

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.20251230

混合稠环芳烃加氢饱和和催化剂设计策略及研究进展

齐皓烨^{1,2}, 田涛^{1,2}, 荆洁颖^{1,2,3,4}, 李文英^{1,2,3,4}

(¹ 太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024; ² 太原理工大学化学与化工学院, 山西 太原 030024; ³ 北京怀柔实验室, 北京 101499; ⁴ 怀柔实验室山西研究院, 山西 太原 030032)

摘要: 将煤焦油中的稠环芳烃催化加氢转化为高能量密度燃料是实现煤炭资源清洁高效利用的重要途径。然而, 混合稠环芳烃在催化剂表面存在竞争吸附与动态演变行为, 导致其高效转化面临挑战。因此, 阐明混合体系中稠环芳烃间相互作用及其对加氢饱和过程的影响机制是开发高效催化剂的关键。系统综述了由竞争吸附和反应路径动态演变所引发的催化加氢难题, 总结了针对这些问题的催化剂设计与调控策略, 主要包括优化活性中心结构以缓解竞争吸附导致的局部反应环境偏离; 调控载体性质以引导因反应路径动态变化而偏离的目标反应; 构建开放的分级孔道结构并进行表面功能化修饰以改善大分子传质效率并抑制积炭失活, 并对混合稠环芳烃加氢饱和和催化剂的未来研究方向进行了展望。

关键词: 燃料; 稠环芳烃; 多相反应; 加氢饱和; 竞争吸附; 动态演变; 催化剂

中图分类号: TQ 536

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 07-3754-16

Catalyst design strategies and research progress for hydrogenation saturation of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons

QI Haoye^{1,2}, TIAN Tao^{1,2}, JING Jieying^{1,2,3,4}, LI Wenying^{1,2,3,4}

(¹ State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; ² College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; ³ Beijing Huairou Laboratory, Beijing 101499, China; ⁴ Shanxi Research Institute of Huairou Laboratory, Taiyuan 030032, Shanxi, China)

Abstract: The catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coal tar to high-energy-density fuels is an important pathway for achieving clean and efficient utilization of coal resources. However, the efficient conversion of mixed PAHs is hindered by their competitive adsorption and dynamic evolution behavior on catalyst surfaces. A fundamental understanding of the interactions among PAHs in mixtures and their impact on the hydrogenation saturation process is essential for designing high-performance catalysts. This review systematically addresses key catalytic challenges stemming from competitive adsorption and evolving reaction pathways, and summarizes advanced strategies for catalyst design and optimization. These include tailoring active sites to mitigate local environment distortions caused by competitive adsorption, modifying support properties to steer target reactions amid dynamic pathway changes, constructing open hierarchical pore structures and performing surface

收稿日期: 2025-11-06 修回日期: 2025-12-22

通信作者: 荆洁颖 (1985—), 女, 博士, 教授, jingjieying@tyut.edu.cn

第一作者: 齐皓烨 (2002—), 男, 硕士研究生, 2024521016@link.tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U24B6018, 22038008); 怀柔实验室项目 (ZD2023012A)

引用本文: 齐皓烨, 田涛, 荆洁颖, 李文英. 混合稠环芳烃加氢饱和和催化剂设计策略及研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(7): 3754–3769

Citation: QI Haoye, TIAN Tao, JING Jieying, LI Wenying. Catalyst design strategies and research progress for hydrogenation saturation of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. CIESC Journal, 2026, 77(7): 3754–3769

functionalization to improve macromolecular mass transfer efficiency and inhibit carbon deposition deactivation. The future research directions for hydrogenation saturation catalysts of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons are also discussed.

Keywords: fuel; polycyclic aromatic hydrocarbons; multiphase reaction; hydrogenation saturation; competitive adsorption; dynamic evolution; catalyst

引 言

煤焦油作为煤炭热解或气化的重要副产品,其高效利用是煤炭清洁的关键^[1-2]。煤焦油富含的稠环芳烃(如菲、芘、蒽、蒎等),可通过催化加氢饱和和技术转化为高热值的环境友好燃料,是制备高能量密度燃料的原料^[1,3]。深入探索稠环芳烃加氢饱和技术对煤焦油清洁高效利用及提高我国能源供应体系的可持续性具有重大意义^[4]。

目前对于稠环芳烃加氢饱和催化剂的研究处在一个单一模型化合物探索的阶段,但是处理煤焦油等工业原料时,稠环芳烃加氢饱和效率显著下降^[5-6]。混合稠环芳烃在催化剂表面及反应过程中存在的竞争吸附及反应网络动态演变是导致催化剂失活、选择性降低、效率下降的重要影响因素^[6-9]。例如,在使用工业 NiMo 催化剂时,菲和蒽等大分子芳烃会强烈抑制四氢萘的加氢反应速率^[9]。这种抑制作用源于竞争吸附,芳环数量越多的分子通常具有越大的吸附常数,从而优先占据催化剂的活性位点,阻碍了小分子芳烃的吸附转化^[9]。

本文基于现有混合稠环芳烃体系中分子间相互作用对加氢饱和和影响的研究,首先介绍煤焦油中稠环芳烃的复杂性及其加氢饱和反应基础,讨论混合体系中竞争吸附与反应网络动态演变对理解混合体系具有的重要意义。在此基础上,深入剖析由这些效应引发的具体催化难题,并重点论述为应对这些挑战所提出的各类催化剂设计策略,涵盖活性中心调控、载体设计优化、传质强化以及操作条件协同等前沿进展。

1 煤焦油中稠环芳烃体系组成及其加氢饱和反应特点

1.1 煤焦油中稠环芳烃的组成与结构复杂性

煤焦油成分复杂,其主要成分为沥青质和芳香族化合物等(图1)^[10-15]。这些化合物在分子结构上表现出显著的差异,主要体现在芳环数量与缩合方

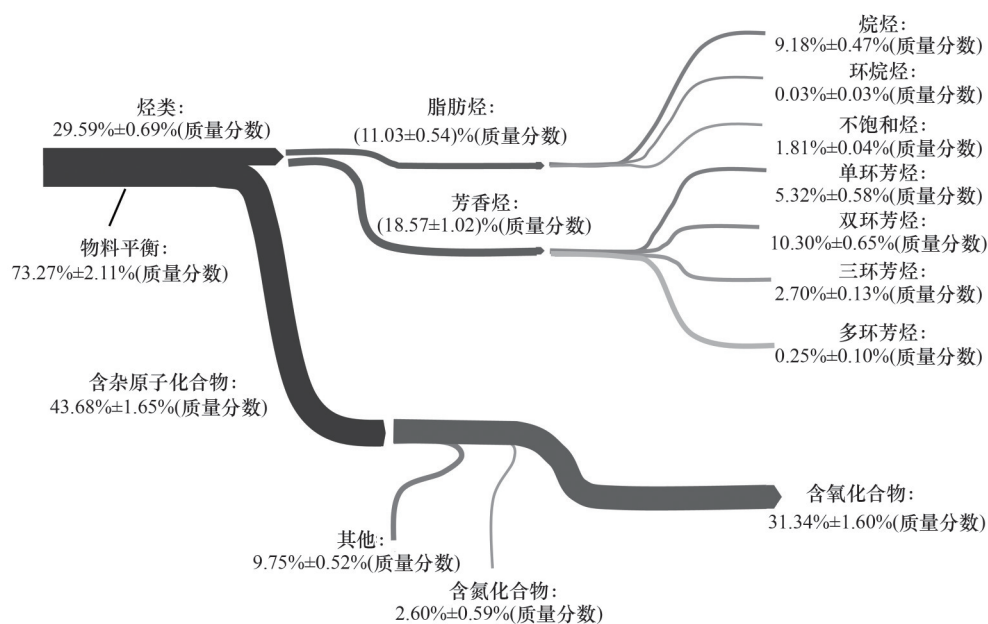
式、取代基类型、杂原子的种类等。

(1)芳环数量与缩合方式。质谱和紫外荧光光谱分析表明,煤焦油重质组分(如沥青质)富含由五个以上芳环组成的高度稠合的芳香核^[12,16]。这些芳香核具有多样的缩合方式,主要分为端稠合(cata-condensed)与周位稠合(peri-condensed)两大类。其中,端稠合体系还可进一步细分为线型稠合(如并五苯)和角型稠合(如苝)。不同的缩合方式导致了分子在空间构型与位阻效应上的显著差异。

(2)取代基类型。煤基沥青质的烷基侧链普遍更短,且主要以甲基和乙基为主。这种较短的侧链结构使得分子整体的空间位阻更小,从而有利于大的多环芳香核接近并吸附于催化剂的活性位点。因此,该结构特征对芳香环的加氢饱和反应具有促进作用^[16]。

(3)杂原子的种类。煤基沥青质的杂原子含量(尤其是氧)显著高于石油沥青质。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析显示,氧主要以酚羟基、醚键及羧基形式存在,而氮则主要构成吡咯、吡啶与喹啉等杂环结构。这些杂原子的引入显著影响了分子的电子云分布与极性^[11-12]。

这种分子层面的结构多样性,导致了煤焦油作为一种混合稠环芳烃共存体系,其物理化学性质呈现出巨大的差异性。不同分子大小、极性和空间构型的稠环芳烃在沸点、溶解度、吸附能和反应活性等方面表现出显著不同^[10]。在加氢饱和的过程中,这种差异性引发了一系列问题。首先是竞争吸附,在催化剂表面,不同分子因其结构和极性的差异而具有不同的吸附能。大分子或强极性的稠环芳烃会优先占据催化剂的活性位点,从而抑制小分子或弱极性组分的吸附与反应,导致反应选择性降低和整体效率下降^[16]。其次是反应活性的差异,不同结构的稠环芳烃加氢饱和的难易程度不同,导致混合稠环芳烃加氢饱和和反应网络的动态演变^[10]。

图 1 煤焦油组分 Sankey 图^[15]Fig.1 Sankey diagram for coal tar composition^[15]

1.2 稠环芳烃加氢饱和和反应分析

稠环芳烃加氢饱和遵循逐步加氢,其反应路径与动力学主要受底物结构、热力学稳定性及空间位阻的共同调控^[17]。热力学上,稠环芳烃的大 π 共轭体系赋予其高共振能与稳定性^[18]。稠环芳烃加氢饱和反应作为可逆放热反应,低温高压有利于稠环芳烃的加氢饱和。动力学上,反应速率则受分子结构与空间位阻的制约。尽管热力学分析表明高温不利于加氢饱和,但芳烃加氢反应速率主要取决于反应温度。芳香族化合物的反应活性主要取决于其接受氢的能力,这可以通过超离域度(S_i)来考察, S_i 值较大的芳环更容易接受氢原子,因此加氢顺序可据此初步判断^[19]。

