

一种分子筛组合物、其制造方法及其用途

5 技术领域

本发明涉及一种分子筛组合物，特别是一种包含磷铝分子筛和 CO 吸附性组分的分子筛组合物。本发明还涉及所述分子筛组合物的制造方法及其在低碳烯烃生产中的用途。

10 背景技术

以乙烯、丙烯等为代表的低碳烯烃是衡量一个国家化学工业水平的重要标准。由于全球石油资源日渐匮乏，世界各大石油化工公司正积极开发替代传统烯烃生产的新路线。在这些新路线之中，合成气直接制取低碳烯烃工艺具有流程短、能耗和煤耗低的优势，是当前的研究热点，具有良好的发展前景。

15 中国专利公开CN102698764A涉及一种合成气制低碳烯烃的催化剂、制备方法及其用途。所述催化剂包含主活性组分和助活性组分，其中主活性组分为氧化铁和氧化锌，助活性组分为氢氧化钾或碳酸镁。

包信和等人 (Science, 2016, 351, 1065-1068) 也公开了一种 CO 加氢高选择性制烯烃的方法。

20 但是，现有技术的合成气制低碳烯烃技术在低碳烯烃选择性上还存在进一步改善的余地。

发明内容

25 本发明的发明人发现，通过使用一种特殊的分子筛组合物作为催化剂，并以合成气为原料来制造低碳烯烃，就可以获得高的低碳烯烃选择性，同时可以有效降低对副产物低碳烷烃的选择性。本发明基于这一发现而完成。

具体而言，本发明涉及以下方面的内容。

30 1. 一种分子筛组合物，包含磷铝分子筛和 CO 吸附性组分，其中所述 CO 吸附性组分包含选自元素周期表第 IIB 族金属的氧化物、第 VIB 族金属的氧化物、氧化镓和氧化铟中的至少一种金属氧化物（优选选自氧化锌、氧化铬，氧化镓和氧化铟中的至少一种金属氧化物，更优选选自氧化锌和氧化铬中的至少一种

金属氧化物，更优选氧化锌和氧化铬的复合金属氧化物），其中所述磷铝分子筛和所述 CO 吸附性组分以彼此独立的形式存在，比如彼此的独立包装物或者机械混合物。

2. 前述或后述任一方面所述的分子筛组合物，其中所述磷铝分子筛选自
5 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-17}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-20}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-31}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-33}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-35}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-44}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-56}$ 中的至少一种，优选选自 $\text{AlPO}_4\text{-17}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-31}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-33}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-35}$ 中的至少一种，优选选自 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 中的至少一种，更优选 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 的共晶分子筛。

3. 前述或后述任一方面所述的分子筛组合物，其中所述磷铝分子筛选自
10 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 的组合，并且所述 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 和所述 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 的重量比为 1:9 至 9:1，优选 1:3 至 3:1。

4. 前述或后述任一方面所述的分子筛组合物，其中根据 XRD 谱图，所述金属氧化物至少部分（优选 50%以上，更优选 80%以上，更优选 90%以上）呈现为尖晶石结构。

15 5. 前述或后述任一方面所述的分子筛组合物，其中所述磷铝分子筛和所述 CO 吸附性组分的重量比为 1:5 至 5:1，优选 1:3 至 4:1，更优选 1:2 至 3:1，更优选 1.5:1 至 1:1.5。

6. 前述或后述任一方面所述的分子筛组合物，其中所述 CO 吸附性组分还包含粘合剂（优选选自氧化铝、氧化镁、二氧化钛和氧化锆中的至少一种，更
20 优选氧化铝）。

7. 前述或后述任一方面所述的分子筛组合物，其中所述金属氧化物与所述粘合剂的重量比为 10:1 至 1:1，优选 4:1 至 1.2:1。

8. 前述或后述任一方面所述的分子筛组合物，基本上不含有选自硅、钒和铌中的至少一种元素。

25 9. 前述任一方面所述的分子筛组合物，其中所述磷铝分子筛以颗粒形式存在，并且其 90%颗粒直径为 0.3-9mm（优选 0.4-5mm，更优选 0.5-0.9 mm），和/或，所述 CO 吸附性组分以颗粒形式存在，并且其 90%颗粒直径为 0.3-9mm（优选 0.4-5mm，更优选 0.5-0.9 mm）。

10. 一种分子筛组合物的制造方法，包括使磷铝分子筛和 CO 吸附性组分彼此组合（比如各自独立包装或者彼此机械混合，优选彼此机械混合）的步骤，
30 其中所述 CO 吸附性组分包含选自元素周期表第 IIB 族金属的氧化物、第 VIB 族金属的氧化物、氧化镓和氧化铟中的至少一种金属氧化物（优选选自氧化锌、氧化铬、氧化镓和氧化铟中的至少一种金属氧化物，更优选选自氧化锌和氧化

铬中的至少一种金属氧化物，更优选氧化锌和氧化铬的复合金属氧化物）。

11. 一种低碳烯烃的制造方法，包括使合成气与前述任一方面所述的分子筛组合物或者通过前述任一方面所述的制造方法制造的分子筛组合物接触而制造低碳烯烃的步骤。

- 5 12. 前述任一方面所述的制造方法，其中反应温度为 320-480° C（优选 360-440 ° C，更优选 370-430 ° C，更优选 380-410° C），反应压力（表压）为 0.5-8MPa（优选 1-6 MPa，更优选 2-5MPa），体积空速为 800-10000 h⁻¹（优选 1,000-8,000 h⁻¹，更优选 2,000-7,000h⁻¹），所述合成气中 CO 与 H₂的体积比为 0.3-3.5（优选 0.5-3，更优选 0.7-2.5）。

10

技术效果

根据本发明的低碳烯烃的制造方法，在一个实施方式中，具有低碳烯烃选择性高（用低碳烯烃/低碳烷烃比值表示）的优点。

- 15 根据本发明的低碳烯烃的制造方法，在一个实施方式中，所述低碳烯烃/低碳烷烃比值一般大于 10，最高可以达到 26 或者甚至更高。

附图说明

图 1 是实施例 3、实施例 6 和对比例 5 制造的分子筛的 XRD 谱图。

20 具体实施方式

下面对本发明的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

- 25 本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义，本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下，以本说明书的定义为准。

