

· 快 讯 ·

# 碳纳米管作为低碳醇合成 CoMo-基催化剂的高效促进剂

郭岩岩,武小满,林国栋,张鸿斌\*

(厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室,福建 厦门 361005)

**摘要:** 用自行制备的多壁碳纳米管(MWCNTs)作为促进剂,制备一类共沉淀型 MWCNTs 促进 Co-Mo-K 氧化物基催化剂. 实验发现,该类催化剂对 CO 加氢生成低碳醇显示出高的转化活性和生成 C<sub>2-9</sub>-醇(尤其辛醇)优良的选择性;在所制备的 Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>0.05</sub>-12% MWCNTs 催化剂上,5.0 MPa,563 K, V(H<sub>2</sub>)/V(CO)/V(N<sub>2</sub>) = 60/30/10, GHSV = 8 000 mL<sub>STP</sub> · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat.</sub><sup>-1</sup> 的反应条件下, C<sub>1-9</sub>-醇和 DME 的时空产率合计达 308 mg · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat.</sub><sup>-1</sup>, 是相同反应条件下不含碳纳米管的对应物(Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>0.05</sub>)上这个值(199 mg · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat.</sub><sup>-1</sup>)的 1.54 倍;水煤气变换副反应明显地受到抑制;产物碳链偏离 Schulz-Flory 分布律;在总醇醚产物中, C<sub>2-9</sub>-醇 + DME 的质量百分数合计约占 95%, 展示其作为油品添加剂或代用合成燃料的潜在应用前景.

**关键词:** 多壁碳纳米管促进剂; Co-Mo-K 氧化物基催化剂; CO 加氢; 低碳醇合成

**中图分类号:** O 643

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438-0479(2006)04-0445-05

煤基醇(包括甲醇、低碳醇)燃料是基于能源化工原料多样化具有战略意义的燃料化学品. 低碳醇已被证实是高辛烷值、低污染的车用燃料添加剂,可与汽油混和配成醇-油混合动力燃料,也可直接单独使用<sup>[1]</sup>. 通过煤或天然气基合成气生产低碳醇技术的大型化可望大幅度降低其生产成本,使汽车烧醇燃料或醇-油混合燃料可以同烧多碳、多用途的汽油烃竞争、甚至更便宜,这也有利于能源化工可持续发展. 然而,现有的低碳醇合成工艺单程转化率及生成醇的选择性均较低,大多数体系合成的主要产物是甲醇、而非低碳醇<sup>[2-6]</sup>,使其商业应用大受限制.

多壁碳纳米管(MWCNTs)是一种新型管状纳米碳材料<sup>[7]</sup>,近年来引起了国际催化学术界日益增加的兴趣<sup>[8,9]</sup>. 这类新材料在结构上与中空的石墨纤维相近,但其结构规整性较高,具有石墨化的管壁、纳米级的管腔、以及由 sp<sup>2</sup>-C 构成的表面,并展现出良好的导电导热性、以及对 H<sub>2</sub> 的吸附活化并促进吸附氢溢流的优异性能,所有这些使 MWCNTs 很有希望成为一些加氢催化剂的高效促进剂.

我们先前报道一种 MWCNTs 促进 Co-Cu 催化剂<sup>[10]</sup>,其催化转化合成气(H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>)制低碳醇显示出高的转化活性和生成 C<sub>2-4</sub>-含氧产物异常高的选择性. 本文报道一种 MWCNTs 促进 Co-Mo-K 氧化物基催化剂,其催化 CO 加氢制低碳醇兼具高活性和生成 C<sub>2-9</sub>-醇(尤其 C<sub>8</sub>-醇)优良的选择性,具有潜在的重要应用前景. 本文结果可为深入了解 MWCNTs 促进剂的作用特点及高效新型低碳醇合成催化剂的设计和研制提供某些重要启示.

