

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

煤焦油加氢多杂原子协同脱除催化剂设计与反应机理研究

王心如¹, 王鸿燕¹, 乔晓宇¹, 王振¹, 曹景沛^{2,3}

(¹ 中国矿业大学 江苏省碳资源清洁利用重点实验室, BM2024007, 江苏 徐州; ² 江苏省煤基温室气体减排与资源化利用重点实验室, 江苏 徐州 221116; ³ 炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室, 江苏 徐州 221116)

摘要: 煤焦油作为煤热解、干馏和焦化的重要副产物, 其加氢脱杂是实现煤炭资源清洁高值化利用的核心路径。针对煤焦油中氧、氮、硫多杂原子难以高效脱除的关键难题, 理清催化剂构效关系与反应机理是设计高效加氢脱杂催化剂的核心。本文以模型化合物机理研究为基础, 系统总结了加氢脱氧 (HDO)、加氢脱硫 (HDS) 与加氢脱氮 (HDN) 的反应路径及催化剂设计策略, 重点阐释了活性位点结构、电子特性与酸性分布对反应活性与选择性的调控机制。在此基础上, 通过分析真实煤焦油体系中多杂原子竞争吸附与相互抑制的内在规律, 归纳了由双杂原子脱除向多杂原子协同脱除演进的催化剂设计方法。其中, 高分散活性金属、适度缺电子态及优化的金属-载体相互作用是实现氮硫协同脱除的关键, 而非金属助剂的引入可有效匹配氧、氮、硫杂原子对活性位点的差异化需求。最后, 针对当前机理认知不足与工业适配性欠佳等问题, 对煤焦油体系杂原子协同脱除催化剂的发展方向进行了展望。

关键词: 煤焦油; 加氢脱氧; 加氢脱氮; 加氢脱硫; 催化剂设计及反应机理

中图分类号: TQ522.63; TQ426.95

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-16

Research on Catalyst Design and Reaction Mechanism for Multi-Heteroatom Synergistic Removal in Coal Tar Hydrotreating

WANG Xinru¹, WANG Hongyan¹, QIAO Xiaoyu¹, WANG Zhen¹, CAO Jingpei

(¹ Jiangsu Province Engineering Research Center of Fine Utilization of Carbon Resources, China University of Mining and Technology, BM2024007, Xuzhou, Jiangsu, China, 2. Jiangsu Key Laboratory of Coal-based Greenhouse Gas Emission Reduction and Resource Utilization, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China, 3. State Key Laboratory of Green Development of Coking Coal Resources, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: Coal tar, a major byproduct of coal pyrolysis, carbonization and coking, has hydrotreating for heteroatom removal as a core pathway for the clean and high-value utilization of coal resources. To address the key challenge of efficiently removing multiple heteroatoms (oxygen, nitrogen, and sulfur) from coal tar, elucidating the structure-activity relationships and reaction mechanisms of catalysts is essential for designing efficient hydrotreating catalysts. Based on model compound studies, this review systematically summarizes the reaction pathways and catalyst design principles for hydrodeoxygenation (HDO), hydrodesulfurization (HDS), and hydrodenitrogenation

收稿日期: 2026-04-14 修回日期: 2026-07-01

通信作者: 王鸿燕(1994-), 女, 博士, 副教授, hongyanwang@cumt.edu.cn; 曹景沛(1983-), 男, 博士, 教授, caojingpei@cumt.edu.cn

第一作者: 王心如(2002-), 女, 硕士研究生, ts24040053a31@cumt.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(U24A20548; 22478413; 22208371)

引用本文: 王心如, 王鸿燕, 乔晓宇, 王振, 曹景沛. 煤焦油加氢多杂原子协同脱除催化剂设计与反应机理研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–16

Citation: WANG Xinru, WANG Hongyan, QIAO Xiaoyu, WANG Zhen, CAO Jingpei. Research on Catalyst Design and Reaction Mechanism for Multi-Heteroatom Synergistic Removal in Coal Tar Hydrotreating[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–16

(HDN), with a focus on the regulatory effects of active site geometry, electronic properties, and acidity distribution on catalytic activity and selectivity. On this basis, by analyzing the intrinsic mechanisms of competitive adsorption and mutual inhibition among multiple heteroatoms in real coal tar systems, catalyst design approaches progressing from dual-heteroatom removal to multi-heteroatom synergistic removal are summarized. Highly dispersed active metals, moderate electron deficiency, and optimized metal-support interactions are identified as key factors for achieving synergistic removal of nitrogen and sulfur, while the introduction of non-metal promoters effectively reconciles the disparate active site requirements for oxygen, nitrogen, and sulfur removal. Finally, future directions for the development of synergistic heteroatom removal catalysts for coal tar systems are proposed, addressing current challenges such as insufficient mechanistic understanding and poor industrial applicability.

Keywords: coal tar; hydrodeoxygenation; hydrodesulfurization; hydrodenitrogenation; catalyst design and reaction mechanism

引 言

我国“富煤、贫油、少气”的能源禀赋决定了煤炭在能源消费中的主体地位。热解、干馏与焦化是实现煤炭定向转化的核心技术,该过程副产大量煤焦油。据统计显示,2020年我国煤焦油产量达2600万吨,进口18.9万吨;2024年产量攀升至2652万吨^[1]。2023年,国家发展改革委等六部门联合发布的《关于推动现代煤化工产业健康发展的通知》明确提出加快先进碳材料等高端化工品生产技术开发应用,为煤焦油向特种油品、高端碳材料等高附加值方向的转化提供了有力支撑。在能源结构转型与碳减排背景下,推进煤焦油高值化利用已成为煤化工领域的重要研究方向^[2]。

目前,煤焦油加工多采用蒸馏分离进行初步分馏。该方法可将煤焦油切割为不同馏分的中间粗产品,但难以获得单一化合物。此外,蒸馏过程中易造成焦油组分损失,造成资源浪费^[3]。相比之下,煤焦油催化加氢技术通过加氢精制、加氢裂化和加氢重整等过程,可高效脱除煤焦油中的氧、氮、硫等杂原子^[4-6]。该技术还能促进芳烃及其他不饱和烃的加氢饱和与大分子烃的裂解异构化。最终可制备出低氧、低氮、低硫的轻质燃料油或高附加值的其他化工产品^[7,8]。

然而,煤焦油化学组成极其复杂,包含脂肪烃、芳烃及含氧、氮、硫的杂环化合物等,同时伴生水分、金属离子及其它固体不溶物^[1,9-11],严重制约其高值化利用。煤焦油可分为低温、中温和高温三类,其氧、氮、硫含量存在一定差异,低温煤焦油的氧含量相对较高,高温煤焦油的硫含量相对较高。总体上来说,氧是煤焦油中含量最高的杂原子^[12],主要以

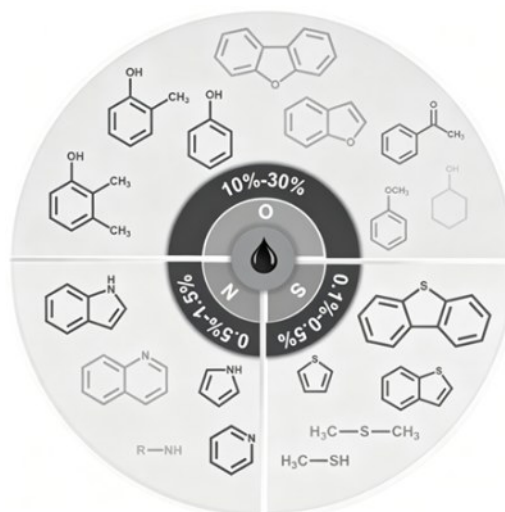


图1 煤焦油中氧、氮、硫杂原子化合物种类及分布图

Fig.1 Types and distribution of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing heteroatomic compounds in coal tar

酚类及呋喃类化合物的形式存在^[3],酚类化合物质量占比可达10%~30%。高含氧量导致煤焦油稳定性差、热值低,且易在储存和使用过程中发生氧化变质^[13,14]。氮含量通常为0.5%~1.5%^[15]。含氮化合物(如吡啶、喹啉、吲哚等)易强吸附于催化剂活性中心,引发催化剂中毒失活,是煤焦油加氢过程中最难脱除的杂质^[16]。硫含量一般在0.1%~0.5%,主要以噻吩、苯并噻吩、硫醇和硫醚等形式存在。含硫化合物的存在不仅会降低油品品质,还会造成设备腐蚀和环境污染^[17,18](如图1)。这些特性导致煤焦油高值化利用过程中易出现设备堵塞、环境污染等问题,对加氢催化剂的活性、选择性与稳定性提出了严苛要求。因此,设计高效、稳定的加氢脱杂催化剂,实现煤焦油中氧、氮、硫杂原子的深度脱除,已成为推动煤焦油高值化清洁利用的关键^[19]。

煤焦油加氢脱杂研究已从单一模型体系逐步拓展至真实复杂体系。然而,多杂原子共存导致的竞争吸附与相互抑制效应,使不同反应路径及活性位点需求难以兼容,显著增加了催化剂设计难度。因此,如何在同一催化体系中实现氧、氮、硫多杂原子的高效协同脱除,并建立催化剂结构与反应性能之间的构效关系,是亟待解决的核心科学问题。

本文将系统阐述煤焦油加氢脱杂催化剂从单杂原子定向脱除到多杂原子协同脱除的研究进展,阐明单杂原子脱除机理、双杂原子交互规律及多杂原子协同脱除设计策略,为煤焦油加氢提质催化剂的开发与工艺优化提供理论支撑(如图2)。本综述内容包括以下4个部分:(1)单杂原子(O、N、S)加氢脱除的反应机理与催化剂设计原则;(2)真实煤焦油体系中多杂原子竞争抑制的核心挑战;(3)多杂原子协同脱除的催化剂设计方法;(4)展望脱杂催化剂的工业化发展方向。

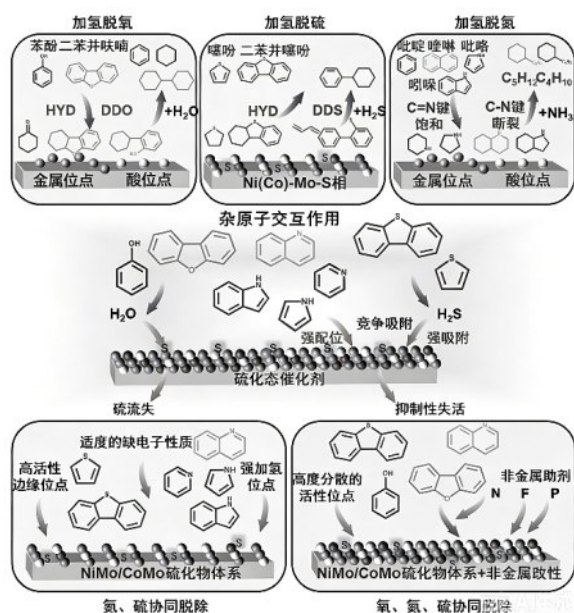


图2 煤焦油氧/氮/硫多杂原子加氢脱除的催化与协同调控机制

Fig.2 Catalytic and synergistic regulation mechanism for hydrotreating removal of oxygen, nitrogen, and sulfur multi-heteroatoms in coal tar

