文章编号:1001-3555(2011)04-0316-06

Zn、Mo对 CuCo基催化剂合成低碳醇性能的促进作用

士 丽 敏^{1*},储 伟² (1. 西安工业大学 材料与化工学院,陕西 西安 710032; 2. 四川大学 化工学院,四川 成都 610065)

摘 要:采用超声辅助的反相共沉淀法制备 CO 加氢合成低碳醇用 CuCo 基催化剂,研究过渡金属 Zn、Mo 助剂对 CuCo 基催化剂结构与性能的影响,借助 N₂ 吸附(BET)、X 射线衍射(XRD)、程序升温还原(H₂-TPR)和程序升温 脱附(CO-TPD)等测试技术对催化剂进行表征.结果表明,Zn、Mo 均在一定程度上增加了催化剂的比表面积、降 低晶粒尺寸且保持 Cu-Co 尖晶石的主相结构.助剂 Zn 的添加对比表面积提高有限,降低了催化剂表面对 CO 物种 的吸附量,CO 转化率和醇产率有所减少;Mo 助剂的存在显著提高了比表面积,促进了铜钴的分散,改善了氧化 还原性能,使催化剂的加氢能力、CO 转化率和醇产率均显著提高;Zn、Mo 助剂的加入均促进了甲醇的形成.

关 键 词: CuCo 基催化剂; 低碳醇; 过渡金属; 催化性能

中图分类号: 0643.36 文献标识码: A

合成气(CO + H₂)催化转化制低碳醇一直是碳 一化学领域十分活跃的研究课题之一,高效催化剂 的设计与开发是低碳醇合成过程的关键.在研究相 对集中的几类催化体系中,CuCo基催化剂在温和 的操作条件下仍具有较高活性和良好 C₂₊醇选择性 等优点引起特别关注,提高此类催化剂的单程转化 率和醇产率是目前研究的主要目标^[1,2].在催化研 究领域,适当助剂的添加可调变活性组分间相互作 用、改善表面物化性质、促进对反应物的吸附活化 等,进而显著改善催化剂的性能.

过渡金属具有独特的电子结构,通常表现出比 较活泼的特性,易与其它金属发生作用,影响与调 节其化学状态等,利用过渡金属这一特点使其作为 催化剂改性助剂的研究日益增多^[3-5].在低碳醇合 成催化剂研究领域,已有的研究结果表明,过渡金 属作为改性助剂可提高催化剂比表面积、促进活性 组分分散、增加表面 CO 吸附量等,从而提高合成 低碳醇的活性、选择性和醇产率等^[4,6-8].过渡金 属 Zn 助剂已被成功应用于改善 Cu 基甲醇合成催 化剂的活性和稳定性^[5,9].Zn 引入 CuCoAl 催化剂 中不仅可稳定活性相、防止高温烧结,而且可调节 铜钴间相互作用、提高醇选择性^[10].Zn 促进的 CuFe 催化剂上 CO 转化率可大幅提高^[4].同时,对 过渡金属 Mo 改性的 Rh/SiO₂ 催化剂的研究发现, 在 CO 加氢反应过程中, Mo 助剂抑制了线式和桥式 吸附 CO 物种的形成,促进了孪式 CO 物种的形成, 提高了含氧化合物的选择性^[11].对 Co、Mo 共促进 的 CuLa₂Zr₂O₇ 甲醇合成催化剂的研究结果表明, 助剂 Mo 的加入可增强 CO 插入反应能力和催化加 氢能力,提高催化剂活性、选择性和总转化率 等^[12].近来研究结果显示, Mo 添加到 CuFe 基催化 剂中可防止活性位聚集,提高含氧化合物的选择 性^[13].

基于前述背景,我们采用超声辅助的反相共沉 淀法制备过渡金属 Zn、Mo 促进的 CuCo 催化剂用 于 CO 加氢合成低碳醇反应,利用 BET、XRD、H₂-TPR 和 CO-TPD 技术对催化剂进行表征,着重研究 过渡金属 Zn、Mo 改性对 CuCo 基催化剂的组织结 构、催化性能等的影响.

