

# 煤焦油加氢催化剂的研究进展

雷 振<sup>1</sup>, 胡冬妮<sup>2</sup>, 潘海涛<sup>3</sup>, 陆江银<sup>1\*</sup>

(1. 新疆大学石油天然气精细化学品教育部重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046;

2. 中国石油新疆培训中心, 新疆 乌鲁木齐 830046;

3. 中国神华煤制油化工有限公司新疆煤化工分公司, 新疆 乌鲁木齐 830049)

**摘要:**介绍了煤焦油的性质及特点,以及国内外煤焦油加工的现状。从加氢催化剂载体的角度,阐述了传统 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、多孔材料的特征以及它们在加氢催化反应中的应用。最终结合煤焦油催化加氢特点,展望了介-微孔复合材料作为催化剂载体的优势所在—具有适当的孔径、比表面积及酸性。

**关键词:**煤焦油;加氢催化剂;载体

中图分类号:TE621

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0030-04

## Research progress of coal tar catalytic hydrogenation

LEI Zhen<sup>1</sup>, HU Dong-ni<sup>2</sup>, PAN Hai-tao<sup>3</sup>, LU Jiang-yin<sup>1\*</sup>

(1. Key Lab of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. Xin Jiang Training Centre of CNPC, Urumqi 830046, China;

3. Shenhua Xinjiang Coal Chemical Co., Ltd., Urumqi 830049, China)

**Abstract:** The properties and characteristics of coal tar and the present situation of coal tar processing are introduced in this paper. The characteristics of traditional  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , modified  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , porous materials and their application in catalytic reactions are elaborated from the perspective of the carrier of hydrogenation catalyst. Finally, combining with the characteristics of catalytic hydrogenation of coal tar, the advantages of meso-micro pore composite materials as carrier of the catalyst, having proper pore diameter, specific surface area and acidity, are prospected.

**Key words:** coal tar; hydrogenation catalysts; supporter

目前中国能源的基本情况是“缺油、少气、富煤”,石油燃料油品的消费量逐年增加。据国家统计局2011年的数据<sup>[1]</sup>显示,国内石油消费量2011年达到4.56亿t。石油进口依存度由2010年的58.7%提高到59.8%,成品油净进口量比2010年增长48.1%,柴油呈现净进口。在这样一个严峻的能源格局下,寻找新途径发展新能源成为解决能源短缺及单一性的重要举措。而我国是煤炭大国,发展煤化工工业,利用低温煤焦油和发展中高温煤焦油深加工燃料产品,具有非常重要的战略和现实意义。

煤焦油加氢轻质化包括加氢裂化和加氢精制,即对煤焦油加氢脱金属、脱硫和脱氮,加氢饱和,最终实现轻质化达到国家燃料油环保要求。加氢催化剂在加氢轻质化中扮演着重要的角色,高性能加氢催化剂的开发显得尤为重要,而新型材料的研究开发则是加氢催化剂性能提升的基础。本文中通过对近几年煤焦油加氢轻质化的研究以及加氢催化剂的发展做一综述,为煤焦油轻质化的更高效利用提供

一定的理论方向。

## 1 我国煤焦油的性质及特点

煤焦油是煤干馏过程中得到的黑褐色黏稠产物,主要含有苯、甲苯、二甲苯等芳烃,以及芳香族含氧化合物(如苯酚等酚类化合物)、含氮和含硫的杂环化合物等很多有机物。按焦化温度不同,可分为高温焦油(900~1000℃)、中温焦油(600~1000℃)和低温焦油(450~650℃)。相比石油原料,其具有较高的C/H比,还富含好多重金属、含氮化合物以及胶质。表1<sup>[2]</sup>显示了典型的中低温煤焦油性质及组分<sup>[2]</sup>。

