

# Co-Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的表征

刘炳华<sup>1, 2</sup>, 上官荣昌<sup>1</sup>, 沈俭一<sup>2\*</sup>

(1. 淮阴师范学院 化学系 江苏省低维材料化学重点建设实验室, 江苏 淮安 223300;

2. 南京大学 化学系 介观化学教育部重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘 要:** 用溶胶-凝胶法制备了 Co-Cu/SiO<sub>2</sub> 系列的担载型催化剂, 采用 S<sub>BET</sub>、TPR、XRD、O<sub>2</sub> 滴定等技术对该催化剂进行了研究, 并考察了催化剂在 F-T 合成反应中的催化性能. 结果表明, 样品的 S<sub>BET</sub> 较大, Co 和 Cu 组分均很好分散; Cu<sup>2+</sup> 的加入使得 Co 更易于被氢气还原, Co 是经由 Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup> → Co<sup>0</sup> 的还原过程, Cu 的还原为 Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>0</sup>; Cu<sup>2+</sup> 的引入使得样品中钴的还原度增大, 对 F-T 合成的催化性能有了一定的改善.

**关 键 词:** Co-Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂; TPR; XRD; O<sub>2</sub> 滴定; F-T 合成

中图分类号 O643.3

文献标识码 A

近年来, 对 Fischer-Tropsch 合成 (简称 F-T 合成) 最具有发展前途的含 Co 催化剂<sup>[1]</sup>, 成为人们研究的热点<sup>[2~8]</sup>. 有关钴或铜的催化剂方面的研究和应用也屡有报道<sup>[9~11]</sup>, 铜可以作为 F-T 合成 Fe 催化剂的助剂<sup>[12]</sup>. 我们<sup>[13]</sup>曾探讨过由溶胶-凝胶法制得的担载型 Co/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂. 为了能进一步了解铜的添加对以 SiO<sub>2</sub> 为载体担载钴催化剂的物理化学性质的影响, 本文以溶胶-凝胶法制备了担载型的 Co-Cu/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂, 采用 TPR、BET、XRD 以及 O<sub>2</sub> 化学吸附测定 (O<sub>2</sub> 滴定) 等表征方法进行了研究, 并考察了 F-T 合成反应中的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

药品: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (A. R.), 上海恒信化学试剂有限公司; Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (A. R.) 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司; 柠檬酸 (A. R.), 南京化学试剂一厂; Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (A. R.), 上海化学试剂采购供应五联化工厂; PEG - 400 (C. P.), 上海浦东高南化工厂; 无水乙醇 (A. R.), 南京化学试剂有限公司.

采用 Sol-Gel 法<sup>[13~15]</sup>并按物质的量的比, 制备了 Co-Cu/SiO<sub>2</sub> 系列样品, 每份制备 2 g 左右, 具体方法如下.

将计量的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和柠檬酸分别溶解于 25 mL 水中, 将柠檬酸滴加到硝酸钴和硝酸铜的混合水溶液中, 加入 PEG-400 0.5 mL, 超声震荡条件下将计量的 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 滴加到上述溶液中, 再加入 35 mL 无水乙醇, 保鲜薄膜封口, 震荡均匀后置于 60 °C 水浴中使之成胶. 形成凝胶后去掉封口, 继续在 60 °C 水浴中蒸干. 将样品取出, 置于 100 °C 烘箱中过夜, 研细后置马弗炉中在 400 °C 下焙烧 3 h. 取出, 置干燥器中恒重, 计算得实际的 Co 担载量. 将样品压片、粉碎、过筛, 制成粒径 0.900 ~ 0.450 mm 颗粒. 所制成的样品, 均用下式表示: xCo-yCu/zSiO<sub>2</sub>, x、y、z 分别代表 Co、Cu 和 SiO<sub>2</sub> 的物质的量的百分数.

