

碳纳米管促进 Cu-基高效甲醇合成催化剂

董鑫,张鸿斌,林国栋,袁友珠,蔡启瑞

(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,研制出一类高效甲醇合成催化剂 $\text{Cu}_i\text{Zn}_j\text{Al}_k\text{-O}_x\text{-wt}\% \text{CNTs}$,评价它们对 CO/CO_2 加氢成甲醇的催化活性,并与非 CNTs 促进的相应体系作对比研究.实验发现,碳纳米管能显著地促进甲醇合成反应活性的提高.在 493 K, 5.0 MPa, $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 62/30/5/3$ (V/V), GHSV = 8 000 h^{-1} 的反应条件下,在 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x\text{-12.5wt}\% \text{CNTs}$ 催化剂上,甲醇的时空产率达 1 064 $\text{mg h}^{-1}(\text{g catal})^{-1}$;产物中甲醇的选择性达 98% 以上;而在相同的制备和反应条件下、在非促进相应催化剂 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x$ 上,甲醇的时空产率只达 729 $\text{mg h}^{-1}(\text{g catal})^{-1}$. $\text{H}_2\text{-TPD}$ 观测揭示,常压下在 CNTs 材料、以及 CNTs 促进催化剂 $\text{Cu}_i\text{Zn}_j\text{Al}_k\text{-O}_x\text{-wt}\% \text{CNTs}$ 上,可以吸附存储着数量相当可观、在 423 ~ 573 K 温度范围处于可逆吸、脱附的吸附氢物种.这一特性将有助于在甲醇合成反应条件下,营造较高氢稳态浓度的表面氛围,以有利于提高表面加氢反应的速率;与此同时,很可能由于加氢活性的提高,使得碳纳米管促进催化剂上甲醇合成反应所需温度比非促进的相应体系下降 15 ~ 25 K,这在相当大程度上将有利于提高 CO 的平衡转化率和甲醇的平衡产率.本文结果表明,碳纳米管对 H_2 优异的吸附、活化及存储性能对于促进其所改进催化剂上甲醇合成反应活性的显著提高,起着关键作用.

关键词: 碳纳米管;碳纳米管促进剂; $\text{Cu}_i\text{Zn}_j\text{Al}_k\text{-O}_x\text{-wt}\% \text{CNTs}$;甲醇合成; CO/CO_2 加氢

中图分类号: O 643

文献标识码: A

甲醇是用途最广泛的 C_1 化学品.它已被证实可作为高辛烷值、低污染的车用燃料,或作为 PEM 燃料电池氢燃料载体,也是重要的基本化工原料,应用前景十分广阔.现有的甲醇合成工艺中,原料合成气只有一小部分(10%)转化为甲醇,大部分未反应合成气需经分离后,反复、多次进行循环反应以提高原料合成气的利用率,工艺流程及设备比较复杂,并需额外消耗用于分离、循环的能量.因而,高度活泼的甲醇合成催化剂的研制及相应低温高转化率甲醇合成过程的开发一直是许多研究工作追求之目标.

碳纳米管是一类纳米级新型碳素材料.典型的碳纳米管是由碳六元环组成的类石墨平面、按一定方式

组合而成的纳米级管状结构.作为一种新型碳素催化剂载体,碳纳米管近年来已引起国内外催化学界的日益注意^[1]. Planeiz 等^[2]制备一种碳纳米管负载 Ru 催化剂,其对肉桂醛加氢制肉桂醇的催化活性比常规 Ru/C 催化剂高. Zhang 等^[3]研制出一种碳纳米管负载铈膦配合物催化剂,其对丙烯氢甲酰化制丁醛显示出高活性和对正构产物分子优异的区位选择性,并提出碳纳米管纳米级的管腔可以起空间选择催化作用的新观点.从化学催化角度考虑,碳纳米管诱人的特性,除其高的机械强度、大而可修饰的表面、类石墨的管壁结构、以及纳米级的管腔外,其优良的电子传递性能、对氢强的吸附能力并可期产生的氢溢流效应也很值得注意^[4].

