

# 费托合成钴催化剂的失活与再生研究进展

李加波,林 泉,石玉林,胡云剑,罗 熙  
(北京低碳清洁能源研究所,北京 102211)

**摘要:**为降低费托合成钴催化剂成本,提高费托合成钴催化剂的稳定性和寿命,分析了费托合成钴催化剂的失活与再生机理,论述了费托合成钴催化剂的再生方法。结果表明,中毒、烧结长大、积碳、氧化及固相反应是造成费托合成钴催化剂失活的主要原因。通过净化原料气、调节钴与载体相互作用、调整催化剂配方及工艺条件、控制钴颗粒尺寸及体系中水和H<sub>2</sub>的分压比等措施可以提高催化剂稳定性和寿命。通过脱蜡、氧化、还原可实现催化剂再生,氧化是再生的关键步骤,要注意氧化过程中升温速率、热量移除等问题;多次的氧化和还原过程可增加再生催化剂中金属钴与还原助剂的均匀性,提高再生催化剂的活性。

**关键词:**煤间接液化;费托合成;钴催化剂;催化剂失活;催化剂再生

中图分类号:TQ529 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)04-0058-05

## Deactivation and regeneration of Fischer-Tropsch cobalt catalyst

LI Jiabo, LIN Quan, SHI Yulin, HU Yunjian, LUO Xi

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

**Abstract:** In order to decrease cost of Fischer-Tropsch cobalt catalyst and improve its stability and lifetime, the inactivation and regeneration mechanism of Fischer-Tropsch cobalt catalyst was analyzed. Based on the regeneration mechanism, the regeneration methods of Fischer-Tropsch cobalt catalyst were introduced. The results indicated that poison, sinter, carbon deposition, oxidation and solid reaction were the main causes for catalyst inactivation. The stability and lifetime of Fischer-Tropsch cobalt catalyst could be improved by purifying feed gas, regulating reaction between cobalt and support, improving catalyst formulation and process, controlling cobalt particle size and partial pressure ratio between H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>. The catalyst could be regenerated by de-wax, oxidation and reduction, oxidation was the critical step. The heating rate and heat removal should be controlled during oxidation process. Multi-oxidation and reduction could improve the uniformity of cobalt and reduction agents, and improved the activity of catalyst.

**Key words:** indirect coal liquefaction; Fischer-Tropsch synthesis; cobalt catalyst; catalyst deactivation; catalyst regeneration

## 0 引 言

2012年我国石油对外依存度已达到56.4%,石油对外依存度过高已成为影响我国经济发展和能源安全的主要因素之一。我国资源禀赋的特点是富煤、贫油、少气,实现煤炭清洁高效利用,是我国能源安全的基本要求。通过煤炭清洁转化实现石油替代,利于降低我国石油对外依存度,保障能源安全<sup>[1]</sup>。另外,据预测我国页岩气储量丰富,尽管目

前我国页岩气的勘探和开发还处于起步阶段,但未来页岩气的大规模开发必然降低天然气成本<sup>[2]</sup>。在满足城市燃气、天然气发电等需求的前提下,发展天然气合成油(GTL)也能降低我国石油对外依存度,保障我国能源安全。

费托合成是以煤、天然气等气化得到的合成气为原料,在催化剂作用下制备清洁液体燃料的技术,其核心是费托合成反应器和催化剂。费托合成催化剂主要分为铁催化剂和钴催化剂,与铁催化剂相比,

收稿日期:2015-03-05;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.04.016

基金项目:神华集团科技创新基金资助项目(ST930012SH11)

作者简介:李加波(1982—),男,山东沂水人,工程师,博士,现从事费托合成钴催化剂研发工作。E-mail:lijiaobo@nicenergy.com

引用格式:李加波,林 泉,石玉林,等.费托合成钴催化剂的失活与再生研究进展[J].洁净煤技术,2015,21(4):58-62.

LI Jiabo, LIN Quan, SHI Yulin, et al. Deactivation and regeneration of Fischer-Tropsch cobalt catalyst[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4): 58-62.

