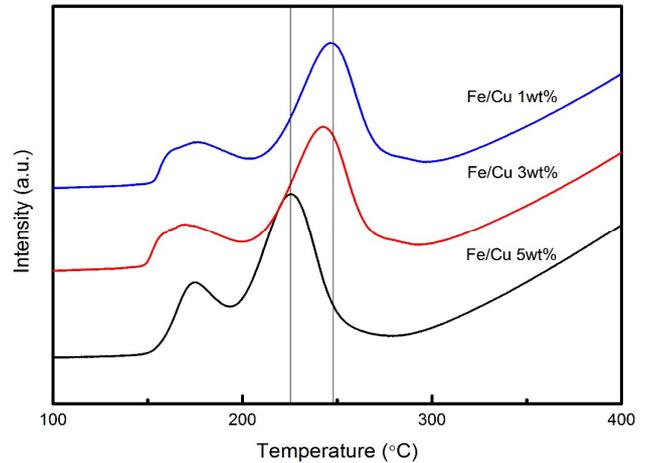


Figure 5. H₂-Temperature programmed reduction profiles of Fe/Cu 1 wt%, 3 wt%, and 5 wt% catalysts.

3.3. K의 첨가에 의한 촉매활성 평가

Fischer-Tropsch의 Fe 촉매 반응에서 Li, Na, K는 촉매표면의 염기도 변화에 따른 생성물의 사슬생장에 영향을 주는 조촉매로 알려져 있다[19]. 특히 K는 가격이 저렴하면서도 촉매표면의 염기도를 높여 고비점의 탄화수소를 생성하는 중요한 역할을 한다. K를 1, 3, 5%의 농도로 첨가하여 촉매를 제조 환원처리 한 후 H₂/CO 조성비 1.75, 반응온도 250 °C, 반응압력 10 bar에서 Fischer-Tropsch 반응을 수행하였는데 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그 결과 조촉매 K만을 사용한 Fe계 촉매의 경우 Fe/Al₂O₃ 촉매(Figure 2)에 비하여 초기 CO의 전환율이 48%에서 55%로 7% 높았으며, 반응시간이 경과됨에 따라 CO의 전환율이 65%에서 77%까지 상승하였다. 그러나 이후의 경향은 K의 함량에 따라 서로 다른 양상을 나타내었다. K가 1, 3%의 농도로 첨가된 촉매에서는 반응 중반 이후에도 CO 전환율이 감소되지 않고 일정한 수준을 유지할

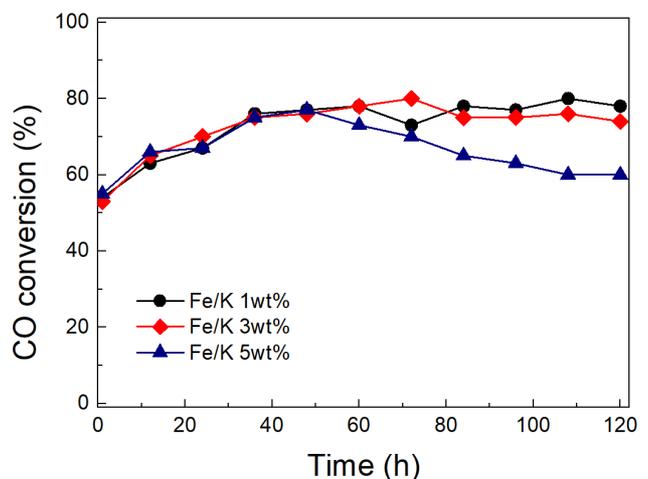


Figure 6. Changes of CO conversion with time of Fe/K 1 wt%, 3 wt%, and 5 wt% catalysts during Fischer-Tropsch reaction.

