

综述文章

# 含油污泥的催化水热转化研究

张洁<sup>1,\*</sup>, 张玲玲<sup>2</sup>, 李虎林<sup>2</sup>, 田欣悦<sup>2</sup>, 黄荣普<sup>2</sup>, 卢金玲<sup>2</sup><sup>1</sup> 交通新能源开发、应用与汽车节能陕西省重点实验室, 长安大学, 西安市 710064, 陕西省, 中国<sup>2</sup> 西北旱区生态水利国家重点实验室, 西安理工大学, 西安市 710048, 陕西省, 中国\* 通讯作者: 张洁, [jiezhang28@chd.edu.cn](mailto:jiezhang28@chd.edu.cn)

## 引用格式

张洁, 张玲玲, 李虎林, 等. 含油污泥的催化水热转化研究. 清洁能源科学与技术. 2024; 2(1): 149.

<https://doi.org/10.18686/cncest.v2i1.149>Zhang J, Zhang L, Li H, et al. Catalyzed hydrothermal treatment of oily sludge: A review (Chinese). Journal of Clean Energy Science and Technology. 2024; 2(1): 149. <https://doi.org/10.18686/cncest.v2i1.149>

## 文章信息

收稿日期: 2024-01-03  
录用日期: 2024-02-19  
发表日期: 2024-02-29

## 版权信息



版权 © 2024 作者。

《清洁能源科学与技术》由 Universe Scientific Publishing 出版。本作品采用知识共享署名 (CC BY) 许可协议进行许可。  
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>  
English edition of this article is available online at <https://cae.usp-pl.com/index.php/cest/article/view/107>

**摘要:** 含油污泥是石油勘探行业常见的副产品, 资源丰富, 毒性较强。在世界上许多国家, 它被归类为危险废物。由于亚/超临界水独特的物理化学特性, 以亚/超临界水为介质的水热转化技术在资源化利用和含油污泥的安全处置方面的应用日益广泛。本文综述了油泥无氧水热转化的研究进展, 包括水热碳化、水热液化、水热提质、超临界水气化等。由于污泥中的含氮和含硫化合物对水热转化产物的显著影响, 讨论了这两种化合物的加氢转化、反应路径和动力学。最后, 对水热过程中载体和催化剂的研究进行了总结和比较。该综述可以为未来的研究提供建议, 并为含油污泥的水热催化处理提供指导。

**关键词:** 含油污泥; 水热; 亚/超临界水; 催化剂

## 1. 引言

含油污泥作为石油工业开采、储存、运输、炼油等过程中常见的副产品 [1], 具有石油资源和危险废物的双重特性。根据来源不同, 产生的含油污泥主要分为油田含油污泥 (oilfield oily sludge, OOS)、储运含油污泥 (storage and transportation oily sludge, STOS)、炼油厂含油污泥 (refinery oily sludge, ROS)、事故含油污泥 (accident oily sludge, AOS) 四类。原油罐底污泥是文献中研究最广泛的含油污泥。在被精炼成石油产品之前, 原油被暂时储存在储罐中, 在那里它将被分离成较重和较轻的石油碳氢化合物 (petroleum hydrocarbons, PHCs)。重质石油烃经常与固体颗粒和水一起沉降。这种沉积在罐底部的油、固体和水的混合物称为油泥。一般来说, 炼油能力越高, 含油污泥的产量就越大。据统计, 每吨含油污泥可生产原油约 0.15–0.5 吨, 从含油污泥中回收的原油质量普遍高于从可再生生物质中提取的生物柴油。在我国, 据相关企业统计, 含油污泥年产量超过 600 万吨, 历史总库存量达到 1.43 亿吨 [2]。因此, 可以预见, 含油污泥的产量还将持续增加。

预计 2020 年, 进口占中国原油消费量的 73.5% [3]。因此, 将含油污泥资源化在我国是可行的。然而, 含油污泥被视为危险废物, 因为它含有危险有毒物质, 如二噁英、苯、苯酚、重金属、蒽、芘、多氯联苯等 [4]。因此, 如果含油污泥不及时提质处理, 不仅会造成石油资源的大量流失, 还会对居民的安全和生活质量构成重大风险。

