

一种制备催化裂化催化剂的方法

技术领域

本发明涉及一种用于制造分子筛的方法和设备。本发明还涉及一种催化裂化催化剂的制备方法。

背景技术

在催化裂化催化剂中，分子筛是一种应用非常广泛的材料，同时也是非常重要的一种组分，分子筛的性能直接影响到了催化裂化催化剂的反应性能。根据不同的需要，可以对分子筛进行不同的改性以达到使用的要求。比如高硅铝比的分子筛普遍被认为是催化裂化催化剂所需求的。

在制备高硅铝比的分子筛方面，主要有以下几种方法：氟硅酸铵法抽铝补硅、水热法和气相化学法抽铝补硅（本发明称为气相超稳方法）。

氟硅酸铵法抽铝补硅（也称为化学法抽铝补硅）主要是用氟硅酸铵脱铝补硅，获得的分子筛的结晶度高，Si/Al 比及热稳定性高，但脱铝过程中形成的难溶物 AlF_3 和残留的氟硅酸盐影响水热稳定性，还会污染环境。

水热法仍是目前工业上普遍采用的方法，但是在水热过程中存在脱铝后补硅不及时，易造成晶格塌陷，且非骨架铝碎片堵塞孔道，这不仅影响了活性中心的可接近性，也影响其热稳定性的进一步提高。

气相化学法抽铝补硅的特点是脱铝均匀，补硅及时，产品结晶保留度高，热稳定性好，孔道畅通。CN1121903C 公开了一种稀土高硅 Y 型沸石的制备方法，该方法包括将含稀土的 Y 型沸石进行干燥处理，使其水含量低于 10 重量%后，按照四氯化硅：Y 沸石 = 0.1-0.9:1 的重量比，通入干燥空气携带的四氯化硅气体，在温度 150-600℃下，反应 10 分钟至 6 小时，反应后，用干燥空气吹扫 5 分钟至 2 小时，用脱阳离子水洗涤除去沸石中残存的 Na^+ 、 Cl^- 、 Al^{3+} 等可溶性副产物。该方法分子筛固定不动，使用干燥空气携带 SiCl_4 ，反应完成后用空气吹扫，未实现连续化生产，产量低。

CN1281493C 公开了含稀土高硅 Y 型沸石及其制备方法，该沸石含有稀土，且该沸石的硅铝比为 5-30，初始晶胞常数为 2.430-2.465nm，平衡晶胞常数与初始晶胞常数的比值至少为 0.985。该沸石的制备方法包括将含稀土 Y 型沸石与四氯化硅接触，所述接触在一个反应设备中进行，该设备如图 1 所示，包括一个反应釜（1），一个进料口（2）和一个出气口（3），在

反应釜(1)的内部还包括一个搅拌器(4),出气口(3)上安装有一个气固分离器(5),气固分离器(5)所含孔的孔直径和孔隙度保证气体能通过而沸石固体颗粒不能通过,搅拌器(4)的搅拌杆伸出反应釜(1)外,在搅拌器(4)的搅拌下,所述含稀土的Y型沸石与四氯化碳气体接触,接触的温度为100-500℃,接触的时间为5分钟至10小时,含稀土的Y型沸石与四氯化碳的重量比为1:0.05-0.5,所述含稀土的Y型沸石的硅铝比为3-8,晶胞常数为2.45-2.48nm。显然,该方法所需的接触时间一般都比较长,需要数小时,加上反应前的装料和反应完毕后的卸料,一般一个白班至多只能进行一次上述脱铝补硅反应,即便采用倒班的作业方式也只能进行两次上述脱铝补硅反应,而且由于反应釜中需要搅拌,因此反应釜也不可能无限大,基于目前的水平,能用于上述脱铝补硅反应的最大的反应釜的产能为600kg,继续增大反应釜,则反应釜内很难保证充分搅拌,因此,采用上述反应釜的方式,一天至多可以获得1200kg的高硅分子筛。而且,在上述现有技术的方法中,为了保证获得的分子筛的高硅含量,一般都使 SiCl_4 远远过量,过量的 SiCl_4 的使用无疑增加了生产成本和环保费用。另一方面,上述方法都需要非常繁杂的人工操作,诸如:人工装料、人工卸料及在反应完成后需要长时间的吹扫管线等,这些不但带来人工劳动强度大,生产效率很低的问题,而且,装料和卸料时的分子筛粉尘以及过量的 SiCl_4 还造成严重的环境污染和严重危害操作人员的健康。因此,上述釜式的气相超稳工艺很难进行工业化生产。

CN102049315A公开了一种催化剂的制备方法,该方法包括在惰性载气流的携带下,使分子筛随惰性载气流动,并且与气相 SiCl_4 在流动状态下接触,分子筛与气相 SiCl_4 的接触时间为10秒至100分钟,然后将所得与气相 SiCl_4 接触后的分子筛与粘结剂、粘土和水混合打浆并造粒,得到催化裂化催化剂。该发明提供的催化裂化催化剂的制备方法能够实现分子筛与 SiCl_4 的接触反应连续进行,通过控制载气的流速和管式反应器的长度,能够控制分子筛与 SiCl_4 接触的时间,从而能够使分子筛与 SiCl_4 的接触反应在管式反应器内充分的进行。然而该方法采用气体携带分子筛粉末物料与 SiCl_4 气体接触反应的方式进行气相超稳反应,为了流化分子筛气体的量必须足够大,载气与 SiCl_4 重量比例可达10-250,不然容易造成装置堵塞的问题,增大气体的量造成脱铝补硅反应深度难以提高,存在着固体物料输送与气相超

稳反应深度的提高间的矛盾，另外，该方法为了达到一定的反应程度需要较大的 SiCl_4 的通入量，必然造成经过气相超稳反应后残余的 SiCl_4 的量增多，不但加重了环境污染的危害更不利于尾气的有效吸收。

CN102049315A 和 CN102452660A 公开了气相法制备高硅分子筛的方法。在所述方法中，在惰性载气的存在下，使分子筛与 SiCl_4 接触。惰性载气可以为分子筛固体粉末物料提供克服重力势能的动力，以便使得分子筛固体粉末能够随气相 SiCl_4 一起从反应器的底部向上运动，在此过程中，分子筛与 SiCl_4 进行接触和反应。CN102452660A 提及了所述方法包括将分子筛与含有气相 SiCl_4 的气体混合而形成混合物流（其中含有气相 SiCl_4 的气体可以为气相 SiCl_4 ），混合物流中的分子筛随气体流动，并且与气体中的气相 SiCl_4 在流动状态下接触。尽管 CN102452660A 暗示了 SiCl_4 可以同时作为载气和反应物，但是没有在这方面进行进一步的讨论。实际上，由于分子筛在反应过程中自下而上地依靠载气输送，因而如果仅仅使用 SiCl_4 而不使用其它的惰性载气的话，就需要大量的 SiCl_4 气体。然而，如果使用大量 SiCl_4 与分子筛接触，在气相超稳反应的反应温度下会造成气相超稳反应十分剧烈，必然会使气相超稳反应后的分子筛产品的结晶度造成很大的损失，通常，如果 SiCl_4 与分子筛的重量比大于 1 时，在达到气相超稳反应的起始反应时，就会发生剧烈的气相超稳反应，气相超稳反应后得到的分子筛产品的相对结晶度小于 40%，甚至会小于 30%，这对分子筛产品的相对结晶度保留是非常不利的。另外，从气相超稳反应后尾气的吸收及环境污染方面分析，如果用 SiCl_4 作为载气进行分子筛固体粉末物料的输送， SiCl_4 的量是相当大量的，必然造成气相超稳反应后依然剩余有大量的 SiCl_4 ，那么，尾气吸收方面难度很大，也会造成严重的环境污染。再者，从经济成本上分析， SiCl_4 的价格较高，使用大量的 SiCl_4 作载气，在经济上也是不允许的。因此，无论是从理论上分析还是实际应用上考虑，使用 SiCl_4 作载气进行分子筛固体粉末物料的输送都是十分不利的，因而，在 CN102452660A 中的气相超稳反应中是不可能用 SiCl_4 作为载气进行分子筛固体粉末物料的输送的。

发明内容

本发明的目的是针对现有连续气相化学法抽铝补硅方法（连续气相超稳工艺）生产分子筛以及催化裂化催化剂存在的严重缺点，开发一种能够

降低 SiCl_4 用量的适于连续化生产的制备分子筛以及催化裂化催化剂的方法。

本发明的目的还在于提供一种用 Na 型分子筛制备高硅分子筛的装置，该装置可用于由 NaY 分子筛连续化生产制备高硅分子筛，能够降低气相化学法制备高硅分子筛的 SiCl_4 用量。

在本发明的一个方面中，本发明提供一种制备分子筛的方法，该方法包括：将分子筛引入到气相超稳反应器中，在不用载气输送的情况下，使分子筛从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的分子筛出口，并且使分子筛与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应。

在本发明的一个方面中，本发明提供一种制备催化裂化催化剂的方法，该方法包括：将分子筛引入到气相超稳反应器中，在不用载气输送的情况下，使分子筛从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的分子筛出口，并且使分子筛与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应，将所得到的接触反应后的分子筛，经任选的洗涤后，与基质和水混合打浆、造粒（即，将所得到的接触反应后的分子筛直接与基质和水混合打浆、造粒；或者；将所得到的接触反应后的分子筛洗涤后，接着与基质和水混合打浆、造粒）。

在本发明的一个方面中，本发明提供一种制备分子筛的设备，包括：Na 型分子筛交换装置，焙烧炉、分子筛气相超稳反应器和气固分离器，其中 Na 型分子筛交换装置用以对 Na 型分子筛进行交换，焙烧炉用于对交换过的分子筛进行焙烧，分子筛气相超稳反应器用以对焙烧过的分子筛进行气相化学脱铝补硅反应（本发明也称为气相超稳反应），其中将焙烧得到的分子筛引入到气相超稳反应器中，在不用载气输送的情况下，使分子筛从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的分子筛出口，并且使分子筛与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应，气固分离器用于将从气相超稳反应器排出的分子筛与未反应器的四氯化硅分离；所述的气相超稳反应器包括分子筛入口、任选的四氯化硅入口和分子筛出口，所述的气相超稳反应器能够使引入其中的分子筛在不用载气输送的情况下从分子筛入口移动到分子筛出口。

优选的，所述焙烧炉的分子筛出料口与所述气相超稳反应器的分子筛进料口连通，使得从焙烧炉得到的焙烧后的分子筛直接引入气相超稳反应

器进行反应，实现分子筛的连续生产。无需先将分子筛冷却包装或将分子筛贮存，然后再升温投料。本发明的气相超稳反应装置由于不需要惰性气体输送分子筛，可以很方便地实现所述气相超稳反应器与焙烧炉连接。

所述的分子筛交换装置可以采用现有的分子筛交换装置，包括交换器、交换后的分子筛过滤装置（本发明也称为第二过滤装置），其中还可以包括第一干燥装置、所述的第一干燥装置用以将交换后的分子筛过滤装置得到的分子筛进行干燥，然后将干燥后的分子筛引入焙烧炉焙烧，也可以将所述过滤装置得到的交换后的分子筛不经过干燥直接引入焙烧炉焙烧。所述的交换后的分子筛过滤装置为带式过滤机，本发明称为第二带式滤机，由于使用带式滤机，可以连续进行过滤，所述的过滤装置可直接与交换器连接，所述的第二带式滤机可直接与焙烧炉连接。

由于所述的 Na 型分子筛可以商购或者按照现有方法得到。当按照现有方法制备的时候，通常包括晶化合成、将晶化合成产物过滤，过滤得到的滤饼干燥或不包括干燥即得到 Na 型分子筛。通常，所述的设备还包括用于晶化合成产物过滤的过滤装置（本发明称第一过滤装置），优选所述的第一过滤装置为带式滤机（本发明称为第一带式过滤机），用于第一过滤装置滤饼干燥的干燥装置本发明称为第二干燥装置。第一带式过滤机、交换器、第二带式过滤机、第二干燥装置和焙烧炉依次连通，使所述的 Na 型分子筛一次通过所述的装置进行交换和焙烧，然后进入气相超稳反应器进行抽铝补硅反应。

根据本发明，在不用载气输送的情况下，使分子筛从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的分子筛出口，并且使分子筛与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应，所述接触反应的条件包括：引入所述气相超稳反应器的分子筛原料的固含量优选大于 98 重量%（灼烧减量不超过 2 重量%），所述分子筛的固含量为分子筛经过高温焙烧后的重量与焙烧前的重量比（即灼烧基含量，参见 RIPP32-90 分析方法，石油化工分析方法，（RIPP 试验方法），杨翠定等编，科学出版社，1990 年），焙烧的温度通常为 800°C ，分子筛的固含量 = $100\% - \text{分子筛的含水量}$ 。引入气相超稳反应器的 SiCl_4 与引入气相超稳反应器的分子筛的重量比优选为 0.01-1，进一步优选为 0.05-0.60，例如 0.05-0.30，分子筛与气相 SiCl_4 的接触温度为 $250-700^\circ\text{C}$ ，进一步优选为 $300-650^\circ\text{C}$ ；分子筛在气相超稳反应器内的停留

时间为 10 秒至 120 分钟，优选为 1 分钟至 60 分钟。

为了在不用载气输送的情况下使分子筛从气相超稳反应器（以下也简称反应器）的分子筛入口移动到气相超稳反应器的出口，可通过使引入所述反应器中的分子筛在机械输送装置和/或重力的作用下移动，在移动的过程中与反应器中的 SiCl_4 接触反应。由于不向反应器中引入用于流化分子筛的气体载气，从而使得处于气相超稳反应器中的分子筛处于密相状态，其分子筛的床层密度较高。所述的 SiCl_4 优选在汽化后引入到气相超稳反应器中，分子筛在含有 SiCl_4 的空间移动，气相的 SiCl_4 通过扩散作用和/或通过搅动作用，进入到分子筛颗粒的空隙中，并进一步扩散到分子筛颗粒内部的孔中进行抽铝补硅反应。由于分子筛在气相超稳反应器中从入口到出口连续移动，可以从反应器的分子筛入口连续地向反应器中引入分子筛，从反应器的出口连续引出气相超稳反应后的分子筛，从而可实现连续气相超稳化生产。由于不需要引入输送分子筛的载气，不用稀释气体稀释或携带四氯化硅，可以大大缩小反应器的体积。并且不引入载气可以大大降低载气所带走的热量和降低载气的净化费用。意外的是，可以加快超稳化反应速率，缩短反应时间，并且，可以提高气相超稳反应的深度，产物的均匀性更好。

