

一种催化裂解方法及催化剂体系

技术领域

本公开涉及催化裂化的技术领域，更具体地涉及一种催化裂解方法5 法和所用的催化剂体系。

背景技术

21 世纪以来，原油价格波动和勘探开发技术的快速进步，全球石油化工原料呈现多元化和低成本化的趋势，特别是中东轻烃资源丰富地区石油化工产能的快速扩张、北美页岩气和中国煤化工产业的发展等，给以石脑油为原料的传统石化产业带来了巨大冲击，乙烷制乙烯技术的大规模市场化也使石脑油蒸汽裂解生产低碳烯烃受到挑战。相比较而言，传统石脑油路线的乙烯生产现金成本较高、成本竞争力较差，因此开发具有竞争力的化工原料生产技术受到关注。

15 烃类在高温下的裂解反应是将长链的烃类转化为高附加值的短链烃类，尤其是低碳烯烃和汽油的重要过程，比如催化裂解和蒸汽裂解。催化裂解是在催化剂的作用下，石油烃经高温裂解断链形成小分子烯烃和烷烃的复杂过程。催化裂解的反应机理与催化剂的类型和裂解工艺密切相关。

20 一般情况下，烃类的裂解根据机理不同，可以分为正碳离子机理（催化裂解）和自由基机理（蒸汽裂解）。其中正碳离子机理需要在酸性催化剂作用下方可发生，而自由基机理一般则是在高于 800℃ 的热引发的条件下发生反应，裂解产物以乙烯为特征产物。由于正碳离子机理是在酸性催化剂存在下发生的，因此反应温度相对较低，且裂解产物以丙烯为特征产物。

一般而言，在酸性沸石分子筛催化剂上的低温裂解过程，主要发生正碳离子反应，即烷烃、烯烃或芳烃被催化剂上的酸性中心引发生成正碳离子，接着正碳离子异构化后在 β 位上断裂，生成烯烃，之后正碳离子脱附，将 H^+ 还给催化剂，本身变成烯烃的过程。

30 自由基裂解则遵循链式反应机理。烃类自由基裂解过程有三个阶段：自由基的引发、自由基转移和自由基终止。通常自由基的引发是裂解反应的速控步骤，但自由基的引发往往需要较高的温度，因此通

过自由基机理调变裂解产物分布往往在较高温度时效果比较明显。化学键均裂得到两个自由基，生成的自由基可以发生夺氢、分解和加成反应。发生夺氢反应产生新的自由基，分解则会生成一个烯烃和新的自由基，也可以和烯烃加成生成烷烃。自由基自身之间的缔合形成稳定的分子，代表着自由基反应的结束。但是由于自由基的热引发温度比酸催化的正碳离子机理更高，因此往往在高温时才有可能通过自由基路线的调变实现裂解性能的调变。一般而言，自由基的引发有三种方式：过氧化物、光照和热等。在适宜的温度下引发自由基，能够调变裂解性能。但是自由基引发的温度过低时，往往并不足以引发烃类C-C键的断裂；而且由于自由基活性较高，会导致自由基之间结合，也会降低自由基引发剂的效率。

树枝状聚合物是一种高度支化、对称、呈辐射状的新型功能高分子，是由重复增长反应合成而来的，高度支化且结构精确的分子。它具有三个显著的特点：精确的分子结构、大量的官能团和高度的几何对称性。树枝状聚合物具有低粘度、高溶解性、可混合性以及高反应性等特点。

超支化聚合物是树枝状聚合物的一个重要分支。这种聚合物不是完美的树枝状大分子，而是结构有缺陷的聚合物。分子具有类似球形的紧凑结构，流体力学回转半径小，分子链缠结少，所以相对分子质量的增加对粘度影响较小，而且分子中带有许多官能性端基，对其进行修饰可以得到功能材料。

本领域仍然需要一种能够有效地实现对催化裂解产物中乙烯/丙烯比例进行精细自由调控的方法和催化剂体系。

25 发明内容

本公开的目的之一是提供一种催化裂解方法和用于催化裂解反应的催化剂体系，该方法和催化剂体系能够在催化裂解温度下调变裂解活性和产物分布。

为了实现上述目的，在一个方面，本公开提供了一种催化裂解方法，包括在催化裂解反应条件下，使裂解原料在自由基引发剂存在下与催化裂解催化剂接触进行反应，其中，所述自由基引发剂包含树枝状聚合物和/或超支化聚合物。

优选地，所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物的支化度各自独立地为约 0.3-1，所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物的重均分子量各自独立地为大于约 1000。

优选地，所述自由基引发剂中所含的树枝状聚合物和超支化聚合物的总重量与所述裂解原料的重量之比为大于约 0.00001: 1。

优选地，所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物各自独立地选自聚烯烃、聚醚酯、聚醚、聚氨酯、聚酰胺、聚硅烷，或它们的任意组合。

优选地，所述催化裂解催化剂包含酸性分子筛催化剂。

10 在另一方面，本公开提供了一种用于催化裂解反应的催化剂体系，包含自由基引发剂和催化裂解催化剂，其中所述自由基引发剂包含树枝状聚合物和/或超支化聚合物，所述催化裂解催化剂包含酸性分子筛催化剂。

不局限于具体理论，本公开的发明人认为，烃类在催化裂解反应条件下，既会发生碳正离子反应，也会发生自由基反应，其中，自由基反应有利于乙烯的生成，而正碳离子反应有利于丙烯和丁烯的生成；但是由于反应温度较低，自由基的引发速度较慢，反应过程以正碳离子反应为主，丙烯产率较高，乙烯产率较低。在本公开的催化裂解方法中，通过将大分子自由基引发剂加入到石油烃催化裂解反应体系中，
15 在催化裂解温度下能够均匀地释放出大量的烃分子自由基，这些均匀分散于烃类中的自由基能够引发并强化、加速石油烃的自由基裂解，在促进提高裂解活性和和低碳烯烃产率的同时，还可以实现产物中乙烯/丙烯分布的调变。因此，采用本公开的催化裂解方法和催化剂体系，能够提高催化裂解的转化率和低碳烯烃的收率，能够同时提高乙烯和
20 丙烯的产率，并降低焦炭产率。

本公开的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

30 附图是用来提供对本申请的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本申请，但并不构成对本发明的限制。在附图中：

图 1 是本公开的一种优选实施方式采用的端基改性的聚缩水甘油醚（PHPG）的核磁谱图。

具体实施方式

5 以下将结合附图通过具体的实施方式对本公开作出进一步的详细描述，应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本公开，但不以任何方式限制本发明。

在本文中所披露的任何具体数值（包括数值范围的端点）都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值，例如
10 在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

在本申请中，术语“剂油比”表示催化裂解催化剂与裂解原料的
15 重量比。

除非另有说明，本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通常理解不同，则以本文的定义为准。

本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项
20 均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

25 在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

在第一方面，本公开提供了一种催化裂解方法，包括在催化裂解反应条件下，使裂解原料在自由基引发剂存在下与催化裂解催化剂接触进行反应。

30 根据本公开，所述自由基引发剂优选包括树枝状聚合物和/或超支化聚合物，其中所述树枝状聚合物和超支化聚合物的支化度优选各自独立地为约 0.3-1，优选约 0.4-1；所述树枝状聚合物和超支化聚合物的

