

· 快 讯 ·

碳纳米管作为合成气制低碳醇 Co-Cu 催化剂的高效促进剂

梁雪莲, 董 鑫, 李海燕, 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: 用自行制备的碳纳米管 (CNTs) 作为促进剂, 制备一类共沉淀型 CNTs 促进 Co-Cu 基催化剂。实验发现, 该类催化剂对 CO 加氢制低碳醇显示出异常高的转化活性和生成 C₂₋₄ 含氧产物, 尤其是丁醇 (BuOH) 和二甲醚 (DME) 的选择性; 在 Co₃Cu₁-11% CNTs 催化剂上, 5.0 MPa, 573 K, V(H₂)/V(CO)/V(CO₂)/V(N₂) = 46/46/5/3, GHSV = 10 000 mL (STP) · h⁻¹ · g_{cat}⁻¹ 反应条件下, 所观测到的 CO 转化率达到 38.0%, 是相同反应条件下不含 CNTs 的参比体系 (Co₃Cu₁) 上观察值 (25.3%) 的 1.50 倍; BuOH 和 DME 成为两种最主要的产物, 其 C 基选择性分别达到 45.0% 和 14.8%, 两者的质量百分数合计占 C₁₋₄ 含氧产物总量的 ~83%, 展示其作为油品添加剂或代用合成燃料的应用前景。实验结果表明, 对于 CNTs 促进的 Co₃Cu₁ 体系, 原料气中适量 CO₂ 的存在对 CO 的转化和含氧产物 (尤其是 BuOH) 的选择生成有显著促进作用。

关键词: 碳纳米管; CO 加氢; 低碳醇; 二甲醚; 合成气

中图分类号: O 643

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479 (2005) 04-0445-05

煤基“醇 (包括甲醇、低碳醇) 醚”燃料是基于能源化工原料多样化及煤炭洁净利用具有战略意义的两大类燃料化学品。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^[1]。通过煤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, 使汽车烧煤基醇醚燃料或醇油混合燃料比烧多碳、多用途的汽油烃便宜, 这也有利于能源化工的可持续发展。然而, 现有的低碳醇合成工艺规模小, 原料合成气单程转化率及产物醇的选择性均较低; 大部分未反应原料合成气需经分离后, 反复、多次进行循环反应以提高其利用率; 在所用反应条件下, 大多数体系合成的主要产物是甲醇, 而非低碳醇^[2-6], 使其商业应用大受限制。

多壁碳纳米管 (MWCNTs, 下文简称为 CNTs) 自从被发现^[7]以来, 就引起国际催化学术界日益增加的兴趣^[8,9]。这类新型纳米碳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, 具有高度石墨化的管壁、纳米级的管腔、以及由 sp²-C 构成的表面, 并展现出异常高的机械强度、高的导电导热性能、中高等级的

比表面积、以及对氢的吸附活化并促进其溢流的优异性能, 所有这些使 CNTs 很有希望成为某些催化剂的高效促进剂。

本文以自行制备的 CNTs 作为促进剂, 用共沉淀法制备一类 CNTs 促进 Co-Cu 基催化剂; 该类催化剂对 CO 加氢制低碳醇显示出异常高的转化活性和生成 C₂₋₄ 含氧产物, 尤其是丁醇 (BuOH) 和二甲醚 (DME) 的选择性, 具有重要应用前景。本文结果也为深入了解 CNTs 促进剂的作用特点及高效新型低碳醇合成催化剂的设计 研制提供某些重要启示。

1 实 验

CNTs 按文献 [10] 描述的方法制备。所制得 CNTs 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-Cu 催化剂 (记为 Co₃Cu₁-x% CNTs, x% 为质量百分数) 由共沉淀法制备, 具体操作大致如下: 在 343 ~ 363 K 温度下, 将计量 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 和 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 的混合水溶液与等离子当量浓度的 K₂CO₃ 溶液 (均为 AR 级) 等速、并流滴加入装有一定量 CNTs 的玻璃容器中, 强烈搅拌并调节/维持溶液的 pH ~ 7.5 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