本文报道一类碳纳米管促进 Cu-基高效甲醇合成催化剂.初步工作显示,其对 CO/CO_2 加氢制甲醇显示出很高的低温催化活性;在 493 K 反应温度下,其 CO 转化率及甲醇时空产率是现有工业甲醇合成 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 ~ 1.46 倍.本文结果对于增进对碳纳米管促进作用本质的理解,以及促进低温高效

收稿日期: 2001-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(50072021),教育部科技基金(99069)和福建省自然科学基金(2001H017)资助项目

作者简介:董鑫,(1974-),男,博士研究生.

通讯作者:张鸿斌,Email:hbzhang@xmu.edu.cn

甲醇合成催化剂的研究开发,均有重要意义.

1 实验

本文所用碳纳米管按前文^[5,6]方法制备.所制得碳纳米管系一种多壁碳纳米管,其外管径为 10~45 nm,内管径 2.43.6 nm,含碳量 ≥ 99 wt%,石墨状碳含量 ≥ 85 wt%,比表面积 130 m²/g.

碳纳米管促进催化剂(记为 Cu₁Zn₃Al₁-O_X-wt% CNTs)由共沉淀法制备:将计算量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O(纯度均为 AR 级)三者混合,加入计量去离子水制成溶液 A,另将计量无水 Na₂CO₃(纯度为 AR 级)溶于计量去离子水,制成与溶液 A 等当量浓度的溶液 B,在 353 K 恒温并不断搅拌条件下,将溶液 A 和 B 等速、并流滴入一预置有计量 CNTs 的反应容器内进行共沉淀反应,保持料液 pH = 6.8,连续搅拌 5 h,停止加热继续搅拌 3 h,后让其静置陈化过夜,料液经抽滤,滤饼经反复洗涤洗去 Na⁺,后于 393 K 烘干 4 h、氮气气氛保护下 543.573 K 灼烧 23 h,冷至室温即得氧化前驱态催化剂;经压片、破碎,筛选出 40~80 目试样供活性评价之用.

催化剂对甲醇合成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,453~563 K,2.0~5.0 MPa, H₂/CO/CO₂/N₂ = 62/30/5/3 (V/V), GHSV = 1 000 8 000 h⁻¹ 的反应条件下进行.每次试验催化剂用量 500 mg (约 0.5 mL).反应前,氧化前驱态催化剂先经低氢还原气(5% H₂ + 95% N₂)按一定升温程序进行原位预还原,后切换为原料合成气在一定温度、压力、空速条件下进行反应.产物由配备以 TCD 检测器和双色谱柱的 102GD 型气相色谱仪作在线分析.两支色谱柱分别充填 5A 分子筛和有机担体-401;前者用于分离 N₂ 和 CO,后者用于分离 CH₃OH, CO/N₂, CO₂, MF, DMC. CO 转化率由 N₂-内标法测算,甲醇时空产率直接由外标法(即工作曲线法)测量,并与内标法间接测算的结果相核校. H₂-TPD(程序升温脱附)测试系将待测试样 30 mg 置于石英质吸附-脱附管中,在流动 H₂(纯度 99.999%)气氛下从室温程序升温至 973 K 并保持 1 h,后降至室温并保持 2 h,切换为高纯 Ar 吹扫,直至色谱仪基线平稳,始以 10 K/min 升温速率进行程序升温脱附,氢信号变化由 102GD 型气相色谱仪 TCD 检测器进行在线跟踪监测.

