

氧化铝负载 Co 基 F-T 合成催化剂还原性能

侯朝鹏, 孙霞, 王倩, 刘斌, 吴玉, 夏国富, 李明丰, 聂红, 李大东

(中国石化 石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要: 采用 XRD、TPR、XPS 和 H_2 -TPD 等技术对 Co/Al_2O_3 催化剂的还原性能进行了研究. 还原温度低时, 催化剂中 Co 物种还原不充分, 活化不够, 催化剂的 F-T 合成反应活性偏低; 高温还原时, 由于催化剂中金属钴颗粒聚集和增大使活性组分的有效活性面积减小, 催化剂的 F-T 合成反应活性下降. 还原温度在 400 ~ 500 °C 之间存在最佳值, 在此温度区间内对催化剂进行还原活化, 催化剂的性能相对较好.

关键词: F-T 合成; 氧化铝; 催化剂; 还原温度

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

F-T 合成钴催化剂反应活性相为金属态的钴^[1, 2], 而焙烧后催化剂钴以氧化物形式存在, 因此催化剂在反应前需用 H_2 还原活化, F-T 合成反应性能受还原活化条件的影响^[3]. 还原活化条件和方式影响催化剂中 Co 的还原度和分散度, 从而影响 F-T 合成性能. 还原温度是重要的控制参数, 在获得好的 F-T 合成性能条件下, 应选择尽可能低的还原温度, 因为高温还原催化剂时金属 Co 易烧结聚集, 使 Co 的活性比表面和分散度降低. 因此, 在获得好的 F-T 合成反应性能条件下, 应选择尽可能低的还原温度.

还原温度作为影响催化剂性能的关键因素之一, 人们进行了广泛的研究. Iglesia^[3] 对前人的研究工作进行了总结, 发现 Co 的分散度与催化剂还原时的升温速率等因素密切相关, 还原时升温速率过快, 短时间内产生较多的水, 易使金属 Co 聚集, Co 分散度降低, 因此, Iglesia 认为钴催化剂还原时宜选择较高的 H_2 流速和较慢的升温速率. Iglesia 同时注意到催化剂在没有焙烧的情况下直接还原, 可进一步提高催化剂 Co 分散度. 为改善 F-T 合成性能, 也采用还原—氧化—再还原的预处理模式^[3-5]. 张永青等^[6] 制备了 SiO_2 气凝胶超细粉、 ZrO_2 - SiO_2 超细复合氧化物载体负载的催化剂以及 Co/ZrO_2 - SiO_2 超细粒子催化剂, 考察了还原温度对 Co/ZrO_2 - SiO_2 催化剂 F-T 合成反应性能的影响. 结

果表明, 过高的还原温度对合成重质烃不利, 综合 F-T 合成反应活性和 C_5^+ 选择性两方面因素, 超细 Co/ZrO_2 - SiO_2 催化剂合成重质烃的最佳还原温度为 400 °C. 另外, 在工业生产中, 还原温度高对反应器的构造和材质的要求会更加苛刻, 且会带来工业上的操作困难.

我们将在氧化铝负载的钴催化剂上考察还原处理条件对催化剂的 F-T 合成性能的影响, 并结合 XRD、TPR、 H_2 -TPD 等技术对催化剂进行了表征, 分析了还原温度影响催化剂性能的原因.

1 实验部分

催化剂制备采用饱和浸渍法和专利技术制备方法, 催化剂的焙烧温度为 450 °C. 催化剂的表征采用 Bruker D5005 衍射仪对新鲜的催化剂样品进行 XRD 分析, 使用 $Cu K\alpha$ 射线 (0.154184 nm), 在 $2\theta = 3^\circ \sim 80^\circ$ 范围内每步 0.02° . TEM 表征在一套装配有 Link ISIS 微区分析系统的 JEOL 2010 型 (200 kV) 仪器上进行, 仪器的最高分辨率为 0.195 nm. TPR 在 Micromeritics 公司生产的 Autochem2920 自动催化剂表征吸附仪上进行, 样品量为 200 mg. 升温速率为 10 °C/min, 终温为 1 000 °C, 还原气体组成 10% H_2 /Ar (vol.), 流量为 50 mL/min, 热导检测器 (TCD) 检测信号. 还原度和 H_2 -TPD 也在此仪器上按照设计方法进行. 原位 XPS 在 Thermo Fisher-

收稿日期: 2011-03-17; 修回日期: 2011-04-22.