重均分子量优选各自独立地为大于约 1000，优选约 2000 至约 30000，更优选约 2000 至约 25000。

在优选的实施方式中，所述自由基引发剂由树枝状聚合物和/或超支化聚合物组成。

5 如前所述，本公开的催化裂解方法将大分子自由基引发剂加入到石油烃催化裂解反应体系中，该自由基引发剂包括树枝状聚合物和/或超支化聚合物，由于采用高度支化的树枝状聚合物和超支化聚合物，使得自由基引发剂中包含大量功能性端基，这些数量众多的支化结构和端基使得自由基引发剂能够在催化裂解条件下产生大量烃分子自由
10 基，引发并进一步强化和加速石油烃的自由基裂解，起到调变活性和产物分布的目的。因此采用本公开的催化裂解方法，能够提高催化裂解的转化率，提高气体产物尤其是低碳烯烃的收率，同时提高乙烯和丙烯的产率，并降低焦炭产率。

 在根据本公开的催化裂解方法中，自由基引发剂的用量可以在较大范围内变化，为了得到更好的产物分布调变效果，优选地，所述自由基引发剂中所含的树枝状聚合物和超支化聚合物的总重量与裂解原料的重量之比可以为大于约 0.00001:1，更优选约 0.00001:1 至约 0.01:1，例如约 0.00005-0.009:1，约 0.00006-0.008:1，约 0.00007-0.007:1 或约 0.00008-0.006:1，进一步优选为约 0.0001:1 至约 0.005:1。
15 在根据本公开的催化裂解方法中，自由基引发剂与裂解原料可以一同进入或者分开进入催化裂解反应体系，例如在一种具体实施方式中，可以使自由基引发剂先与裂解原料混合均匀再将混合后的物料送入催化裂解反应器中；在另一种具体实施方式中，可以将自由基引发剂与裂解原料各自独立地送入催化裂解反应体系，例如通过两个独立
20 地加料管线将自由基引发剂与裂解原料分别送入催化裂解反应器。

 根据本公开，树枝状聚合物的含义为本领域技术人员所熟知，是指每个重复单元上带有树枝状单元的线状聚合物。超支化聚合物的含义也为本领域技术人员熟知的，是指由树枝状单元组成的高度枝化但结构不规整的聚合物，超支化聚合物不是完美的树枝状大分子，而是
25 结构有缺陷的聚合物。树枝状聚合物和超支化聚合物的支化度 DB(degree of branching)是指树枝状单元和末端单元的总数量与所有重复单元的总数量之比。具有支化结构的聚合物（树枝状聚合物和超支

30

化聚合物) 中有 3 种重复单元, 即树枝状单元、线性单元和衍生自未反应官能团的末端单元。

Hawker 等人 (One-Step Synthesis of Hyperbranched Dendritic Polyesters, C. J. Hawker et al., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 113, No. 12, 1991, 5 4583-4588) 提出支化度的计算公式为:

$$DB = (D+T) / (D+L+T),$$

其中, D, T, L 分别表示具有支化结构的聚合物分子中树枝状单元、
10 末端单元以及线性结构单元所占的比例; 例如, 如果支化度为 0, 则聚合物为没有树枝状单元和末端单元的直链分子; 如果支化度为约 1, 则所有重复单元完全支化, 支化单元和末端单元所占的摩尔分数为约 1。该文献的公开内容经此引用全文并入本文。

本公开中, 支化度可以通过公开文献 Controlled Synthesis of
15 Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization, Alexander Sunder et. al., *Macromolecules*, 1999, 32, 4240-4246 中描述的方法采用 ^{13}C NMR 来确定, 其公开内容经此引用全文并入本文。

根据本公开, 所述树枝状聚合物的支化度优选为约 1, 所述超支化
20 聚合物的支化度优选为不小于约 0.4, 更优选为约 0.4-0.9, 进一步优选为约 0.4-0.8, 例如约 0.4-0.7, 约 0.4-0.6, 约 0.5-0.8 和约 0.5-0.7。在上述优选的支化度范围内, 自由基引发剂具有适宜的溶解性和粘度, 并且在催化裂解温度下能够均匀地产生大量烃自由基。

根据本公开, 所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物的重均分子
25 量各自独立地为大于约 1000, 优选为约 2000 至约 30000, 更优选为约 2000 至约 25000, 例如约 3000-25000、约 3000-20000、约 5000-20000 和约 5000-15000, 以保证自由基引发剂具有适宜的溶解性和粘度, 利于自由基引发剂与催化裂解原料接触混合反应。本公开中, 聚合物的重均分子量可以采用体积排除色谱法进行测定, 例如采用 GB/T
30 21864-2008 的方法进行测定。

根据本公开, 树枝状聚合物和超支化聚合物的具体种类没有特别限定, 可以为常规种类, 例如树枝状聚合物和超支化聚合物可以各自

独立地选自聚烯烃、聚醚酯、聚醚、聚氨酯、聚酰胺、聚硅烷，或它们的任意组合。

在某些优选的实施方式中，所述树枝状聚合物和超支化聚合物各自独立地选自聚醚、聚酰胺或它们的组合，以进一步促进烃自由基的生成，并促进自由基引发剂在裂解原料中的溶解。

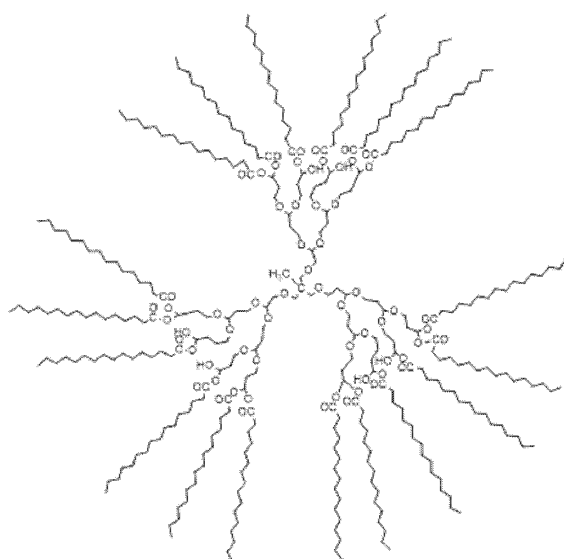
在进一步优选的实施方式中，所述自由基引发剂包含选自超支化聚缩水甘油醚、端基改性的超支化聚缩水甘油醚、树枝状聚酰胺-胺、超支化聚酰胺-胺，或它们的任意组合的聚合物。超支化聚缩水甘油醚的端基含有大量羟基，为了改善其与裂解原料的混合性能，可以对超支化聚缩水甘油醚的端羟基进行改性，例如通过酯化和/或巯基-烯基的方法对超支化聚缩水甘油醚进行端基改性。进一步优选地，所述端基改性的超支化聚缩水甘油醚的端基选自碳原子数为 2-10 的酯基、胺基、巯基，或它们的任意组合。对超支化聚缩水甘油醚进行端基改性可以参考例如文献报道 Synthesis, Characterization, and Viscoelastic Properties of High Molecular Weight Hyperbranched Polyglycerols, Rajesh Kumar Kainthan et al., Macromolecules, 2006, 39, 7708-7717 和 Palmitoyl hyperbranched Polyglycerol as a nanoscale initiator for endothermic hydrocarbon fuels, Gui-jin He et al., Fuel, 2015, 161, 295-303 的方法进行，其公开内容经此引用全文并入本文。