## 1 实验

MWCNTs 按前文<sup>[11]</sup>报道的方法制备. 所制得 MWCNTs 粗产物在 363 K 温度下经浓硝酸浸渍回流处理 24 h,更新浓硝酸液,再次浸渍回流处理 24 h,后经洗涤、383 K 温度下烘干,备用. CNTs 促进 Co-Mo-K 催化剂(记为 Co<sub>i</sub>Mo<sub>j</sub>K<sub>x</sub>-x% MWCNTs, x% 为质量百分数)由共沉淀法制备,具体操作大致如下:在 353 K 温度下,将计量 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O(均为 AR 级)的水溶液等速、并流滴加入装有一定量 MWCNTs 的玻璃容器中,强烈搅拌并调节/维持溶液的 pH ~ 5,5 h 后停止加热,让其自然降温,3 h 后停止搅拌、静置过夜;沉淀物经抽滤、去离子水洗涤,洗至滤液呈中性,经 383 K 烘干 4 小时,纯 N<sub>2</sub> 气氛下 773 K 焙烧 6 h,后按等容浸渍法将计量 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液浸渍负载于焙烧后的沉淀物上,经 383 K 烘干、673 K 纯 N<sub>2</sub> 气氛保护下焙烧 4 h,即得所

收稿日期:2006-03-01

基金项目:国家重点基础研究发展规划“973”项目(2005CB221400),国家自然科学基金项目(20473063和 20590364)共同资助

作者简介:郭岩岩(1981-),女,硕士研究生.

\*通讯作者:hbzhang@xmu.edu.cn

欲制备的 MWCNTs 促进的 Co-Mo-K 催化剂(氧化前驱态). 作为参比催化剂的不含 MWCNTs 的对应物,  $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{K}_z-0\% \text{MWCNTs}$ , 的制备程序同上.

催化剂对合成气制低碳混合醇反应的催化活性评价在加压固定床连续流动反应器 GC 组合系统上进行. 每次评价试验催化剂用量在 0.5 ~ 1.0 g 范围. 合成气制低碳醇反应在 523 ~ 603 K, 2.0 ~ 5.0 MPa, 原料合成气组成为  $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 45/45/10$  或  $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 60/30/10$ , 相应空速为  $\text{GHSV} = 2\,400, 8\,000 \text{ mL}_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  的反应条件下进行. 反应前, 氧化前驱态催化剂先经  $\text{N}_2$  载低氢还原气 [ $V(\text{H}_2)/V(\text{N}_2) = 5/95$ ] 按一定升温程序进行原位预还原, 历时 14 h, 还原结束后调至反应所需温度, 导入原料合成气在一定温度、压力、原料气空速条件下进行反应. 反应物和产物由配备以 TCD 和 FID 双检测器、双色谱柱的 GC-950 型气相色谱仪作在线分析. 两支色谱柱分别充填 TDX-01 碳分子筛(天津化学试剂有限公司产品)和 Porapak Q-S(USA 产品), 柱长均为 2 m; 前者用于分离  $\text{CO}, \text{CH}_4, \text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  (作为内标), 后者用于分离检测  $\text{C}_{1-4}$ -烃,  $\text{C}_{1-9}$ -醇及其它含氧化合物.  $\text{CO}$  转化率由  $\text{N}_2$ -内标法测算, 醇、烃、 $\text{CO}_2$  等各类含碳产物的选择性和时空产率由 C 基归一化法计算.

## 2 结果与讨论

本文首先调查 Co/Mo/K 摩尔比固定为 1/1/0.05, MWCNTs 添加量有别的一系列  $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-x\% \text{MWCNTs}$  催化剂上合成气制低碳醇的反应活性, 结果示于图 1. 这些催化剂上所观察  $\text{CO}$  转化率的高低顺序为:  $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-12\% \text{MWCNTs} > \text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-14\% \text{MWCNTs} > \text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-10\% \text{MWCNTs} > \text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-16\% \text{MWCNTs} > \text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-8\% \text{MWCNTs}$ ; 看来 MWCNTs 添加量以 12% (质量百分数) 为佳. 在  $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-12\% \text{MWCNTs}$  催化剂上, 2.0 MPa, 593 K,  $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 45/45/10$ ,  $\text{GHSV} = 2\,400 \text{ mL}_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  的反应条件下,  $\text{CO}$  转化率达 23.5%, 而其他 4 种催化剂上  $\text{CO}$  转化率依次为 20.3%, 18.9%, 18.5% 和 15.6%.