基金项目: 中国石油化工股份有限公司项目资助 (S107035, S105146).

作者简介: 侯朝鹏, 男, 生于 1974 年, 博士.

1) 通讯联系人, Tel: (010)82368120; E-mail: houcp.ripp@ sinopec.com.

VG 公司生产的 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪上开展,所用激发源为单色化功率为 150 W 的 Al K α X 射线,荷电效应来自载体 Al₂O₃ 的 Al 2p 峰(74.7 eV)或 SiO₂ 的 Si 2p 峰(103.6 eV)校正. 还原条件为升温速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 气体为纯 H₂, 反应压力 1.2 atm, 加热到目标温度后还原 3 h.

催化剂在反应前用氢气还原,设计还原温度为 300、350、400、450、500 $^{\circ}\text{C}$. 在催化剂的表征和评价过程中,也采用了相应的还原温度. 催化剂的评价在固定床微反上进行. 反应温度为 210 $^{\circ}\text{C}$ 、合成气 H₂/CO 比为 2,空速为 500 h⁻¹、催化剂装量为 5 mL. 采用 CO 转化率表示催化剂的活性(用 X_{CO}表示), C₅⁺ 烃类选择性表示催化剂生成目的产物的选择性(用 S_{C₅⁺}表示), 甲烷和 CO₂ 的选择性表示催化剂生成副产物的选择性(分别用 S_{CH₄}和 S_{CO₂}表示).

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 是氧化铝、Co₃O₄ 和催化剂 Co/Al₂O₃ 的程

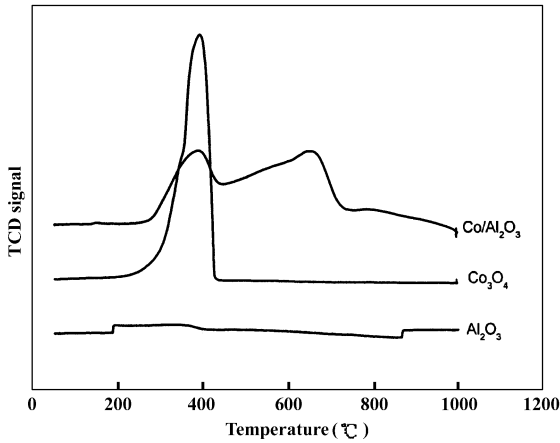


图 1 焙烧后氧化态催化剂的 TPR 图

Fig. 1 TPR profiles of catalysts after calcination
序升温还原谱图. 其中的氧化铝为催化剂的载体, Co₃O₄ 为硝酸钴经过 450 $^{\circ}\text{C}$ 加热 4 h 后的分解产物. 从图中可以看出, 载体(γ -Al₂O₃)几乎没有耗氢量, 为一条平线, 与催化剂和 Co₃O₄ 相比, 可以忽略. Co₃O₄ 在 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 有一个强耗氢峰, 该峰对应于氧化钴物种的还原, 该还原峰包括 Co₃O₄ 的分步还原 Co₃O₄-CoO-Co, 在高温处, Co₃O₄ 没有耗氢峰, 说明 Co₃O₄ 已经在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以下的范围内被还原为金属. 对应于 Co₃O₄ 的还原峰, 催化剂在低温

处的耗氢峰对应于催化剂中游离的氧化钴物种的还原, 与 Kogelbauer 等研究的 Co/Al₂O₃ 和 Co/Ru/Al₂O₃ 催化剂的 TPR 结论一致^[7]; 在 650 $^{\circ}\text{C}$ 左右的耗氢峰, 属于氧化钴和氧化铝强相互作用形成的物种(Co_xAl_(8/3-2x/3)O₄)的耗氢峰, 这种物种为难还原的非化学计量钴铝复合氧化物. 根据 XRD、紫外-可见光谱(UV-Vis)和不同焙烧温度后样品 TPR 的结果, 可以确定焙烧后的催化剂中的氧化钴和氧化铝强相互作用形成的物种不是尖晶石相^[8].