### 1.2 催化剂表征

BET 比表面积 (S<sub>BET</sub>) 测定: 在自建吸附装置<sup>[17]</sup>上进行. 样品 (约 0.1 g) 经 400 °C 下抽空 1 h 后在液氮温度下氮气吸附后, 根据 BET 公式计算出比表面积. TPR 测定: 自组装仪器, 使用气相色谱仪热导检测, 样品约为 50 mg, 室温下用 5.15% 的 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 纯度为 99.995% 的 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (V) 混合气 (40 mL/min) 吹扫 1 h 后, 进行程序升温还原, 升温速率为 10 °C/min 下测定 TPR 谱图. XRD 测试: 日本理学 Rigaku D/Max-RA 型, Cu 靶, Kα 射线, 波长 0.15418 nm, 管压 40 kV, 管流 50 mA, 接受狭缝宽

收稿日期: 2008-10-20; 修回日期: 2009-02-11.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20373023) 和科技部国际合作基金 (No. 2004DFB02900) 资助项目.

作者简介: 刘炳华, 男, 1964 年出生, 副教授, 理学博士.

1) 通讯联系人, Tel: 025-83594305; E-mail: jyshen@nju.edu.cn.

0.3 mm, 扫描速率 10°/min. O<sub>2</sub> 滴定: 在自建吸附装置上进行测试, 称取 0.2 g 左右的样品装入流动样品池, 连接于吸附装置, 经抽空后, 室温下充入高纯氢(99.999%)至 0.1 MPa 后以 30 mL/min 吹扫 30 min, 继续吹扫氢气并以 10 °C/min 的升温速度从室温升到 425 °C 并恒温 3 h、再抽空 1 h 后, 在 400 °C 下进行 O<sub>2</sub> 滴定至平衡压力为 50 ~ 60 kPa.

1.3 催化剂活性评价

催化剂性能评价在加压微型固定床反应装置上进行. 催化剂装填量为 0.2 g, 反应前的还原条件与 O<sub>2</sub> 滴定相同, 还原后降至 423 K 以下, 切换原料合成气, 升至反应所需的压力, 再缓慢升温至反应温度, 达到稳态后开始取样分析. 原料合成气是通过 CH<sub>4</sub>-Air-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 反应在加压条件下制备的, 其组

成为:  $n(\text{H}_2): n(\text{CO}): n(\text{N}_2): n(\text{CH}_4): n(\text{CO}_2) = 2.08: 1.00: 2.06: 0.03: 0.47$ , 其中 N<sub>2</sub> 同时作为内标气体. 反应产物采用 GC-8A 型气相色谱仪进行分析, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 用 TDX-01 填充柱和 TCD 检测器进行检测, 气态烃用 Porapak-Q 柱和 FID 检测器检测, 用 N-2000 色谱工作站进行数据采集和处理.

2 结果与讨论

2.1 S<sub>BET</sub>

表 1 给出了 Co-Cu/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂的 S<sub>BET</sub>. 由表 1 可以看出, 各样品的 S<sub>BET</sub> 都较大; 与 25Co/75SiO<sub>2</sub> 样品比较, 加入 Cu 后各样品的 S<sub>BET</sub> 皆有所降

表 1 样品的 O<sub>2</sub> 滴定、XRD 和 S<sub>BET</sub> 结果

Table 1 Results of S<sub>BET</sub>, XRD Analyses and O<sub>2</sub> titration of different catalyst samples

| Sample                           | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | O <sub>2</sub>  | Reduction (%) | XRD analysis                          |
|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------|---------------|---------------------------------------|
|                                  |                                      | Uptake( μmol/g) |               |                                       |
| 25Co/75SiO <sub>2</sub>          | 277                                  | 684             | 24.5          | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (less) |
| 17Co-8Cu/75SiO <sub>2</sub>      | 211                                  | 2 174           | 85.3          | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CuO  |
| 12.5Co-12.5Cu/75SiO <sub>2</sub> | 236                                  | 1 852           | 76.7          | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CuO  |
| 8Co-17Cu/75SiO <sub>2</sub>      | 267                                  | 2 158           | 94.5          | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CuO  |
| 25Cu/75SiO <sub>2</sub>          | 308                                  | 2 050           | 99.9          | CuO                                   |