含油污泥中过量的石油烃会降低各种有益土壤酶和土壤微生物的活性, 从而阻碍种子发芽, 限制作物生长 [5]。多环芳烃 (polycyclic aromatic

hydrocarbons, PAHs) 是含油污泥中最具威胁的碳氢化合物成分之一。PAHs 对人类和其他生物具有遗传毒性, 通过食物链进入人体后可引起肾脏、肝脏等器官病变, 并导致癌症的发生 [6]。此外, 含油污泥还含有多种重金属, PAHs 与重金属的综合影响大于 PAHs [7]。PAHs 和重金属通过土壤迁移到水中会进一步扩大污染, 导致水生系统中鱼类的多样性和丰度减少。它会对土壤、水和人体造成不可逆转的危害。而且含油污泥中含有的挥发性有机物会污染周围空气, 使总烃浓度超标, 进一步危害人体健康 [8]。因此, 含油污泥被中华人民共和国环境保护部 [9]、美国环境保护署 [10] 等机构列为危险废物 [11]。由于含油污泥的危害及其产量的不断增加, 其有效处理已成为世界性难题。

一般情况下, 油浓度高于 50%、固体浓度低于 30% 的含油污泥较容易回收。然而, 一些研究表明, 即使含油污泥含油量较低 (>10%), 仍然值得进行质量改进和回收。传统的处理方法, 如热解 [12]、焚烧 [13] 和溶剂萃取 [14], 已广泛用于处理含油污泥并回收石油或天然气。热解焚烧可以有效减少含油污泥的体积, 但含油污泥含水率较高, 难以直接燃烧, 严重影响其燃烧效率, 焚烧前需添加辅助燃料。溶剂萃取处理含油污泥, 虽然操作简单、回收效率高, 但有机溶剂消耗量大, 难以大规模应用; 另外, 由于萃取剂往往具有较高的挥发性和毒性, 萃取过程中挥发的溶剂以及萃取污泥中萃取剂的残留会对环境造成二次污染。研究发现, 含油污泥是一种油包水乳液 [15], 这种稳定的乳液结构和絮凝结构会显著降低其脱水性能。因此, 传统的脱水方法无法有效降低含油污泥的含水量。以亚/超临界水为绿色介质的水热提质技术是一种无需脱水处理含油污泥的替代方法。此外, 亚临界或超临界水作为极性可调的溶剂, 还可用于从石油中萃取和回收碳氢化合物, 并在化学反应中发挥多种作用, 如氢供体、氧供体和催化剂等 [16]。目前, 生物原油水热脱氧研究 [17] 及其模型化合物 [18] 引起了越来越多研究者的关注, 但对于水热条件下油泥脱氮除硫机理、模型化合物在水热催化过程中的反应动力学以及催化剂作用的研究还较少。

含油污泥水热处理是指在亚临界或超临界水条件下, 将污泥中的碳氢化合物、胶体、沥青质裂解成轻质组分, 从而获得较高的石油烃回收率的过程。水热处理正在成为科学家利用生物质生产清洁高效能源的有力手段。亚临界或超临界水具有独特的性质, 如有机物溶解度高、粘度极低、扩散率高、表面张力为零等 [19], 已成为从含油污泥中回收原油的有效介质。含油污泥在与亚临界或超临界水反应过程中, 界面活性物质、重馏分和杂质含量显著降低, 界面活性沥青质和环烷酸转化为非界面活性物质。因此, 油相和水相的分离自然发生, 通过简单的液液分离即可实现提质油的回收。Khan 等 [20] 探索了水热条件下含油污泥的破乳和失稳。在 400 °C、30 MPa、16.7 wt%、60 min 的反应条件下, 沥青质含量 (23.7 wt%) 和总酸度 (15.4 mg-KOH/g) 明显降低至 3.4 wt% 和 2.8 mg-KOH/g, 而石脑油与柴油的比例从 9 wt% 增加到 21 wt%。结果表明, 具有界面活性的大分子有机物在水热条件下发生转化, 形成无毒、非界面活性物质, 从而实现油泥乳化体系的破乳和去稳, 实现油水分离, 促进油泥乳化体系的形成, 提高回收油的质量。