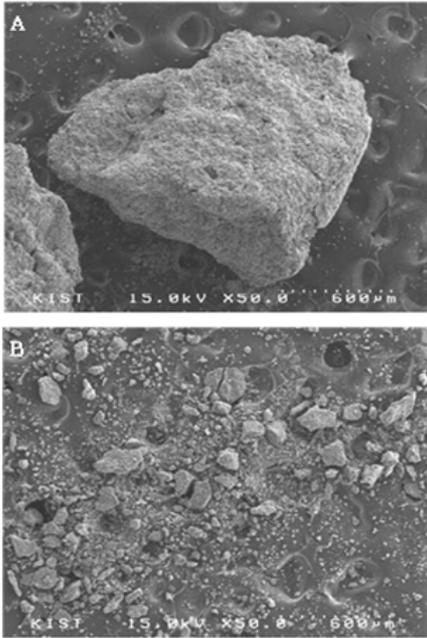


Figure 7. Scanning electron microscopy images of Fe/K 5 wt% catalyst before (A) and after (B) Fischer-Tropsch reaction.

수 있었으나, 5% 첨가된 촉매에서는 전혀 첨가되지 않은 촉매에서 보이는 것과 같이 CO의 전환율이 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 그 원인을 확인하기 위하여 반응이 끝난 후 촉매를 회수하여 SEM 분석을 하였는데 결과 Figure 7에서 보는 바와 같이 촉매의 물리적인 손상이 심각하였다. 따라서 이로 인하여 촉매가 유실되어 CO 전환율이 감소한 것으로 판단되었다. 결과적으로 K의 첨가여부는 촉매의 활성은 높일 수 있는 반면 정상상태 도달되는 시간에는 영향을 줄 수 없었으며, 함량의 적정농도에 따라 CO의 전환율 감소를 막을 수 있었다. 하지만 과량의 K의 첨가는 촉매의 구조적 안정성에 문제를 야기시킴을 확인하였다.

3.4. 촉매 조성별 생성물의 선택도 및 장시간 운전 평가

이전 실험에 각각의 촉매의 CO 전환율과 생성물의 선택도를 비교하여 Table 1에 나타내었다. Cu에 비하여 K 첨가의 경우 C₂₀₊ 고비점물의 선택도가 약 3배 정도 높았으나 그 외

Table 1. Hydrocarbon selectivity of Fe/Cu and Fe/K catalysts (reaction period: 60 ~ 100 h)

	Fe/Cu Catalyst			Fe/K Catalyst		
	Cu 1	Cu 3	Cu 5	K 1	K 3	K 5
CO Conversion	0.63	0.69	0.70	0.79	0.74	0.61
Selectivity (wt%)						
CH ₄	4.3	7.4	8.7	9.4	10.3	9.0
C ₂ -C ₄	27.6	24.8	26.1	23.1	24.1	29.1
C ₅ -C ₉	46.7	53.8	52.2	44.4	47.8	41.2
C ₁₀ -C ₁₉	22.5	18.4	19.3	24.5	16.6	16.6
C ₂₀₊	3.2	3.0	2.4	8.0	11.5	13.1

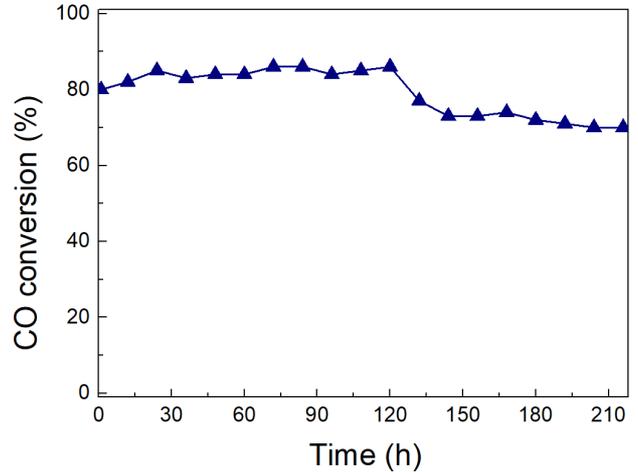


Figure 8. Changes of CO conversion with time of Fe/Cu 5 wt%/K 1 wt% catalyst during Fischer-Tropsch reaction.