表1 典型中低温煤焦油的性质及组成

项目	密度 (20℃)/ (kg·m <sup>-3</sup> )	质量分数/%						
		残炭	酚	硫	氮	饱和 烃	芳烃	胶质+ 沥青质
中低温煤 焦油	980.0	4.0	15.3	0.33	0.79	21.0	54.0	25.0

收稿日期:2013-08-05;修回日期:2013-11-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21163019)

作者简介:雷振(1987-),男,硕士生;陆江银(1964-),男,教授,从事石油天然气加工及多相催化的研究,通讯联系人,jiangyinlu6410@163.com。

## 2 国内外煤焦油轻质化现状

煤焦油加氢轻质化为多相催化反应,以达到降低硫、氮含量及其腐蚀性,减少环境污染的目的;同时可以降低芳烃原料的C/H比、芳烃含量,改善其安定性,获得石脑油和优质燃料油,使重烃得到综合利用<sup>[3-4]</sup>。

不同于石油馏分油(汽、柴油)加氢技术的相对成熟,煤焦油加氢生产处于初期发展状态。国内已有一些科研人士<sup>[5-6]</sup>开始进行了煤焦油催化加氢生产清洁燃料油(如汽油和柴油)的研究,并且取得了良好的轻质化效果。2010年,陕西榆林神木锦界天元化工有限公司的50万t/a中温煤焦油轻质化项目正式投产,成为煤焦油加氢示范项目,同样中煤龙化哈尔滨煤化工有限公司等的煤焦油加氢项目也相应投产并获得了可观的利润<sup>[7]</sup>。

而国外对煤焦油催化加氢的相关研究侧重模型化合物基础反应研究,如研究其某一个或一类化合物加氢过程中所包含的复杂化学反应,包括对萘<sup>[8]</sup>、蒽油<sup>[9]</sup>等的加氢裂化反应都有研究。

## 3 加氢催化剂

对于催化剂而言,载体在催化剂中起着分散和担载活性组分、提供反应所需酸位的作用,对催化剂性能有显著的影响。①载体与活性组分之间具有一定的相互作用,影响着活性组分被还原或预硫化的难易程度,进而影响催化剂的活性;②载体的孔径大小与原料、产物有着密切的关系;③载体的酸性也相当重要,必须根据实际反应选择弱酸还是强酸。所以选取适当的载体对催化剂来说起到重要的作用,特别是对于煤焦油这种物料复杂,大小分子均要参加加氢轻质化反应,更应该寻找到合适的催化剂载体。

### 3.1 传统 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂载体

常用的加氢催化剂活性组分有第Ⅷ族过渡金属元素的金属催化剂,如铂、钨、镍载体催化剂及骨架镍等, $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是最常见的催化剂载体。

煤焦油与石油虽有区别也有着一定相似之处,借鉴石油加氢催化剂技术,李传等<sup>[10]</sup>采用自制的重油加氢催化剂对煤焦油进行加氢精制,可以达到脱硫率98.4%、脱氮率98.1%,柴油馏分十六烷值>41。张世万等<sup>[11]</sup>对3种不同质量分数NiO的 $\text{MoO}_3$ -NiO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 加氢裂化催化剂的研究,获得比表面积均在200 m<sup>2</sup>/g左右,孔径在6 nm左右,并

且随着的NiO含量增多,比表面积和孔容均在下降,而孔径却在增大,得出可能是NiO进入到催化剂孔道的结果。目前在以 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体的加氢催化剂研究中,比较多的是活性组分的负载量对 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 比表面积及孔径、孔容的影响,显示出负载量过大会使载体比表面积大幅度降低,从而使催化活性性能降低,负载量过低也会达不到很好的加氢裂化效果。但是仅对负载量的研究似乎不能从根本上解决传统 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 存在的孔径、比表面积过小、孔道单一的固有属性问题。