在 F-T 合成中, 催化剂活性组分的还原状况对活性影响很大. Iglesia 等^[9]认为, CO 加氢反应发生在金属位上, Schanke 等^[10]认为, 钴氧化物的存在不利于 F-T 合成的进行. 既然 F-T 合成催化剂的活性相是金属钴, 这就有必要对所制备的催化剂进行还原以使其呈金属状态. 目前在催化剂的制备过程中通常使用易于分解的钴盐(包括硝酸盐、碳酸盐和钴的金属有机盐类), 这些钴盐在加热分解以后, 一般以氧化物的形式存在, 在催化剂的优化和评价过程中, 选择合适的还原温度使钴处于金属状态有利于提高催化剂的活性. 为了考察还原温度对催化剂的还原程度的影响. 采用以下的实验设计在近原位条件下表征催化剂的还原性能.

通过 TPR 技术得到的 TPR 谱图一般为耗氢量的信号和温度之间的关系. 而温度可以程序给定成与时间成线性关系的函数, 因此耗氢量信号和温度之间的关系就间接地表示了耗氢量信号和时间的关系, 利用 TPR 图进行积分就可以得到耗氢量的积分量, 我们将此定义为催化剂的可还原量. 对未经处理的催化剂 TPR 图的积分可以得到总的积分量 F; 另外可以模拟反应的实际状况, 对催化剂进行升温或恒温下不同还原温度的还原处理, 还原结束后, 再进行程序升温还原(TPR), 就可以得到处理后样品的 TPR 图, 对峰面积进行积分, 可以得到积分量 F_T, 此即为催化剂在 T 温度条件下未还原的部分. 由以上两个积分量我们可以通过方程计算出催化剂的还原度 α .

$$\alpha = \frac{F - F_T}{F}$$

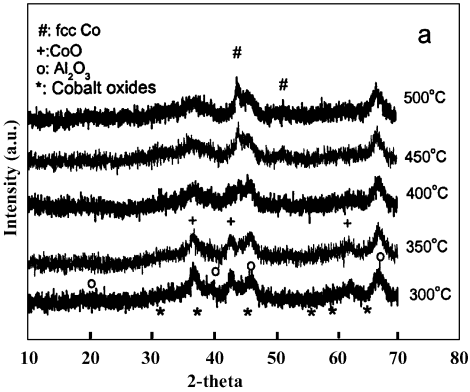
通过以上设计, 分别在 300、350、400、450 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 对催化剂进行还原, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 时间为 5 h. 所得结果见表 1.

从表中的数据可知, 还原温度在 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 催化剂已经开始还原, 但是还原度很小. 即使还原温

表 1 不同温度还原后催化剂的还原度

Table 1 The reduction degree of catalyst at different temperature

Reduction temperature (°C)	Degree of reduction (%)
300	33. 10
350	39. 34
400	55. 57
450	71. 39
500	90. 66



度提高到 500 ℃，催化剂也不能完全还原. 尽管 F-T 合成反应过程中，金属态的钴为活性组分，还原的目的是提高催化剂的还原度，但是还原条件应从两方面考虑，一是活性组分尽可能还原完全，二是避免已还原得到的金属粒子的烧结. 两者皆与还原温度密切相关^[11]. 因此不能单纯利用还原温度的提高来提高催化剂的还原度.

图 2a 为不同还原温度还原后催化剂 XRD 图，由图可知还原后催化剂中的所有含钴的氧化物对应

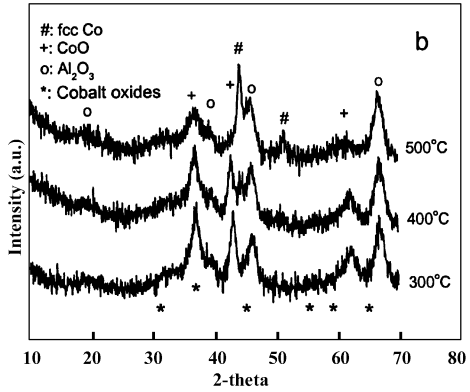


图 2 还原后催化剂的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of catalysts after reduction

的衍射峰都减弱，并且随着还原温度的升高，其减弱程度增加. 说明在还原后的催化剂中，钴的氧化物被还原；并且随着还原温度的升高，钴的氧化物被还原的程度大大增加. 在 500 ℃ 时，钴氧化物对应的衍射峰已经非常弥散，说明剩余的钴氧化物已经很少.