本文首先根据不同反应温度对四种含油污泥处理水热技术进行了分类、介绍和比较（第二节）。第三节对含油污泥的主要成分进行了分类和总结。第四节对含油污泥中主要氮硫化合物的加氢脱氮和加氢脱硫进行了总结和比较。其次，还研究了这些化合物的脱氮/脱硫途径和动力学。第五节对各种可用于含油污泥水热催化加氢脱氮/脱硫的非均相催化剂进行了介绍和总结，并对其性能进行了比较。本文为非专业读者全面介绍了各项水热技术，研究了含氮/含硫模型化合物在含油污泥中的加氢脱氮/加氢脱硫特性，并为进一步的基础研究和产业发展提供了建议。

## 2. 水热处理

目前，处理含油污泥的水热处理技术主要有超临界水气化（supercritical water gasification, SCWG）、水热碳化（hydrothermal carbonization, HTC）、水热液化（hydrothermal liquefaction, HTL）和水热提质（hydrothermal upgrading, HTU）等。这些水热技术所需的反应温度及其主要产物如图 1 所示。由于水热技术主要用于回收燃料（木炭、焦炭、石油和富-H<sub>2</sub> 合成气）以及净化或矿化有机污染物，因此仅需要改变反应过程中的温度（temperature, T）、压力（pressure, P）、停留时间（time, t）、催化剂等参数，就可达到缩小体积、回收燃料、无害化处理的多重目的。SCWG 技术是水热技术最早的应用。近年来，HTL 和 HTU 逐渐受到越来越多研究者的青睐。

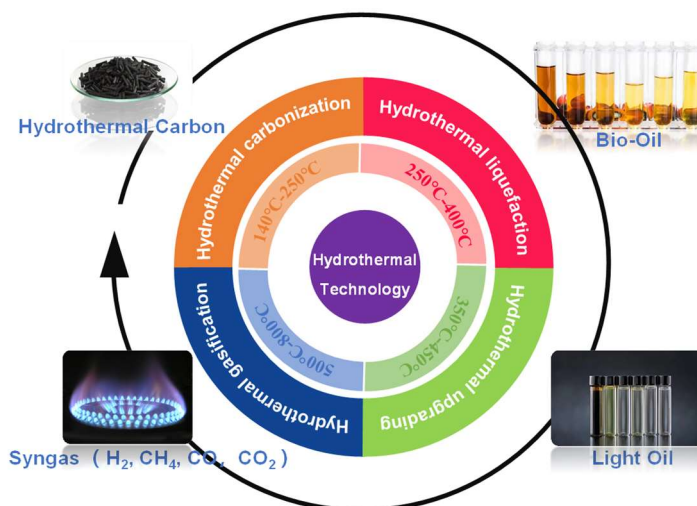


图 1. 水热技术的类型、反应温度和产物。

Figure 1. Types of hydrothermal technologies, reaction temperatures, and products.

### 2.1. 水热碳化（hydrothermal carbonization, HTC）

HTC 的操作温度范围为 140–250 °C，反应时间为 2–4 h。脱水 and 碳化是该过程的主要反应，可以改善燃料特性，提高能量密度，降低 O/C 比 [21]。HTC 处理主要需要三步：第一步将湿原料预热，使其在低温下水解成碎片，然后脱水、脱羧；维护步骤中碎片需要在高温下长时间停留聚合；最终的主要产品是焦炭 [22]。HTC 非常适合在热解、气化等过程之前对污泥和其他含有大量水分

的物质进行脱水或预处理。吸湿性物质和含水量为 75%–85%的污泥可以直接通过 HTC 处理，无需预处理步骤。焦炭中的官能团可以提高其作为碳基材料的性能，不仅可以作为催化剂直接脱除  $\text{H}_2\text{S}$ ，还可以作为金属载体催化脱氧；作为吸附剂吸附小分子气体（如  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$ ）、其他有机污染物或重金属；甚至作为超级电容器的电极材料 [23]。