当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时，该词头导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些，但也包括目前还不常用，却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

- 30 在本发明的上下文中，术语“低碳烯烃”指的是 C₂-C₄烯烃，术语“低碳烷烃”指的是 C₂-C₄烷烃。

在本发明的上下文中，90%颗粒直径的测量采用手工筛分法，它是使颗粒通过不同尺寸的筛孔来测试颗粒直径的，指的是颗粒的 90wt%以上都处于某一数

值范围之内。该数值范围包括一个数值下限和一个数值上限。具体举例而言，以 90%颗粒直径为 0.3-9mm 的颗粒为例，指的是该颗粒的 90wt%以上能够通过直径 9mm 的筛孔而不能通过直径 0.3mm 的筛孔。其他 90%颗粒直径的数值范围可以类似测量和理解。

5 在本说明书的上下文中，采用 Bruker-AXS D8 Advanced X 光衍射仪进行 XRD 测量，测量条件包括：以 Cu 靶 K α 线，Ni 滤光片，在管压 40kV，管流 40mA 下扫描，扫描范围为 5-50°。

10 在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

在本说明书的上下文中，本发明的任何两个或多个方面或者实施方式都可以任意组合，由此而形成的技术方案属于本说明书原始公开内容的一部分，同时也落入本发明的保护范围。

15 根据本发明，首先涉及一种分子筛组合物。所述分子筛组合物包含磷铝分子筛和 CO 吸附性组分。所述分子筛组合物特别适合作为以合成气为原料制造低碳烯烃的催化剂。

20 根据本发明的一个实施方式，对所述磷铝分子筛没有特别的限定，但具体比如可以举出 AlPO₄-5、AlPO₄-11、AlPO₄-17、AlPO₄-18、AlPO₄-20、AlPO₄-31、AlPO₄-33、AlPO₄-34、AlPO₄-35、AlPO₄-44 和 AlPO₄-56，更具体可以举出 AlPO₄-17、AlPO₄-18、AlPO₄-31、AlPO₄-33、AlPO₄-34 和 AlPO₄-35，更具体可以举出 AlPO₄-18 和 AlPO₄-34。这些磷铝分子筛可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。而且，这类磷铝分子筛可以直接商购获得，也可以按照本领域已知的任何方法进行制造，本发明对此没有特别的限定。

25 根据本发明的一个实施方式，从实现更高的低碳烯烃选择性的角度来看，作为所述磷铝分子筛，特别可以举出 AlPO₄-34 和 AlPO₄-18 的组合，特别是 AlPO₄-34 和 AlPO₄-18 的共晶分子筛。本发明对于所述组合中 AlPO₄-34 和 AlPO₄-18 的相对比例没有特别的限定，但 AlPO₄-18 和 AlPO₄-34 的重量比一般为 1:9 至 9:1，优选 1:3 至 3:1。所述共晶分子筛可以直接商购获得，也可以按照本领域已知的任何方法进行制造，本发明对此没有特别的限定。

30 根据本发明的一个实施方式，所述磷铝分子筛以颗粒形式存在。另外，从实现更高的低碳烯烃选择性的角度来看，所述磷铝分子筛的 90%颗粒直径一般为 0.3-9mm，优选 0.4-5mm。

根据本发明的一个实施方式，所述 CO 吸附性组分包含金属氧化物，或者根

据一个特别的实施方式，所述 CO 吸附性组分是所述金属氧化物。在此，作为所述金属氧化物，比如可以举出元素周期表第 IIB 族金属的氧化物、第 VIB 族金属的氧化物、氧化镓和氧化铟。作为所述金属氧化物，优选氧化锌、氧化铬、氧化镓和氧化铟，更优选氧化锌和氧化铬，更优选氧化锌和氧化铬的复合金属氧化物。这些金属氧化物可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。而且，这类金属氧化物可以直接商购获得，也可以按照本领域已知的任何方法进行制造，本发明对此没有特别的限定。

根据本发明的一个实施方式，在所述 CO 吸附性组分中，所述金属氧化物至少部分（优选 50% 以上，更优选 80% 以上，更优选 90% 以上）呈现为尖晶石结构。

10 所述尖晶石结构可以通过 XRD 方法按照本领域已知的方式进行鉴定。

根据本发明的一个实施方式，所述 CO 吸附性组分除了所述金属氧化物之外，还可以进一步包含粘合剂。作为所述粘合剂，比如可以举出本领域在制造金属氧化物催化剂时常规使用的任何粘合剂，比如可以举出难熔性金属氧化物，更具体比如可以举出氧化铝、氧化镁、二氧化钛和氧化锆，特别是氧化铝。这些粘合剂可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。而且，包含所述粘合剂的所述 CO 吸附性组分可以直接商购获得，也可以按照本领域已知的任何方法进行制造，本发明对此没有特别的限定。另外，虽然本发明对于所述粘合剂在所述 CO 吸附性组分中的含量没有特别的限定，但在所述 CO 吸附性组分中，所述金属氧化物与所述粘合剂的重量比一般为 10:1 至 1:1，优选 4:1 至 1.2:1。

20 根据本发明的一个实施方式，所述 CO 吸附性组分以颗粒形式存在。另外，从实现更为理想的低碳烯烃选择性的角度来看，所述 CO 吸附性组分的 90% 颗粒直径一般为 0.3-9mm，优选 0.4-5mm。

根据本发明的一个实施方式，所述磷铝分子筛和所述 CO 吸附性组分以彼此独立的形式存在。作为所述独立形式，比如可以举出所述磷铝分子筛和所述 CO 吸附性组分在分别制造之后再（按照预定的相对比例）物理组合的形式，更具体比如可以举出将所述磷铝分子筛和所述 CO 吸附性组分（按照预定的相对比例）彼此独立包装的形式，或者将所述磷铝分子筛和所述 CO 吸附性组分（按照预定的相对比例）彼此机械混合的形式等。

30 根据本发明的一个实施方式，对所述磷铝分子筛和所述 CO 吸附性组分的相对比例（比如重量比）没有特别的限定，但一般为 1:5 至 5:1，优选 1:3 至 4:1，更优选 1:2 至 3:1，更优选 1.5:1 至 1:1.5。