1 煤焦油模型化合物加氢脱杂机理研究

煤焦油中氧、氮、硫杂原子的脱除路径、活性位点需求与工艺条件存在显著差异。近几年,研究者

以模型化合物为目标,分别对加氢脱氧、加氢脱硫、加氢脱氮三类反应开展了系统研究,揭示了催化剂活性位点、电子性质及酸性中心对不同反应路径的调控规律。本节将分别从反应机理和催化剂设计两个方面,系统梳理加氢脱氧、加氢脱硫、加氢脱氮的研究进展,为后续面向复杂体系的协同催化设计奠定理论基础。

1.1 加氢脱氧(HDO)

煤焦油中含氧化合物种类繁多,主要包括酚类、醇类、醚类、酮类和呋喃类等^[20]。其中,酚类化合物是低温煤焦油中含量最高的含氧化合物,主要以苯酚、甲酚、二甲酚及多元酚等形式存在,C-O键活化能较高;二苯并呋喃等呋喃类化合物虽含量较低,但其稳定的芳环结构使其成为多环含氧化合物脱氧机理的重要模型^[21, 22]。因此,酚类与呋喃类化合物成为加氢脱氧反应机理与催化剂设计研究的核心对象。

1.1.1 酚类化合物的加氢脱氧 酚类化合物的加氢脱氧主要遵循两条反应路径^[23]:直接脱氧路径(DDO),即酚羟基与苯环之间的C-O键直接断裂生成苯和水;加氢-脱水路径(HYD),即苯环先加氢饱和和生成醇,然后醇脱水生成环己烷(图3a)。

酚类化合物的加氢脱氧效率取决于活性位点的几何结构与载体性质。Zhu等^[26]比较了单金属Ni和Ni₂P催化剂对间/对甲酚的加氢脱氧性能,发现磷化有助于活性位点的分散,形成更小的活性颗粒并显著增强酸性位点。Ni₂P/SiO₂催化剂的高酸性增强了对氧原子的吸附,促进了C-OH键的氢解,展现出更优的加氢脱氧催化活性^[26]。然而,与硫化态催化剂相比,磷化物催化剂对苯环HYD路径具有更高的选择性,导致氢耗较高,这限制了其在工业上的应用^[27]。Teles等^[23]系统研究了Ni颗粒尺寸对间甲酚加氢脱氧反应路径的影响,发现当Ni颗粒尺寸减小至1 nm时,DDO路径的速率提高了10倍,而HYD路径的速率仅略微增加(图3b)。通过几何模型分析,作者将这一现象归因于不同活性位点的分布:小颗粒中丰富的边缘和角位点有利于DDO反应,促进芳烃(甲苯)的生成;而大颗粒中的面位点则更倾向于HYD路径^[23, 28]。Yang等^[29]通过密度泛函理论(DFT)计算进一步证实,苯酚在Ni(211)阶梯表面和含缺陷的Ni(211)表面的吸附能(-159.1 kJ/mol和-194.8 kJ/mol)显著高于Ni(111)平整面(-116.7 kJ/mol),且C-O键断裂的活化能随之降低,表明高度配位不饱和

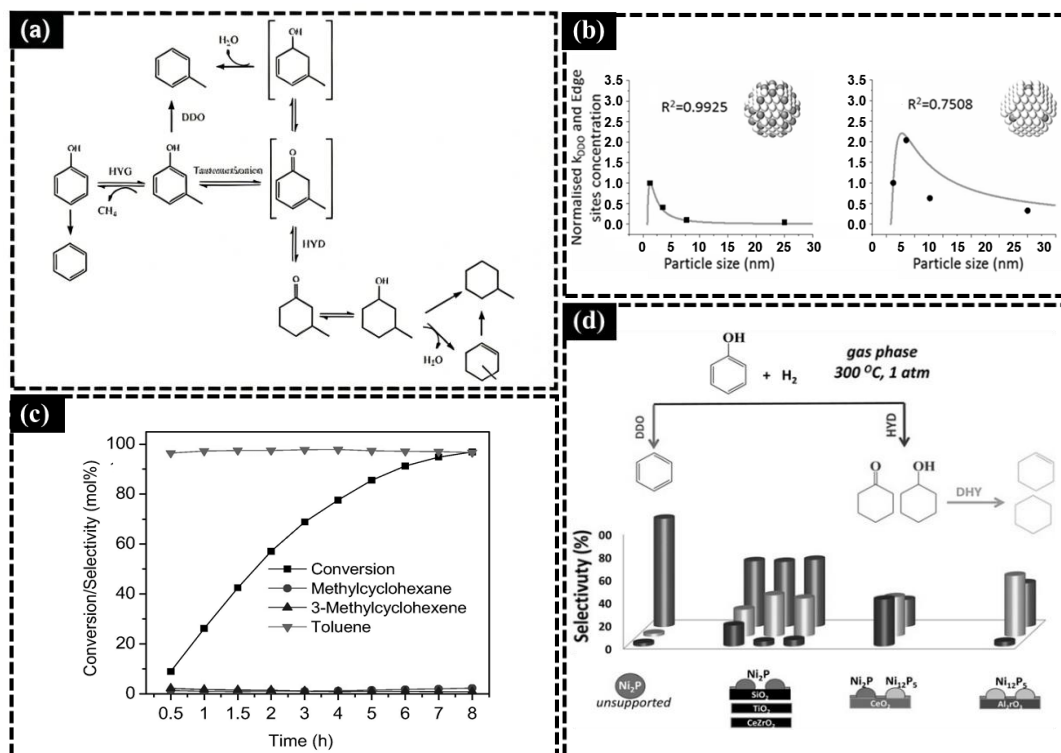


图3 酚类化合物加氢脱氧

Fig.3 Hydrodeoxygenation of phenolic compounds

注:(a)间甲酚 HDO 反应路径^[23];(b)不同反应路径活性演变与 Ni 颗粒尺寸的关系^[23];(c)对甲酚 HDO 转化率与产物选择性随反应时间的变化^[24];(d)不同载体负载的 NiP 催化剂上苯酚 HDO 反应的产物选择性分布^[25]

的 Ni 位点(如台阶和角位)能够稳定的吸附羟基,从而促进脱氧反应。Wang 等^[24]采用水热法合成了花状 Co-Mo-S 催化剂,该催化剂中 CoS₂ 与 MoS₂ 的协同作用以及花状形貌暴露了更多的边缘活性位点。对甲酚转化率达 85.6% 且甲苯选择性高达 97.5% (图 3c),进一步印证了边缘位点对 DDO 路径的促进作用。

De Souza 等^[25]系统比较了不同载体(SiO₂、TiO₂、CeO₂、CeZrO₂、Al₂O₃)负载的 NiP 催化剂在苯酚加氢脱氧反应中的性能(图 3d)。研究发现,NiP 催化剂(无载体)对 DDO 路径具有最高选择性,苯选择性达 94.6%;而 NiP/SiO₂、NiP/TiO₂、NiP/CeZrO₂ 催化剂对环己烷(烯)具有较高选择性,这归因于载体 Lewis 酸位点的存在;NiP/CeO₂ 和 NiP/Al₂O₃ 催化剂则更倾向于 HYD 路径,主要产物为环己醇/酮和环己烷。这一结果表明,通过选择或调控载体性质可以有效调节催化剂的脱氧路径选择性。

酚类化合物的 DDO 路径需强化催化剂表面配位不饱和的台阶位和角位点,这些位点能够稳定吸附羟基并促进 C-O 键的直接断裂;HYD 路径则依赖面位点与 Lewis 酸位点的协同作用,前者提供加氢

功能,后者促进中间产物的脱水。

1.1.2 呋喃类化合物的加氢脱氧 呋喃类化合物中二苯并呋喃作为多环含氧化合物的典型代表,其加氢脱氧机理与单环酚类存在显著差异,反应仅遵循先加氢后脱氧路径,且适度加氢对脱氧更为有利。Wang 等^[30]通过密度泛函理论(DFT)计算,系统研究了二苯并呋喃在 Pt(111) 表面的加氢脱氧反应路径(图 4a)。研究发现,二苯并呋喃首先加氢生成四氢二苯并呋喃(THDBF),其五元环开环反应能垒(0.49 eV)显著低于六氢二苯并呋喃(HHDBF)的开环能垒(1.25 eV),表明四氢二苯并呋喃的开环在动力学上更具优势。随后,开环产物通过非连续加氢路径优先生成 2-环己基苯酚(CHPOH),其苯环部分加氢后的中间体 21 可发生脱羟基反应生成联环己烷(BCH),而完全饱和的环己基环己醇(CHCHOH)脱氧能垒高达 2.04 eV,表明适度加氢而非深度加氢更有利于 C-O 键断裂^[30]。

呋喃类化合物的加氢脱氧效率与催化剂的活性中心及电子性质密切相关。Ambursa 等^[31]合成了 Cu-Ni/Ti-MCM-41 双金属催化剂用于二苯并呋喃的加氢脱氧反应。当 Ni 负载量为 7.5 wt% 时,催化

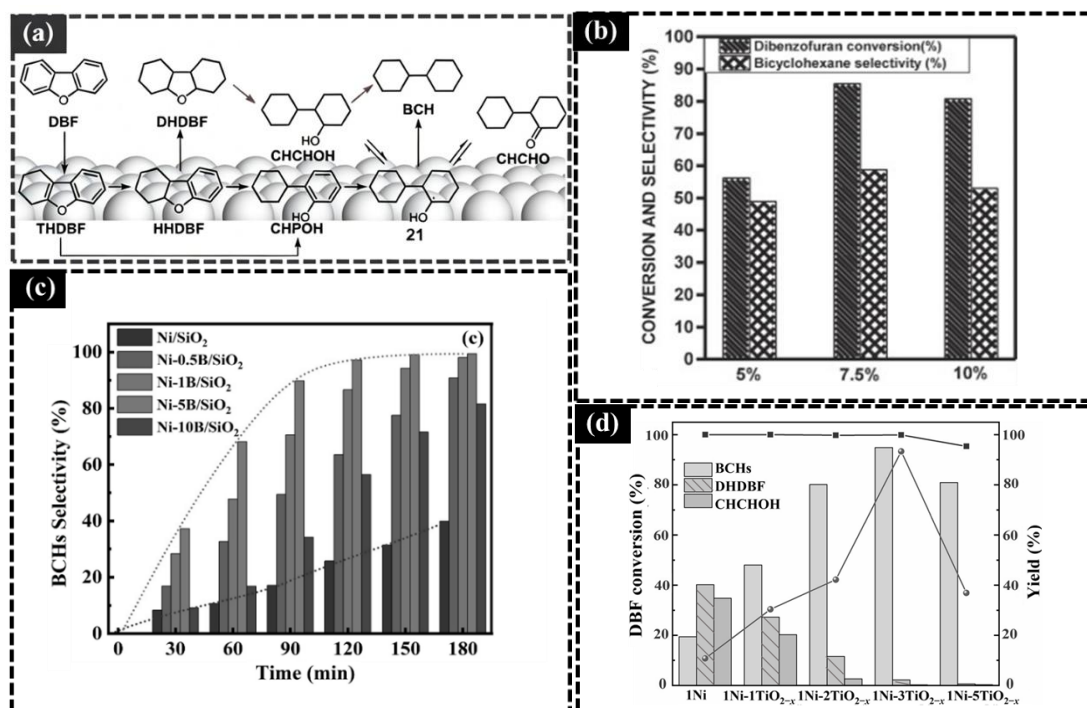


图4 呋喃类化合物加氢脱氧

Fig.4 Hydrodeoxygenation of furan compounds

注:(a)DBF加氢脱氧生成BCH的反应机理研究^[30];(b)不同Ni负载量的Cu-Ni-Ti-MCM-41催化剂上DBF转化率和BCH选择性^[31];(c)不同B掺杂量催化剂上DBF转化率及产物选择性随时间变化^[32];(d)不同Ni/Ti摩尔比催化剂上DBF转化率及产物收率^[33]