在特别优选的实施方式中，所述自由基引发剂包含端基为棕榈酸酯基的超支化聚缩水甘油醚(PHPG)，或由其组成。

在进一步优选的实施方式中，所述端基为棕榈酸酯基的超支化聚缩水甘油醚(PHPG)的重均分子量为大于约 1000，更优选约 1000-30000，进一步优选约 2000-20000，特别优选约 5000-15000，例如约 10000 或 12000；和/或

所述端基为棕榈酸酯基的超支化聚缩水甘油醚(PHPG)的支化度为约 0.3-1，更优选约 0.3-0.9，进一步优选约 0.4-0.9，特别优选约 0.4-0.8，例如约 0.5 或 0.6。

在更进一步优选的实施方式中，所述端基为棕榈酸酯基的超支化聚缩水甘油醚(PHPG)具有下式(I)所示的结构：



(I)。

根据本公开，所用的催化裂解反应条件可以为常规采用的反应条件，例如催化裂解反应条件可以包括：反应温度为约 450-700℃，优选为约 550-650℃，例如约 560℃、580℃、600℃、620℃或 640℃；重时
 5 空速为约 1-50h⁻¹，优选为约 5-40h⁻¹，例如约 8h⁻¹、12h⁻¹、16h⁻¹、20h⁻¹、24h⁻¹、28h⁻¹、32h⁻¹或 36h⁻¹；剂油比为约 1-20，优选为约 1-15，例如约 2、3、4、5、6、8、10、12 或 14。

在根据本公开的催化裂解方法中，裂解原料可以采用各种常规种类的催化裂解原料，本公开不做特别限定。例如，裂解原料可以选自
 10 碳原子数为 4-14 的烃、石脑油、轻循环油、减压柴油、减压渣油，或它们的任意组合。

在根据本公开的催化裂解方法中，催化剂可以采用催化裂解领域的常规催化剂，本发明对其没有特别的限定。在本公开的一种具体实施方式中，催化裂解催化剂可以为含有 Y 型分子筛和/或择形分子筛的
 15 催化裂解催化剂，以进一步提高低碳烯烃的收率，其中择形分子筛可以优选选自 ZSM-5 分子筛、β 分子筛，或它们的任意组合。

在某些特别优选的实施方式中，所述催化裂解催化剂可以含有约 10-60 重%、优选约 20-50 重%的 Y 型分子筛和/或择形分子筛、以氧化铝计约 5-50 重%、优选约 10-40 重%的氧化铝粘结剂，和以干基计约
 20 5-60 重%、优选约 10-50 重%的粘土。

根据本公开，所述氧化铝粘结剂可选自催化裂解催化剂中通常所

使用的各种形态的氧化铝、水合氧化铝以及铝溶胶中的一种或多种。例如，选自 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝、 χ -氧化铝、拟薄水铝石 (pseudoboehmite)、一水铝石 (boehmite)、三水铝石 (gibbsite)、拜耳石 (Bayerite) 或铝溶胶，或者它们中两者、三者或四者的组合，
5 优选拟薄水铝石和铝溶胶。

根据本公开，所述粘土可选自常规用作催化裂解催化剂组分的粘土中的一种或多种，例如高岭土、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、水滑石或膨润土，或者它们中两者、三者或四者的组合。这些粘土为本领域普通技术人员所公
10 知的。

在第二方面，本公开提供了一种用于催化裂解反应的催化剂体系，包含自由基引发剂和催化裂解催化剂，其中所述自由基引发剂包含树枝状聚合物和/或超支化聚合物，所述催化裂解催化剂包含酸性分子筛催化剂。

15 在优选的实施方式中，所述自由基引发剂中所含的树枝状聚合物和超支化聚合物的总重量与所述催化裂解催化剂的重量之比为大于约 0.00001: 20，优选约(0.00001-0.01): (1-20)，更优选约(0.0001-0.005): (1-20)，例如约(0.0001-0.005): (1-2)。

在本公开的这一方面中，所述自由基引发剂和催化裂解催化剂的
20 其它特征如前所述，在此不再赘述。

在某些优选的实施方式中，本公开提供了如下的技术方案：

项目 1、一种催化裂解的方法，其特征在于，该方法包括：在催化裂解反应条件下，使催化裂解原料油在自由基引发剂存在下与催化裂解催化剂接触，进行催化裂解反应；

25 所述自由基引发剂包括树枝状聚合物和/或超支化聚合物，所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物的支化度各自独立地为约 0.3~1，所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物的重均分子量各自独立地大于约 1000。

项目 2、根据项目 1 所述的方法，其中，所述自由基引发剂与所述
30 催化裂解原料油的重量之比为约(0.00001~0.01): 1。

项目 3、根据前述项目中任一项所述的方法，其中，该方法包括：使所述自由基引发剂与所述催化裂解原料油一同进入催化裂解反应体

系，或者包括：使所述自由基引发剂与所述催化裂解原料油分别进入催化裂解反应体系。

项目 4、根据前述项目中任一项所述的方法，其中，所述树枝状聚合物的支化度为 1，所述超支化聚合物的支化度大于约 0.4。

5 项目 5、根据前述项目中任一项所述的方法，其中，所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物的重均分子量各自独立地为约 3000~30000。

项目 6、根据前述项目中任一项所述的方法，其中，所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物各自独立地为聚烯烃、聚醚酯、聚醚、聚氨酯、聚酰胺或聚硅烷，或者为它们中二者或三者的组合。

10 项目 7、根据前述项目中任一项所述的方法，其中，所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物各自独立地为聚醚和/或聚酰胺。

项目 8、根据前述项目中任一项所述的方法，其中，所述自由基引发剂为超支化聚缩水甘油醚、端基改性的超支化聚缩水甘油醚、树枝状聚酰胺-胺或超支化聚酰胺-胺，或者为它们中二者或三者的组合。

15 项目 9、根据项目 8 所述的方法，其中，所述端基改性的超支化聚缩水甘油醚的所述端基为碳原子数为 2~10 的酯基、胺基或巯基，或者为它们中两者或三者的组合。

项目 10、根据前述项目中任一项所述的方法，其中，所述催化裂解反应条件包括：反应温度为约 450~700℃，重时空速为约 1~50h⁻¹，
20 剂油比为约 1~20。

项目 11、根据前述项目中任一项所述的方法，其中，所述催化裂解原料油为碳原子数为 4~14 的烃、石脑油、轻循环油、减压柴油或减压渣油，或者为它们中二者或三者的组合。

项目 12、根据前述项目中任一项所述的方法，其中，所述催化裂解
25 解催化剂为含有 Y 型分子筛和择形分子筛的催化裂解催化剂。

项目 13、一种用于催化裂解反应的催化剂体系，包含自由基引发剂和催化裂解催化剂，其中所述自由基引发剂包含树枝状聚合物和/或超支化聚合物，所述催化裂解催化剂包含酸性分子筛催化剂。

项目 14、根据项目 13 所述的催化剂体系，其中所述自由基引发剂
30 中所含的树枝状聚合物和超支化聚合物的总重量与所述催化裂解催化剂的重量之比为大于约 0.00001: 20，优选约(0.00001-0.01): (1-20)，更优选约(0.0001-0.005): (1-20)。