收稿日期: 2005-05-30

基金项目: 国家自然科学基金 (20473063, 20590364) 资助

作者简介: 梁雪莲 (1980-), 女, 硕士研究生。

* 通讯作者: hbzhang@xmu.edu.cn

子水洗滌,反复数次,洗至(经火焰离子吸收法检测)滤液中 K^+ 离子浓度 $< 0.1 \times 10^{-6}$, 于 393 K 烘干 4 h, N_2 气氛保护下 573 K 焙烧 4 h, 即得所欲制备的 CNTs 促进 Co-Cu 催化剂(氧化前驱态). 作为参比催化剂的不含 CNTs 对应物 Co_3Cu_1 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 ~ 0.50 g (约 0.5 mL). 合成气制低碳醇的反应在 523 ~ 583 K, 2.0 ~ 5.0 MPa, 原料合成气组成为 $V(H_2)/V(CO)/V(CO_2)/V(N_2) = 46/46/5/3$ 或 $V(H_2)/V(CO)/V(N_2) = 45/45/10$, 相应空速为 $GHSV = 3\ 000 \sim 10\ 000$ mL (STP) $\cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$ 的反应条件下进行. 反应前, 氧化前驱态催化剂先经 N_2 载低氢还原气 [$V(H_2)/V(N_2) = 5/95$] 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 FD 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 5A 分子筛(上海试剂一厂产品)和 Porapak Q-S (USA 产品), 柱长均为 2 m; 前者用于分离 CO , CH_4 和 N_2 (作为内标), 后者用于分离检测 CO/N_2 , C_{1-4} 烃, C_{1-4} 醇及其它含氧化合物. CO 转化率由 N_2 内标法测算, 醇、烃、 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.

H_2 -TPR/TPD 测试在固定床连续流动反应器或吸附/脱附系统上进行. 在反应器出口处依次接入一固碱(KOH)柱和一 3A 沸石分子筛柱, 通过其吸收/吸附、以除去催化剂金属氧化物组份还原时所产生的水汽. 以在线气相色谱仪 (Shimadzu GC-8A) TCD 跟踪记录 H_2 信号的变化. H_2 -TPR 测试每次催化剂(氧化态)用量为 20 mg; 测试前先令催化剂在 Ar 气氛中按一定程序升温至 673 K, 经 Ar 气流吹扫 30 min 以净化其表面, 后降至室温用 N_2 载低 H_2 还原气 [$V(H_2)/V(N_2) = 5/95$] 在 293 ~ 628 K 温度范围进行程序升温还原测试, 升温速率为 $10\ K \cdot min^{-1}$. H_2 -TPD 实验每次催化剂用量为 100 mg; 测试前, 催化剂试样先经低氢还原气 [$V(H_2)/V(N_2) = 5/95$] 进行程序升温预还原, 历时 14 h, 最高还原温度为 483 K, 后将温度降至 433 K, 导入高纯 H_2 (99.999% 纯度) 进行 H_2 的吸附, 历时 30 min, 接着在该 H_2 气流中降至室温, 继续吸附 1 h, 切换为载气 Ar 进行吹扫, 直至气相色谱仪工作基线平稳, 始以 $10\ K \cdot min^{-1}$ 的升温速率进行程序升温脱附测试.

TEM 观测由 FEI F30 型(美国产)场发射透射电镜进行. BET 比表面积用 N_2 吸附法由 Micromeritics Tristar-3000 (Carb Erba, USA) 吸附仪测定. XRD 测试在 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型转靶 X 射线粉末衍射仪上进行, 以 $Cu-K$ 为辐射源, 扫描速度为 $8^\circ \cdot min^{-1}$.