钴催化剂具有高活性、高重质烃选择性、低水煤气变换等优点。Sasol 在卡塔尔的 GTL 装置于 2007 年建成投产,采用浆态床反应器和钴基费托合成催化剂,产能为 34000 桶/d,目前 Sasol 正积极推进其在美国路易斯安那州的 Lake Charles、乌兹别克斯坦、尼日利亚的 GTL 项目<sup>[3]</sup>。Shell 位于马来西亚 Bintulu 的 GTL 工厂(14700 桶/d),于 1993 年建成投产,采用固定床反应器和钴基费托合成催化剂;Shell 在卡塔尔的 Pearl GTL 项目于 2011 年 5 月建成投产,生成能力为 14 万桶/d<sup>[4]</sup>。

与费托合成铁催化剂相比,钴催化剂的主要缺点是价格昂贵,这就要求钴催化剂具有较高的抗失活能力,提高其稳定性和寿命,同时对失活的催化剂进行再生处理,降低催化剂成本。笔者系统介绍了费托合成钴催化剂的失活原理,基于再生机理论述了费托合成钴催化剂的再生方法,以期提高费托合成钴催化剂的稳定性和寿命。

## 1 费托合成钴催化剂的失活

### 1.1 中毒

钴基费托合成催化剂的活性相是金属钴,合成气中的  $H_2S$  杂质能引起活性相中毒,从而引起催化剂失活。Øyvind 等<sup>[5]</sup>以 12% Co/0.3% Re/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为催化剂,在固定床反应器上,温度 483 K、压力 2 MPa、氢碳比 2.1 的条件下,考察合成气中  $H_2S$  杂质对费托合成钴催化剂性能的影响。结果表明,在前 85 h 反应时间内,纯合成气条件下催化剂活性缓慢降低,加入  $2.5 \times 10^{-6}$  的  $H_2S$  后,催化剂活性显著降低。表征发现新鲜催化剂钴的面积为  $7.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,加入  $2.5 \times 10^{-6}$  的  $H_2S$  后活性相金属钴的面积变为  $4.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,这说明硫对活性相钴有很强的毒害作用,直接导致了催化剂活性的降低。Sparks 等<sup>[6]</sup>以 0.5% Pt/25% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂,在搅拌釜反应器上,温度 215 °C、压力 1.74 MPa、氢碳比 2.03、空速 2590 mL/(g·h) 条件下,考察  $H_2S$  含量对费托反应活性的影响,发现当  $H_2S$  含量低于  $500 \times 10^{-9}$  时,催化剂活性 5~10 d 内没有显著降低,但当  $H_2S$  含量大于  $500 \times 10^{-9}$  时,催化剂活性随着  $H_2S$  含量的增加而快速失活。

合成气中的杂质  $NH_3$  浓度较高时也会对费托合成钴催化剂有一定的毒害作用。Øyvind 等<sup>[5]</sup>以 12% Co/0.3% Re/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为催化剂,在固定床反

应器上,温度 483 K、压力 2 MPa、氢碳比 2.1 的条件下,考察合成气中  $NH_3$  杂质对费托合成钴催化剂性能的影响,发现  $NH_3$  对催化剂活性影响不大,加入  $4 \times 10^{-6}$  的  $NH_3$  并没有引起催化剂活性的降低。Pendyala 等<sup>[7]</sup>以含有助剂铂的 25% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂,在搅拌釜反应器上,温度 220 °C、压力 1.9 MPa、氢碳比 2、空速 5000 mL/(g·h) 的条件下,发现合成气中添加  $10 \times 10^{-6}$  的  $NH_3$  后,CO 转化率首先急剧降低,之后基本保持不变;增加  $NH_3$  浓度,并没有引起催化剂活性的显著降低,合成气中  $NH_3$  浓度为  $1 \times 10^{-6} \sim 1200 \times 10^{-6}$  时, $NH_3$  对催化剂活性的影响基本一致;氨气化学吸附表征发现,还原后的催化剂在  $1 \times 10^{-6}$  的  $NH_3$  下就能达到一个 Langmuir 型的等温饱和吸附,这就是继续增加  $NH_3$  浓度不影响催化剂活性的原因。