稠环芳烃加氢反应通常遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理,反应物在催化剂活性位点吸附后,芳烃与活化氢发生反应,生成最终产物后脱附^[20]。芳烃分子在过渡金属表面的吸附遵循 π 络合机制。首先,芳烃以其 π 成键轨道向金属的空轨道授予电子,形成 σ 配位键;继而,金属已填充的d轨道电子亦反馈至芳烃的 π 反键轨道,从而形成d- π 反馈键。随着加氢反应的进行,芳香环数减少降低了反应物 π 电子密度,削弱了稠环芳烃与金属间的 π 络合作用,抑制其深度加氢活性^[2]。

1.3 混合稠环芳烃加氢饱和的特殊性

在多相催化加氢中,单组分与混合稠环芳烃体

系的反应行为存在本质差异。单组分体系的加氢过程遵循一个相对固定的反应路径,其速率主要受限于分子自身的共振能与空间位阻^[3]。刘道诚^[21]以菲为模型化合物的研究清晰地揭示了这一点,菲深度加氢的动力学瓶颈被归因于中间产物八氢菲因巨大的空间位阻而导致的吸附困难。因此,催化设计的核心目标在于如何高效活化此特定分子。

然而,当体系转变为混合体系时,反应速率不再由单一分子的固有属性主导,而是由不同分子间的竞争吸附与反应网络的动态演变影响^[3]。首先,所有稠环芳烃及其中间产物对催化剂有限活性位点的竞争,从根本上改变了反应环境。吸附能力更强的分子会优先占据活性位点,从而显著抑制弱吸附物种的转化,其转化率甚至会因此降低一个数量级^[3]。其次,与单一组分体系固定的反应路径不同,混合体系的反应网络是动态演变的,随着强吸附性的反应物的消耗和中间产物的积累,催化剂表面的物种构成与浓度不断变化,导致主要目标反应路径动态演变,并交织着复杂的交叉抑制与副反应,使得最终产物的分布和选择性远比单组分体系更难以预测和控制^[3]。

因此,混合体系加氢饱和的特殊性在于,其核心科学问题已从如何实现对单一分子的有效活化,转变为如何在由竞争吸附和动态演化主导的复杂环境中,实现对目标反应路径和产物选择性的精准调控。

2 混合稠环芳烃竞争吸附与动态演变引发的催化难题

2.1 竞争吸附效应

在混合稠环芳烃加氢过程中,强吸附性 or 大分子的物质会优先占据催化剂的活性位点,进而抑制弱吸附性或小分子的吸附与转化,此现象被称为选择性抑制^[19, 22]。当结构相似但尺寸与电子云密度不同的稠环芳烃分子共存时,吸附过程更为复杂。Liu 等^[8]在研究混合稠环芳烃在生物炭上的竞争吸附时发现,五环的苯并[a]芘凭借其更大的共轭体系和更高的 π 电子云密度,与三环的菲和四环的蒽共同存在时,能够优先占据生物炭表面的活性位点。并且,这种竞争的复杂因分子吸附构型不同而进一步加剧,不同的构型不仅影响位点占据,甚至能从根本上改变活性位点的化学功能。Campisi 等^[23]通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算,揭示了稠环芳烃分子在含 MgO-Schottky 空位的镁橄榄石(forsterite)表面的两种不同的吸附构型(图2)。当萘分子以平行构型吸附时,其碳原子与空位处未配位的 Si 和 O 原子形成稳定的 C—Si 和 C—O 共价键,发生化学吸附。然而,当萘分子以垂直构型接近同一位点时,该位点则转变为“受阻 Lewis 酸碱对”(frustrated Lewis pair, FLP),并催化分子发生无能垒的 C—H 键断裂。因此,强吸附性的大分子物质优先覆盖吸附位点后,分子的不同吸附构型会导致不同的吸附强度,进而影响加氢饱和的性能。

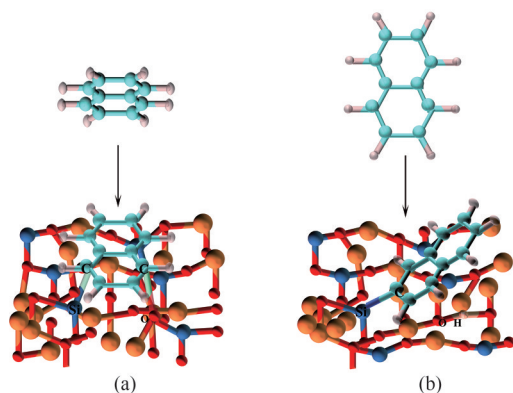


图2 萘分子在 $V_{\text{MgO}}-[010]-\text{fo}$ 表面上(a)平行吸附与(b)垂直吸附的示意图^[23](图中的原子标签标示了由吸附作用形成的化学键)

Fig.2 A schematic representation of the (a) parallel and (b) perpendicular adsorption of naphthalene on $V_{\text{MgO}}-[010]-\text{fo}$ ^[23] (Atomic labels depict the bond formation due to the adsorption)

混合体系中的反应物和产物在催化剂多孔结构内部的扩散速率直接决定了加氢饱和的性能^[24]。传质限制的程度主要取决于催化剂孔道结构与反应物分子尺寸的匹配性。Wang 等^[25]的研究表明,在丁腈橡胶大分子加氢时,一旦催化剂孔径与聚合物链的流体动力学直径之比低于临界值,便会引发显著的孔内扩散限制。通过计算 Weisz 模数($\Phi > 0.3$)可以判断出此时传质过程已成为反应的速控步骤。并且,竞争吸附会进一步加剧这一限制,强吸附性 or 大尺寸分子优先占据孔口及易于接近的孔道位点,对其他组分的扩散路径形成空间位阻,从而降低了内部活性位点的利用率。这种由竞争吸附和孔道扩散共同引发的传质限制在工业反应器中得到了验证。Held 等^[24]对滴流床反应器中混合芳烃加氢过程进行动力学建模,证实即使采用强化传质的蛋壳式催化剂,氢气在催化剂活性层内的孔扩散在多种工况下仍是速控步骤。大分子量的混合芳烃在催化剂表面形成强吸附层,阻碍了氢气向孔内的扩散和补充,导致催化剂的孔内有效因子极低(在某些条件下仅为 11%)。因此,由于竞争吸附与孔道传质的协同限制效应,严重抑制了弱吸附组分(如氢气)向活性位点的有效供给,导致催化剂性能下降。

由于分子间竞争吸附、传质限制以及反应物自身结构特性的差异,混合组分在催化剂表面及孔道内的浓度分布不均,导致局部反应环境严重偏离。理论计算研究表明,稠环芳烃分子骨架上不同位点的 C—H 键具有不同的键解离焓(bond dissociation enthalpy, BDE)(图3),其值越低,该位点反应活性越高^[17, 26-27]。Reizer 等^[27]通过 DFT 系统计算了 16 种优先控制稠环芳烃中所有不同 C—H 键的 BDE 值, BDE 最低的 C—H 键大多位于“扶手椅”或“顶点”位置,这些位点成为优先反应的“起始点”。同时他们根据分子中原子理论(quantum theory of atoms in molecules, QTAIM)分析发现,对于具有迁移 π 电子六元环的稠环芳烃(如萘、蒽),其 C—H 键键临界点(BCPs)的电子密度(ρ)与氢自由基夺氢反应的活化能之间存在显著的线性关系($R^2 = 0.895$),该关联在分子的电子结构与反应动力学之间建立了直接联系。Zhou 等^[28]利用原位漫反射红外傅里叶变换光谱(*in-situ* DRIFT)技术,实时追踪了全氢稠环芳烃的脱氢过程。结果表明,在全氢二苄基甲苯中,脱氢优先从取代基较少的侧环开始;而在甲基环己烷的

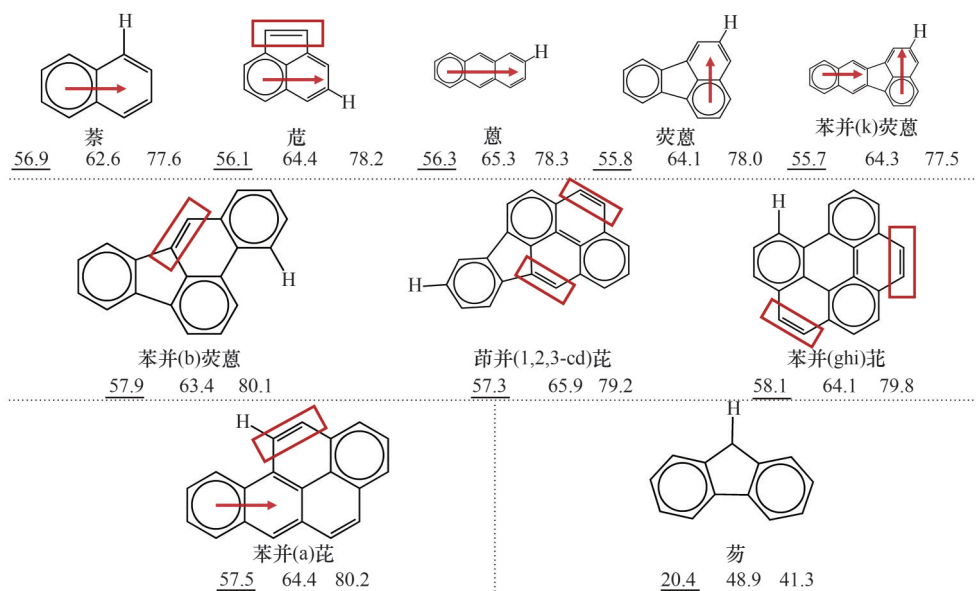


图3 研究的10种稠环芳烃分别被 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基夺氢的反应活化能(单位: 10^3 J/mol)^[27](图中亦标示了其 π 电子六隅体)

Fig.3 Activation energy values (in 10^3 J/mol) of the hydrogen abstractions from the 10 studied PAHs by $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{CH}_3$ radicals, respectively^[27] (π -electron sextet notation is also depicted)

脱氢中,初始反应则优先发生在距离甲基空间位阻最远的对位。这些实验验证与理论预测高度一致,均证实了初始反应步骤受控于分子自身的结构与电子特性。因此,初始活化步骤在高活性位点的稠环芳烃优先反应,导致局部反应环境偏离理想状态。

2.2 动态演变效应

在混合稠环芳烃的加氢饱和过程中,反应路径会偏离预设目标,其根本原因在于不同组分间的竞争吸附和反应网络动态演变^[29-31]。首先,不同分子的结构和电子云密度的差异导致它们在催化剂活性位点上的吸附能力存在显著区别^[32-34]。在单一组分体系中,反应遵循逐环加氢路径;但在混合体系中,催化剂优先吸附并转化强吸附组分^[35-36],这不仅抑制了其他组分的转化,而且强吸附性分子及其加氢产物的后续反应将主导整个反应体系的走向,使反应网络偏离深度加氢的目标。例如,陈羽^[13]以不同芳香环数菲、萘为研究对象进行加氢饱和时发现,菲的引入显著抑制了萘的加氢转化,全氢萘产量降低 60.7%。根据吸附能理论,芳环数更多优先吸附,菲优先占据活性位点进行吸附活化,并对萘产生抑制。毛国强^[37]以甲基萘、萘为研究对象进行加氢饱和时发现,甲基萘的引入显著抑制了萘的加氢转化,全氢萘产量降低 48.4%。这是由于甲基等供电子基团增加了芳环的电子云密度,增强了底物与催化剂活性位点之间的 π 络合作用,甲基萘优先