由还原形成的金属的衍射峰来看，不同的还原温度下所得的钴物种的差别也是相当大的. 在 300 ℃ 还原后，钴物种有的以 CoO 的形式(图中以“+”表示)存在，且对应的峰强度较强，除了 CoO 之外，还含有极少量的面心立方结构(fcc)晶相的钴物种(图中以“#”表示)^[12]. 说明催化剂在 300 ℃ 还原后，Co₃O₄ 相被还原成了金属钴和低价态的 CoO. 在 350 ℃ 还原后，CoO 的衍射峰比 300 ℃ 有些减弱，说明随着还原温度的升高，钴氧化物的还原程度增加. fcc 晶相的金属钴物种稍有增加. 在 400 ℃ 还原后，CoO 的衍射峰强度减弱，说明随着还原温度的升高，钴氧化物的还原程度继续增加，而 fcc 晶相的金属钴物种随之增加并不明显. 当还原温度升高到 450 ℃ 时，CoO 的衍射峰接近消失，说明随着还原温度的升高，钴氧化物的还原程度继续增加，fcc 晶相的金属钴物种随之增加. 还原温度为

500 ℃ 时，CoO 在 43° 处的衍射峰接近消失，在 36.8° 处的衍射峰非常弥散，说明随着还原温度的升高，钴氧化物的还原度继续增加. fcc 晶相的金属钴物种随之增加. 放大后的 XRD 图谱见图 2 b，更清晰地说明了以上现象.

由 X 射线衍射卡片 02-1079 和 82-2239 的数据对比这些衍射峰的相互关系，可以发现，500 ℃ 还原后剩余的较少氧化物应该是钴铝相互作用较强的部分. 根据 X 射线衍射卡片 05-0727 的说明，fcc 晶相的金属钴在 450 ℃ 以上的温度时更容易形成，其点群为 Fm3m. 根据卡片 01-1277、01-1278 和 05-0727 提供的数据，本实验的还原过程中，没有 hcp (六角密堆积结构) 晶相金属钴的生成. 高温还原虽然有助于钴氧化物物种的还原，但是由于金属 Co 晶粒的明显生成，会造成金属钴分散度和活性比表面降低，从而对催化剂的 F-T 合成性能不利.

图 3 为不同温度还原后催化剂的 TEM 分析，图中标尺为 50 nm，由图可知，350 和 400 ℃ 还原后的催化剂中的钴的物种可以较为均匀地分散，而 500 ℃ 还原后的催化剂中的钴物种已经发生明显地聚集.

H₂-TPD 反映的信息为还原后催化剂或反应过

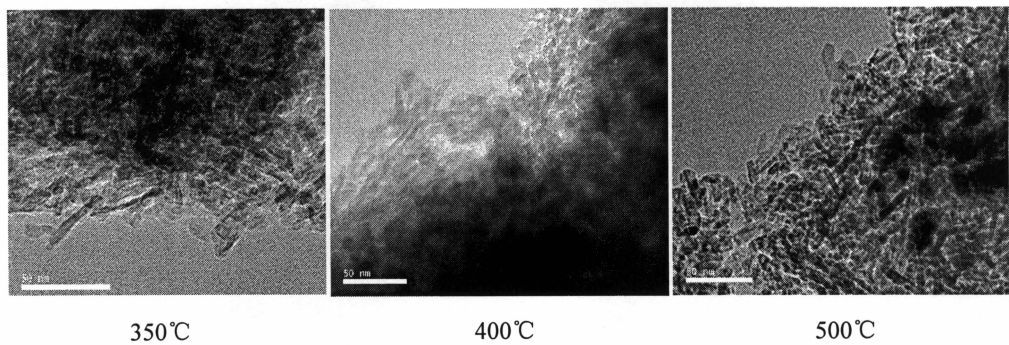


图 3 载体氧化铝和不同温度还原后催化剂的 TEM 分析

Fig. 3 TEM images of the carrier and catalysts reduced at different temperature

程中催化剂表面的氢吸附量和活性位浓度以及活性位的强弱等信息,进而可以推测催化剂表面活性位的数量和种类^[13].关于催化剂 H₂-TPD 的考察见图 4.在脱附温度 100~400℃ 的范围内,脱附峰对应

Co 基催化剂 F-T 合成反应最合适的温度,说明 400~450℃ 还原催化剂产生的活性位适合于 F-T 合成反应.而 350℃ 还原的催化剂 H₂-TPD 对应的峰顶温度约为 180℃,低于合适的 F-T 合成温度;500℃ 还原的催化剂 H₂-TPD 脱附峰比较宽化,对应的峰顶温度高于合适的 F-T 合成温度.