2 结果与讨论

本文首先调查 Co/Cu 摩尔比固定为 $3 \diamond 1$, CNTs 添加量有别的一系列 $Co_3Cu_{1-x}\%$ CNTs 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 CO 转化率高低顺序为: $Co_3Cu_{1-11.2}\%$ CNTs $>$ $Co_3Cu_{1-9.2}\%$ CNTs $>$ $Co_3Cu_{1-16.0}\%$ CNTs $>$ $Co_3Cu_{1-0.0}\%$ CNTs; 看来 CNTs 添加量以 $\sim 11\%$ 为佳. 在 $Co_3Cu_{1-11.2}\%$ CNTs 催化剂上, 573 K、2.0 MPa, $V(H_2)/V(CO)/V(CO_2)/V(N_2) = 46/46/5/3$, $GHSV = 3\ 000$ mL (STP) $\cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$ 的反应条件下, CO 转化率达 56.7%, 而在其他 3 种催化剂上这个值依次为 54.4%, 51.7% 和 40.1%.

Co/Cu 摩尔比接着被优化, 结果示于图 2 不同 Co/Cu 摩尔比的 3 种催化剂上低碳醇合成反应活性顺序为: $Co_3Cu_{1-11}\%$ CNTs $>$ $Co_4Cu_{1-11}\%$ CNTs $>$ $Co_2Cu_{1-11}\%$ CNTs. 在这些催化剂上, 上述反应条件下所观察 CO 转化率依次为 56.7%, 52.9% 和 37.7%, 表明催化剂中 Co 、 Cu 相对含量以 $3 \diamond 1$ (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) 和空速 ($10\ 000$ mL (STP) $\cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$) 下进行. 结果显示,

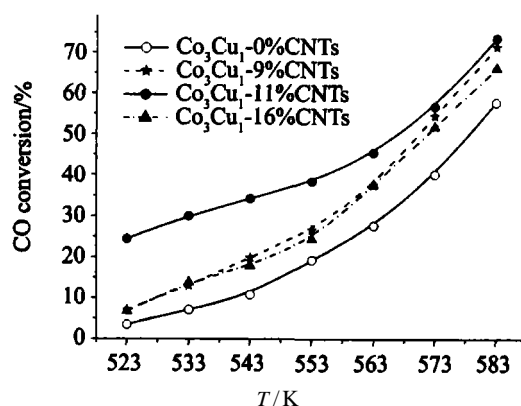


图 1 不同 CNTs 添加量的 $Co_3Cu_{1-x}\%$ CNTs 催化剂上 CO 加氢制低碳醇的反应活性

Fig 1 Reaction activity of CO hydrogenation to the higher alcohols over the $Co_3Cu_{1-x}\%$ CNTs catalysts, at 2.0 MPa, $V(H_2)/V(CO)/V(CO_2)/V(N_2) = 46/46/5/3$, $GHSV = 3\ 000$ mL (STP) $\cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$

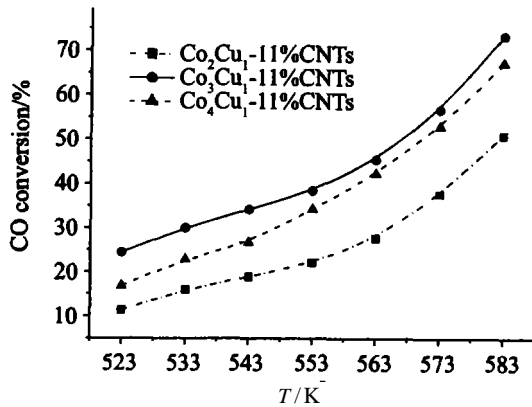


图 2 不同 Co/Cu 摩尔比的 Co_xCu_1 -11% CNTs 催化剂上 CO 加氢制低碳醇的反应活性

Fig 2 Reaction activity of CO hydrogenation to the higher alcohols over the Co_xCu_1 -11% CNTs catalysts, at 2.0 MPa, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 46/46/5/3$, $\text{GHSV} = 3\,000 \text{ mL (STP)} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