在 HTC 过程中，焦炭中的含氮物质形态发生改变，污泥中的蛋白质被水解，氨基酸脱羧形成胺，还出现吡啶、吡咯、季氮等杂环物质 [24]。Pauline 和 Joseph [25]将 HTC 技术应用于印度一家炼油厂的含油污泥。结果表明，含油污泥经过脱水、脱羧、缩合反应，结构被破坏，最终得到能量回收率 75.7%–78.9%的焦炭，且所得焦炭富含线型长链烷烃（C7–C20）。BCR 提取法鉴定含油污泥中的重金属具有较高的生态毒性，且经 250 °C 水热碳化后，生态毒性显著降低，表明水热碳化对重金属的固化具有积极作用。原因可能是几种重金属溶解在液相中并与其他化学物质重新结合形成稳定的沉淀。此外，含油污泥经水热碳化后，风险系数 RI 由 101.46 下降至 7.09，表明水热碳化后的潜在生态风险显著降低。目前，HTC 的行业应用还存在一些亟待解决的问题。HTC 过程中蛋白质和核酸发生强烈的水解反应，大量氮从固相转移到水相。HTC 后的焦炭特性分析表明，微藻中的氮含量从 10% 下降到 8% [26]，这对于污泥来说更为明显。氮含量从 5.5% 下降到 2.1%–2.2%，更有利于清洁燃料的制备 [27]。但 HTC 之后的焦炭若要进一步作为可再生能源利用，仍需对其进行深度脱氮。

## 2.2. 水热液化（hydrothermal liquefaction, HTL）

HTL 作为一种在高温高压水（250–400 °C, 4–22 MPa）中处理“湿”生物质原料的新技术，可以通过水解、解聚等一系列化学反应将大分子物质转化为生物燃料 [28]。HTL 工艺中的原料含水量大多在 90% 以上，丰富的水可以稀释生物质或污泥，在亚临界水条件下产生更多的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子，进一步促进水解反应，同时阻碍聚合反应 [29]。

Nazem 等 [30]设计了一种通过 HTL 技术从炼油厂的含油污泥生产生物油的方法。采用响应面法确定了水热液化的最佳操作条件。在 290 °C、65 min、亚临界水、含油污泥质量分数 16% 的条件下，生物油收率达到 45.52%。主要成分为脂肪、饱和、不饱和脂肪酸、单芳香族和多芳香族化合物。Islam 等 [31]利用 HTL 技术去除含油污泥中的有害物质并回收其中的油。在 260 °C、8MPa、水泥比 3:1、萃取时间 90 min 的实验条件下，污泥渣除油率约为 86%，原油回收率约为 39%。根据 FTIR 分析和 GC-MS 分析，回收油的主要成分各种芳香族和脂肪族烃，回收油的燃料特性与商业原油相似。回收油的重金属含量低于商业原油。虽然 HTL 处理具有巨大的潜力并且适合从藻类生物质生产高能生物油，但通过 HTL 处理获得的生物油具有较高的氧/氮含量。在 HTL 处理过程中，生物质中 20%–40% 的氮转化为油相，导致含氮化合物含量非常高（8–10 wt%） [32]，远高于石油原油（0.1–1.5 wt%） [33]。它不能直接商业化，需要进一步的工艺升级以降低油相中的氧/氮含量。

### 2.3. 水热升级 (hydrothermal upgrading, HTU)

与 HTL 的工作温度相比, HTU 所需的温度更高, 达到近超临界范围 (350–450 °C)。这是因为重质化合物的改质反应只有在 350 °C 以上才变得显著 [34]。2007 年, Güngören 等 [35] 首次开展了含油污泥的 HTU 处理。选择甲苯作为对比溶剂, 操作温度和压力选择在 350–450 °C 和 8.5–20 MPa 之间。结果表明, 水处理在三个方面优于甲苯处理: 总产物 (液体和气体) 收率高、残渣中重质化合物收率低、无需干燥预处理。Khan 等 [36] 研究了超临界水中油泥的提质和回收。结果表明, 在 400 °C、30 MPa、60 min 条件下, 采收率达到 79.8%。回收油中饱和烃和芳香烃含量由 40.6% 提高到 74.3%, 沥青质含量由 46.3% 降低到 7.5%。油的酸值从 15.4 mg-KOH·g-oil<sup>-1</sup> 下降到 2.8mg-KOH·g-oil<sup>-1</sup>。改质后油品质量显着提高, 产气率为 0.06%。主要成分为 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>, 虽然不会产生有害气体, 但焦炭收率达到 7%。