项目 15、根据项目 13 或 14 所述的催化剂体系，其中所述催化裂解催化剂为含有 Y 型分子筛和/或择形分子筛的催化裂解催化剂。

项目 16、根据项目 13-15 中任一项所述的催化剂体系，其中所述自由基引发剂如项目 2-8 中任一项所限定。

- 5 项目 17、根据项目 15 所述的催化剂体系，其中所述择形分子筛选自 ZSM-5 分子筛、 β 分子筛，或它们的任意组合。

实施例

- 10 下面的实施例将对本公开作进一步地说明，但并不因此而限制本公开。在本公开的下述实施例中，在未做特别说明的情况下，所用的化学试剂均为商购产品。

- 15 聚合物微观结构分析（包括支化度）可参照 Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization, Alexander Sunder et. al., Macromolecules, 1999, 32, 4240-4246 和 One-Step Synthesis of Hyperbranched Dendritic Polyesters, C. J. Hawker et al., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 113, No. 12, 1991, 4583-4588 中的方法，采用瑞典 Bruker 公司 400 MHz 核磁共振仪，氘代氯仿(CDCl_3)或氘代二甲基亚砷($\text{DMSO}-d_6$)为溶剂，以四甲基硅烷(TMS)为内标进行。

- 20 聚合物分子量测定可采用美国 Viscotek 公司 Modle302TDA 型配备有示差折光(RI)、紫外(UV)、激光散射(LS)、粘度(IV)检测器的体积排除位谱仪，简称 SEC/TALLS，淋洗液为四氧呋喃(THF)，流速为 1.0mL/min，测试温度为 30℃，以 OmniSEC 4.5 软件进行数据处理。

- 25 自由基引发剂的制备

以下简要说明实施例中采用的部分自由基引发剂的合成。

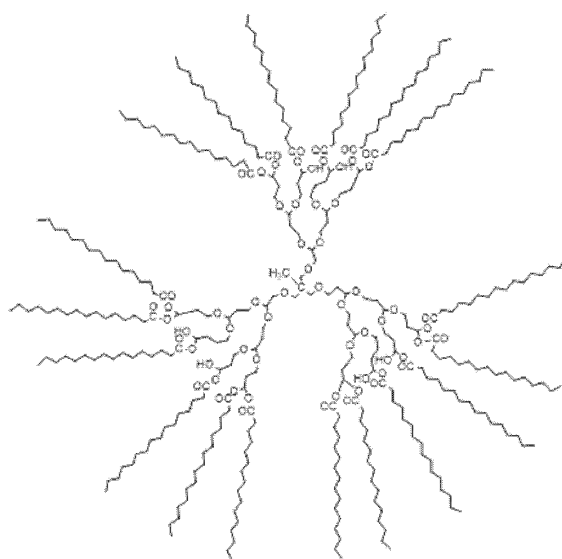
超支化聚缩水甘油(HPG):

- 30 通过阴离子开环聚合法合成一系列不同相对分子质量的超支化聚缩水甘油 HPG：具体合成步骤可参见文献报道 Synthesis, Characterization, and Viscoelastic Properties of High Molecular Weight Hyperbranched Polyglycerols, Rajesh Kumar Kainthan et al., Macromolecules, 2006, 39, 7708-7717。

在 N_2 气氛下, 按照配比将甲醇、三羟甲基丙烷(TMP)和 CH_3OK 溶液加入到反应瓶中, 于 $50^\circ C$ 搅拌 30min 后, 真空抽掉甲醇溶剂后加入二氧六环, 将温度升到 $95^\circ C$, 缓慢滴加缩水甘油单体, 滴加时间为 24h, 滴加结束后继续反应 12h, 最后产物用甲醇溶解后用丙酮重结晶, 重复 3 次。

端基改性的超支化聚缩水甘油醚(PHPG):

采用棕榈酰氯通过酯化反应对超支化聚缩水甘油(HPG)所含的端羟基进行改性, 得到端基为棕榈酸酯基的超支化聚缩水甘油醚(PHPG), 其结构如下式(1)所示,



式(1)。

具体合成步骤可参见文献报道 Synthesis, Characterization, and Viscoelastic Properties of High Molecular Weight Hyperbranched Polyglycerols, Rajesh Kumar Kainthan et al., Macromolecules, 2006, 39, 7708-7717 和 Palmitoyl hyperbranched Polyglycerol as a nanoscale initiator for endothermic hydrocarbon fuels, Gui-jin He et al., Fuel, 2015, 161, 295-303。

在 N_2 气氛下, 按照配比将棕榈酰氯滴加到聚缩水甘油吡啶溶液的混合体系中, 于回流条件下搅拌过夜后, 浓缩除去大量吡啶, 二氯甲烷萃取, 减压蒸馏得最终产物, 白色蜡状固体。 1H NMR 谱图如图 1 所示, 产物分子量约为 120000, 支化度为 0.5 (即实施例 9 的 PHPG), 其余实施例中不同分子量和支化度的 PHPG 采用与本实施例类似的方

法合成。

超支化聚酰胺-胺：参照 CN102268127B 公开的方法制备得到。

实施例 1-4

将裂解原料（VGO，性质见表 1）加热到 90℃，按表 2 所示的化
5 学计量加入自由基引发剂 PHPG 混合均匀。自由基引发剂 PHPG 的分
子量为 10000，支化度为 0.5。

在微反评价装置上进行微反活性评价，实验仪器为石油化工科学
研究院 DADI 公司 WFS-5C 催化微活性测定仪，方法参见 RIPP 92-90
（见《石油化工分析方法（RIPP 试验方法）》，杨翠定等编，科学出版
10 社，1990 年出版，第 263-268 页）评价条件为反应温度 650℃，再生温
度 650℃，剂油比 1.28，重时空速为 16h⁻¹，催化剂为中石化催化剂有
限公司生产的 MMC-2 平衡剂（包括改性 ZSM-5 分子筛），催化剂藏量
2g。评价结果列于表 2 中。

15 表 1 实施例 1-17 和对比例 1 中所用裂解原料的性质

项目	分析数据
密度（20℃）/g/cm ³	0.8731
折光（70℃）	1.4682
粘度（80℃）/mm ² /s	17.56
减压馏程 / °C	
初馏点	189
5%	398
10%	418
30%	457
50%	497
70%	549
90%	73.5%， 560℃
酸值/mgKOH/g	0.07
残碳/%	0.7
灰分/%	0.05
S 含量/%	0.12
N 含量/%	0.11

C、H 含量/%	
C	86.43
H	13.53

对比例 1

对比例 1 采用与实施例 1 相同的裂解原料 (VGO, 性质见表 1), 其中不添加自由基引发剂 PHPG。进行微反活性评价, 条件同实施例 1。

5 评价结果列于表 2 中。

表 2 实施例 1-4 和对比例 1 的评价结果的比较

实施例编号		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1
自由 基 引 发 剂	种类	PHPG	PHPG	PHPG	PHPG	不添加
	重均分子量	10000	10000	10000	10000	
	支化度	0.5	0.5	0.5	0.5	
	加入量/ppm	100	1000	2000	5000	
转化率/%		73.69	74.57	75.15	76.26	73.03
物料平衡/%						
干气		13.24	13.73	14.06	14.46	12.65
液化气		27.44	28.05	28.45	28.95	24.33
汽油		25.89	25.74	25.56	25.84	28.83
柴油		14.51	13.81	13.34	12.93	15.14
重油		11.80	11.63	11.51	10.81	11.83
焦炭		7.12	7.04	7.08	7.01	7.22
乙烯收率/%		6.08	6.36	6.54	6.75	5.03
丙烯收率/%		15.57	15.92	16.15	16.35	14.81
乙烯/丙烯		0.390	0.399	0.405	0.413	0.340
丁烯收率/%		9.39	9.64	9.81	9.94	8.84