低, 17Co-8Cu/75SiO<sub>2</sub> 样品的 S<sub>BET</sub> 最低, 随后再随 Cu 含量的增多 S<sub>BET</sub> 又有所变大; 而不含钴仅含铜的 25Cu/75SiO<sub>2</sub> 样品, XRD 谱线的毛刺十分显著, 其 S<sub>BET</sub> 为 308 m<sup>2</sup>/g、最大. 表明 Co 和 Cu 组分在 SiO<sub>2</sub> 担体上均很好分散.

2.2 XRD

图 1 是混合氧化物样品的 XRD 谱图, 物相分析结果见表 1. 从图中可以看到, 25Co/75SiO<sub>2</sub> 样品应可能是因为硅、钴间的相互作用生成无定形或微晶 CoSiO<sub>3</sub> (或 Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) 以及较高含量的无定形 SiO<sub>2</sub> (或其微晶), 谱线中的毛刺极为显著, 而 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS-78-1970) 的衍射峰强度却十分微弱, 表明 Co 的分散度好. 这与表 1 中的 S<sub>BET</sub> 结果是吻合的. 在既含有铜又含有钴的 3 个样品中均出现了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 CuO (JCPDS-80-1917) 晶相, 且随着铜含量的增大 CuO 晶相的特征衍射峰的强度增强、峰形也更为明锐. 对于样品 25Cu/75SiO<sub>2</sub>, 其谱图只有极显著 CuO 相衍射峰. 随着样品中铜的加入和含量的增多毛刺也更加显著, 这表明应有更多的无定形 Cu-SiO<sub>3</sub> 或微晶生成的缘故, S<sub>BET</sub> 也应更大, 这与表 1 中 S<sub>BET</sub> 的结果是相对应的.

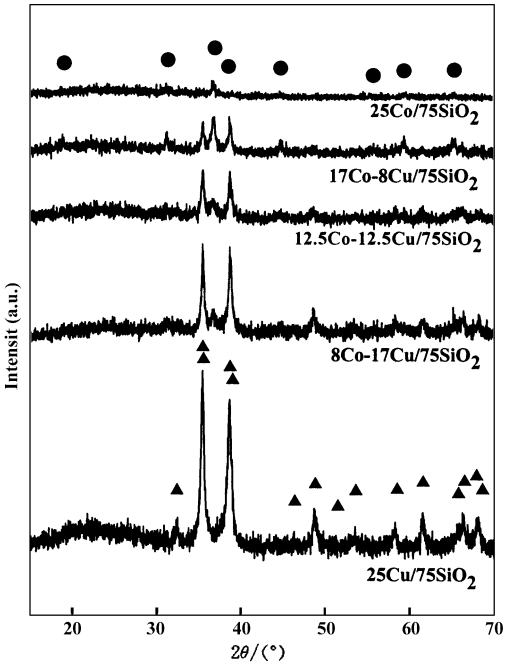


图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the group catalysis samples

●: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ▲: CuO

为进一步了解样品经程序升温还原后的物相变

化,图2给出了17Co/8Cu/75SiO<sub>2</sub>样品经不同条

更高的样品8Co-17Cu/75SiO<sub>2</sub>,其还原峰的T<sub>M</sub> =

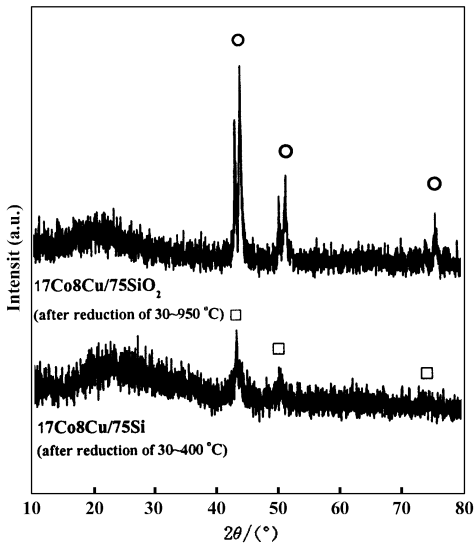


图2 样品17Co/8Cu/75SiO<sub>2</sub>经不同TPR条件的XRD谱  
Fig. 2 XRD patterns of the 17Co/8Cu/75SiO<sub>2</sub> sample after reduction of different cases in TPR