水是水热过程中热解、脱羧和脱金属的优良分散剂和溶剂, 但其供氢能力很低 [37]。为了通过加氢从含油污泥中去除氮、硫和其他杂原子, 需要提供额外的氢源。生物油传统的加氢脱氧/氮/硫工艺需要大量的氢气, 产品中的水分也会导致生物油品质下降。由于氢气本身是一种优质气体燃料, 整个过程的经济性并不理想。与其他水热工艺一样, HTU 处理的主要参数是温度。随着温度的升高, 产油率也随之增加, 但油品质量的提高也会导致焦炭的加速形成。因此, 选择其他原位氢源代替氢气并研究新型稳定催化剂来降低反应温度和焦炭生成应成为未来的主要研究方向。

添加催化剂是提高 HTU 效率的有效方法。此前, 金属氧化物 (metal oxide, MO<sub>n</sub>) 一直是重油 HTU 中最常用的催化剂 [38]。然而, MO<sub>n</sub> 在亚临界和超临界水环境中很脆弱 [39], 它会被含油污泥和亚/超临界水中的杂原子 (主要是 N 和 S) 腐蚀和失活。

### 2.4. 超临界水气化 (supercritical water gasification, SCWG)

进入 20 世纪, 世界对清洁和可再生能源的需求持续增加, 但直到 21 世纪初 SCWG 才开始引起众多学者的关注。SCWG 是指通过各种反应将生物质转化为富含 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的合成气。含油污泥在超临界水中会发生一系列复杂的化学反应, 如水解、脱水、脱羧、热解、缩合、聚合、加氢、脱氢等, 生成 H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 等气体。SCWG 具有多种优点, 包括能够处理含水量大于 50% 的原料、在高压下以更高的收率生产 H<sub>2</sub>、提高从高温产物中回收能量的可能性、以及降低焦油和焦炭的收率。与其他水热技术相比, SCWG 需要更高的温度。催化 SCWG 需要在 374–500 °C 范围内, 而非催化 SCWG 需要在 500–800 °C 范围内。催化剂对于 SCWG 至关重要, 因为它们可以降低运行温度、提高气化效率并增加氢气产量 [40]。

温度变化可能对 SCWG 处理含油污泥的效果产生巨大影响。由于含油污泥中有机物的分子结构比其他生物质更稳定, 因此超临界水处理后的含油污泥气化效率低于超临界水处理后的生物质。Peng 等 [41] 经过实验得出结论, 含油污泥中的沥青质是导致气化效率降低的主要原因。不仅如此, 含油污泥中高达

50%的有机物在 SCWG 中可转化为水产品 [42], 这增加了废水后处理的难度。SCWG 的液相产品中的主要有机物是含氧化合物, 例如酚类和有机酸。Zhang 等 [43]研究了含氧模型化合物苯酚在 Ni-Ru 双金属催化剂上在含油污泥中的 SCWG 反应, 得出饱和化合物通常比芳烃更容易在超临界水中气化的结论。对于商业应用来说, 污泥 SCWG 由于产生的污泥气体浓度更高而更具吸引力。但进料浓度过高会产生较多的焦油和焦炭, 降低气化效率, 并造成反应器堵塞等问题。

截至 2023 年 12 月 21 日, 本研究从 Web of Science 共检索到 1240 篇相关文章。搜索主要集中在两个主题: 石油废物 (含油污泥、石油烃、重油、PAH 和沥青质) 和水热条件 (HTL、HTC、HTU 和 SCWG)。由于同一出版物中可能使用两个或多个关键词, 因此检索到的文章可能会重复。不过, 弦图仍然有意义 (如图 2 所示)。虽然以“含油污泥”为关键词检索时仅检索到 51 篇文章, 但以含油污泥主要成分 (石油烃、重油、多环芳烃) 为关键词时, 相关研究已非常广泛, 尤其是“重油”, 因为它是石油中污染最严重的碳氢化合物, 而且很容易从石油、煤炭和其他生物质中提取。近年来, HTL 法逐渐被研究人员用于处理含油污泥。原因在于, 在 HTL 的运行条件下, 不仅可以从微藻等生物质中提取生物油, 而且可以有效去除含油污泥中的有害物质, 提高油品质量。相比之下, 利用 SCWG 处理含油污泥的研究相对较少, 因为该方法仅适用于有害物质的无害化处理, 不能提升油品质量。此外, 研究发现, 水热处理含油污泥及其主要有害成分的研究始于 2010 年以后, 近年来研究成果有了显著提高。然而, 目前尚无关于含油污泥中氮、硫化物催化水热转化的研究综述。