10 从表 2 中数据可以看出, 与对比例 1 相比, 裂解原料中加入大分子自由基引发剂后, 催化裂解反应中重油转化率提高, 液化气产率增加, 同时焦炭产率略有下降, 乙烯、丙烯和丁烯收率提高。而且通过

调节自由基引发剂的加入量，能够使产物中乙烯/丙烯收率比在一定范围内调整，实现产物中乙烯/丙烯分布的调变。

实施例 5-9

将裂解原料（VGO，性质见表 1）加热到 90℃，按化学计量加入 5 2000 ppm 自由基引发剂 PHPG 混合均匀。自由基引发剂 PHPG 的分子量和支化度列于表 3。

在微反评价装置上进行微反活性评价，评价条件同实施例 1。评价结果列于表 3 中。

10 表 3 实施例 3 和 5-9 与对比例 1 的评价结果的比较

实施例编号		实施例 3	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 1
自由基引发剂	种类	PHPG	PHPG	PHPG	PHPG	PHPG	PHPG	不添加
	重均分子量	10000	2000	5000	15000	20000	120000	
	支化度	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	加入量/ppm	2000	2000	2000	2000	2000	2000	
转化率/%		75.15	75.03	75.23	75.34	75.54	75.15	73.03
物料平衡/%								
干气		14.06	13.56	14.05	14.23	14.5	13.98	12.65
液化气		28.45	28.01	28.42	29.6	29.87	28.09	24.33
汽油		25.56	26.25	25.53	24.36	24.12	25.83	28.83
柴油		13.34	13.30	13.15	13.21	13.11	13.33	15.14
重油		11.51	11.67	11.62	11.45	11.35	11.52	11.83
焦炭		7.08	7.21	7.23	7.15	7.05	7.25	7.22
乙烯收率/%		6.54	6.04	6.23	6.75	6.81	6.15	5.03
丙烯收率/%		16.15	15.12	15.83	16.42	16.49	15.11	14.81
乙烯/丙烯		0.405	0.399	0.394	0.411	0.413	0.407	0.340
丁烯收率/%		9.81	9.35	9.69	9.95	9.99	9.42	8.84

从表 3 中数据可以看出，在裂解原料中添加自由基引发剂后，催化裂解反应中重油转化率提高，液化气产率增加，同时焦炭产率持平

或略有下降，乙烯、丙烯和丁烯收率提高。在本公开优选的树枝状聚合物和超支化聚合物的重均分子量各自独立地在约 2000 至约 30000 的范围内时，自由基引发剂对提高催化裂解反应转化率、低碳烯烃收率及产物中乙烯/丙烯比例的作用更明显。

5 实施例 10-13

将裂解原料（VGO，性质见表 1）加热到 90℃，按化学计量加入 2000 ppm 自由基引发剂 PHPG 混合均匀。自由基引发剂 PHPG 的分子量和支化度列于表 4。

10 在微反评价装置上进行微反活性评价，评价条件同实施例 1。评价结果列于表 4 中。

表 4 实施例 3 和 10-13 与对比例 1 的评价结果的比较

实施例编号		实施例 3	实 施 例 10	实 施 例 11	实 施 例 12	实 施 例 13	对比例 1
自由 基 引 发 剂	种类	PHPG	PHPG	PHPG	PHPG	PHPG	不添加
	重均分子量	10000	10000	10000	10000	10000	
	支化度	0.5	0.3	0.7	0.8	0.9	
	加入量/ppm	2000	2000	2000	2000	2000	
转化率/%		75.15	74.94	75.33	75.5	75.57	73.03
物料平衡/%							
干气		14.06	13.83	14.11	14.32	14.51	12.65
液化气		28.45	28.02	29.64	29.76	29.98	24.33
汽油		25.56	26.03	24.55	24.31	24.05	28.83
柴油		13.34	13.51	13.08	13.12	13.04	15.14
重油		11.51	11.55	11.59	11.38	11.39	11.83
焦炭		7.08	7.06	7.03	7.11	7.03	7.22
乙烯收率/%		6.54	6.31	6.59	6.80	6.82	5.03
丙烯收率/%		16.15	15.56	16.17	16.39	16.5	14.81
乙烯/丙烯		0.405	0.406	0.408	0.415	0.413	0.340
丁烯收率/%		9.81	9.75	9.85	9.94	9.98	8.84

从表 4 中数据也可以看出，在裂解原料中添加大分子自由基引发剂后，催化裂解反应中重油转化率提高，液化气产率增加，同时焦炭

产率略有下降，乙烯、丙烯和丁烯收率提高。在本公开优选的树枝状聚合物和超支化聚合物的支化度各自独立地在约 0.3-1 的范围内时，自由基引发剂对提高催化裂解反应转化率，低碳烯烃收率，以及产物中乙烯/丙烯比例的作用更明显。

5 实施例 14

将裂解原料（VGO，性质见表 1）加热到 90℃，按化学计量加入 2000 ppm 自由基引发剂 PHPG 混合均匀。PHPG 的分子量为 11000，支化度为 0.5。

在微反评价装置上进行微反活性评价，评价条件同实施例 1。评价
10 结果示于表 5。

实施例 15

将裂解原料（VGO，性质见表 1）加热到 90℃，按化学计量加入 2000 ppm 自由基引发剂超支化聚酰胺-胺混合均匀。自由基引发剂超支化聚酰胺-胺的分子量为 10000，支化度为 0.5。

15 在微反评价装置上进行微反活性评价，评价条件同实施例 1。评价结果示于表 5。

实施例 16

将裂解原料（VGO，性质见表 1）加热到 90℃，按化学计量加入 2000 ppm 的自由基引发剂树枝状聚酰胺-胺（PAMAM）（市售商品，购
20 自威海晨源分子新材料有限公司，型号 PAMAM-G1），分子量为 5000，支化度为 1。

在微反评价装置上进行微反活性评价，评价条件同实施例 1。评价结果示于表 5。

实施例 17

25 将裂解原料（VGO，性质见表 1）加热到 90℃，按化学计量加入 1000 ppm 的自由基引发剂树枝状聚酰胺-胺（PAMAM）（市售商品，购自威海晨源分子新材料公司，型号 PAMAM-G5，分子量为 25000，支化度为 1）和 1000 ppm 的自由基引发剂 PHPG，分子量为 5000，支化度为 1。