占据活性位点进行吸附活化,并对萘产生抑制^[37]。Ma 等^[38]通过反应活性和电子结构参数的分析指出蒽相比于菲的 S_i 更大,蒽优先作为电子供体与催化剂活性位点结合,并且在反应前期,蒽迅速占据部分活性位点并产生了空间位阻,导致菲的吸附构型改变,影响反应网络的演变,并且通过实验发现,当蒽的转化率接近 100% 时,菲的转化率仅为 31.6%。在柴油馏分加氢中,三环芳烃的优先反应会消耗大量的氢气和催化剂活性,而单环芳烃的转化被严重迟滞^[9]。其次,中间产物的转化是另一关键影响因素。与单一体系中中间产物能顺利转化为最终产物不同,混合体系中的中间产物会因转化受阻而滞留于催化剂表面或孔道^[30-31]。这些积累的中间产物容易引发异构化、饱和环的开环以及侧链裂解等多种副反应,与目标产物发生竞争,进一步打乱整个反应网络的平衡^[39]。此外,由于加氢反应的可逆性,部分中间产物还可能在催化剂上发生脱氢,重新转化为底物^[40]。Yue 等^[40]的研究表明,在固体超强酸(SSA)催化下,9,10-二氢蒽不仅可以进一步加氢,还会发生脱氢反应生成蒽,从而形成一个加氢-脱氢的动态平衡,这直接导致反应路径会偏离预设目标。因此,深入理解导致路径偏移的关键因素,是实现复杂原料高效转化的核心问题。

由于混合体系中结焦、中毒及烧结等多种失活机制共存促使催化剂的失活速率更快^[21, 41-43]。首先,

强吸附性稠环芳烃因在催化剂表面停留时间较长,更易发生缩聚形成焦炭^[44]。例如,在催化裂化过程中,三环稠环芳烃相比于二环稠环芳烃表现出更高的反应活性,但同时也极易聚合生成焦炭^[45]。其次,原料中的杂原子是主要的毒化来源^[46-48]。Ocsachoque等^[46]的研究表明,即使是百万分比级别的H₂S也能导致Ni基和Rh基催化剂完全失活,DFT计算进一步证实,硫与镍金属具有很强的结合能,会形成稳定的表面硫化物,从而毒化了活性位点。而且,碱性的含氮化合物比含硫化合物具有更强的毒化能力^[49-51]。Rangarajan等^[52]通过DFT计算表明,在CoMoS催化剂的硫边缘(S-edge)上,吡啶和喹啉的吸附能显著高于噻吩,从而有效抑制了噻吩的加氢脱硫路径。此外,稠环芳烃加氢过程中,反应器床层可能出现热点,局部温度远高于设定温度,催化剂载体上的金属或金属硫化物纳米颗粒发生迁移、合并,形成更大的颗粒,从而导致金属分散度的降低和总活性表面积的减少,是不可逆的物理失活过程^[53]。最终,在混合稠环芳烃的加氢饱和过程中,催化剂的失活会非均衡地破坏催化剂表面的不同活性位点,从而打乱了原有反应网络之间的速率平衡,导致整个反应网络发生动态演变。

混合稠环芳烃的加氢饱和过程并非单一模型化合物反应的简单加和,而是一个由大量平行与连续的分子间相互作用构成的高度耦合的反应网络^[54-56]。在这个网络中,底物及中间产物为了争夺有限的催化剂活性位点和氢原子而展开动态竞争^[9, 57-58]。首先,底物中不同稠环芳烃分子之间的相互作用是反应网络的开端。由于不同分子结构、环数、共轭体系以及空间位阻的差异,其吸附能力和反应活性也不相同^[59-60]。Yue等^[40]的研究表明,在固体超强酸催化剂上,蒽、9-苯基蒽与9,10-二苯基蒽的加氢活性依次降低,证实空间位阻较小的线性稠环芳烃会优先占据活性位点并反应,从而抑制结构更复杂的分子,进而主导整个反应网络的初始走向。随着反应的进行,竞争的核心从底物分子间转变为底物与中间产物之间的竞争^[59, 61-62]。部分中间产物浓度逐渐累积,成为体系中的优势物种,并作为强吸附物质与剩余底物竞争活性位点。Guan等^[63]的研究表明在萘的加氢过程中,生成的中间产物四氢萘会与未反应的萘竞争吸附,从而抑制萘的初始转化速率。更为复杂的是,这些中间产物不仅是目标产物的前体,其本身也可能参与多种副

反应,使反应网络动态演变。例如,Qin等^[39]构建的蒽加氢裂化反应网络(图4)清晰地揭示了这一点:除了生成十氢萘,四氢萘和十氢萘还会经历包括环收缩、开环、异构化及侧链裂化在内的多重转化路径,最终形成烷基取代的环戊烷、环己烷乃至链状烷烃等多种产物。类似地,蒽加氢生成的9,10-二氢蒽可脱氢再生成蒽。这些中间产物构成了反应网络中的关键节点,其转化路径取决于反应条件与催化剂特性,这是反应网络动态演变的核心。

2.3 混合稠环芳烃相互作用的复杂机制

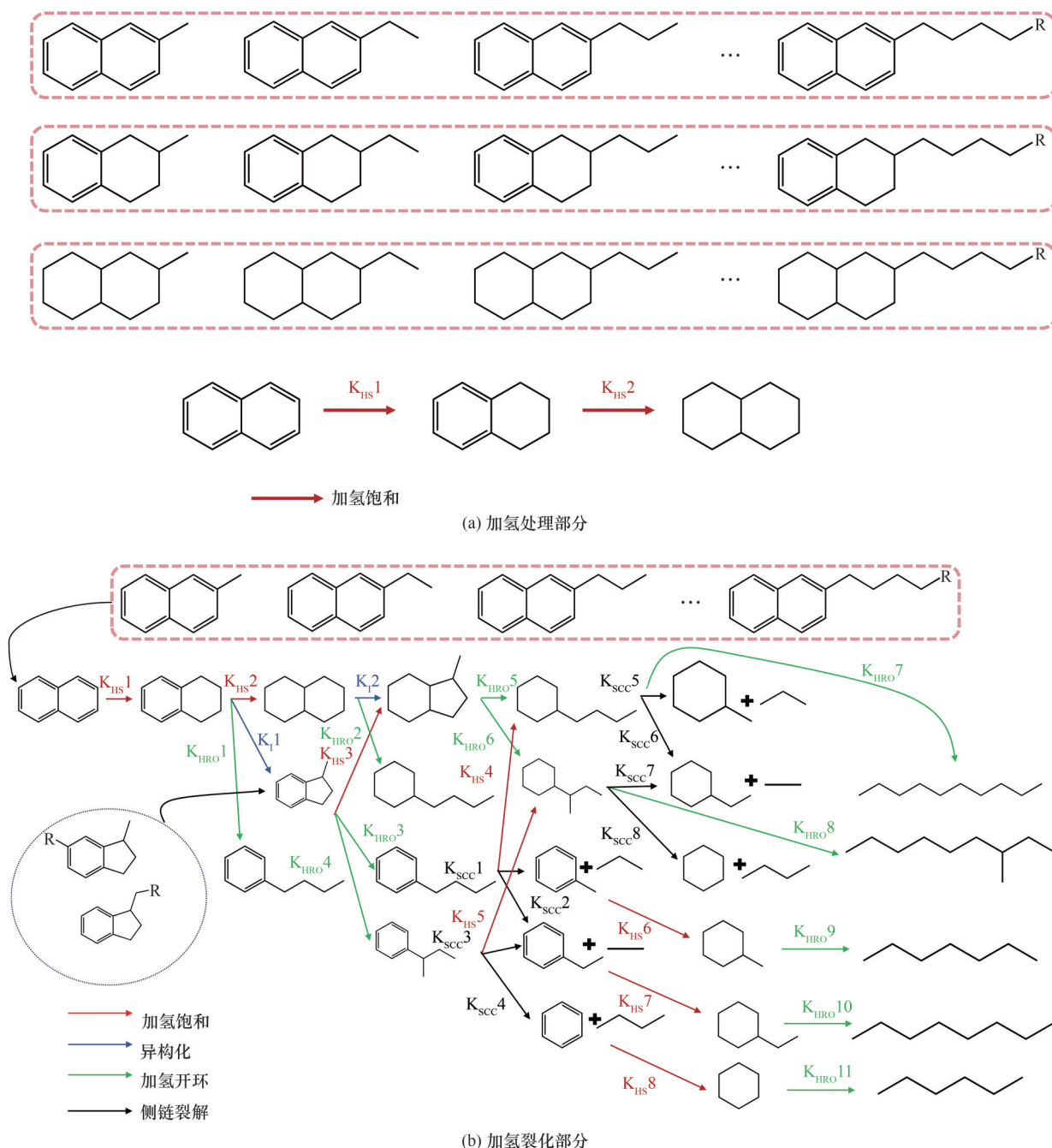
在混合稠环芳烃加氢体系中,反应网络的加氢路径并非各稠环芳烃分子反应的简单线性叠加,而是由竞争吸附与动态演变两种机制耦合作用的共同结果^[64]。此耦合作用表现为一种复杂的反馈循环:在反应初始阶段,底物基于电子效应与空间结构的差异展开竞争吸附,强吸附性组分优先占据活性位点,诱导反应路径发生初步分化;随着反应深度的增加,生成的中间产物因转化受阻或可逆脱氢行为会作为新的竞争物种进入吸附平衡体系,这些高活性的中间物种不仅会改变原本的吸附-脱附平衡,还会通过异构化或裂解构建副反应网络;最终在反应末期,这种动态演变反过来重塑了反应路径,该过程不仅会因强吸附物质堵塞孔道而加剧传质限制、降低表观活性,更会因反应路径偏移和副反应增多而降低目标产物的选择性,最终因焦炭前体的富集而加速催化剂的失活^[25, 65-66]。

因此,深入理解竞争吸附与动态演变耦合形成的复杂反应网络,对催化剂设计和工艺条件优化具有指导意义。首先,在催化剂设计层面,应该从静态的活性位点设计转向能够适应反应环境动态变化的系统工程策略。其次,在工艺优化层面,则应结合动力学模型与原位监测技术,实现操作条件与催化剂动态行为的精准匹配,通过调控参数以抑制失活,并引导反应网络向目标产物转化^[67]。综上所述,揭示混合稠环芳烃的相互作用机制,是实现复杂原料高效催化转化的关键。

3 面向混合稠环芳烃加氢饱和的催化剂设计策略

3.1 活性中心调控策略

3.1.1 金属组分选择与负载 调控催化剂的活性中心是实现混合稠环芳烃高效加氢饱和的策略

Fig.4 Reaction network of naphthalene in the hydrocracking process^[39]