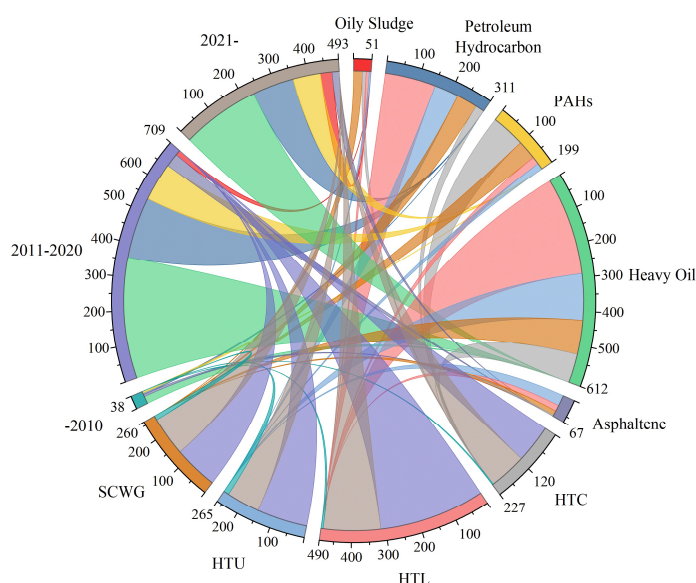


图 2. 含油污泥及其有害成分、水热处理方法及发表年份。数据于 2023 年 12 月 21 日从 Web of Science 收集。

Figure 2. Oily sludge and its harmful components, hydrothermal treatment method, and publication year. Data was gathered from the Web of Science on 21 December 2023.

### 3. 含油污泥成分分析

含油污泥是一种半固体废物，其主要成分为石油烃、水和固体颗粒 [5]，其具体含量见表 1。含油污泥的 pH 值通常在 6.5–7.5 之间。有机化合物，例如石油烃，通常由脂肪族和芳香族烃、含氮硫氧化合物（nitrogen-containing sulfur-oxygen, NSO）和沥青质组成。烷烃、环烷烃、苯、甲苯、二甲苯、萘、苯酚以及各种多环芳烃（如氟、菲、蒽、煤油、苯并芘、芘的甲基化衍生物）约占含油污泥中石油烃的 75%。最常见的 NSO 成分是硫醇、噻吩、吡啶、吡咯、苯酚和其他极性化合物。沥青质是不溶于戊烷的胶体化合物的混合物，主要包括含有烷基取代基（通常是甲基）的芳香族和脂环族分子。由于沥青质和胶体含有亲水性官能团，因此可以用作亲脂性乳化剂，它们主要负责含油污泥乳液的稳定性。含油污泥中的石油烃按密度还可分为轻组分和重组分。轻组分一般为脂肪族化合物和芳香烃，重组分为胶体和沥青质。随着储存时间的推移，轻组分逐渐迁移到重组分。轻组分和重组分也决定了含油污泥中原油的类型以及污泥处理的难度。主要内容如表 1 所示。

含油污泥中氮（N）含量一般小于 3%，大部分氮原子以杂环化合物的形式存在，作为沥青质和胶体馏分的一部分 [44]，主要包括吡啶、吡咯、喹啉等的同系物。硫（S）含量通常在 0.3–10wt% 范围内，少量以元素硫和硫化氢的形式存在，大部分以有机硫化物的形式存在 [45]。氧（O）含量通常低于 4.8 wt%，并且全部以有机物的形式存在，其中大部分是胶体或沥青质。含氧化合物可分为酸性氧化物和中性氧化物。环烷酸、脂肪酸和酚类都是酸性氧化物，统称为石油酸。中性氧化物包括醛类、酮类和酯类，这些在含油污泥中极为罕见。在含氧化合物中，环烷酸和酚类最为重要，尤其是环烷酸，约占石油酸总量的 90% [46]。

表 1. 含油污泥的性质和成分。

Table 1. Properties and composition of oily sludge.