本发明提供的制备分子筛和催化裂化催化剂的方法，将分子筛与 SiCl_4 连续地送入气相超稳反应器内，通过重力作用和/或者提供动力使分子筛在管式反应器内充分反应后再从出料口排出至气固分离器中，固体与气体在气固分离器中分离，气相组分引入吸收器，吸收掉少量过量的 SiCl_4 后的气体能够直接排放，固体物料可以连续引出分离器或者留在分离器中定期排出分离器。由此可见，本发明提供的制备分子筛的方法能够实现分子筛与 SiCl_4 的接触反应连续进行；通过控制物料输送速度或/和反应器的长度，能够控制分子筛物料在反应器内的停留时间，控制分子筛与 SiCl_4 接触的时间，从而能够使分子筛与 SiCl_4 的接触反应在管式反应器内均匀充分的进行；通过使用设置有加热器的管式反应器或者调控分子筛与 SiCl_4 加入量比值，可以控制不同的反应温度，从而可以控制不同反应条件及反应程度，进而可以得到不同脱铝深度的分子筛产品。

具体来说，本发明提供了以下技术方案

100. 一种气相超稳反应器，其包括管体、分子筛入口、分子筛出口以

及任选的四氯化硅入口，在管体的一端设置有分子筛入口，而在管体的另一端设置有分子筛出口，其特征在于，设置有分子筛入口的一端在竖直方向上不低于设置有分子筛出口的另一端。

101. 根据除 101 以外的 100-111 中任一项的气相超稳反应器，其中所述反应器是管式反应器或带式输送床反应器。

102. 根据除 102 以外的 100-111 中任一项的气相超稳反应器，其中所述反应器包括重力输送装置和/或机械输送装置，例如循环活塞输送机、管链式输送机、螺旋输送机、管状带式输送机、管式重力输送机、带式输送机或他们的组合。

103. 根据除 103 以外的 100-111 中任一项的气相超稳反应器，其中所述反应器包括重力输送装置，并且管体的至少一部分或者全部设置有可绕着管体的轴线转动的部分。

104. 根据除 104 以外的 100-111 中任一项的气相超稳反应器，其中所述管体的轴线与水平面的夹角可以为 $0-90^\circ$ ，例如 10° ， 20° ， 30° ， 40° ， 50° ， 60° ， 70° ， 80° 及其中任两个值构成的数值范围。

105. 根据除 105 以外的 100-111 中任一项的气相超稳反应器，其中所述反应器包括四氯化硅入口，其被置于设置有分子筛入口的管体的一端，并且靠近分子筛入口。

106. 根据除 106 以外的 100-111 中任一项的气相超稳反应器，其中所述反应器包括至少一个抄板和/或至少一个堰板，抄板和堰板被安装在管体内壁。

107. 根据除 107 以外的 100-111 中任一项的气相超稳反应器，其中所述反应器的管体的长度为 5-200 米，7-150 米，15-130 米，或 20-80 米；所述反应器的管体的直径内径为 0.01-6 米，0.02-3 米，0.1-2 米，0.2-1.5 米；所述反应器的管体的长度与管体直径内径之比不低于 1, 3-100:1, 10-100:1。

108. 根据除 108 以外的 100-111 中任一项的气相超稳反应器，其中可绕着管体的轴线转动的部分为反应器管体长度的 20% 以上，20%-100%，20-90%。

109. 根据除 109 以外的 100-111 中任一项的气相超稳反应器，其中管体内设置有套管，套管和管体之间的环隙构成反应区。

110. 根据除 110 以外的 100-111 中任一项的气相超稳反应器，其中反

应器的管体的轴线，在分子筛入口至分子筛出口的方向上，单调地在竖直方向下降或者没有任何在竖直方向的上升部分。

111. 根据除 111 以外的 100-111 中任一项的气相超稳反应器，其中反应器的管体的轴线上任何一点处的切线，以分子筛入口至分子筛出口的方向为轴线切线的正方向，在竖直方向上的矢量为零；或该矢量的方向是竖直向下的。

201. 一种制备分子筛的设备，所述设备包括 Na 型分子筛交换装置，焙烧炉、分子筛气相超稳反应器 and 气固分离器，所述分子筛气相超稳反应器是上述 100-111 中任一项的分子筛气相超稳反应器，其中焙烧炉的出口与气相超稳反应器的分子筛入口直接相连。

其中 Na 型分子筛交换装置用以对 Na 型分子筛进行交换，

焙烧炉用于对交换过的分子筛进行焙烧，

分子筛气相超稳反应器用以对焙烧过的分子筛进行气相化学脱铝补硅反应，

气固分离器用于将从气相超稳反应器排出的分子筛与未反应器的四氯化硅分离。

300. 一种制备分子筛的方法，该方法包括：将分子筛引入到气相超稳反应器中，在不用载气输送的情况下，使分子筛从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的分子筛出口，并且使分子筛与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应。

301. 根据 300 的方法，其中 SiCl_4 与分子筛的重量比为 0.01-1，0.05-0.60，0.05-0.30。

302. 根据 300 的方法，其中分子筛与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应得到超稳分子筛，该超稳分子筛的相对结晶度指标为大于 50%。

303. 根据 300 的方法，其中在所述的反应器中，分子筛和气相 SiCl_4 接触的温度为 250-700°C，所述的分子筛在所述气相超稳反应器的反应时间为 10 秒至 100 分钟。

304. 根据 300 的方法，其中气相超稳反应器是上述 100-111 中任一项的的反应器。

305. 根据 300 的方法，其中气相超稳反应器是上述 103 的反应器，其中所述的反应器管体为直管，所述管体的至少一部分可围绕管体轴线转动，

转动速度为 0.05-40 转/分钟，优选 0.1-15 转/分钟。

400. 一种制备催化裂化催化剂的方法，该方法包括：将分子筛引入到气相超稳反应器中，在不用载气输送的情况下，使分子筛从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的分子筛出口，并且使分子筛与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应，将所得到的接触反应后的分子筛，经任选的洗涤后，与基质和水混合打浆、造粒。

401. 根据 400 的方法，其中 SiCl_4 与分子筛的重量比为 0.01-1，0.05-0.60，0.05-0.30。

402. 根据 400 的方法，其中分子筛与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应得到超稳分子筛，该超稳分子筛的相对结晶度指标为大于 50%。

403. 根据 400 的方法，其中在所述的反应器中，分子筛和气相 SiCl_4 接触的温度为 250-700℃，所述的分子筛在所述气相超稳反应器的反应时间为 10 秒至 100 分钟。

404. 根据 400 的方法，其中气相超稳反应器是上述 100-111 中任一项的的反应器。

405. 根据 400 的方法，其中气相超稳反应器是上述 103 的反应器，其中所述的反应器管体为直管，所述管体的至少一部分可围绕管体轴线转动，转动速度为 0.05-40 转/分钟，优选 0.1-15 转/分钟。

与现有的釜式气相超稳工艺相比，根据本发明能够实现连续化气相超稳反应，且反应操作可以全部自动化连续化进行，人工劳动强度小，而且生产效率高，产品性能稳定，使得分子筛连续化气相超稳工艺的工业化生产成为现实。实验证明，采用 CN1281493C 公开的釜式反应法，即便采用倒班的作业方式，每天也至多能够生产 1200kg 的高硅分子筛，而采用本发明提供的上述设备，每小时即可生产 1000kg 的高硅分子筛，每天可生产 24000kg 的高硅分子筛，其生产效率是 CN1281493C 公开的釜式反应法的 20 倍，而且工人的劳动作业强度也大大降低了，由此可见，本发明提供的设备的经济效益是非常显著的。与现有的连续式气相超稳工艺比较，本发明采用输送装置反应器可以让分子筛与汽化的 SiCl_4 气体在较高的反应温度下直接接触并进行充分的脱铝补硅反应，不但有效地解决了现有分子筛连续超稳技术中分子筛固体粉末输送、反应时间与气相超稳反应深度的提高之间的矛盾，而且，由于气相超稳反应的深度的提高及反应物料间充分

的反应,可以降低 SiCl_4 的用量并可以使气相反应后残余的 SiCl_4 的量大大减少,非常有利于尾气的吸收,进而从源头上降低环境污染。并且由于气相超稳反应深度提高,使得气相超稳分子筛的活性及稳定性进一步提高,因此,可以降低催化剂制备中的分子筛的用量,进一步降低催化剂的成本。

附图说明

图1为现有技术的用于制备分子筛的设备的结构示意图;

图2a和2b为本发明提供的用于制备分子筛的设备的结构示意图;

图3为实施例2所提供的管式反应器的结构示意图;

图4为图2所示设备的管式反应器1轴线与水平面之间的夹角 α 的示意图;

图5为实施例1所提供的管式反应器设备的结构示意图;

图6为实施例3所述气相超稳设备的结构示意图。

图7为实施例3所示管体的A-A横截面的抄板和堰板的示意图;其中7为堰板,8为抄板,1为管体。

图8为本发明提供的用于制备分子筛的设备的结构示意图。

图9为本发明提供的一种新型的分子筛焙烧炉。

图10为本发明提供的一种连通所述的焙烧炉和气相超稳反应器的连接装置。

具体实施方式

根据本发明提供的制备分子筛和催化裂化催化剂的方法,将分子筛连续地引入到气相超稳反应器中,使分子筛在不用载气输送的情况下从分子筛入口连续地移动到分子筛出口,并与气相超稳反应器中的四氯化硅气体接触进行超稳化反应。同时连续地向反应器中引入四氯化硅。

根据本发明提供的制备分子筛和催化裂化催化剂的方法,四氯化硅可以以液相引入反应器中然后在反应器中汽化并与分子筛反应,但为了使反应均匀,优选四氯化硅汽化后引入到气相超稳反应器中。将分子筛和汽化的四氯化硅引入到气相超稳反应器中,在反应器中四氯化硅通过搅动和/或扩散进入到分子筛颗粒的空隙和孔道中进行脱铝补硅反应。分子筛在重力作用下和/或在机械力的作用下移动,四氯化硅整体上沿着分子筛移动的方向运动并且与分子筛反应;由于气相超稳反应的进行,沿着分子筛运动

的方向，分子筛空隙中的四氯化硅浓度逐渐降低，当分子筛到达反应器的分子筛出口时，分子筛物料中的四氯化硅的浓度已经降低至很低的水平，也即分子筛物料中的四氯化硅在反应器中基本上都作为有效的反应物参与了气相超稳反应，因而有利于降低四氯化硅的消耗量，提高脱铝补硅效果。

本发明中所述的气相超稳反应器（以下也简称反应器）中，所述的分子筛气相超稳反应是以流化床、移动床、固定床或其组合的形式进行。由于不使用输送载气进行分子筛输送，因而在反应器中作为反应物之一的分子筛颗粒浓度较高，通过输送装置的输送进行移动。并且本发明向反应器中直接引入四氯化硅气体，不用稀释气体进行稀释，作为另一反应物的四氯化硅的浓度也较高。为了实现分子筛在反应器中的不用载气输送进行移动，可以在反应器中使用机械（动力）输送装置和/或重力输送装置。例如，可以使用循环活塞输送机、管链式输送机、螺旋输送机、管状带式输送机、管式重力输送机、带式输送机或他们的组合，以使分子筛从反应器的分子筛入口移动的反应器的分子筛出口。从气相超稳反应器的分子筛出口排出的分子筛则引入气固分离器进行分离。

所述反应器可以是任何能满足本发明中分子筛与气相 SiCl_4 的接触条件的反应器。所述气相超稳反应器可以是管式反应器或输送床反应器（移动床反应器）。但优选情况下本发明所述脱铝补硅反应在管式反应器中进行或带式输送床反应器中进行。所述的反应器包括分子筛入口、任选的四氯化硅入口以及分子筛出口，其中四氯化硅可以和分子筛入口共用一个入口，也可以在与分子筛入口不同的位置单独设置四氯化硅入口，该入口优选靠近分子筛入口，使四氯化硅与分子筛并流移动。本发明提供的气相超稳反应器在只有一个进料口的情况下，可以使分子筛与 SiCl_4 均由该进料口送入反应器的管体内，但优选情况下，为了便于工业化连续生产时与其他装置的配合，所述分子筛通常为来自焙烧炉的热分子筛，也就是说，该进料口通常与焙烧炉连通，因此，优选情况，所述气相超稳反应器还包括四氯化硅进料口（第二进料口），所述四氯化硅进料口位于管体上与所述分子筛进料口（第一进料口）相邻的位置；所述四氯化硅进料口可以处于分子筛进料口上游的位置，也可以处于分子筛进料口下游的位置，优选，四氯化硅进料口处于分子筛进料口下游的位置。所述的上下游相对于分子筛在反应器中的移动方向而言（即，从分子筛入口至分子筛出口的方向为从上游至

下游的方向)。

对于本发明而言,由于四氯化硅引入到气相超稳反应器后,不需要载气输送,因而在所述的气相超稳反应器中,所述的气体包括四氯化硅气体和由分子筛带入的气体例如空气。由于四氯化硅气体与分子筛进行超稳反应,硅可以和分子筛中的铝进行同晶取代反应而进入到分子筛的骨架结构中,而脱除的铝可以和氟形成铝-氟化合物,因而,所述的气相超稳反应器可以仅仅设置一个物料出口(此时本发明也称为分子筛出口),分子筛、由分子筛带入的气体或未反应的少量四氯化硅均可以从该出口离开气相超稳反应器进入到气固分离器中。

根据本发明提供的制备分子筛和催化裂化催化剂的方法和设备,所述的气相超稳反应器可以是管式反应器,包括分子筛入口、管体、分子筛输送装置和分子筛出口以及任选的四氯化硅入口,或还包括气体进出口。所述的分子筛原料从气相超稳反应器的分子筛入口引入到管体中,然后沿着管体移动到分子筛出口,离开所述的气相超稳反应器。所述的四氯化硅从任选的四氯化硅入口引入到气相超稳反应器中,与分子筛接触,进行反应。所述的管体可以是能够使分子筛在其中移动的任何形式的管,例如可以是直管、折线管、弯管中的一种或多种的组合,例如可以是其中的一段为直线管,另外一段为弯管或螺旋管;所述管体的横截面可以为各种形状,例如为方形、圆形,多边形,所述的管体优选为圆管。