2 结果与讨论

原料气空速优化试验结果表明,在 2.0 MPa、453~523 K 反应条件下,当空速(GHSV)低于 3 000 h⁻¹ 时,CO 转化率和甲醇时空产率均随空速增加而上升,并在 GHSV = 3 000 h⁻¹ 附近达到极大,而后随空速继续增加而缓慢下降.据此可以认为,在上述温度、压力范围,当 GHSV = 3 000 h⁻¹ 时反应已进入动力学控制区.本文催化剂活性评价试验均选定在 GHSV ≥ 3 000 h⁻¹ 的条件下进行.已知原料气中的 CO₂ 是合成气持续快速转化为甲醇之不可或缺的参与组分,但评价实验显示反应尾气中 CO₂ 的含量与原料合成气相比变化很小,故本文所有活性评价结果均只示出 CO 转化率和甲醇时空产率.

图 1 示出在 453~523 K 温度范围, Cu/Zn/Al = 6/3/1(摩尔比),添加以不同 CNTs 量的 4 种催化剂上, CO/CO₂ 加氢成甲醇的活性评价结果.4 种催化剂上 CO 转化率及甲醇时空产率均先随温度升高而上升,在 493~513 K 附近达到极大值,而后随温度继续上升而下降.这很可能缘于:在极大值前的较低温度下,反应受动力学控制;在极大值之后随着反应温度升高,反应转而受热力学平衡限制,CO 转化率及相应的甲醇时空产率均随反应温度升高而呈下降趋势.因此,在 CO 转化率及甲醇时空产率对温度的变化曲线上均出现一极大点.四种不同 CNTs 添加量的催化剂上甲醇合成活性的高低顺序为:a) Cu₆Zn₃Al₁-O_X-12.5wt% CNTs > b) Cu₆Zn₃Al₁-O_X-10.0wt% CNTs > c) Cu₆Zn₃Al₁-O_X-15.0wt% CNTs > d) Cu₆Zn₃Al₁-O_X-0.0wt% CNTs,以添加 12.5 wt% CNTs 的为最佳.在该催化剂上 493 K 反应温度下,CO 转化率及甲醇时空产率分别达到 42.3% 和 537 mg-CH₃OH h⁻¹(g-catal.)⁻¹,而在相同条件下制备之不含 CNTs 的非促进催化剂(d)上,在其最佳活性温度 508 K(比碳纳米管促进的相应体系高约 15 K),CO 转化率及甲醇时空产率分别只达 30.2% 和 379 mg-CH₃OH h⁻¹(g-catal.)⁻¹,明显低于 CNTs 促进之催化剂.

在优化 CNTs 添加量的基础上,保持 CNTs 添加量为 12.5 wt% 不变,进而考察催化剂活性与金属元素组成的相关性,结果(图 2)表明,所考察的四种催化剂对合成气制甲醇催化活性的高低顺序为:a) Cu₆Zn₃Al₁-O_X-12.5wt% CNTs > b) Cu₅Zn_{2.5}

