

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.20251466

多级孔 Ni-Mo/Y 催化煤焦油加氢裂化制高芳潜石脑油工艺参数优化及作用机制研究

邢申康¹, 周晓东^{1,3}, 张兴祖¹, 王超², 唐亚昆^{1,3}, 王顺武^{1,3}, 李光俊^{1,3}, 陈步宁³, 向辉³, 孙显锋³, 张庆军², 刘浪^{1,3}

(¹新疆大学 化学学院 省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046; ²中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045; ³哈密富油煤研究院, 新疆 哈密 839000)

摘要: 在能源转型背景下, 利用煤焦油通过加氢裂化技术生产芳烃是实现“减油增化”的重要途径。本文采用多级孔 Ni-Mo/Y 催化剂, 在固定床反应器中考察了温度、压力与空速对煤焦油加氢裂化产物分布及芳烃含量的影响, 重点研究工艺参数对芳烃转化和单环烷烃保留之间的协同调控机制。结果表明, 温度和空速具有关键调控作用, 在 366 °C 时、0.50 h⁻¹ 时转化率与芳潜达最优平衡。温度过低或空速过高则多环芳烃转化不足, 反之易导致单环烷烃过度裂解; 提高压力主要促进芳烃加氢并抑制裂解。在最优工艺参数 (366 °C, 15.0 MPa, 0.50 h⁻¹) 下, 转化率、重石脑油产率及芳烃含量分别达到 71.0 %、52.0 % 和 61.89 %。本文阐明了工艺参数在多级孔分子筛催化剂催化煤焦油制高芳潜石脑油中的作用机制, 对推动煤焦油高值转化和芳烃生产多元化发展具有重要指导意义。

关键词: 煤焦油; 加氢裂化; 催化剂; 多孔介质; 固定床

中图分类号: TQ522.64

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Optimization of Process Parameters and Mechanism Study on Hierarchical Pore Ni-Mo/Y Catalyzed Hydrocracking of Coal Tar to High-Aromatics Potential Naphtha

XING Shenkang¹, ZHOU Xiaodong^{1,3}, ZHANG Xingzu¹, WANG Chao², WANG Shunwu^{1,3}, LI Guangjun^{1,3}, CHEN Buning^{1,3}, XIANG Hui³, SUN Xianfeng³, ZHANG Qingjun³, LIU Lang²

(¹State Key Laboratory of Chemistry and Utilisation of Carbon-Based Energy Resources, School of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, Xinjiang; ²Sinopec (Dalian) Petrochemical Research Institute Company, Limited, Dalian 116000, Liaoning Province; ³Hami Rich-Oil Coal Research Institute, Hami 839000, Xinjiang)

Abstract: Under the strategic background of low-carbon transformation of the energy structure, utilizing the rich aromatic hydrocarbon structure in coal tar and producing aromatics through hydrocracking technology is one of the

收稿日期: 2025-12-26 修回日期: 2026-03-08

通信作者: 刘浪(1973—),女,博士,教授,liulang@xju.edu.cn;张庆军(1983—),男,硕士,副研究员,zhangqingjun.fshy@sinopec.com

第一作者: 邢申康(2001—),男,硕士研究生,884185235@qq.com

基金项目: 新疆维吾尔自治区重大科技专项资助(2024A01009);国家重点研发计划资助(2023YFB4103800);新疆维吾尔自治区“天山英才”科技创新团队(2024TSYCTD0002)

引用本文: 邢申康,周晓东,张兴祖,王超,唐亚昆,王顺武,李光俊,陈步宁,向辉,孙显锋,张庆军,刘浪.多级孔 Ni-Mo/Y 催化煤焦油加氢裂化制高芳潜石脑油工艺参数优化及作用机制研究[J].化工学报,DOI: 10.11949/0438-1157.20251466

Citation: XING Shenkang, ZHOU Xiaodong, ZHANG Xingzu, WANG Chao, WANG Shunwu, LI Guangjun, CHEN Buning, XIANG Hui, SUN Xianfeng, ZHANG Qingjun, LIU Lang. Optimization of Process Parameters and Mechanism Study on Hierarchical Pore Ni-Mo/Y Catalyzed Hydrocracking of Coal Tar to High-Aromatics Potential Naphtha[J]. CIESC Journal, DOI: 10.11949/0438-1157.20251466

key approaches to achieving the goal of "reducing oil and increasing chemicals". In this paper, using coal tar as the raw material and hierarchical pore Ni-Mo/Y catalyst, the effects of temperature, pressure and space velocity on the product distribution and aromatic hydrocarbon potential content of medium and low-temperature coal tar hydrocracking were investigated in a 100 mL fixed-bed reactor. We focused on the synergistic regulation of process parameters for aromatic hydrocracking and monocyclic alkane retention. Results show that reaction temperature and space velocity are key to controlling product selectivity. At 366 °C and 0.50 h⁻¹, we achieved an optimal balance between conversion and aromatic potential. Lower temperatures or higher space velocity can prevent the full hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons. While the opposite conditions cause excessive cracking of monocyclic cycloalkanes and reduce aromatic potential. Additionally, higher reaction pressure mainly enhances aromatic hydrogenation and inhibits excessive cracking. Under optimal conditions (366 °C, 15.0 MPa, 0.50 h⁻¹), coal tar conversion, heavy naphtha yield, and aromatic potential reached 71.0 %, 52.0 %, and 61.89 %, respectively. This work clarifies the mechanism of action of process parameters in the process of multi-stage porous molecular sieve catalytic hydrocracking of coal tar to produce high-aromatic potential naphtha, which is of great guiding significance for promoting the high-value conversion of coal tar and the diversified development of aromatics production technology.

Keywords: coal tar; hydrocracking; catalyst; porous media; fixed-bed

引 言

在全球能源结构低碳转型与中国“双碳”战略深化的背景下,中国燃料油消费已呈平台化趋势^[1],国际能源署指出2024年中国汽柴油需求已接近平台期,与此同时,新能源汽车的普及正持续压缩燃油需求^[2]。相反,乙烯与芳烃等化工原料需求显著增长,2025年乙烯需求约5749万吨/年、对二甲苯需求达4146万吨/年,凸显“减油增化”转型的紧迫性^[3]。尤其是轻质芳烃BTX主要来自石油路线,面临资源短缺问题。我国煤炭资源储量丰富,其热解产生的煤焦油富含芳香组分,却主要用于生产低附加值燃料油^[4-5],将其高效转化为BTX等化学品,对实现煤炭资源清洁高值化利用具有重要战略意义^[6]。

煤焦油加氢裂化是制备高芳潜石脑油并提升芳烃收率的关键过程。该过程依赖于金属-酸双功能催化剂的协同作用,即酸性位点催化C-C键断裂与异构化,金属位点(如Pt、Pd、Ni-Mo)提供加氢功能^[7]。与传统石油基减压瓦斯油(VGO)体系相比,煤焦油呈现出显著不同的分子特征:含有大量且分子尺寸较大的芳烃。在依托传统微孔分子筛(如Y型沸石,典型孔径<0.74 nm)的催化体系中,VGO所富含的长链烷烃可实现相对顺畅的扩散;相反,煤焦油中的大分子则受限于极大的空间位阻效应,难以有效接触孔道内部的活性位点。此外,煤焦油体