对于费托合成钴催化剂,合成气中的杂质如  $H_2S$  和  $NH_3$  都会毒害催化剂,造成催化剂活性降低。其中  $H_2S$  毒害作用更大, $H_2S$  会与活性相反应,造成活性相表面积降低;而  $NH_3$  则是在金属钴表面发生吸附。提高催化剂的寿命必须严格控制合成气中  $H_2S$  和  $NH_3$  等杂质,特别是  $H_2S$  含量。

### 1.2 烧结长大

费托合成钴催化剂是负载型催化剂,活性相金属钴纳米颗粒分散于载体表面。在催化剂还原和反应过程中,若金属钴的纳米颗粒长大,会造成金属钴表面积降低,进而降低催化剂活性。

钴颗粒的烧结长大一般发生在费托合成钴催化剂运行初期<sup>[8]</sup>,反应体系中水的存在会加速钴颗粒在载体表面的烧结长大<sup>[9-10]</sup>,载体与钴的相互作用是影响钴颗粒烧结长大的主要因素。Tsakoumis 等<sup>[11]</sup>以碳纳米管为载体,制备了钴含量 12% 的费托合成钴催化剂,在纯  $H_2$  下进行还原,以 3 °C/min 升温至 400 °C 后保持 4 h,还原过程中发现钴颗粒从理论上的 13.3 nm 增至 17.9 nm。在温度 215 °C、压力 1.8 MPa、氢碳比 2 的条件下,诱导期(前 10 h)内发现氧化钴被继续还原,还原度从 86.5% 升至 90%,而钴晶粒从 17.9 nm 增至 22 nm。反应 30 h 后,催化剂在纯  $H_2$  下,以 3 °C/min 升温至 400 °C 保持 4 h,金属钴平均粒径增至 32 nm。Tavasoli 等<sup>[12]</sup>分别以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和活性炭为载体,制备了催化剂 20% Co/r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 20% Co/CNF,在温度 220 °C、压力 2 MPa、空速 2700 mL/(g·h) 的反应条件下,固定床反应器上连续运转 720 h 后发现,对于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载

体的催化剂,钴的平均颗粒直径从 15.9 nm 增至 18.4 nm,而以活性炭为载体的催化剂,钴的平均颗粒直径从 11.2 nm 增至 17.8 nm。由于金属钴与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相互作用大于金属钴与活性炭的相互作用,金属钴在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面不易移动,从而降低发生团聚长大的几率。

金属钴与载体之间相互作用不同时,载体表面的金属钴烧结长大能力也不同。提高金属钴与载体之间的相互作用,可减少金属钴的烧结长大,延长催化剂寿命。

### 1.3 积碳

费托合成钴催化剂运行过程中也存在积碳问题,造成其活性降低。Pena 等<sup>[13]</sup>以 15%  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂,在搅拌釜反应器上,温度 220 °C、压力 2 MPa、转速 1000 r/min 条件下,考察反应过程中催化剂表面的积碳情况,发现催化剂表面碳物种主要为蜡、强烈吸附的烃、无定形的高分子碳,加氢氢解温度分别为 250~275、325~350、400~450 °C;氢碳比 2,空速较高时,只有少量强烈吸附的烃及无定形的高分子碳产生;氢碳比 2,空速较低时,或氢碳比 1 时,会产生大量的沉积碳物种,强烈吸附的烃以及沉积的高分子碳导致催化剂失活。Pena 等<sup>[14]</sup>对反应结束后的催化剂进行脱蜡处理,发现催化剂表面强烈吸附的碳物种主要是  $\alpha$ -烯烃,  $n$ -烷烃,支链烷烃,2-甲基支链脂肪醛,2-酮;碳在钴颗粒和载体表面都有沉积,可能是首先沉积在钴表面,之后迁移到载体上,沉积在载体上的碳难以加氢氢解。