剂表现出最佳的分散性和还原性,二苯并呋喃转化率85.46%,联环己烷选择性达58.77%(图4b)。Chen等^[32]通过B掺杂Ni/SiO₂催化剂的研究发现,B的引入提高了Ni分散度(颗粒尺寸从11.4 nm降至5.0 nm),调变了Ni的电子性质使其呈现缺电子态,同时通过H₂溢流原位生成Brønsted酸位点,显著促进了关键含氧中间体CHCHOH的脱水反应,使目标产物联环己烷选择性从39.9%提升至99.4%(图4c)。Wang等^[33]通过TiO_{2-x}修饰Ni/SBA-15催化剂,在Ni颗粒表面构筑Ni-Ti界面位点。DFT计算和实验表明,界面处的Ti³⁺与Ni协同吸附含氧中间体,促进了C-O键活化,当Ni/Ti摩尔比为1:3时,联环己烷收率达94.8%(图4d)。

呋喃类化合物由于其稳定的多环结构,其加氢脱氧必须遵循先加氢后脱氧路径,因此催化剂需具备较强的加氢功能。研究表明,活性中心呈现缺电子态可增强对含氧中间体的吸附,双金属协同或界面位点的构筑可促进C-O键活化,Brønsted酸位点的引入可促进关键含氧中间体的脱水。

1.1.3 加氢脱氧催化剂设计 酚类与呋喃类化合物的加氢脱氧在反应路径和催化剂需求上存在显著差异。酚类化合物可通过DDO和HYD两条路径

实现脱氧,其中DDO路径依赖催化剂表面的配位不饱和位点以促进C-O键直接断裂,而HYD路径则需要金属加氢功能与酸性位点的协同作用。呋喃类化合物(如二苯并呋喃)则仅遵循先加氢后脱氧的路径,其稳定的多环结构要求催化剂具备更强的加氢能力。

综合酚类和呋喃类化合物的研究发现,加氢脱氧反应的本质在于C-O键活化与中间体转化过程的协同调控。DDO路径依赖配位不饱和位点以促进C-O键直接断裂,而HYD路径则需要金属加氢功能与酸性位点协同作用,但过强的酸性可能导致积碳。在此基础上,活性中心的电子结构调控(如缺电子态)可进一步增强含氧中间体吸附与活化能力。此外,加氢脱氧反应通常需要在较为温和的条件下进行,酚类化合物在275-300 °C、4.0-5.0 MPa H₂的温度压力范围内可获得理想的脱氧效果,结构更稳定的呋喃类化合物需要在该范围的上限才能实现高效转化。

结合工艺条件与催化剂特性表明,不同含氧化合物需在明确主导反应路径的基础上多维协同优化催化剂活性位点的几何结构、电子性质及酸性分布,才能实现加氢脱氧效率的整体提升。上述认识

为煤焦油体系中含氧化合物的高效脱除提供了理论依据,对实现煤焦油的高值化利用具有重要意义。

1.2 加氢脱硫(HDS)

煤焦油中的硫主要以噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩及硫醇、硫醚等形式存在。其中二苯并噻吩因其空间位阻较大且硫原子参与芳香共轭体系,C-S键键能较高,是加氢脱硫反应中最难脱除的硫化物,也是评价催化剂深度脱硫性能的典型模型化合物。

1.2.1 二苯并噻吩加氢脱硫研究 噻吩类化合物的加氢脱硫反应同样存在两条典型路径:直接脱硫反应路径(DDS)和先加氢后脱硫反应路径(HYD)。DDS反应路径C-S键直接断裂生成联苯(BP)和 H_2S (图5a)^[34];而HYD反应路径遵循先加氢再断C-S键的转化过程(图5b)^[24]。

催化剂的活性金属组成和载体性质对加氢脱硫反应路径选择性具有决定性影响。Liu等^[35]从电子结构调控角度出发制备了Pd-Pt/介孔 $\gamma-Al_2O_3$ 双金属催化剂。XPS(X射线光电子能谱)分析表明,Pt的引入诱导电子从Pt向Pd转移,使Pd活性中心呈现相对缺电子状态,这种电子结构调控弱化了Pd与含硫物种的强吸附作用,显著增强了催化剂的抗硫中毒能力^[35]。Pd-Pt/MA催化剂在10 h反应后仍保持88.39%的二苯并噻吩转化率,且经过三次再生循环后仍保持高活性和良好的催化性能(图5c)。产物分析显示,约70%的二苯并噻吩通过DDS路径转化为联苯,其余30%通过HYD路径转化,脱硫转化率较高。与Pd-Pt体系的电子调控机制不同,Liu等^[36]采用合金化与硫物种迁移策略,设计了 $Ni_3Zn/ZnO-Al_2O_3$ 催化剂。研究发现,与 Ni/Al_2O_3 相比, $Ni_3Zn/ZnO-Al_2O_3-II$ 催化剂在300℃、6 MPa条件下,菲转化率达100.0%,全氢菲选择性达92.5%,同时二苯并噻吩转化率保持100.0%,产物中联环己烷选择性高达96.2%(图5d)。DFT计算揭示了其抗硫机制:DBT在Ni(111)表面的吸附能(-9.13 eV)显著高于在 $Ni_3Zn(111)$ 表面的吸附能(-6.82 eV),表明富电子的Ni活性位点减弱了对二苯并噻吩的吸附。同时, Ni_3Zn 合金与ZnO的强相互作用促进了硫物种从活性中心向ZnO吸附剂的快速迁移,有效抑制了Ni活性中心的硫中毒^[36]。

Bahrani等^[37]采用选择性原子层沉积技术制备了 $NiO/MoO_x/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂用于二苯并噻吩的加氢

脱硫(图5e)。研究发现,在150–180℃温度窗口内, NiO 优先沉积在 MoO_x 物种上而非 $\gamma-Al_2O_3$ 载体表面,形成了更紧密的Ni-Mo接触,这种选择性沉积促进了更多 $NiMoS$ 活性相的形成,提高了催化剂的硫化性和还原性。在240℃反应温度下, Ni_3Mo_9 -ALD催化剂的二苯并噻吩转化率比传统浸渍法制备的 Ni_3Mo_9 -IMP催化剂高出44%以上。

Wu等^[34]在微-介孔Pd/ZSM-5/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂上系统研究了二苯并噻吩的加氢脱硫反应。研究发现,介孔结构的Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂因与 SO_4^{2-} 物种发生不可逆吸附而导致硫中毒,失活速率较高,而微-介孔复合结构的Pd/ZSM-5/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂(FC)因其高传质效率、适宜的酸分布和Pd分散度,表现出优异的抗积碳和抗硫性能(图5f)^[34];此外,溢流氢在微-介孔界面的自由扩散和 H_2S 的快速脱附,使催化剂在反应过程中保持高效稳定的催化性能。

1.2.2 加氢脱硫催化剂设计策略 加氢脱硫催化剂的设计核心在于平衡C-S键断裂效率与活性中心抗硫(H_2S)能力,需从活性相构成、电子性质和孔道结构三个层面进行系统调控。

高活性的Ni(Co)-Mo-S相是C-S键断裂的核心位点,紧密的金属-金属接触和适宜的金属分散度可促进更多此类活性相的形成。进一步调控活性中心的电子态平衡C-S键断裂与抗硫中毒能力。缺电子态可弱化活性中心与硫物种的强吸附作用;富电子态则可借助与ZnO等助剂的协同作用构建硫迁移通道,促进 H_2S 的快速脱附,从而增强催化剂的抗硫稳定性。同时优化孔道结构(微-介孔复合结构)有效调节反应物分子的扩散和 H_2S 脱附速率,避免硫物种累积和积碳。加氢脱硫反应在240–300℃、4.0–6.0 MPa H_2 的范围内可实现对二苯并噻吩的高效转化。

综上,要实现深度脱硫与催化剂长周期稳定运行,关键在于通过活性相构筑、电子性质调变和孔道设计的多维度协同对催化剂结构进行精准设计。上述策略为实现煤焦油中硫化物的深度脱除提供了理论指导,对推动煤焦油高效绿色转化具有关键意义。

1.3 加氢脱氮(HDN)

煤焦油中的含氮化合物会对后续加工和油品质量造成显著危害,其主要以吡啶、吡咯、喹啉、喹啉等杂环化合物的形式存在,这些含氮杂环结构稳定,C=N键键能较高,在加氢过程中难以活化与