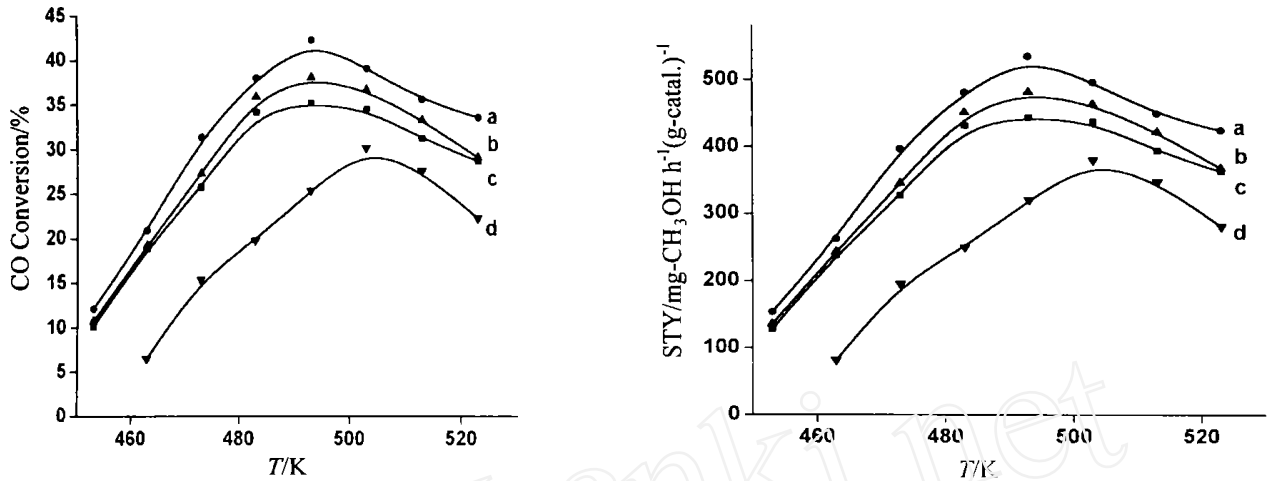


图 1 不同 CNTs 添加量的 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x$ -wt %CNTs 催化剂上 CO 转化率和甲醇时空产率随温度的变化

Fig. 1 Dependence of CO conversion and $\text{CH}_3\text{OH-STY}$ on temperature over a series of catalysts: a) $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x$ -12.5wt %CNTs; b) $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x$ -10.0wt %CNTs; c) $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x$ -15.0wt %CNTs; d) $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x$ -0.0wt %CNTs. Reaction conditions: 2.0 MPa, $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 62/30/5/3$ (V/V), $\text{GHSV} = 3\ 000\ \text{h}^{-1}$

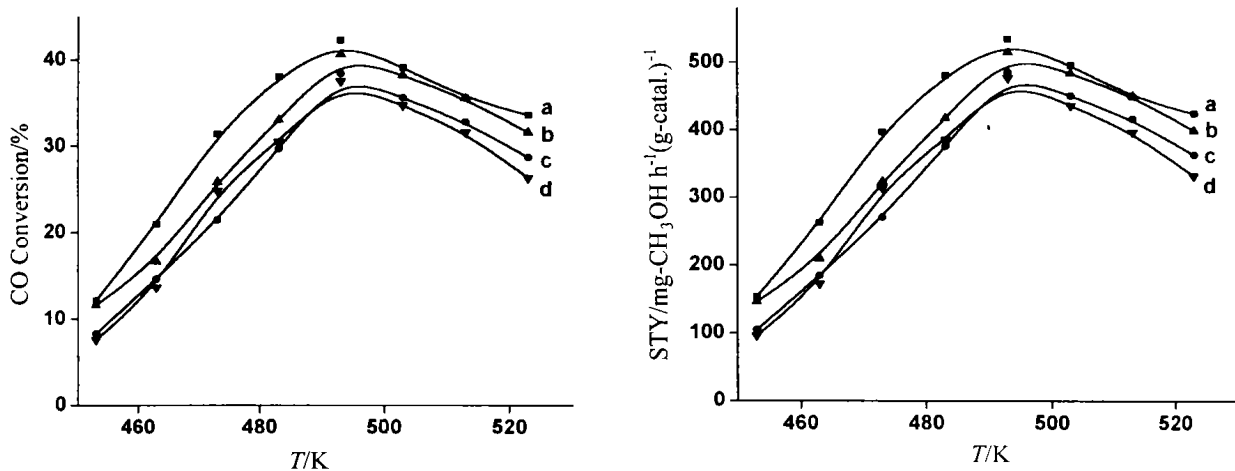


图 2 不同 Cu/Zn/Al 摩尔比的 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Al}_k\text{-O}_x$ -12.5wt %CNTs 催化剂上 CO 转化率和甲醇时空产率随温度的变化