○: Co; □: Cu  
件TPR后的XRD谱图.由图2可以看出,经TPR30~400℃还原后只呈现出Cu(JCPDS-04-0836)的特征衍射峰,未见Co(JCPDS-15-0806)、CoO(JCPDS-78-0431)和Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等物相的特征衍射峰,谱线中存在的明显毛刺应说明Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>被还原为低价态的CoO是以微晶或非晶相存在;经TPR30~950℃还原后,呈现出明显的Co相和Cu相的特征衍射峰,表明样品中的Co<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>均已被H<sub>2</sub>还原为Co和Cu.

2.3 TPR

从图3可以看出,对于不含Cu的25Co/75SiO<sub>2</sub>样品中氧化物的还原,出现了两个峰高都较低矮的耗氢还原峰:一个峰温(T<sub>M</sub>)较高(804℃),另一个T<sub>M</sub>较低(408℃),这是样品中担载在SiO<sub>2</sub>上的Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>经由Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>→Co<sup>0</sup>还原过程<sup>[13]</sup>.从图中还可以看出,没有加Co仅含Cu的25Cu/75SiO<sub>2</sub>样品只有一个T<sub>M</sub> = 262℃的还原峰,这显然是Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>0</sup>的还原<sup>[18]</sup>.随着Co-Cu/SiO<sub>2</sub>样品中Cu含量的增大,Co含量的降低,T<sub>M</sub>由原有的高于800℃而下降为低于750℃,这一高T<sub>M</sub>所标志的还原过程,应是样品中Co<sup>2+</sup>→Co<sup>0</sup>的还原.而对于Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>的还原:样品17Co-8Cu/75SiO<sub>2</sub>,其还原峰是作为一肩峰而出现在T<sub>M</sub> = 315℃处;对样品12.5Co-12.5Cu/75SiO<sub>2</sub>,其还原峰的T<sub>M</sub> = 265℃;而对Cu含量