1试 验

1.1 催化剂的制备

采用超声辅助的反相共沉淀法制备低碳醇合成用 CuCo 基催化剂,制备过程同前期工作^[14]类似,将计量硝酸盐混和溶液在机械搅拌、超声场条件下逐滴加入到 0.1 mol/L 的 NaCO₃ 溶液中,控制溶液

作者简介: 士丽敏, 女, 生于 1980 年, 博士, 讲师, E-mail: lmshi@ xatu. edu. cn.

收稿日期: 2011-05-27;修回日期: 2011-07-11.

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项(2010JK608)和西安工业大学科学研究基金(204-000092)项目资助.

pH值保持在7.0 左右.待沉淀后,再超声处理30 min,而后50℃机械搅拌下进一步陈化2h.沉淀物 经抽滤、多次洗涤(以除去 Na⁺)及充分干燥等步 骤,再于350℃ 空气气氛下焙烧3h,即得CuCo 催 化剂,其中Cu: Co=1:3(摩尔比).对于过渡金 属改性催化剂CuCo-M(M=Zn,Mo)的制备,除硝 酸盐混合溶液中分别含有相应计量的硝酸锌和钼酸 铵外,制备方法和实验条件同样品CuCo.基于早期 的研究结果(含量为3.0%的助剂可显著提高催化 剂性能)^[12],本实验选择Zn、Mo助剂含量均为 3.0%.

1.2 催化剂的表征

催化剂比表面积采用美国 Quantachrome 公司 NOVA 1000e 型自动吸附仪, 以 N₂ 作为吸附气体, 于液氮温度(-196 ℃)下进行测定.测试前, 样品 在 300 ℃真空脱气 3 h 以除去湿分. XRD 物相分析 在 D/MAX-2500 型 (Rigaku Company) X 射线粉末 衍射仪上进行, 工作电压和管电流分别为 40 kV 和 250 mA, Cu Kα 射线, 波长 0.154056 nm, 扫描速 度为 1.8°/min, 扫描角度 10°~90°. 程序升温还原 实验(H₂-TPR)在常压固定床反应器中进行, 催化 剂装量 50mg, 以 5% H₂/N₂ 的混合气作为还原剂, 流量 30 mL/min, 升温速率 10 ℃/min. 程序升温 脱附(CO-TPD)实验是将 200 mg(粒度 246~360 μm)样品先在 300 ℃ H₂ 流中还原 3 h, 在 Ar 气流 中自然降温到 50 ℃,并于 50 ℃下吸附 CO 30 min, 再用 Ar 气吹扫至基线水平后进行程序升温脱附实 验,升温速率 10 ℃/min, 由质谱仪同步记录样品的 CO-TPD 谱.

1.3 催化剂性能测定

催化剂性能测定在加压流动固定床反应器内进 行,反应器长为 300 mm、内径 4 mm 的不锈钢管. 首先将 400 mg(粒度 246 ~ 360 µm)样品装入反应 管内,在 H₂ 流中 300 ℃常压预还原 6 h,待反应器 冷却至 200 ℃,再以 H₂: CO = 1.6 (体积比)的合 成气升压至 4.0 MPa,从 200 ℃加热以 1 ℃/min 升 至 300 ℃进行连续反应.液相产物经高压冷阱于冰 水浴中收集,反应产物在 SC-200 型和 GC112A 型 气相色谱仪上检测,分别采用 601、GDX103 填充柱 和热导检测器(TCD)分析气相产物组成,应用碳平 衡计算 CO 转化率,以 SE-30 毛细管柱(0.33 mm ×30 m)和氢火焰离子化检测器(FID)分析液相产 物,以仲丁醇为内标测定醇类含量及分布.

2 结果与讨论

2.1 表面织构性质

图 1 是过渡金属 Zn、Mo 助剂改性催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线与BJH孔径分布.正如所期望的,



图 1 CuCo 和 CuCo-M (M = Zn, Mo) 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)与 BJH 孔径分布(b) Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of the pure CuCo and CuCo-M (M = Zn, Mo) catalysts (with BJH method, desorption branch)

催化剂制备过程中 Zn、Mo 助剂的添加显著影响其 N₂吸附等温线和孔径分布.根据图1(a),纯 CuCo 样品在相对压力0.6~1.0的高压区内,吸附分支 急剧上升,与脱附分支不完全重合,存在面积较大 的滞后环,表明催化剂 CuCo 中含有较为发达的中