在 Co_3Cu_1 -11% CNTs 催化剂上,在 573 K 温度下所观测 CO 转化率达到 38.0%,是相同反应条件下不含 CNTs 的参比体系 Co_3Cu_1 上观察值 (25.3%) 的 1.50 倍 (见图 3)。

实验揭示,添加适当量 CNTs 到 Co_3Cu_1 基质催化剂中不仅大幅度提高 CO 加氢的转化率,而且显著地促进低碳醇的选择生成。从表 1 所示结果可见,在 Co_3Cu_1 -11% CNTs 催化剂上,5.0 MPa, 573 K, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 46/46/5/3$, $\text{GHSV} = 10\,000 \text{ mL (STP)} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 反应条件下,反应产物中 C_{1-4} 含氧化物、 C_{1-4} 烃和 CO_2 的 C 基选择性分别为 70.5%, 28.0% 和 1.4%; 而不含 CNTs 的参比体系 (Co_3Cu_1) 在相同反应条件下这些参量的观测值分别为 63.9%, 33.1% 和 3.0%。

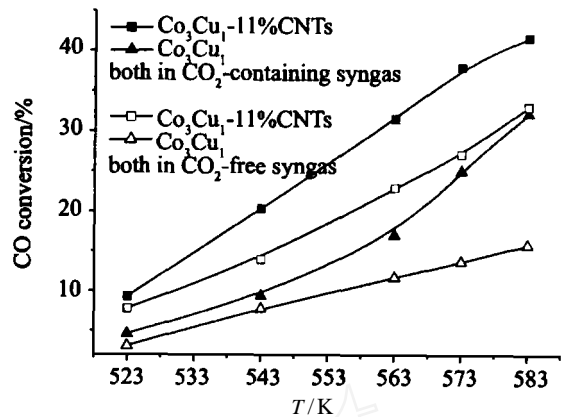


图 3 在含或不含 CO_2 的原料气中 Co_3Cu_1 -x% CNTs 催化剂上合成气制低碳醇的反应活性

Fig 3 Reaction activity of the higher alcohol synthesis over the Co_3Cu_1 -x% CNTs catalysts from CO_2 -containing or CO_2 -free feed gas: $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 46/46/5/3$ or $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 45/45/10$, all at 5.0 MPa, $\text{GHSV} = 10\,000 \text{ mL (STP)} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

值得注意的是,在 CNTs 促进的 Co_3Cu_1 催化剂上, BuOH 和 DME 成为两种最主要的含氧产物,其 C-基选择性分别达到 45.0% 和 14.8%, 相应 PrOH、EtOH 和 MeOH 的选择性分别仅为 5.1%, 2.7% 和 1.1%; 相比之下,相同操作条件下不含 CNTs 的参比体系 (Co_3Cu_1) 上这些参量的观测值依次为 22.6%, 20.1%, 9.9%, 3.4% 和 7.4%。

表 1 所示结果还表明,对于 CNTs 促进的 Co_3Cu_1 催化剂,最佳操作温度大约在 573 K 温度高于 573 K 时,虽然 CO 转化率有所增加,但 C_{1-4} 烃的选择性明显上升, C_{1-4} 含氧产物 (尤其 BuOH) 的选择性相应下降; 除此之外,当温度 593 K 时, CO_2 的选择性也呈

表 1 Co_3Cu_1 -x% CNTs 催化剂上低碳醇合成的选择性

Tab 1 Selectivity of synthesis of higher alcohols over the Co_3Cu_1 -x% CNTs catalysts