XPS 分析中通常用 Co2P_{3/2} 和 Co2P_{1/2} 谱来判断 Co 的化学态及其相对含量^[16].在氧化态 F-T 合成催化剂中,Co 通常以氧化物的形式存在,其 Co2P_{3/2} 和 Co2P_{1/2} XPS 谱峰结合能分别约为 781.9 eV 和 795.6 eV;在还原态 F-T 合成催化剂中,除了少量的 Co 由于与载体形成了较强的相互作用而难于还原外,大部分的 Co 通常以金属态的形式存在,其 Co2P_{3/2} 和 Co2P_{1/2} XPS 谱峰结合能分别约为 778.1 eV 和 793.4 eV^[17].图 5 为氧化态的催化剂和不

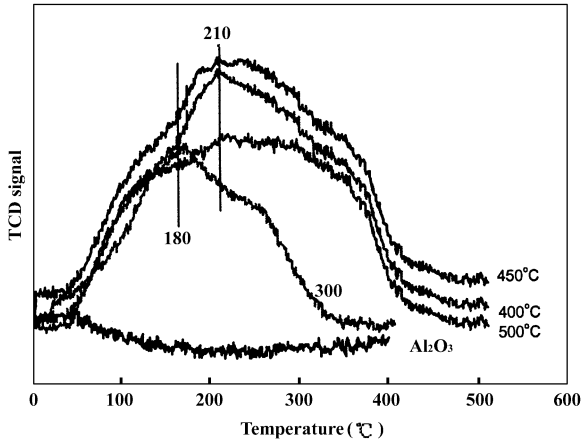


图 4 不同的还原温度后催化剂样品的 H₂-TPD 图

Fig. 4 H₂-TPD profiles of the samples after reduction under different temperatures

于氢在还原态 Co 上的吸附,在反应温度区,此类峰对应的吸附氢中心对 F-T 合成反应有贡献^[14, 15].

从 H₂-TPD 图还可观察到,350℃、400℃、450℃ 和 500℃ 还原后催化剂的脱附峰是不同的,450℃ 时,脱附峰最高,其对应的氢脱附量最大.还原温度从 350℃ 升高到 450℃ 时,脱附峰的显著增大说明提高还原温度有助于催化剂的还原;在 400~450℃ 还原后的催化剂中,金属钴的量增加且分散性较好,提高了钴催化剂上氢的吸附量.尽管还原温度的进一步增加可以还原出更多的金属钴,但 500℃ 还原的 H₂-TPD 低温脱附峰面积却有所降低,说明催化剂表面暴露的活性中心数目减小.

另外,从图 4 还可以看出,400~450℃ 还原的催化剂 H₂-TPD 对应的峰顶温度约为 210℃,这是

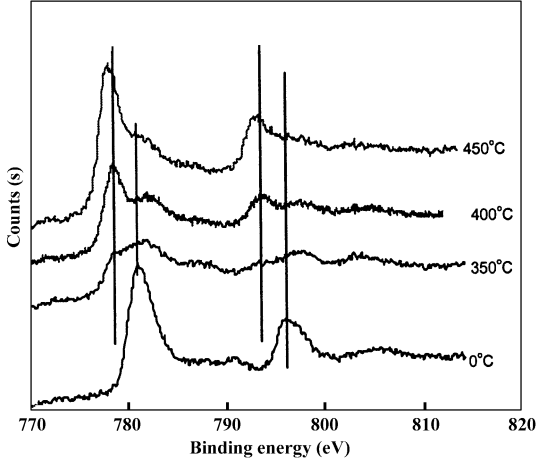


图 5 不同的还原温度后催化剂样品的 XPS 图

Fig. 5 XPS spectra of the samples after reduction under different temperatures

同温度还原后的催化剂的 Co2P_{3/2} 和 Co2P_{1/2} XPS 谱,从图中可以看出,在温度高于 350℃ 的实验条

件下, 催化剂中的 Co 物种已经明显被还原. 并且对应于各个 $\text{Co}2\text{P}_{3/2}$ 和 $\text{Co}2\text{P}_{1/2}$ XPS 谱峰, 随着还原温度的升高, 金属态的 Co 物种明显增多, 氧化态的 Co 物种明显减少, 说明还原温度越高, 还原出