30 在微反评价装置上进行微反活性评价，评价条件同实施例 1。评价结果示于表 5。

表 5 实施例 3 和 14-17 与对比例 1 的评价结果的比较

实施例编号		实施例 3	实 施 例 14	实 施 例 15	实 施 例 16	实 施 例 17	对 比 例 1
自 由 基 引 发 剂	种类	PHPG	PHPG	自制超支 化聚酰胺 -胺	商购树枝 状聚酰胺 -胺	商购树枝 状聚酰胺 -胺 和 PHPG	不添加
	重均 分子量	10000	11000	10000	5000	25000 和 5000	
	支化度	0.5	0.5	0.5	1	1	
	加入量 /ppm	2000	2000	2000	2000	2000 (1:1)	
转化率/%		75.15	75.49	75.77	74.93	75.24	73.03
物料平衡/%							
干气		14.06	14.41	14.68	13.95	14.02	12.65
液化气		28.45	29.68	30.11	28.22	29.63	24.33
汽油		25.56	24.42	24.12	25.63	24.50	28.83
柴油		13.34	12.99	12.85	13.35	13.15	15.14
重油		11.51	11.52	11.38	11.72	11.61	11.83
焦炭		7.08	6.98	6.86	7.13	7.09	7.22
乙烯收率/%		6.54	6.82	6.95	6.63	6.72	5.03
丙烯收率/%		16.15	16.51	16.95	16.23	16.34	14.81
乙烯/丙烯		0.405	0.413	0.410	0.409	0.411	0.340
丁烯收率/%		9.81	9.96	10.01	9.89	9.93	8.84

从表 5 数据可以看出, 与对比例 1 相比, 裂解原料中加入自由基引发剂后, 催化裂解反应中重油转化率提高, 液化气产率增加, 产物中乙烯/丙烯比例增加, 同时焦炭产率略有下降, 乙烯、丙烯和丁烯收率提高。而且加入不同种类的自由基引发剂均能取得较好的效果。

实施例 18

在裂解原料 (LCO, 性质见表 6) 中按化学计量加入 2000 ppm 自由基引发剂 PHPG 混合均匀。PHPG 的分子量为 10000, 支化度为 0.5。

在微反评价装置上进行微反活性评价。评价条件为反应温度 650 °C, 再生温度 650 °C, 剂油比 1.28, 重时空速为 16h⁻¹, 催化剂为 MMC-2

平衡剂，催化剂藏量 2g。评价结果列于表 7 中。

表 6 实施例 18 和对比例 2 中所用裂解原料的性质

分析项目	LCO
密度 (20℃) / (g·mL ⁻¹)	0.8149
硫/%	0.05
氮/%	0.007
馏程/℃	
初馏点	225
终馏点	337

5 对比例 2

对比例 2 采用与实施例 18 相同的裂解原料 (LCO, 性质见表 6), 其中不添加自由基引发剂 PHPG。进行微反活性评价, 条件同实施例 18。评价结果列于表 7 中。

10 表 7 实施例 18 和对比例 2 的评价结果的比较

实施例编号		实施例 18	对比例 2
自由基 引发剂	种类	PHPG	不添加
	重均分子量	10000	
	支化度	0.5	
	加入量/ppm	2000	
转化率/%		58.74	57.29
物料平衡/%			
干气		10.86	9.54
液化气		32.15	30.45
汽油		11.5	12.9
柴油		41.26	42.71
焦炭		4.23	4.4
乙烯收率/%		7.54	6.55
丙烯收率/%		18.15	17.02

乙烯/丙烯	0.415	0.385
丁烯收率/%	9.81	9.73

从表 7 中数据可以看出，在裂解原料（LCO）中添加大分子自由
基引发剂后，催化裂解反应中重油转化率提高，液化气产率增加，同
时焦炭产率略有下降，乙烯、丙烯和丁烯收率提高，且乙烯/丙烯收率
5 比提高。

实施例 19

在裂解原料（燕山石化常顶直馏石脑油，性质见表 8）中按化学计
量加入 2000 ppm 自由基引发剂 PHPG 混合均匀。PHPG 的分子量为
10000，支化度为 0.5。
10 在微反评价装置上进行微反活性评价。评价条件为反应温度 650
℃，再生温度 650℃，剂油比 1.28，重时空速为 16h⁻¹，催化剂为 MMC-2
平衡剂，催化剂藏量 2g。评价结果列于表 9 中。

表 8 实施例 19-20 和对比例 3-4 中所用裂解原料的性质

原料	常顶直馏石脑油
密度(20℃)/(g·m ⁻³)	735.8
蒸气压/kPa	32
质量组成/%	
链烷烃	51.01
正构烷烃	29.40
环烷烃	38.24
烯烃	0.12
芳烃	10.52
馏程/℃	
初馏	45.5
5%	72.5
10%	86.7
30%	106.5
50%	120.0

70%	132.7
90%	148.5
95%	155.2
终馏点	166.5

对比例 3

对比例 3 采用与实施例 19 相同的裂解原料（燕山石化常顶直馏石脑油，性质见表 8），其中不添加自由基引发剂 PHPG。进行微反活性
5 评价，条件同实施例 19。评价结果列于表 9 中。

对比例 4-1

对比例 4-1 采用与实施例 19 相同的裂解原料（燕山石化常顶直馏石脑油，性质见表 8），其中不添加自由基引发剂 PHPG。

在微反评价装置上进行微反活性评价。评价条件为反应温度 650
10 ℃，再生温度 650℃，剂油比 1.28，重时空速为 16h⁻¹，反应中不加入催化剂，反应器中装填 2g 石英砂。评价结果列于表 9 中。

对比例 4-2

在裂解原料（燕山石化常顶直馏石脑油，性质见表 8）中按化学计
量加入 2000 ppm 自由基引发剂 PHPG 混合均匀。PHPG 的分子量为
15 10000，支化度为 0.5。

在微反评价装置上进行微反活性评价。评价条件为反应温度 650
℃，再生温度 650℃，剂油比 1.28，重时空速为 16h⁻¹，反应中不加入催化剂，反应器中装填 2g 石英砂。评价结果列于表 9 中。

表 9 实施例 19 和对比例 3-4 的评价结果的比较

实施例编号	对比例 3	实施例 19	增幅	对比例 4-1	对比例 4-2	增幅
转化率/%	69.46	75.44	9.47%	29.06	29.91	3.03%
焦炭量/%	8.86	8.54		8.86	8.54	
液体产物收率/%	30.54	24.56		70.93	70.09	
气体产物收率/%	60.60	66.9	11.39%	20.21	21.37	5.74%
裂解气产品收率/%						
H ₂	0.75	0.72		0.24	0.25	
C ₁	4.62	4.95		1.56	1.58	
C ₂ ⁰	3.39	3.78		2.13	2.26	
C ₂ ⁼	8.64	9.91	10.07%	6.88	7.17	4.22%
C ₃ ⁰	2.46	2.85		1.82	1.95	
C ₃ ⁼	22.44	24.29	8.24%	4.48	4.83	7.81%
n-C ₄ ⁰	1.53	2.01		0.51	0.57	
i-C ₄ ⁰	3.09	3.75		1.03	1.15	
C ₄ ⁼	13.68	14.64	7.02%	1.56	1.61	3.21%
乙烯/丙烯	0.385	0.408		1.536	1.484	

从表 9 中数据可以看出，当有催化剂存在的情况下，反应以催化裂解反应为主，在石脑油原料中添加自由基引发剂后，催化裂解反应
 5 中石脑油转化率提高，气体产物产率增加，同时焦炭产率略有下降，乙烯、丙烯和丁烯收率显著提高。