系内高浓度的杂原子化合物极易在孔口诱发积炭,进而引发孔道堵塞。综上所述,单纯依托常规微孔催化剂已无法适配煤焦油深度加氢裂化的需求,故必须引入介孔单元以构筑多级孔道网络体系,从而解除大分子的扩散受限并提供容纳积炭的空间。为此,研究者通过优化催化剂孔结构进行了大量探索。在模型化合物(如萘、菲等)研究中,构筑多级孔道催化剂被证实可有效改善传质、抑制副反应。例如,对萘加氢裂化,Kong等^[8]通过后处理Y分子筛构建多级孔Ni/Y催化剂,形成约5.2 nm的晶内介孔,使BTX收率从41%提升至63%。Dong等^[9]利用Pt@SSZ-13@β核壳催化剂,利用SSZ-13的微孔(0.38 nm)物理阻隔大分子接触金属位点,同时利用外层β沸石壳层提供的丰富介孔(孔容0.11 cm³·g⁻¹)强化扩散,结合空间限域与氢溢流效应,使BTX选择性从18%提升至44.1%。在菲为模型化合物方面, Lee等^[10]采用不同介孔比例的Ni-W/HY催化剂,通过引入约3.2 nm的均一介孔使载体介孔孔容增至0.49 cm³·g⁻¹,实现了菲的高转化与单环芳烃高选择性,单环芳烃收率由常规微孔催化剂的43.3%提升至48.4%。Kim等^[11]采用具有丰富晶间介孔(平均孔径约10 nm,介孔孔容高达0.39 cm³·g⁻¹)的纳米β沸石负载Ni₂P,将混合原料中的BTX收率从30.5%提升至42.3%。上述研究表明,多级孔催化剂在多环芳烃加氢裂化过程调控具有显著优势,可促进多环芳烃在分子筛孔道内部的扩散与传质。

但采用贵金属负载^[9,12-13],以及昂贵模板剂、多步水热晶化法等复杂的多级孔构建方法^[14-16]阻碍了其工业化应用进程。

煤焦油在常温下为一种粘稠状的液体,主要由烷烃、烯烃、芳烃和含氧、氮、硫等杂原子构成的复杂混合物^[17],模型化合物难以代表真实油品。在真实油品体系,Zhang等^[18]探究了采用多级孔Ni-Mo/Y催化剂在轻柴油(含29.9%双环芳烃)加氢裂化中的应用。在4.0 MPa、空速2.0 h⁻¹、240-360 °C的条件下,烷基苯选择性高达27.5%,凸显了多级孔在改善大分子传质与产物选择性上的优势。Parsapur等^[19]开发了有序介孔Y型沸石负载的Ni-Mo-S/Y催化剂,用于直馏减压瓦斯油(VGO)加氢裂化,在400 °C、5.0-9.0 MPa、空速1.0 h⁻¹的条件下,转化率达到91.5%,石脑油收率达69.1%,内部积炭降低42-57%,验证了多级孔结构在提高转化效率与稳定性方面的潜力。Palos等^[20]报道了Pt-Pd/USY-ASA(无定形硅铝)-Al₂O₃催化剂在塑料裂解油(PPO)与VGO混合进料中的性能。含50%ASA的催化剂具有丰富的介孔结构(平均孔径9 nm),在440 °C、8.0

MPa下,实现了75.9%的转化率,石脑油收率为33.2%。上述研究以石油馏分取得了显著进展,但多级孔结构在真实煤焦油加氢裂化过程中的调控机制以及工艺参数协同优化等方面缺乏系统认识。

本文采用自主研发的Ni-Mo/Y催化剂,具有丰富介孔-微孔多级孔结构,且酸性中心可接近性好。同时,聚焦反应温度、压力和空速等关键工艺参数在真实煤焦油加氢裂化过程中的调控机制,开发兼具原料适应性、操作稳定性与高选择性的煤焦油制高芳潜石脑油工艺,为优化煤焦油制高芳潜石脑油工艺提供科学依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验样品

以新疆哈密中低温煤焦油加氢精制产物(由哈密某厂提供)为原料,开展加氢裂化实验。

本文多级孔Ni-Mo/Y催化剂采用水热、酸和盐交替强化的复合脱铝与表面修饰相结合的策略制备,来自于中石化(大连)石油化工研究院有限公司,其具体参数如表1。

表1 Ni-Mo/Y的元素分析和结构性质

Table 1 The elemental analysis and texture properties of Ni-Mo/Y

元素分析(wt.%)				结构性质				
Al	Si	Mo	Ni	$S_{BET}^{①}/m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{total}^{②}/cm^3 \cdot g^{-1}$	$V_{micro}^{③}/cm^3 \cdot g^{-1}$	$V_{meso}^{④}/cm^3 \cdot g^{-1}$	$D_p^{⑤}/nm$
18.65	17.01	9.66	4.57	424.69	0.35	0.12	0.24	3.3

注:① BET比表面积基于相对压力(P/P_0)为0.05-0.30的吸附数据计算得出②在 $P/P_0=0.99$ 条件下测定的总孔体积③通过t-plot法获得的微孔体积④采用BJH法计算的中孔体积⑤通过公式 $4V_{total}/S_{BET}$ 计算的平均孔径

1.2 加氢裂化评价实验

裂化装置工艺流程如图1所示,实验采用固定床两段串联反应装置,包括两台反应器(316 L材质,内径28 mm,总长1750 mm)。第一反应器装填Ni-Mo/Al₂O₃加氢精制催化剂,装填量100 mL。第二反应器装填Ni-Mo/Y加氢裂化催化剂,装填量100 mL。各反应器催化剂均采用稀释均匀堆积方式装填,以石英砂稀释三倍。两端装填Φ6尺寸瓷球。反应前,以2.5 wt.% CS₂的柴油为硫化剂,在15.0 MPa,320 °C,1.0 h⁻¹的空速下恒温硫化8 h。预硫化完成后切换原料。由于原料氮含量较高,需通过调节精制段反应器的温度来控制精制产物中的N含量,确保进入加氢裂化段的原料氮含量低于10 mg/kg,从而防止加氢裂化催化剂中毒。

加氢裂化反应转化率(x)、液体产率(Y_{liq})、气体

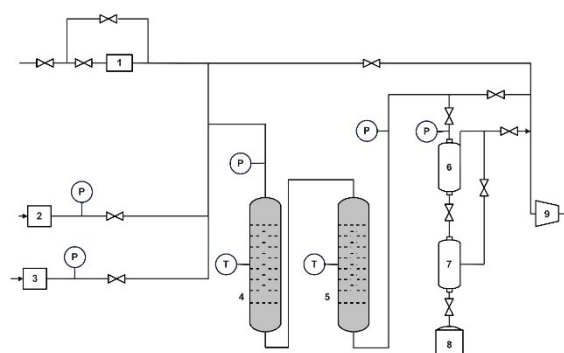


图1 加氢裂化装置工艺流程图(1)气体流量计,(2)预硫化泵,(3)反应原料泵,(4)一级反应器,(5)二级反应器,(6)高压分离器,(7)低压分离器,(8)产品罐,(9)背压阀

Fig. 1 Schematic diagram of the hydrocracking evaluation unit (1) gas flow meter, (2) pre-sulphurisation pump, (3) reaction feedstock pump, (4) primary reactor, (5) secondary reactor, (6) high-pressure separator, (7) low-pressure separator, (8) product tanks, and (9) backpressure valve