表 2 还原温度对催化剂 F-T 合成反应性能的影响

Table 2 The effects of reduction temperatures on F-T synthesis reaction

Red. temperature (°C)	X_{H_2} (%)	X_{CO} (%)	$S_{\text{C}_5^+}$ (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO_2} (%)
350	48.7	47.8	80.9	9.5	0.8
400	63.2	61.6	82.9	7.6	0.7
450	68.9	66.8	84.0	6.9	0.6
500	65.6	63.7	84.2	7.5	0.6

的 F-T 合成反应性能较差, 表现为反应时 H_2 和 CO 转化率较低, 生成 C_5^+ 烃类的 CO 摩尔选择性较低, 生成 CH_4 选择性较高.

当还原温度由 350 °C 经 400 °C 增加到 450 °C 时, 催化剂 H_2 和 CO 转化率呈明显的增加趋势. 这与采用 TPR 方法测出的不同还原温度下催化剂的还原度是一致的. 生成 C_5^+ 烃类的 CO 选择性也有增加, CH_4 的选择性明显降低, CO_2 的选择性和反应的氢碳比 r 变化不大. 继续提高还原温度至 500 °C, H_2 和 CO 转化率却有所下降.

以上结果表明不同还原温度下所得催化剂的活性顺序与 H_2 -TPD 结果是一致的. 还原温度低时 (350 °C), 催化剂还原不充分, 活化不够, 催化剂的 CO 转化率低, H_2 -TPD 峰强度低且峰面积小. 催化剂表面碳源较少, 表面碳链增长能力受到抑制, 表现为 CH_4 选择性较高, C_5^+ 烃类选择性较低. 高温还原 (500 °C) 时, 由于催化剂的颗粒聚集和增大使催化剂的有效活性中心数减小, 表现为活性下降和 H_2 -TPD 峰强度低且峰面积小, 有效的活性中心数减少^[18], CO 转化率也降低, 同时催化剂加氢能力变强, CH_4 选择性又会升高. 还原温度在 400 ~ 450 °C 之间存在最佳值, 在此温度区间内对催化剂进行还原活化, 催化剂的活性最佳, 并且催化剂的选择性也相对较好.

文献[6]和[19]分别考察了 Al_2O_3 和 ZrO_2 - SiO_2 载体上钴基催化剂的还原温度对 F-T 合成反应性能的影响, 也得到了类似的结果. 这是因为 350 °C 还原的催化剂中部分活性组分未被完全还原, 影响了催化剂的反应活性, CO 转化率太低, 使 C_5^+ 收率下降, 而在高温还原时, 催化剂晶粒的分散状态发生了变化. 催化剂加氢活性增强, 甲烷选择性增

来的金属态的 Co 越多.
2.2 还原温度对 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应性能的影响
还原温度对 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 F-T 合成反应性能的影响见表 2, 当还原温度为 350 °C 时, 催化剂

加^[6].
因此综合还原温度对 H_2 和 CO 转化率、 C_5^+ 烃类选择性和 CH_4 选择性的影响, 选择催化剂最佳还原温度应为 400 ~ 450 °C 左右. 在整个考察的范围内, 氢气和 CO 的消耗比变化也不大. CO_2 的选择性随催化剂还原温度的升高而降低, 从 0.8% 降低到 0.6% 左右, 说明还原温度提高, 提高了 Co 的还原度和催化剂的金属性, 对降低 CO_2 的选择性有利.