根据本发明的一个实施方式，从实现更为理想的低碳烯烃选择性的角度来看，所述分子筛组合物（也包括其构成组分，比如所述磷铝分子筛和所述 CO 吸

附性组分)基本上不含有硅、钒或者铌。在此,所谓“基本上不含有”,指的是所述分子筛组合物或其构成组分在制造或使用过程中不有意引入硅、钒或者铌,但不排除极低含量(比如以氧化物计低于0.01wt%,相对于所述分子筛组合物的总质量)的以不可避免的杂质形式存在的硅、钒或者铌。

- 5 根据本发明的一个实施方式,还涉及所述分子筛组合物的制造方法。在此,所述制造方法包括使所述磷铝分子筛和所述CO吸附性组分组合的步骤。作为所述组合,比如可以举出所述磷铝分子筛和所述CO吸附性组分在分别制造之后再(按照预定的相对比例)物理组合,更具体比如可以举出将所述磷铝分子筛和所述CO吸附性组分(按照预定的相对比例)彼此独立包装,或者将所述磷铝分子筛和所述CO吸附性组分(按照预定的相对比例)彼此机械混合等。

根据本发明的一个实施方式,还涉及一种低碳烯烃的制造方法,包括使合成气与本发明任意前述的分子筛组合物接触而制造低碳烯烃的步骤。除了以下明确的内容之外,所述低碳烯烃的制造方法可以按照本领域已知的任何方式在本领域已知的任何反应装置中进行,并没有特别的限定。

- 15 根据本发明的一个实施方式,对所述低碳烯烃制造方法的反应温度没有特别的限定,可以参照本领域常规已知的知识,但一般为320-480°C,优选360-440°C,更优选370-430°C,更优选380-410°C。

- 根据本发明的一个实施方式,对所述低碳烯烃制造方法的反应压力(表压)没有特别的限定,可以参照本领域常规已知的知识,但一般为0.5-8MPa,优选1-6MPa,更优选2-5MPa。

根据本发明的一个实施方式,对所述低碳烯烃制造方法的体积空速没有特别的限定,可以参照本领域常规已知的知识,但一般为800-10000h⁻¹,优选1,000-8,000h⁻¹,更优选2,000-7,000h⁻¹。

- 25 根据本发明的一个实施方式,对所述低碳烯烃制造方法的合成气组成没有特别的限定,可以参照本领域常规已知的知识,但所述合成气中CO与H₂的体积比一般为0.3-3.5,优选0.5-3,更优选0.7-2.5。另外,所述合成气中还可以含有对于本领域技术人员而言可接受量的杂质比如CO₂和N₂等,并没有特别的限定。

30 实施例

以下采用实施例进一步详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。在以下的实施例和对比例中,所有的试剂和材料均为商购获得。

在以下的实施例和对比例中,在没有明确的情况下,%均为质量%,空速均

为体积空速，压力均为表压， $n_{\text{氢气}}$ ： $n_{\text{一氧化碳}}$ 均为摩尔比。

在本说明书的上下文中，包括在以下的实施例和对比例中，CO 转化率 = (CO 进口含量 - CO 出口含量) / CO 进口含量 * 100%

在本说明书的上下文中，包括在以下的实施例和对比例中，烯烃/烷烃比值
5 (指的是低碳烯烃/低碳烷烃比值) 按照如下公式进行计算。

烯烃/烷烃比值 = (2*乙烯产物摩尔数 + 3*丙烯产物摩尔数 + 4*丁烯产物摩尔数) / (2*乙烷产物摩尔数 + 3*丙烷产物摩尔数 + 4*丁烷产物摩尔数)

实施例 1

Ga_2O_3 + Cr_2O_3 催化剂按如下步骤制备：

10 称取 1mol 的硝酸镓，用 1000 mL 蒸馏水溶解，然后将 3.2 mol NaOH 溶于 1000mL 水，将两种水溶液并流共沉淀后，在 70 ° C 下陈化 3 h，过滤后在 100 ° C 下干燥过夜，在 400 ° C 下焙烧 12h，得到 Ga_2O_3 催化剂。

称取 1mol 的硝酸铬，用 1000 mL 蒸馏水溶解，然后将 3.2 mol NaOH 溶于 1000mL 水，将两种水溶液并流共沉淀后，在 70 ° C 下陈化 3 h，过滤后在 100 ° C
15 下干燥过夜，在 400 ° C 下焙烧 12h，得到 Cr_2O_3 催化剂。

AlPO_4-5 催化剂按如下步骤制备：

以拟薄水铝石、磷酸、三正丙胺 (TPA) 分别为铝源、磷源、模板剂，摩尔比 Al_2O_3 ： P_2O_5 ：TPA：乙醇： H_2O = 1：1.2：2.66：80：1000，加入反应釜后陈化 2 小时，190 ° C 下搅拌晶化 48h，得到的固体用去离子水洗至中性，分离得固体，
20 烘干，马弗炉中 550 ° C 焙烧 6 小时，得 AlPO_4-5 分子筛。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.375 克制备好的 Ga_2O_3 催化剂、0.375 克制备好的 Cr_2O_3 催化剂和 0.75 克制备好的 AlPO_4-5 混合，装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将 ($n_{\text{氢气}}$ ： $n_{\text{一氧化碳}}$ = 50:50) 通入反应管中，进入催化床反应，反应温度为 400 ° C，反应体
25 系压力为 4 MPa，气体体积空速为 4,000h⁻¹ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 2

Cr_2O_3 催化剂按实施例 1 制备。

AlPO_4-17 催化剂按如下步骤制备：

30 以拟薄水铝石、磷酸、环己胺分别为铝源、磷源、模板剂，摩尔比 Al_2O_3 ： P_2O_5 ：CHA：HF： H_2O = 1：1：1：1：40，加入反应釜后陈化 2 小时，200 ° C 下搅拌晶化 72h，得到的固体用去离子水洗至中性，分离得固体，烘干，马弗炉中 550 ° C 焙烧 6 小时，得 AlPO_4-17 分子筛。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.75 克制备好的 Cr_2O_3 催化剂和 0.75 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-17}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 3