产率(Y_{gas})、轻石脑油产率(Y_{ln})、重石脑油产率(Y_{hn})、和芳潜含量(AP)等计算公式见式(2-1)至(2-7)。同时,为更加全面评估反应温度对重石脑油的实际利用价值的影响,引入芳潜产率指标(Y_{AP}),以同步考虑重石脑油芳潜含量与重石脑油产率的协同变化。各计算公式的定义如下:

$$x = \frac{m_{feed} - m_{unconv}}{m_{feed}} \times 100\% \quad (2-1)$$

$$Y_{liq} = \frac{m_{liquid}}{m_{feed}} \times 100\% \quad (2-2)$$

$$Y_{gas} = x - Y_{liq} \quad (2-3)$$

$$Y_{ln} = \frac{m_{ln}}{m_{feed}} \times 100\% \quad (2-4)$$

$$Y_{hn} = \frac{m_{hn}}{m_{feed}} \times 100\% \quad (2-5)$$

$$AP = 0.93 \times w_{C6N} + 0.94 \times w_{C7N} + 0.95 \times w_{C8N} + 0.95 \times w_{C9N} + 0.96 \times w_{C10N} + \sum w_{C6-C10A} \quad (2-6)$$

$$Y_{AP} = AP \times Y_{hn} \quad (2-7)$$

其中, m_{feed} 为原料质量; m_{unconv} 为反应后的重质油(>177 °C)质量; m_{liquid} 为反应后轻石脑油(<65 °C)和重石脑油($65-177$ °C)总量; $w_{C_{xN}}$ 为对应碳数的环烷烃, $w_{C6-C10A}$ 为碳数在C6-C10的芳烃; m_{ln} 为产物中轻石脑油质量; m_{hn} 为产物中重石脑油质量。

在加氢裂化工艺参数优化过程中,本文主要通过调节以下三个工艺参数调控加氢裂化反应性能:

温度:354、360、366、372、378 °C;

压力:10.0、11.0、12.0、13.0、14.0、15.0 MPa;

空速:0.35、0.50、0.65、0.80、0.95 h⁻¹。

通过对比产物分布、转化率与芳潜能力,筛选出最优反应条件,以实现高芳潜石脑油的高效制备。

1.3 分析与检测

反应后所得液相产物经常压分馏装置进行初步分离,依据沸点范围划分为三个馏分区间: <65 °C(轻石脑油)、 $65-177$ °C(重石脑油)、 >177 °C(重质油,即未转化油),原料中重质油组分约占90%。

重石脑油馏分中的芳潜组分采用多维气相色谱法进行定性定量分析,参照GB/T 28768-2012标准执行。实验使用Agilent 6890N气相色谱仪(Agilent Technologies, USA),配备Agilent 19091S色谱柱($50 \text{ m} \times 200 \mu\text{m} \times 0.50 \mu\text{m}$)。进样方式为分流进样,进样口温度250 °C;程序升温条件为:初始温度35 °C(保持15 min),以2 °C/min升至200 °C(保持10 min)。载气为高纯氮气,流速60 mL/min。检测器采用火焰离子化检测器(FID),温度320 °C。所得

谱图经Chroma TOF软件解析,结合NIST 20谱库进行定性分析,采用峰面积归一化法进行定量分析。

采用模拟蒸馏气相色谱法分析液体产物的馏分分布,分析仪器为Agilent 7890B气相色谱仪,严格按照ASTM D7169-2016标准执行。色谱柱采用CP7570 SimDis专用色谱柱($5 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 0.88 \mu\text{m}$)。进样口温度350 °C,进样量1.0 μL;程序升温:初始温度35 °C(保持0.5 min),以15 °C/min升至430 °C(保持10 min)。检测器为火焰离子化检测器(FID),温度380 °C。数据由SimDis Expert软件处理,得到累积分布曲线和馏分收率。

液体全产物的族组成采用气相色谱-质谱联用仪分析,参照SH/T 0606-2005标准执行。实验使用Agilent 7890B气相色谱-5977C质谱联用仪(GC-MS)。色谱柱为HP-5MS($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$),进样口温度290 °C,不分流进样,载气为氦气,流速1.0 mL/min。程序升温条件:初始温度60 °C(保持1 min),以5 °C/min升至310 °C(保持10 min)。质谱检测条件:电离方式为电子轰击(EI, 70 eV),传输线温度300 °C,离子源温度230 °C,全扫描模式($m/z = 35-650$)。所得质谱图与NIST 20谱库进行比对定性,采用归一化法进行定量分析。需要特别说明的是,族组成分析反映的是全液体产物的分子结构分布,而不仅限于重石脑油馏分。该结果用于揭示不同反应条件下目标结构(如单环烷烃)的生成趋势及结构转化路径的演变。

2 实验结果与讨论

2.1 原料的组成与理化性质分析

原料的馏分分布、元素分析等基础分析结果见表2。由表2可知,该原料具有高碳含量(86.29%)、低杂质(氮、硫含量分别为0.07%和<0.01%)以及宽馏程(IBP-FBP为81.6-561 °C)的特点。其中,极低的氮含量可有效减弱对催化剂酸性中心的中和作用^[21],从而延长催化剂寿命。较高的氢碳原子比(H/C=1.78)表明其烃类组成饱和程度较高^[22]。与未精制煤焦油相比,精制后原料在密度、元素组成及馏程分布上均发生了根本性转变。如密度显著降低、H含量显著提升、S、N杂质含量下降、H/C增加,这证实其已由富含杂原子和多环芳烃的重质芳香类组分加氢精制为一定程度的饱和烃类化合物。馏程分布大幅前移,初馏点降低且馏分收窄,说明其中

轻质馏分比例显著增加。此外,原料中N含量为0.07%,为避免加氢裂化催化剂中毒失活,本文采用一段精制反应器以进行深度脱氮。

综合分析表明,该原料已通过深度精制过程,从一种劣质的重质原料转化为一种杂质含量低、饱和度和高的优质裂化原料,有利于在加氢裂化过程中实现高选择性转化。

表2 裂化原料基本性质

Table 2 Cracked feedstock properties

项目	未加氢煤焦油	原料
密度 (20°C)/g·cm ⁻³	0.9841	0.8683
元素组成 wt. %		
C	83.05	86.29
H	9.95	12.90
S	1.2	<0.01
N	4	0.07
O	2.8	0.74
H/C	1.43	1.78
馏程分布/°C		
IBP/10%	154.8/238.4	81.6/168
30%/50%	305.8/368.2	244/298.4
70%/90%	428.8/571.4	359.8/437.4
95%/FBP	700/-	466.8/561

表3给出了原料烃组成分析结果,该原料总芳烃含量为45.1 wt.%,其中单环芳烃达到31.5 wt.%,双环及以上芳烃含量达到13.6 wt.%.环烷烃与链烷烃分别为29.9 wt.%和24.5 wt.%.煤焦油加氢裂化制高芳潜石脑油过程中,需将芳烃类化合物加氢饱和为环烷烃。这对催化剂酸性和反应条件的精准调控提出更高要求,在双环及以上芳烃类化合物加氢裂化为单环烷烃的同时,避免单环芳烃过度裂化为链烷烃。

2.2 反应温度对加氢裂化的影响

本节在15.0 MPa、0.50 h⁻¹考察了反应温度(354、360、366、372、378 °C)对加氢裂化产物分布和组成影响,结果见图2(a)。其它反应条件:氢油体积比1000:1。

由图2(a)可知,随反应温度的提高,转化率、气体产率、轻石脑油产率和重石脑油产率均呈增加趋势。根据阿伦尼乌斯方程,提高温度能够提高反应速率常数,从而提高加氢裂化反应速率;同时,由于裂解过程为吸热反应,温度提升有助于裂解反应平衡正向移动。当反应温度升高至378 °C时,转化率达86.6%。轻石脑油和重石脑油的产率分别达到

表3 原料烃组成

Table 3 The composition of cracked feedstocks

组成分布/wt. %	原料
烷烃	24.5
环烷烃总量	29.9
单环芳烃总量	31.5
双环芳烃总量	8.9
三环芳烃总量	1.4
四环芳烃总量	0
五环芳烃总量	0.2
噻吩总量	1.1
未鉴定芳烃	2
芳烃总量	45.1
胶质	0.5
总量	100