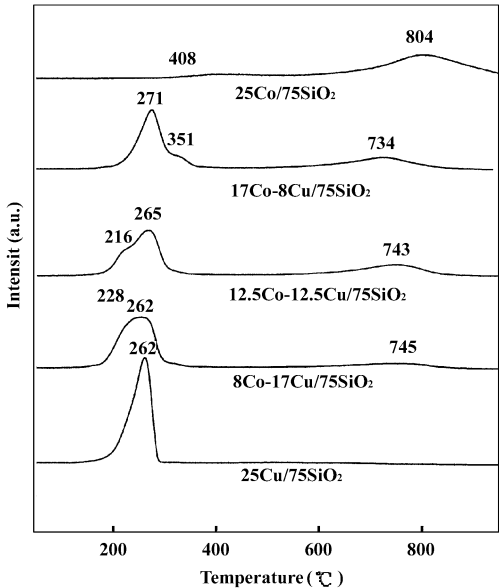


图3 系列样品的TPR图

Fig. 3 TPR profiles of the the group catalysis samples  
262℃.三个样品的T<sub>M</sub>的依次降低,应当与样品中Cu加入量的增大,Co含量的降低,所引起的样品中的Co、Cu和SiO<sub>2</sub>三者间相互作用的强度变化有关,也表明Cu的加入及其含量的增加使Co的T<sub>M</sub>降低而易于还原.对于Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>0</sup>的还原:17Co-8Cu/75SiO<sub>2</sub>样品的T<sub>M</sub> = 271℃;对于12.5Co-12.5Cu/75SiO<sub>2</sub>样品,是T<sub>M</sub> = 216℃处的肩峰;而对于Cu含量为17%的8Co-17Cu/75SiO<sub>2</sub>样品,是一个峰形很不对称有明显峰形叠加的宽峰,其T<sub>M</sub> = 228℃.四个样品的Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>0</sup>的还原峰的T<sub>M</sub>的不同,也明显是由于样品中的组份含量的不同所导致的组份间的相互作用的不同和变化所致.可见,Cu<sup>2+</sup>的还原也由于Co的存在而变化.结合XRD的物相结果,应表明:该系列样品的TPR中,Co是经由Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>→Co<sup>0</sup>的还原过程;而Cu的还原则是Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>0</sup>.

2.4 O<sub>2</sub>滴定

催化剂还原后,400℃下O<sub>2</sub>吸附的等温线如图4所示.测得的O<sub>2</sub>饱和覆盖度是由吸附等温线的直线部分反向延长至零压后得到.根据Co/O<sub>2</sub> = 1.5, Cu/O<sub>2</sub> = 2<sup>[16]</sup>,以及400℃下O<sub>2</sub>吸附的饱和覆盖度,可以按公式(还原度 = O<sub>2</sub> Uptake (μmol/g) ÷ [100 000 × Co% ÷ (58.93 × 1.5) + 100 000 × Cu% ÷ (63.55 × 2)] × 100%)计算出此还原条件下各个样品的还原度,结果列于表1.可以看出:25Co/

75SiO<sub>2</sub> 的还原度仅有 24.5%，最难还原；当含 Co

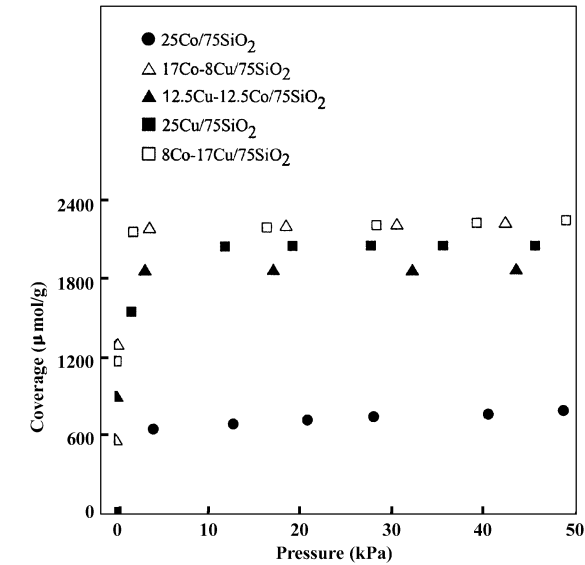


图 4 系列样品 400 °C O<sub>2</sub> 滴定等温线  
Fig. 4 Adsorption isotherms of O<sub>2</sub> for the group catalysis samples at 400 °C

表 2 Co-Cu/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂在 F-T 合成反应中的催化性能  
Table 2 Catalytic performance of Co-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts for F-T synthesis

| Catalyst                         | X(CO)<br>(%) | S(CO <sub>2</sub> )<br>(%) | Hydrocarbon product selectivity ( % ) |                |                |                |                 |
|----------------------------------|--------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
|                                  |              |                            | C <sub>1</sub>                        | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | C <sub>5+</sub> |
| 25Co/75SiO <sub>2</sub>          | 4.1          | 0.3                        | 29.2                                  | 3.3            | 4.1            | 3.8            | 59.3            |
| 17Co-8Cu/75SiO <sub>2</sub>      | 5.3          | 8.1                        | 21.5                                  | 2.2            | 3.2            | 3.3            | 61.7            |
| 12.5Co-12.5Cu/75SiO <sub>2</sub> | 9.5          | 19.3                       | 19.2                                  | 2.5            | 2.5            | 2.1            | 54.2            |
| 8Co-17Cu/75SiO <sub>2</sub>      | 16.2         | 26.9                       | 16.7                                  | 1.3            | 1.1            | 1.9            | 52.1            |