### 3.2 改性 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂载体

载体改性剂包括P、B、Fe等物质,通过改性剂对载体比表面积、孔径、酸位、酸量以及活性组分分散度的调整,使加氢催化剂更好地发挥作用。杨占林等<sup>[12]</sup>通过P改性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,得出P能降低载体的表面酸量,并且在载体成型过程中加入P效果较好;浸渍液中含有P也有利于活性组分的还原,同时使催化剂表面具有较高的Ni/Mo。除此之外,孔会清等<sup>[13]</sup>采用 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 改性剂,等体积浸渍法制备出不同含量 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 的Co-Mo/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,可以使FCC汽油脱硫率高达93.4%,烯烃饱和度为29.6%,原因是 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 可以减弱载体的酸性以及金属与载体的相互作用,提高了催化活性,而且降低了反应温度。2010年刘静等<sup>[14]</sup>采用合成方法将沸石的次级结构单元对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行表面改性,最终使 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的酸性明显提高,主要以L酸为主,使氢解路径比例增加,有利于加氢脱硫。由此可见,通过添加P、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、沸石次级结构等,可以改性 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积、酸量、孔径以及金属与载体之间的相互作用,相对于传统的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为载体的催化剂活性明显提高。但上面所阐述,改性剂既能使酸性及酸量降低,也可以提高,这就要求必须根据具体的反应去寻找合适的改性剂,从而产生匹配性很好的催化剂。

### 3.3 多孔材料作为载体

随着材料科学的不断发展,多孔材料作为载体应运而生,弥补了 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 存在的不足。按照国际纯粹和应用化学协会的定义,孔径<2 nm的材料为微孔材料;孔径在2~50 nm的材料为介孔材料;孔径>50 nm的材料为大孔材料<sup>[15]</sup>。

#### 3.3.1 微孔材料

微孔分子筛包括Beta、ZSM-5等一类酸性载体分子筛,具有比表面积大,Si/Al可以在很宽的范围内调变,酸性质强、酸量易于调控、有较好的水热稳

定性等优点,因此在催化反应方面具有良好的优势,被广泛用于石油催化裂化、加氢裂化等一系列催化反应。Beta 分子筛是具有三维十二元环孔道结构的高硅分子筛,与目前催化裂化反应中 Y 型分子筛相比,Beta 分子筛具有 Si/Al 大范围可调变和更好的水热稳定性。

任亮等<sup>[16]</sup>选用石油化工科学研究院制备的  $Y_1$ 、 $Y_2$ 、ZSM-5、Beta 分子筛催化剂分别对正癸烷进行评价,转化率效果为  $\text{Beta} > Y_1 > Y_2 > \text{ZSM-5}$ ,得出 Beta 分子筛的酸强度较弱,有利于反应产物脱附离开分子筛活性中心,同时 Beta 分子筛的孔径大于其他 3 种分子筛,所以有利于反应物和产物的扩散,从而有利于提高活性。随后杜艳泽等<sup>[17]</sup>对 Beta、Y 型分子筛的减压蜡油加氢裂化性能做了研究,同样得到前者活性大于后者,在中间馏分中高于 Y 型分子筛 2%,柴油馏分凝点低于  $10^\circ\text{C}$ ,原因与任亮等<sup>[16]</sup>在扩散机理方面一致。然而研究<sup>[18]</sup>表明,微孔分子筛的强酸性中心会促进石蜡油的裂解,同时芳烃和氮物种的存在也容易使分子筛失活,赵琰等<sup>[19]</sup>提出加氢裂化催化剂积碳普遍高于加氢处理催化剂,原因在于加氢裂化催化剂酸中心数多、酸度高。可见微孔材料作为载体不仅要选择适当的酸量,而且孔道的大小也起着一定的作用,其涉及催化剂的寿命问题,也是工业化的要求之一。

### 3.3.2 介孔材料

介孔材料具有高度有序的孔道结构、高比表面积和较大的孔径,其在高芳烃原料处理中有着其他催化剂载体不可代替的重要作用<sup>[20]</sup>,因此也为煤焦油这种多芳烃原料轻质化提供了一定的研究基础。