의 차이는 적은 것으로 나타났다. 한편 Cu의 첨가농도에 따라 생성물의 선택도는 크게 영향을 받지 않은 반면, K는 첨가농도가 높아질수록 C₂₀₊ 생성물의 선택도가 증가되었다. Fe촉매의 Fischer-Tropsch 반응에서 Cu나 K의 첨가가 생성물의 선택도에 주는 영향에 대해 보고들이 있는데[13,20], 실험 조건에 따라 서로 상이한 결과들을 보고하고 있다. 마지막으로 Fe/Cu (5%)/K (1%) 촉매를 제조하여 환원처리 한 후 장시간 Fischer-Tropsch 반응을 수행하였다. 그 결과를 Figure 8에 나타내었는데 CO의 전환율이 120 h 동안 약 85%의 높은 값을 유지하면서 안정된 상태를 유지하였다. 이후 120 ~ 140 h의 시간대에서 CO의 전환율이 약 70%까지 급격히 감소하는 경향을 보였는데 이에 대한 원인은 아직 확인되지 않았다. 하지만 216 h의 비교적 장시간 촉매의 활성을 유지하면서 Fischer-Tropsch 반응을 수행할 수 있었으며, 보다 안정된 촉매를 개발하기 위한 연구가 지속적으로 진행될 예정이다.

4. 결론

본 연구에서는 Fischer-Tropsch 합성반응을 장기간 효율적으로 수행하기 위한 촉매를 개발하기 위하여 촉매의 환원단계 및 Cu, K 첨가에 따른 Fe촉매의 활성에 대해 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. Fe촉매의 환원처리 시 CO의 영향을 확인하였다. CO를 사용한 전처리 시 촉매 활성이 CO를 사용하지 않은 전처리 시 촉매 활성보다 높게 나타나는 데 이는 전처리 시 CO를 활용함으로써 촉매 표면에 활성종인 FeCx가 생성되기 때문으로 판단되었다. 조촉매 Cu를 활용한 촉매의 활성 평가에서는 Cu조성이 3% 이상이 되면 반응초반 빠른 속도로 Fischer-Tropsch 반응이 정상상태에 도달하는 것으로 나타났으며, 반면 K의 첨가는 촉매의 활성은 높일 수 있었다. 마지막으로 Fe/Cu (5%)/K (1%) 촉매로 장시간 Fischer-Tropsch 반응을 수행하였는데, CO의 전환율이 120 h 동안 약 85%의 높은 값을 유지하였다. 하지만 그 이후 전화

율이 감소하는 경향을 보여 장기운전을 할 수 있는 보다 안정된 촉매의 개발이 필요함을 확인하였다.

감사

이 논문은 2017년도 서울시립대학교 연구년교수 연구비에 의하여 연구되었음(This work was supported by the 2017 sabbatical year research grant of the University of Seoul).