不同 Co/Mo 摩尔比的  $\text{Co}_x\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-12\% \text{MWCNTs}$  催化剂上  $\text{CO}$  加氢的反应活性接着被调查, 结果示于图 2. 不同 Co/Mo 摩尔比的 5 种催化剂上低碳醇合成反应活性顺序为:  $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-12\% \text{MWCNTs} > \text{Co}_2\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-12\% \text{MWCNTs} > \text{Co}_3\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-12\% \text{MWCNTs} > \text{Co}_{0.5}\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-12\% \text{MWCNTs} > \text{Co}_{0.33}$

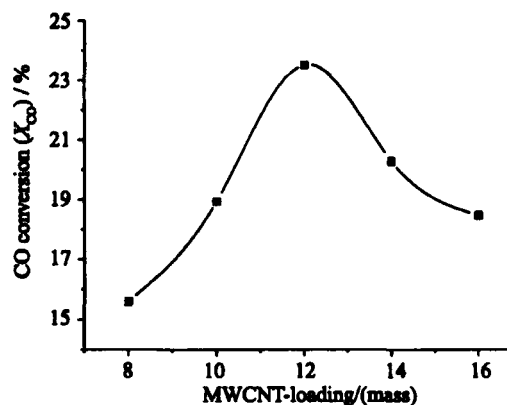


图 1 不同 MWCNTs 添加量的  $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-x\% \text{MWCNTs}$  催化剂上  $\text{CO}$  的转化率

Fig. 1 Conversion of  $\text{CO}$  over  $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-x\% \text{MWCNTs}$  catalysts with varying MWCNT-loading; at: 2.0 MPa, 593 K,  $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 45/45/10$ ,  $\text{GHSV} = 2\,400 \text{ mL}_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

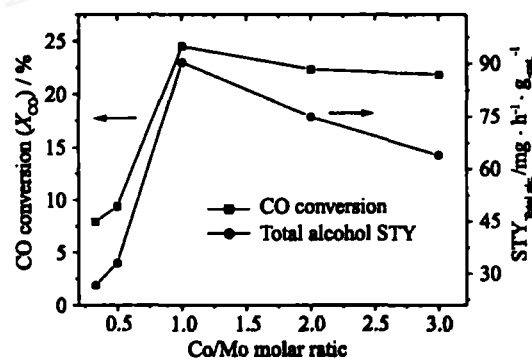


图 2 不同 Co/Mo 摩尔比的  $\text{Co}_x\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-12\% \text{MWCNTs}$  催化剂上低碳醇合成的反应活性

Fig. 2 Reactivity of higher alcohol synthesis over  $\text{Co}_x\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-12\% \text{MWCNTs}$  catalysts with varying Co/Mo molar ratio; at: 2.0 MPa, 593 K,  $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 45/45/10$ ,  $\text{GHSV} = 2\,400 \text{ mL}_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

$\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-12\% \text{MWCNTs}$ . 在这一组催化剂上, 上述反应条件下所观察  $\text{CO}$  转化率依次为 24.5%、22.3%、21.8%、9.4%、7.9%, 总醇时空产率依次为 90.5、75.0、64.0、33.1、26.7  $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , 表明催化剂中 Co、Mo 相对含量以 Co/Mo = 1/1 (摩尔比) 为佳.

图 3 示出催化剂中 K 添加量 (以 K/Mo 摩尔比表示) 对  $\text{CO}$  加氢反应化学行为影响的调查结果. 被调查的 4 种催化剂上低碳醇合成反应活性顺序为:  $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}-12\% \text{MWCNTs} > \text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.10}-12\% \text{MWCNTs} > \text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.15}-12\% \text{MWCNTs}$ . 在这些催化剂上, 上述反应条件下总醇的时空产率依次为 86.5、62.5、41.3、20.2  $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , 表明该类催化剂中 Co、Mo、K 的相对含量

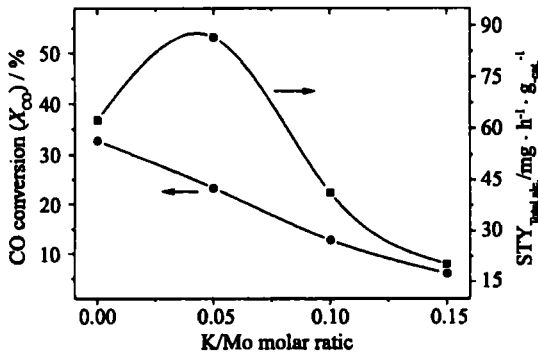


图 3 不同 K/ Mo 摩尔比的 Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>x</sub>-12 %MWCNTs 催化剂上低碳醇合成的反应活性