Fig. 2 Dependence of CO conversion and $\text{CH}_3\text{OH-STY}$ on temperature over a series of catalysts: a) $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x$ -12.5wt %CNTs; b) $\text{Cu}_5\text{Zn}_{2.5}\text{Al}_1\text{-O}_x$ -12.5wt %CNTs; c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-O}_x$ -12.5wt %CNTs; d) $\text{Cu}_7\text{Zn}_{2.5}\text{Al}_1\text{-O}_x$ -12.5wt %CNTs. Reaction conditions: 2.0 MPa, $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 62/30/5/3$ (V/V), $\text{GHSV} = 3\ 000\ \text{h}^{-1}$

$\text{Al}_1\text{-O}_x$ -12.5wt %CNTs > c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-O}_x$ -12.5wt %CNTs > d) $\text{Cu}_7\text{Zn}_{2.5}\text{Al}_1\text{-O}_x$ -12.5wt %CNTs, 以 Cu/Zn/Al = 6/3/1 (摩尔比) 为最佳; 在 493 K 工作温度下, CO 转化率及甲醇时空产率分别达到 42.1% 和 $535\ \text{mg-CH}_3\text{OH h}^{-1}(\text{g-catal.})^{-1}$, 产物中甲醇的选择性 $\geq 98.0\%$ 。

为进一步考察该类催化剂在较高反应度工作状态下的性能, 合成气制甲醇反应在较高的压力 (5.0 MPa) 和空速 ($8\ 000\ \text{h}^{-1}$) 条件下进行。结果表

明, 在 493 K, 5.0 MPa, $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 62/30/5/3$ (V/V), $\text{GHSV} = 8\ 000\ \text{h}^{-1}$ 的反应条件下, 甲醇的时空产率达 $1\ 064\ \text{mg h}^{-1}(\text{g-catal.})^{-1}$; 产物中甲醇的选择性 $\geq 98\%$; 而相同条件下制备之不含 CNTs 的非促进催化剂, 在相同反应条件下甲醇的时空产率只达 $729\ \text{mg h}^{-1}(\text{g-catal.})^{-1}$ 。若干碳纳米管促进催化剂 $\text{Cu}_x\text{-Zn}_y\text{-Al}_k\text{-O}_x$ -wt %CNTs 及相应非碳纳米管促进体系上合成气制甲醇的对比活性评价结果示于表 1。比较而言, CNTs 促进催化剂上甲醇合成的时

表 1 碳纳米管促进催化剂 $\text{Cu}_i\text{-Zn}_j\text{-Al}_k\text{-O}_x\text{-wt \%CNTs}$ 上甲醇合成的反应活性Tab. 1 Reactivity of CH_3OH synthesis from syngas over a series of catalysts of $\text{Cu}_i\text{-Zn}_j\text{-Al}_k\text{-O}_x\text{-wt \%CNTs}$

催化剂试样	反应启动温度下 CO 转化率 及甲醇时空产率			工作温度下 CO 转化率 及甲醇时空产率		
	T / K	$X_{\text{CO}} / \%$	STY	T / K	$X_{\text{CO}} / \%$	STY
$\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x\text{-0.0wt \%CNTs}$	463	6.5	82.1	503	30.2	379
				493 [*]	20.3 [*]	729 [*]
$\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x\text{-10.0wt \%CNTs}$	453	11.9	149	493	39.1	493
$\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x\text{-15.0wt \%CNTs}$	453	10.7	135	493	38.1	482
$\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1\text{-O}_x\text{-12.5wt \%CNTs}$	453	14.1	178	493	42.3	537
				493 [*]	31.1 [*]	1064 [*]
$\text{Cu}_5\text{Zn}_{2.5}\text{Al}_1\text{-O}_x\text{-12.5wt \%CNTs}$	453	11.6	146	493	40.6	515
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{-O}_x\text{-12.5wt \%CNTs}$	453	8.3	105	493	38.4	486
$\text{Cu}_7\text{Zn}_{3.5}\text{Al}_1\text{-O}_x\text{-12.5wt \%CNTs}$	453	7.6	96.2	493	37.5	477

Reaction conditions: 2.0 MPa, $\text{H}_2 / \text{CO} / \text{CO}_2 / \text{N}_2 = 62 / 30 / 5 / 3$ (V/V), GHSV = 3 000 h^{-1} ; STY at $\text{mg}\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{h}^{-1}$ ($\text{g}\cdot\text{catal.}^{-1}$). ^{*}Data of assays at 5.0 MPa and GHSV = 8 000 h^{-1} .