之一。通过对活性金属组分的选择、负载方式进行精确控制,优化催化剂的加氢活性、选择性、稳定性与抗中毒能力。

在单金属催化剂中,贵金属(如Pt、Pd、Ru)与非贵金属(如Ni、Co、Mo、W)在催化性能与经济性方面存在显著差异。贵金属催化剂通常表现出优异的加氢活性^[59]。例如,Pt基催化剂已成功用于热解燃料油的高效加氢以生产喷气燃料,经过4 h的反应,饱和芳烃的总收率达到了55%^[68-69]。然而,贵金属

催化剂高昂的成本以及对原料中硫、氮杂质易中毒失活的特性是制约其大规模工业应用的瓶颈。相较之下,非贵金属具有良好的稳定性和经济性^[68]。其中,硫化物催化剂(如CoMo-S、NiMo-S)尽管本征活性较低,但其良好的抗硫、氮中毒能力与稳定性,使其在处理煤焦油时展现出显著的应用优势。

为突破单金属催化剂的性能瓶颈,双金属及多金属催化剂的设计利用组分间的协同效应,成为提升催化性能的关键策略。Jia等^[70]在Ni基催化剂中

加入 Mo, 所制备的 NiMo-MMO 催化剂对茚的深度加氢表现出卓越性能, 其转化率接近 95%, 深度加氢产物选择性超过 90%。首先, XPS 分析表明, Mo 的引入改变了 Ni 的化学环境, $\text{Ni}^{2+} 2p_{3/2}$ 峰向高能量范围发生了轻微位移证实了 Ni 与 Mo 之间存在直接或间接的电子相互作用, 这改变了 Ni 活性中心的表面电子密度, 增强了其电负性, 进而影响其对反应物(茚)及中间产物的吸附与活化能力。其次, 这种金属间的相互作用调控了催化剂的表面酸性。氨程序升温脱附(NH_3 -TPD)与吡啶吸附红外光谱(Py-IR)分析证实, 与单金属 Ni-MMO 相比, NiMo-MMO 催化剂生成了数量更多的中强酸位, 且主要为 Lewis 酸。这种酸性的增强源于 Ni-Mo 协同作用对金属-载体界面电子分布的改变, 从而在载体表面诱导产生了新的酸性中心。这些 Lewis 酸位点不仅作为吸附活化中心, 有效吸附富电子的稠环芳烃分子, 同时也有利于活性氢的生成与传递, 显著增强催化剂的深度加氢性能^[70]。

除化学组成外, 金属活性组分的物理化学状态, 如分散度、粒径及价态, 是决定催化剂吸附与催化性能的关键因素。高分散度通过最大化活性位点的暴露来提升催化活性。单原子催化剂(single-atom catalysts, SACs)实现了活性物质的原子级分散, 代表了催化剂分散度的理论极限。例如, Chen 等^[71]通过自下而上的方法合成的 $\text{Fe}_1\text{-N}_4/\text{RGO}$ 催化剂实现了铁的原子级分散, 其中每个铁原子均构成一个潜在的活性中心。高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)的观察结果(图 5)为此提供了直接证据: 图像中的孤立亮点为单个铁原子, 证实了其原子级分散的状态, 这种结构为活性位点的最大化利用奠定了基础。Zhang 等^[72]通过负载法合成 Ru 单原子催化剂($\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-S}$), X 射线吸收精细结构谱(X-ray absorption fine structure, XAFS)分析显示, 催化剂中仅存在 Ru—O 键(配位数约为 3.8), 不显示 Ru—Ru 金属键的信号, 确认了其原子级分散的状态。并且 $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-S}$ 在愈创木酚的加氢脱氧反应中, Ru 单原子催化剂的 TOF 值为 0.0935 s^{-1} , 而传统 Ru 纳米颗粒催化剂 TOF 值仅为 0.0371 s^{-1} 。

混合稠环芳烃加氢催化剂的设计是一个涉及多重因素的系统优化过程。该过程不仅需要权衡贵金属与非贵金属在成本和抗中毒性上的差异, 还

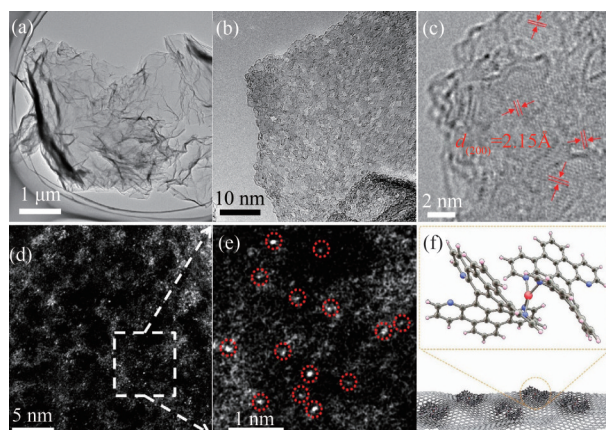


图 5 $\text{Fe}_1\text{-N}_4/\text{RGO}$ 的形态和原子结构^[71]: (a) 透射电子显微镜(TEM)图像; (b)、(c) 在低电压下获得的高分辨率 TEM 图像; (d)、(e) $\text{Fe}_1\text{-N}_4/\text{RGO}$ 的 HAADF-STEM 图像及放大图像(单个铁原子用红色圆圈突出显示); (f) RGO 表面的 $\text{N}_4\text{-Fe}_1\text{-N}_4$ 示意图

Fig.5 Morphology and atomic structure of $\text{Fe}_1\text{-N}_4/\text{RGO}$ ^[71]:

- (a) transmission electron microscopy (TEM) image;
- (b),(c) high-resolution TEM image obtained under low voltage;
- (d),(e) HAADF-STEM image and enlarged image (single Fe atoms are highlighted by the red circles) of $\text{Fe}_1\text{-N}_4/\text{RGO}$;
- (f) scheme of $\text{N}_4\text{-Fe}_1\text{-N}_4$ on the surface of RGO

需要利用多金属协同效应来精细调节催化功能。其中, 对活性金属物理化学状态(如粒径、分散度与电子价态)的精确控制, 决定了催化剂的加氢性能。

3.1.2 助剂改性 通过引入第二组分对催化剂进行改性, 调控其催化性能与选择性。Jiang 等^[73]在无金属碳催化剂的研究中发现, 单一的氮掺杂对硝基苯加氢转化率仅为 7.64%。然而, 通过引入磷助剂改变氮的掺杂模式, 使作为关键活性位点吡啶氮的相对含量从 26.46% 提升至 39.47%, 并使硝基苯转化率提升至 99%。Jiang 等^[74]通过对碳载体进行硝酸氧化处理引入氧助剂, 成功在钯纳米颗粒与载体之间构建了 Pd—O—C 界面, 形成的 Pd—O—C 界面可通过氢溢流效应原位生成 $\text{H}^+\text{-H}^-$ 对活性位点。改性后的催化剂将反应路径从生成完全过饱和的环己醇转变为高效的串联反应, 目标产物环己基醚的选择性达到 97.9%。

除了对载体进行改性, 直接在活性位点表面构筑类均相配体是另一种策略。Zhang 等^[75]通过在 Pd-Fe 催化剂的 Pd 纳米颗粒表面原位生成烯基型碳配体, 构筑了类似均相催化中的钯-烯烃金属杂环结构。配体作为电子给体, 使 Pd 中心形成了一个

富电子环境。XPS结果显示,改性后Pd 3d_{5/2}的结合能从336.2 eV降低至336.0 eV,证实了电子向Pd的转移。这种电子环境的改变削弱了P表面不饱和sp²碳的相互作用。在以二苯醚为模型化合物的加氢裂解反应中,改性后的催化剂相比于未改性的Pd-Fe催化剂,C—O键断裂的选择性由低于50%提升至90%以上。

因此,无论是通过在载体中引入N、P、O等杂原子助剂来协同活性位点,还是直接在金属表面构筑有机配体来调控其电子性质,助剂改性策略均被证明是解决加氢反应中活性与选择性的策略。

3.2 载体设计与优化策略

3.2.1 载体类型选择 催化剂载体的选择是决定其整体性能的基础。载体不仅为活性金属提供结构支撑与分散界面,其固有的孔道结构、比表面积及表面酸性等物理化学性质,也能直接调控催化反应的活性、选择性与稳定性^[63, 76-77]。当前,相关研究主要集中于酸性载体、中性/弱酸性载体以及通过改性或复合策略优化载体性能三个方面。

酸性载体中, γ -氧化铝(γ -Al₂O₃)与分子筛因其独特优势得到了广泛应用。 γ -Al₂O₃具备经济性、高比表面积和优良的热稳定性,其表面能提供Lewis酸位点,是加氢饱和催化剂中最常用的载体之一^[76-77]。分子筛(如 β -沸石)作为另一类重要酸性载体,其骨架结构同时提供Brønsted酸与Lewis酸位点,总酸量显著。其中,Brønsted酸位点可有效促进烷基侧链的脱除及稠环芳烃的加氢裂化,有助于将大分子原料转化为更易加氢的中间体,Lewis酸位点作为吸附中心,通过酸碱相互作用捕获并活化富电子的芳香烃分子,为后续在金属活性位点上的加氢创造条件^[76]。为解决强酸性载体导致的产物选择性差及催化剂易失活等问题,介孔二氧化硅(如KIT-6、MCM-41)等中性或弱酸性载体成为重要的研究方向。这类载体的核心优势在于其高度有序的三维介孔结构、较大的比表面积(NiMo/KIT-6的比表面积可达5.05×10⁵ m²/kg)以及较低的酸性(NiMo/KIT-6的总酸量仅为0.307 mol NH₃/kg)。其高度连通的孔道结构有利于混合稠环芳烃体系的传质,有效解决了传质困难的问题^[76]。同时,大比表面积为活性组分的高度分散创造了条件,Guan等^[63]在KIT-6和MCM-41上负载NiMo或NiW后,X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱图未检测到明显的金属晶相衍射峰,表明活性物质呈高度分散状态。

Sangjun等^[76]在处理生物质油(如桉果油)的加氢裂化反应中,弱酸性的NiMo/KIT-6催化剂相比于强酸性的NiMo/ β -zeolite催化剂的液体产物收率高了31.5%。

表面改性或复合载体构建是突破单一载体性能局限、实现催化剂性能精确调控的有效策略。研究表明,商业 γ -Al₂O₃载体主要提供Lewis酸性,但缺乏能作为质子给体以促进加氢反应的Brønsted酸性。Henprasertae等^[77]通过氟化铵(NH₄F)对 γ -Al₂O₃进行表面氟化改性,成功引入Brønsted酸位点。在325℃的反应温度下,改性后的NiMoS/F-Al₂O₃催化剂相比于NiMoS/ γ -Al₂O₃催化剂,稠环芳烃脱除率由95.56%提升至97.04%。这种改性增强了NiMoS催化剂的加氢功能,尤其在高温下能有效抑制脱氢副反应,从而引导反应网络朝向目标产物转化^[77]。Xin等^[78]通过研究具有特定孔道结构的分子筛载体发现,在愈创木酚氢解反应中,使用MFI型沸石(Silicalite-1)相比于孔径较大的Ru/HBEA或无孔道的Ru/SiO₂副产物的产率下降了30%,这归因于MFI型分子筛的孔径(5.1×10⁻¹⁰~5.6×10⁻¹⁰ m)小于愈创木酚的分子尺寸(4.99×10⁻¹⁰~6.98×10⁻¹⁰ m),这种尺寸限制阻止了愈创木酚分子进入沸石的微孔通道,并抑制了副反应的发生(图6)^[78]。继而,研究者进一步通过在MFI骨架中引入杂原子Ti来选择性地生成只含有Lewis酸位点的催化剂(Ru/TS-1),