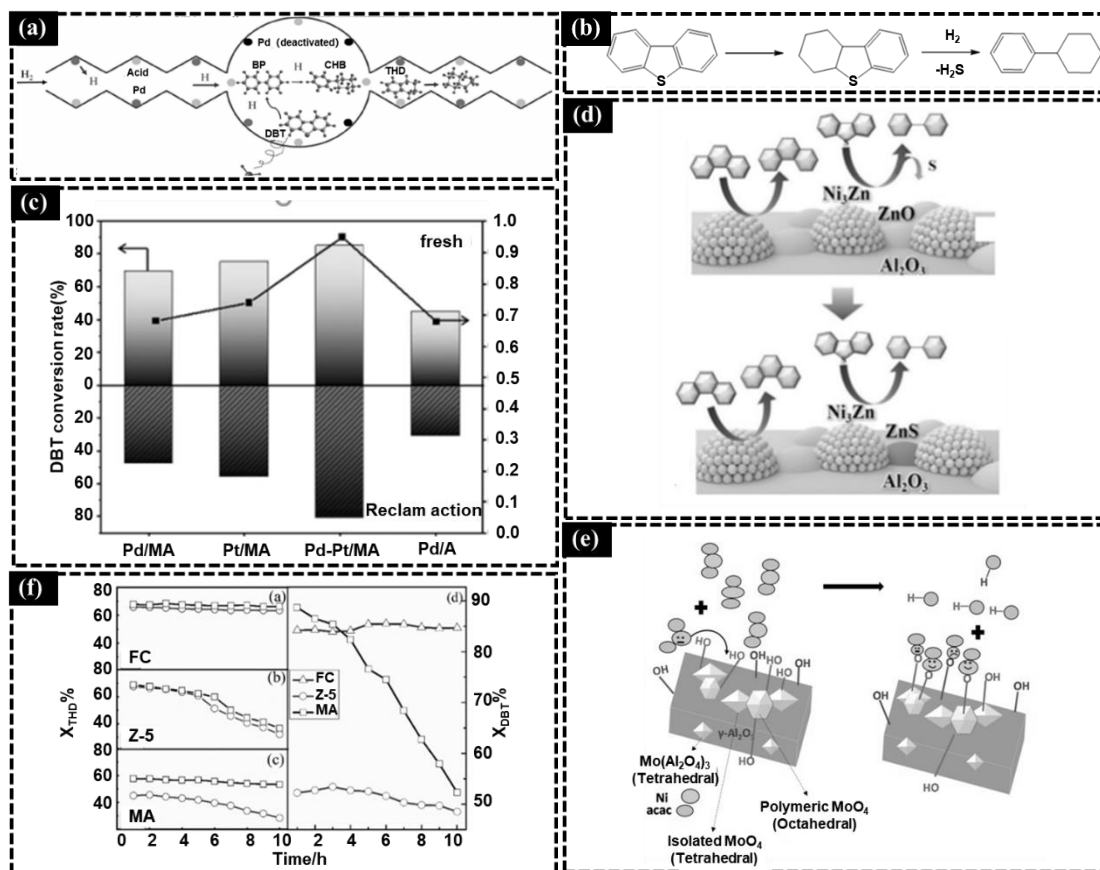


图5 二苯并噻吩加氢脱硫

Fig.5 Hydrodesulfurization of dibenzothiophene

注:(a)DDS反应路径^[34];(b)HYD反应路径^[24];(c)Pd-Pt/MA催化剂中电子协同效应示意图及二苯并噻吩HDS产物选择性随反应时间的变化^[35];(d) Ni₃Zn/ZnO-Al₂O₃催化剂上二苯并噻吩HDS反应路径调控机制^[36];(e)选择性原子层沉积制备Ni-Mo/γ-Al₂O₃催化剂的二苯并噻吩HDS性能^[37];(f)不同催化剂上HDS反应中DBT转化率随时间的变化^[34]

脱硫。

1.3.1 含氮杂环化合物的加氢脱氮 与加氢脱氧和加氢脱硫不同,加氢脱氮只有一条反应路径,即含氮杂环化合物必须先经加氢饱和将C=N双键转为C-N单键,然后C-N单键再断裂脱除氮原子^[38]。

催化剂活性金属组分及载体结构是影响加氢脱氮性能的主要因素。Luo等^[39]在水热条件下研究了Pd/γ-Al₂O₃催化剂上吡啶的加氢脱氮反应(图6a)。吡啶首先加氢打开吡咯环生成苯胺,然后苯胺直接脱氮生成烃类;同时,苯胺也可发生水解生成醇类,再经加氢脱氧生成烃类^[39]。在450℃、5 MPa H₂条件下反应120 min,烃类产率最高达51%。产物中乙苯为主要产物,甲苯次之,烷烃含量较低,表明吡咯环较苯环更易在氢气中断裂。Guo等^[16]系统研究了Ni-Ru双金属催化剂在吡啶水热加氢脱氮中的性能及反应路径(图6b)。研究发现,Ni₅₀Ru₅₀/C催化剂在400℃下表现出最优的脱氮活性,总烃类产率

达31%。DFT计算表明,Ru的引入降低了吡啶开环和邻甲苯胺脱氮的反应能垒:Ru表面C(p)-N键断裂能垒(1.02 eV)显著低于Ni表面(1.19 eV);邻甲苯胺脱氮能垒在Ru表面(1.53 eV)也明显低于Ni表面(1.90 eV)。Guo等^[38]进一步将Ni-Ru双金属催化剂拓展至吡啶的水热加氢脱氮研究,在400℃条件下,Ni₅₀Ru₅₀/C催化剂展现出最优的脱氮活性(图6c)。动力学模型表明,吡啶首先加氢生成哌啶,然后经1-哌啶乙醇、1-哌啶甲醛等中间体,最终生成烷基哌啶和脱氮产物。

石垒等^[40]在磷含量1.34%条件下,采用分步浸渍法按磷添加顺序不同制备了三种改性催化剂:MoP-Ni/Al₂O₃(磷与钼共浸)、Mo-NiP/Al₂O₃(磷与镍共浸)和Mo-Ni/PA₂O₃(载体预浸磷)。研究表明,磷改性催化剂中弱酸和中强酸中心明显增加,强酸中心含量降低,这有利于增强催化剂的抗积炭性能;同时,磷酸的加入可提高催化剂中10~13 nm有效孔

所占的比例,有利于煤焦油中大分子化合物的加氢脱氮反应;此外,磷酸的加入使 Mo-Ni/P 和 Mo-Ni/P 更易被还原,有利于高活性相前驱体的形成^[40]。加氢脱氮活性顺序为 Mo-Ni/PAl₂O₃ (74.36%)>Mo-NiP/Al₂O₃ (72.74%)>Mo-Ni/Al₂O₃ (71.72%)>MoP-Ni/Al₂O₃ (56.13%),表明载体预浸磷是最优的改性方式(图6d)。

Gong 等^[41]合成了具有核壳结构的 Ni₂P/H-Beta@SBA-16 催化剂,通过调控 SBA-16 壳层厚度(20 nm、70 nm、280 nm)优化了载体的 B 酸/L 酸比例及金属-载体相互作用(图6e)。研究发现,当壳层厚度为 70 nm 时, Ni₂P 颗粒尺寸最小(平均粒径 4.6 nm)、分散度最高,在喹啉加氢脱氮反应中表现出最

优活性(400 °C 时转化率 81.6%),其反应速率常数是纯 SBA-16 负载催化剂的 2 倍^[41]。较小的 Ni₂P 颗粒提供了更多的加氢活性中心,而适宜的 B 酸含量促进了 C-N 键的断裂。Brunet 等^[42]将 CoMoS 活性相分散于不同孔径(2.0 nm、6.6 nm、2.0/7.7 nm 双峰)的介孔 TiO₂ 上,用于 1,2,3,4-四氢喹啉的加氢脱氮反应(图6f)。研究发现,与传统 CoMoP/Al₂O₃ 催化剂相比,介孔 TiO₂ 基催化剂因 TiO₂ 的促进效应而表现出略高的加氢脱氮活性;催化活性与介孔孔径呈正相关,孔径 6.6 nm 的催化剂 HDN 活性(0.39 mmol·h⁻¹·g⁻¹)是孔径 2.0 nm 催化剂(0.14 mmol·h⁻¹·g⁻¹)的 2.8 倍,表明较大的介孔有利于反应物和中间产物的扩散及其与活性相的接触。

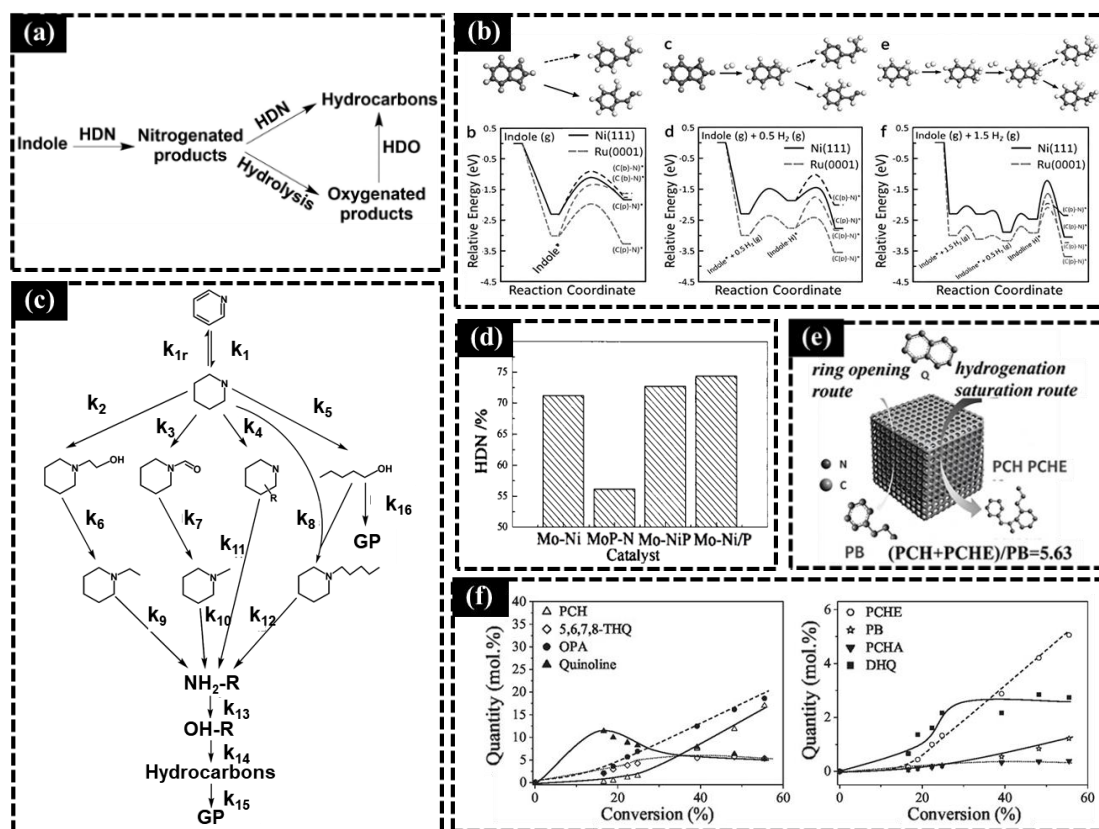


图6 含氮杂环化合物的加氢脱氮

Fig.6 Hydrodenitrogenation of nitrogen-containing heterocyclic compounds

注:(a)Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂上吲哚 HDN 反应路径^[39];(b)Ni-Ru 双金属催化剂上吲哚开环反应路径^[16];(c)Ni-Ru 双金属催化剂上吡啶 HDN 反应网络^[38];(d)磷改性 Mo-Ni/Al₂O₃ 催化剂上 HDN 性能对比^[40];(e)Ni₂P 核壳催化剂上喹啉 HDN 反应网络^[41];(f)CoMoS/介孔 TiO₂ 催化剂上四氢喹啉 HDN 产物分布^[42]