根据本发明提供的制备分子筛和催化裂化催化剂的方法和设备,所述的气相超稳反应器可以为管式反应器(也称管状反应器),所述管式反应器包括管体、进料口和出料口。其中进料口和出料口可以分别位于所述管体的两端。其中分子筛从分子筛进料口引入到反应器中并且沿着管体的轴向移动,与四氯化硅接触反应,反应后分子筛从分子筛出料口排出反应器,排出的分子筛和未反应的少量四氯化硅进入气固分离器。可以通过重力作或者通过机械输送作用使分子筛在所述的管式反应器中移动,例如可以使用循环活塞输送机、管链式输送机、螺旋输送机、管状带式输送机、管式重力输送机、带式输送机或他们的组合使分子筛在管体中从分子筛入口移动至分子筛出口。分子筛与气相 SiCl_4 的接触时间为 10 秒至 120 分钟,优选 1-60 分钟,例如可以为 4-39 分钟,并在接触过程中可选择对分子筛和气相 SiCl_4 加热与否,以使分子筛和气相 SiCl_4 接触的温度为 250-700℃。

本发明的发明人发现，所述管式反应器的长度为 5-200 米（管体的长度）是较佳的，因此，本发明优选所述管式反应器的长度为 5-200 米，进一步优选为 7-150 米，更进一步优选为 15-130 米，更优选为 20-80 米。所述管式反应器的直径（内径）优选为 0.01-6 米，进一步优选为 0.02-3 米，更进一步优选为 0.1-2 米，例如可以是 0.2-1.5 米。所述管体的长度与管体内径（直径）之比不低于 1，优选 3-100:1，例如可以为 10-100:1。相对于直径为 0.01-1.5 米例如 0.1-1.5 米、长度为 5-130 米例如 15-130 米的管式反应器，分子筛的引入量（流量）优选为 50-2000kg/小时，进一步优选为 100-1500kg/小时，更进一步优选为 200-1200kg/小时。在上述条件下，既可保证分子筛与气相 SiCl_4 连续地通过管式反应器，又可保证分子筛与气相 SiCl_4 的接触能够充分进行。采用本发明提供的方法在同样的脱铝程度下，可以大大降低气相 SiCl_4 的用量。分子筛与加热后汽化的 SiCl_4 在连续输送装置下以流动状态进行接触。所述管体可以水平或者倾斜，只要能够使分子筛在不用载气输送的情况下在管体中移动，例如其轴线与水平面的夹角可以为 $0-90^\circ$ ，例如可以为 $0-55^\circ$ 。

所述的管体为管状，可以是直线型的，折线型的，也可以是螺旋或者波浪等任意形状。本发明优选使用直线型或折线型的管道，直线型管道或折线型管道不但可以减小装置规模的大小以及装置占地面积，降低施工难度，而且能够实现分子筛与 SiCl_4 的反应充分进行的目的，便于控制分子筛的停留时间。为了进一步充分保证在较短的管道内实现较充分的接触，以及防止或减少在管式反应器内反应不均匀导致分子筛的质量较差，所述的管式反应器可以设置通过重力作用和/或者通过机械输送作用使分子筛在其中移动，例如选择在管式反应器内部安装连续输送装置或利用重力使分子筛移动，这样可以解决固体粉末的连续输送问题，还可以提高物料反应总量，所述的输送机可以是任意的连续输送装置以保证分子筛和 SiCl_4 流动反应，本发明优选重力输送装置以及动力输送装置。

如图 2a 所示，所述的气相超稳反应装置包括气相超稳反应器 1，气固分离器 2 以及吸收器 3、打浆器 4，所述气相超稳反应器 1 设置有分子筛入口 a 和气相四氯化硅入口 b，气固分离器 2 设置有分子筛出口 c，其顶部气体出口与吸收器 3 连通，吸收器 3 设置有气体出口 d 用以排出吸收了四氯化硅后的气体，和吸收液出口 e 用以排出吸收了四氯化硅的吸收液；打浆

器 4 接收来自分子筛出口 c 的反应后的分子筛，还可以引入基质和粘结剂进行打浆，制备分子筛混合浆液。本发明提供的方法，将气固分离得到的分子筛用水打浆后直接用于制备催化剂或将分子筛干粉用于制备催化剂，无需对气相超稳反应后的分子筛洗涤。

如图 2b 所示，所述的气相超稳反应装置包括气相超稳反应器 1，气固分离器 2 以及吸收器 3，所述气相超稳反应器 1 设置有分子筛入口 a 和气相四氯化硅入口 b，气固分离器 2 设置有分子筛出口 c，其顶部气体出口与吸收器 3 连通，吸收器 3 设置有气体出口 d 用以排出吸收了四氯化硅后的气体，和吸收液出口 e 用以排出吸收了四氯化硅的吸收液。分子筛出口 c 排出的分子筛引入洗涤器 4 洗涤，然后过滤干燥 6 得到洗涤后的分子筛，该洗涤后的分子筛可以经过干燥或不经干燥，然后引入打浆器 5，与引入打浆器 5 的基质 g 混合打浆，然后引入造粒系统造粒。

根据本发明，所述的 Na 型分子筛交换装置，优选包括交换器和第二过滤机，所述的交换器可以为能够实现分子筛与交换液进行交换的任何装置。所述的交换器可以是交换罐，例如为圆形或者槽型的容器，在顶部设置分子筛入口和交换液入口，在底部设置分子筛浆液出口，从出口引出的浆液引入第二过滤机过滤，也可以在带式滤机上设置的交换区域，将待交换的分子筛置于带式滤机上，用交换液淋洗。所述的第二过滤机优选真空带式过滤机。例如所述的交换罐可以为圆柱状罐，底部可以有锥形封头。优选其高径比（高度与直径内径之比）优选不低于 1:1，例如为 1:1-5:1，其分子筛入口和交换液的入口均设置于罐的顶部，其分子筛浆液的出口设置在罐的底部。所述 NaY 分子筛的交换可以根据需要，例如使用铵盐（例如硫酸铵、硝酸铵、氯化铵）、稀土盐（例如硝酸稀土、氯化稀土）中的一种或多种进行交换。使用带式滤机，可以使分子筛的交换过程实现连续生产，并且实现向焙烧炉连续自动供料。

本发明提供的 Na 型分子筛可以商购，或者按照现有方法制备，当按照现有方法制备的时候，通常包括合成凝胶、晶化以及过滤（所用过滤机本发明称为第一过滤机，优选真空带式过滤机），干燥（所用干燥器本发明称为第二干燥器）或不干燥得到 Na 型分子筛。

所述的焙烧炉用以对分子筛进行加热，使分子筛的温度和固含量满足要求，可以采用任何现有的能够满足所述目的的装置作为焙烧炉，例如可

以采用现有的连续式焙烧炉，只要能够实现所述的分子筛焙烧即可，例如回转焙烧炉，由于采用本发明所述的气相超稳反应器进行反应，可以容易的实现所述连续式焙烧炉与气相超稳反应装置连通。优选的，所述的焙烧温度为 200-650℃，优选为 300-600℃，所述的焙烧时间通常不低于 0.5 小时，例如为 0.5-10 小时。

优选，本发明使用一种新型的焙烧炉，如图 9 所示，所述的焙烧炉包括筒体 2、用于加热焙烧炉筒体的加热装置 1，该焙烧炉筒体 2 包括进料端 24、中间筒体 20 和出料端 25。在所述进料端 24 和所述出料端 25 上分别开设有进料口 21 和出料口 22，所述中间筒体 20 的内壁上设置有抄板 3 和堰板 4，所述抄板 3 从焙烧炉的分子筛入口到分子筛出口延伸的方向与中间筒体 20 的轴向（从分子筛入口到出口的方向）优选为锐角，所述堰板 4 垂直于所述中间筒体 20 的轴线。所述中间筒体 20 是可转动的，所述进料端 24 和所述出料端 25 是固定的。操作时，所述中间筒体 20 转动，从进料口 21 加入待焙烧的分子筛，再在出料口 22 收集焙烧后的分子筛，所述抄板 3 的延伸方向与所述中间筒体 20 的轴向之间的夹角为锐角或钝角，且相邻两个抄板 3 之间不接触。所述抄板 3 和所述堰板 4 设置的数目均可以为 1 或多个。图 9 中的标记为：1-炉体；10-控温器；11-保温层；12-加热系统；13-炉膛；2-筒体；20-中间筒体；21-进料口；22-出料口；23-连接转动机构；24-进料端；25-出料端；3-抄板；4-堰板。图中所示的 30°为抄板与轴线夹角的示意，并非对所述夹角的限制。该新型的焙烧炉，可以使分子筛的出料时间更佳均匀，有利于与所述气相超稳反应器的直接联通。所述的中间筒体可以逆时针旋转也可以顺时针旋转，均可以使出料更加均匀，优选的，所述焙烧炉的旋转方向使得抄板从分子筛进口向分子筛出口方向延伸中沿着中间筒体圆周延伸的方向相同。

所述的焙烧炉和所述的气相超稳反应器可以通过分子筛输送管线连通，焙烧炉的分子筛出口位置高于焙烧炉分子筛入口位置。为了使分子筛从焙烧炉出口流向气相超稳反应器入口的过程中更平稳，所述的分子筛输送管线的至少一段设置为倾斜，所述倾斜段的轴线与水平面的夹角为 35-75°，为了便于控制分子筛的流量，所述连接管线上还可设置有阀门或闸板以调节分子筛输送通道的大小，当设置阀门或闸板的时候，所述的倾斜段与水平面的夹角为 55-65°，这便于控制分子筛的流量，并且可通过控

制阀门或闸板开度，使分子筛在其上方形成一定的分子筛层的情况下保证分子筛流动，起到隔绝气相超稳反应器和焙烧炉的气流，当波动的时候组织气相四氯化硅进入焙烧炉。

一种所述的连通管线优选包括第一竖直段、第二竖直段以及倾斜段，如图 10 所示，第一竖直段 511 一端与焙烧炉的分子筛出口连接，另外一端与倾斜段 513 连接，倾斜段 513 的另外一端与第二竖直段 512 的一端连接，第二竖直段 512 的另外一段与气相超稳反应器的分子筛入口连通。所述倾斜段的轴线与水平面的夹角优选为 30-80°。所述的连通管线优选还设置有闸板 514，通过设置闸板一方面可以控制分子筛的流量，另外可以控制分子筛在所述连通管线中的料位，起到封闭作用，阻止四氯化硅进入焙烧炉。如图 10 所示，闸板向右上方移动，则流动道增大可以增加分子筛的流量或降低闸板上分子筛的料位，反之闸板向左下方移动，则可以降低分子筛的流量或提高闸板上分子筛的料位。

一种本发明提供的设备制备分子筛的工作流程如图 8 所示。Na 型分子筛的合成原料例如硅铝导向剂 a1 与铝酸钠、硅酸钠和氢氧化钠以及水的混合物 a2 一同加入合成釜 5 中，晶化得到包括 Na 型分子筛和合成母液的晶化合成产物，然后引入带式过滤机 21 进行过滤，过滤得到的滤饼与交换液例如氯化稀土溶液一起加入交换罐 7 进行打浆，同时从交换罐的底部引出交换罐中的浆液，引入带式过滤机 22 进行过滤，过滤得到的分子筛滤饼引入进行焙烧炉 4 进行焙烧，焙烧后得到温度为 200-600℃ 的分子筛，其固含量不低于 98 重量%，该分子筛与加热后气相 SiCl_4 原料 b 分别从分子筛进料口和四氯化硅进料口送入管状反应器 1 内，分子筛随在管状反应器 1 内通过输送装置流动并与气相 SiCl_4 接触，通过设置在管体外壁和/或内部的加热器对管状反应器 1 进行加热，以保证管状反应器 1 内的反应温度为 250-700℃，之后进入气固分离器 2，在气固分离器 2 内，分子筛沉降在气固分离器 2 的底部，直接或定期排出，与水一并加入洗涤罐 8，再经过带式过滤机 23 过滤，得到高硅分子筛 c，与分子筛分离的未反应的气相 SiCl_4 则通过气固分离器 2 顶部的出口进入吸收器 3 内，与吸收器 3 中的吸收剂碱液接触，尾气 d 从碱液中溢出，从吸收器 3 顶部的出口排出， SiCl_4 则与碱液反应，之后通过底部出口直接或定期排出废水 e。

根据本发明的第一种具体的实施方式，通过重力输送分子筛。所述管

体为弯管或直管，管体轴线与水平面的夹角为 30-90°，所述的管体竖直或倾斜设置，倾斜的管体便于控制分子筛在管体中的反应时间和便于控制分子筛的移动。优选为直管，其横截面优选为圆形。所述的管体优选为倾斜，其轴线与水平面的夹角优选为 30-80°，例如为 40-80°，或 40-70°，该优选的轴线与水平面夹角，有利于控制分子筛在反应器中的料位，并且分子筛能够排出，平稳操作、稳定分子筛产品的质量以及增加分子筛脱铝补硅反应程度。在管体位置较高的一端设置有分子筛入口和任选的四氯化硅气体入口，分子筛进入管体后在重力的作用下沉降，并与其中的四氯化硅气体混合接触，并进行超稳化反应，四氯化硅整体上向物料出口（分子筛出口）方向移动，并且随着反应的进行沿着反应器的轴向浓度逐渐降低，至出口处排出反应器，分子筛出口设置在管体的另一端即管体位置较低的一端。为了减少反应器的尺寸，本发明优选使分子筛沉积在管体的下部并逐渐移动，通过控制出口处的阻力例如在出口处设置缩口、闸板或者设置阀门，控制沉积在底部的分子筛的料位，从而可以控制在沉积后的分子筛的反应时间。分子筛在沉降的过程中与四氯化硅接触混合，然后分子筛堆积在管体的下部，其中在分子筛的空隙和孔中混合有四氯化硅，这部分四氯化硅在分子筛的携带下，随着分子筛一起向分子筛的出口移动，并进行超稳化反应，四氯化硅逐渐消耗，然后通过物料出口（分子筛出口）引出管体而引入气固分离器，使超稳化反应后的分子筛与其中携带的气体进行分离，气体引入吸收器来吸收其中的四氯化硅，分子筛收集在气固分离器的底部，连续或定期排出气固分离器。由于在管体的上部为分子筛的沉降区，四氯化硅处于气相中，因此分子筛在沉降的过程中即开始与四氯化硅进行超稳化反应，然后沉积在反应器的下部，向分子筛的出口方向移动，并进行超稳化反应，随着分子筛的移动，其颗粒空隙和分子筛孔中的四氯化硅逐渐反应。通过控制反应器的高度、沉降段的高度以及堆积层的高度，可以控制反应时间，以使处于分子筛颗粒空隙和孔中的四氯化硅尽量反应完全，由于形成的堆积层具有较高阻力，可以防止引入的四氯化硅因为压力的较大波动通过分子筛堆积层直接进入气固分离器中，从而有利于提高四氯化硅的利用率降低四氯化硅的用量。因此优选的情况下，所述的反应器至少一部分横截面填充满分子筛，可以阻止由于压力波动引起四氯化硅直接从物料出口进入气固分离器，可以减少反应器尺寸并且能够保证反应效果。