最著名的就是 MCM-41 介孔材料,MCM-41 和 MCM-48 等 M41S 系列介孔材料具有均匀的孔道结构,孔径在 1.5 ~ 10 nm 调整,比表面积超过  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ,然而孔壁较薄,容易发生塌陷,热稳定性差。随后 Zhao 等<sup>[21]</sup>采用嵌段共聚物为介孔导向剂,在酸性条件下合成了孔径在 10 ~ 30 nm 可调的,并且具有 3 ~ 5 nm 厚孔壁的 SBA-15 材料,其具有和 MCM-41 相似的孔道结构,并且具有更大的介孔孔径和更好的水热稳定性。

有研究表明,在相同的孔径尺寸下,三维立方结构的介孔材料比二维六方结构的介孔材料具有更好的扩散性能<sup>[22-23]</sup>,从而 SBA-15 材料的出现给研究者带来了很大的启示,Yasuhiro 等<sup>[24]</sup>合成了具有三维立方结构大孔径的 KIT-6 材料,并解析了 KIT-6 的结构为双连续的螺旋孔道结构,主孔道之间具有

1.7 nm 的连接孔,主孔道和连接孔组成了三维网状结构的孔道体系。Kim 等<sup>[25]</sup>通过系统考察 KIT-6 介孔材料的合成方法和条件,得出孔径随着温度的升高,其孔径逐渐增大。KIT-6 材料的合成步骤容易实现,并且其孔径大小可调,因此近些年得到了科研工作者的关注。

介孔材料的独特性质使其在催化领域具有良好的应用前景,介孔载体的酸性比沸石弱,孔径较大,形成的焦炭和副产物更少<sup>[26-27]</sup>。魏登灵等<sup>[28]</sup>提出对于重馏分油加氢裂化催化剂孔道在 4 ~ 10 nm 是比较合适的,有利于活性组分的扩散,以及反应物在孔道内扩散和产物的及时排出。但由于介孔材料孔壁是无定形状态,导致其在酸性、稳定性等方面远低于微孔分子筛材料,非常弱的酸性和较低的水热稳定性大大限制了其在催化剂载体中的应用。所以对其水热稳定性的研究一直处于研究阶段,如果攻克了这一缺陷,那么用于大分子催化加氢工业化将指日可待。

### 3.3.3 介-微孔复合型多孔材料

针对微孔材料小孔径以及介孔水热性差的问题,介-微孔材料合成方面的研究成为加氢催化剂载体研究的热点。介-微孔分子筛材料的主要合成方法有:①孔壁晶化法<sup>[29]</sup>,但其很难实现介孔孔壁的完全结晶化,只能将微孔分子筛的前驱体结构单元引入介孔材料的孔壁中,得到具有较高水热稳定性和较强酸性的介微孔复合材料;②纳米组合法<sup>[30]</sup>,将微孔分子筛的初级和次级结构单元组装入介孔孔壁中。此外还有软模板法<sup>[31]</sup>和微孔材料的可控脱铝<sup>[32]</sup>。

李玉平等<sup>[33]</sup>以 Beta 作为硅铝源制备了  $\beta/\text{MCM-41}$  沸石介-微孔复合分子筛,其水热稳定性远远高于普通方法合成的介微孔分子筛,在 24 h 沸水中处理比表面积仍为  $662.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。采取其优良的特点,2010 年吕倩等<sup>[34]</sup>采用文献[33]的方法合成 MCM-41/Beta 复合分子筛,负载 Ni-W,催化剂孔径范围主要在 2 ~ 15 nm。以减压蜡油作评价时,显示出超强的裂化能力,原因在于较大孔径分布集中,有利于原料接触更多孔道里面的酸位及活性部分,更有利于产物的扩散排出。同时,比较前沿的研究<sup>[35]</sup>首次合成了 Beta-KIT-6 复合分子筛,平均孔径为 7.5 nm,比表面积在  $766 \text{ m}^2/\text{g}$ ,通过 DBT HDS 评价,DBT 的转化率是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 2 ~ 3 倍,显示出 Beta-KIT-6 既具 Beta 的酸性又具有 KIT-6 的介孔 Ia3d 孔道结构。他们还得出孔道结构相同时,孔径小会