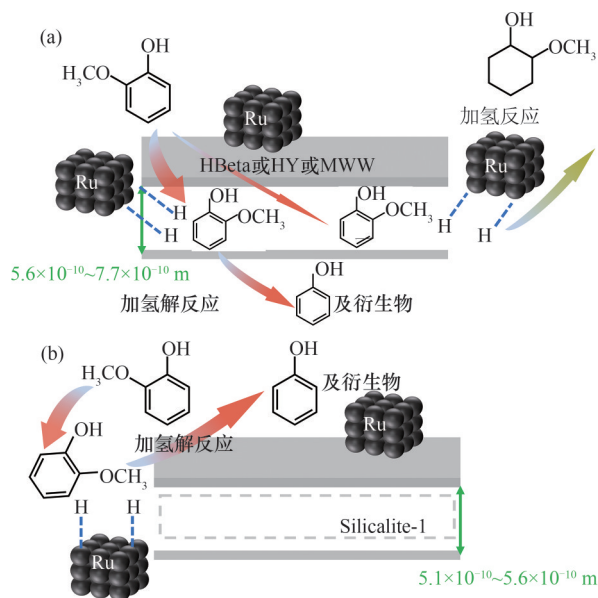


图6 愈创木酚在Ru/HBEA和Ru/Silicalite-1上进行加氢解反应的机理^[78]

Fig.6 The proposed plausible reaction mechanism for guaiacol hydrogenolysis/hydrogenation on Ru/HBEA, Ru/Silicalite-1^[78]

Ru/TS-1 催化剂相比于无酸性位点 Ru/Silicalite-1 催化剂和含 Brønsted 酸位点 Ru/HZSM-5 催化剂对愈创木酚氢解的催化速率分别提升了 47.9% 和 9.6%^[78]。

3.2.2 孔道结构工程 由于混合稠环芳烃相互作用导致分子尺寸较大且结构复杂^[79],通过精细调控催化剂的孔道尺寸、拓扑结构和表面化学性质,以优化大分子反应物的传质行为,已成为催化剂设计的关键策略。

首先构建介孔或大孔结构是缓解大分子扩散限制的基础策略。Jia 等^[70]通过结构拓扑转换法,以层状双氢氧化物(LDHs)为前体制备的 NiMo-MMO 催化剂,形成了由纳米片随机堆叠构成的有序介孔网络,通过 N₂ 吸附-脱附分析显示, NiMo-MMO 催化剂具有 IV 型等温线和 H₂-H₃ 型滞后环,证实了其有序介孔结构,其平均孔径为 6.62×10⁻⁹ m,比表面积为 1.425×10⁵ m²/kg,孔体积为 2.4×10⁻⁴ m³/kg;并且,在苊的加氢饱和反应中,使用 NiMo-MMO 催化剂相比于 Al₂O₃ 载体制备的催化剂,苊的转化率由 4.73% 提升至 95%,深度加氢产物(六氢苊、十氢苊和十六氢苊)的选择性由 0 提升至 90.12%。这种开放的孔道结构不仅有利于活性物质的高度分散,也显著改善了苊等大分子在加氢过程中的传质效率,从而有效促进了深度加氢反应^[70]。

此外在保证大分子可及性的前提下,设计兼具高效传质通道与高密度活性位点的分级孔结构,也是平衡催化性能的有效策略。Marlinda 等^[80]的研究证实,分级孔道设计能有效抑制加氢裂化过程中的副反应。并且在处理果油的催化转化研究中,采用经脱硅处理制备的分级 HZSM-5 作为 Co-Ni 催化剂载体,可使反应的聚合度由无催化剂时的 0.141 降低至 0.013,最终使得稠环芳烃含量降低至 2%~3.7%,而正构烷烃的选择性高达 78.3%。这种对中间产物过度聚合的有效抑制,是提升目标产物加氢饱和性能的关键因素^[80]。

因此,通过构建开放的介孔/大孔骨架以突破传质瓶颈,并利用分级孔设计实现传质效率与活性位点的优化平衡,是开发高效加氢催化剂的关键。

3.3 强化传质与抑制结焦策略

为克服混合稠环芳烃传质限制的问题并提升其加氢性能,关键策略在于构建具有开放孔道与短扩散路径的催化剂结构。Niu 等^[65]为进一步最大化活性位点的暴露而开发了中空沸石结构。该结构

包含内部空腔与等级孔壳层,这不仅提供了巨大的比表面积(2.5609×10⁵ m²/kg)与介孔体积(7.668×10⁻⁴ m³/kg),远超传统 ZSM-5 沸石,而且其壳层上的介孔(4×10⁻⁹~9×10⁻⁹ m)显著改善了传质性能。因此,活性位点具有高度可及性,有效解决了传统微孔沸石对大分子稠环芳烃的扩散限制问题。最终,该结构显著提升了深度加氢速率,在 220℃ 低温下可实现近 100% 的深度加氢产物选择性^[65]。此外,周可^[81]对比了 Pd 掺杂的石墨烯、石墨、活性炭、碳纳米管催化剂加氢性能,石墨烯和活性炭催化剂相比于石墨和碳纳米管催化剂对目标产物八氢苊的选择性提升了 38.9%。根据氮气吸附-脱附测试,石墨烯(8.73×10⁻⁴ m³/kg)和活性炭(1.055×10⁻³ m³/kg)相比于石墨(2.64×10⁻⁶ m³/kg)和碳纳米管(4.87×10⁻⁴ m³/kg)的介孔体积更大^[81-84]。并且根据 XRD 和 TEM 表征数据分析, Pd 掺杂的石墨烯和活性炭催化剂活性金属的粒径分别为 11.43×10⁻⁹ 和 8.35×10⁻⁹ m,而 Pd 掺杂的石墨和碳纳米管催化剂活性金属堆积在一起,形成大颗粒团聚物^[81]。因此,通过构建具有开放介孔结构的载体,能有效消除大分子稠环芳烃的传质限制,并协同高分散的金属活性位点,实现高效的深度加氢饱和。

在催化剂表面构建功能性涂层,通过调控表面传质或选择性排斥结焦前体,提升催化加氢的稳定性^[85-87]。一种策略是利用高分子链的动态特性主动抑制结焦。Shen 等^[88]受生物纤毛启发,将高柔性聚二甲基硅氧烷(PDMS)链(图 7)锚定于 CrO₃/Al₂O₃ 表面。PDMS 链的动态摆动能够促进低聚物(C₄~C₆)等结焦前体从催化剂表面脱附,从而避免活性位点堵塞,使催化剂在乙炔半氢化反应中稳定运行超过 1000 h^[88]。与此类似,Hyun 等^[89]在钨基催化剂表面修饰非晶态聚苯硫醚(Am-PPS)同样能有效抑制绿油等液态前体转化为焦炭从而延缓催化剂失活。Am-PPS 涂层并未抑制结焦前体的生成,而是通过竞争吸附改变了其反应路径,促使其在深度脱氢转化为焦炭前即脱离催化剂表面,从而有效保护了活性位点并显著提升了催化剂的稳定性。研究发现,在 100 h 的稳定性测试中,与未修饰的催化剂相比,经 Am-PPS 修饰的催化剂虽然总碳沉积量相近,但表面不可萃取的焦炭含量降低了 71%^[89]。另一种策略是构建具有分子筛效应的涂层以选择性排斥特定组分。例如, Ramos-Yataco 等^[90]通过原子层沉积(ALD)技术在 Mo/H-ZSM-5 催化剂外表面构建一层

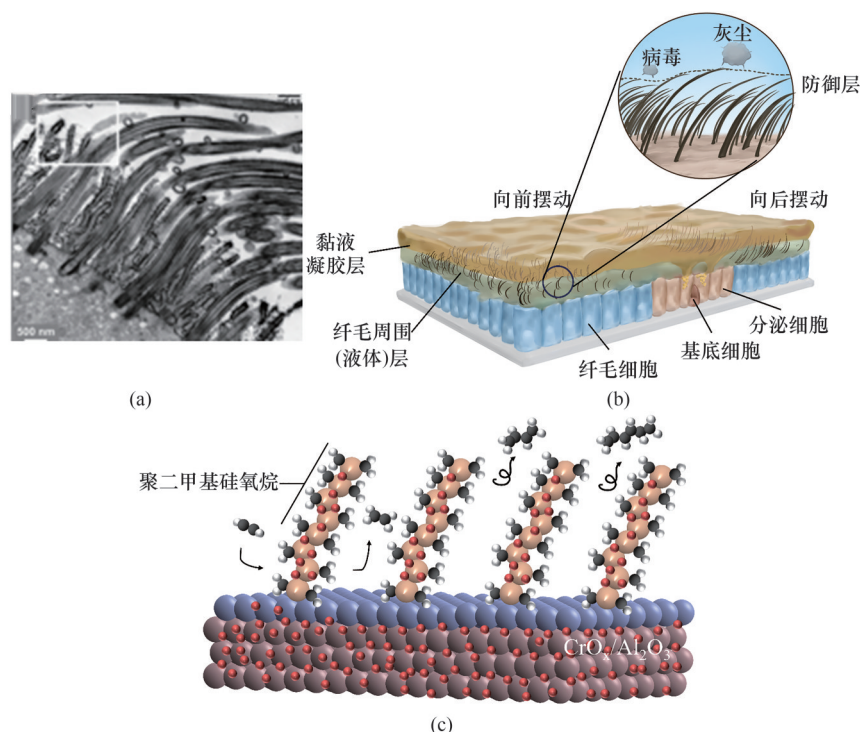


图7 生物启发型自激活乙炔半加氢催化剂的设计理念^[88]: (a)纤毛在气道黏膜清除作用中的机理示意图; (b)复现的纤毛细胞电子显微图像; (c)PDMS锚定 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上乙炔半加氢反应的潜在机制阐释[Al(棕色)、Cr(淡紫)、Si(米色)、O(红色)、C(灰色)、H(白色)。被PDMS分子链弹离表面的 $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 分子代表碳质沉积物的前体]

Fig.7 Design philosophy of a bio-inspired self-activating catalyst for acetylene semihydrogenation^[88]: (a) scheme on the role of cilia in airway mucociliary clearance; (b) electronic micrograph of ciliated cell; (c) delineation of the potential mechanism for semihydrogenation of acetylene over PDMS-anchored $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Al (brown), Cr (lilac), Si (beige), O (red), C (grey), and H (white)].