对于费托合成钴催化剂表面高分子碳的形成机理,有学者进行了研究。Weststrate 等<sup>[15]</sup>指出钴催化剂表面中间体乙炔基  $\text{CH}-\text{HC}$  可参加链增长过程,同时也可以发生副反应,通过环状聚合形成芳环。由于中间体乙炔基  $\text{CH}-\text{HC}$  参与的链增长降低了芳环结构形成几率,第一个芳环形成之后需要脱氢反应,才能继续形成芳香族高分子碳,而钴催化剂表面氢的存在则抑制了脱氢反应,所以钴催化剂表面高分子碳的形成速度很慢,远小于链增长的速度。由于芳环的形成是不可逆的,长期运行会造成碳积累,芳环上的碳脱氢后,与长链的炔基结合,形成沥青质类型的积碳。

Park 等<sup>[16]</sup>以 0.2%  $\text{Pt}(\text{Ru})/20\% \text{Co}/0.2\% \text{P}-\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂,固定床还原后转移到搅拌釜反应器内进行反应,在温度 230 °C、压力 2 MPa、空速 2000  $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 、氢碳比 2 的反应条件下运行 1000

h,发现以 Pt 为助剂时催化剂失活速率更慢,通过对反应后的催化剂进行加氢表征,发现 Pt 为助剂的催化剂产生的高分子碳更少。

在费托合成钴催化剂长期运行过程中,积碳也会造成催化剂失活。通过调节催化剂自身组成,优化运行过程中氢碳比、空速等工艺条件,可在一定程度上减缓积碳,延长催化剂的寿命。

### 1.4 氧化及固相反应

水是费托反应的主要副产物,在费托反应条件下,非负载的钴颗粒被水氧化的反应在热力学上是不利的<sup>[17]</sup>,但是当金属钴以纳米颗粒的形式分散于载体表面时,在一定条件下也会发生氧化,从而导致催化剂失活。Steen 等<sup>[18]</sup>研究表明,由于纳米钴颗粒具有较高的表面能,在费托反应条件下,水与  $\text{H}_2$  的压力比为 1.0~1.5,钴颗粒小于 4~5 nm 时会发生氧化。热力学计算结果表明,当温度为 220 °C 时,小于 4.4 nm 钴颗粒能够被氧化,当温度升至 250 °C 时,小于 4.3 nm 钴颗粒能够被氧化。负载的金属钴在费托反应条件下是否发生氧化,除与自身粒径有关外,还与体系中水与  $\text{H}_2$  的分压比有关。Loosdrecht 等<sup>[19]</sup>论述了费托合成钴催化剂氧化的研究进展,结合自身试验表征,指出钴颗粒是否被氧化与钴颗粒大小及水与  $\text{H}_2$  的分压比有关,钴颗粒尺寸越小,反应体系中水与  $\text{H}_2$  的分压比越高,钴颗粒越容易被氧化。

热力学计算表明,CoO 与载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应生成难还原的铝酸钴的反应是有利的<sup>[17]</sup>,这说明钴颗粒被氧化成 CoO 后,可与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生固相反应。由于涉及到 CoO 向载体内部的扩散,CoO 与载体的反应在动力学上是一个慢反应<sup>[20]</sup>。费托反应副产物——水能使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面水合,促进与载体具有强相互作用的 CoO 的扩散,增加了铝酸钴的形成速度<sup>[21]</sup>。Tavasoli 等<sup>[22]</sup>以 30%  $\text{Co}/\text{Ru}/\text{r}-\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂,在固定床反应器上,温度 220 °C、压力 2 MPa、氢碳比 2 的条件下,考察了催化剂的反应性能。在前 250 h 内催化剂快速失活,活性降低 9%,此阶段水分压与 CO 和  $\text{H}_2$  的总压之比为 0.8~1.3。较高的水分压使钴颗粒氧化,同时 CoO 与载体相互作用增强导致钴铝混合氧化物  $x\text{CoO}-y\text{Al}_2\text{O}_3$ 、难还原的铝酸钴(2.3%的钴转变为铝酸钴)形成也是此阶段催化剂失活的原因。在后 750 h 内催化剂失活趋于平缓,活性降低 2.3%,此阶段的失活主要是由于积碳及钴颗粒烧结长大。