1.3.2 加氢脱氮催化剂设计策略 加氢脱氮必须先经加氢饱和再断键脱氮,这一反应路径的本质差异要求催化剂具备比加氢脱氧和加氢脱硫更强的加氢功能。

催化剂活性金属的高度分散可以提供充足的

加氢活性位点进而促进 C=N 双键的饱和,C-N 单键的断裂则需要适宜的 B/L 酸比例。与此同时,较大的介孔孔径有利于反应物及其中间产物的扩散与活性中心的接触,进而提升脱氮效率。此外,由于含氮杂环结构稳定且 C=N 键键能较高,通常需在

400–450 °C、3.0–5.0 MPa H₂的高温高压条件下才能实现氮脱除。

综合上述内容可知,加氢脱氮催化剂的设计必须在满足高温稳定性的前提下,实现加氢功能与酸性位点的协同优化,同时需要较大的孔径保障大分子反应物的有效扩散。这些认识为真实煤焦油体系中含氮化合物的脱除指出了一定方向,促进了煤焦油的高值化与清洁化利用。

1.4 加氢脱氧/氮/硫反应机理

本节系统梳理了煤焦油加氢脱氧、加氢脱硫和加氢脱氮三类反应的反应机理与催化剂设计原则。综合来看,三类反应在反应路径、活性位点需求及最佳工艺条件上既存在共性规律,也呈现出显著差异。

三类反应的共性在于均需要介孔载体保障传质及活性金属的良好分散以提供加氢位点,但侧重点不同。C–O键具有较强的极性,可通过直接氢解(DDO)或先加氢后脱水(HYD)两条路径断裂,需要金属加氢功能与酸性位点协同作用且依赖配位不饱和位点以促进C–O键的断裂。C–S键键能相对较弱,同样存在直接断键(DDS)与先加氢后断键(HYD)两条路径,其核心在于Ni(Co)–Mo–S活性相的构筑及其电子态调控。相比之下,C–N键键能最高,且氮原子的孤对电子易与金属活性中心发生强配位,导致含氮杂环必须先经加氢饱和将C=N键转化为C–N单键才能实现C–N键断裂。这一本质差异决定了加氢脱氮催化剂需要高度分散的加氢活性中心和适宜的B酸/L酸比例协同。此外,三类反应的最佳工艺条件也存在极大差异,HDO和HDS可在较为温和的条件下进行,而HDN则须在较为苛刻的高温条件下才能实现有效脱除。

上述分析表明,尽管三类反应在催化剂设计上存在共性规律,但其在电子性质、酸性分布及工艺条件上的显著差异导致用同一体系催化剂实现三类杂质的协同高效脱除存在极大困难。

2 真实煤焦油体系的协同脱杂催化剂设计

在真实煤焦油体系中,多杂原子共存引发的竞争吸附与反应抑制效应,使单一反应机理难以直接外推至复杂体系。例如,含氧化合物加氢生成的水分子可导致硫化态催化剂表面硫流失,影响活性相

稳定性;含硫化合物反应生成的H₂S会与活性中心发生强吸附,进一步干扰反应的正常进行^[43,44];含氮化合物因其孤对电子与金属活性中心的强配位作用,往往优先占据加氢活性位点,抑制含硫和含氧化合物的吸附与转化^[45,46]。

上述交互作用与催化剂活性位点需求差异、工艺条件不耦合等问题使得多杂质协同脱除面临根本性挑战,如何在同一个催化体系中通过活性组分的协同设计、载体结构的调控及工艺条件的匹配实现三类杂质的高效协同脱除,已成为煤焦油加氢领域亟待突破的核心科学问题。因此,多杂原子协同脱除的关键在于构建能够兼容不同反应路径需求的催化体系。

2.1 双杂原子到多杂原子的协同脱除规律研究

目前工业上多采用分段脱除策略应对煤焦油加氢过程中杂原子间的交互作用及催化剂与工艺的耦合问题。Li等^[19]在四段固定床反应器中根据各反应器功能差异设计了HDS、HDN等五类催化体系,使煤焦油中的杂质得以分级脱除。这种分段脱除策略虽能有效规避杂质间的相互干扰,但同时也显著增加了设备投资和操作成本。要实现多杂质协同高效脱除,必须在同一催化体系内耦合加氢脱氧、加氢脱硫与加氢脱氮等反应,同时赋予催化剂抗中毒、抗积碳性能与长周期稳定性,这对催化剂设计提出了极高要求。因此,本文先从双杂原子脱除出发,探究工艺条件与催化剂特性的匹配规律,再延伸至氧、氮、硫三杂原子的协同脱除研究。

2.1.1 双杂原子协同催化脱除研究 从工艺条件上看加氢脱氧与加氢脱硫的温度范围更接近,理论上更易于在同一反应器中实现协同脱除,但目前关于氮硫协同脱除的文献报道远多于氧硫或氧氮协同脱除。因此本节将从氮、硫的协同脱除出发,探究其催化剂与工艺的耦合规律,并剖析这一现象的深层原因。

NiMo/CoMo体系对氮、硫的协同脱除表现出优异的适配性。Guedes Junior等^[47]系统研究了二苯并噻吩和喹啉同时反应的动力学,发现NiMoP/Al₂O₃对含氮化合物的吸附焓(–120 kJ/mol)绝对值显著大于CoMoP/Al₂O₃(–75 kJ/mol),表明NiMoP对含氮物种的吸附更强。TOF(周转频率)分析显示,增加喹啉浓度时,CoMoP的HDS TOF下降83%,而NiMoP仅下降66%,说明NiMoP具有更强的抗氮中毒能力(图7a)。Ni的引入使活性中心呈现适度的缺电子态,

既增强了对含氮物种的吸附,又避免了过强吸附导致活性位被永久占据,从而在保持较高 HDN 活性的同时兼顾了 HDS 效率。Choi 等^[48]采用 NiMo/ γ -Al₂O₃ 和 CoMo/ γ -Al₂O₃ 催化剂进行研究,其硫脱除率可达 85.6–94.7%,但氮脱除率仅为 26.8–29.2%。通过 FT-ICR MS 的分子层面分析表明,NiMo 催化剂对含氮物种的吸附更强(图 7b)。Nascimento 等^[49]通过堆叠床配置进一步研究了 CoMoP 和 NiMoP 催化剂对 4,6-二甲基二苯并噻吩(HDS)和喹啉(HDN)同时反应的性能(图 7c)。研究发现在 340 °C、6.0 MPa H₂ 条件下 CoMoP 作为首层时 HDS 和 HDN 转化率均更

高,这归因于 CoMoP 具有更低的 HDS 活化能(41 kJ/mol; NiMoP 为 99 kJ/mol),能够快速脱除易转化的硫化物;NiMoP 则具有更强的氢化能力(62 kJ/mol; CoMoP 为 68 kJ/mol)更适合处理剩余难脱除物种。三项研究共同表明,NiMo 和 CoMo 体系均能同时催化 HDS 和 HDN,但二者活性位点特性不同,Ni 的引入使活性中心呈现适度的缺电子态,既增强了对含氮物种的吸附,又避免了过强吸附导致活性位被永久占据,从而在保持较高 HDN 活性的同时兼顾了 HDS 效率。

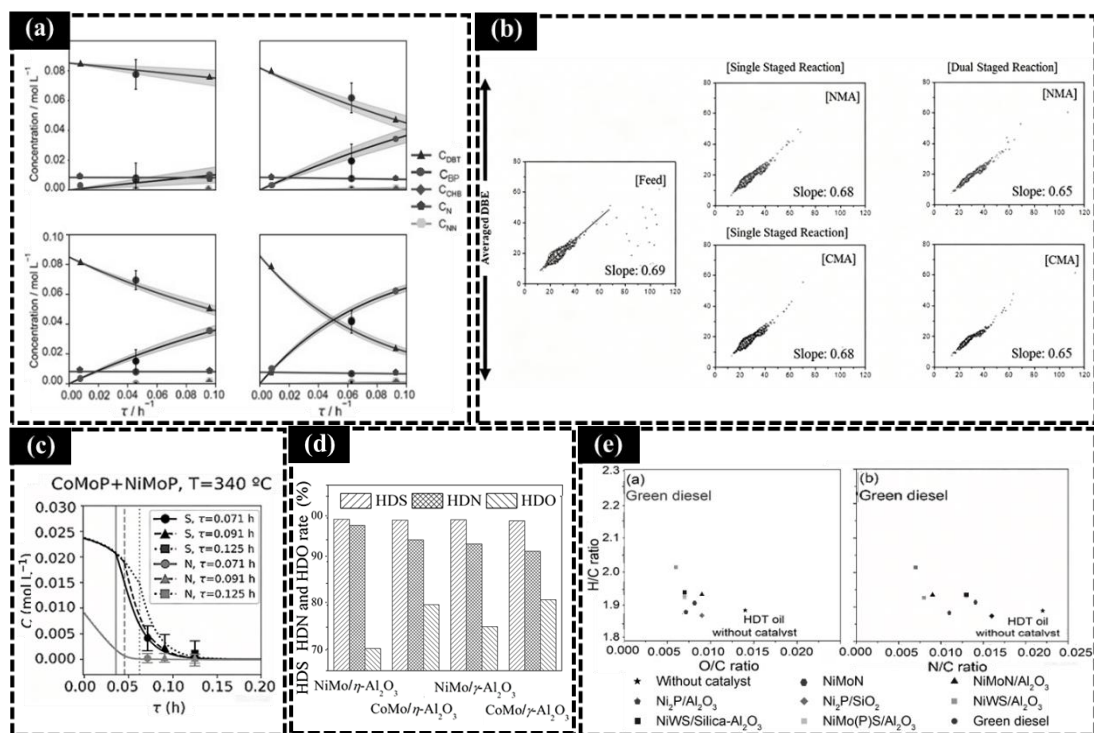


图7 双杂原子协同脱除催化剂性能

Fig.7 Catalyst performance for synergistic removal of dual heteroatoms

注:(a)LHI模型验证(CoMoP和NiMoP两种催化剂在250°C和280°C下)^[47];(b)含氮化合物的碳数分布^[48];(c)CoMoP+NiMoP组合中4,6-二甲基二苯并噻吩和含氮化合物的浓度变化曲线^[49];(d) γ -Al₂O₃和 η -Al₂O₃负载Ni-Mo催化剂的HDS和HDN活性对比^[50];(e)不同催化剂对藻类生物油加氢处理后O/C和N/C的降低效果^[51]

活性金属的分散状态和电子性质是决定氮硫同时脱除效率的关键因素。Albersberger等^[52]以无载体Ni-Mo-W硫化物为催化剂,系统研究了其在不同反应中的性能。研究发现,对于结构简单的含氮化合物(如邻丙基苯胺)和含硫化合物(如二苯并噻吩),催化剂的比表面积和NO吸附量越高,暴露的可接触活性位点越多,反应活性越好。而对于结构复杂的稠环含氮化合物(如喹啉),则需要更多配位不饱和程度高的角位点,这些位点具有更强的氢化