Project	Composition	Content	Reference
Composition analysis (wt%)	Moisture content	30–85	[47]
	Oil content	15–50	[48,49]
	Solid content	5–46	[47]
Four-component analysis (wt%)	Aliphatic group	40–52	[50]
	Aromatic hydrocarbon	28–31	[50]
	Colloidal	7–22.4	[50]
	Asphaltene	8–10	[50]
Elemental analysis (wt%)	C	31–87	[46,51]
	H	9–13	[51,52]
	O	0.1–4.8	[46,52]
	N	0.9–3	[5,46]
	S	0.3–10	[45,52]
	P	0.77–3.9	[46,52]
Heavy metal analysis (mg·kg <sup>-1</sup> )	Ni	17–25	[5]
	Cr	27–80	[5]
	Zn	7–80	[5]
	Pb	0.001–0.12	[5]
	Cu	32–120	[5]

## 4. 氮/硫化合物和动力学

研究发现, 含油污泥中除脂类、碳氢化合物外, 还含有大量蛋白质, 可转化为含氮脂肪族(酰胺、腈等)和杂环族(吡啶、咪唑、吡啶等), 热化学转化过程中的化合物 [53]。这些含氮化合物不仅是潜在的污染源, 而且还可能在后续升级过程中导致催化剂中毒。此外, 含氮化合物通过竞争吸附抑制含硫化合物的加氢脱硫, 限制了有效氢的供应 [54], 这是导致燃料油稳定性差和发黑的主要原因。含油污泥水热处理得到的轻质油中的氮/硫含量仍显著高于原油。这些氮化物和硫化物在燃烧和处理过程中产生的  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_x$  不仅对环境造成严重污染, 而且对后续加氢重整、加氢脱硫和加氢裂化过程中使用的催化剂具有很强的毒性作用。常规水热条件下, 无法完全去除含油污泥中的吡啶、喹啉、噻吩等氮硫化合物。因此, 有必要对含油污泥中的氮/硫化合物进行加氢处理。加氢脱氮是指含氮化合物在催化剂作用下与氢气反应, 转化为氨和水, 实现脱氮的过程。原油中的氮大部分以五元环或六元杂环化合物的形式存在, 且大多是不饱和的。非杂环含氮化合物包括苯胺、脂族胺和丙烯腈。加氢脱氮是通过氢解反应将有机氮化合物转化为易于去除的氨的过程, 以防止催化剂中毒并深度脱氮。

Duan 等在用吡啶进行热分解实验时, 没有向反应器中添加氢气、水或催化剂 [55]。420 °C, 90 min 后约 92%±2% 的吡啶未反应。当研究吡啶在 SCW 中的水解时, 92%±2% 的吡啶在 450 °C 下不发生反应 ( $\omega/\rho_w = 0.10 \text{ g/cm}^3$ )。这些结果表明吡啶的热分解和水解最多可贡献几个百分点的转化率。目前, 为了尽可能多地去除这些含氮化合物, 大多数研究人员会使用外部氢源。传统的加氢工艺需要过量(数量级)高压化石源氢气, 不仅难以控制、危险, 而且常常导致加氢产物过量。相反, 甲酸(formic acid, FA)具有较高的氢含量(4.4 wt%), 可以作为安全、方便的氢源, 并且可以在许多反应中替代气态  $\text{H}_2$  [56]。与氢气相比, 甲酸提质油的收率普遍较高 [57], 表明甲酸原位产生的氢或氢自由基在氢解和氢脱氧反应中更加活跃 [58], 用甲酸生产的油的 TAN 值和粘度明显低于用氢气制成的油。在 341 °C 的水热条件下, FA 仅需 40 s 即可完全分解为原位  $\text{H}_2$ , 且原位  $\text{H}_2$  的摩尔产率为 100% [56]。更重要的是, FA 很容易通过生物质的氧化或水解获得。此前, 回收困难以及使用各种添加剂或有机溶剂限制了其大规模的实际应用。现在, 多相催化剂的应用弥补了这些缺点。