孔. 添加 Zn、Mo 后,催化剂的吸附分支与脱附分支 几乎重合,仅观察到面积极小的滞后环.滞后环的 形状一定程度上反映孔结构类型,根据 IUPAC 滞后 环形状分类标准,样品 CuCo 的滞后环形状归于 II 类,为瓶状孔结构,而 Zn、Mo 助剂的改性使滞后环 形状变为 W 型,对应形状与尺寸均匀的狭缝状 孔^[15].同时,Zn、Mo助剂的存在使样品的 BJH 孔 径分布(图1(b))也出现明显的差异,由较弥散、最 可几孔径约为10 nm 变为孔径分布集中、最可几孔 径约为2.5 nm.

根据 N₂ 吸附测定 CuCo 样品的比表面积为 119 m²/g,含 Zn、Mo 催化剂的比表面积分别为 127 m²/g 和 147 m²/g,可见 Zn 助剂的添加未引起催化剂比 表面积的显著变化,表明 Zn 对铜钴的分散效果并 不明显,同样 Zn 对催化剂的结构改性作用有限; Mo 的加入可显著提高比表面积,提幅达到~24%,这为催化反应的进行提供了较大的场所.

2.2 物相分析

图 2 是 CuCo 和 Zn、Mo 添加后氧化态样品的室



图 2 CuCo 和 CuCo-M (M = Zn, Mo)催化剂的 XRD 图谱 Fig. 2 XRD patterns of the CuCo and CuCo-M

(M = Zn, Mo) catalysts

温 X 射线衍射谱. 根据 XRD 定性相分析, 样品 Cu-Co 中在 2θ 35.6°和 38.7°处检测到 CuO 相 (PD-FJHJ48-1548)的典型特征衍射峰, 同时在 2θ 为 18. 8°, 31.2°, 36.5°, 44.7°, 58.6°和 64.9°处观察到 Cu-Co 尖晶石相的存在. 添加 Zn 助剂后, 在 XRD 图谱中仍观察到 CuO 和 Cu-Co 尖晶石相的存在, 表 明助剂 Zn 可在一定程度上取代部分 Cu 并保持 Cu-Co 氧化物催化剂的组织结构, 但衍射峰变得弥散, 半高宽较纯 CuCo 样品有所增加, 表明催化剂的晶 粒尺寸减小且 Zn 一定程度上促进了铜钴的分散. 这与添加 Zn 助剂的比表面积数据分析是一致的, Zn 添加到 CuCo 氧化物中晶粒尺寸的减小使样品的 比表面积略有增加. 助剂 Mo 改性后, XRD 检测范 围内仅观察到 Cu-Co 尖晶石相的存在, 没有检测到 CuO 相的衍射峰,表明 Mo 对 Cu、Co 元素形成尖晶 石相有一定的促进作用,也可能是原有样品中 CuO 相在 Mo 改性的催化剂中呈高度分散态^[16];同时, Cu-Co 尖晶石相的衍射峰变得进一步弥散宽化,表 明 Mo 助剂的存在抑制了铜钴氧化物晶粒的长大, 促进了 Cu、Co 的分散.在合成气反应介质中,尖晶 石相通常被消耗产生高度分开的 Cu-Co 簇作为醇形 成的活性位^[17], CuCo 基催化剂中 Mo 的添加有望 提高其合成低碳醇的活性.