给大分子反应物带来扩散阻力,当孔径尺寸相同时,维网状的孔道结构比单向性的直孔道结构具有更优越的扩散性能。因此合成出大孔径并且酸量适中的介微孔分子筛势在必行,介微孔分子筛基于微孔的酸性和介孔的孔道,优势互补,避免了各自的缺陷,在材料方面具有一定的深远意义,对于煤焦油加氢轻质化更是契机。

#### 4 结语与展望

煤焦油与石油馏分组成分布和分子结构存在显著差异:①重质组分含量高;②稠环芳烃、不饱和烯烃在受热条件下极易缩合;③重金属以及碱性的氮容易使催化剂中毒而降低或失去活性;④高的芳烃组分。

以 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体的传统过渡金属催化剂存在比表面积小、孔道单一及孔径小和酸性、酸量的问题,改性后虽加氢裂化性能提高,但不是很明显,治标不治本,难以满足煤焦油深度加氢轻质化的要求。研制新型实用的煤焦油加氢催化剂应着眼于新型载体的开发上,结合多孔道材料的发展,特别是充分利用微孔材料的酸性质和介孔材料的孔道结构性质,为煤焦油加氢催化剂的开发提供一个很好的材料基础。

目前介微孔材料的催化应用研究还很有限,虽然具有开放连通的孔道结构,使其在一些催化反应中表现出良好的活性和选择性,但是关于其孔道结构和反应物及产物分子在反应过程中的扩散规律的认识还很有限,这方面还有很大的研究空间。如何根据反应特点来设计、开发合适的多级孔结构催化剂,真正做到量体裁衣,也还有待于进一步的研究。

#### 参考文献

[1] 田春荣. 2011年中国石油和天然气进出口状况分析[J]. 国际石油经济, 2012, 20(3): 56-66.

[2] 张晓静. 中低温煤焦油加氢技术[J]. 煤炭学报, 2011, 36(5): 840-844.

[3] 晏海英, 吴绍华. 煤焦油深加工产品的开发和应用进展[J]. 云南化工, 2005, 32(1): 43-46.

[4] 燕京, 吕才山, 刘爱华, 等. 高温煤焦油加氢制取汽油和柴油[J]. 石油化工, 2006, 35(1): 33-36.

[5] 张晔, 赵亮富. 中/低温煤焦油催化加氢制备清洁燃料油研究[J]. 煤炭转化, 2009, 32(3): 48-50.

[6] 许杰, 方向晨, 陈松. 非沥青重质煤焦油临氢轻质化研究[J]. 煤炭转化, 2007, 30(4): 63-66.

[7] 陈继军. 煤焦油加氢企业过得很滋润[N]. 中国化工报, 2012-01-31(7).

[8] Huang T C, Kang B C. Naphthalene hydrogenation over Pt/Al catalyst in a trickle bed reactor[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(7): 2349-2357.

[9] Llano J J, Rosal R, Sastre H, et al. Catalytic hydrogenation of aromatic hydrocarbons in a trickle bed reactor[J]. J Chem Technol Biotechnol, 1998, 72(1): 74-84.

[10] 李传, 邓文安, 李向伟, 等. 重油加氢催化剂用于中/低温煤焦油加氢改质的中试研究[J]. 炼油技术与工程, 2011, 41(9): 32-35.

[11] 张世万, 徐东升, 周霞萍, 等. 煤焦油加氢裂化反应及其催化剂的研究[J]. 现代化工, 2011, 3(11): 73-77.

[12] 杨占林, 彭绍忠, 刘雪, 等. P改性对Mo-Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂结构和性质的影响[J]. 石油化工, 2007, 36(8): 784-788.