氧化及固相反应也会造成费托合成钴催化剂失活,氧化不仅与钴颗粒尺寸有关,还与体系中水与 $H_2$ 的分压比有关,增加钴颗粒直径,降低体系中水与 $H_2$ 的分压比,可减少钴的氧化,降低固相反应的发生,从而延长催化剂寿命。

## 2 费托合成钴催化剂的再生

### 2.1 费托合成钴催化剂的再生机理

费托合成钴催化剂失活机理包括中毒、烧结长大、积碳、氧化及固相反应。合成气中 $H_2S$ 等杂质对费托合成钴催化剂有很强的毒害作用,所以费托合成钴催化剂工业运行时,原料合成气都要经过一系列净化处理,以保证费托合成钴催化剂不因中毒而严重失活。

对于积碳,再生时可通过氧化的方式去除金属钴表面沉积的碳,脱碳过程中钴被氧化生成的四氧化三钴可通过 $H_2$ 还原转化成金属钴。对于烧结长大,需要采取措施使得长大的钴颗粒在载体表面再分布,对应的再生处理措施包括氧化和还原。氧化的再生处理措施是 $H_2$ 还原。对于固相反应,金属钴与 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 等载体固相反应生成的铝酸钴、硅酸钴等物种很难被还原,无法再生。固相反应生成的难以还原的物种数量一般很少,对再生催化剂影响也较小。反应结束后费托合成钴催化剂孔道中填充了蜡,进行再生处理前必须进行催化剂脱蜡,因此,费托合成钴催化剂的再生处理措施包括脱蜡、氧化、还原三步。

氧化是钴催化剂再生的关键环节,通过氧化可去除沉积的碳,同时氧化过程中金属钴颗粒由于Kirkendall效应会产生一个中空的氧化钴颗粒,在后续还原过程中,该氧化钴颗粒的壳层分解,形成多个较小的金属钴颗粒,使烧结长大的钴颗粒得以在载体表面重新分布<sup>[23-24]</sup>。根据Kirkendall机理,钴颗粒越大扩散越慢,最终被完全氧化形成中空结构的速度就越慢。为了保证钴尽可能分散,氧化时需控制升温速率来产生中空的氧化钴壳层,并将产生的热量及时移除,以防引起钴与载体相互作用物种的形成<sup>[24]</sup>。

再生过程会影响金属钴与还原助剂的均匀性。Weststrate等<sup>[25]</sup>在 $Al_2O_3$ 膜和 $SiO_2$ 膜上,通过共浸渍方法制备了含有助剂铂的钴催化剂,发现焙烧、还原后钴和铂混合均匀,以合金的形式存在。而对还原后的催化剂进行焙烧时,由于Kirkendall效应,钴

会扩散穿过氧化钴层被氧化,导致钴颗粒形成中空壳层结构,而铂不参与这个过程,从而与外围壳层的氧化钴分离开来,以铂颗粒的形式随机附着分布在中空结构内层。当再次还原时,中空的氧化钴壳层被还原,壳层分解为小颗粒,铂颗粒与形成的钴颗粒结合在一起,但此时铂在小颗粒之间的分布均匀性变差。多次的氧化和还原过程可增加再生催化剂中金属钴与还原助剂的均匀性。