Reaction conditions;  $n(\text{H}_2): n(\text{CO}): n(\text{N}_2): n(\text{CH}_4): n(\text{CO}_2) = 2.08: 1.00: 2.06: 0.03: 0.47$ ;  
GHSV = 500 h<sup>-1</sup>; T = 503 K; p = 0.2 MPa

但 CO<sub>2</sub> 的选择性随催化剂中添加 Cu 的增加而显著增大. 因此, 综合 CO 转化率以及 C<sub>5+</sub> 烃和 CO<sub>2</sub> 的选择性来考虑, 17Co-8Cu/75SiO<sub>2</sub> 助剂催化性能较好. 可见, Cu 可以作为在 F-T 合成反应的 Co 催化剂的助剂.

3 结 论

对 Sol-Gel 法制备的 Co-Cu/SiO<sub>2</sub> 系列担载型催化剂的 XRD, TPR, S<sub>BET</sub>, O<sub>2</sub> 滴定等表征后表明, Sol-Gel 法制备的样品的 S<sub>BET</sub> 都较大, 在 SiO<sub>2</sub> 担体上, Co 和 Cu 均很好的分散; 含钴的样品中都有 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶相; 样品中出现明显的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 CuO 晶相, 铜含量增大时 CuO 晶相的特征衍射峰更为明显; 铜含量越大的样品其毛刺也越明显, 应为生成的无定形 CuSiO<sub>3</sub> 或其微晶更多所致; 25Co/75SiO<sub>2</sub> 的还原

样品中的部分 Co 被 Cu 置换后得到的不同含量的 Co-Cu 样品的还原度都明显变大. 例如: 8Co-17Cu/75SiO<sub>2</sub> 的还原度达到 94.5%, 说明铜引入后, 不仅其本身会被还原也使得钴变得易于还原, 这与 TPR 中 T<sub>M</sub> 降低的结果是吻合的. 表 1 中 25Cu/75SiO<sub>2</sub> 样品的还原度最大为 99.9%, 表明样品中的 Cu<sup>2+</sup> 已被完全还原为 Cu; 其余样品的还原度均低于 100%, 应表明这些样品中含有的 Co 仍有部分是以 +2, +3 价形式存在, 而没有被全部还原为 Co<sup>0</sup>.

2. 5 催化剂的催化性能

表 2 中给出了催化剂在 F-T 合成反应中的催化性能. 从表 2 可以看出, 未添加 Cu 的 25Co/75SiO<sub>2</sub> 催化剂的活性很低, 在反应温度为 503 K 时, CO 的转化率只有 4.1%; 而添加 Cu 以后, 催化剂的 CO 转化率就有一定的提高, 达到 5.3% 以上, 说明在催化剂中添加一定量的 Cu 可提高催化剂的催化活性. 从烃产物的选择性来看, Co-Cu 催化剂的甲烷选择性有所降低, C<sub>5+</sub> 烃选择性改变不明显,

度仅有 24.5%、很难被氢气还原, 加入铜以后, 8Co-17Cu/75SiO<sub>2</sub> 的还原度达到 94.5%, 说明 Cu<sup>2+</sup> 的引入使得钴氧化物变得更易于还原; 25Cu/75SiO<sub>2</sub> 样品的还原度为 99.9%, Cu<sup>2+</sup> 已完全还原; 而对于还原度都低于该数值的含 Co 样品, 应仍有部分钴是以 +2、+3 价形式存在而没有被还原为 Co<sup>0</sup>; Co-Cu/SiO<sub>2</sub> 系列样品的 TPR, 除有 Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup> → Co<sup>0</sup> 还原外, 还有 Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>0</sup> 的还原, Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup> 过程的 T<sub>M</sub> 由 800 °C 左右降到 280 °C 左右, 而 Co<sup>2+</sup> → Co<sup>0</sup> 的过程的 T<sub>M</sub> 则由 800 °C 左右降到了 750 °C 左右, 表明 Cu 的加入促进了 Co 的还原. 加入 Cu 可以使 25Co/75SiO<sub>2</sub> 对 F-T 合成的催化性能有一定的改善.