所述的反应器中还可以设置堰板。分子筛从位置较高的一端进入管体内，四氯化硅也从同一端引入管体内，并与分子筛接触，分子筛沿着管体向管体的另外一端运动。在该种情况下，分子筛堆积在管体中，并在重力的作用下向位置较低的一端移动，在分子筛的颗粒空隙中有四氯化硅和向管体中引入分子筛时所带入的气体，随分子筛一起移动。其中分子筛出口处于位置较低的一端，可以在管体的端面上，也可以在靠近端面的管壁上。优选的，所述反应器管体直径（内径）为 0.1-2 米圆管，更优选为 0.15-1.5 米，所述反应器的长径比（长度与所述管体直径（内径）的比值）大于 1，通常为 1-500，例如为 1.5-400:1，更优选为 3-150:1 例如为 10-100:1。

根据本发明的第二种具体的实施方式，所述的反应器为管式反应器，所述管式反应器利用重力输送分子筛，为了便于控制所述分子筛在管体中的移动，使分子筛的运动更佳平稳，改善反应效果，所述的管式反应器的管体设置为可以转动，即所述管式反应器管体的一部分或全部可以设置为可绕着管体的轴线转动。通常旋转部分为反应器管体长度的 20% 以上，例如为 20%-100%，也可以是 20-90%。通过旋转可以大幅度增加分子筛与 SiCl_4 接触程度，分子筛的超稳化过程更平稳，产品质量更稳定。该情况下其分子筛物料入口的位置优选高于分子筛出口的位置；优选情况下，所述管体的轴线可以与水平面成 α 夹角（锐角），夹角可以为 $5-90^\circ$ ，优选为 $5-70^\circ$ ，例如可以为 $10-20^\circ$ ， $20-50^\circ$ 、 $30-40^\circ$ ， $40-60^\circ$ 或 $60-70^\circ$ ，更优选为 $30-55^\circ$ 。倾斜的管体便于控制分子筛在管体中的反应时间和便于控制分子筛的移动，能够促进四氯化硅与分子筛的混合，提高反应均匀性。所述的管式反应器的管体优选为直管。优选使分子筛与四氯化硅并流移动。当管体的一部分或全部设置为转动的时候，管体的转动速度为 0.05-40 转/分钟，优选为 0.5-25 转/分钟例如为 0.5-15 转/分钟。当管体为转动的时候，管体内部可以设置不同形式的抄板和挡板，其中抄板和挡板能够充分混合物料分子筛和 SiCl_4 ，挡板也称堰板，可以防止分子筛过快滑动引起产品质量巨大波动，避免部分分子筛过快通过反应器，抄板可以促进分子筛和四氯化硅的混合。所述抄板可以是直线焊接在管体内部，与轴线平行，也可以是倾斜一定角度（相对于轴线成一定角度）焊接，还可以进行螺旋焊接、波浪焊接以及各种形状进行焊接，所述抄板在数量上可以是一个也可以是多个，通常一个抄板即可以满足要求，优选 1-6 个（相对于横截面而言所具有的

抄板个数), 所述抄板的宽度例如为管体直径内径的 $1/100-1/10$, 例如 $1/30-1/10$ 。所述抄板上可以安装各种形状各种数量能够强化分子筛搅动的小钢板, 以强化搅动, 以增强传质效果, 小钢板可以是直线型、螺旋形、波浪形、圆形中的一种或多种。所述挡板可以是均匀焊接在管体内部, 也可以不均匀焊接, 所述挡板在数量上可以是零个也可以是多个, 所述挡板的宽度根据所设计管体内的分子筛进料量大小设置, 例如, 所述挡板的宽度可以为管体直径内径的 $1/100-1/10$, 挡板的目的是减少反应器中分子筛的滑行, 例如减少下层的速度快于上侧的速度, 以使反应更均匀, 减少四氯化硅用量。所述的 α 角优选为 $30-50^\circ$, 这样既可以保证分子筛在管体内输送, 又有利于稳定产品质量。

当管体的一部分或全部设置为可以转动时, 所述的管体内优选还设置套管, 有利于提高反应器中四氯化硅的浓度, 提高反应程度进而降低四氯化硅的消耗, 促进传质。所述套管可以是与所述管体同轴, 可以是圆管, 其外径优选为管体直径内径的 $1/4-3/4$ 。优选的, 所述的管体的可旋转部分设置有所述套管。

根据本发明提供的第二种具体实施方式, 一种所述的气相超稳反应器如图 3 所示, 该气相超稳反应器包括: 反应器管体, 分子筛入口 31, 气相四氯化硅入口 41, 分子筛出口 51、内部套管 61 和气体出口 71, 反应器管体内设置反应器抄板 11 和挡板 21, 该反应器还可以包括管体旋转驱动机构 (未标出)。四氯化硅与分子筛分别通过四氯化硅入口 14 和分子筛入口 31 引入套管 61 和气相超稳反应器管壁之间的空隙中, 并接触反应, 其中抄板 11 可以使管体中的分子筛翻转, 有利于分子筛与四氯化硅的混合, 挡板 21 可以阻止分子筛沿着反应器管壁下滑, 有利于分子筛平稳移动, 从而有利于防止下方的分子筛物料移动速度快于上方分子筛的移动速度, 有利于稳定产品质量, 套管 61 的引入使分子筛在环隙中进行反应, 有利于稳定分子筛质量, 并且有利于减少热量损失, 所述气固分离器用于收集与 SiCl_4 气体接触后的分子筛。

根据本发明提供的第三种的具体实施方式, 所述反应器利用动力输送装置进行分子筛的输送, 使分子筛在反应器中移动, 所述的动力输送装置可以是任意的装置, 只要能够使得分子筛和气相 SiCl_4 在反应器内连续移动并接触反应即可。用于输送的装置例如使用循环活塞输送机、管链式输送

机、螺旋输送机、管状带式输送机、管式重力输送机、带式输送机中的一种或多种。通过使用动力输送装置，可以使分子筛在管式反应器中移动，分子筛的空隙和孔中的气体也在分子筛的携带下移动至气相超稳反应器的出口。

一种方式是利用管状带式输送机进行分子筛的输送，所述管状带式输送机是将带式输送机设置在密闭的管式反应器内部，分子筛和气相 SiCl_4 从管式反应器一端上部的进料口进入掉落到带式输送机上，通过带式输送机输送到管式反应器另一端下部的出料口，在带式输送机上物料可以充分进行反应，所述带式输送机可以是常规使用的任意输送机，带式输送机长度和宽度取决于管式反应器进料口和出料口的位置以及分子筛进料量的大小。优选情况下，所述带式输送机上分子筛的厚度不超过 20cm，更优选不超过 10cm。使用带式输送装置输送分子筛，管体的轴线与水平面的夹角 α 优选为 $0-45^\circ$ ，优选 $0-25^\circ$ 。

一种使用带式输送装置输送分子筛的反应器如图 5 所示，分子筛原料和四氯化硅从反应器一端的分子筛入口 12 和四氯化硅入口 22 引入到反应器中，分子筛落入带式输送装置 52 上，在带式输送装置 52 上随输送带移动，在分子筛上面的空隙中充满四氯化硅，四氯化硅通过扩散进入分子筛颗粒间的空隙中，进而进入分子筛的孔道中参与抽铝补硅的超稳化反应，反应后的分子筛落入到反应器另一端出口 32 排出反应器。由于与分子筛反应，沿着分子筛的运动方向，气相中的四氯化硅浓度逐渐降低。其中可以控制出口 32 的开度，使物料以一定的速度排出，在出口 32 上部产生一定高度的物料堆积，避免过量的四氯化硅从出口 32 排出，其中，气体出口 62 用于从反应器中引出四氯化硅和分子筛带入的空气。这样由于四氯化硅的挤出作用，使得随分子筛引入反应器的空气在四氯化硅的作用下，从分子筛颗粒空隙扩散到上方的气体层中，通过定期或不定期的引出上方气体，可以有利于反应平稳运行。通过气体出口 62 引出的气体经过冷却以后可以回收四氯化硅，未冷却的气体经过吸收掉其中携带的少量四氯化硅以后可以排空。通常，输送带上的分子筛厚度不应过高，优选不超过 10cm，例如可以是不超过 5cm。

利用动力输送分子筛还可以使用循环活塞输送机进行输送，所述循环活塞输送机是在密闭的管式反应器设置一个由多个活塞推进杆构成的循环

输送装置，管式反应器中分上下两层，上层是提供分子筛和气相 SiCl_4 从管式反应器上部的进料口进入后由活塞杆推着向前运动的空间，下层是提供活塞杆自身往复运动的空间，这样构成一个连续进料的循环反应系统。

利用动力输送分子筛优选地还可以使用管链式输送机进行输送，所述管链式输送机包括主动链轮、转角链轮、回转链条、载料链片、循环输送管、进料口、出料口，回转链条套装在主动链轮和转角链轮上，载料链片垂直插装在回转链条上，循环输送管套装在回转链条外，主动链轮、转角链轮、回转链条、载料链片和循环输送管构成一个封闭的物料输送回路。通过在分子筛入口处设置四氯化硅入口，使四氯化硅的运动方向与分子筛大体相同。所述管链式输送机的输送链板间的距离与反应管直径内径之比可以为 1:1-1:100，例如为 1:2-1:20。相邻的所述载料链片的距离优选不超过所述反应器管体内径直径，优选为 1/4-1/2。

所述的气相超稳反应器中，优选的还可以利用螺旋输送机输送分子筛，所述螺旋输送机包括有轴螺旋输送机和无轴螺旋输送机，其中无轴螺旋输送机采用无中心轴设计，利用具有一定柔性的整体钢制螺旋推送物料，因而具有抗缠绕性强，无中心轴干扰等性质；有轴螺旋输送机是利用螺旋钢片旋转进而推移物料的连续输送设备，该种输送装置即可设置为水平状态也可以设置为倾斜状态。所述螺旋输送机的螺距没有特殊要求，只要能够使分子筛在管体内移动，例如可以是管体内径的 1/100-1/10。

优选情况下，所述的气相超稳反应器为的管体为直管。分子筛物料可以在反应器内至少一处充满管体的四周，即管体的至少一处横截面充满分子筛，这样，可以用分子筛起密封作用，使得四氯化硅气体不至于因为压力波动过快流动到气固分离器中。

根据本发明提供的第四种的具体实施方式，还可以使用动力和重力联合进行分子筛的输送，本发明称为联合输送方式，该种情况下，通过重力和机械输送装置来控制分子筛的运动，通过控制机械输送装置可以调节分子筛在反应器中的停留时间，控制分子筛与四氯化硅的反应时间。该方式下，可以使分子筛在管式反应器中的反应更加均匀，减少返混，在联合输送方式下，优选的管式反应器为直管反应器，管体的轴线与水平面的夹角优选为 $25-55^\circ$ ，这样，不仅可以实现对分子筛进行抽铝补硅的气相超稳反应，且机械输送装置的受力较小，便于控制分子筛在反应器中的移动，反

应更佳均匀，有利于减少设备维修。优选的机械输送装置例如循环活塞输送机、管链式输送机、螺旋输送机、带式输送机。优选管体设置为倾斜状态，管体的轴线与水平面的夹角优选为 25-55°，可以提高所制备分子筛的稳定性，改善产品分布。

本发明还包括气固分离和吸收过程，因此相应地，本发明的设备还包括气固分离器和吸收器。所述的气固分离用于将反应后的分子筛与气相中未反应的四氯化硅分离，尽可能除去分子筛中未反应的四氯化硅，气固分离可在气固分离器中进行；所述的吸收用于吸收气固分离后的气体中的四氯化硅，这可在吸收器中进行。各种能够实现上述气固分离目的的容器均可作为本发明的气固分离器，本发明对其形状可以没有特别的限定，例如可以为圆柱状。进一步优选情况下，所述气固分离器的底部为端部具有开口的锥形。从而获得的分子筛能够从所述开口排出。为了使反应后的混合物中的气体组分尽可能进入吸收器而不从上述开口排出，优选情况下，所述气固分离器与出料口连接的位置高于所述锥形的起始位置。进一步优选情况下，所述气固分离器与出料口连接的位置位于所述气固分离器的中上部，气固分离器通过其顶部开口与下文将要描述的吸收器连通。

在气固分离器内，固体分子筛和气体分离，从而获得高硅分子筛产品。所述气固分离器一般包括进料口和顶部气体出口。所述管体的一端与所述气固分离器连通，所述气固分离器的截面积大于所述管式反应器管体的横截面积。通过使所述气固分离器的截面积大于所述管式反应器管体的横截面积，可以实现使反应后的分子筛粉末物料在重力作用下的沉降，从而实现气固分离。进一步优选情况，所述气固分离器的截面积与所述管式反应器管体的横截面积之比为 2-10:1，这样即可充分实现分子筛的快速沉降。为了进一步保证分子筛充分沉降到气固分离器中，本发明还优选所述气固分离器的高度不小于 5 米，例如 5-10 米。更进一步优选情况下，所述气固分离器的进料口位于所述气固分离器的中部，这样一方面可以保证不对沉降在气固分离器底部的分子筛产生搅动，另一方面还能保证较充分的沉降时间。所述的反应器和气固分离器可以设置为微负压操作，例如气固分离器的真空度可以为 100Pa-90KPa，优选 1kpa-80kpa。