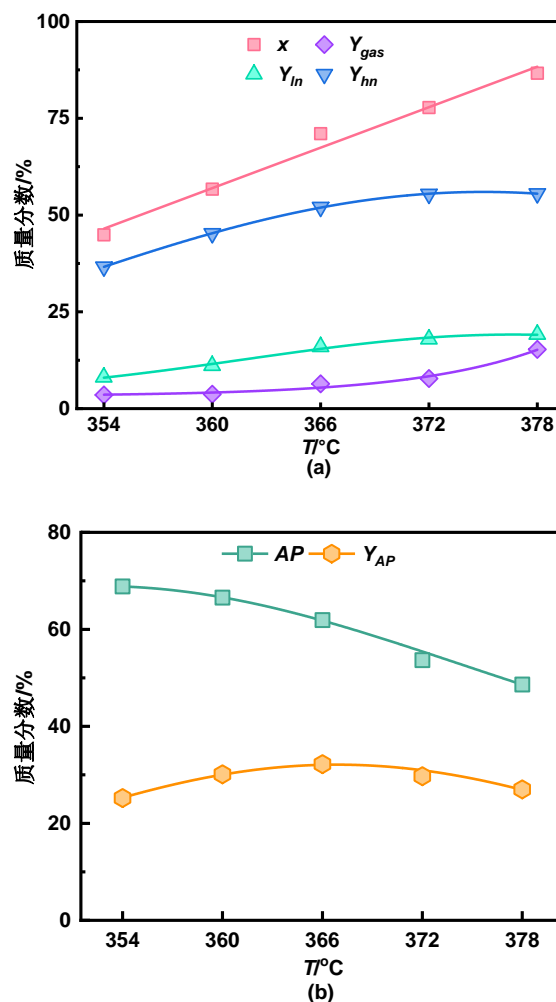


图2 反应温度对(a)转化率和产率、(b)重石脑油芳潜的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on (a) conversion and product yields, and (b) aromatic content of heavy naphtha.

15.8%和55.6%。值得注意的是,伴随反应温度由354℃升至378℃,尽管原料表观总转化率呈现递增趋势,但重石脑油产率的增长速率明显放缓,与此同时,轻石脑油产率则保持持续上升。这一现象表明:在苛刻的高温反应区,目标产物重石脑油的化学稳定性遭到破坏,其已从生成物角色转变为反应物,进而发生了二次裂化反应。此类深度二次反应不可避免地降低了目标产物(重石脑油)的选择性。由此阐明,366℃实为本体系内兼顾原料转化效率与抑制二次裂化的最佳温控点。

虽然适度提高温度有利于重石脑油生成,但煤焦油制芳烃过程并非仅追求重石脑油高产率,其芳潜含量也至关重要。图2(b)给出了反应温度对重石脑油芳潜含量的影响。随反应温度的提高,重石脑油芳潜含量呈降低趋势。当反应温度从354℃提高到378℃时,芳潜含量由68.6%下降至48.6%,降幅达20.3%。这表明提高反应温度,虽促进了原料向重石脑油的转化,同时也加剧了单环环烷烃的过度裂化,导致其转化为气体产物,从而降低了芳潜含量。为从煤焦油制芳烃工艺角度评价最佳工艺条件,计算了芳潜产率,即重石脑油产率与芳潜含量的乘积,见图2(b)。由图2(b)可知,随反应温度的提高,芳潜产率先增加后减小,在366℃时达到最高值32.2%。这表明,当反应温度超过366℃后重石脑油收率增益难以弥补其芳潜含量下降带来的品质损失。因此,反应温度为366℃时,实现了重石脑油“品质-产量”的协同优化。

为进一步探究温度升高对加氢裂化反应网络的影响,并揭示芳潜值下降的内在原因,对重石脑油中不同碳数的烃类组成进行了对比分析。由图3可知,不同温度下裂化所得重石脑油中主要为 C_6 - C_{10} 的环烷烃和链烷烃类化合物,而芳烃类化合物含量始终较低。这表明芳潜值随温度升高而降低,主要归因于 C_8 - C_{10} 范围内环烷烃含量的显著下降。此外,各类烃的碳数分布呈以 C_8 为中心的正态分布特征,说明裂化过程具有一定的统计规律性,即大分子裂解更倾向于生成 C_8 等中等碳数产物^[23]。

具体而言,随反应温度的提高, C_6 和 C_7 环烷烃含量变化较小,前者略有增加,后者略有降低。从微观分子结构分析, C_8 - C_{10} 高碳数环烷烃通常带有2~4个碳原子的较长侧链(如乙基、丙基等),或连有1~4个甲基/乙基等短侧链。相比之下, C_6 - C_7 低碳数环烷烃多为无侧链(环己烷)或仅带单一甲基侧链

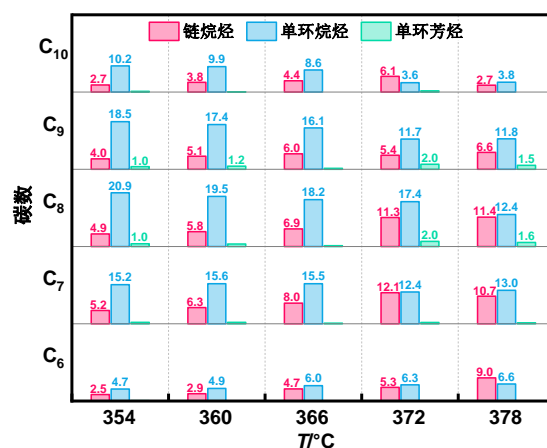


图3 反应温度对重石脑油中烃类组成的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on hydrocarbon composition in heavy naphtha.

(甲基环己烷/甲基环戊烷)的稳健构型。在加氢裂化微观动力学网络中,环烷烃侧链的脱烷基反应(即断裂环外C-C键)所需的活化能较低,通常在110~130 kJ/mol之间;而单环体系的开环裂化(即断裂环内C-C键)受制于极强的轨道空间位阻与过渡态环张力,其活化能垒显著跃升至160~200 kJ/mol。因此,随着反应温度的升高或停留时间的延长,高碳数(C_8 - C_{10})环烷烃凭借更高的体系能量优先跨越较低能垒,发生侧链脱烷基反应,致使其自身含量下降。与此同时,上述脱烷基过程所大量生成的产物正是低碳数环烷烃(C_6 - C_7)。由于这些 C_6 - C_7 组分进一步发生开环裂解的能垒极高,难以继续转化,因而在反应液相中得以有效保留与累积,从而在宏观上表现出 C_6 - C_7 组分在严苛工艺条件下的表观稳定性甚至含量略增。

为揭示原料加氢裂化反应机制,对反应得到的混合液体产物,即轻石脑油、重石脑油和未转化油的混合物,进行了族组成分析(图4)。由图4可知,随反应温度的升高,单环环烷烃含量整体呈上升趋势,而多环环烷烃含量则逐渐下降。链烷烃含量保持在约41~43%的水平,变化不大。链烷烃组分收率对反应温度波动所呈现出的表观不敏感性,其本质是连续反应网络中竞争反应速率达成动态平衡的外在体现。具体而言,尽管温度的攀升显著加速了环烷烃开环生成链烷烃的反应进程,但不可忽视的是,高温亦同步且急剧地加剧了链烷烃进一步深度断链生成小分子轻烃气体的二次裂化速率(如图2(a)中气体产率升高所示)。由于链烷烃的生成速