Fig. 3 Reactivity of higher alcohol synthesis over Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>x</sub>-12 %MWCNTs catalysts with varying K/ Mo molar ratio ;at :2.0 MPa ,593 K, V (H<sub>2</sub>)/ V (CO)/ V (N<sub>2</sub>) = 45/ 45/ 10, GHSV = 2 400 mL<sub>STP</sub> · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat.</sub><sup>-1</sup>

以 Co/ Mo/ K = 1/ 1/ 0.05 (摩尔比) 为佳.

为了在较高反应度条件下评价催化剂的性能, 低碳醇合成反应在较高的压力 (5.0 MPa), 较高 H<sub>2</sub>/ CO 比原料合成气和较高空速 (8 000 mL<sub>STP</sub> · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat.</sub><sup>-1</sup>) 的反应条件下进行. 图 4 示出 Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>0.05</sub>-12 %MWCNTs 催化剂及不含 MWCNTs 的对应物上合成气制低碳醇的对比评价结果. 两种催化剂上 CO 的转化率均随反应温度上升而增加, 总醇时空产率在 563 ~ 573 K 附近达到极大; 在 MWCNTs 促进催化剂上, 在 563 K 温度下 CO 转化率为 27.6 %, 是相同条件下不含 MWCNTs 的对应体系上观察值 (21.9 %) 的 1.26 倍. 看来, 在 5.0 MPa, V (H<sub>2</sub>)/ V (CO)/ V (N<sub>2</sub>) = 60/ 30/ 10 的反应条件下, 反应温度以 563 ~ 573 K 为宜.

图 5, 6 示出 Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>0.05</sub>-12 %MWCNTs 催化剂在 5.0 MPa, 563 K 的反应条件下 48 h 操作稳定性的评价结果. 在 48 h 合成气制低碳醇反应操作中, CO 转化率 (X<sub>CO</sub>) 大体上保持在 ~ 28 % 的水平, 总醇和 DME 合计的 C-基选择性在 57 ~ 63 C % 之间; 令人感

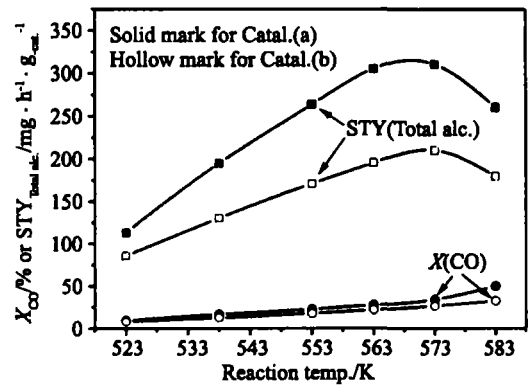


图 4 碳纳米管促进 CoMo K 催化剂及不含碳纳米管对应物上低碳醇合成的反应活性

Fig. 4 Reactivity of higher alcohol synthesis over the catalysts : (a) Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>0.05</sub>-12 %MWCNTs ; (b) Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>0.05</sub> ; at : 5.0 MPa , V (H<sub>2</sub>)/ V (CO)/ V (N<sub>2</sub>) = 60/ 30/ 10, GHSV = 8 000 mL<sub>STP</sub> · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat.</sub><sup>-1</sup>

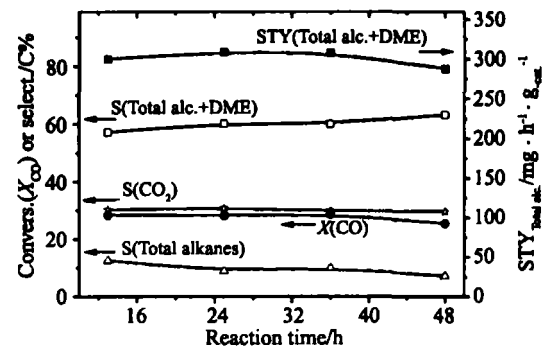


图 5 Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>0.05</sub>-12 %MWCNTs 催化剂上低碳醇合成 48 h 操作稳定性