$\text{ZnIn}_{0.3}$ 催化剂按如下步骤制备:

称取 1mol 的硝酸锌, 0.3mol 的硝酸铟, 用 1000 mL 蒸馏水溶解, 然后将 3mol NaOH 溶于 1000mL 水, 将两种水溶液并流共沉淀后, 在 70°C 下陈化 3 h, 过滤后在 100°C 下干燥过夜, 在 400°C 下焙烧 12h, 得到 $\text{ZnIn}_{0.3}$ 催化剂。

$\text{AlPO}_4\text{-18}$ 催化剂按如下步骤制备:

以拟薄水铝石、磷酸、N,N-二异丙基乙胺分别为铝源、磷源、模板剂, 摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{P}_2\text{O}_5: \text{TPA}: \text{H}_2\text{O} = 1: 1: 1: 50$, 加入反应釜后陈化 2 小时, 200°C 下搅拌晶化 48h, 得到的固体用去离子水洗至中性, 分离得固体, 烘干, 马弗炉中 550°C 焙烧 6 小时, 得 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 分子筛。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.75 克制备好的 $\text{ZnIn}_{0.3}$ 催化剂和 0.75 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 4

Ga_2O_3 催化剂按实施例 1 制备。

Zn_2Cr 催化剂按如下步骤制备:

称取 2mol 的硝酸锌, 1mol 的硝酸铬, 用 1000 mL 蒸馏水溶解, 然后将 7mol NaOH 溶于 1000mL 水, 将两种水溶液并流共沉淀后, 在 70°C 下陈化 3 h, 过滤后在 100°C 下干燥过夜, 在 400°C 下焙烧 12h, 得到 Zn_2Cr 催化剂。

$\text{AlPO}_4\text{-20}$ 催化剂按如下步骤制备:

以拟薄水铝石、磷酸、四甲基氢氧化胺分别为铝源、磷源、模板剂, 摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{P}_2\text{O}_5: \text{TMAOH}: \text{H}_2\text{O} = 1: 1: 1: 50$, 加入反应釜后陈化 2 小时, 200°C 下搅拌晶化 48h, 得到的固体用去离子水洗至中性, 分离得固体, 烘干, 马弗炉中 550°C 焙烧 6 小时, 得 $\text{AlPO}_4\text{-20}$ 分子筛。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.25 克制备好的 Ga_2O_3 催化剂、0.5 克制备好的 Zn_2Cr 催化剂和 0.75 克

制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-20}$ 混合，装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将 ($n_{\text{氢气}}:n_{\text{一氧化碳}}=50:50$) 通入反应管中，进入催化床反应，反应温度为 400°C ，反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

5 实施例 5

$\text{ZnCr}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ 催化剂按如下步骤制备：

称取 1mol 的硝酸锌，0.8mol 的硝酸铬，0.2mol 的硝酸铟，用 1000 mL 蒸馏水溶解，然后将 5 mol NaOH 溶于 1000mL 水，将两种水溶液并流共沉淀后，在 70°C 下陈化 3 h，过滤后在 100°C 下干燥过夜，在 400°C 下焙烧 12h，

10 得到 $\text{ZnCr}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ 催化剂。

$\text{AlPO}_4\text{-31}$ 催化剂按如下步骤制备：

以拟薄水铝石、磷酸、二正丁胺，分别为铝源、磷源、模板剂，摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{DBA}:\text{H}_2\text{O}=1:1:1.4:40$ ，加入反应釜后陈化 2 小时， 170°C 下搅拌晶化 2h，得到的固体用去离子水洗至中性，分离得固体，烘干，马弗炉中

15 550°C 焙烧 6 小时，得 $\text{AlPO}_4\text{-31}$ 分子筛。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.75 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.8}\text{In}_{0.2}$ 催化剂和 0.75 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-31}$ 混合，装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将 ($n_{\text{氢气}}:n_{\text{一氧化碳}}=50:50$) 通入反应管中，进入催化床反应，反应温度为 400°C ，反应体系压力为 4 MPa，气体体

20 积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 6

$\text{Zn}_{0.7}\text{Cr}$ 催化剂按如下步骤制备：

称取 0.7mol 的硝酸锌，1mol 的硝酸铬，用 1000 mL 蒸馏水溶解，然后将 5 mol NaOH 溶于 1000mL 水，将两种水溶液并流共沉淀后，在 70°C 下陈化 3 h，

25 过滤后在 100°C 下干燥过夜，在 400°C 下焙烧 12h，得到 $\text{Zn}_{0.7}\text{Cr}$ 催化剂。

$\text{AlPO}_4\text{-34}$ 催化剂按如下步骤制备：

以拟薄水铝石、磷酸、吗啉，分别为铝源、磷源、模板剂，摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{Mor}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:1:2.0:0.5:100$ ，加入反应釜后陈化 2 小时， 180°C 下搅拌晶化 24h，得到的固体用去离子水洗至中性，分离得固体，烘干，

30 马弗炉中 550°C 焙烧 6 小时，得 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 分子筛。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.75 克制备好的 $\text{Zn}_{0.7}\text{Cr}$ 催化剂和 0.75 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 混合，装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将 ($n_{\text{氢气}}:n_{\text{一氧化碳}}=50:50$) 通入反应管中，

进入催化床反应，反应温度为 400 ° C，反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速为 4,000h⁻¹ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 7

Zn_{0.2}/ZnCr₂ 催化剂按如下步骤制备：

- 5 称取 1mol 的硝酸锌，2mol 的硝酸铬，用 1000 mL 蒸馏水溶解，然后将 8mol NaOH 溶于 1000mL 水，将两种水溶液并流共沉淀后，在 70° C 下陈化 3 h，过滤后在 100 ° C 下干燥过夜，在 400° C 下焙烧 12h。焙烧完成后，催化剂中间体负载 0.2 mol 的醋酸锌，在 80 ° C 下烘干过夜，在 400 ° C 下焙烧 1h，得到 Zn_{0.2}/ZnCr₂ 催化剂。

- 10 AlPO₄-5 催化剂按实施例 1 制备。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9mm。