### 2.2 费托合成钴催化剂的再生工艺

Jan等<sup>[26]</sup>提出了一种催化剂( $Co/Pt/Al_2O_3$ )再生方法。废催化剂首先通过溶剂洗涤萃取、惰性介质汽提等方式进行脱蜡,然后对催化剂进行钝化,再用含氧气体( $O_2$ 体积分数大于3%)对脱蜡催化剂进行氧化处理。氧化时催化剂处于流化状态,温度为 $150 \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ ,空速为 $100 \sim 20000\text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ ,升温速率为 $0.1 \sim 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,氧含量逐渐增至21%,氧化过程中要用冷却装置取热。氧化后对催化剂进行还原。再生时氧化、还原过程至少要循环一次。

Huang等<sup>[27]</sup>提出了浆态床反应器中钴催化剂( $Co/Ru/Al_2O_3$ )的再生工艺。该工艺包括以下步骤:①将催化剂从浆态床反应器中取出;②对催化剂进行脱蜡和干燥处理,使催化剂颗粒可以流化;③用 $O_2$ 将催化剂颗粒氧化,以 $0.06 \sim 1.11\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $232 \sim 482\text{ }^\circ\text{C}$ ,并保持 $4 \sim 24\text{ h}$ ,氧化气流中氧含量逐渐从2%升至21%,使 $O_2$ 不完全燃烧,保持尾气中 $CO_2$ 体积分数小于 $100 \times 10^{-6}$ ;④用 $H_2$ 还原氧化后的催化剂;⑤将还原后的催化剂与烃混合制得再生后的催化剂浆液。其中③和④循环2次或多次直至催化剂还原到理想的活性水平。

## 3 结 语

费托合成钴催化剂的失活机理包括中毒、烧结长大、积碳、氧化及固相反应等,针对性地采取措施可提高催化剂的寿命。通过原料气净化,特别是降低 $H_2S$ 含量可避免催化剂因中毒而造成的失活;通过增强钴与载体相互作用,可减少因钴颗粒的烧结长大而造成的失活;通过催化剂配方调整、优化氢碳比和空速等工艺参数可减缓因积碳而造成的失活;通过调整钴颗粒的尺寸、体系中水与 $H_2$ 的分压比可减少因氧化及固相反应而造成的失活。针对费托合成钴催化剂的失活机理,通过脱蜡、氧化、还原可