2.3 程序升温还原性能表征

催化剂的程序升温 H₂ 还原(H₂-TPR) 图谱显示于图 3 中. 根据 H₂-TPR 谱, 样品 CuCo存在两个





(M = Zn, Mo) catalysts

还原峰, 低温~220 ℃的还原峰对应于表面 CuO 的 还原, 233~304 ℃范围内强且宽的还原峰归属于几 种物种的还原:首先催化剂体相中 Cu²⁺还原为 Cu⁰, 其次 Co³⁺ 还原为 Co²⁺ 和 Co²⁺ 到 Co⁰ 的还 原^[18],正是由于 Co 的多价态还原从而使还原温度 范围变的较宽,这正如文献[10]所报道的,CuCo 复合氧化物经 300 ℃还原后, XRD 仅检测到单质 Cu和 Co的衍射峰. Zn、Mo助剂的添加使催化剂的 还原峰均朝低温方向移动,显著降低了催化剂的还 原温度,改善了其还原性能.同时 Zn、Mo 的存在使 催化剂的高温宽还原峰均分裂为两个,在含助剂样 品的 H₂-TPR 谱图中均出现了三个还原峰, 分别对 应于表面 Cu²⁺的还原、体相游离 Cu 离子的还原^[16] 以及尖晶石结构内 Cu²⁺和 Co³⁺分别还原为 Cu⁰ 和 Co° . 正如图 1 中 XRD 图谱所证实的, Zn、Mo 助剂 的添加降低了催化剂的晶粒尺寸,从而明显提高了

CuCo 催化剂的还原性能.

2.4 表面吸附行为研究

CO-TPD 研究可提供催化剂表面对反应物分子 CO 吸附性质等重要信息,从而揭示催化剂表面的 结构信息.图4是氧化态样品在300℃还原3h再 吸附 CO 后的程序升温脱附图谱(CO-TPD 谱).纯 CuCo 样品的 CO-TPD 谱中出现4个脱附峰,即150 ℃以下的低温脱附峰(弱吸附)、445℃和538℃附 近的较高温脱附峰(较强吸附)以及738℃左右的高 温脱附峰(强吸附),表明催化剂表面存在4种吸附





强度不同的 CO 吸附中心. 助剂 Zn 的加入未改变吸 附中心的类型,但较强吸附中心向低温处偏移,分 别位于 430 ℃和 494 ℃ 附近,表明催化剂 CuCo-Zn 表面对 CO 物种的吸附强度减弱, 有利于吸附 CO 物种的脱附与活化,同时峰面积减小表明含 Zn 助 剂的样品表面吸附 CO 物种的浓度有所降低. 而 Mo 助剂的添加显著影响样品的 CO-TPD 谱, 对于催化 剂 CuCo-Mo, 除 150 ℃以下的弱吸附外, 在~200 ℃观察到一脱附峰,同时较高温脱附峰出现在395 ~540 ℃范围内, 且几乎观察不到高温脱附峰. 与 样品 CuCo 的 CO-TPD 谱相比, CuCo-Mo 的脱附峰 朝低温方向移动, 脱附温度显著降低, 有利于催化 剂表面吸附的 CO 分子的脱附和活化, 200 ℃ 附近 的脱附峰和较高温脱附峰都是对 CO 加氢合成低碳 醇有利的 CO 脱附峰, 这说明 Mo 助剂的加入明显 减弱了催化剂表面对 CO 的吸附强度,有助于其脱 附活化,而且在一定程度上增大了催化剂表面对 CO 物种的吸附量, 这与文献 [19] 的研究结果一致. CO-TPD 分析结果表明,在 CuCo 催化剂制备过程中 加入 Zn 助剂使表面对 CO 分子的吸附量减少,不利 于催化剂上 CO 的转化, 而 Mo 的添加促进了催化 剂表面 CO 分子的吸附活化且增大了 CO 物种的吸 附量,从而可能预示较好的催化性能.

2.5 催化性能评价

催化剂的 CO 加氢反应性能见表 1. 从表 1 可以

Table 1 Catalytic performance of CO hydrogenation over the experimental catalysis							
Sample	$X_{\rm co}(\%)$	$\text{STY}_{\text{ROH}}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{kg}_{\text{Cat}}^{-1} \cdot \mathbf{h}^{-1})$ -	Product distribution, carbon based (%)				
			MeOH	EtOH	PrOH	BuOH	C _{5 +} OH
] CuCo	12.4	92.4	52.6	27.7	12.7	5.6	1.3
CuCo-Zn	10.8	79.9	55.1	27.6	11.3	5.0	1.0
CuCo-Mo	15.4	110.8	60.8	25.7	9.5	3.2	0.8

表1 CO 加氢合成低碳醇催化性能

Table 1 Catalytic performance of CO hydrogenation over the experimental catalysts

Reaction conditions: 400 mg (246 ~ 360 μ m) catalyst; V(H₂): V(CO) = 1.6; Reduction at 300 °C for 6 h;