3 结 论

采用 XRD、TPR、 H_2 -TPD 和 TEM 等技术对催化剂的结构、还原性能和表面性能进行了研究, 并将这些结果与催化剂的反应性能进行了关联. 还原温度低时, 催化剂还原度较小, 活化不够, 催化剂的 CO 转化率低; 高温还原时, 由于催化剂的颗粒聚集和增大使催化剂的有效活性中心数减小, 使催化剂活性下降, 与 H_2 -TPD 表征结果一致. 还原温度在 400 ~ 500 °C 之间存在最佳值, 在此温度区间内对催化剂进行还原活化, 催化剂的活性最佳, 并且催化剂的选择性和初期稳定性也相对较好.

参考文献:

[1] Feller A, Claeys M, Van Steen E. *J. Catal.* [J], 1999, **185**: 120 – 130
[2] Reuel R C, Bartholomew C H. *J. Catal.* [J], 1984, **85**: 78 – 88
[3] Iglesia E. *Appl. Catal. A* [J], 1997, **161**: 59 – 78
[4] Beuther H, Kobylinski T P, Kibby C L, Pannell R B. *US[P]*, 4 585798. 1986
[5] Kobylinski T P, Kibby C L, Pannell R B, *et al.* *US[P]*, 4 605 676. 1986

- [6] Zhang Yong-qing (张永青), Zhong Bing (钟炳), Wang Qin (王琴). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1997, **11**(3): 203 – 208
- [7] Kogelbauer A, Goodwin J G, Oukaci R. *J. Catal.* [J], 1996, **160**: 125 – 133
- [8] Hou Chao-peng (侯朝鹏). Study on modification of cobalt based F-T synthesis catalyst supported on alumina, Post-Doc Dissertation, RIPP, Sinopec (中国石化, 石油化工科学研究院, 博士后出站报告) [D], 2005. 8
- [9] Iglesia E, Sebastian C R, Rostam J M. *J. Catal.* [J], 1991, **129**: 238 – 253
- [10] Schanke D, Hilmen A M, E. Bergene E. *Catal. Lett.* [J], 1995, **34**: 269 – 271
- [11] Yin Yuan-gen (尹元根). Heterogeneous Catalysts Method (多相催化剂的研究方法) [M], Chem Ind Press (化学工业出版社出版), Beijing (北京), 1988, 10. 395 – 399
- [12] Wang Tao (王涛), Ding Yun-jie (丁云杰), Xiong Jian-min (熊建民), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2005, **26**(3): 178 – 182
- [13] Riva R, Miessner H, Viatli R, Del Piero G. *Appl. Catal. A* [J], 2000, **196**: 111 – 123
- [14] Xiang Hong-wei (相宏伟), Zhang Yong-qing (张永青), Zhong Bing (钟炳), Wang Qin (王琴). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1997, **11**(3): 196 – 202
- [15] Zhang Jun-ling (张俊岭), Ren Jie (任杰), Chen Jian-gang (陈建刚), Sun Yu-han (孙予罕). *J. Phys. Chem. (China)* (物理化学学报) [J], 2002, **18**(3): 260 – 263
- [16] Riva R, Miessner H, Vitali R, Del Piero G. *Appl. Catal. A* [J], 2000, **196**: 111 – 123
- [17] Vo? M, Borgmann D, Wedler G. *J. Catal.* [J]. 2002, **212**: 10 – 21
- [18] Ernst B, Libs S, Chaumette P, Kiennemann A. *Appl. Catal. A* [J], 1999, **186**: 145 – 168
- [19] Dai Xiao-ping (代小平), Yu Chang-chun (余长春), Shen Shi-kong (沈师孔). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2000, **21**(2): 161 – 164

Study on Reduction Property of Cobalt based F-T Synthesis Catalyst Supported on Alumina

HOU Chao-peng, SUN Xia, Wang Qian, LIU Bin, WU Yu, XIA Guo-fu,
LI Ming-feng, NIE Hong, LI Da-dong
(Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec, Beijing, 100083, China)

Abstract: Fischer-Tropsch (F-T) synthesis continues to receive attention as an alternative for the production of ultra-clean transportation fuels and chemicals. The reduction performance of Co catalyst supported on alumina was investigated by XRD, TPR, XPS and H₂-TPD. Catalyst can not be activated sufficiently at low temperature, and high reduction temperature may result in sintering of Co particles and decrease the active surface. So the optimum reduction temperature range was 400 ~ 500 °C. The performance of the catalyst reduced at this temperature range is relatively excellent.

Key words: F-T synthesis; alumina; catalyst; reduction temperature