能力,能够更有效地完成含氮化合物先加氢饱和的需求^[52]。这一发现揭示了不同结构的含氮化合物对活性位点的要求存在差异,简单化合物主要依赖活性中心的数量,而稠环化合物还需要更多高活性的角位点。Sun等^[50]对比了 γ -Al₂O₃和 η -Al₂O₃负载的Ni-Mo催化剂在煤焦油加氢精制中的性能(图7d),发现 η -Al₂O₃负载的Ni-Mo催化剂因具有更弱的金属-载体相互作用,有利于形成更多八面体配位Mo物种,进而生成高活性的II型Ni-Mo-S相,从而同

时提升HDS和HDN活性。这两项研究共同说明,活性金属的高度分散提供充足加氢位点,适度的金属-载体相互作用促进高活性相形成,二者共同决定了氮硫协同脱除的效率。

除氮、硫协同脱除外,氮、氧双杂原子的协同脱除同样要求活性金属的高度分散。Magalhães等^[51]对比了负载型NiMoN/Al₂O₃和本体NiMoN催化剂的性能,发现负载型催化剂的HDN活性(65%)显著高于本体催化剂(46%),同时氧含量也得到有效脱除(图7e),氧化铝载体对活性相的有效分散增加了可接触活性位点的数量,从而同时提升了脱氮和脱氧性能。这一结果表明,无论针对何种双杂原子组合,活性金属的高度分散都是实现其协同脱除的基础。

氮、硫协同脱除的研究远多于氧、硫或氧、氮的根本原因在于催化剂活性位点的兼容赋予其在设计方面的优势。NiMo/CoMo体系能够同时提供两类反应所需的活性位点,其边缘活性位点可催化C-S键的断裂,同时该活性相提供的加氢位点又能满足含氮杂环先饱和后断键的需求,但加氢脱氧所需的高度配位不饱和位点或酸性中心与HDS/HDN的活性位点难以在同一催化体系中高效兼容。此外,前文提及加氢脱氮所需的400–450 °C高温与HDO/HDS的240–300 °C温度范围存在显著差异,但氮、硫协同脱除的研究表明含氮化合物的转化可依赖催化剂提供的强加氢功能,并非必须通过提升反应温度来实现。因此,氮、硫协同脱除的工艺条件通常以HDS为主导,HDN通过强化催化剂加氢能力兼顾,这使得其在催化剂设计和工艺匹配上均具备可行性。

氮、硫协同脱除催化剂的核心在于以NiMo/CoMo体系为基础,通过构建高度分散的活性金属,适度的缺电子性质和金属-载体相互作用,使催化剂同时具备高HDS活性和强HDN氢化能力。对于煤焦油这一复杂体系而言,上述规律为后续引入加氢脱氧,实现多杂质协同脱除提供了重要的理论依据。

2.1.2 氧、氮、硫多杂原子协同催化脱除研究 与双杂原子脱除相比,在同一催化体系中实现氧、氮、硫三杂质的同时脱除具有更优异的经济性,可避免多段加氢带来的设备投资和操作成本增加,实现煤焦油向清洁燃料的一步转化。如何在保证氮硫协同脱除的同时耦合加氢脱氧所需的活性位点是实

现三杂质协同脱除的关键。研究者从非金属助剂调控和孔道结构优化两个维度展开了系统探索。

非金属助剂通过调变活性中心的电子性质和几何配位环境,可同时提升HDO、HDS和HDN活性。Li等^[53]系统研究了磷含量对Ni-Mo/ γ -Al₂O₃催化剂加氢活性的影响(图8a),当磷含量为0.8–1.2 wt%时,Ni-Mo/ γ -Al₂O₃催化剂可同时实现HDS、HDN和HDO活性的高效提升。XRF(X射线荧光光谱)分析表明,适量的磷促进了Ni、Mo活性金属在催化剂表面的富集,形成了更多可接触的活性位点;过量磷则会堵塞孔道导致活性整体下降^[53]。Cui等^[54]研究了氟改性对NiW/Al₂O₃-SiO₂催化剂的影响,适量氟(1.0 wt%)的引入增加了催化剂的中强酸和强酸位点,促进了更多WS₂和NiWS活性相的形成。经加氢处理后,原料中的酚类化合物几乎完全消失,环烷烃含量显著增加,同时氮、硫含量也得到有效脱除且积碳量最低,证实了酸性分布优化对抑制积碳的积极作用(图8b)。Xie等^[55]采用氮掺杂多孔碳负载镍催化剂(Ni@N-PC)用于高温煤焦油的催化加氢,在300 °C、5.0 MPa H₂条件下反应20 h后,原料中的33种含氮化合物、11种含硫化合物和39种含氧化合物在加氢产物中均未检出。氮原子的掺杂引入了吡啶氮、吡咯氮等Lewis碱位点,反应后吡啶氮相对含量降低,表明氮掺杂碳骨架直接参与了加氢过程中的电子转移(图8c)。此外,该催化剂具有899 m²/g的高比表面积和约14 nm的介孔孔径,为大分子反应物提供了良好的扩散通道^[55]。

催化剂孔道结构对大分子杂原子化合物的传质具有重要影响。Li等^[56]在石油体系中采用的NiMo/ γ -Al₂O₃催化剂对FCC油浆加氢处理过程中杂原子化合物的转化规律进行了研究(图8d)。GC-MS和Orbitrap MS分析表明,空间位阻较大的二苯并噻吩衍生物(如2,4,6,8-四甲基二苯并噻吩)几乎不转化,氮、氧杂原子主要发生环饱和而非彻底脱除。这一结果揭示了催化剂孔道结构对大空间位阻分子的限制,当杂原子化合物分子尺寸较大时,即使催化剂具有足够的加氢活性,也难以接触活性位点实现彻底脱除。Du等^[57]以煤矸石和褐煤为原料,通过CO₂刻蚀制备了多孔煤焦催化剂用于生物质焦油催化裂解(图8e)。CO₂刻蚀不仅提高了催化剂的孔隙率,使BET比表面积达到136 m²/g,还使金属氧化物(如Fe₂O₃、K₂O)充分暴露于表面。经过五次循环使用,催化剂的焦油转化效率仍保持在

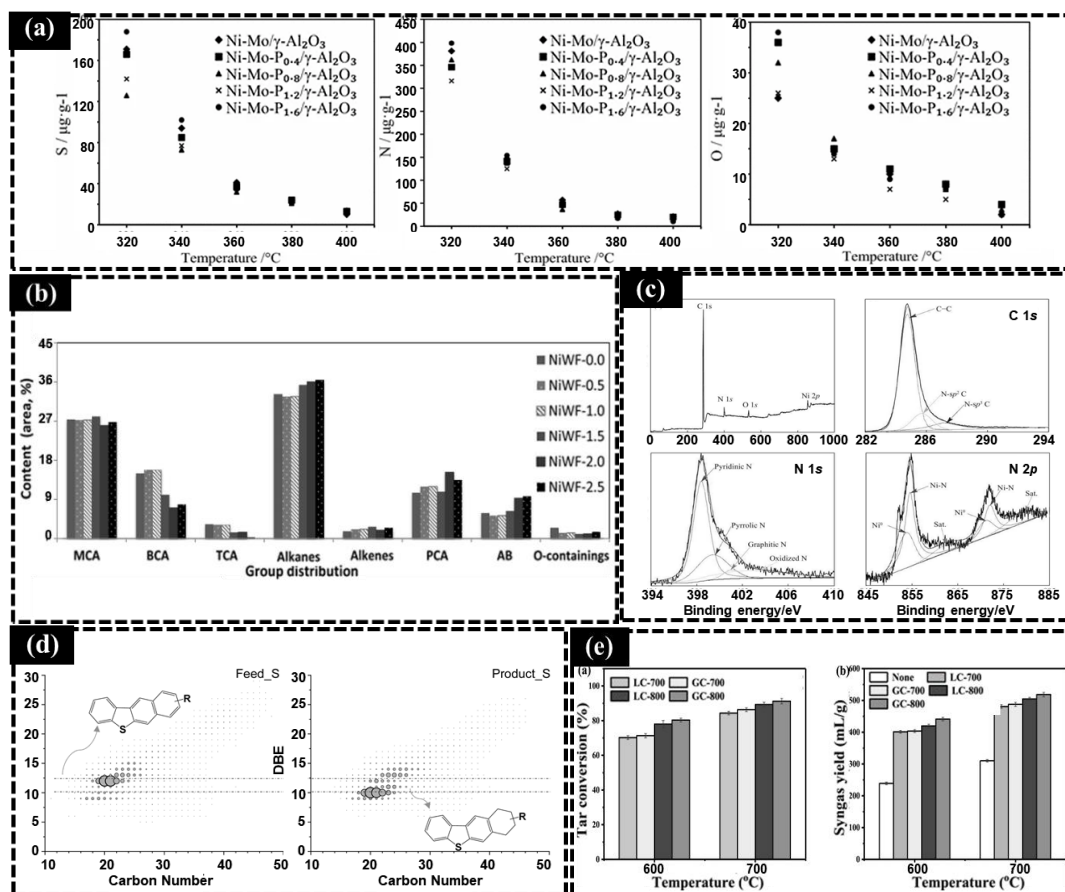


图8 多杂原子协同脱除催化剂性能

Fig.8 Catalyst performance for synergistic removal of multi-heteroatoms

注:(a)不同磷含量Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 催化剂上煤焦油加氢产物中S、N、O含量变化^[53];(b)氟改性NiW/ Al_2O_3 - SiO_2 催化剂加氢产物的族组成分布^[54];(c)Ni@N-PC催化剂的XPS谱图^[55];(d)FCC油浆加氢处理过程中S₁类化合物的分子转化规律^[56];(e)焦油转化效率与合成气产率随温度及催化剂的变化关系^[57]

87.9%以上。这一研究展示了通过 CO_2 刻蚀造孔提升大分子反应物的扩散效率及催化剂稳定性的可行性,为煤焦油加氢催化剂处理大分子杂原子化合物时的孔道结构和抗积碳设计提供了新思路。

非金属助剂的引入是协调氧、氮、硫三杂质活性位点需求差异的重点,助剂通过构建新的活性中心或调变载体性质,为加氢脱氧功能的引入创造了条件。磷助剂通过促进活性金属在载体表面富集,增加了可接触活性位点的数量;氟助剂通过调变载体表面羟基分布,增加了催化剂的中强酸和强酸位点,促进了更多活性相的形成,在强化加氢脱氧的同时优化了酸性分布;氮掺杂则更为独特,吡啶氮、吡咯氮等Lewis碱位点的引入改变了碳载体的电子性质,使其直接参与加氢过程中的电子转移,增强了催化剂对含氧中间体的吸附和活化能力,从而促进了加氢脱氧反应的进行。