率与其向气相裂解的消耗速率随温度升高呈现出同步剧增的趋势,致使滞留于液相产物中的链烷烃浓度表现出显著的准稳态特征。相反,单纯提升反应压力或延长停留时间,其动力学效应主要集中于强化液相局域内的深度加氢与开环反应,并未显著诱发激烈的气化裂解副反应,从而导致链烷烃在产物中得以持续累积。与此同时,单环芳烃和多环芳烃含量均未出现显著波动,总量为4~5%。具体而言,单环环烷烃含量由37%升至46%,多环环烷烃含量由15%下降至9%。这一结果表明较高温度有利于多环环烷烃向单环环烷烃的转化,契合以高芳潜重石脑油为目标产品的工艺方向。从热力学角度看,多环环烷烃因环张力较大,在高温条件下更易于发生开环裂解,生成单环环烷烃或进一步裂化为链烷烃^[24-25]。此外,尽管升温在平衡上有利于脱氢生成芳烃,但在高压加氢裂化体系中,氢化与裂化反应速率远高于脱氢反应,所以单环环烷烃更倾向于保持饱和结构或进一步裂化^[26]。

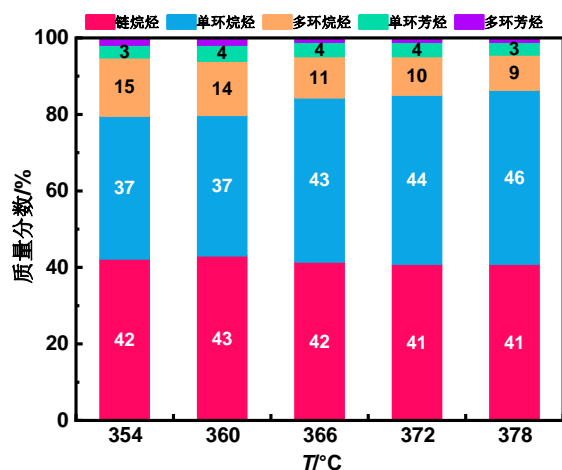


图4 不同反应温度下混合液体产物的组成

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the hydrocarbon composition of the mixed liquid products

综上,升温对重石脑油组成的调控本质上体现为裂化主导的产物轻质化,表现为芳烃和多环烷烃向单环烷烃与链烷烃的转化。尽管温度升高提升了重石脑油收率,但裂化反应同步加剧,芳潜含量呈现持续下降趋势。这一变化反应出“产率提升-芳潜削弱”的反应路径竞争关系,在工艺优化中应权衡转化率与目标产物芳潜之间的协同控制。

2.3 反应压力对加氢裂化的影响

反应压力是影响加氢裂化产品性质的重要因素,可通过改变加氢深度、裂化路径影响原料转化

程度。本研究以哈密精制煤焦油为原料,在反应温度(366 °C)、体积空速(0.50 h⁻¹)和氢油体积比(1000:1)的条件下,考察了反应压力(10.0、11.0、12.0、13.0、14.0、15.0 MPa)对加氢裂化产物分布与组成的影响。

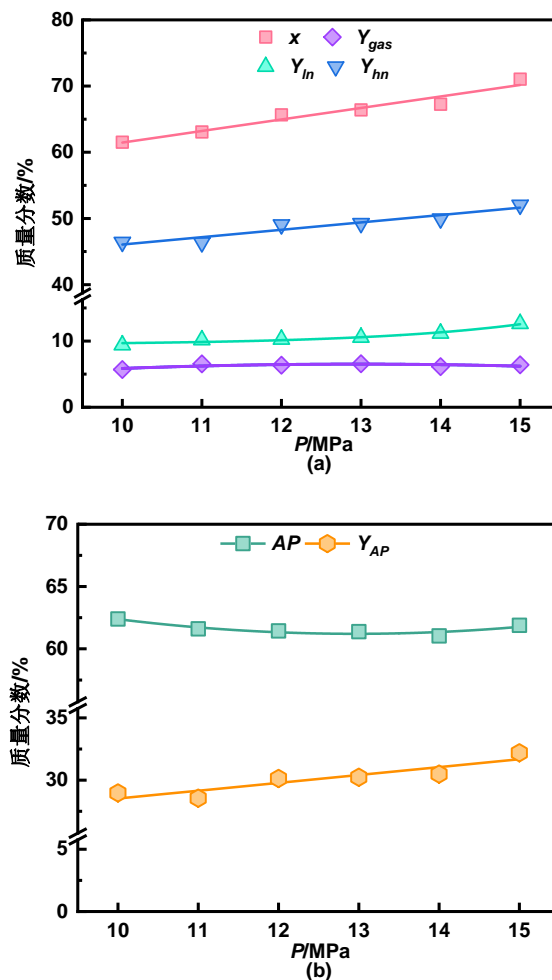


图5 反应压力对(a)转化率和产率、(b)重石脑油芳潜的影响

Fig. 5 Effect of reaction pressure on (a) conversion and product yields, and (b) aromatic content of heavy naphtha.

图5(a)展示了不同反应压力条件下产物分布的变化规律。随反应压力的升高,转化率、轻石脑油、重石脑油产率均呈上升趋势,而气体产率则基本保持在6%左右。具体而言,当反应压力由10.0 MPa提高至15.0 MPa时,转化率由61.5%上升至71.0%,重石脑油产率则由46.4%上升至52.0%,始终占据主要比例。这表明提高压力有利于促进重质组分向重石脑油的转化。相较之下,气体产率在5.7~6.6%之间小幅波动,即高压并未促进重质组分

过度裂化为 C_1 - C_4 气体产物。这可能是源于高压环境下,加氢饱和反应速率提高,抑制了过度裂化^[27]。

图5(b)展示了反应压力对重石脑油芳潜含量及芳潜产率的影响规律。随着反应压力的提高,芳潜含量基本保持稳定,而芳潜产率则呈现逐步上升的趋势。具体而言,当反应压力从10.0 MPa升高至15.0 MPa时,芳潜含量始终维持在61.0%–62.4%的范围内,表明压力对芳潜含量的影响较为有限。相比之下,芳潜产率随压力提升表现出增长趋势,从10.0 MPa下的29.0%增至15.0 MPa时的32.2%,提高了3.2%。这一现象说明,尽管压力变化未显著提升重石脑油中的芳潜含量,但较高的压力有利于提升重石脑油产率,从而在维持芳潜含量稳定的同时提高了芳潜化合物的实际产出量。从整体工艺角度考量,较高的反应压力有利于实现高芳潜产率,在15.0 MPa时达到最大值,但过高的压力将导致设备和操作等成本提高。

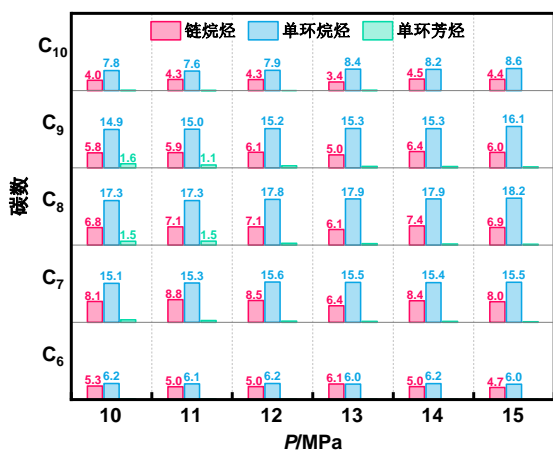


图6 反应压力对重石脑油中烃类组成的影响

Fig. 6 Effect of reaction pressures on hydrocarbon composition in heavy naphtha.