对比例 4-1 和对比例 4-2 没有酸性催化剂的催化作用，发生的是石脑油热裂解反应。从评价结果可以看出，在石脑油原料中添加自由基引发剂后，可以在相对较低的温度下发生热裂解反应并能提高石脑油
 10 转化率，增加乙烯、丙烯和丁烯收率，但是与实施例 19 相比，单独采用自由基引发剂的促进效果明显差于在催化裂解过程中的促进效果，即自由基引发剂与催化裂解催化剂共同作用时对提高催化裂解转化率、气体产物产率、低碳烯烃收率、和产物中乙烯/丙烯比例的效果更好，说明自由基引发剂与催化裂解催化剂之间具有协同作用，更显著地促
 15 进了石脑油催化裂解生产低碳烯烃的反应。

实施例 20

在裂解原料(燕山石化常顶直馏石脑油,性质见表8)中按化学计量加入 1000 ppm 自由基引发剂 PHPG 混合均匀。PHPG 的分子量为 10000,支化度为 0.5。

在微反评价装置上进行微反活性评价。评价条件为反应温度 650 °C,再生温度 650°C,剂油比 1.28,重时空速为 16h⁻¹,催化剂为 MMC-2 平衡剂,催化剂藏量 2g。评价结果列于表 10 中。

对比例 4-3

在裂解原料(燕山石化常顶直馏石脑油,性质见表8)中按化学计量加入 1000 ppm 自由基引发剂 PHPG 混合均匀。PHPG 的分子量为 10000,支化度为 0.5。

在微反评价装置上进行微反活性评价。评价条件为反应温度 650 °C,再生温度 650°C,剂油比 1.28,重时空速为 16h⁻¹,反应中不加入催化剂,反应器中装填 2g 石英砂。评价结果列于表 10 中。

表 10 实施例 20 和对比例 3-4 的评价结果的比较

实施例编号	对比例 3	实施例 20	增幅	对比例 4-1	对比例 4-3	增幅
转化率/%	69.46	73.13	5.34%	29.06	29.17	0.38%
焦炭量/%	8.86	8.75		8.86	8.78	
液体产物收率/%	30.54	26.83		70.93	70.83	
气体产物收率/%	60.60	64.42	6.30%	20.21	20.39	0.89%
裂解气产品收率/%						
H ₂	0.75	0.75		0.24	0.24	
C ₁	4.62	4.74		1.56	1.57	
C ₂ ⁰	3.39	3.56		2.13	2.14	
C ₂ ⁼	8.64	9.34	8.10%	6.88	6.92	0.58%
C ₃ ⁰	2.46	2.76		1.82	1.85	
C ₃ ⁼	22.44	23.82	6.15%	4.48	4.51	0.67%
n-C ₄ ⁰	1.53	1.76		0.51	0.52	
i-C ₄ ⁰	3.09	3.53		1.03	1.05	
C ₄ ⁼	13.68	14.16	3.51%	1.56	1.59	1.92%
乙烯/丙烯	0.385	0.392		1.536	1.534	

从表 10 中数据可以看出，当有催化剂存在的情况下，仅加入 1000 ppm 的自由基引发剂 PHPG 即对石脑油的催化裂解反应具有较为显著的促进作用，催化裂解反应中石脑油转化率提高，气体产物产率增加，同时焦炭产率略有下降，乙烯、丙烯和丁烯收率显著提高。而在没有
5 催化剂存在的情况下，仅加入 1000 ppm 的自由基引发剂 PHPG 对石脑油的热裂解反应的促进效果非常微弱。上述结果进一步表明自由基引发剂与催化裂解催化剂之间存在协同作用，从而仅加入非常少量的自由基引发剂即可显著地促进催化裂解生产低碳烯烃的反应，而加入同等量的自由基引发剂对于热裂解反应则基本没有促进效果。

10 实施例 21

在裂解原料（正辛烷，分析纯（AR））中按化学计量加入 2000 ppm 自由基引发剂 PHPG 混合均匀。PHPG 的分子量为 10000，支化度为 0.5。
在微反评价装置上进行微反活性评价。评价条件为反应温度 650
℃，再生温度 650℃，剂油比 1.28，重时空速为 16h⁻¹，催化剂为 MMC-2
15 平衡剂，催化剂藏量 2g。评价结果列于表 11 中。

对比例 5

对比例 5 采用与实施例 21 相同的裂解原料（正辛烷，AR），其中
不添加自由基引发剂 PHPG。进行微反活性评价，条件同实施例 21。
评价结果列于表 11 中。

20

表 11 实施例 21 和对比例 5 的评价结果的比较

实施例编号	对比例 5	实施例 21
转化率/%	64.51	67.24
焦炭量/%	3.13	3.09
液体产物收率/%	46.45	42.91
气体产物收率/%	50.42	54.00
裂解气产品收率/%		
H ₂	0.23	0.25
C ₁	2.10	2.79
C ₂ ⁰	4.07	4.95

$C_2^=$	9.51	11.78
C_3^0	4.92	3.71
$C_3^=$	16.93	17.39
$n-C_4^0$	2.43	2.23
$i-C_4^0$	3.14	3.34
$C_4^=$	7.09	7.56
乙烯/丙烯	0.562	0.677

从表 11 中数据可以看出, 在正辛烷原料中添加大分子自由基引发剂后, 催化裂解反应中转化率提高, 气体产物产率增加, 产物中乙烯/丙烯比例增加, 同时焦炭产率略有下降, 乙烯、丙烯和丁烯收率提高。

5 实施例 22

在裂解原料(正辛烷, AR)中按化学计量加入 2000 ppm 自由基引发剂 PHPG 混合均匀。PHPG 的分子量为 10000, 支化度为 0.5。

在微反评价装置上进行微反活性评价。评价条件为反应温度 550 °C, 再生温度 650 °C, 剂油比 1.28, 重时空速为 $16h^{-1}$, 催化剂为 MMC-2
10 平衡剂, 催化剂藏量 2g。评价结果列于表 12 中。

对比例 6

对比例 6 采用与实施例 22 相同的裂解原料(正辛烷, AR), 其中不添加自由基引发剂 PHPG。进行微反活性评价, 条件同实施例 22。评价结果列于表 12 中。

15 对比例 7-1

对比例 7-1 采用与实施例 22 相同的裂解原料(正辛烷, AR), 其中不添加自由基引发剂 PHPG。

在微反评价装置上进行微反活性评价。评价条件为反应温度 550 °C, 再生温度 650 °C, 剂油比 1.28, 重时空速为 $16h^{-1}$, 反应中不加入
20 催化剂, 反应器中装填 2g 石英砂。评价结果列于表 12 中。

对比例 7-2

在裂解原料(正辛烷, AR)中按化学计量加入 2000 ppm 自由基引发剂 PHPG 混合均匀。PHPG 的分子量为 10000, 支化度为 0.5。

在微反评价装置上进行微反活性评价。评价条件为反应温度 550℃，再生温度 650℃，剂油比 1.28，重时空速为 16h^{-1} ，反应中不加入催化剂，反应器中装填 2g 石英砂。评价结果列于表 12 中。