参考文献:

[1] Dry M E. Catal. Today[J], 1990, 6: 183 ~ 206

- [2] Oukaci R, Singleton A H, Goodwin J G. *Jr. Appl. Catal. A: General*[J], 1999, **186**: 129 ~ 144
- [3] Reuel R C, Bartholomew C H. *J. Catal.* [J], 1984, **85**: 78 ~ 88
- [4] Iglesia E, Soled S L, Fiato R A. *J. Catal.* [J], 1992, **137**: 212 ~ 224
- [5] Geerlings J J C, Zonneville M C, De Groot C P M. *Surf. Sci.* [J], 1991, **241**: 302 ~ 314
- [6] Kraum M, Baerns M. *Appl. Catal. A: General* [J], 1999, **186**: 189 ~ 200
- [7] Vanhove D, Zhuyong Z, Makambo L, *et al. Appl. Catal.* [J], 1984, **9**: 327 ~ 342
- [8] Lapidus A, Krylova A, Rathousky J, *et al. Appl. Catal. A: General*[J], 1992, **80**: 1 ~ 11
- [9] Rathousky J, Zukal A, Lapidus A, *et al. Appl. Catal. A: General*[J], 1991, **79**: 167 ~ 180
- [10] Bessell S. *Appl. Catal. A: General*[J], 1993, **96**: 253 ~ 268
- [11] Jong S J, Cheng S. *Appl. Catal. A: General*[J], 1995, **126**: 51 ~ 66
- [12] Wang Hong(王 洪), Yang Yong(扬 勇), Liu Fuxia(刘福霞), *et al. J. Fuel Chem. Tech.* (燃料化学学报)[J], 2005, **33**: 89 ~ 95
- [13] Liu Bing-Hua(刘炳华), Chen Jie-Ping(陈界平), Shen Jian-Yi(沈俭一), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(6): 556 ~ 562
- [14] Oyama S T, Went G T, Lewis K B, *et al. J. Phys. Chem.* [J], 1989, **93**: 6 786 ~ 6 790
- [15] van Steen E, Sewell G S, Makhoshe R A, *et al. J. Catal.* [J], 1996, **162**: 220 ~ 229
- [16] Iglesia E, Reyes S C, Madon R J. *J. Catal.* [J], 1991, **129**(1): 238 ~ 256

## Characterization of Co-Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts

LIU Bing-hua<sup>1,2</sup>, SHANG GUAN Rong-chang<sup>1</sup>, SHEN Jian-yi<sup>2</sup>

(1. *Jiangsu Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, Department of Chemistry, Huaiyin Teachers College, Huai'an 223000, China;*

2. *Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China)*

**Abstract:** In this study, the catalysts of Co-Cu/SiO<sub>2</sub> series were prepared by sol-gel method, and were characterized by the techniques of TPR, XRD, the titration of O<sub>2</sub> and the measurement of the specific area of BET ( $S_{\text{BET}}$ ). Their catalytic performance for F-T synthesis was also investigated. The experimental results showed that the dispersion of the components of cobalt and copper supported on SiO<sub>2</sub> were all well. The results of O<sub>2</sub> titration indicated that due to the existence of Cu<sup>2+</sup> in the samples of Co-Cu/SiO<sub>2</sub> the reduction of cobalt species was proceeded easily. TPR results revealed that only cobalt species was reduced via Co<sup>3+</sup> → Co<sup>2+</sup> → Co<sup>0</sup> process, while for Co-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts, in addition to the reduction of cobalt species, the reduction from Cu<sup>2+</sup> to Cu<sup>0</sup> was also observed. The improvement in the reducibility of catalyst and the cobalt dispersion contributed a little to the activity of the promoted catalysts for F-T synthesis.

**Key words:** Co-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts; TPR; XRD; O<sub>2</sub> titration; F-T synthesis