Catalyst	Feedgas	T/K	STY/ $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$							
			C_{1-4} -Oxygenates	C_{1-4} -Alkanes	CO_2	BuOH	DME	PrOH	EtOH	MeOH
Co_3Cu_1 -11% CNTs	* 5% CO_2	563	71.6	27.7	1.5	44.5	14.9	7.5	3.2	1.2
		573	70.5	28.0	1.4	45.0	14.8	5.1	2.7	1.1
		583	65.3	33.2	1.4	35.5	17.2	5.2	4.3	2.6
Co_3Cu_1 -0% CNTs	** CO_2 -free	573	42.4	50.3	7.3	7.4	14.6	8.5	7.7	3.4
	* 5% CO_2	573	63.9	33.1	3.0	22.6	20.1	9.9	3.4	7.4
Co_3Cu_1 -0% CNTs	** CO_2 -free	573	25.7	64.8	9.5	5.0	7.3	6.8	3.6	2.4

Reaction condition: 5.0 MPa, * $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 46/46/5/3$ or ** $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{N}_2) = 45/45/10$, $\text{GHSV} = 10\,000 \text{ mL (STP)} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

表 2 $\text{Co}_3\text{Cu}_1-x\%$ CNTs 催化剂上低碳醇合成的时空产率
Tab 2 STY of the higher alcohol synthesis over the $\text{Co}_3\text{Cu}_1-x\%$ CNTs catalysts*

Catalyst	T/K	Convers /CO%	STY/ $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$				
			C_{1-4} Oxygenates	C_{1-4} Alkanes	C_{2-4} -OH +DME	BuOH	DME
$\text{Co}_3\text{Cu}_1-11\%$ CNTs	563	31.5	908	268	899	533	221
	573	38.0	1102	328	1042	649	265
	583	41.7	1156	427	1075	562	338
$\text{Co}_3\text{Cu}_1-0\%$ CNTs	573	25.3	731	258	609	223	241

* at 5.0 MPa, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 46/46/5/3$, GHSV = $10\,000 \text{ mL (STP)} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

上升之势 (在 593 K 达 ~3%), 这很可能与较高温下“水煤气变换”副反应明显加速有关。

与先前报道的一些催化体系^[2~4]不同, 在 CNTs 促进的 Cu-Co 催化剂上, 原料气中适量 CO_2 的存在对 CO 的转化和含氧产物 (尤其是 BuOH) 的选择生成有显著促进作用。实验发现, 在 $\text{Co}_3\text{Cu}_1-11\%$ CNTs 催化剂上, 当原料气中添加 ~5% 的 CO_2 时, 在 573 K 反应条件下使 CO 转化率由 27.1% 增至 38.0% (增幅达 40%, 见图 3), 伴随着 C_{1-4} 含氧产物和 BuOH 的选择性明显上升 (分别从 42.4% 和 7.4% 升至 70.5% 和 45.0%)、 C_{1-4} 烃和 CO_2 的选择性相应锐降 (分别从 50.3% 和 7.3% 降为 28.0% 和 1.4%)。初步调查显示, CO_2 添加剂的作用很可能在于抑制“水煤气变换”副反应、稳定催化剂表面金属物种在催化活性价态、以及增加碳链终止生成含氧产物 (C_2+ 醇) 的几率。

表 2 列出在 5.0 MPa 反应条件下低碳醇合成的时空产率 (STY)。在 CNTs 促进 Co_3Cu_1 催化剂上 573 K 反应条件下所得 C_{1-4} 含氧产物总量中, BuOH 和 DME 两者的质量百分数合计达 ~83%, 展示出该类含氧产物作为汽油添加剂、甚或马达代用燃料的良好应用前景。

十分显然, CNTs 促进 Co-Cu 基催化剂上合成气制低碳醇高的反应活性, 尤其是对 C_2+ 含氧产物高的选择性, 与 CNTs 的结构及某些特性密切相关。从化学催化的观察角度考虑, CNTs 对 H_2 的吸附/活化^[11] 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。我们的 H_2 -TPD (程序升温脱附) 调查显示, 在本文实验条件下, 与非促进的参比体系相比, CNTs 促进的催化剂上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 CNTs 促进的氢溢流能十分容易地传输到 Co_3Cu_1 催化活性位, 于是将提高低碳醇合成过程中一系列表面加氢反应的速率。这同我们先前报道的 CNTs