- 将 0.75 克制备好的 Zn_{0.2}/ZnCr₂ 催化剂和 0.75 克制备好的 AlPO₄-5 混合，装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将 (n_{氢气}: n_{一氧化碳} =50:50) 通入反应管中，进入催化床反应，反应温度为 400 ° C，反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速为 4,000h⁻¹ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 8

ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂按如下步骤制备：

- 称取 1mol 的硝酸锌，0.9mol 的硝酸铬，0.3mol 的硝酸铝，用 1000 mL 蒸馏水溶解，然后将 6 mol NaOH 溶于 1000mL 水，将两种水溶液并流共沉淀后，
20 在 70° C 下陈化 3 h，过滤后在 100 ° C 下干燥过夜，在 400° C 下焙烧 12h。得到 ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂。

AlPO₄-5 催化剂按实施例 1 制备。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9mm。

- 将 0.7 克制备好的 ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂和 0.84 克制备好的 AlPO₄-5 混合，装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将 (n_{氢气}: n_{一氧化碳} =50:50) 通入反应管中，进入催化床反应，反应温度为 400 ° C，反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速为 4,000h⁻¹ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 9

ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂按实施例 8 制备。

- 30 AlPO₄-11 催化剂按如下步骤制备：

以拟薄水铝石、磷酸、二异丙胺分别为铝源、磷源、模板剂，摩尔比 Al₂O₃: P₂O₅: DIPA: H₂O =1: 1: 1: 50，加入反应釜后陈化 2 小时，200 ° C 下搅拌晶化 48h，得到的固体用去离子水洗至中性，分离得固体，烘干，马弗炉

中 550 ° C 焙烧 6 小时, 得 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.5-0.9mm。

- 5 将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400 ° C, 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 4,000h⁻¹ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 10

$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-17}$ 催化剂按实施例 2 制备。

- 10 所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-17}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400 ° C, 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 4,000h⁻¹ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

- 15 **实施例 11**

$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-18}$ 催化剂按实施例 3 制备。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.5-0.9mm。

- 20 将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400 ° C, 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 4,000h⁻¹ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 12

$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

- 25 $\text{AlPO}_4\text{-20}$ 催化剂按实施例 4 制备。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.5-0.9mm。

- 30 将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-20}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400 ° C, 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 4,000h⁻¹ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 13

$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-31}$ 催化剂按实施例 5 制备。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9mm。

- 将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-31}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}}=50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 14

$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-34}$ 催化剂按实施例 6 制备。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9mm。

- 将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}}=50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 15

- $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-35}$ 催化剂按如下步骤制备:

- 以磷酸、异丙醇铝、六亚甲基亚胺分别为磷源、铝源、模板剂, 摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{P}_2\text{O}_5: \text{HMI}: \text{H}_2\text{O}=1: 1.5: 4.5: 100$, 加入反应釜后陈化 2 小时, 200°C 下搅拌晶化 24h, 得到的固体用去离子水洗至中性, 分离得固体, 烘干, 马弗炉中 550°C 焙烧 6 小时, 得 $\text{AlPO}_4\text{-35}$ 分子筛。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9mm。

- 将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-35}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}}=50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 16

$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-44}$ 催化剂按如下步骤制备:

- 以拟薄水铝石、磷酸、三乙胺, 分别为铝源、磷源、模板剂, 摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{P}_2\text{O}_5: \text{TEA}: \text{H}_2\text{O}=1: 1: 1.5: 60$, 加入反应釜后陈化 2 小时, 180°C 下搅拌晶化 24h, 得到的固体用去离子水洗至中性, 分离得固体, 烘干, 马弗炉中 550°C 焙烧 6 小时, 得 $\text{AlPO}_4\text{-44}$ 分子筛。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-44}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

5 实施例 17

$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-56}$ 催化剂按如下步骤制备:

以磷酸、异丙醇铝、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺分别为磷源、铝源、模板剂, 摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{TMHD}:\text{H}_2\text{O}=1:1.1:2:50$, 加入反应釜后陈化 2 小时, 200°C 下搅拌晶化 24h, 得到的固体用去离子水洗至中性, 分离得固体, 烘干, 马弗炉中 550°C 焙烧 6 小时, 得 $\text{AlPO}_4\text{-56}$ 分子筛。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-56}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 18

$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-34}$ 催化剂按实施例 6 制备。

20 所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 5.0-5.5 mm。

将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

25 实施例 19

$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-34}$ 催化剂按实施例 6 制备。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.3-0.5 mm。

30 将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 20

ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂按实施例 8 制备。

AlPO₄-34 催化剂按实施例 6 制备。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9 mm。

- 5 将 0.7 克制备好的 ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂和 0.84 克制备好的 AlPO₄-34 混合,以硅溶胶为硅源,浸渍负载 5%的 Si,焙烧后,装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中,将 (n_{氢气}: n_{一氧化碳} =50:50) 通入反应管中,进入催化床反应,反应温度为 400 ° C,反应体系压力为 4 MPa,气体体积空速为 4,000h⁻¹ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 21

- 10 ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂按实施例 8 制备。

AlPO₄-34 催化剂按实施例 6 制备。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9 mm。

- 15 将 0.7 克制备好的 ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂和 0.84 克制备好的 AlPO₄-34 混合,以钒酸铵为钒源,浸渍负载 0.5%的钒,焙烧后,装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中,将 (n_{氢气}: n_{一氧化碳} =50:50) 通入反应管中,进入催化床反应,反应温度为 400 ° C,反应体系压力为 4 MPa,气体体积空速为 4,000h⁻¹ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 22

ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂按实施例 8 制备。

- 20 AlPO₄-34 催化剂按实施例 6 制备。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9 mm。

- 25 将 0.7 克制备好的 ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂和 0.84 克制备好的 AlPO₄-34 混合,以草酸铈为铈源,浸渍负载 0.3%的铈,焙烧后,装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中,将 (n_{氢气}: n_{一氧化碳} =50:50) 通入反应管中,进入催化床反应,反应温度为 400 ° C,反应体系压力为 4 MPa,气体体积空速为 4,000h⁻¹ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 23

ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂按实施例 8 制备。

AlPO₄-18 催化剂按实施例 3 制备。

- 30 AlPO₄-34 催化剂按实施例 6 制备。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.7 克制备好的 ZnCr_{0.9}Al_{0.3} 催化剂、0.084 克制备好的 AlPO₄-18、和 0.756 克制备好的 AlPO₄-34 混合,装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中,将 (n_{氢气}:

$n_{\text{一氧化碳}}:n_{\text{二氧化碳}}=50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa , 气体体积空速为 $4,000\text{ h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 24

5 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-18}$ 催化剂按实施例 3 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-34}$ 催化剂按实施例 6 制备。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 $0.5\text{--}0.9\text{ mm}$ 。

10 将 0.7 g 制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂、 0.42 g 制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 、和 0.42 g 制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 混合, 装入一个内径为 6 mm 的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}:n_{\text{一氧化碳}}=50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa , 气体体积空速为 $4,000\text{ h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 25

15 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-18}$ 催化剂按实施例 3 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-34}$ 催化剂按实施例 6 制备。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 $0.5\text{--}0.9\text{ mm}$ 。

20 将 0.7 g 制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂、 0.756 g 制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 、和 0.084 g 制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 混合, 装入一个内径为 6 mm 的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}:n_{\text{一氧化碳}}=50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa , 气体体积空速为 $4,000\text{ h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 26

25 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

$\text{AlPO}_4\text{-18}/\text{AlPO}_4\text{-34}$ 共晶分子筛催化剂按如下步骤制备:

30 以拟薄水铝石、磷酸、 $\text{N,N}'\text{-二异丙基乙胺}$ 和三乙胺, 分别为铝源、磷源、模板剂, 摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{DIEA}:\text{TEA}:\text{H}_2\text{O}=1:1:0.4:1.4:50$, 加入反应釜后陈化 2 小时, 180°C 下搅拌晶化 24 h , 得到的固体用去离子水洗至中性, 分离得固体, 烘干, 马弗炉中 550°C 焙烧 6 h , 得 $\text{AlPO}_4\text{-18}/\text{AlPO}_4\text{-34}$ 共晶分子筛。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 $0.5\text{--}0.9\text{ mm}$ 。

将 0.7 g 制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂、 0.84 g 制备好的 $\text{AlPO}_4\text{-18}/\text{AlPO}_4\text{-34}$

共晶分子筛混合，装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中，进入催化床反应，反应温度为 400°C ，反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

5 实施例 27

ZnCrAl_{0.2} 催化剂按如下步骤制备：

称取 1mol 的硝酸锌，1mol 的硝酸铬，0.2mol 的硝酸铝，用 1000 mL 蒸馏水溶解，然后将 6mol NaOH 溶于 1000mL 水，将两种水溶液并流共沉淀后，在 70°C 下陈化 3 h，过滤后在 100°C 下干燥过夜，在 400°C 下焙烧 12h。得到
10 ZnCrAl_{0.2} 催化剂。

AlPO₄-35 催化剂按实施例 15 制备。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 1.2 克制备好的 ZnCrAl_{0.2} 催化剂和 0.3 克制备好的 AlPO₄-35 混合，装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中，
15 进入催化床反应，反应温度为 400°C ，反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 28

ZnCrAl_{0.2} 催化剂按实施例 27 制备。

AlPO₄-35 催化剂按实施例 15 制备。

20 所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 1.0 克制备好的 ZnCrAl_{0.2} 催化剂和 0.5 克制备好的 AlPO₄-35 混合，装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中，进入催化床反应，反应温度为 400°C ，反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

25 实施例 29

ZnCrAl_{0.2} 催化剂按实施例 27 制备。

AlPO₄-35 催化剂按实施例 15 制备。

所有成型催化剂 90% 颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.5 克制备好的 ZnCrAl_{0.2} 催化剂和 1.0 克制备好的 AlPO₄-35 混合，装入
30 一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中，进入催化床反应，反应温度为 400°C ，反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 30

ZnCrAl_{1.5}催化剂按实施例 27 制备。

AlPO₄-35 催化剂按实施例 15 制备。

所有成型催化剂 90%颗粒直径为 0.5-0.9mm。

将 0.3 克制备好的 ZnCrAl_{1.5}催化剂和 1.2 克制备好的 AlPO₄-35 混合，装入
5 一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将($n_{\text{氢气}}:n_{\text{一氧化碳}}=50:50$)通入反应管中，
进入催化床反应，反应温度为 400 ° C，反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速
为 4,000h⁻¹条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 1。

实施例 31 至 36

取实施例 14 制备得到的催化剂用于合成气制低碳烯烃反应，反应条件和评
10 价结果见表 2。

实施例 37

取实施例 14 制备得到的催化剂，装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中，
将($n_{\text{氢气}}:n_{\text{一氧化碳}}=50:50$)通入反应管中，进入催化床反应，反应温度为 400 ° C，
反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速为 4,000h⁻¹条件下进行合成气制低碳烯烃
15 反应。200 小时的活性评价结果见表 4。

对比例 1

依据文献[Science, 2016, 351, 1065-1068]的制备方法，合成 Zn_{1.5}CrAl 和
SAPO-34。

将 0.75 克 Zn_{1.5}CrAl 和 0.75 克 SAPO-34 混合，装入一个内径为 6 毫米的石
20 英反应管中，将合成气($n_{\text{氢气}}:n_{\text{一氧化碳}}=50:50$)通入反应管中，进入催化床反
应，反应温度为 400 ° C，反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速为 4,000h⁻¹条
件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 3。

对比例 2

依据文献[Angewandte Chemie, 2016, 128, 4803-4806]的制备方法，合成
25 ZnZr₂和 SAPO-34。

将 0.75 克 ZnZr₂和 0.75 克 SAPO-34 混合，装入一个内径为 6 毫米的石英反
应管中，将合成气($n_{\text{氢气}}:n_{\text{一氧化碳}}=50:50$)通入反应管中，进入催化床反应，
反应温度为 400 ° C，反应体系压力为 4 MPa，气体体积空速为 4,000h⁻¹条件下
进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 3。