Fig. 5 Operation stability of higher alcohol synthesis lasting 48 h over Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>0.05</sub>-12 %MWCNTs catalyst ; at : 5.0 MPa , 563 K, V (H<sub>2</sub>)/ V (CO)/ V (N<sub>2</sub>) = 60/ 30/ 10, GHSV = 8 000 mL<sub>STP</sub> · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat.</sub><sup>-1</sup>

兴趣的是, C<sub>8</sub>-OH (辛醇) 成为最主要的 CO 加氢产物, 其 C-基选择性达 23.5C %.

实验揭示, 添加适当量 MWCNTs 到

表 1 MWCNTs 促进催化剂及不含 MWCNTs 的对应物上低碳醇合成反应性能的比较 \*

Tab. 1 Reactivities of the higher alcohol synthesis over the MWCNT-promoted catalyst and its MWCNT-free counterpart

| 催化剂  | 转化率 / CO % | Selectivity (C %) / STY (mg · h <sup>-1</sup> · g <sub>cat.</sub> <sup>-1</sup> ) |                     |                 |                   |                     |          |         |
|--|------------|---|---------------------|-----------------|-------------------|---------------------|----------|---------|
|  |            | C <sub>1</sub> -9-醇 + DME   | C <sub>1</sub> -4-烃 | CO <sub>2</sub> | C <sub>8</sub> -醇 | C <sub>2</sub> -9-醇 | 甲醇       | DME     |
| Co <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> K <sub>0.05</sub> -12 % CNTs | 27.7       | 59.8/308.6  | 10.0/46.3           | 30.2/393.8      | 23.5/113.3        | 57.6/289.3          | 1.6/15.2 | 0.6/4.1 |
| Co <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> K <sub>0.05</sub> -0 % CNTs  | 21.9       | 49.7/199.0  | 9.7/35.0            | 40.6/529.3      | 20.7/78.9         | 48.5/191.1          | 0.5/4.0  | 0.7/3.9 |

\* 48 h 稳定性实验平均结果; 反应条件: 5.0 MPa, 563 K, V (H<sub>2</sub>)/ V (CO)/ V (N<sub>2</sub>) = 60/ 30/ 10, GHSV = 8 000 mL<sub>STP</sub> · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat.</sub><sup>-1</sup>.

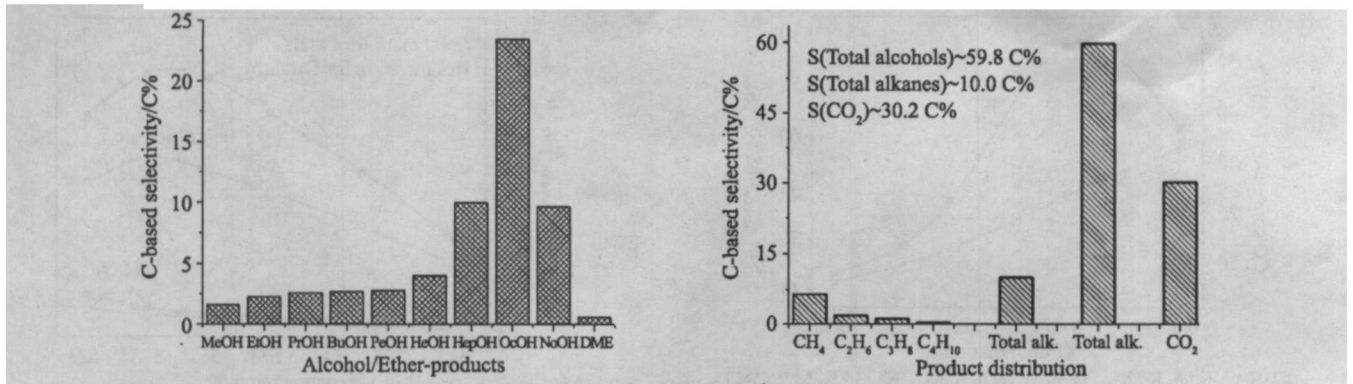


图 6  $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}\text{-}12\%$  MWCNTs 催化剂上 48 h 合成气制低碳醇产物选择性的平均水平