综上,氧、氮、硫三杂质协同脱除的催化剂设计

可尝试遵循以下思路:以氮硫协同的NiMo/CoMo体系为基础,通过非金属助剂(P、F、N)的引入调变活性中心的电子性质和载体的酸性分布,同时借助孔道结构优化(如 CO_2 刻蚀)提升大分子反应物的扩散效率。上述策略为实现煤焦油中氧、氮、硫三杂质的高效协同脱除提供了可行的技术路径,对推动煤焦油加氢技术高效、清洁化发展具有重要意义。

2.2 协同脱杂催化剂设计策略

真实煤焦油体系中氧、氮、硫杂质的共存引发了竞争吸附、相互抑制等复杂交互作用,使得多杂质协同脱除面临催化剂活性位点需求差异与工艺条件不匹配的双重挑战。本节从双杂原子脱除延伸至多杂原子协同脱除,系统梳理了面向真实体系的催化剂设计策略(如图9)。

在双杂原子脱除研究中,氮、硫协同脱除研究最为丰富。催化剂需要高度分散的活性金属提供充足加氢位点,适度的缺电子态增强抗氮中毒能力

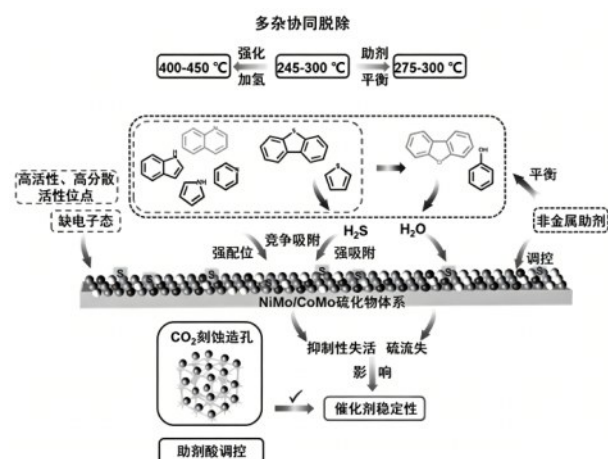


图9 煤焦油加氢多杂质协同脱除催化剂设计策略示意图

Fig.9 Schematic diagram of catalyst design strategy for multi-impurity synergistic removal in coal tar hydrotreating

及金属-载体相互作用促进高活性相的形成。在多杂原子协同脱除研究中,氧原子的引入对催化剂设计提出了更高要求。非金属助剂的调控成为平衡煤焦油体系中氧、氮、硫活性位点需求差异的重要手段。磷助剂通过促进活性金属表面富集,氟助剂优化酸性分布并促进更多活性相形成;氮掺杂则改变碳载体电子性质,增强催化剂对含氧中间体的吸附与活化能力。

在加氢反应过程中,催化剂的失活主要可分为两类。第一类源于含氮、硫物种及其反应副产物(H_2O 、 H_2S)在活性中心的强吸附与化学作用,导致活性位被覆盖或活性相结构被破坏;第二类则源于反应过程中积碳前驱体在催化剂表面的沉积,逐渐堵塞孔道并覆盖活性位点。通过孔道结构与酸性分布的协同优化可有效提升催化剂稳定性。 CO_2 刻蚀等手段能够构建分级孔结构,可促进大分子反应物的扩散与产物分子的快速脱附;适量氟的引入可增加中强酸和强酸位点比例的同时避免过强酸性对积碳前驱体的过度吸附,两种策略协同可有效抑制积碳的生成,延长催化剂使用寿命。

此外,反应条件对催化剂的稳定性及多杂协同脱除效率具有很大影响。HDS反应温度通常在245–300 °C,提高反应温度虽有利于加氢脱氮反应的进行但易引发催化剂积碳,而过低的温度则难以实现含氮杂环的深度脱除。因此,在工艺条件方面,无论是氮、硫双杂脱除还是氧、氮、硫多杂脱除,均以HDS的温度范围为主导,通过强化催化剂加氢能力兼顾HDN和HDO。

综上所述,从氮、硫双杂原子脱除到氧、氮、硫

多杂原子脱除,催化剂设计从优化活性相本征性质发展为结合助剂掺杂的多维度协同调控。以NiMo/CoMo体系为基础,通过非金属助剂调变电子性质与酸性分布,并结合孔道结构优化提升传质效率与催化剂稳定性,这为实现煤焦油中多杂质的高效协同脱除提供了可行的技术路径。

3 结论与展望

3.1 结论

本文系统梳理了煤焦油加氢脱杂催化剂的研究进展,从单原子脱除的机理认知,延伸至双杂原子及多杂原子协同脱除的规律探索,揭示了催化剂设计从单一功能优化向多维度协同调控的演进趋势。

基于模型化合物的机理研究表明,三类反应在活性位点的需求和工艺上存在显著差异。加氢脱氧路径选择性取决于活性位点的结构;加氢脱硫受活性中心电子态调控;而加氢脱氮则需强加氢功能与酸性位点的共同作用,且需更为苛刻的高温高压条件。

在真实煤焦油体系中,杂质的竞争吸附与相互抑制加剧了催化剂设计的复杂性。氮、硫双杂原子协同脱除催化剂设计的核心在于以NiMo/CoMo体系为基础,兼具高度分散的活性金属、适度的缺电子态及金属-载体相互作用。多杂原子协同脱除中氧原子的引入对催化剂设计提出了更高要求,非金属助剂的调控是平衡氧、氮、硫活性位点需求差异的关键。工艺上以加氢脱硫的温度范围为主导,通过强化催化剂加氢能力兼顾加氢脱氮需求。此外,孔道结构优化对大分子杂原子化合物的传质及提高催化剂稳定性至关重要。

目前煤焦油加氢脱杂催化剂研究已取得一定进展,但仍面临以下挑战:真实体系中杂质间相互作用的微观机制尚不清晰,反应选择性欠佳;催化剂的抗积碳与抗中毒性能有待提升;实验室成果工业化的稳定性与经济性仍需验证。

3.2 展望

基于上述挑战,未来研究可以从以下几方面深入开展,如图10所示。

(1)借助原位表征与DFT理论计算,在接近真实反应条件下揭示氧、氮、硫杂原子在催化剂表面的竞争吸附与相互抑制的微观机制,为催化剂设计

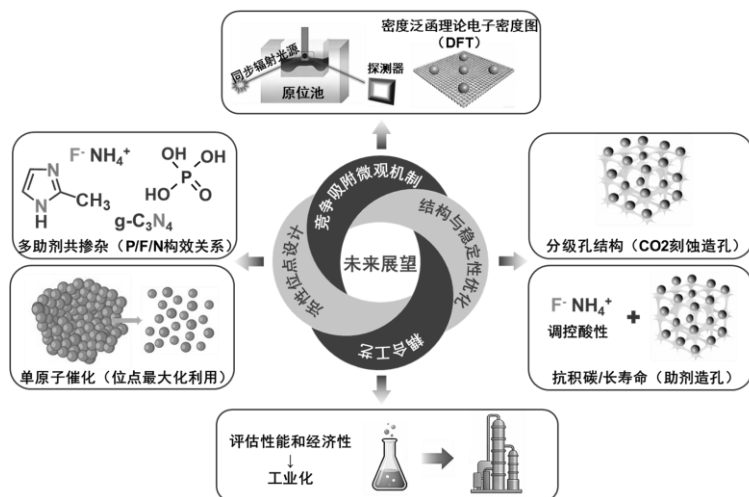


图10 煤焦油加氢多杂质协同脱除催化剂研究方向展望图^[55, 58]

Fig.10 Research direction outlook diagram for catalysts of multi-impurity synergistic removal in coal tar hydrotreating

提供更精准的理论指导；(2)系统研究P、F、N等非金属助剂的多助剂共掺杂效应,探索不同助剂组合对活性中心电子性质、酸性分布及孔道结构的调控规律,建立助剂类型、含量与三杂原子脱除活性之间的构效关系；(3)将活性金属以单原子形式分散于载体表面,实现活性位点的最大化利用,探索单原子催化剂在同时脱除氧、氮、硫多杂质反应中的性能^[58]。尤其是在氮掺杂碳载体或氧化物载体上构建高密度单原子位点,分别利用非金属助剂和金属-载体界面效应稳定活性中心并调控其电子态,与本文提出的催化剂设计策略相契合；(4)针对煤焦油中大分子杂原子化合物的传质限制,借鉴生物质焦油裂解中CO₂刻蚀造孔的策略,开发具有分级孔结构的催化剂载体,通过调控刻蚀条件实现孔径分布的优化,实现大分子反应物的高效扩散与活性位点充分接触。(5)结合氟改性与CO₂刻蚀造孔开发兼具酸性中心和孔道结构优化的催化剂,抑制积碳并延长催化剂使用寿命；(6)在实验室研究基础上,加强催化剂设计与工艺条件的耦合研究,对催化剂在实际煤焦油加氢装置中的性能表现和经济性进行评估,推动煤焦油协同脱杂催化剂向工业应用转化。

参考文献

- [1] Deng J, Lang W K, Ouyang J Y, et al. Catalytic upgrading of coal tar to produce value-added chemicals and fuels: a review on processes, catalytic mechanisms and catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **500**: 157420.
- [2] Yuan Y, Li D, Zhang L N, et al. Development, status, and prospects of coal tar hydrogenation technology[J]. Energy

- Technology, 2016, **4**(11): 1338-1348.
- [3] Guo X H, Hu L, Xu M L, et al. Separation and analysis of oxygen-containing compounds in a Shaanxi middle/low-temperature coal tar[J]. ACS Omega, 2023, **8**(9): 8201-8209.
- [4] Gu Z L, Chang N, Hou X P, et al. Experimental study on the coal tar hydrocracking process in supercritical solvents[J]. Fuel, 2012, **91**(1): 33-39.
- [5] Shui H F, Ge R, Zou D H, et al. Hydro-refining of coal-petroleum co-processing oil for potential clean jet fuels[J]. Fuel, 2022, **323**: 124382.
- [6] Zhang Y J, Gao S S, Xie J, et al. Performance and synergistic effect of oil-coal co-hydrogenation with hydrogen-donor solvent enhancement[J]. Fuel, 2024, **357**: 129661.
- [7] Li H L, Shan W W, Shen S G, et al. Production of a gasoline blending component with high-octane and low sulfur from coal tar light oil over sulfided CoMoP/η-Al₂O₃[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, **228**: 965-973.
- [8] Wang R, Ci D H, Cui X, et al. Pilot-plant study of upgrading of medium and low-temperature coal tar to clean liquid fuels[J]. Fuel Processing Technology, 2017, **155**: 153-159.
- [9] 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.
- [10] Guo X H, Wei X Y, Hu L, et al. Molecular characterization of a middle/low-temperature coal tar by multiple mass spectrometries[J]. Fuel, 2021, **306**: 121435.
- [11] Sun M, Chen J, Dai X M, et al. Controlled separation of low temperature coal tar based on solvent extraction - column chromatography[J]. Fuel Processing Technology, 2015, **136**: 41-49.
- [12] 张生娟, 高亚男, 陈刚, 等. 煤焦油中酚类化合物的分离及其组成结构鉴定研究进展[J]. 化工进展, 2018, **37**(7): 2588-2596.
- [13] 汪叶洋. 煤焦油中含氧化合物的分离与分析[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2022.