The $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ molecules, kicked away from the surface by PDMS chains, represented the precursors of carbonaceous deposits]

SiO_2 涂层,可有效钝化其外表面的强酸位点,有效减少硬焦的生成,转而形成更易于通过氧化或氢气处理的软焦^[90]。因此,利用聚合物链的动态特性、构建分子筛涂层,为开发在混合稠环芳烃体系下高稳定性的催化剂提供了有效途径。

催化剂的设计须与反应条件的优化紧密结合,以应对混合稠环芳烃加氢过程中复杂的传质与结焦挑战。温度、压力、空速及氢分压等关键参数的协同调控是最大化催化性能的关键^[91-94]。由于稠环芳烃加氢饱和为放热反应,过高温度会受热力学平衡限制,反而导致转化率下降^[92]。采用动态温度控制策略,最优控制问题进行数学转化:将反应总时长离散为一系列时间点,并将每个时间点的温度设定为独立的优化变量。例如,采用心智进化计算(MEC)等演化算法,以最大化目标产物收率为目标函数,在满足实际工艺约束(如温变速率)的条件下,求解最优的温度时间曲线。该方法能够精确设计非恒定的温度路径,从而有效平衡反应动力学与热力学限制之间的矛盾,最终突破恒温操作的

瓶颈,实现产物收率的进一步提升^[94]。氢气压力同样至关重要,氢气不仅是加氢反应的底物,还能通过饱和活性中间体抑制结焦^[92-93]。Ramteke等^[91]的研究提出了一种替代外部高压氢气的有效策略,在常压下,向轻循环油原料中添加正十六烷作为原位氢供体,该策略显著提升了稠环芳烃的转化效率。实验数据显示,在NiW/Beta催化剂上,正十六烷的加入使轻循环油中的二环芳烃转化率从29%提升至41%,三环芳烃的转化率从82%提升至91%。正十六烷在催化剂上发生裂化与脱氢芳构化,原位释放出活性氢,这些氢通过饱和芳香环,降低了后续C—C键断裂的能垒,从而促进了芳烃的转化与目标产物的生成^[91]。进料空速是调控催化反应的关键工艺参数,它通过决定反应物的接触时间,直接影响转化深度与反应选择性之间的平衡。降低空速可延长停留时间,虽有利于提升反应的转化深度,但过长的接触时间会引发外部传质限制与催化剂结焦失活。工艺优化在于确定一个最优空速区间,在该条件下,既能保证原料的有效转化,又能最大限

度地抑制副反应,从而实现目标产物收率^[91-93]。因此,实现混合稠环芳烃高效加氢不仅依赖于催化剂本身的性能,更取决于对温度、压力、空速等多参数的协同优化,以在复杂反应网络中实现传质与反应动力学的匹配。

3.4 针对动态演变的适应性设计策略

应对混合稠环芳烃加氢过程的动态演变,要求催化剂设计需由静态结构,转向能够主动调控动态反应网络的设计。Li 等^[95]使用 X 射线吸收光谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)和 X 射线衍射(XRD)联用技术成功追踪了 In_2O_3 催化剂在加氢过程中电子结构的动态演变。其中,XRD 从宏观尺度揭示了晶相演变:催化剂从初始的 In_2O_3 相,最终因过度还原生成金属 In^0 晶相而失活。而 XAS 则从微观原子尺度监测到催化剂活性中心的价态变化和局域配位结构,不仅证实了 In^{3+} 到 In^0 的价态变化,更重要的是识别出在活性峰值期存在的、对 XRD 不可见的氧空位缺陷相 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$,并确证其为真正的活性物种。Liu 等^[96]通过初湿浸渍法合成钯/碳纳米纤维(Pd/CNF)催化剂。在乙烯加氢的反应过程中,Pd/CNF 表面原位形成了一层无定形碳层,将钯颗粒包裹起来。同时,更关键的结构演变发生在钯颗粒的亚表面,碳原子扩散并嵌入到钯的晶格中,形成了钯碳化物相,根据原位 XRD 实时监测显示,随着反应温度从 50°C 升高到 250°C ,Pd(111)晶面的衍射峰位置从 $2\theta=40.1^\circ$ 逐渐偏移至 39° 。并根据 XAFS 拟合结果显示,与初始的 Pd/CNF-H 相比(Pd—Pd 配位数为 10.5),演变后的 Pd@C/CNF-TCH 催化剂的 Pd—Pd 配位数显著降低至 7.0,同时出现了一个新的 Pd—C 配位,配位数为 2.3^[96]。此外,Pd—Pd 键长从 $2.74 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$) 增加到 $2.80 \text{ \AA}$,晶格膨胀约 1.8%,再次证实了碳原子的嵌入。这一结构演变完全抑制了导致副反应的 $\beta\text{-PdH}$ 相的形成,并优化了表面电子结构,最终使催化剂能够适应选择性加氢的需求,实现了乙烯选择性从 72% 到 93% 的提升^[96]。Ma 等^[97]通过软模板辅助共沉淀方法合成了 Pd 掺杂

的 $\alpha\text{-MoC}$ 催化剂。通过 Pd 的掺杂,在反应过程中诱导并稳定了催化剂表面的钼空位(图 8),同时优化了催化剂的表面电子结构。Pd- $\alpha\text{-MoC}$ 催化剂相比于未掺杂的 $\alpha\text{-MoC}$ 催化剂表面 Mo 空位含量从 0.62% 提升至 17.69%。并根据紫外光电子能谱测试分析,Pd- $\alpha\text{-MoC}$ 相比于 $\alpha\text{-MoC}$,功函数从 4.27 eV 增加至 4.53 eV,d 带中心向远离费米能级的方向从 -2.08 eV 偏移至 -2.16 eV ,电子结构的动态变化抑制了副反应,并促进了加氢活性,最终使催化剂在萘加氢反应中的本征活性提升了 460 倍,转化率提升了 10 倍^[97]。

在混合稠环芳烃加氢饱和体系中,可以通过特殊的合成策略或载体结构以实现活性组分缓释,满足不同反应阶段反应物对催化剂活性位点的不同需求。覃发玠等^[98]通过改变固相合成中的铜源(铜的前体化合物)来调控铜铝尖晶石催化剂的结构,进而控制活性金属铜的缓释行为,并在随后的反应评价过程中发现,催化剂并没有立即表现出最大活性,而是随着反应时间的推移,反应物转化率呈现先逐步上升、后缓慢下降或趋于稳定的趋势。同时对反应后的催化剂进行了氢气程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)数据分析,结果表明在反应过程中有 88.7% 的离子态铜从尖晶石晶格或氧化物中还原脱出,转变为具有催化活性的活性金属铜^[98]。Wang 等^[99]通过转变热响应聚合物层的亲疏水性来调控反应物进入催化活性中心的通道,从而间接控制反应速率,实现了缓释的效果。根据紫外-可见光谱显示,纳米反应器的透光率随温度升高从 100% 突变到 40%,其低临界溶解温度约为 38°C ,并且根据电子自旋共振光谱检测四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)分子中特有的未配对电子信号,谱图中都出现了 $(3450\sim 3550)\times 10^{-4} \text{ T}$ 特征三重峰信号,证明了催化剂具有显著的热响应特性,通过温度变化可以控制反应物进入活性中心^[99]。这种新型的催化剂调控策略为解决混合稠环芳烃加氢中反应物对活性位点动态需求的问题提供了新思路。同样,漫反射红外

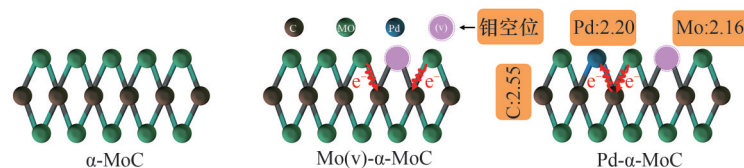


图 8 Mo、C 和 Pd 电子转移示意图^[97]

Fig.8 Schematic illustration of electron transfer among Mo, C, and Pd^[97]

光谱(DRIFTS)通过实时监测催化剂表面在真实反应条件下的振动光谱,直接捕捉关键反应中间体的生成、转化和消耗过程,揭示不同催化剂或反应条件所导致的反应路径差异。将这些先进的表征方法应用于混合稠环芳烃加氢研究中,揭示反应网络动态演变导致目标产物选择性难以预测和调控的问题,进而指导适应复杂体系高性能催化剂的设计。

4 总结与展望

煤焦油中混合稠环芳烃的加氢饱和是制备高能量密度燃料的关键技术。本文通过系统梳理现有研究,明确了其加氢饱和的难题在于竞争吸附与动态演变系统,总结了竞争吸附与动态演变的具体表现形式及其对催化过程的影响。为应对上述挑战,催化剂的设计策略已从优化单一活性转向系统化工程调控。这包括通过构筑具有开放孔道和短扩散路径的结构以克服传质限制,精细调控活性中心与载体酸性以引导反应路径,以及发展抗硫活性相或利用表面修饰技术以抑制催化剂失活。其最终目的在于明确清晰的“催化剂特性-相互作用-加氢性能”构效关系。尽管混合稠环芳烃加氢饱和催化剂的研究已取得一定进展,但该领域仍面临许多不足与挑战。

(1)对复杂原料体系中分子间竞争吸附与动态反应网络的认知仍显不足,尤其缺乏有效的原位动态表征手段。未来研究需将先进的原位谱学技术(如 operando spectroscopy, AP-XPS, ETEM)与多尺度理论计算(DFT, MD)深度融合,以在分子水平上阐明关键中间体的演化路径与催化活性位点的动态结构,从而为催化剂的针对性设计提供理论指导。

(2)传统催化剂的设计策略在选择性调控、原子利用方面面临挑战,因此,需开发可响应环境变化的智能催化剂,创制具有可调孔道与特定表面性质的新型载体,探索新构型的活性位点(如单原子、纳米团簇),以及构筑精准的“限域微环境”以调控反应选择性。

(3)针对组分差异的煤焦油原料,建立定制化的催化剂与工程应用的结合是当前亟待突破的挑战,未来的工作重点应从催化剂本身拓展至整个工艺系统。这要求必须发展稳定、经济的催化剂宏量

制备技术,并通过中试或工业侧线平台,在真实煤焦油原料体系中验证其长周期运行性能。在此过程中,深入揭示催化剂的失活机制并开发高效的再生方案是延长其工业寿命的关键。更为重要的是,需要系统优化催化剂与反应器设计、操作工艺(如级联加氢)的协同匹配,并将研究视角延伸至含S/N/O杂原子化合物的共转化过程,以实现整体工艺的综合效益。