负载或促进的 Cu-ZnO- Al_2O_3 基催化剂上合成气制甲醇的情形十分相似^[12,13]。在另一方面, 催化剂表面高稳态浓度的吸附氢物种与原料气中适量 CO_2 协同起作用, 有效地抑制“水煤气变换”副反应, 对低碳醇合成产率的提高也有相当贡献。

3 结 论

本文结果表明, CNTs 能作为一种优良的催化促进剂。利用所研制的 CNTs 促进 Co-Cu 催化剂, 能够实现从合成气到 BuOH 和 DME 的高度选择合成, 显示该催化体系在低碳醇合成商业应用方面的相当大潜力。本工作也为深入了解 CNTs 促进剂的作用本质以及实用新型低碳醇合成催化剂的设计提供了某些重要启示。

参考文献:

- [1] Chianelli R R, Lyons J E, Mills G A. Catal Today, 1994, 22: 361.
- [2] Heman 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/ Al_2O_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, and references therein.
- [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] Sep P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis [J]. Appl Catal A-General, 2003, 253, 337 - 358.
- [10] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni/MgO catalyst [J]. Carbon, 1997, 35: 1 495 - 1 501.
- [11] Zhang H B, Lin G D, Zhou Z H, et al Raman spectra of MWCNTs and MWCNTs-based H₂-adsorbing systems [J]. Carbon, 2002, 40: 2 429 - 2 436, and references therein.
- [12] Zhang H B, Dong X, Lin G D, et al Methanol synthesis from H₂/CO/CO₂ over CNT-promoted Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst In: ACS Symp. Ser No 852: Utilization of Greenhouse Gases [M]. Washington DC: ACS, 2003. 195 - 209.
- [13] Dong X, Zhang H B, Lin G D, et al Highly active CNT-promoted Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from H₂/CO/CO₂ [J]. Catal Lett, 2003, 85: 237 - 246.

Carbon Nanotubes as Novel Promoter of Co-Cu Catalyst for Synthesis of Higher Alcohols from Syngas

LANG Xue-lian, DONG Xin, LI Hai-yan, LIN Guo-dong, ZHANG Hong-bin*

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

Abstract: A series of carbon nanotube (CNT) promoted Co-Cu catalysts, denoted as Co₃Cu_{1-x}% (mass percentage) CNTs, were prepared by co-precipitation method, using the homemade CNTs and nitrates of the corresponding metallic components. The catalysts display excellent performance for highly effective and selective formation of the C₂₊-oxygenates, especially BuOH and DME from the syngas. Under the reaction conditions of 5.0 MPa, 573 K, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 46/46/5/3$, GHSV = 10 000 mL (STP) · h⁻¹ · g_{cat}⁻¹, the observed CO-conversion over the Co₃Cu₁₋₁₁% CNTs catalyst reached 38%, which was 1.50 times that of the CNT-free counterpart, Co₃Cu₁, at the same conditions (25.3%); BuOH and DME became two dominant oxygenated products, with the carbon-based selectivity reaching 45.0% and 14.8% at 573K, while the corresponding selectivity of PrOH, EtOH, and MeOH, merely being 5.1%, 2.7% and 1.1%, respectively. The mass% of BuOH and DME combined reach ~83% in the total C₁₋₄-oxygenates obtained at 573K, 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 presence of a proper amount of CO₂ in the feed synthesis gas over the CNT-promoted Co-Cu system was highly beneficial, instead of harmful, to CO conversion and selective formation of the oxygenated products, especially BuOH.

Key words: carbon nanotubes; CO hydrogenation; higher alcohols; demethyl ether; syngas