T = $300 \ ^{\circ}C$; p = $4.0 \ MPa$;

GHSV = 10 588 mL \cdot g⁻¹ \cdot h⁻¹

看出,在纯 CuCo 催化剂上,CO 转化率和醇时空产 率分别为12.4%和92.4g·kg_{Cat}⁻¹·h⁻¹,添加 Zn 助剂后,催化剂 CuCo-Zn 上 CO 转化率和醇时空产 率略有降低,与 CO-TPD 分析结果一致,这不同于 CuFe 催化剂中加入 Zn 助剂能大幅提高 CO 转化率 的结果^[4],表明单纯过渡元素 Zn 对 CuCo 低碳醇合 成催化剂活性具有一定的抑制作用.而含 Mo 助剂 的样品上,CO 的转化率显著提高到 15.4%,较纯 CuCo 催化剂提高了~25%,这与 Mo 助剂能促进催 化剂加氢能力的结果一致^[12],同时 CuCo-Mo 样品 上醇时空产率达到 110.8 g · kg_{Cat}⁻¹ · h⁻¹, 较未添 加助剂的样品增加了约 20%. 在液相产物分布方 面,含 Zn、Mo 助剂的催化剂对甲醇的选择性均有 所提高, 过渡金属 Zn 助剂的加入略微提高了液相 产物中甲醇的选择性, 达到 55.1%, 这说明在 Zn 改性的 CuCo 催化剂上有利于甲醇的形成. Mo 助剂 的添加, 进一步提高了催化剂合成甲醇的选择性, 使甲醇的选择性达到 60.8%, 与文献[12]所报道 的结果一致.

3 结 论

3.1 过渡金属 Zn、Mo 助剂均可在一定程度上 增加 CuCo 催化剂的比表面积、降低晶粒尺寸,保 持 Cu-Co 尖晶石的主相结构,且在催化剂中呈高度 分散.

3.2 助剂 Zn 添加对催化剂比表面积的提高有限,降低了表面对 CO 物种的吸附量等,使催化剂上 CO 转化率和醇时空产率均有所减少; Mo 助剂的存在显著提高了比表面积,促进了铜钴的分散,改善了氧化还原性能,使催化剂的加氢能力、CO 转化率和醇时空产率均显著提高; Zn、Mo 助剂的加入均促进了甲醇的形成.

参考文献:

- Zhang H B, Dong X, Lin G D, et al. Carbon nanotubepromoted Co-Cu catalyst for highly efficient synthesis of higher alcohols from syngas. *Chemical Communications* [J], 2005, (40): 5 094 - 5 096
- [2] Shi Li-min(士丽敏), Chu Wei(储 伟), Deng Si-yu (邓思玉).(合成低碳醇用 CuCo 基催化剂的 CNT 改性制备与性能研究). J. Funct. Mater.(China)(功能材料)[J], 2011, 42(2):237-240
- [3] Xu R, Yang C, Wei W, et al. Fe-modified CuMnZrO₂ catalysts for higher alcohols synthesis from syngas. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical[J], 2004, 221(1 -2): 51-58
- [4] Lin Ming-jia(林明桂), Fang Ke-gong(房克功), Li Debao(李德宝), Sun Yu-han(孙予罕). (Zn、Mn 助剂对 CuFe 合成低碳醇催化剂的影响). Acta Phys. Chim. Sin. (China)(物理化学学报)[J], 2008, 24(5): 833 - 838
- [5] Huang X, Ma L, Wainwright M S. The influence of Cr, Zn and Co additives on the performance of skeletal copper catalysts for methanol synthesis and related reactions. *Applied Catalysis A*: *General* [J], 2004, 257(2): 235 –