对比例 3

依据专利文献[CN102441383A]的制备方法，合成负载型铁基催化剂。

将 1.50 克 FeMnK/SiO₂催化剂装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中，将合
成气($n_{\text{氢气}}:n_{\text{一氧化碳}}=50:50$)通入反应管中，进入催化床反应，反应温度为 400

° C, 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 3。

对比例 4

依据专利文献[CN102698764A] 的制备方法, 合成 FeZn-K 催化剂。

- 5 将 1.50 克 FeZn-K 催化剂装入一个直径为 6 毫米的石英反应管中, 将合成气($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$)通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 3。

对比例 5

- 10 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

SAPO-34 催化剂按如下步骤制备:

- 以磷酸、拟薄水铝石、正硅酸乙酯、吗啡琳分别为磷源、铝源、硅源、模板剂, 摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{P}_2\text{O}_5: \text{SiO}_2: \text{MOR}: \text{H}_2\text{O} = 1: 1: 0.6: 3: 100$, 加入反应釜后陈化 2 小时, 200°C 下搅拌晶化 24h, 得到的固体用去离子水洗至中性, 分离
15 得固体, 烘干, 马弗炉中 550°C 焙烧 6 小时, 得 SAPO-34 分子筛。

将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂和 0.84 克制备好的 SAPO-34 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 3。

- 20 对比例 6

$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂按实施例 8 制备。

SAPO-34 催化剂按对比例 5 制备。

SAPO-18 催化剂按如下步骤制备:

- 以 N, N-二异丙基乙胺 (DIEA) 为模板剂, 正磷酸、拟薄水铝石和正硅
25 酸乙酯分别为磷源、铝源和硅源。摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{P}_2\text{O}_5: \text{SiO}_2: \text{DIEA}: \text{H}_2\text{O} = 1: 0.9: 0.4: 1.8: 100$, 于 200°C 下搅拌晶化 24h, 得到的固体用去离子水洗至中性, 分离得固体, 烘干, 马弗炉中 550°C 焙烧 6 小时, 得 SAPO-18 分子筛。

- 30 将 0.7 克制备好的 $\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$ 催化剂、0.42 克制备好的 SAPO-34、0.42 克制备好的 SAPO-18 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。活性评价结果见表 3。

对比例 7

依据文献[Science, 2016, 351, 1065-1068]的制备方法, 合成 $\text{Zn}_{0.5}\text{CrAl}$ 和 SAPO-34。

将 0.75 克 $\text{Zn}_{0.5}\text{CrAl}$ 和 0.75 克 SAPO-34 混合, 装入一个内径为 6 毫米的石英反应管中, 将合成气 ($n_{\text{氢气}}: n_{\text{一氧化碳}} = 50:50$) 通入反应管中, 进入催化床反应, 反应温度为 400°C , 反应体系压力为 4 MPa, 气体体积空速为 $4,000\text{h}^{-1}$ 条件下进行合成气制低碳烯烃反应。200 小时的活性评价结果见表 4。

表 1

	CO 吸附性组分	磷铝分子筛	重量比	CO 转化率/%	烯烃/烷 烃比值
1 实施例	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	AlPO_4-5	1:1	40.8	10.50
2 实施例	Cr_2O_3	AlPO_4-17	1:1	42.6	14.01
3 实施例	$\text{ZnIn}_{0.5}$	AlPO_4-18	1:1	48.4	13.04
4 实施例	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Zn}_2\text{Cr}$	AlPO_4-20	1:1	46.5	10.94
5 实施例	$\text{ZnCr}_{0.5}\text{In}_{0.5}$	AlPO_4-31	1:1	52.2	14.37
6 实施例	$\text{Zn}_{0.7}\text{Cr}$	AlPO_4-34	1:1	53.9	12.75
7 实施例	$\text{Zn}_{0.5}/\text{ZnCr}_2$	AlPO_4-5	1:1	47.5	10.82
8 实施例	$\text{ZnCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	AlPO_4-5	1:1.2	43.4	10.80
9 实施例	$\text{ZnCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	AlPO_4-11	1:1.2	43.4	10.72
10 实施例	$\text{ZnCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	AlPO_4-17	1:1.2	51.9	14.96
11 实施例	$\text{ZnCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	AlPO_4-18	1:1.2	53.9	19.94
12 实施例	$\text{ZnCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	AlPO_4-20	1:1.2	48.5	10.84
13 实施例	$\text{ZnCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	AlPO_4-31	1:1.2	50.0	12.94
14 实施例	$\text{ZnCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	AlPO_4-34	1:1.2	55.6	17.07
实施例	$\text{ZnCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	AlPO_4-35	1:1.2	52.9	14.43

15						
16	实施例	$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$	AlPO_4-44	1: 1.2	51.3	10.16
17	实施例	$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$	AlPO_4-56	1: 1.2	48.7	10.78
18	实施例	$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$	AlPO_4-34	1: 1.2	47.1	13.15
19	实施例	$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$	AlPO_4-34	1: 1.2	52.1	14.91
20	实施例	$(\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3} + \text{AlPO}_4-34) + 5\%$ Si		1: 1.2	55.2	11.28
21	实施例	$(\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3} + \text{AlPO}_4-34) +$ 0.5% V		1: 1.2	48.4	10.10
22	实施例	$(\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3} + \text{AlPO}_4-34) +$ 0.3% Nb		1: 1.2	50.6	10.34
23	实施例	$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$	AlPO_4-18 10% AlPO_4-34 90%	1: 1.2	55.5	17.67
24	实施例	$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$	AlPO_4-18 50% AlPO_4-34 50%	1: 1.2	54.7	19.04
25	实施例	$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$	AlPO_4-18 90% AlPO_4-34 10%	1: 1.2	54.3	19.36
26	实施例	$\text{ZnCr}_{0.9}\text{Al}_{0.3}$	AlPO_4-18 30% AlPO_4-34 70% 共晶	1: 1.2	55.2	19.54
27	实施例	$\text{ZnCrAl}_{0.2}$	AlPO_4-35	4:1	42.2	10.22
28	实施例	$\text{ZnCrAl}_{0.2}$	AlPO_4-35	2:1	45.1	11.30
29	实施例	$\text{ZnCrAl}_{0.2}$	AlPO_4-35	1:2	48.1	13.03
30	实施例	$\text{ZnCrAl}_{0.2}$	AlPO_4-35	1:4	43.9	11.37