[13] 孔会清, 张孔远, 张景成, 等. FCC汽油选择性HDS催化剂Co-Mo/镁铝尖晶石- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的研制[J]. 石油学报: 石油加工, 2010, 26(4): 499-505.

[14] 刘静, 赵愉生, 刘益, 等. 催化剂载体的表面改性与加氢脱硫性能评价[J]. 石油学报: 石油加工, 2010, 26(4): 518-524.

[15] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 529-597.

[16] 任亮, 毛以朝, 聂红. 分子筛孔结构和酸性对正癸烷加氢裂化反应性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2009, 40(3): 7-11.

[17] 杜艳泽, 乔楠森, 王凤来, 等.  $\beta$ 分子筛在加氢裂化反应中催化性能特点研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(8): 22-26.

[18] Perot G. Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials-mechanistic aspects related to deep desulfurization[J]. Catal Today, 2003, 86(1): 111-128.

[19] 赵琰, 张喜文. 加氢裂化催化剂失活与再生[J]. 工业催化, 1999, (6): 46-55.

[20] Stanislaus A, Marafi A, Rana M S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production[J]. Catal Today, 2010, 153(1): 1-68.

[21] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279(5350): 548-552.

[22] Tomishige K, Kimura T, Nishikawa J, et al. Promoting effect of the interaction between Ni and  $\text{CeO}_2$  on steam gasification of biomass[J]. Catal Commun, 2007, 8(7): 1074-1079.

[23] Schumacher K, Grün M, Unger K K. Novel synthesis of spherical MCM-48[J]. Microporous Mesoporous Mater, 1999, 27(2): 201-206.

[24] Yasuhiro S, Tae-Wan K, Ryong R, et al. Three-dimensional structure of large-pore mesoporous cubic Ia(3) over-bard silica with complementary pores and its carbon replica by electron crystallography[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 116(39): 5343-5346.

[25] Kim T-W, Kleitz F, Paul B, et al. MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(20): 7601-7610.

[26] Klimova T, Calderon M, Ramirez J. Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization[J]. Appl Catal A: General, 2003, 240(1): 29-40.

电镀技术在石英毛细管外涂覆耐高温金属保护膜得到的一种毛细管柱。这种毛细管柱自出现之后被广泛用于高温色谱分析。Zhao等<sup>[8]</sup>利用涂有HT-5的镀铝毛细管柱在365℃的高温下分离了Polywax 655(C<sub>40</sub>~C<sub>100</sub>),得到的色谱图基线漂移小,柱流失低。

活泼的金属铝涂层在空气中形成表面钝化膜后可耐500℃高温,是较理想的金属外保护材料,但铝与石英相容性差,热膨胀系数相差45倍,铝涂层与石英外表面在反复热循环过程中形成环形间隙,不能有效避免水的侵蚀,色谱柱寿命较短(分析次数<100次)。解决这一问题的方法是引入缓冲过渡层。郑海伦<sup>[9]</sup>采用化学镀方法,在普通聚酰亚胺石英毛细管外表面镀上致密的Ni-P保护层,可延缓聚酰亚胺涂层的热氧化降解,大大延长了柱子的高温使用寿命。用端羟基甲基聚硅氧烷制备的键合柱,长期使用温度达到410℃,对固体石蜡、裂解聚乙烯、原油样品进行高温色谱分析。牛妍妍<sup>[10]</sup>对毛细管外的聚酰亚胺层进行高温碳化处理,使之形成一种碳膜层,碳膜层不再发生热降解,但抗氧化性能较差。再利用化学镀技术镀上一层Ni-P外保护层后,也获得了410℃的使用温度。镀金属毛细管柱在耐温性方面表现良好,但制柱过程复杂,柱子使用温度和寿命有待进一步提高。

## 2 聚硅氧烷类耐高温固定相

聚硅氧烷因其结构特殊性(同时具有无机结构和有机结构特性),具有很好的化学稳定性和热稳定性。黏温系数小,柱温对柱效的影响不大,使聚硅氧烷具有较宽的适用温度范围。但由纯粹的Si—O键组成的聚硅氧烷易发生主链重排降解和端基引发