进一步优选情况下，所述气固分离器还包括底部固体出口，用于排出分离得到的分子筛固体。更进一步优选情况下，所述气固分离器还包括用

于控制所述底部固体出口开和关的阀门，从而能够适时的将气固分离器中收集的分子筛固体排出。

排出气固分离器的分子筛可以不经过洗涤，然后直接与基质、水混合进行打浆。由于气相超稳反应是一个脱铝补硅的过程，因此反应过程中会产生大量的氯化铝，同时该反应原料使用四氯化硅，四氯化硅与水接触立刻生成硅胶和盐酸，反应完成后分子筛中会携带一部分四氯化硅和氯化铝，这些物质可以在催化剂成胶过程作为粘结剂使用，这样在催化剂制备过程中减少了粘结剂的使用，同时也减少了污水、废料和酸气的产生，很大程度上减少了环境污染，提高了废物的回收和有效利用。此工艺过程缩减了催化剂制备流程，减少了分子筛洗涤水用量，同时减少了分子筛在洗涤过程中稀土的流失，将浆液中的稀土离子回用到催化剂中，提高了稀土的利用率，高效利用了原料。

排出气固分离器的分子筛也可以进行洗涤，所述洗涤可以采用现有方法，例如可以用脱阳离子水或去离子水洗涤，通常所述洗涤使洗涤后分子筛中的氧化钠含量不高于 0.5 重量%，然后将洗涤得到的分子筛与基质混合打浆，将浆液喷雾干燥。

本发明中，从气固分离器气体出口引出的气体进行吸收以除去其中携带的四氯化硅。如图 2a、2b 和 8 所示，所述吸收过程优选在吸收器 3 中进行，吸收剂容纳于所述吸收器 3 中，用于吸收未参与反应的 SiCl_4 ，以便达到排放标准。吸收器 3 用于吸收未反应的 SiCl_4 ，从而使气固分离器 2 出来的气体达到排放标准。所述吸收器 3 可以是本领域常规使用的各种吸收器，只要能吸收 SiCl_4 即可。一般使用碱液如氢氧化钠水溶液吸收 SiCl_4 ，也可以使用水进行吸收。因此，本发明中，所述吸收器 3 优选包括气体入口和吸收液入口和两个出口，其中气体入口与气固分离器连通，优选位于所述吸收器的中上部。所述两个出口分别位于所述吸收器的顶部和底部，分别用于排放气体和吸收废液。为了保证排出的气体中 SiCl_4 含量足够低，优选情况下，所述吸收器为串联的多个。串联的多个吸收器对 SiCl_4 形成多级吸收。吸收器的气体出口可以连接引风机。

本发明所述的气相超稳反应器还可包括加热器，以对反应器内的物料进行加热。所述加热器可采用常用的加热方式来实现，所述加热器可以是各种加热器，例如可以通过反应器外壁缠绕加热带、反应器外壁加装加热

的电炉丝、反应器用蒸汽加热/反应器内部盘管加热/热辐射加热/微波加热。优选情况下，本发明中，所述加热器可以是设置在所述分子筛进料口、四氯化硅进料口和管体外壁和/或内部的电加热带、蒸汽套管、盘管加热器中的一种或多种。所述的换热器也可以采用常用的换热方式来实现，例如使用水蒸汽和固体 SiCl_4 进行换热，或者与其他蒸汽热量进行换热。设置加热器，可以控制管式反应器内物料的温度，由此对分子筛进料温度的要求降低，并且能够根据对最终抽铝补硅分子筛的要求，控制实现管式反应器内从进料口到出料口各部分温度相同或者不同。也可以不设置加热器，利用分子筛与 SiCl_4 的反应热进行反应器物料温度的调控，例如调控分子筛与 SiCl_4 的进料量比值，可简化了装置流程。通过控制分子筛与气相 SiCl_4 不同的接触温度，进而可以得到不同脱铝深度的分子筛产品。

为了能够更精确地控制管式反应器内的温度，优选情况下，所述加热器为电加热器例如为电加热带或电炉丝，且所述电加热带为多条，同时，将管体分为多段，在每段管体的外壁分别缠绕一条电加热带或电炉丝。这样就可以分别在管体的内部设置温度测量装置，根据抽铝补硅反应的温度要求和温度测量装置测得该段管体的实际温度，通过控制缠绕在每段管体外壁的电加热带电流和电压，实现对每段管体内的温度控制。例如，每段管体的长度可以为 2-20 米，优选为 2-8 米。

对分子筛与气相 SiCl_4 的接触温度进行控制，可以对进入反应器的分子筛的温度与气相 SiCl_4 的温度无任何要求，可以为任意温度的分子筛与气相 SiCl_4 。为了使反应能够在分子筛与气相 SiCl_4 接触后快速进行，本发明优选引入所述气相超稳反应器的所述分子筛的温度为 200-600℃， SiCl_4 的温度为 60-150℃。由于焙烧后的分子筛的温度通常为 300℃以上，因此上述分子筛的温度在反应开始时可以通过将反应器与焙烧炉相结合而获得，也就是说，优选情况下，所述分子筛为刚从焙烧炉排出的分子筛，这样一方面能够利用焙烧后分子筛的高温作为脱铝补硅反应的热源，启动脱铝补硅反应，从而节约能源；另一方面还能节约加热分子筛的时间，从而使反应在较短的时间内即可充分进行。

下面结合图 2a 对本发明提供的方法进一步叙述。温度为 200-600℃的分子筛 a 和换热后气相 SiCl_4 原料 b 分别送入管式反应器 1 内(反应器可以设置或不设置加热器)，分子筛与气相 SiCl_4 在管式反应器 1 内接触反应，

并向分子筛出口方向移动,可通过设置在管体外壁和/或内部的加热器对管式反应器 1 进行加热,以调整管式反应器 1 内的反应温度为 250-700℃,之后进入气固分离器 2,在气固分离器 2 内,反应得到的高硅分子筛 c 沉降在气固分离器 2 的底部,直接或定期排出,然后引入到打浆器 4 与基质例如粘结剂和粘土混合打浆,制备的浆液引入造粒设备例如喷雾干燥器造粒。气相 SiCl_4 则通过气固分离器 2 顶部的出口进入吸收器 3 内,与吸收器 3 中的吸收剂例如碱液接触,尾气 d 从碱液中溢出,从吸收器 3 顶部的出口排出, SiCl_4 则与碱液反应,之后通过底部出口直接或定期排出废水 e。

下面结合图 2b 对本发明提供的方法进一步叙述。温度为 200-600℃的分子筛 a 和换热后气相 SiCl_4 原料 b 分别送入管式反应器 1 内(反应器可以设置或不设置加热器),分子筛与气相 SiCl_4 在管式反应器 1 内接触反应,并向分子筛出口方向移动,可通过设置在管体外壁和/或内部的加热器对管式反应器 1 进行加热,以调整管式反应器 1 内的反应温度为 250-700℃,之后进入气固分离器 2,在气固分离器 2 内,反应得到的高硅分子筛 c 沉降在气固分离器 2 的底部,直接或定期排出,引入洗涤器 4 洗涤,然后引入过滤和干燥系统 6 进行过滤和干燥,然后引入打浆器 5,与引入打浆器 5 的基质 g 混和打浆,然后引入造粒器例如喷雾干燥器造粒;未反应的气相 SiCl_4 则通过气固分离器 2 顶部的出口进入吸收器 3 内,与吸收器 3 中的吸收剂例如碱液接触,尾气 d 从碱液中溢出,从吸收器 3 顶部的出口排出, SiCl_4 则与碱液反应,之后通过底部出口直接或定期排出废水 e。

下面结合图 8 对本发明提供的方法进一步叙述。从晶化合成釜 5 中引出的晶化合成产物,引至真空带式过滤机 21 过滤,分子筛滤饼从交换罐 7 的顶部引入交换罐 7 中与按照交换比例引入交换罐 7 中的交换液混合,在交换罐 7 中进行交换反应,同时从交换罐的底部引出含分子筛的浆液,引至真空带式过滤机 22 过滤,分子筛滤饼引入焙烧炉 4 中焙烧,得到温度为 200-600℃、优选 300-600℃的分子筛,与加热后得到的气相 SiCl_4 原料 b 分别送入管式反应器 1 内(反应器可以设置或不设置加热器),分子筛与气相 SiCl_4 在管式反应器 1 内接触反应,并向分子筛出口方向移动,可通过设置在管体外壁和/或内部的加热器对管式反应器 1 进行加热,以调整管式反应器 1 内的反应温度为 250-700℃,之后进入气固分离器 2,在气固分离器 2 内,反应得到的高硅分子筛沉降在气固分离器 2 的底部,直接或定期排

出,引入到洗涤罐8中进行洗涤,然后经过真空带式过滤机23过滤得到硅铝比提高了的高硅分子筛c(或者,可以不引入到洗涤罐8中进行洗涤,而是直接引入到成胶装置中,与催化裂化催化剂制备所使用的其它原料混合进行打浆来制备催化剂);未反应的气相 SiCl_4 则通过气固分离器2顶部的出口进入吸收器3内,与吸收器3中的吸收剂例如碱液接触,尾气d从碱液中溢出,从吸收器3顶部的出口排出, SiCl_4 则与碱液反应,之后通过底部出口直接或定期排出废水e。

本发明可以用于对各种分子筛进行气相脱铝补硅,例如所述分子筛可以是Y型分子筛,所述的Y型分子筛的稀土含量可以是0-18重量%,硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比)可以为4-6。

本发明也可以用于对各种Na型分子筛进行气相化学脱铝补硅。所述的Na型分子筛,例如为NaY型分子筛;将NaY分子筛合成用的导向剂、硅铝凝胶以及水的混合物晶化(晶化合成的方法可采用现有方法,例如专利CN101468804 B公开的方法),晶化产物经过过滤后得到滤饼,滤饼可以干燥或者不干燥得到所述NaY分子筛,然后引入交换装置交换。NaY分子筛经过离子交换可以得到不同交换度的NaY分子筛。所述交换可以采用现有方法,例如使用铵盐和或稀土盐进行交换,所述的铵盐例如氯化铵、硝酸铵、硫酸铵中的一种或多种,所述的稀土盐例如氯化稀土和/或硝酸稀土。例如所述NaY分子筛可以经过稀土交换或者不经过稀土交换得到不同稀土含量的Y型分子筛,所述Y型分子筛的稀土含量可以是0-18重量%,硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比)可以为4-6。

本发明提供的方法得到的分子筛可用于制备催化裂化催化剂,制备催化裂化催化剂所用的基质等其它原料和操作方法可以采用本领域公知的技术进行。所述的基质例如常用做催化裂化催化剂制备的粘结剂、粘土中的一种或多种。例如,所述以催化裂化催化剂的总重量为基准,所得到的催化剂中所述分子筛的含量为5-50重量%,以氧化物计粘结剂的含量为0.5-50重量%,粘土的含量为5-90重量%。所述粘结剂可以为氧化铝、水合氧化铝、铝溶胶、硅溶胶、硅铝凝胶、硅铝溶胶以及它们的前身物中的一种或多种,所述粘土可以为高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石、膨润土中的一种或多种。所述打浆和造粒的方法均可以采用本领域常规使用的打浆和造粒的方

法，本发明在此不再赘述。

本发明还提供了下述技术方案

a-1、一种制备催化裂化催化剂的方法，该方法包括：将分子筛引入到气相超稳反应器中，使分子筛在不用载气输送的情况下从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的分子筛出口，并且与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应，将反应后得到的分子筛与基质混合打浆、造粒。

a-2、按照技术方案 a-1 所述的方法，其特征在于，在所述的气相超稳反应器中，分子筛和气相 SiCl_4 接触的温度为 250-700℃，所述的分子筛在所述气相超稳反应器的停留时间为 10 秒至 100 分钟。

a-3、按照技术方案 a-1 所述的方法，其特征在于，所述不用载气输送的情况下从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的出口，使用带式输送机、管链式输送器、螺旋输送机、循环活塞输送器、管式重力输送机或它们中一种或多种的组合。

a-4、按照技术方案 a-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括 分子筛进口、四氯化硅进口、反应器管体和分子筛出口，分子筛进口的位置高于所述的分子筛出口位置。

a-5、按照技术方案 a-1 或 a-4 所述的方法，其特征在于，所述的分子筛和四氯化硅共用物料进口，或者分子筛进口和四氯化硅进口处于所述气相超稳反应器的同一端。

a-6、按照技术方案 a-4 所述的方法，其特征在于，所述反应器的长度与直径内径之比大于 1，优选为 3-100: 1。

a-7、按照技术方案 a-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器由分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体、分子筛出口组成，所述的反应器管体与水平面的夹角为 30-90°，分子筛的入口处于所述管体位置较高的一端，分子出口位于所述管体位置较低的一端，分子筛出口与气固分离装置连通，四氯化硅入口与分子筛入口的距离大于四氯化硅入口与分子筛出口的距离，所述的分子筛在反应器中依靠重力的作用移动。

a-8、按照技术方案 a-7 所述的方法，其特征在于，所述反应器管体的轴线与水平面的夹角为 40-80°。

a-9、按照技术方案 a-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体、分子筛出口，反应器

管体的至少一部分设置为可以绕管体的轴线旋转。

a-10、按照技术方案 a-1 或 a-9 任一项所述的方法，其特征在于，所述的反应器管体为直管，所述管体的至少一部分可围绕管体轴线转动，转动速度为 0.05-40 转/分钟，优选 0.1-15 转/分钟。

a-11、按照技术方案 a-1 或 a-9 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器可围绕管体轴线转动的部分中包括堰板和抄板。

a-12、按照技术方案 a-9 所述的方法，其特征在于，所述管体与水平面的夹角为 5-80°。

a-13、按照技术方案 a-9- a-12 任一项所述的方法，其特征在于，所述的反应器管体内有套管，所述的分子筛和四氯化硅在管体和套管之间的环隙中接触反应。

a-14、按照技术方案 a-13 所述的方法，其特征在于，所述的套管外径与所述反应器管体内径之比为 1/4-3/4。

a-15、按照技术方案 a-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体和分子筛出口，所述的反应器管体中设置有机械输送装置，所述的输送机械输送装置能够使分子筛从气相超稳反应器的分子筛入口移动到分子筛出口。