References

- Maitlis, P. M., Quyoum, R., Long, H. C., and Turner, M. L., "Towards a Chemical Understanding of the Fischer-Tropsch Reaction: Alkene Formation," *Appl. Catal. A-Gen.*, **186**, 363-374 (1999).
- Kolbel, H., and Ralek, M., "The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase," *Catal. Rev.*, **21**, 225-274 (2006).
- Olive, G. H., and Olive, S., "Fischer-Tropsch Synthesis," *The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide*, Springer, 143-196(2018).
- Dry, M. E., "Present and Future Applications of the Fischer Tropsch Process," *Appl. Catal. A-Gen.*, **276**, 1-3 (2004).
- Arteta, L. O., Romero, M. J. V., Wezendonk, T., Kapteijn, F., and Gascon, J., "Formulation and Catalytic Performance of MOF derived Fe@C/Al Composites for High Temperature Fischer-Tropsch Synthesis," *Catal. Sci. Technol.*, **8**, 210-220 (2018).
- Nikbakht, N., Mirzaei, A. A., and Atashi, H., "Kinetic Modeling of the Fischer-Tropsch Reaction over a Zeolite Supported Fe-Co-Ce Catalyst Prepared using Impregnation Procedure," *Fuel*, **229**, 209-216 (2018).
- Teng, B. T., Chang, J., Yang, J., Wang, G., Zhang, C. H., Xu, Y. Y., and Li, Y. W., "Water Gas Shift Reaction Kinetics in Fischer-Tropsch Synthesis over an Industrial Fe-Mn Catalyst," *Fuel*, **84**, 917-926 (2005).
- Pena, D., Jensen, L., Cognigni, A., Myrstad, R., Neumayer, T., Beek, W., and Ronning, M., "The Effect of Copper Loading on Iron Carbide Formation and Surface Species in Iron-based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts," *Chem. Cat. Chem.*, **10**, 1300-1312 (2018).
- Li, J., Cheng, X., Zhang, C., Yang, Y., and Li, Y., "Effects of Alkali on Iron-based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: CO Chemisorption Study," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **396**, 174-180 (2015).
- Tao, Z., Yang, Y., Zhang, C., Li, T., Ding, M., Xiang, M., and Li, Y., "Study of Manganese Promoter on a Precipitated Iron-Based Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis," *J. Nat. Gas Chem.*, **16**, 278-285 (2007).
- Zhang, J., Yang, Y., Teng, B., and Li, T., "Study of an Iron-Manganese Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst Promoted with Copper," *J. Catal.*, **237**, 405-415 (2006).
- Mirzaei, A. A., Habibpour, R., and Kashi, E., "Preparation and Optimization of Mixed Iron Cobalt Oxide Catalysts for Conversion of Synthesis Gas to Light Olefins," *Appl. Catal. A-Gen.*, **296**, 222-231 (2005).
- Li, S., Krishnamoorthy, S., and Iglesia, E., "Effects of Zn, Cu, and K Promoters on the Structure and on the Reduction, Carburization, and Catalytic Behavior of Iron-based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts," *Catal. Lett.*, **177**, 197-205 (2001).
- Wan, H., Wu, B., Li, T., Tao, Z., Xiang, H., and Li, Y., "Effects of SiO₂ and Al₂O₃ on Performances of Iron-based Catalysts for Slurry Fischer-Tropsch," *J. Fuel Chem. Technol.*, **35**, 589-594 (2007).
- Bian, G., Oonuki, A., Koizumi, N., Nomoto, H., and Yamada, M., "Studies with a Precipitated Iron Fischer-Tropsch Catalyst Reduced by H₂ or CO," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **186**, 203-213 (2002).
- Ordonsky, V. V., Legras, B., Cheng, K., Paul, S., and Khodakov, A. Y., "Role of Carbon Atoms of Supported Iron Carbides in Fischer-Tropsch Synthesis," *Cat. Sci. Tec.*, DOI: 10.1039/c4cy01631a, 1-20 (2015).
- Wang, P., Chen, W., Chlang, F., Dugulan, A., Song, Y., Pestman, R., Zhang, K., Yao, J., Miao, P., Xu, W., and Hensen, E., "Synthesis of Stable and Low-CO₂ Selective Iron Carbide Fischer-Tropsch Catalysts," *Sci. Adv.*, **4**, DOI: 10.1126/sciadv.aau2947 (2018).
- Jin, Y., and Datye A. K., "Phase Transformations in Iron Fischer-Tropsch Catalysts during Temperature-Programmed Reduction," *J. Catal.*, **196**, 8-18 (2000).
- Khodakov, A. Y., Chu, W., and Fongarland, P., "Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels," *Chem. Rev.*, **107**, 1692-1744 (2007).
- Bukur, D. B., Lang, X., Mukesh, D., Zimmerman, W. H., Rosynek, M. P., and Li C., "Binder/Support Effects on the Activity and Selectivity of Iron Catalyst in the Fischer-Tropsch Synthesis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1588-1599 (1990).