5 表 12 实施例 22 和对比例 6-7 的评价结果的比较

实施例编号	对比例 6	实施例 22	增幅	对比例 7-1	对比例 7-2	增幅
转化率/%	38.7	48.64	25.68%	14.88	14.92	0.30%
焦炭量/%	1.09	1.11		1.16	1.20	
液体产物收率/%	70.41	62.18		90.12	90.00	
气体产物收率/%	28.5	36.71	28.81%	8.72	8.80	0.93%
裂解气产品收率/%						
H ₂	0.09	0.11		0.05	0.05	
C ₁	0.25	0.3		0.65	0.66	
C ₂ ⁰	1.33	1.61		1.25	1.27	
C ₂ ⁼	2.99	4.13	38.13%	2.29	2.30	0.59%
C ₃ ⁰	5.33	8.44		0.20	0.21	
C ₃ ⁼	8.57	10.72	25.09%	2.52	2.54	0.90%
<i>n</i> -C ₄ ⁰	3.34	3.94		0.09	0.10	
<i>i</i> -C ₄ ⁰	0.63	1.14		0.01	0.02	
C ₄ ⁼	5.97	6.32	5.86%	1.66	1.65	-0.72%
乙烯/丙烯	0.35	0.39		0.19	0.19	

从表 12 中数据可以看出，温度较低时，正辛烷裂解转化率较低，尤其是在没有催化剂的情况下。当有催化剂存在的情况下，加入 2000 ppm 的自由基引发剂 PHPG 后，对正辛烷的催化裂解反应有显著的促进作用，催化裂解反应中正辛烷转化率提高，气体产物产率增加，同时焦炭产率基本相当，乙烯、丙烯和丁烯收率显著提高。而在没有催化剂存在的情况下，加入自由基引发剂 PHPG，在较低温度下对正辛烷的热裂解反应基本没有促进效果。上述结果进一步表明自由基引发剂与催化裂解催化剂之间存在协同作用，从而在较低的温度下即可显著地促进催化裂解生产低碳烯烃的反应，而在相同温度下加入同等量的

自由基引发剂对于热裂解反应则基本没有促进效果。

以上详细描述了本公开的优选实施方式，但是，本公开并不限于上述实施方式中的具体细节，在本公开的技术构思范围内，可以对本公开的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本公开的保护范围。

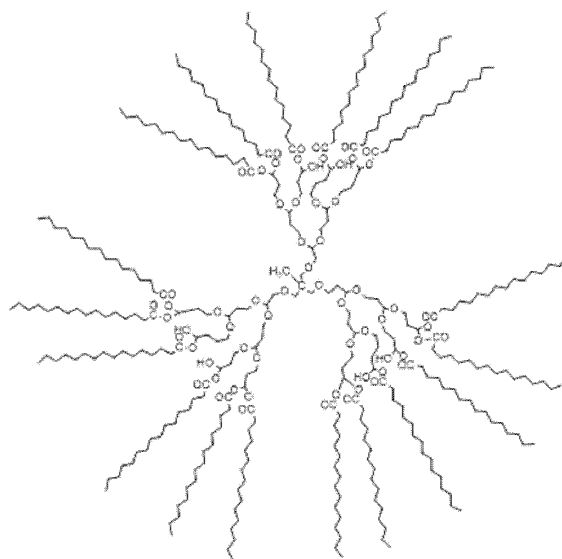
另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本公开的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本公开的思想，其同样应当视为本公开所公开的内容。

权 利 要 求

1. 一种催化裂解方法，包括在催化裂解反应条件下，使裂解原料在自由基引发剂存在下与催化裂解催化剂接触进行反应的步骤，其中，
5 所述自由基引发剂包含树枝状聚合物和/或超支化聚合物。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物各自独立地选自聚烯烃、聚醚酯、聚醚、聚氨酯、聚酰胺、聚硅烷，或它们的任意组合，优选各自独立地选自聚醚、聚酰胺或它们的组合。
- 10 3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中，所述自由基引发剂包含选自超支化聚缩水甘油醚、端基改性的超支化聚缩水甘油醚、树枝状聚酰胺-胺、超支化聚酰胺-胺，或它们的任意组合的聚合物。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中，所述自由基引发剂包含端基改性的超支化聚缩水甘油醚，所述端基改性的超支化聚
15 缩水甘油醚的所述端基选自碳原子数为 2-10 的酯基、胺基、巯基，或它们的任意组合。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中，所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物的支化度各自独立地为约 0.3-1，优选约 0.4-1；
更优选地，所述树枝状聚合物的支化度为约 1，所述超支化聚合物
20 的支化度为约 0.4-0.9，进一步优选为约 0.4-0.8。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中，所述树枝状聚合物和所述超支化聚合物的重均分子量各自独立地为大于约 1000，优选约 2000 至约 30000，更优选约 2000 至约 25000。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中，所述自由基引
25 发剂包含端基为棕榈酸酯基的超支化聚缩水甘油醚(PHPG)，
优选地，所述端基为棕榈酸酯基的超支化聚缩水甘油醚(PHPG)的重均分子量为大于约 1000，更优选约 1000-30000，进一步优选约 2000-20000，特别优选约 5000-15000；和/或
优选地，所述端基为棕榈酸酯基的超支化聚缩水甘油醚(PHPG)的
30 支化度为约 0.3-1，更优选约 0.3-0.9，进一步优选约 0.4-0.9，特别优选约 0.4-0.8。
8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述端基为棕榈酸酯基的

超支化聚缩水甘油醚(PHPG)具有下式(I)所示的结构:



(I)。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述催化裂解催化剂包含酸性分子筛催化剂, 优选为含有 Y 型分子筛和/或择形分子筛的催化裂解催化剂,

更优选地, 所述择形分子筛选自 ZSM-5 分子筛、 β 分子筛, 或它们的任意组合。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述自由基引发剂中所含的树枝状聚合物和超支化聚合物的总重量与所述裂解原料的重量之比为大于约 0.00001: 1, 优选约 0.00001: 1 至约 0.01: 1, 更优选约 0.0001: 1 至约 0.005: 1。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述催化裂解反应条件包括:

- 反应温度为约 450-700 $^{\circ}\text{C}$, 优选约 550-650 $^{\circ}\text{C}$;
重时空速为约 1-50 h^{-1} , 优选约 5-40 h^{-1} ; 以及
剂油比为约 1-20, 优选约 1-15。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述裂解原料选自碳原子数为 4-14 的烃类、石脑油、轻循环油、减压柴油、减压渣油, 或它们的任意组合。

- 20 13. 一种用于催化裂解反应的催化剂体系, 包含自由基引发剂和催化裂解催化剂, 其中所述自由基引发剂包含树枝状聚合物和/或超支化

聚合物，所述催化裂解催化剂包含酸性分子筛催化剂，优选为含有 Y 型分子筛和/或择形分子筛的催化裂解催化剂；

其中所述自由基引发剂中所含的树枝状聚合物和超支化聚合物的总重量与所述催化裂解催化剂的重量之比为大于约 0.00001: 20，优选约(0.00001-0.01): (1-20)，更优选约(0.0001-0.005): (1-20)。

14. 根据权利要求 13 所述的催化剂体系，其中所述自由基引发剂如权利要求 2-8 中任一项所限定，和/或

所述择形分子筛选自 ZSM-5 分子筛、 β 分子筛，或它们的任意组合。