243

- [6] Xu Run(徐 润), Ma Zhong-yi(马中义), Yang Cheng (杨 成), et al. Mn 助剂对 CuFeZrO₂ 低碳醇合成催 化剂的修饰作用. Acta Phys. - Chim. Sin. (China) (物理化学学报)[J], 2003, 19(5): 423-427
- [7] Zhang Ye(张业), Sun Yu-han(孙予罕), Zhong Bing (钟炳). Co 在超细 Mo-Co-K 催化剂合成低碳醇中 的作用. J. Fuel Chem. Technol. (China)(燃料化学学 报), 2004, 32(1): 69-72
- Xiang M, Li D, Xiao H, et al. Synthesis of higher alcohols from syngas over Fischer-Tropsch elements modified K/[beta]-Mo₂C catalysts. Fuel. [J], 2008, 87(4-5): 599-603
- [9] Yang R, Yu X, Zhang Y, et al. A new method of lowtemperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al2O3 catalysts from CO/CO₂/H₂. Fuel [J], 2008, 87 (4 - 5): 443-450
- [10] Li Jing(李 静), Wang Jing-chun(汪景春), Wu Yue
 (吴 越). 合成醇 Cu-CO 催化剂中第Ⅲ组分对其催
 化性能的影响. Chem. J. Chin. Univ. (China)(高等
 学校化学学报), 1993, 14(10): 1453-1455
- [11] Shen J Y, Matsuzaki T, Hanaoka T, et al. The promoter function of molybdenum in Rh/Mo/SiO2 catalysts for CO hydrogenation. Catalysis Letters[J], 1994, 28(2): 329 - 336
- [12] Chu W, Kieffer R, Kiennemann A, Hindermann J P. Conversion of syngas to C1-C6 alcohol mixtures on promoted CuLa2Zr2O7 catalysts. *Applied Catalysis A*: General[J], 1995, 121(1): 95 – 111
- [13] Ma W, Kugler E L, Dadyburjor D B, et al. Effect of Mo loading and support type on hydrocarbons and oxygenates produced over Fe-Mo-Cu-K catalysts supported on activated carbons. Studies in Surface Science and Catalysis[J], 2007, 163: 125 – 140
- [14] Shi Li-min(士丽敏), Chu Wei(储 伟), Xu Hui-yuan (徐慧远), Deng Si-yu(邓思玉). (稀土 Ce 对 CuCo 氧化物催化剂结构与性能的影响). *Rare metal Mater. Eng.* (China)(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38 (8):1382-1385
- [15] Xu Ru-ren(徐如人), Pang Wen-qin(庞文琴), Yu Jihong(于吉红), et al. Molecular sieve and chemistry of porous materials (分子筛与多孔材料化学)[M]. 北 京:科学出版社, 2005
- [16] Qu F F, Chu W, Shi L M, et al. Catalytic combustion of methane over nano ZrO₂-supported copper-based catalysts. Chinese Chemical Letters [J], 2007, 18(8): 993 -996

321

- [17] Forzatti P, Tronconi E, Pasquon I. Higher Alcohol Synthesis. *Catalysis Reviews*[J], 1991, 33(1): 109 - 168
- [18] Qiang Guo, Liu Y. MnO_x modified Co₃O₄-CeO₂ catalysts for the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2008, 82(1-2):

19 – 26

[19] Schmal M, Baldanza M A S, Vannicey M A. Pd-x Mo/ Al₂O₃ Catalysts for NO Reduction by CO. *Journal of Catalysis*[J], 1999, **185**(1): 138-151

Catalytic Properties for Higher-alcohol Synthesis of CuCo Based Catalysts Promoted by Transition Elements (Zn, Mo)

SHI Li-min¹, CHU Wei²

Xi' an Technological University, Xi' an 710032, China;
 Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: CuCo-based catalysts for CO hydrogenation to higher alcohols were prepared by the ultrasound assisted reverse coprecipitation. Effects of transition elements (Zn, Mo) on the structure and catalytic performance were investigated. The catalysts were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption isotherm (BET), temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) and temperature-programmed desorption (CO-TPD) techniques. The specific surface areas of the experimental catalysts were increased while the crystallite sizes were decreased by the addition Zn and Mo without changing the Cu-Co spinel crystal structure. For the Zn contained catalyst, the increase of specific surface area was limited and amount of adsorbed CO-species was decreased. Both CO conversion and alcohol yield were reduced. For the Mo promoted sample, the specific surface area was increased obviously. Meanwhile, the dispersion of copper and cobalt was promoted and the reducibility was improved. As a result, the hydrogenation ability, CO conversion and alcohol yield were increased comparing with that of CuCo oxides.

Key words: CuCo-based catalysts; lower arbon alcohols; transition metal; catalytic properties