图6展示了不同反应压力下重石脑油中各碳数烃类的分布特征。总体来看,重石脑油中 C_6 - C_{10} 环烷烃始终占据主要比例,芳烃含量始终低于2%,而链烷烃主要分布于 C_6 - C_{10} 区间。随着压力升高, C_8 - C_{10} 环烷烃含量呈增加趋势,表明高压条件有利于这类组分的生成。具体而言,在不同压力下, C_6 (约为6.0%) and C_7 (约为15.0%)环烷烃含量保持相对稳定,这表明 C_6 和 C_7 环烷烃在高压氢化条件下相对稳定。 C_8 环烷烃随压力升高由17.3%增加至18.2%,同时 C_9 和 C_{10} 环烷烃含量呈缓慢上升趋势,分别由14.9%升至16.1%、7.8%升至8.6%。然而芳烃含

量略有下降。上述变化表明,高压对高碳数环烷烃的保留具有积极作用,主要原因在于高压有利于抑制环烷烃的过度裂化,使得部分由长链烷烃裂化及多环环烷烃开环生成的中高碳数环烷烃得以生成^[28],从而提高其相对含量。综上,提高反应压力可显著促进重石脑油中环烷烃的生成,表明在高压条件下环烷烃生成路径更具优势。

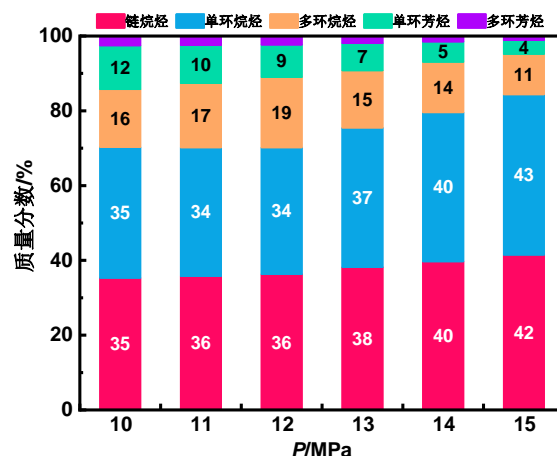


图7 不同反应压力下混合液体产物的组成

Fig. 7 Effect of reaction pressures on the hydrocarbon composition of the mixed liquid products

图7展示了不同压力下混合液体产物族组成的变化特征。随着压力从10.0 MPa升高至15.0 MPa,液体产物的组成发生显著转变:链烷烃和单环环烷烃的含量增加,而单环芳烃、多环芳烃和多环环烷烃的含量则同步下降。这一结果表明高压条件促进了芳烃和多环环烷烃向单环环烷烃以及链烷烃的转化。具体而言,链烷烃含量由35%逐步升至42%,单环环烷烃由35%上升至43%。与此同时,单环芳烃由12%降低至4%,多环芳烃则由2%下降至1%。这表明高压环境使芳烃更易被饱和或开环裂解^[28]。组成变化表明,芳烃含量减少的总和(约9%)与链烷烃及单环环烷烃增加的总量基本相当,这揭示了在高压下反应网络的主导方向是芳烃与多环环烷烃向单环环烷烃及链烷烃的转化。该趋势可归因于高压环境下,芳烃加氢饱和生成环烷烃^[28]与环烷烃开环生成链烷烃^[29]这两步连续反应均得到加强,最终产物分布取决于这两步反应的动力学竞争。

综上,提高反应压力不仅提升了转化率与液体产率,而且通过促进芳烃饱和与环烷烃保留,优化了产物组成。虽然实验数据显示,压力由13.0 MPa

提升至 15.0 MPa 时,体系芳潜产率的净增益仅为 1.8%(由 30.4%增至 32.2%),但在重质煤焦油加氢裂化体系的实际工业运行中,最优压力的界定不能仅局限于单程产率的绝对增量。高达 15.0 MPa 的压力能显著提升芳烃深度加氢饱和能力,族组成数据表明,当压力从 13.0 MPa 升至 15.0 MPa 时,液相产物中未转化的芳烃总质量分数由 9.2% 骤降至 4.8%,其中多环芳烃被进一步深度消耗至仅 1.1%。因此,综合考量目标产物收率的最大化与保障催化剂长周期运行的抗结焦稳定性,本文将 15.0 MPa 确定为该体系兼顾技术指标与长周期工程效益的综合最优反应压力。

2.4 体积空速对加氢裂化的影响

体积空速是影响加氢裂化产品性质的重要因素之一,直接决定了反应物与催化剂之间的接触时间,从而显著影响反应程度与产物构成。本研究在固定反应压力(15.0 MPa)、温度(366 °C)和氢油体积比(1000:1)的条件下,考察了裂化体积空速(0.35、0.50、0.65、0.80、0.95 h⁻¹)对加氢裂化产品分布与组成的影响。

图 8(a)展示了不同空速条件下产物分布的变化规律。随空速增加,加氢裂化转化率、轻石脑油与重石脑油产率均呈现下降趋势。具体而言,随着空速由 0.35 h⁻¹ 升高至 0.95 h⁻¹,反应转化率由 76.7% 降至 46.3%,轻石脑油和重石脑油产率分别由 14.8% 降至 5.6%、51.2% 降至 35.9%。气体产率亦由 10.8% 降低至 4.8%。在本加氢裂化体系中,轻石脑油(< 65 °C)的生成路径凸显了“平行-串联”复合反应特征。在实验范围内的较高空速(如 0.65~0.95 h⁻¹),体系整体转化率偏低,轻石脑油的生成主要受控于平行反应网络,即源自重质原料轻质端侧链的直接加氢断裂;相比之下,当空速降至低位(如 < 0.5 h⁻¹)时,重石脑油收率的下滑与轻石脑油产率的持续攀升呈现出高度的同步性。这一现象表明,在实验范围内的低空速条件下,除了平行反应的持续进行外,重石脑油组分发生过度开环(即串联的二次裂化反应)的相对贡献有所提升,这部分二次转化成为了轻石脑油增量的补充来源。

图 8(b)展示了空速对重石脑油的芳潜含量及产率的影响规律。随空速升高,重石脑油芳潜含量显著增加,从 57.5% 增至 69.5%。芳潜产率则先增后减,在 0.50 h⁻¹ 时达到最高值 32.2%。这一结果表明,较高空速下停留时间缩短,抑制了环烷烃的过

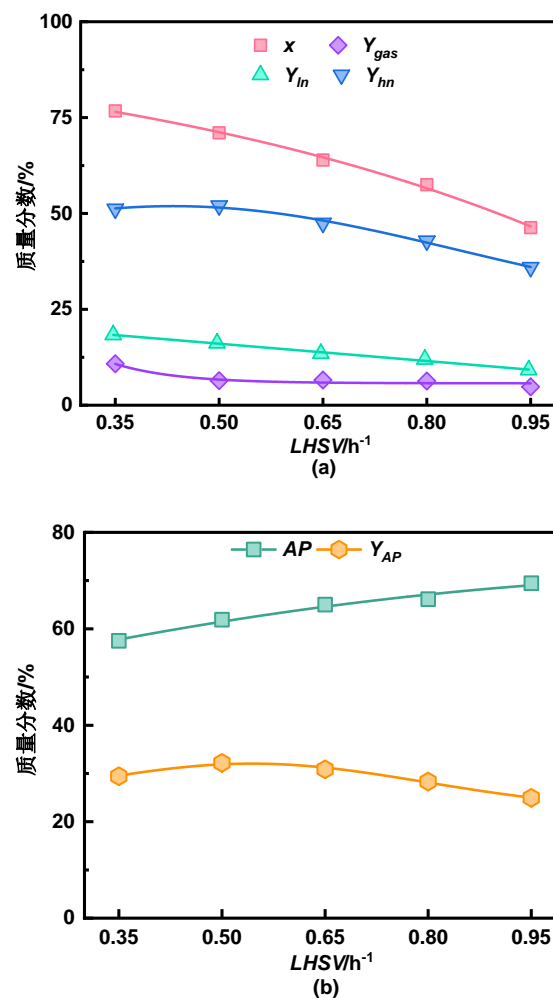


图 8 不同空速对(a)转化率和产率、(b)重石脑油芳潜的影响

Fig. 8 Effect of liquid hourly space velocity on (a) conversion and product yields, and (b) aromatic content of heavy naphtha.