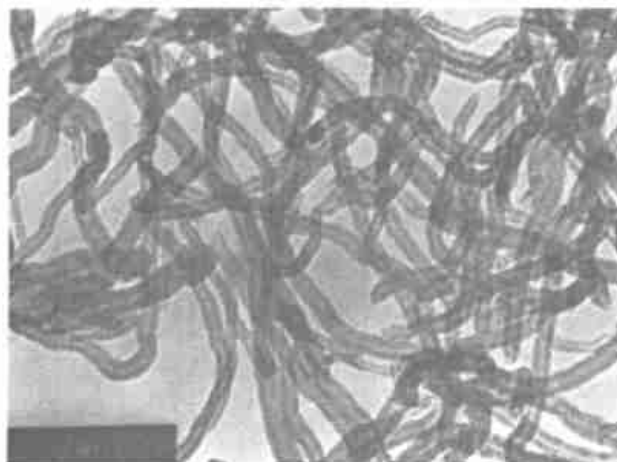
图 3 由 CH_4 催化分解长成的碳纳米管的 TEM 图象

Fig. 3 TEM image of the CNTs grown catalytically from CH_4 decomposition

空产率是非 CNTs 促进之相应体系的 ~ 1.46 倍。

碳纳米管促进催化剂 $\text{Cu}_i\text{-Zn}_j\text{-Al}_k\text{-O}_x\text{-wt \%CNTs}$ 对 CO / CO_2 加氢成甲醇所表现出的优异催化性能, 显然同这种碳纳米材料特殊的结构和性质密切相关。图 3 示出该类 CNTs 的 TEM 图象。TEM, SEM, 和 $\text{N}_2\text{-BET}$ 联合观测证实, 所制得 CNTs 为一类多壁碳纳米管 (MWCNTs), 外管径在 1545 nm 范围, 内管径为 2.63.4 nm, 管长达数十至数百 μm , 比表面积为 $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。它们的 XRD 图(图 4)与石墨的相近, 但相应特征衍射

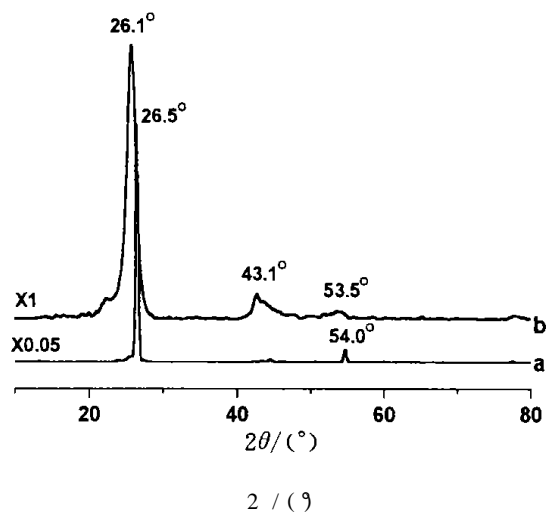
图 4 石墨和 CH_4 催化分解制备碳纳米管的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of : a) graphite ; b) the CNTs grown catalytically from CH_4 decomposition

峰强度明显变弱, 峰形较为宽化。HRTEM 观测进一步揭示, 它们系由一片片具有类石墨片状结构的锥形面沿中空的管轴叠合而成, 管壁纵截面呈所谓“鱼骨形”, 类石墨结构锥形层面与管空心轴倾斜。元素分析结果表明, 经纯化的碳纳米管产物中, 碳素含量 $\geq 99\%$; $\text{O}_2\text{-TPO}$ (程序升温氧化) 测试结果显示, 总碳中石墨状碳含量 $\geq 85\%$, 无定形碳含量在 10% 以下。