a-16、按照技术方案 a-15 所述的方法，其特征在于，所述的机械输送装置为带式输送机、活塞输送机、管链式输送机或螺旋输送机中的一种或多种。

a-17、按照技术方案 a-15 或 a-16 所述的方法，其特征在于，所述的反应器管体轴线与水平面的夹角为 0-70°。

a-18、按照技术方案 a-17 所述的方法，其特征在于，所述的反应器管体与水平面的夹角为 25-55°。

a-19、按照技术方案 a-1 所述的方法，其特征在于，所述反应器为管式反应器，所述反应器的管体长度为 5-200 米，管体直径内径为 0.1-6 米。

a-20、按照技术方案 a-19 所述的方法，其特征在于，所述反应器的管体直径内径为 0.2-1.5 米。

a-21、按照技术方案 a-1 或 a-20 所述的方法，其特征在于，分子筛的流量为 50-2000kg/小时。

b-1、一种制备催化裂化催化剂的方法，该方法包括：将分子筛引入到

气相超稳反应器中，使分子筛在不用载气输送的情况下从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的分子筛出口，并且与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应，将反应后的分子筛洗涤，与基质混合打浆、造粒。

b-2、按照方案 b-1 所述的方法，其特征在于，在所述的气相超稳反应器中，分子筛和气相 SiCl_4 接触的温度为 250-700℃，所述的分子筛在所述气相超稳反应器的反应时间为 10 秒至 100 分钟。

b-3、按照方案 b-1 所述的方法，其特征在于，所述不用载气输送的情况下从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的出口，使用带式输送机、管链式输送器、螺旋输送机、循环活塞输送器、管式重力输送机或它们中一种或多种的组合。

b-4、按照方案 b-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括分子筛进口、四氯化硅进口、反应器管体和分子筛出口，分子筛进口的位置高于所述的分子筛出口位置。

b-5、按照方案 b-1 或 b-4 所述的方法，其特征在于，所述的分子筛和四氯化硅共用物料进口，或者分子筛进口和四氯化硅进口处于所述气相超稳反应器的同一端。

b-6、按照方案 b-4 所述的方法，其特征在于，所述反应器的长度与直径内径之比为 3-100:1。

b-7、按照方案 b-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器由分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体、分子筛出口组成，所述的反应器管体与水平面的夹角为 30-90°，分子筛的入口处于所述管体位置较高的一端，分子出口位于所述管体位置较低的一端，分子筛出口与气固分离装置连通，四氯化硅入口与分子筛入口的距离大于四氯化硅入口与分子筛出口的距离，所述的分子筛在反应器中依靠重力的作用移动。

b-8、按照方案 b-7 所述的方法，其特征在于，所述反应器管体的轴线与水平面的夹角为 40-80°。

b-9、按照方案 b-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体、分子筛出口，反应器管体的至少一部分设置为可以绕管体的轴线旋转。

b-10、按照方案 b-1 或 b-9 任一项所述的方法，其特征在于，所述的

反应器管体为直管，所述管体的至少一部分可围绕管体轴线转动，转动速度为 0.05-40 转/分钟，优选 0.1-15 转/分钟。

b-11、按照方案 b-1 或 b-9 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器可围绕管体轴线转动的部分中包括堰板和抄板。

b-12、按照方案 b-9 所述的方法，其特征在于，所述管体与水平面的夹角为 5-80°。

b-13、按照方案 b-9- b-12 任一项所述的方法，其特征在于，所述的反应器管体内有套管，所述的分子筛和四氯化硅在管体和套管之间的环隙中接触反应。

b-14、按照方案 b-13 所述的方法，其特征在于，所述的套管外径与所述反应器管体内径之比为 1/4-/3/4。

b-15、按照方案 b-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体和分子筛出口，所述的反应器管体中设置有机械输送装置，所述的输送机械输送装置能够使分子筛从气相超稳反应器的分子筛入口移动到分子筛出口。

b-16、按照方案 b-15 所述的方法，其特征在于，所述的机械输送装置为带式输送机、活塞输送机、管链式输送机或螺旋输送机中的一种或多种。

b-17、按照方案 b-15 或 b-16 所述的方法，其特征在于，所述的反应器管体轴线与水平面的夹角为 0-70°。

b-18、按照方案 b-17 所述的方法，其特征在于，所述的反应器管体与水平面的夹角为 25-55°。

b-19、按照方案 b-1 所述的方法，其特征在于，所述反应器为管式反应器，所述反应器的管体长度为 5-200 米，管体直径内径为 0.1-6 米。

b-20、按照方案 b-19 所述的方法，其特征在于，所述反应器的管体直径内径为 0.2-1.5 米。

b-21、按照方案 b-1 或 b-20 所述的方法，其特征在于，分子筛的流量为 50-2000kg/小时。

c-1、一种制备分子筛的方法，该方法包括：将分子筛引入到气相超稳反应器中，使分子筛在不用载气输送的情况下从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的分子筛出口，并且与气相 SiCl_4 在气相超稳反

应器中接触反应。

c-2、按照方案 c-1 所述的方法，其特征在于，在所述的反应器中，分子筛和气相 SiCl_4 接触的温度为 250-700℃，所述的分子筛在所述气相超稳反应器的反应时间为 10 秒至 100 分钟。

c-3、按照方案 c-1 所述的方法，其特征在于，所述不用载气输送的情况下从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的出口，使用带式输送机、管链式输送器、螺旋输送机、循环活塞输送器、管式重力输送机或它们中一种或多种的组合。

c-4、按照方案 c-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括 分子筛进口、四氯化硅进口、反应器管体和分子筛出口，分子筛进口的位置高于所述的分子筛出口位置。

c-5、按照方案 c-1 或 c-4 所述的方法，其特征在于，所述的分子筛和四氯化硅共用物料进口，或者分子筛进口和四氯化硅进口处于所述气相超稳反应器的同一端。

c-6、按照方案 c-4 所述的方法，其特征在于，所述反应器的长度与直径内径之比为 3-100:1。

c-7、按照方案 c-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器由分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体、分子筛出口组成，所述的反应器管体与水平面的夹角为 30-90°，分子筛的入口处于所述管体位置较高的一端，分子出口位于所述管体位置较低的一端，分子筛出口与气固分离装置连通，四氯化硅入口与分子筛入口的距离大于四氯化硅入口与分子筛出口的距离，所述的分子筛在反应器中依靠重力的作用移动。

c-8、按照方案 c-7 所述的方法，其特征在于，所述反应器管体的轴线与水平面的夹角为 40-80°。

c-9、按照方案 c-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体、分子筛出口，反应器管体的至少一部分设置为可以绕管体的轴线旋转。

c-10、按照方案 c-1 或 c-9 任一项所述的方法，其特征在于，所述的反应器管体为直管，所述管体的至少一部分可围绕管体轴线转动，转动速度为 0.05-40 转/分钟，优选 0.1-15 转/分钟。

c-11、按照方案 c-1 或 c-9 所述的方法，其特征在于，所述的气相超

稳反应器可围绕管体轴线转动的部分中包括堰板和抄板。

c-12、按照方案 c-9 所述的方法，其特征在于，所述管体与水平面的夹角为 5-80°。

c-13、按照方案 c-9- c-12 任一项所述的方法，其特征在于，所述的反应器管体内有套管，所述的分子筛和四氯化硅在管体和套管之间的环隙中接触反应。

c-14、按照方案 c-13 所述的方法，其特征在于，所述的套管外径与所述反应器管体内径之比为 1/4-3/4。

c-15、按照方案 c-1 所述的方法，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体和分子筛出口，所述的反应器管体中设置有机机械输送装置，所述的输送机械输送装置能够使分子筛从气相超稳反应器的分子筛入口移动到分子筛出口。

c-16、按照方案 c-15 所述的方法，其特征在于，所述的机械输送装置为带式输送机、活塞输送机、管链式输送机或螺旋输送机中的一种或多种。

c-17、按照方案 c-15 或 c-16 所述的方法，其特征在于，所述的反应器管体轴线与水平面的夹角为 0-70°。

c-18、按照方案 c-17 所述的方法，其特征在于，所述的反应器管体与水平面的夹角为 25-55°。

c-19、按照方案 c-1 所述的方法，其特征在于，所述反应器为管式反应器，所述反应器的管体长度为 5-200 米，管体直径内径为 0.1-6 米。

c-20、按照方案 c-19 所述的方法，其特征在于，所述反应器的管体直径内径为 0.2-1.5 米。

c-21、按照方案 c-1 或 c-20 所述的方法，其特征在于，分子筛的流量为 50-2000kg/小时。

d-1、一种制备分子筛的设备，包括：Na 型分子筛交换装置，焙烧炉、分子筛气相超稳反应器和气固分离装置，其中 Na 型分子筛交换装置用以对 Na 型分子筛进行交换，焙烧炉用于对交换过的分子筛进行焙烧，分子筛气相超稳反应器用以对焙烧过的分子筛进行气相化学脱铝补硅反应，气固分离器用于将从气相超稳反应器排出的分子筛与未反应器的四氯化硅分离；所述的气相超稳反应器包括分子筛入口、四氯化硅入口和分子筛出口，

所述的气相超稳反应器能够使引入其中的分子筛在不用载气输送的情况下从分子筛入口移动到分子筛出口。

d-2、按照方案 d-1 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述不用载气输送的情况下从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的出口，使用带式输送机、管链式输送机、螺旋输送机、循环活塞输送机、管式重力输送机或它们中一种或多种的组合。

d-3、按照方案 d-1 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括 分子筛进口、四氯化硅进口、反应器管体和分子筛出口，分子筛进口的位置高于所述的分子筛出口位置。

d-4、按照方案 d-1 或 d-3 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的分子筛和四氯化硅共用物料进口，或者分子筛进口和四氯化硅进口处于所述气相超稳反应器的同一端。

d-5、按照方案 d-1 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的气相超稳反应器由分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体、分子筛出口组成，所述的反应器管体与水平面的夹角为 $30-90^{\circ}$ ，分子筛的入口处于所述管体位置较高的一端，分子出口位于所述管体位置较低的一端，分子筛出口与气固分离装置连通，四氯化硅入口与分子筛入口的距离大于四氯化硅入口与分子筛出口的距离，所述的分子筛在反应器中依靠重力的作用移动。

d-6、按照方案 d-5 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述反应器管体的轴线与水平面的夹角为 $40-80^{\circ}$ 。

d-7、按照方案 d-1 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体、分子筛出口，反应器管体的至少一部分设置为可以绕管体的轴线旋转。

d-8、按照方案 d-1 或 d-7 任一项所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的气相超稳反应器管体为直管，所述管体的至少一部分可围绕管体轴线转动，转动速度为 0.05-40 转/分钟，优选 0.1-15 转/分钟。

d-9、按照方案 d-1 或 d-7 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的气相超稳反应器可围绕管体轴线转动的部分中包括堰板和抄板。

d-10、按照方案 d-7 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述管体与水平面的夹角为 $5-80^{\circ}$ 。

d-11、按照方案 d-7- d-10 任一项所述的制备分子筛的设备，其特征

在于，所述的反应器管体内有套管，所述的分子筛和四氯化硅在管体和套管之间的环隙中接触反应。

d-12、按照方案 d-11 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的套管外径与所述反应器管体内径之比为 1/4-3/4。

d-13、按照方案 d-1 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的气相超稳反应器包括分子筛入口、四氯化硅入口、反应器管体和分子筛出口，所述的反应器管体中设置有机械输送装置，所述的机械输送装置为带式输送机、活塞输送机、管链式输送机或螺旋输送机中的一种或多种。

d-14、按照方案 d-13 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的反应器管体轴线与水平面的夹角为 0-70°。

d-15、按照方案 d-14 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的反应器管体与水平面的夹角为 25-55°。

d-16、按照方案 d-1 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述反应器为管式反应器，所述反应器的管体长度为 5-200 米，管体直径内径为 0.1-6 米。

d-17、按照方案 d-16 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述反应器的管体直径内径为 0.2-1.5 米。

d-18、按照方案 d-1-d-18 任一项所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述反应器的长度与直径内径之比为 3-100:1。

d-19、按照方案 d-1 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的焙烧炉包括焙烧炉筒体、用于加热焙烧炉筒体的加热装置，所述焙烧炉筒体包括进料口、出料口和处于进料口和出料口之间的中间筒体，所述的中间筒体内设置有堰板和抄板。

d-20、按照方案 d-21 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的抄板延伸的方向与所述焙烧炉筒体轴线方向的夹角为锐角或钝角。

d-21、按照方案 d-22 所述的制备分子筛的设备，其特征在于，所述的夹角大于 0°小于 45°。

d-22、按照方案 d-1 所述的设备，所述的 Na 型分子筛交换装置包括交换器、第二带式过滤机，或者还包括第一干燥器；所述交换器用于将 Na 型分子筛与交换离子进行交换，所述的第二带式过滤机用于将交换母液与交换后的分子筛分离；所述的第一干燥器用于将第二带式滤机得到的交换

后分子筛干燥。

d-23、一种制备分子筛的方法，其特征在于，包括将 Na 型分子筛引入方案 d-1- d-22 任一项所述的制备分子筛的装置中进行改性。

d-24、按照方案 d-23 所述的制备分子筛的方法，其特征在于，在所述的气相超稳反应器中，分子筛和气相 SiCl_4 接触的温度为 250-700℃，所述的分子筛在所述气相超稳反应器的反应时间为 10 秒至 100 分钟。

d-25、按照方案 d-23 所述的制备分子筛的方法，其特征在于，所述焙烧炉的焙烧温度为 300-500℃。

d-26、按照方案 d-23 所述的制备分子筛的方法，其特征在于，所述的交换设备中，用于 Na 型分子筛交换的交换离子为稀土离子、铵离子中的一种或多种。

d-27、按照方案 d-23 所述的制备分子筛的方法，其特征在于，所述 Na 型分子筛的加料量为 50-2000kg/小时。

实施例

下面的实施例将对本发明予以进一步的说明，但并不因此而限制本发明。

实施例 1

使用厚度为 3 毫米的工业牌号为 NiCr18Ti 的不锈钢制作图 2a 或 2b 或图 8 所示的分子筛气相补硅设备，其中气固分离器 2 的上部为直径为 6 米、高为 14 米的圆柱形，下部为具有开口锥形，锥角为 45°，且开口处设置有阀，出料口位于距气固分离器顶部 1 米的位置（是出料口还是进料口？），吸收器 3 内盛有浓度为 10 摩尔/升的氢氧化钠水溶液，吸收器 3 和气固分离器 2 之间通过导管连接，导管深入氢氧化钠水溶液中。

反应器 1 为管式反应器，其如图 5 所示，管体总长度 80 米，管体直径 0.8 米，反应器的管体制成环状，反应器包括上层直管部分和下层直管部分，上下层直管水平安装，轴线与水平面夹角为 0°，上、下层直管的两端分别用弯管连通，每个弯管为半圆形，每个弯管的长度为 6 米，上下层直管部分为 34 米，从而使管体整体上成环状，带式输送机 52 放在环状管体内部，环状管体一端的上层设置第一进料口 12（分子筛进料口），相距 2 米的下游设置第二进料口 22；环状管体另一端的上层设置引风口 62，下层设置出料口 32，引风口 62 连接一个气固分离器，防止分子筛从引风口处损失。