- [14] 战风涛, 吕志凤, 王洛秋, 等. 催化柴油中的酚类化合物及其对柴油安定性的影响[J]. 燃料化学学报, 2000, **28**(1): 59–62.
Zhan F T, Lu Z F, Wang L Q, et al. Identification of phenolic compounds in LCOs and their effects on stability of diesels[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, **28**(1): 59–62.
- [15] Furimsky E, Massoth F E. Hydrodenitrogenation of petroleum[J]. Catalysis Reviews, 2005, **47**(3): 297–489.
- [16] Guo Y, He H R, Liu X, et al. Ring-opening and hydrodenitrogenation of indole under hydrothermal conditions over Ni, Pt, Ru, and Ni–Ru bimetallic catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **406**: 126853.
- [17] Liu J J, Zhu Y H, Miao Z P, et al. Study on the pretreatment process and removal rules of sulfur-containing compounds for medium- and low-temperature coal tar[J]. ACS Omega, 2021, **6** (19): 12541–12550.
- [18] 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.
- [19] Li D, Cui W G, Zhang X P, et al. Production of clean fuels by catalytic hydrotreating a low temperature coal tar distillate in a pilot-scale reactor[J]. Energy & Fuels, 2017, **31**(10): 11495–11508.
- [20] Gollakota A R K, Shu C M, Sarangi P K, et al. Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil and model compounds – Choice of catalysts, and mechanisms[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, **187**: 113700.
- [21] Zhu Y H, Guo Y T, Teng H P, et al. Analysis of oxygen-containing species in coal tar by comprehensive two-dimensional GC×GC–TOF and ESI FT–ICR mass spectrometry through a new subfraction separation method[J]. Journal of the Energy Institute, 2022, **101**: 209–220.
- [22] 王栋, 杜朕屹. 金属载体强相互作用对二苯并呋喃加氢脱氧反应影响[J]. 洁净煤技术, 2024, **30**(7): 109–119.
Wang D, Du Z Y. Effect of the strong metal–support interaction on the hydrodeoxygenation of dibenzofuran[J]. Clean Coal Technology, 2024, **30**(7): 109–119.
- [23] Abreu Teles C, Ciotonea C, Le Valant A, et al. Optimization of catalyst activity and stability in the m-cresol hydrodeoxygenation through Ni particle size control[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, **338**: 123030.
- [24] Wang W Y, Zhu G H, Li L, et al. Facile hydrothermal synthesis of flower-like Co–Mo–S catalysts and their high activities in the hydrodeoxygenation of p-cresol and hydrodesulfurization of benzothiophene[J]. Fuel, 2016, **174**: 1–8.
- [25] de Souza P M, Inocêncio C V M, Perez V I, et al. Hydrodeoxygenation of phenol using nickel phosphide catalysts. Study of the effect of the support[J]. Catalysis Today, 2020, **356**: 366–375.
- [26] Yu Z Q, Wang A J, Liu S, et al. Hydrodeoxygenation of phenolic compounds to cycloalkanes over supported nickel phosphides[J]. Catalysis Today, 2019, **319**: 48–56.
- [27] Lin R Y, Pan H D, Xu W D, et al. Hydrodesulfurization of benzothiophene on Ni₂P surface[J]. Energy Exploration & Exploitation, 2020, **38**(6): 2711–2728.
- [28] Gonçalves V O O, de Souza P M, Cabioch T, et al. Hydrodeoxygenation of m-cresol over nickel and nickel phosphide based catalysts. Influence of the nature of the active phase and the support[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **219**: 619–628.
- [29] Yang F F, Liu D, Zhao Y T, et al. Size dependence of vapor phase hydrodeoxygenation of m-cresol on Ni/SiO₂ catalysts[J]. ACS Catalysis, 2018, **8**(3): 1672–1682.
- [30] Wang X B, Xie Z Z, Guo L, et al. Mechanism of dibenzofuran hydrodeoxygenation on the surface of Pt(111): a DFT study[J]. Catalysis Today, 2021, **364**: 220–228.
- [31] Ambursa M M, Voon L H, Ching J J, et al. Catalytic hydrodeoxygenation of dibenzofuran to fuel graded molecule over mesoporous supported bimetallic catalysts[J]. Fuel, 2019, **236**: 236–243.
- [32] Chen T S, Liu D, Li Y J, et al. Promotional role of boron on Ni/SiO₂ catalysts for dibenzofuran hydrodeoxygenation[J]. Journal of Catalysis, 2025, **446**: 116056.
- [33] Wang Y K, Li H W, Liu Y R, et al. TiO₂–x modified Ni/SBA–15 catalysts for dibenzofuran hydrodeoxygenation[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **484**: 149559.
- [34] Wu J X, Meng X L, Chu R Z, et al. Structural effects and catalytic performance of Pd catalysts with micro-mesoporous structure on coal tar hydrodesulfurization[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, **316**: 110977.
- [35] Liu M R, Chu R Z, Zhao J Q, et al. In-depth analysis of the sulfur-tolerant stability of Pd–Pt/mesoporous– γ –Al₂O₃ catalyzed coal tar hydrodesulfurization[J]. Catalysis Letters, 2026, **156** (2): 54.
- [36] Liu X Y, Pan Y, Huang Y C, et al. Electron-rich Ni₂Zn strongly interacted on ZnO promoter for deep hydrogenation of phenanthrene in dibenzothiophene[J]. Chemical Engineering Science, 2024, **299**: 120404.
- [37] Bahrani S S, Ali Khodadadi A, Mortazavi Y. Selective atomic layer deposition of NiO on MoO₃/ γ –Al₂O₃ to enhance the active catalytic phase formation for hydrodesulfurization of dibenzothiophene[J]. Applied Surface Science, 2023, **625**: 157141.
- [38] Guo Y, Liu X, Duan P G, et al. Catalytic hydrodenitrogenation of pyridine under hydrothermal conditions: a comprehensive study [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, **9**(1): 362–374.
- [39] Luo L G, Liu S T, Liu C Z, et al. High yield of hydrocarbons from catalytic hydrodenitrogenation of indole under hydrothermal conditions[J]. Energy & Fuels, 2017, **31**(11): 12594–12602.
- [40] 石垒, 张增辉, 邱泽刚, 等. P改性对Mo–Ni/Al₂O₃煤焦油加氢脱氮性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, **43**(1): 74–80.
Shi L, Zhang Z H, Qiu Z G, et al. Effect of phosphorus modification on the catalytic properties of Mo–Ni/Al₂O₃ in the hydrodenitrogenation of coal tar[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, **43**(1): 74–80.
- [41] Gong H Z, Zhuang Y, Zhang X, et al. Ni₂P/Beta@SBA–16 core-shell catalyst with tunable shell thickness for the hydrodenitrogenation of quinoline[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, **330**: 122574.
- [42] Brunet S, Roy T, Lebeau B, et al. Hydrodenitrogenation of 1, 2, 3, 4-tetrahydroquinoline over CoMoS/mesoporous TiO₂ catalysts [J]. Energy Technology, 2024, **12**(7): 2400321.
- [43] Kurlov A, Meca L, Viertiö T, et al. Stability assessment of sulfided NiMo-based catalysts for continuous flow supercritical water hydrodeoxygenation applications[J]. The Journal of Supercritical

- Fluids, 2025, **225**: 106682.
- [44] Nejadmoghadam E, Achour A, Öhrman O, et al. Understanding catalyst deactivation in an industrial green hydrotreater and its correlation with catalyst composition[J]. Fuel Processing Technology, 2025, **276**: 108260.
- [45] Ho T C, Qiao L. Competitive adsorption of nitrogen species in HDS: Kinetic characterization of hydrogenation and hydrogenolysis sites[J]. Journal of Catalysis, 2010, **269**(2): 291–301.
- [46] Ho T C, Nguyen D. Modeling of competitive adsorption of nitrogen species in hydrodesulfurization[J]. Chemical Engineering Communications, 2006, **193**(4): 460–477.
- [47] 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.
- [48] Choi K H, Seo D J, Kim Y J, et al. Molecular characteristics of catalytic nitrogen removal from coal tar pitch over γ -alumina-supported NiMo and CoMo catalysts[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, **24**(14): 11793.
- [49] Nascimento I G, da Silva Campos Machado M, 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] Sun R, Shen S, Zhang D, et al. Hydrofining of coal tar light oil to produce high octane gasoline blending components over γ -Al₂O₃- and η -Al₂O₃-supported catalysts[J]. Energy & Fuels, 2015, **29** (11): 7005–7013.
- [51] Magalhães B C, Checa R B, Lorentz C, et al. Catalytic hydrotreatment of algal HTL bio-oil over phosphide, nitride, and sulfide catalysts[J]. ChemCatChem, 2023, **15**(9): e202300025.
- [52] Albersberger S, Hein J, Schreiber M W, et al. Simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization on unsupported Ni-Mo-W sulfides[J]. Catalysis Today, 2017, **297**: 344–355.
- [53] Li D, Niu M L, Yang Z B, et al. Effect of phosphorus modification on the coal tar hydrogenation activity of the Ni - Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2018, **125**(1): 271–286.
- [54] Cui W G, Li W H, Gao R, et al. Hydroprocessing of low-temperature coal tar for the production of clean fuel over fluorinated NiW/Al₂O₃ - SiO₂ catalyst[J]. Energy & Fuels, 2017, **31**(4): 3768–3783.
- [55] Xie R L, Zhang X, Tian Y J, et al. Nitrogen-doped porous carbon supported nickel nanoparticles as catalyst for catalytic hydroconversion of high-temperature coal tar[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, **49**(10): 1402–1411.
- [56] Li H D, Chen X, Zhang Y H, et al. Composition and transformation of sulfur-, nitrogen-, and oxygen-containing compounds in the hydrotreating process of a FCC slurry decant oil [J]. Analytical Methods, 2025, **17**(47): 9667–9676.
- [57] Du S L, Shu R, Guo F Q, et al. Porous coal char-based catalyst from coal gangue and lignite with high metal contents in the catalytic cracking of biomass tar[J]. Energy, 2022, **249**: 123640.
- [58] Zeng Z Y, Wang C Y, Sun M J, et al. Liquid metal dispersed single-atom catalyst with high-temperature stability[J]. Nature Communications, 2026, **17**: 3918.