Fig. 6 Product distribution of higher alcohol synthesis lasting 48 h over  $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}\text{-}12\%$  MWCNTs catalyst; at:

5.0 MPa, 563 K,  $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 60/30/10$ , GHSV = 8 000  $\text{mL}_{\text{STP}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

$\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}$  基质催化剂中不仅促进 CO 的转化率和生成低碳醇的选择性显著提高,还在较大程度上使水煤气变换副反应 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) 受到抑制。从表 1 所示结果可见,在  $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}\text{-}12\%$  CNTs 催化剂上,  $\text{C}_{1-9}$ -醇 + DME、 $\text{C}_{1-4}$ -烃和  $\text{CO}_2$  的 C-基选择性分别为 59.8 C%, 10.0 C% 和 30.2 C%;而在不含 MWCNTs 的对应物 ( $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}$ ) 上,相同条件下这些值分别为 49.7 C%, 9.7 C% 和 40.6 C% (与后者相比,前者的总醇醚产物 C-基选择性高出 10 个百分点,  $\text{CO}_2$  选择性下降近 10 个百分点,  $\text{C}_{1-4}$ -烃选择性大体持平)。

表 1 所示结果还表明,在 5.0 MPa、563 K 的反应条件下, MWCNTs 促进的催化剂上  $\text{C}_{1-9}$ -醇 + DME 的时空产率 (STY) 合计达  $308 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ , 是不含碳纳米管的参比体系相应观察值 ( $199 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) 的 1.54 倍。CO 加氢反应生成的含氧产物中,  $\text{C}_{2-9}$ -醇和 DME 的质量分数合计约占 95% ( $\text{C}_{7-9}$ -醇约占 67%, 参见图 6), 展示出该类低碳混合醇产物作为汽油添加剂、甚或马达代用燃料的潜在应用前景。

显然, MWCNTs 促进 Co-Mo-K 氧化物基催化剂上 CO 加氢制低碳醇高的反应活性以及对生成  $\text{C}_{2+}$ -醇 (尤其  $\text{C}_8$ -醇) 优良的选择性与 MWCNTs 的某些特性密切相关。从化学催化的观察角度考虑, MWCNTs 对  $\text{H}_2$  的吸附/活化<sup>[12]</sup> 以及促进氢吸附物种溢流和电子传递的优异性能尤为重要。我们先前<sup>[13]</sup> 对 CoMo-基催化体系的表征研究显示,与不含 MWCNTs 的非促进体系相比,工作态 MWCNTs 促进的 CoMo-基催化剂表面存在较大数量的可逆吸附氢物种,营造出具有较高活泼氢稳态浓度的表面氛围。这些活泼氢吸附物种通过 MWCNTs 促进的氢溢流可相当容易地传输到 Co-Mo-K 催化活性位,有助于提高低碳醇合成过程中

表面加氢反应的速率;另一方面,催化剂表面高稳态浓度吸附氢物种的存在一定程度上还有助于抑制“水煤气变换”副反应,对低碳醇合成产率的提高有相当贡献。这同我们先前报道的 MWCNTs 负载或促进的 Cu-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  基催化剂上合成气制甲醇<sup>[14,15]</sup>、以及 MWCNTs 促进的 Co-Cu 基催化剂上合成气制低碳混合醇<sup>[10]</sup> 的情形十分相似。

### 3 结 论

结果表明, MWCNTs 能作为一种优良的 CO 加氢催化剂的促进剂。添加适当量 MWCNTs 到  $\text{Co}_1\text{Mo}_1\text{K}_{0.05}$  氧化物基催化剂中不仅能增加 CO 加氢的转化率,而且显著地提高生成低碳醇 (尤其  $\text{C}_8$ -醇) 的选择性,并一定程度地抑制水煤气变换副反应。该类催化剂在低碳醇合成商业应用方面具有潜在重要性,值得进一步研究开发。