参考文献

- [1] 袁利平. 浅谈煤焦油技术的技术改进[J]. 现代工程项目管理, 2025, 4: 91-93.
Yuan L P. A brief discussion on the technological improvements of coal tar technology[J]. Modern Engineering Project Management, 2025, 4: 91-93.
- [2] 荆洁颖, 田涛, 张雨, 等. 稠环芳烃加氢饱和和催化剂活性调控策略研究进展[J]. 煤炭学报, 2025, 50(7): 3588-3601.
Jing J Y, Tian T, Zhang Y, et al. Research progress on activity regulation strategy of catalysts for hydrogenation saturation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2025, 50(7): 3588-3601.
- [3] Qiao X Y, Wang X R, Tan C R, et al. Precious metals catalyze the saturated hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal tar[J]. Catalysts, 2025, 15(4): 397.
- [4] 刘道诚, 王九占, 荆洁颖, 等. 稠环芳烃加氢饱和和催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(2): 835-844.
Liu D C, Wang J Z, Jing J Y, et al. Research progress on the catalysts for saturated hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(2): 835-844.
- [5] Li D, Li Z, Li W H, et al. Hydrotreating of low temperature coal tar to produce clean liquid fuels[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 100: 245-252.
- [6] Liu X, He L B. The development review on light cycle oil upgrading technology to fuels and petrochemicals[J]. Chemical Engineering Transactions, 2024, 114: 595-600.
- [7] Mei X P, Ma Z X, Yang Y J, et al. Competitive effects of compounding aromatic hydrogen storage carriers in low-pressure hydrogenation reactions[J]. Fuel Processing Technology, 2024, 265: 108143.
- [8] Liu A R, Feng L J, Ou Y Y, et al. Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on phosphorus tailing-modified sludge biochar provides mechanistic insights[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2024, 46(12): 497.
- [9] Beltramone A R, Resasco D E, Alvarez W E, et al. Simultaneous hydrogenation of multiring aromatic compounds over NiMo catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(19): 7161-7166.
- [10] Bai Z, Huang P, Wang L Y, et al. A study on upgrading light coal tar to aerospace fuel[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(5): 694-702.
- [11] Zhu Y H, Li G Y, Yang T, et al. Tracing the composition and structure evolution of oxygen-enriched asphaltenes during the

- hydrotreating of middle-low temperature coal tar[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, **168**: 105780.
- [12] Sun M, Li Y B, Sha S, et al. The composition and structure of *n*-hexane insoluble-hot benzene soluble fraction and hot benzene insoluble fraction from low temperature coal tar[J]. Fuel, 2020, **262**: 116511.
- [13] 陈羽. Ni-Co/NiAlO_x 催化剂结构调控及菲加氢饱和性能研究[D]. 太原:太原理工大学,2023.
- Chen Y. Study on structure regulation and phenanthrene hydrogenation saturation performance of Ni-Co/NiAlO_x catalyst[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2023.
- [14] Jiang J F, Wang Q Y, Wang Y Y, et al. GC/MS analysis of coal tar composition produced from coal pyrolysis[J]. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, 2007, **21**(2): 229-240.
- [15] Li W Y, Wang W, Mu H, et al. Analysis of light weight fractions of coal-based crude oil by gas chromatography combined with mass spectroscopy and flame ionization detection[J]. Fuel, 2019, **241**: 392-401.
- [16] Xu M L, Zhu Y H, Du C P, et al. Multi-scale analysis on the aggregation mechanism of oxygen-rich coal-derived asphaltene molecules[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, **387**: 122640.
- [17] Kalenchuk A, Bogdan V, Dunaev S, et al. Influence of steric factors on reversible reactions of hydrogenation-dehydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons on a Pt/C catalyst in hydrogen storage systems[J]. Fuel, 2020, **280**: 118625.
- [18] Hosseini M S, Chartrand P. Critical assessment of thermodynamic properties of important polycyclic aromatic hydrocarbon compounds (PAHs) in coal tar pitch at typical temperature ranges of the carbonization process[J]. Calphad, 2021, **74**: 102278.
- [19] Zhao Z M, Zhang Y, Chen Y, et al. Unveiling the Ni²⁺ coordination sites effect of Ni-Al spinel catalysts for phenanthrene hydrogenation saturation[J]. Chemical Engineering Science, 2024, **299**: 120450.
- [20] Morales-Valencia E, Castillo-Araiza C O, Giraldo S A, et al. Kinetic assessment of the simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and the hydrogenation of diverse polyaromatic structures[J]. ACS Catalysis, 2018, **8**(5): 3926-3942.
- [21] 刘道诚. Ni基尖晶石结构催化剂制备及菲加氢饱和性能研究[D]. 太原:太原理工大学,2021.
- Liu D C. Synthesis of Ni-based catalysts with spinel structure and its hydrogenation saturation performance of phenanthrene[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.
- [22] 陈羽, 李泽, 荆洁颖, 等. Co掺杂对Ni/NiAlO_x催化剂结构和菲加氢饱和性能的影响[J]. 煤炭学报, 2023, **48**(3): 1413-1424.
- Chen Y, Li Z, Jing J Y, et al. Effect of Co doping on structure and phenanthrene hydrogenation saturation of Ni/NiAlO_x catalyst[J]. Journal of Coal Science & Engineering, 2023, **48**(3): 1413-1424.
- [23] Campisi D, Lamberts T, Dzade N Y, et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and C₆₀ onto forsterite: C-H bond activation by the Schottky vacancy[J]. ACS Earth & Space Chemistry, 2022, **6**(8): 2009-2023.
- [24] Held H, Freund H. Identification of mass transfer limitations by kinetic modeling of a technical-scale trickle bed reactor for the hydrogenation of viscous aromatics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, **63**(1): 147-162.
- [25] Wang S D, Wang Y X, Wu X R, et al. Pore-size dependent catalytic activity of supported Pd catalysts for selective hydrogenation of nitrile butadiene rubber[J]. Chemical Engineering Science, 2023, **273**: 118629.
- [26] Reizer E, Fiser B. Potential reaction initiation points of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, **15**(6): 103839.
- [27] Reizer E, Tokaji G M, Palusiak M, et al. The first step of polycyclic aromatic hydrocarbon growth—a case study of hydrogen abstractions by •H, •OH, and •CH₃ radical[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2024, **1234**: 114530.
- [28] Zhou Y M, Shi L B, Qi S T, et al. Exploring the dehydrogenation reaction pathway of perhydro-polycyclic aromatic hydrocarbons over the Pt/Al₂O₃ catalyst as liquid organic hydrogen carriers by *in situ* DRIFT[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2023, **127**(5): 1179-1189.
- [29] Dang Y, Liu Y B, Feng X, et al. Effect of dispersion on the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons over the γ -Al₂O₃ (110) surface[J]. Applied Surface Science, 2019, **486**: 137-143.
- [30] Ge Y N, Zhang C C, Hu X Y, et al. Gas-phase formation of large, astronomically relevant polycyclic aromatic hydrocarbon clusters[J]. The Astrophysical Journal Supplement Series, 2025, **276**(1): 26.
- [31] Zhao L, Prendergast M B, Kaiser R I, et al. Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons by phenyl addition-dehydrocyclization: the third way[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, **58**(48): 17442-17450.
- [32] Zhou H Y, Zhou C D, Tang S Y, et al. High efficiency solution synthesis of aryl-aryl linked two-dimensional covalent organic frameworks with remarkable adsorption performance for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. Materials Letters, 2022, **307**: 131002.
- [33] Lylykangas M S, Rautanen P A, Krause A O I. Liquid-phase hydrogenation kinetics of multicomponent aromatic mixtures on Ni/Al₂O₃[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, **41**(23): 5632-5639.
- [34] Cherkasov N, Asano S, Tsuji Y, et al. Mechanistic origins of accelerated hydrogenation of mixed alkylaromatics by synchronised adsorption over Rh/SiO₂[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2023, **8**(6): 1341-1348.
- [35] Rautanen P A, Lylykangas M S, Aittamaa J R, et al. Liquid-phase hydrogenation of naphthalene and tetralin on Ni/Al₂O₃: kinetic modeling[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, **41**(24): 5966-5975.
- [36] Li G N, Zhao Z, Mou T, et al. Experimental and computational kinetics study of the liquid-phase hydrogenation of CC and CO bonds[J]. Journal of Catalysis, 2021, **404**: 771-785.
- [37] 毛国强. 甲基萘和萘的催化加氢及其相互影响[D]. 大连:大连理工大学, 2010.
- Mao G Q. Mutual influence of naphthalene hydrogenation and methylnaphthalene hydrogenation[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [38] Ma Y M, Wei X Y, Zhou X, et al. Microwave-assisted hydrogen transfer to anthracene and phenanthrene over Pd/C[J]. Energy & Fuels, 2009, **23**(2): 638-645.
- [39] Qin X L, Yu W X, Ye L, et al. Reaction laws of polycyclic aromatic hydrocarbons and heteroatomic compounds in hydrocracking process[J]. Fuel, 2023, **332**: 126242.
- [40] Yue X M, Wei X Y, Zhang S Q, et al. Hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons over a solid superacid[J]. Fuel Processing