的成环降解,主链重排降解发生的温度在390~420℃,而成环降解发生的温度在300~350℃,因此影响聚硅氧烷耐温性的因素主要是端基(特别是端羟基)引发的成环降解。为避免成环降解,可在聚硅氧烷主链或侧链上引入刚性基团,以降低结构柔顺性。

### 2.1 端羟基甲基聚硅氧烷

甲基聚硅氧烷由于分子呈螺旋状,非极性的甲基向外伸出,导致其内聚能降低,表面张力减小,易于成膜,具有良好的涂渍性能,使用温度一般低于320℃。端羟基甲基聚硅氧烷除了具有优异的涂渍性能外,由于端羟基的引入能够与经过处理的含有硅羟基的石英毛细管内表面在高温下缩聚制备键合柱,用这种方法得到的毛细管柱耐温性显著提高,因此,端羟基甲基聚硅氧烷在高温气相色谱中被广泛使用。王东新<sup>[11]</sup>对制柱方法进一步改进,采用溶胶-凝胶法将传统的三步制柱法——毛细管内表面去活、固定相的涂渍、固定相的固载化一步完成,不仅大大简化了制柱过程,而且得到耐高温的色谱柱。溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷色谱柱的最高使用温度超过400℃,对游离的脂肪酸、胺、醇、酚、酮、醛及多环芳烃等各类化合物均有很好的分离效果,进一步扩展了端羟基甲基聚硅氧烷固定相的应用。

### 2.2 苯基甲基聚硅氧烷

苯基甲基聚硅氧烷是在硅原子侧链上引入苯基、二苯基等,由于苯基或二苯基的引入打乱了聚硅氧烷链的有序性,使固定相的热稳定性和抗氧化能力均有所提升。OV-73(苯基摩尔分数为5.5%的甲基聚硅氧烷)是较早使用商品化高温固定液,由于其分子质量较大,接近80万,涂在毛细管柱上可程序升温到380℃。Mayer等<sup>[12]</sup>合成了摩尔分数为

(上接第33页)

[27] 马娜,季生福,吴平易,等. W<sub>2</sub>C/SBA-16 催化剂的制备、表征及催化加氢脱硫性能[J]. 物理化学学报, 2007, 23(8): 1189-1194.

[28] 魏登凌,彭绍忠,王刚,等. FF-36 加氢裂化预处理催化剂的研制[J]. 石油炼制与化工, 2006, 37(11): 40-43.

[29] Huang L, Guo W, Deng P, et al. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(13): 2817-2823.

[30] Liu Y, Pinnavaia T J. Aluminosilicate nanoparticles for catalytic hydrocarbon cracking [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(9): 2376-2377.

[31] Srivastava R, Choi M, Ryoo R. Mesoporous materials with zeolite framework: Remarkable effect of the hierarchical structure for retar-

dation of catalyst deactivation [J]. Chem Commun, 2006, (43): 4489-4491.

[32] Ivanova I I, Kuznetsov A S, Yuschenko V V, et al. Design of composite micro/mesoporous molecular sieve catalysts [J]. Pure Appl Chem, 2004, 76(9): 1647-1657.

[33] 李玉平,潘瑞丽,霍全,等. 一种合成高水热稳定性微孔-介孔复合分子筛β沸石/MCM-41的新方法[J]. 无机化学学报, 2005, 21(10): 1455-1459.

[34] 吕倩,孙发民,夏恩冬,等. 复合分子筛催化剂上重油加氢裂化反应研究[J]. 炼油工程与技术, 2010, 40(9): 54-57.

[35] Zhang D Q, Duan A J, Zhao Z, et al. Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on hierarchically porous Beta-KIT-6 material in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene [J]. J Catal, 2010, 274(2): 273-286. ■