### 参考文献:

- [1] Chianelli R R, Lyons J E, Mills G A. Catal. Today, 1994, 22:361.
- [2] Herman R G. Classical and non-classical routes for alcohol synthesis [J]. Stud. Surf. Sci. Catal., 1991, 64:266 - 349.
- [3] Forzatti P, Tronconi E, Pasquon I. Higher alcohol synthesis [J]. Catal. Rev. Sci. Eng., 1991, 33:109 - 168.
- [4] Stiles A B, Chen F, Harrison J B, et al. Catalytic conversion of synthesis gas to methanol and other oxygenated products [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30:811 - 821.
- [5] Slaat J C, Van Ommen J G, Ross J R H. The synthesis of higher alcohols using modified Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts [J]. Catal. Today, 1992, 15:129 - 148.
- [6] Verkerk K A N, Jaeger B, Finkeldei C H, et al. Recent

- developments in isobutanol synthesis from synthesis gas [J]. Appl. Catal. A- General, 1999:186:407 - 431.
- [7] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354:56 - 58.
- [8] De Jong K P, Geus J W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications [J]. Catal. Rev.-Sci. Eng., 2000, 42:481 - 510.
- [9] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis [J]. Appl. Catal. A- General, 2003, 253:337 - 358.
- [10] Zhang Hongbin, Dong Xin, Lin Guo-Dong, et al. Carbon nanotube-promoted Co-Cu catalyst for highly efficient synthesis of higher Alcohols from syngas [J]. Chem. Commun., 2005:5094 - 5096.
- [11] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> or CO on a Ni-MgO catalyst [J]. Carbon, 1997, 35:1495 - 1501.
- [12] Zhang H B, Lin G D, Zhou Z H, et al. Raman spectra of MWCNTs and MWCNTs-based H<sub>2</sub>-adsorbing systems [J]. Carbon, 2002, 40:2429 - 2436.
- [13] Dong Kunming, Ma Xiaoming, Zhang Hongbin, et al. Novel MWCNT-support for Co-Mo sulfide catalyst in HDS of thiophene and HDN of pyrrole[J]. J. Nat. Gas Chem., 2006, 15(1):28 - 37.
- [14] Zhang H B, Dong X, Lin G D, et al. Methanol synthesis from H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> over CNT-promoted Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [M]//Liu C J, Mallinson R G, Aresta M. ACS Symp. Ser. No. 852: Utilization of Greenhouse Gases. Washington DC: American Chemical Society, 2003: 195 - 209.
- [15] Dong X, Zhang H B, Lin G D, et al. Highly active CNT-promoted Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis from H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> [J]. Catal. Lett., 2003, 85: 237 - 246.

## Carbon Nanotubes as Novel Promoter of CoMo-based Catalyst for Synthesis of Higher Alcohols from Syngas

GUO Yan-yan, WU Xiao-man, LIN Guo-dong, ZHANG Hong-bin\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract :** With the homemade multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as promoter, a series of MWCNT-promoted Co-Mo-K oxide-based catalysts, denoted as Co<sub>i</sub>Mo<sub>j</sub>K<sub>k-x</sub> % (mass percentage) MWCNTs, were prepared by co-precipitation method. The catalysts display excellent performance for highly effective and selective formation of the C<sub>2+</sub>-alcohols, especially C<sub>8</sub>-alcohols, from the syngas. Under the reaction conditions of 5.0 MPa, 563 K, V(H<sub>2</sub>)/V(CO)/V(N<sub>2</sub>) = 60/30/10, GHSV = 8 000 mL<sub>STP</sub> · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, the observed space-time-yield (STY) of C<sub>1-9</sub>-alcohols over the prepared Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>0.05-12</sub> % MWCNTs catalyst reached 308 mg · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, which was 1.54 times as high as that (199 mg · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) of the MWCNT-free counterpart, Co<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>K<sub>0.05</sub>, at the same conditions; C<sub>8</sub>-alcohols became the predominant product of the CO hydrogenation, with the carbon-based selectivity reaching 23.5%. The mass % of C<sub>2-9</sub>-alcohols and DME combined reach 95 % in the total oxygenated products obtained at 563 K, a good prospect for such oxygenated products to be used as gasoline additives or even alternative automobile fuels. It is also experimentally found that the water-gas-shift side-reaction was inhibited to a great extent over the MWCNT-promoted Co-Mo-K catalysts.

**Key words :** Carbon nanotube promoter; Co-Mo-K oxide-based catalyst; CO hydrogenation; higher alcohol synthesis