分子筛在带式输送带上进行输送，带式输送机所使用的是防腐蚀的金属输送带，金属带宽度几乎等于环状管体直径。如图 5 所示，分子筛从反应器左端上部的第一进料口 12 进入反应器的管体中，落到反应器管体上层中的输送带 52 上，随输送带向右移动，四氯化硅气体自第二进料口即四氯化硅进料口 22 进入反应器中，整体上向气体引出口 62 的方向流动，在移动的过程中，四氯化硅气体与分子筛进行抽铝补硅的超稳化反应，浓度逐渐降低，当到达气体引出口 62 处时，气相中的四氯化硅浓度降低到很低，抽铝补硅反应速率也大大降低；从气体引出口 62（也称引风口）引出气体，分子筛则随着输送带进入弯管处与输送带脱离，随后通过分子筛出口 32 排出气相超稳反应器。与分子筛分离后的输送带则经过下层的管体回转到分子筛入口处。

将来自焙烧炉的温度为 350℃ 的含稀土的 Y 型分子筛（固含量 98.5 重量%，稀土含量为 15.0 重量%，硅铝比（氧化硅/氧化铝）5.26，氧化钠含量 4.8 重量%，下同）和温度为 90℃ 的 SiCl_4 气体分别由第一进料口 12 和第二进料口 22 连续送入管式反应器 1 的管体内，同时将管式反应器的环状管体分成 10 段，每段长 10 米，在每段管体上的外壁缠绕一个电加热带对管式反应器进行加热，使管式反应器 1 内各加热段的温度均为 400℃， SiCl_4 的流量由质量流量计控制且 SiCl_4 与分子筛的重量比为 0.25，分子筛的进料量为 800kg/小时，分子筛在管式反应器 1 内的停留时间为 10 分钟。反应进行 1.5 小时后，将气固分离器 2 内的分子筛从锥形底部的开口排出，得到高硅分子筛 A1，A1 与脱阳离子水打浆、洗涤、过滤并在 120℃ 烘干，得到高硅分子筛 A，其主要性质列于表 1 中。输送带上分子筛厚度约 2cm。为了使分子筛的厚度不至于过高而不均匀，可以反应器管体内安装限位板，通过控制限位板底部距离输送带的距离，可以控制输送带上分子筛层的厚度。

实施例 2

使用厚度为 3 毫米的工业牌号为 NiCr18Ti 的不锈钢制作图 2a 或 2b 或图 8 所示的分子筛气相补硅设备，其中气固分离器 2 的上部为直径为 6 米、高为 14 米的圆柱形，下部为具有开口锥形，锥角为 45°，且开口处设置有阀，出料口位于距气固分离器顶部 1 米的位置，吸收器 3 内盛有浓度为 10 摩尔/升的氢氧化钠水溶液，吸收器 3 和气固分离器 2 之间通过导管连接，

导管深入氢氧化钠水溶液中。

管式反应器 1 的管体长度 60 米，为直管，管体反应器轴线与水平面夹角成 45° ，管体直径（内径）1 米，如图 3 所示利用重力进行输送，管体倾斜 45° ，分子筛入口中心距离位置较高的端面距离为 1 米，四氯化硅入口距离该端面的距离为 2.5 米，管体中间部分（该旋转部分总长度为 53 米，距离入口一端端面 4 米）以 5r/min 的速度进行旋转，管体可旋转的部分内部设置三块抄板 11，抄板的宽度为 5cm，平行于管体轴线，与过其与管壁交线的切平面垂直；并同时管体内壁焊接两块堰板 21，其中第一块堰板距离分子筛入口一段的端面为 30 米，第二块堰板距该端面 55 米，距离另一端面为约 5 米，两块堰板均为圆环形状，高度为 8cm，垂直于管体轴线。管体一端设置进料口 31，相距 1.5 米设置第二进料口 41，管体另一端设置出料口 51 和引风口 71，管体中间还设置一个隔热圆筒 61，其外径（直径）为 60cm，长度与管体长度相同，用来减少热量的损失，使气相超稳反应均匀进行。

按照图 3 所示，将来自焙烧炉的温度为 300°C 的含稀土的 Y 型分子筛（固含量 98.5 重量%，稀土含量为 15.0 重量%，硅铝比 5.26，氧化钠含量 4.8 重量%，）和温度为 80°C 的 SiCl_4 气体分别由第一进料口 31 和第二进料口 41 连续送入管式反应器 1 的管体内，同时将管式反应器的管体分成 12 段，每段长 5 米，在每段管体上的外壁缠绕一个电加热带对管式反应器进行加热，使管式反应器 1 内的反应温度为 300°C （分子筛出口的温度）， SiCl_4 的流量由质量流量计控制且 SiCl_4 与分子筛的重量比为 0.05，分子筛的进料量为 1000kg/小时，分子筛在管式反应器 1 内的停留时间为 5 分钟。反应进行 1 小时后，将气固分离器 2 内的分子筛从锥形底部的开口排出，得到分子筛 B1，将 B1 与脱阳离子水打浆、洗涤、过滤并在 120°C 烘干后，得到高硅分子筛 B，其主要性质列于表 1 中。

实施例 3

使用厚度为 3 毫米的工业牌号为 NiCr18Ti 的不锈钢制作图 2a 或 2b 或图 8 所示的分子筛气相补硅设备，反应器管体轴线与水平面夹角成 55° ，管体直径（内径）0.5 米，气固分离器 2 的上部为直径为 6 米、高为 14 米的圆柱形，下部为具有开口锥形，锥角为 45° ，且开口处设置有阀，出料口位于距气固分离器顶部 1 米的位置，吸收器 3 内盛有浓度为 10 摩尔/升

的氢氧化钠水溶液，吸收器 3 和气固分离器 2 之间通过导管连接，导管深入氢氧化钠水溶液中。

气相超稳反应装置如图 6 所示，气相超稳反应器的分子筛输送依靠重力输送。反应器包括分子筛入口 5、气相四氯化硅入口 6，反应器的管体 1 为直管，包括分子筛入口端 12、可旋转部分 11 和分子筛出口端 13，分子筛入口端 12 和分子筛出口端 13 通过支撑装置 9 支撑，驱动装置 3 用以驱动可旋转部分 11 绕着管体 1 的轴线旋转，支撑装置 2 用于支撑可旋转部分 11。可旋转部分设置有抄板 8 和堰板 7，可旋转部分 11 和分子筛入口端 12 以及分子筛出口端 13 的连接处为活动连接，且与外界密封，分子筛的出口设置在出口端 13 的端面上，在端面上设置挡板，通过调节挡板可以调节分子筛出口的大小；

在本实施例中，管体为圆形直管，其中管体长度 12 米，可旋转部分 11 的长度为 9 米，分子筛进料端 12 的长度为 1.8 米，分子筛出料端 13 的长度为 1.2 米，管体 1 直径（内径）0.8 米，管体轴线与水平面夹角为 35° ，管体 1 的可旋转部分 11 以 5r/min 的速度进行旋转，管体内部设置三块抄板 7，抄板高度为 5cm，抄板平行于轴线设置，且垂直于过抄板与管壁接触线的管壁切面，在管体内壁焊接两块堰板 7，其板面垂直于管体 1 的轴线，高度为 6cm，一块堰板距离分子筛入口一端端面的距离为 3 米，另外一块堰板距离前述堰板的距离为 6 米；其中图 7 为图 6 中 A-A 截面的示意图。

将来自焙烧炉的温度为 300°C 的含稀土的 Y 型分子筛（固含量 98.5 重量%，稀土含量为 15.0 重量%，硅铝比 5.26，氧化钠含量 4.8 重量%）和温度为 80°C 的 SiCl_4 气体分别由分子筛入口 5 和气相四氯化硅入口 6 连续送入管式反应器的管体 1 内，在管体的可旋转部分 11 的外壁缠绕电炉丝对管式反应器进行加热，控制反应温度为 300°C （反应器分子筛出口温度）， SiCl_4 的流量由质量流量计控制且 SiCl_4 与分子筛的重量比为 0.08 分子筛的进料量为 1000kg/小时，分子筛在管式反应器内的停留时间为 5 分钟。反应进行 1 小时后，将气固分离器 2 内的分子筛从锥形底部的开口排出，得到分子筛 C1，将 C1 与脱阳离子水打浆、洗涤、过滤并在 120°C 烘箱中烘干后，得到高硅分子筛 C，其主要性质列于表 1 中。

对比例 1

按照 CN102049315A 实施例 1 公开的方法制备分子筛 E。所用含稀土的 Y 型分子筛同实施例 1，且将其分成每 5 米为一段设置加热带，对其进行加热，其反应温度和反应时间同实施例 3 为 300℃和 5 分钟，四氯化硅与分子筛的比例为 0.3，进料量为 1 吨/小时，洗涤后得到分子筛 E，相应的未经洗涤反应后的分子筛记为 E1，其性质见表 1。可见，在同样的反应温度和时间下，本发明可以获得更好的脱铝效果，大大节省四氯化硅用量。

对比例 2

将对比例 1 的四氯化硅与分子筛的重量比调整为 0.16，得到分子筛记为 F，其性质见表 1。

在本发明中，晶胞常数、相对结晶度及骨架比的测定方法是采用 X 衍射粉末衍射法，实验仪器：德国西门子公司的 D5005 型 X 射线衍射仪。实验条件：Cu 靶，K α 辐射，固体探测器，管电压 40kV，管电流 40mA，步进扫描，步幅 0.02°，预制时间 2s，扫描范围 5-70°。

在本发明中，分子筛的晶格崩塌温度采用差热分析方法测定，实验仪器：美国杜邦公司的 Dupont1600 热分析仪。实验条件：空气为载气，流量 140mL/min，升温速率 10℃/min。

在本发明中，比表面积是采用静态低温氮吸附容量法测定，实验仪器：Micromeritics 公司 ASAP2400 静态氮吸附仪。实验条件：样品在 1.33Pa、300℃条件下抽真空脱气 4h，然后在 77K 下与液氮接触，等温吸附、脱附，测定吸附、脱附等温线，利用 BET 公式计算比表面积。

在本发明中，物质组成分析是采用 X 射线荧光光谱法测定，实验仪器：日本理学电机工业株式会社 3271E 型 X 射线荧光光谱仪。实验条件：粉末样品压片成型，铑靶，激发电压 50kV，激发电流 50mA，以闪烁计数器和正比计数器探测各元素谱线强度，用外标法对元素含量进行定量和半定量分析。

表 1

分子筛编号	A	B	C	A1	B1	C1	E	F	E1	工业 REY
实施例编号	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 1	
晶胞常数, nm	2.450	2.448	2.451	2.450	2.448	2.451	2.453	2.455	2.453	2.465
相对结晶度, %	60	59	62	54	52	57	56	58	50	46
骨架硅铝比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比)	8.79	9.54	8.45	8.79	9.54	8.45	7.83	7.30	7.83	5.26
晶格崩塌温 度, $^{\circ}\text{C}$	1030	1038	1028	-	-	-	1026	1022	-	972
比表面积, m^2/g	668	685	662	-	-	-	650	648	-	588
Na_2O 含量, 重 量%	0.25	0.23	0.28	4.5	4.4	4.5	0.30	0.35	4.6	2.21
RE_2O_3 含量, 重量%	12.0	11.9	12.6	13.6	13.0	14.1	12.3	12.9	12.8	16.6

从表 1 的结果可以看出, 与工业 REY 相比, 采用本发明提供的方法制得的分子筛的骨架硅铝比即 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比大大提高, 表明脱铝补硅效果好。另外, 从表 1 的结果可以看出, 与工业 REY 相比, 采用本发明提供的方法制得的分子筛的相对结晶度、晶格崩塌温度及比表面积明显提高, 氧化钠含量明显降低, 表明根据本发明制得的分子筛的性能优异。

实施例 4-6

用于说明采用实施例 1-3 制得的高硅分子筛制备催化剂。

按照(物料干基)分子筛: 高岭土: 拟薄水铝石: 铝溶胶=38: 30: 22:10 的重量比例将上述物料混合、打浆, 然后在 450°C 下喷雾干燥, 得到球形催化裂化催化剂。分子筛分别选用实施例 1-3 制得的高硅分子筛 A、B 和 C, 分别获得催化剂 A-1、A-2 和 A-3, 其主要性质列于表 2 中。

实施例 7-9

按照(物料干基)分子筛: 高岭土: 拟薄水铝石: 铝溶胶=38: 30:18: 9 的重量比例将上述物料混合、打浆, 然后在 450°C 下喷雾干燥, 用脱阳离子水洗涤, 得到球形催化裂化催化剂。分子筛分别选用实施例 1-3 制得的

高硅分子筛 A1、B1 和 C1，分别获得催化剂 A-4、A-5 和 A-6，其主要性质列于表 2 中。

对比例 3

按照实施例 4-6 方法采用工业 REY 型分子筛制备催化剂，工业 REY 型分子筛是由 NaY 分子筛经过两次稀土交换和一次焙烧所得到的，其主要性质列于表 1 中，所得催化剂计为参比催化剂 CC-1，其主要性质列于表 2 中。