- Technology, 2017, **161**: 283–288.
- [41] Roshanaei A, Abghari S Z, Sadighi S, et al. Insight in the phenomena included in loss of the activation of industrial hydrotreating catalyst through an innovative accelerated deactivation procedure and kinetic modeling[J]. Fuel Processing Technology, 2025, **269**: 108186.
- [42] Lee Y K, Oyama S T. Sulfur resistant nature of Ni₂P catalyst in deep hydrodesulfurization[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, **548**: 103–113.
- [43] Vlasova E N, Porsin A A, Aleksandrov P V, et al. Co-processing of rapeseed oil: straight Run gas oil mixture: comparative study of sulfide CoMo/Al₂O₃-SAPO-11 and NiMo/Al₂O₃-SAPO-11 catalysts [J]. Catalysis Today, 2021, **378**: 119–125.
- [44] Yi P, Zuo X Z, Liang N, et al. Molecular clusters played an important role in the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on carbonaceous materials[J]. Chemosphere, 2022, **302**: 134772.
- [45] Shimada I, Uno C, Watanabe Y, et al. Catalytic cracking of three-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of hydrogen donors[J]. Fuel Processing Technology, 2022, **232**: 107267.
- [46] Ocsachoque M A, Eugenio Russman J I, Irigoyen B, et al. Experimental and theoretical study about sulfur deactivation of Ni/CeO₂ and Rh/CeO₂ catalysts[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, **172**: 69–76.
- [47] Dabros T M H, Gaur A, Pintos D G, et al. Influence of H₂O and H₂S on the composition, activity, and stability of sulfided Mo, CoMo, and NiMo supported on MgAl₂O₄ for hydrodeoxygenation of ethylene glycol[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, **551**: 106–121.
- [48] Gutierrez A, Turpeinen E M, Viljava T R, et al. Hydrodeoxygenation of model compounds on sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: role of sulfur-containing groups in reaction networks[J]. Catalysis Today, 2017, **285**: 125–134.
- [49] Nascimento I G, Campos Machado M D S, De Mello M D, et al. Enhancing simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions: kinetic modeling of stacked NiMoP and CoMoP catalysts beds[J]. Catalysis Today, 2025, **443**: 114954.
- [50] De Souza Guedes Junior G, Gigante Nascimento I, Ahmad M, et al. Kinetics of simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions using CoMoP/Al₂O₃ and NiMoP/Al₂O₃[J]. Chemical Engineering Science, 2023, **275**: 118725.
- [51] Liu X Y, Pan Y, Huang Y C, et al. Electron-rich Ni₃Zn strongly interacted on ZnO promoter for deep hydrogenation of phenanthrene in dibenzothiophene[J]. Chemical Engineering Science, 2024, **299**: 120404.
- [52] Rangarajan S, Mavrikakis M. DFT insights into the competitive adsorption of sulfur-and nitrogen-containing compounds and hydrocarbons on co-promoted molybdenum sulfide catalysts[J]. ACS Catalysis, 2016, **6**(5): 2904–2917.
- [53] Horáček J, Kubička D. Bio-oil hydrotreating over conventional CoMo & NiMo catalysts: the role of reaction conditions and additives[J]. Fuel, 2017, **198**: 49–57.
- [54] Salmi T, Murzin D Y, Mikkola J P, et al. Advanced kinetic concepts and experimental methods for catalytic three-phase processes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, **43**(16): 4540–4550.
- [55] Glišić S B, Orlović A M, Glišić S B, et al. The influence of hydrodearomatization reaction kinetics on the modelling of sulphur and aromatics removal from diesel fuel in an industrial hydrotreating process[J]. Energies, 2021, **14**(15): 4616.
- [56] Reizer E, Csizmadia I G, Palotás Á B, et al. Formation mechanism of benzo(a)pyrene: one of the most carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)[J]. Molecules, 2019, **24**(6): 1040.
- [57] Jin H F, Farooq A. C₇ reaction mechanism and its self-imitation in the kinetic modeling of PAH formation[J]. Combustion and Flame, 2023, **253**: 112816.
- [58] Han B, Ma P C, Cong X F, et al. Chromium- and cobalt-catalyzed, regiocontrolled hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons: a combined experimental and theoretical study[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, **141**(22): 9018–9026.
- [59] Bresó-Femenia E, Chaudret B, Castillón S. Selective catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons promoted by ruthenium nanoparticles[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, **5**(5): 2741–2751.
- [60] Wang Y L, Zhao R, Ackermann L. Electrochemical syntheses of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. Advanced Materials, 2023, **35**(49): 2300760.
- [61] Shimada I, Takizawa K, Fukunaga H, et al. Catalytic cracking of polycyclic aromatic hydrocarbons with hydrogen transfer reaction [J]. Fuel, 2015, **161**: 207–214.
- [62] Fu W Q, Zhang L, Wu D F, et al. Mesoporous zeolite-supported metal sulfide catalysts with high activities in the deep hydrogenation of phenanthrene[J]. Journal of Catalysis, 2015, **330**: 423–433.
- [63] Guan Q X, Yun G X, Li W. Tuning hydrodearomatization performance of interstitial Ni₃W alloy catalyst by controlling the doping of a small amount of tungsten[J]. Catalysis Today, 2021, **364**: 202–210.
- [64] Zhong J, Zhu W, Wang C Y, et al. Transformation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and hydrogen production during the gasification of coking sludge in supercritical water[J]. Chemosphere, 2022, **300**: 134467.
- [65] Niu X P, Zhao R, Han Y X, et al. Highly dispersed platinum clusters anchored on hollow ZSM-5 zeolite for deep hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Fuel, 2022, **326**: 125021.
- [66] Bukowski B C, Son F A, Chen Y W, et al. Insights into mass transfer barriers in metal-organic frameworks[J]. Chemistry of Materials, 2022, **34**(9): 4134–4141.
- [67] Ren S Y, Li L S, Li Y C, et al. Development and field application of a diffusive gradients in thin-films passive sampler for monitoring three polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives and one polycyclic aromatic hydrocarbon in waters[J]. Water, 2024, **16**(5): 684.
- [68] Bai B Y, Qiang L Y, Jia Y L, et al. Effect of nickel-based catalysts with nanolamellar structure on catalytic hydrogenation of pyrene: combining experiment and calculation[J]. Fuel, 2024, **365**: 131133.
- [69] Oh S K, Ku H, Han G B, et al. Hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons over Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts in a trickle bed reactor[J]. Catalysis Today, 2023, **411–412**: 113831.
- [70] Jia Y L, Bai B Y, Wang J, et al. NiMo-MMO catalyst derived from LDHs precursors toward the deep hydrogenation of pyrene[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, **76**: 201–210.

- [71] Chen S, Yan H M, Tseng J, et al. Synthesis of metal–nitrogen–carbon electrocatalysts with atomically regulated nitrogen–doped polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, **146**(20): 13703–13708.
- [72] Zhang K L, Meng Q L, Wu H H, et al. Selective hydrodeoxygenation of aromatics to cyclohexanols over Ru single atoms supported on CeO₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(45): 20834–20846.
- [73] Jiang Z S, Feng Y C, Gou Y, et al. N, P dual–doped carbons as metal–free catalysts for hydrogenation[J]. *ACS Omega*, 2024, **9**(39): 40424–40432.
- [74] Jiang L, Li X, Ma Y Q, et al. Oxygen–doped carbon–supported palladium nanoparticles boost the tandem hydrogenation–acetalization–hydrogenolysis of phenols and diphenyl ethers to cyclohexyl ethers[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**(1): 4997.
- [75] Zhang J H, Hu W D, Qian B B, et al. Tuning hydrogenation chemistry of Pd–based heterogeneous catalysts by introducing homogeneous–like ligands[J]. *Nature Communications*, 2023, **14**(1): 3944.
- [76] Sangjun P, Nuangjumnong S, Hunsiri W, et al. Elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons in light cycle oil *via* hydrogenation over NiMo–based catalysts[J]. *Science, Engineering and Health Studies*, 2024: 24020010.
- [77] Henprasertae S, Buarod E, Goodwin V, et al. Enhancement of hydrodearomatization catalyst by Brønsted acid site of Al₂O₃ support for clean diesel production[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2023, **1199**(1): 012037.
- [78] Xin Y Y, Zheng Z X, Luo Z C, et al. The influence of pore structures and Lewis acid sites on selective hydrogenolysis of guaiacol to benzene over Ru/TS–1[J]. *Green Energy & Environment*, 2022, **7**(5): 1014–1023.
- [79] Joshi Y V, Mennito A S, Brown S H, et al. Ultra–low hydrogen content bowl–shaped polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum[J]. *Fuel*, 2021, **301**: 121066.
- [80] Marlinda L, Al–Muttaqii M, Roesyadi A, et al. Effect of cobalt supported on the hierarchical Ni/HZSM–5 catalyst in hydrocracking of Sunan candlenut oil (*reutealis trisperma* (Blanco) airy shaw)[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, **1442**(1): 012048.
- [81] 周可. 蒽在贵金属催化剂上的选择性加氢研究[D]. 西安:西北大学, 2018.
- Zhou K. Selective hydrogenation of anthracene over noble metal catalysts[D]. Xi'an: Northwest University, 2018.
- [82] Melián–Cabrera I, Mercadal J J, Mayoral A, et al. On the surface area per volumetric loading: its pronounced improvement in densely–packed SWCNT by double–function purification[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, **366**: 112940.
- [83] Contescu C I, Arregui–Mena J D, Campbell A A, et al. Development of mesopores in superfine grain graphite neutron–irradiated at high fluence[J]. *Carbon*, 2019, **141**: 663–675.
- [84] Kamedulski P, Skorupska M, Binkowski P, et al. High surface area micro–mesoporous graphene for electrochemical applications [J]. *Scientific Reports*, 2021, **11**(1): 22054.
- [85] Lenne Q, Leroux Y R, Lagrost C. Surface modification for promoting durable, efficient, and selective electrocatalysts[J]. *ChemElectroChem*, 2020, **7**(11): 2345–2363.
- [86] Yao J R, Wang L, Xie D, et al. Nanocarbon–based catalysts for selective nitroaromatic hydrogenation: a mini review[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, **10**: 1000680.
- [87] Kwon S G, Chattopadhyay S, Shibata T, et al. Surface engineering of Pt nanocatalysts with transition metal oleates for selective catalysis: a case study on the hydrogenation of α,β –unsaturated aldehydes[J]. *Nanoscale*, 2025, **17**(15): 9391–9400.
- [88] Shen C Y, Wang Y B, Yao J, et al. Bio–inspired self–activating polydimethylsiloxane–modified CrO₃/Al₂O₃ catalyst for acetylene semihydrogenation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(23): e202504399.
- [89] Hyun K, Yun S, Choi M. Synergistic combination of inorganic and organic promoters on palladium catalysts for effective acetylene partial hydrogenation[J]. *ACS Catalysis*, 2024, **14**(5): 2938–2948.
- [90] Ramos–Yataco J, Zhang X R, Alayoglu S, et al. Gas–phase surface modification to control catalyst structure and yields in methane dehydroaromatization[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, **377**: 113227.
- [91] Ramteke A V, Bhatia D, Pant K K. Selective cracking of light cycle oil to monoaromatics over non–noble bifunctional zeolite–supported Ni and NiW catalysts[J]. *Fuel*, 2024, **358**: 130085.
- [92] Hart A, Adam M, Robinson J P, et al. Hydrogenation and dehydrogenation of tetralin and naphthalene to explore heavy oil upgrading using NiMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalysts heated with steel balls *via* induction[J]. *Catalysts*, 2020, **10**(5): 497.
- [93] Mettu A, Loke N, Patil V, et al. Hydrocracking of di– and triaromatic hydrocarbons to monoaromatics over mixed bi–functional catalysts[J]. *Catalysis Research*, 2022, **02**(03): 021.
- [94] Sakharov M, Koledina K, Gubaydullin I, et al. Optimal control of hydrocarbons' hydrogenation with catalysts[J]. *Mathematics*, 2024, **12**(22): 3570.
- [95] Li Y Y, Wu Z L. A review of *in situ*/operando studies of heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *Catalysis Today*, 2023, **420**: 114029.
- [96] Liu Y N, Fu F Z, McCue A, et al. Adsorbate–induced structural evolution of Pd catalyst for selective hydrogenation of acetylene[J]. *ACS Catalysis*, 2020, **10**(24): 15048–15059.
- [97] Ma Y F, Liu J B, Chen M, et al. Selective hydrogenation of naphthalene to decalin over surface–engineered α –MoC based on synergy between Pd doping and Mo vacancy generation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(25): 2112435.
- [98] 覃发玠, 刘雅杰, 庆绍军, 等. 甲醇制氢铜铝尖晶石缓释催化剂的研究——不同铜源合成的影响[J]. *燃料化学学报*, 2017, **45**(12): 1481–1488.
- Qin F J, Liu Y J, Qing S J, et al. Cu–Al spinel as a sustained release catalyst for H₂ production from methanol steam reforming: effects of different copper sources[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, **45**(12): 1481–1488.
- [99] Wang X W, Zhu X K, Zhou L P, et al. Thermo–responsive polymer–based catalytic nanoreactors for controllable catalysis of selective oxidation of alcohols in water[J]. *Polymer Chemistry*, 2023, **14**(40): 4643–4651.