实现催化剂的再生,氧化是再生的关键步骤,要注意升温速率、热量移除等问题,多次的氧化和还原过程可增加再生催化剂中金属钴与还原助剂的均匀性,提高再生催化剂的活性。

#### 参考文献:

- [1] 张玉卓. 神华低碳清洁能源技术探索与实践[J]. 煤炭经济研究, 2012, 32(2): 5-12.
- [2] 阮东平. 页岩气开发现状及神华页岩气发展前景浅析[J]. 神华科技, 2014, 12(1): 3-6.
- [3] 吴长彧, 王栋, 胡静, 等. 天然气合成基础油发展现状及展望[J]. 现代化工, 2014, 34(3): 5-9.
- [4] 高振, 侯建国, 王秀林, 等. 天然气合成油(GTL)技术的工业化进展及发展趋势[J]. 山东化工, 2014, 43(4): 56-59.
- [5] Øyvind B, Nina H, Bjørn C E, *et al.* Effect of biomass-derived synthesis gas impurity elements on cobalt Fischer-Tropsch catalyst performance including in situ sulphur and nitrogen addition[J]. Journal of Catalysis, 2011, 279(1): 163-173.
- [6] Sparks D E, Jacobs G, Gnanamani M K, *et al.* Poisoning of cobalt catalyst used for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catalysis Today, 2013, 215: 67-72.
- [7] Pendyala V R, Gnanamani M K, Jacobs G, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis: effect of ammonia impurities in syngas feed over a cobalt/alumina catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 468(1): 38-43.
- [8] Jacobs G, Patterson P M, Zhang Y Q, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis: deactivation of noble metal-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 233(2): 215-226.
- [9] Bartholomew C H. Sintering kinetics of supported metals: new perspectives from a unifying GPLE treatment[J]. Applied Catalysis A: General, 1993, 107(1): 1-57.
- [10] Bezemer G L, Remans T J, Bavel A P, *et al.* Direct evidence of water-assisted sintering of cobalt on carbon nanofiber catalysts during simulated Fischer-Tropsch conditions revealed with in situ mossbauer spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(25): 8540-8541.
- [11] Tsakoumis N E, Dehghan R, Johnsen R E, *et al.* A combined in situ XAS-RRPD-Raman study of Fischer-Tropsch synthesis over a carbon supported Co catalyst[J]. Catalysis Today, 2013, 205: 86-93.
- [12] Tavasoli A, Karimi S, Taghavi S, *et al.* Comparing the deactivation behaviour of Co/CNT and Co/r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano catalysts in Fischer-Tropsch synthesis[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2012, 21(5): 605-613.
- [13] Pena D, Griboval-Constant A, Lecocq V, *et al.* Influence of operating conditions in a continuously stirred tank reactor on the formation of carbon species on alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts[J]. Catalysis Today, 2013, 215: 43-51.
- [14] Pena D, Griboval-Constant A, Lancelot C, *et al.* Molecular structure and localization of carbon species in alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts in a slurry reactor[J]. Catalysis Today, 2014, 228: 65-76.
- [15] Weststrate C J, Ciobica I M, Saib A M, *et al.* Fundamental issues on practical Fischer-Tropsch catalysts: how surface science can help[J]. Catalysis Today, 2014, 228: 106-112.
- [16] Park S J, Bae J W, Lee Y J, *et al.* Deactivation behaviors of Pt or Ru promoted Co/P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during slurry-phase Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catalysis Communications, 2011, 12(6): 539-543.
- [17] Berge van P J, Loosdrecht van de J, Barradas S, *et al.* Oxidation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts as a deactivation mechanism[J]. Catalysis Today, 2000, 58(4): 321-334.
- [18] Steen van E, Claeys M, Dry M E, *et al.* Stability of nanocrystals: thermodynamic analysis of oxidation and re-reduction of cobalt in water/hydrogen mixtures[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(8): 3575-3577.
- [19] Loosdrecht van de J, Balzhinimaev B, Dalmon J A, *et al.* Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: deactivation by oxidation? [J]. Catalysis Today, 2007, 123(4): 293-302.
- [20] Bolt P H, Habraken F H, Geus J W. Formation of nickel, cobalt, copper, and iron aluminates from  $\alpha$ - and  $\gamma$ -alumina-supported oxides: a comparative study[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 135(1): 59-69.
- [21] Sirinjruphana A, Horvath A, Goodwin J G, *et al.* Cobalt aluminate formation in alumina-supported cobalt catalysts: effects of cobalt reduction state and water vapor[J]. Catalysis Letters, 2003, 91(2): 89-94.
- [22] Tavasoli A, Reza M, Abbaslou M, *et al.* Deactivation behavior of ruthenium promoted Co/r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in Fischer-Tropsch synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 346(1): 58-64.
- [23] Weststrate C J, Hauman M M, Moodley D J, *et al.* Cobalt Fischer-Tropsch catalyst regeneration: the crucial role of the Kirkendall Effect for cobalt redispersion[J]. Topics in Catalysis, 2011, 54(13): 811-816.
- [24] Saib A M, Gauche J L, Weststrate C J, *et al.* Fundamental science of cobalt catalyst oxidation and reduction: applied to the development of a commercial Fischer-Tropsch regeneration process[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, 53(5): 1816-1824.
- [25] Weststrate C J, Saib A M, Niemantsverdriet J W. Promoter segregation in Pt and Ru promoted cobalt model catalysts during oxidation-reduction treatments[J]. Catalysis Today, 2013, 215: 2-7.
- [26] Jan V L, Adriaan B W. Catalysts: World Intellectual Property organization, 2010/070475A1 [P]. 2010-06-24.
- [27] Huang J R, Agee K L, Arcuri K B, *et al.* Process for regenerating a slurry Fischer-Tropsch catalyst: US, 6812179B2 [P]. 2002-12-05.