度裂化,有利于单环环烷烃的保留,因此芳潜含量提高;然而过高的空速使转化率与重石脑油产率显著降低,导致芳潜产率随之下降。这一变化反映出在空速调节中存在“转化率-芳潜含量”的权衡:低空速有利于转化但导致芳潜下降,高空速利于芳潜保留却制约了整体转化水平。综上所述,在本研究的空速范围内,0.50 h⁻¹在转化率、芳潜含量与芳潜产率之间取得了最佳平衡。

图 9 展示了空速对重石脑油馏分中烃类碳数分布的影响。随着空速的升高,重石脑油中环烷烃含量整体增加,而链烷烃含量则显著下降;芳烃含量始终处于较低水平,仅在 C₇-C₉ 区间出现轻微波动。具体从碳数分布分析,芳潜值的提升主要得益于 C₇-C₁₀ 区间单环环烷烃、尤其是 C₇ 与 C₁₀ 组分的相对

生成。这表明高空速下较短的停留时间抑制了环烷烃的深度裂化,有利于中高碳数环烷烃的保留;而低空速条件下,更长的反应时间则促使这些环烷烃进一步开环转化为链烷烃及更轻的产物,从而导致芳潜下降。

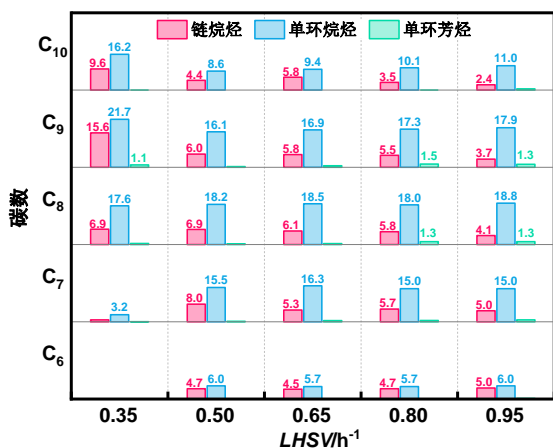


图9 空速对重石脑油中烃类组成的影响

Fig. 9 Effect of liquid hourly space velocity on hydrocarbon composition in heavy naphtha.

图10展示了反应空速对混合液体产物族组成的影响。随着空速升高,单环芳烃与多环环烷烃含量显著增加,而链烷烃和单环环烷烃含量则相应减少,表明较短的停留时间抑制了加氢饱和与深度裂化,导致芳烃与多环烷烃发生积累。具体而言,当空速从 0.35 h^{-1} 提高到 0.95 h^{-1} 时,单环环烷烃由46%下降至40%,单环芳烃含量由3%增至8%,多环环烷烃由9%上升至14%,链烷烃从41%降至37%。结合图4与图10的实验数据可知,在本研究考察的工艺参数范围内(温度 $354\sim 378\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力 $10.0\sim 15.0\text{ MPa}$,空速 $0.35\sim 0.95\text{ h}^{-1}$),多环环烷烃向单环环烷烃的转化过程表现出受活化能主导的动力学特征。具体而言, $354\sim 378\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,产物分布对温度变化表现出极高的敏感性,例如,当温度从 $354\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $378\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,多环环烷烃的质量分数从15%显著下降至9%,而单环环烷烃的质量分数则相应由37%大幅攀升至46%。对温度极度敏感的族组成演变符合典型的活化能限制特征,证明了克服环烷烃开环与深度裂解的高能垒是该反应网络的主要瓶颈。同时,图10证实了在该空速区间($0.35\sim 0.95\text{ h}^{-1}$)下,反应深度受到停留时间的限制。正是基于上述显著的温度响应特征与停留时间制约双重实验依据,本文将该转化过程判定为受化学

动力学控制。

综上所述,在 0.50 h^{-1} 条件下,体系在转化率、液体收率与芳潜产率之间取得了最佳协同,可作为本研究加氢裂化工艺的适宜操作条件。该结果对煤焦油加氢裂化过程中“转化效率-产物品质”的协同调控具有参考意义。

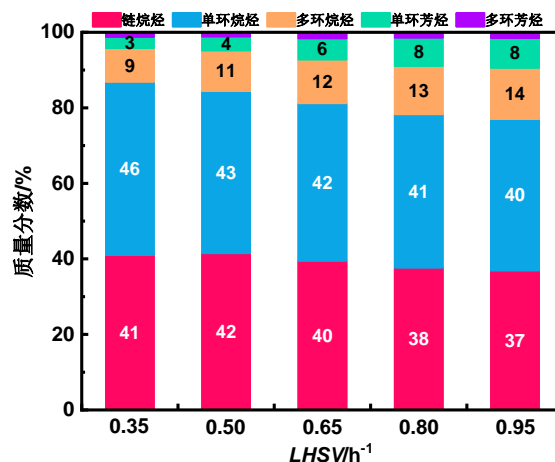


图10 不同空速下混合液体产物的组成

Fig. 10 Effect of liquid hourly space velocity on the hydrocarbon composition of the mixed liquid products

3 结论

(1)结果表明,多级孔Ni-Mo/Y催化剂在煤焦油加氢裂化制高芳潜石脑油反应中表现出优异的催化剂性能。证据显示,在 $366\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 15.0 MPa 、 0.50 h^{-1} 条件下,重石脑油芳烃潜含量达61.89%,重石脑油产率为52.0%,证实该条件可实现单环环烷烃净生成速率的最大化。

(2)通过工艺参数协同可有效平衡反应路径竞争,可将优化目标从传统的高转化率转向基于反应网络的路径选择性控制,实现“协同调控芳烃转化与单环烷烃保留”的核心目标。

(3)本研究进一步揭示了反应参数对竞争反应路径的差异化调控规律,即温度与空速协同作用,共同决定串联反应中两步关键步骤的速率匹配关系,过低的温度或过高的空速会导致多环芳烃的加氢饱和步骤成为限速环节;而过高的温度或过低的空速则会驱使中间产物单环环烷烃过度发生开环裂解,二者均会牺牲芳烃潜含量。此外,反应压力通过热力学推动平衡向加氢方向移动,在促进芳烃加氢的同时,也有效抑制了过度裂化。这一认识为通过工艺条件精准调控反应网络、实现目标路径选

择性提供了明确依据。

(4) 本文研究了工艺参数对加氢裂化性能的影响,其本质是通过工艺条件调节催化剂“金属-酸”对原料的催化作用,实现双功能之间的平衡。提高氢分压主要增强了Ni-Mo金属位点的加氢活性,促进芳烃饱和为环烷烃;而温度主要控制Y分子筛酸性位点上的裂化速率。只有当金属位点的加氢速率与酸性位点的开环速率相匹配时(如本研究中的366 °C、15 MPa),才能最大程度保留单环环烷烃,从而避免因酸性功能过强导致的过度裂化或金属功能过弱导致的转化率不足。

(5) 只有通过温度、压力与空速的协同优化,可在单环环烷烃最佳留存区间内实现从“强转化”向“高选择性”的范式转变,这对复杂重质油定向转化具有明确的指导意义。

符号说明

- AP ——芳潜含量, %
 Y_{AP} ——芳潜产率, %
 Y_{gas} ——气体产率, %
 Y_{hn} ——重石脑油产率, %
 Y_{liq} ——液体产率, %
 Y_{ln} ——轻石脑油产率, %
 m_{feed} ——为原料质量, g
 m_{hn} ——为产物中重石脑油质量, g
 m_{liquid} ——为反应后轻石脑油(<65 °C)和重石脑油(65-177 °C)总量, g
 m_{ln} ——为产物中轻石脑油质量, g
 m_{unconv} ——为反应后的重质油(>177 °C)质量, g
 $w_{C6-C10A}$ ——为碳数在C6-C10的芳烃, %
 $w_{C_{6-N}}$ ——为对应碳数的环烷烃, %
 x ——加氢裂化反应转化率, %