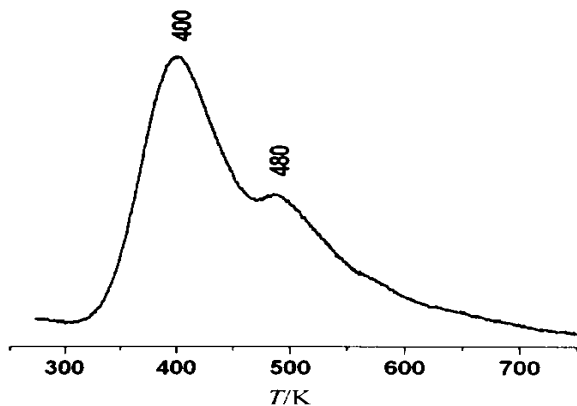
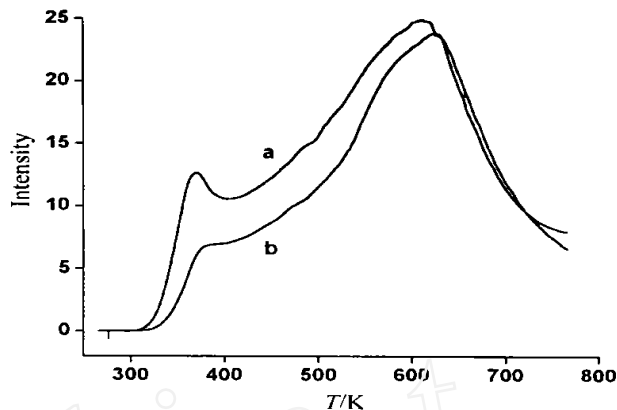


图 5 在碳纳米管材料上吸附氢的 TPD 谱

Fig. 5 TPD spectrum of hydrogen adsorbed on the CNTs material

图 6 在碳纳米管促进 Cu_r基催化剂上吸附氢的 TPD 谱Fig. 6 TPD spectra of hydrogen adsorbed on the catalysts: a) Cu₆-Zn₃-Al₁-O_x-12.5wt %CNTs; b) Cu₆-Zn₃-Al₁-O_x-10.0wt %CNTs

从化学催化的角度考虑, CNTs 诱人的特性, 除显而易见高的机械强度, 大而可修饰的表面, 类石墨结构的管壁, 以及纳米级的内管腔之外, CNTs 高的电子传递能力, 强的对氢的吸附、存储能力以及可期产生的氢溢流作用也很值得注意. 图 5 示出常温常压下吸附 H₂ 的 CNTs 试样的 TPD 谱. 低温主脱附峰峰温在 400 K, 在 480 K 处出现一小肩峰, 直到 723 K 才脱附完毕. 图 6 示出 CNTs 促进 Cu_r-Zn_r-Al_k-O_x 催化剂上吸附氢的 TPD 谱. 十分显然, 在本文 CO/CO₂ 加氢成甲醇反应温度范围 (423 ~ 573 K), 在 CNTs 促进 Cu_r-Zn_r-Al_k-O_x 催化剂上存在着数量相当可观的可逆吸附氢物种. 这一特性将有助于在甲醇合成反应条件下, 营造较高氢稳态浓度的表面氛围, 从而有利于提高 CO/CO₂ 加氢成醇过程中一系列加氢单元反应的速率. 与此同时, 由于加氢活性的提高, 使得碳纳米管促进催化剂上甲醇合成反应所需温度比非促进的相应体系下降 15 ~ 25 K, 这在相当大程度上将有利于提高 CO 的平衡转化率和甲醇的平衡产率. 在我们看来, 碳纳米管对 H₂ 优异的吸附、活化及存储性能对其所促进催化剂上甲醇合成反应活性的显著提高, 起着关键作用.