对比例 4

按照实施例 6 的方法制备催化剂，不同的是所用的分子筛为分子筛 E，得到催化剂 CC-2。

对比例 5

用等量的分子筛 E1 代替对比例 4 中的分子筛 E，得到催化剂 CC-3。

表 2

催化剂编号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	CC-1	CC-2	CC-3
分子筛编号	A	B	C	A1	B1	C1	工业 REY	E	E1
晶胞常数, nm	2.450	2.448	2.451	2.450	2.448	2.451	2.465	2.453	2.451
相对结晶度, %	21	21	22	19	18	20	16	20	20
RE ₂ O ₃ 含量, 重量%	4.94	4.9	5.17	5.55	5.32	5.74	6.31	5.06	5.24
Al ₂ O ₃ 含量/重量%	49.1	48.4	48.5	50.6	49.4	50.1	52.1	49.3	50.0
Na ₂ O 含量/重量%	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.19	0.13	0.12
硫酸根含量/重量%	1.1	1.1	1	1.2	1.3	1.2	1.3	1.2	1.3
灼烧减量/重量%	11.5	11.1	11.4	11.7	11.3	11.6	12.1	12.2	12.3
孔体积/(mL·g ⁻¹)	0.42	0.4	0.41	0.41	0.41	0.42	0.35	0.41	0.41
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	285	295	278	298	305	285	245	284	286
磨损指数/(%·h ⁻¹)	1.1	1.0	1.2	1.2	1.0	1.1	1.9	1.6	1.5
表观松密度 (g·mL ⁻¹)	0.74	0.73	0.74	0.74	0.73	0.74	0.75	0.72	0.73
微反活性 (800, 4h)/%	84	85	82	85	86	85	74	81	82
筛分分布/重量%									
0-20μm	3.1	3.9	3.2	3.2	3.9	3.1	3.8	2.8	3.0
0-40μm	17.8	17.9	16.8	18.0	18.9	17.8	18.9	16.3	16.8
0-149μm	92.1	91.6	92	92.3	91.6	93.1	93.4	91.9	92.4
平均颗粒直径(微米)	71.2	73.1	70.2	72.2	73.1	71.2	69.4	73.5	73.3

在本发明中，催化剂的灼烧减量的测试方法：催化剂的灼烧减量为经过高温焙烧后的减少的重量与焙烧前的重量比（即灼烧减量，参见 RIPP32-90 分析方法，石油化工分析方法，（RIPP 试验方法），杨翠定等编，科学出版社，1990 年），焙烧的温度通常为 800℃，焙烧时间为 2 小时，焙烧后的样品置于干燥器中冷却后称重。

在本发明中，催化剂的孔体积的测定方法：采用滴水法测孔体积，40 目-200 目的样品 600℃焙烧 2h，冷却后取 25 mL 加入 100 mL 锥形瓶中，称量加入样品质量(w_2)，酸式滴定管滴加蒸馏水到预期量的 90%左右，塞紧瓶塞，强烈摇动瓶子约 20s，然后慢速滴定。若放热升温过高，以冷水冷却到室温。滴定到样品粘在瓶壁上可达 2s 即为终点。记录滴定消耗的蒸馏水体积(V_{H_2O})。样品的滴水孔体积为： $V_g = V_{H_2O} / w_2 - 0.01$ 。

在本发明中，催化剂的磨损指数测定方法：催化剂喷雾干燥样品 600℃焙烧 2 h，冷却后称取 10g 于流化磨损指数测定仪的垂直管中，从管底通入流量一定的含湿的压缩空气，流化 1 h 后，弃去滤纸筒（细粉收集器）中的细粉，重新装好滤纸筒，继续流化 4 h，称量细粉收集器中的细粉重量(w_1)和垂直管中残留的样品重量 (w_2)，流化磨损指数根据下式计算 $AI = w_1 / (w_1 + w_2) / 4$ 。实验条件：空气为载气，流量 140 mL /min，升温速率 10℃/min。

在本发明中，催化剂的表观松密度测定方法：用自由沉降法测定试验样品的表观密度；测定仪器：内径为 20mm 的 25mL 量筒，并恰好在 25mL 刻度处割断磨平。测量时将量筒放在漏斗下，把样品倒在漏斗上，使样品在 30s 内连续装一筒并溢出，用刮刀将多余的催化剂刮平，擦净量筒外催化剂并称重。由此计算出催化剂的表观松密度。单位为 g/mL。

在本发明中，催化剂的筛分分布及平均颗粒直径用激光法测定。

催化剂的催化裂化性能测试。

轻油微反活性评价：采用 RIPP92-90 的标准方法（见《石油化工分析方法》（RIPP 试验方法）杨翠定等编，科学出版社，1990 年出版）评价样品的轻油微反活性，催化剂装量为 5.0g，反应温度为 460℃，原料油为馏程 235-337℃的大港轻柴油，产物组成由气相色谱分析，根据产物组成计算出轻油微反活性，结果在表 2 中。

轻油微反活性 (MA) = (产物中低于 216℃的汽油产量 + 气体产量 +

焦炭产量)/进料总量 $\times 100\%$

重油裂化性能评价条件：催化剂先在 800°C ， 100% 水蒸汽老化 12 小时，然后在 ACE（固定流化床）装置上评价，原料油为武混三重油（性质见表 3），反应温度 500°C ，剂油重量比为 4。

其中，转化率 = 汽油收率 + 液化气收率 + 干气收率 + 焦炭收率

轻质油收率 = 汽油收率 + 柴油收率

液体收率 = 液化气 + 汽油 + 柴油

焦炭选择性 = 焦炭产率/转化率

按照上述方法分别评价实施例 4-6 及对比例 3、4 制备的催化剂的催化裂化性能，结果列于表 4。

从表 2 的结果可以看出，采用由根据本发明制得的分子筛制备催化剂时，与 REY 分子筛催化剂相比，所得催化剂的孔体积和比表面积明显增大，微反活性明显提高。与现有用载气输送的方法得到的催化剂相比，性能没有变差，甚至更好。

表 3

原料油	ACE 评价
密度(20°C), g/cm^3	0.9044
折光(20°C)	1.5217
粘度(100°C), mm^2/s	9.96
凝固点, $^{\circ}\text{C}$	40
苯胺点, $^{\circ}\text{C}$	95.8
C 重量%	85.98
H 重量%	12.86
S 重量%	0.55
N 重量%	0.18
残炭, m%	3.0
馏程, $^{\circ}\text{C}$	
初馏点	243
5%	294
10%	316
30%	395
50%	429
70%	473
90%	-

表 4

催化剂	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	CC-1	CC-2	CC-3
产品分布, 重量%									
干气	1.03	1.05	1.04	1.02	0.99	1.00	1.23	1.18	1.09
液化气	12.08	12.69	12.21	12.35	12.50	12.32	13.01	14.29	13.28
焦炭	5.28	5.09	5.11	4.11	4.00	4.18	5.75	5.44	5.44
汽油	56.88	57.22	56.48	57.69	57.98	57.81	47.17	52.76	53.87
柴油	18.79	18.01	18.67	18.46	18.02	18.79	19.91	17.95	18.01
重油	5.94	5.94	6.49	6.37	6.51	5.9	12.93	8.38	8.31
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100
转化率, 重量%	75.27	76.05	74.84	75.17	75.47	75.31	67.16	73.67	73.68
焦炭选择性, 重量%	7.01	6.69	6.83	5.47	5.30	5.55	8.56	7.38	7.38
轻质油收率, 重量%	75.67	75.23	75.15	76.15	76.0	76.6	67.08	70.71	71.88
液化气+汽油+ 柴油, 重量%	87.75	87.92	87.36	88.5	88.5	88.92	80.09	85	85.16

从表 4 的结果可以看出, 与参比催化剂 CC-1 相比, 采用由本发明提供的设备制得的分子筛为活性组分制备的催化剂具有较高的转化率, 更高的轻质油收率和液体收率, 较低的焦炭选择性。与 CC-2 相比, 本发明方法在四氯化硅用量大幅度降低的情况下, 所得到的催化剂具有更高的轻质油收率和液体收率。

实施例 10

将 NaY 分子筛 (中石化催化剂齐鲁分公司提供, 硅铝比 4.95, 氧化钠含量 13.5, 相对结晶度 85%), 按照 RE_2O_3 :分子筛:水=0.18:1:100 的重量比例将所述的 NaY 分子筛与氯化稀土溶液引入交换罐中进行交换, 交换温度为 75℃, 交换时间为 1 小时, 将所述的浆液在带式滤机上过滤, 过滤后的滤饼送入干燥器干燥, 干燥后的分子筛引入焙烧炉焙烧, 焙烧炉的分子筛出口与气相超稳反应器的分子筛入口连通, 其中的连接设备如图 10 所示, 其中包括三段, 511 竖直设置与焙烧炉的分子筛出口连通, 512 段竖直设置, 与气相超稳反应器的分子筛入口连通, 管线 513 的轴线与水平面的夹角为 60°连接管线 511 和管线 512, 514 为闸板, 其与管线 513 的轴线垂直, 闸板 514 可以在管线 513 横截面上移动以控制管线 513 分子筛通路的大小, 闸板 514 与管线 513 连接处用密封材料使 513 管内与外界密封, 511、512、513 均为直径内径 600mm 的圆管。

气相超稳反应器采用实施例 2 所述的气相超稳反应器, 反应条件同实

施例 2。

所用焙烧炉如图 9 所示,在中间筒体 20 的内壁上设置抄板 3 和堰板 4。整个筒体 2 的直径为 1m,整个筒体 2 的长度为 7m,其中进料端 24 和出料端 25 各自长度为 0.5m,中间筒体 20 的长度为 6m。堰板 4 为环形板,被竖立焊接在中间筒体 20 的内壁上,堰板 4 的高度为 10cm,厚度为 5mm,堰板 4 共两块,将 6m 长的中间筒体 20 三等分,第一块在沿中间筒体 20 轴向从中间筒体 20 与进料端 24 连接处向出料端 25 方向延伸 2m 的位置,继续延伸至 4m 的位置为第二块;在被堰板 4 等分的三段中间筒体 20 的内壁上,在每段设置抄板 3,抄板 3 为长条形,抄板 3 的长度方向上与中间筒体 20 的轴向成 30° 夹角,抄板 3 被竖立焊接在中间筒体 20 的内壁上,高度为 10cm,厚度为 5mm,在被堰板 4 等分的三段中间筒体 20 的内壁上,在每段沿中间筒体 20 的周向均等设置的抄板 3 的数量为 3。中间筒体 20 设置为在转动机构 23 的带动下转动。其中抄板 3 的沿着中间筒体 20 的转动方向从分子筛的入口方向到分子筛的出口方向延伸。

整个焙烧炉以筒体 2 的轴向相对于水平线倾斜 1° 放置,进料口 21 高,出料口 22 低。

将焙烧炉加热达到焙烧温度 400°C ,转动中间筒体 20 (其转动方向与抄板从分子筛入口到分子筛出口,沿着圆周延伸的方向相同),将待焙烧的 Y 型分子筛从筒体 2 的进料口 21 连续加入到筒体 2 中,待焙烧的 Y 型分子筛在中间筒体 20 的转动作用下进入中间筒体 20 内进行焙烧。在焙烧炉筒体 2 的出料口 22 处收集焙烧后的 Y 型分子筛。在设定中间筒体 20 转速 1.8rpm 条件下,焙烧时间为 1 小时。焙烧炉出口分子筛的固含量大于 98.5 重量%,分子筛温度为 310°C

试验表明该焙烧炉具有更好的出料均匀性。试验方法如下:将 50 公斤物料加入到上述焙烧炉中,然后在焙烧炉的出口收集分子筛,可以发现,所述分子筛的出料时间在 56-64 分钟之间,可以收集到 100% 的分子筛,而采用抄板与轴线平行的相同规格的焙烧炉,物料分三次出来,第一次在 25-29 分钟,出料量占总出料量的 10%,第二次在 40-44 分钟,出料量占总出料量的 30%,第三次在 52-60 分钟,出料量占总出料量的 60%,可见所述的焙烧炉出料更均匀,这有利于减少焙烧炉体积。

权 利 要 求

1. 一种制备催化裂化催化剂的方法，该方法包括：将分子筛引入到气相超稳反应器中，在不用载气输送的情况下，使分子筛从气相超稳反应器的分子筛入口移动到气相超稳反应器的分子筛出口，并且使分子筛与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应，将所得到的接触反应后的分子筛，经任选的洗涤后，与基质和水混合打浆、造粒。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中 SiCl_4 与分子筛的重量比为 0.01-1，0.05-0.60，0.05-0.30。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中分子筛与气相 SiCl_4 在气相超稳反应器中接触反应得到超稳分子筛，该超稳分子筛的相对结晶度指标是大于 50%。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中在所述的反应器中，分子筛和气相 SiCl_4 接触的温度为 250-700℃，所述的分子筛在所述气相超稳反应器的反应时间为 10 秒至 100 分钟。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中气相超稳反应器包括管体、分子筛入口、分子筛出口以及任选的四氯化硅入口，在管体的一端设置有分子筛入口，而在管体的另一端设置有分子筛出口，其特征在于，设置有分子筛入口的一端在竖直方向上不低于设置有分子筛出口的另一端。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中所述反应器是管式反应器或带式输送床反应器。

7. 根据权利要求 5 的方法，其中所述反应器包括重力输送装置和/或机械输送装置，例如循环活塞输送机、管链式输送机、螺旋输送机、管状带式输送机、管式重力输送机、带式输送机或他们的组合。

8. 根据权利要求 5 的方法，其中所述反应器包括重力输送装置，并且管体的至少一部分或者全部设置有可绕着管体的轴线转动的部分。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中气相超稳反应器是上述 103 的反应器，其中所述的反应器管体为直管，所述管体的至少一部分可围绕管体轴线转动，转动速度为 0.05~40 转/分钟，优选 0.1~15 转/分钟。

10. 根据权利要求 5 的方法，其中所述管体的轴线与水平面的夹角可以为 0-90°，例如 10°，20°，30°，40°，50°，60°，70°，80°及其中任两个值构成的数值范围。

11. 根据权利要求 5 的方法，其中所述反应器包括四氯化硅入口，其被置于设置有分子筛入口的管体的一端，并且靠近分子筛入口。

12. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述反应器包括至少一个抄板和/或至少一个堰板, 抄板和堰板被安装在管体内壁。

13. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述反应器的管体的长度为 5-200 米, 7-150 米, 15-130 米, 或 20-80 米; 所述反应器的管体的直径内径为 0.01-6 米, 0.02-3 米, 0.1-2 米, 0.2-1.5 米; 所述反应器的管体的长度与管体直径内径之比不低于 1, 3-100:1, 10-100:1。

14. 根据权利要求 8 的方法, 其中可绕着管体的轴线转动的部分为反应器管体长度的 20%以上, 20%-100%, 20-90%。

15. 根据权利要求 5 的方法, 其中管体内设置有套管, 套管和管体之间的环隙构成反应区。

16. 根据权利要求 5 的方法, 其中反应器的管体的轴线, 在分子筛入口至分子筛出口的方向上, 单调地在竖直方向下降或者没有任何在竖直方向的上升部分。

17. 根据权利要求 5 的方法, 其中反应器的管体的轴线上任何一点处的切线, 以分子筛入口至分子筛出口的方向为轴线切线的正方向, 在竖直方向上的矢量为零; 或该矢量的方向是竖直向下的。