参考文献

- [1] 中国国家能源局. 能源行业持续聚力低碳发展[EB/OL]. (2025-05-09)[2025-08-16]. China National Energy Administration. Energy industry continues to focus on low-carbon development [EB/OL]. (2025-05-09) [2025-08-16]. <https://www.nea.gov.cn/20250509/0a6189501ab84779b9f0b9d65d0402f0/c.html>.
- [2] International Energy Agency. Oil demand for fuels in China has reached a plateau - analysis[EB/OL]. (2025-03-11)[2025-08-09]. <https://www.iea.org/commentaries/oil-demand-for-fuels-in-china-has-reached-a-plateau>.
- [3] 罗靖. 中国应在炼厂“减油增化”转型中走在前列[EB/OL]. (2025-08-06)[2025-11-04]. Luo Jing. China should take the lead in refining industry's transition from oil to chemicals [EB/OL]. (2025-08-06)[2025-11-04]. http://www.sinopecnews.com.cn/xnews/content/2025-08/06/content_7130624.html.
- [4] Leckel D. Hydrodeoxygenation of heavy oils derived from low-temperature coal gasification over NiW catalysts: effect of pore structure[J]. Energy & Fuels, 2008, **22**(1): 231-236.
- [5] Niu M L, Zheng H A, Sun X H, et al. Kinetic model for low-temperature coal tar hydrotreating[J]. Energy & Fuels, 2017, **31**(5): 5441-5447.
- [6] He L, Zhang S L, Yao Q X, et al. A review of catalytic conversion of coal tar value-added chemicals at the molecular level based on first principles[J]. Energy Conversion and Management, 2025, **326**: 119466.[LinkOut]
- [7] Weitkamp J. Catalytic hydrocracking: mechanisms and versatility of the process[J]. ChemCatChem, 2012, **4**(3): 292-306.
- [8] Kong X Y, Li Y Y, Liu Z T, et al. Pore-structure engineering of hierarchical Ni/Y catalysts for the enhanced selective hydrocracking of naphthalene to BTX[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(23): 8817-8828.
- [9] Dong Q, Zhang C H, Zhang H F, et al. Design and preparation of Pt@SSZ-13@ β core-shell catalyst for hydrocracking of naphthalene[J]. Journal of Catalysis, 2023, **421**: 365-375.
- [10] Lee S U, Lee Y J, Kim J R, et al. Selective ring opening of phenanthrene over NiW-supported mesoporous HY zeolite catalyst depending on their mesoporosity[J]. Materials Research Bulletin, 2017, **96**: 149-154.
- [11] Kim Y S, Cho K S, Lee Y K. Morphology effect of β -zeolite supports for Ni₂P catalysts on the hydrocracking of polycyclic aromatic hydrocarbons to benzene, toluene, and xylene[J]. Journal of Catalysis, 2017, **351**: 67-78.
- [12] Zhao W R, Yu H, Peng S Z, et al. Mechanistic understanding of anthracene hydrocracking over HY zeolite encapsulated single-atom Pt catalysts[J]. ACS Catalysis, 2024, **14**(11): 8836-8855.
- [13] Fujikawa T, Idei K, Ebihara T, et al. Aromatic hydrogenation of distillates over SiO₂-Al₂O₃-supported noble metal catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, **192**(2): 253-261.
- [14] Abdulridha S, Jiao Y L, Xu S J, et al. A comparative study on mesoporous Y zeolites prepared by hard-templating and post-synthetic treatment methods[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, **612**: 117986.
- [15] Wang X H, Yu Z Q, Sun J X, et al. Synthesis of small crystal size Y zeolite catalysts with high hydrocracking performance on n-hexadecane[J]. Energy & Fuels, 2022, **36**(22): 13817-13832.
- [16] Anis S F, Singaravel G, Hashaikh R. Hierarchical nano zeolite-Y hydrocracking composite fibers with highly efficient hydrocracking capability[J]. RSC Advances, 2018, **8**(30): 16703-16715.
- [17] 冯新娟, 闵小建, 郑化安, 等. 中低温煤焦油重油正庚烷萃取物的反应(甲醛)分离与分析[J]. 燃料化学学报, 2018, **46**(1): 15-26. Feng X J, Min X J, Zheng H A, et al. Reaction (formaldehyde) separation and analysis of n-heptane extraction residue from heavy oil of medium and low temperature coal tar[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, **46**(1): 15-26.
- [18] Zhang M N, Qin B, Zhang W M, et al. Hydrocracking of light diesel oil over catalysts with industrially modified Y zeolites[J]. Catalysts, 2020, **10**(8): 815.

- [19] Kumar Parsapur R, Hengne A M, Melinte G, et al. Post-synthetic ensembling design of hierarchically ordered FAU - type zeolite frameworks for vacuum gas oil hydrocracking[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(6): e202314217.
- [20] Palos R, Crespo I, Trueba D, et al. Hydrocracking of plastic pyrolysis oil (PPO) blended with vacuum gas oil (VGO) over Pt - Pd catalysts supported on USY-ASA-Al₂O₃ composites[J]. *Energy & Fuels*, 2024, **38**(18): 17866-17877.
- [21] Ho T C, Katritzky A R, Cato S J. Effect of nitrogen compounds on cracking catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, **31**(7): 1589-1597.
- [22] Xiao X, Chen Z M, Chen B L. H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of biochars derived from diverse precursory materials [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 22644.
- [23] Martens G G, Marin G B, Martens J A, et al. A fundamental kinetic model for hydrocracking of C₈ to C₁₂ alkanes on Pt/US-Y zeolites[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, **195**(2): 253-267.
- [24] Calemma V, Ferrari M, Rabl S, et al. Selective ring opening of naphthenes: From mechanistic studies with a model feed to the upgrading of a hydrotreated light cycle oil[J]. *Fuel*, 2013, **111**: 763-770.
- [25] Jampaiah D, Murzin D Y, Lee A F, et al. Catalytic selective ring opening of polyaromatics for cleaner transportation fuels[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**(5): 1760-1804.
- [26] Montalvo-Castro H, DeLuca M, Kilburn L, et al. Mechanisms and kinetics of the dehydrogenation of C₆ - C₈ cycloalkanes, cycloalkenes, and cycloienes to aromatics in H-MFI zeolite framework[J]. *ACS Catalysis*, 2023, **13**(1): 99-112.
- [27] Vela F J, Palos R, Bilbao J, et al. Hydrogen pressure as a key parameter to control the quality of the naphtha produced in the hydrocracking of an HDPE/VGO blend[J]. *Catalysts*, 2022, **12** (5): 543.
- [28] Jing Z K, Guo Y K, Wang Q, et al. Ambient hydrogenation of solid aromatics enabled by a high entropy alloy nanocatalyst[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**: 5806.
- [29] Vasina T V, Masloboishchikova O V, Khelkovskaya-Sergeeva E G, et al. Cyclohexane transformations over metal oxide catalysts. 2. Selective cyclohexane ring opening to form n-hexane over mono- and bimetallic rhodium catalysts[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2002, **51**(2): 255-258.
- [30] Botchwey C, Dalai A K, Adjaye J. Product selectivity during hydrotreating and mild hydrocracking of bitumen-derived gas oil [J]. *Energy & Fuels*, 2003, **17**(5): 1372-1381.