参考文献:

- [1] De Jong K P, Geus J W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications [J]. Catal. Rev.-Sci. Eng., 2000, 42: 481 - 510.
- [2] Planeix J M, Coustel N, Coq B. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis [J]. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 7 935 - 7 936.
- [3] Zhang Yu, Zhang Hong-Bin, Lin Guo-Dong, et al. Preparation, characterization and catalytic hydroformylation properties of carbon nanotubes-supported Rh-phosphine catalyst [J]. Appl. Catal. A: General, 1999, 187: 213 - 224.
- [4] 张鸿斌, 林国栋, 蔡启瑞. 碳纳米管的催化合成、结构表征及应用研究 [J]. 厦门大学学报 (自然科学版), 2001, 40(2): 387 - 397.
- [5] Chen Ping, Zhang Hong-Bin, Lin Guo-Dong, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst [J]. Carbon, 1997, 35 (10-11): 1 495-1 501.
- [6] 陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 蔡启瑞. 过渡金属催化剂及用于制备均匀管径碳纳米管的方法 [P]. 中国发明专利, ZL 96 1 10252. 7.

Highly Active CNTs-Promoted Cu-based Catalyst for Hydrogenation of CO/CO₂ to CH₃OH

DONG Xin , ZHANG Hong-bin , LIN Guo-dong , YUAN You-zhu , K. R. Tsai
(Dept. of Chem. & State Key Lab of Phys. Chem. for the Solid Surfaces ,
Xiamen Univ. , Xiamen 361005 , China)

Abstract : With a kind of multi-walled carbon nanotubes (CNTs) synthesized catalytically in-house and the nitrates of the corresponding metallic components , highly active CNTs-promoted catalysts , Cu_iZn_jAl_k-O_x-wt %CNTs , were prepared by coprecipitation method , and their catalytic performance for synthesis of methanol from H₂/CO/CO₂ was investigated and compared with the corresponding CNTs-free catalyst. It is experimentally found that incorporation of the CNTs into the Cu_iZn_jAl_k-O_x can significantly advance the catalyst activity for methanol synthesis. Over a Cu₆Zn₃Al₁-O_x-12.5wt %CNTs catalyst and under reaction conditions of 493 K , 5.0 MPa , feed-gas H₂/CO/CO₂/N₂ = 62/30/5/3 (V/V) , GHSV = 8 000 h⁻¹ , conversion of CO reached 31 % , with the corresponding methanol-STY at 1 064 mg-CH₃OH h⁻¹(g-catal.)⁻¹ , which was about 1.46 times as high as that (729 mg h⁻¹(g-catal.)⁻¹) over the corresponding CNTs-free catalyst Cu₆Zn₃Al₁-O_x. The H₂-TPD measurement demonstrated that the CNTs material and prereduced Cu_iZn_jAl_k-O_x-wt %CNTs system could reversibly adsorb and storage a considerable quantity of hydrogen under atmospheric pressure in temperature region from room temperature to ca. 573 K. This peculiarity would be conducive to generating surface circumstances with higher stationary state concentration of hydrogen-adspecies on the functioning catalyst , and in turn favourable to enhancement of speed of the surface hydrogenation reactions. Meanwhile , the operation temperature for methanol synthesis over the CNTs-promoted catalyst can be 1525 K lower than that over the corresponding CNTs-free catalyst , which would considerably contribute to an increase in equilibrium CO-conversion and CH₃OH-yield. The results of the present work indicated that the carbon nanotubes could served as an excellent promoter , and that its peculiarity of adsorbing and storing H₂ played an important role in promoting enhancement of reactivity of methanol synthesis over the CNTs-promoted Cu_iZn_jAl_k-O_x catalysts.

Key words : carbon nanotubes ; carbon nanotubes-promoter ; Cu_iZn_jAl_k-O_x-wt %CNTs ; methanol synthesis ; CO/CO₂ hydrogenation