表 2

	温度 / °C	压力 / MPa	空速 / h ⁻¹	CO 转 化率/%	烯烃/烷烃 比值
实施例 31	400	3	5000	51.1	29.89
实施例 32	380	8	4000	47.4	11.19
实施例 33	390	5	2000	52.6	13.76
实施例 34	410	2	8000	45.9	27.83
实施例 35	420	0.5	6000	49.2	18.13
实施例 36	430	1	7000	57.0	22.84

表 3

	催化剂	烯烃/烷烃比值
实施例 14	ZnCr _{0.5} Al _{0.5} + AlPO ₄ -34 (重量比 1:1.2)	17.07
对比例 1	Zn _{0.5} CrAl + SAPO-34 (重量比 1:1)	4.54
对比例 2	ZnZr ₂ + SAPO-34 (重量比 1:1)	4.08
对比例 3	FeMnK/SiO ₂	3.23
对比例 4	FeZn-K	3.68
对比例 5	ZnCr _{0.5} Al _{0.5} + SAPO-34 (重量比 1:1.2)	4.82
对比例 6	ZnCr _{0.5} Al _{0.5} + (50%SAPO-18 + 50%SAPO-34) (重量比 1:1.2)	5.37

5 表 4

	催化剂	烯烃/烷烃比值
实施例 37	ZnCr _{0.5} Al _{0.5} + AlPO ₄ -34 (重量比 1:1.2)	14.92
对比例 7	Zn _{0.5} CrAl + SAPO-34 (重量比 1:1)	2.38

权利要求书

1. 一种分子筛组合物，包含磷铝分子筛和 CO 吸附性组分，其中所述 CO 吸附性组分包含选自元素周期表第 IIB 族金属的氧化物、第 VIB 族金属的氧化物、氧化镓和氧化铟中的至少一种金属氧化物（优选选自氧化锌、氧化铬、氧化镓和氧化铟中的至少一种金属氧化物，更优选选自氧化锌和氧化铬中的至少一种金属氧化物，更优选氧化锌和氧化铬的复合金属氧化物），其中所述磷铝分子筛和所述 CO 吸附性组分以彼此独立的形式存在，比如彼此的独立包装物或者机械混合物。
2. 权利要求 1 所述的分子筛组合物，其中所述磷铝分子筛选自 AlPO_4-5 、 AlPO_4-11 、 AlPO_4-17 、 AlPO_4-18 、 AlPO_4-20 、 AlPO_4-31 、 AlPO_4-33 、 AlPO_4-34 、 AlPO_4-35 、 AlPO_4-44 、 AlPO_4-56 中的至少一种，优选选自 AlPO_4-17 、 AlPO_4-18 、 AlPO_4-31 、 AlPO_4-33 、 AlPO_4-34 、 AlPO_4-35 中的至少一种，优选选自 AlPO_4-18 和 AlPO_4-34 中的至少一种，更优选 AlPO_4-34 和 AlPO_4-18 的共晶分子筛。
3. 权利要求 1 所述的分子筛组合物，其中所述磷铝分子筛选自 AlPO_4-34 和 AlPO_4-18 的组合，并且所述 AlPO_4-18 和所述 AlPO_4-34 的重量比为 1:9 至 9:1，优选 1:3 至 3:1。
4. 权利要求 1 所述的分子筛组合物，其中根据 XRD 谱图，所述金属氧化物至少部分（优选 50% 以上，更优选 80% 以上，更优选 90% 以上）呈现为尖晶石结构。
5. 权利要求 1 所述的分子筛组合物，其中所述磷铝分子筛和所述 CO 吸附性组分的重量比为 1:5 至 5:1，优选 1:3 至 4:1，更优选 1:2 至 3:1，更优选 1.5:1 至 1:1.5。
6. 权利要求 1 所述的分子筛组合物，其中所述 CO 吸附性组分还包含粘合剂（优选选自氧化铝、氧化镁、二氧化钛和氧化锆中的至少一种，更优选氧化铝）。
7. 权利要求 6 所述的分子筛组合物，其中所述金属氧化物与所述粘合剂的重量比为 10:1 至 1:1，优选 4:1 至 1.2:1。
8. 权利要求 1 所述的分子筛组合物，基本上不含有选自硅、钒和铌中的至少一种元素。
9. 权利要求 1 所述的分子筛组合物，其中所述磷铝分子筛以颗粒形式存在，并且其 90% 颗粒直径为 0.3–9mm（优选 0.4–5mm，更优选 0.5–0.9 mm），和/或，所述 CO 吸附性组分以颗粒形式存在，并且其 90% 颗粒直径为 0.3–9mm（优选 0.4–5mm，更优选 0.5–0.9 mm）。

10. 一种分子筛组合物的制造方法，包括使磷铝分子筛和 CO 吸附性组分彼此组合（比如各自独立包装或者彼此机械混合，优选彼此机械混合）的步骤，其中所述 CO 吸附性组分包含选自元素周期表第 IIB 族金属的氧化物、第 VIB 族金属的氧化物、氧化镓和氧化铟中的至少一种金属氧化物（优选选自氧化锌、氧化铬、氧化镓和氧化铟中的至少一种金属氧化物，更优选选自氧化锌和氧化铬中的至少一种金属氧化物，更优选氧化锌和氧化铬的复合金属氧化物）。

11. 一种低碳烯烃的制造方法，包括使合成气与权利要求 1 所述的分子筛组合物或者通过权利要求 10 所述的制造方法制造的分子筛组合物接触而制造低碳烯烃的步骤。

12. 权利要求 11 所述的制造方法，其中反应温度为 320-480° C（优选 360-440 ° C，更优选 370-430 ° C，更优选 380-410° C），反应压力（表压）为 0.5-8MPa（优选 1-6 MPa，更优选 2-5MPa），体积空速为 800-10000 h⁻¹（优选 1,000-8,000 h⁻¹，更优选 2,000-7,000h⁻¹），所述合成气中 CO 与 H₂ 的体积比为 0.3-3.5（优选 0.5-3，更优选 0.7-2.5）。