Liu 等 [59] 研究了 FA 对螺旋藻生物油 HTL 的影响。结果表明, 在生物油中添加 FA 可将氮含量从 10.13 wt% 降低至 5.14 wt%。Li 等 [60] 对含油污泥中典型的含氮模型化合物喹啉进行加氢脱氮(hydrodenitrogenation, HDN), 发现在 FA 存在下, 喹啉的转化率从气态  $\text{H}_2$  的 33.1% 显著提高至 98.8%, 并指出 FA 不仅在 HDN 反应中充当氢供体, 而且还与碱性喹啉反应形成 1,2,3,4-四氢喹啉。此外, 在没有外部氢源的情况下, 喹啉的转化率非常低, 这表明在没有外部氢源的情况下, 仅使用亚/超临界水不能有效地转化喹啉。Zhang 等 [57] 比较了氢源(氢气作为迁移氢源和 FA 作为原位氢源)对超临界乙醇加氢脱氧(hydrodeoxygenation, HDO)热解油提质的影响。结果表明, 原位氢源(FA)在温和温度(260 °C、300 °C)下具有更好的 HDO 性能。造成这种情



况的原因可能是甲酸在高温下迅速分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ , 无法产生用于 HDO 反应的活性氢自由基。

虽然氢源的应用已经非常广泛, 但氢自由基与活性氢在加氢过程中的具体反应机理尚不清楚, 需要进一步研究。

#### 4.1. 吡啶

吡啶作为含油污泥中最小的含氮杂环分子, 过去被认为是研究 HDN 最简单的探针分子。Duan 和 Savage [55] 在进行吡啶水热催化转化为碳氢化合物的实验后认为, 氮最终以氨的形式被去除。Guo 等 [61] 研究了吡啶 HDN 在水热条件 ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下的动力学模拟, 发现哌啶衍生物是吡啶 HDN 的主要含氮中间体, 可进一步转化为 1-戊醇和 2-甲基戊醇。Wang 等 [62] 研究了 2-甲基吡啶与 2-甲基哌啶在低压水热条件下 ( $280\text{--}340\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1\text{--}3\text{ MPa}$ ) 的反应网络和机理: 2-乙基哌啶在低压条件下对 2-甲基吡啶的加氢反应有较强的阻滞作用, 但可以促进脱氮, 而在高压条件下抑制脱氮, 此外还证明  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2$  具有很强的脱氮效果。

#### 4.2. 吡啶

吡啶是藻类经过水热处理后的主要含氮产物。吡啶比其他含氮化合物 (吡咯或吡啶) 具有更高的水热稳定性, 并且由于其碳氮键强度高, 它不能提供离域电子, 使得从吡啶中脱氮变得更加困难。在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  的水热条件下, 吡啶只表现出开环现象, 但没有脱氮现象, 仅产生少量苯胺和 2-甲基苯胺 [63]。Luo 等 [64] 比较了碳负载和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载贵金属催化剂 (Pt、Pd 和 Ru) 对吡啶加氢脱氮性能的影响, 其中  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  对烃收率影响最大, 作者提出了两种吡啶加氢脱氮生产烃的方法: 一种是吡啶直接加氢脱氮生产烃, 另一种是吡啶水解生产含氧中间体, 进一步加氢脱氧生产烃。Guo 等 [65] 研究了超临界水中吡啶的气化反应, 认为在 Ni-Ru/CeO<sub>2</sub> 催化剂的作用下,  $650\text{ }^\circ\text{C}$  时吡啶的转化率大于 80%。此外, 他们还发现吡啶啉是吡啶加氢的主要产物, 而烷基苯胺是吡啶的主要开环产物 [66]。

#### 4.3. 喹啉

喹啉由苯环和氮杂环组成, 被认为是炼油原料中六元杂环氮化合物的代表, 并作为碱性氮模型化合物得到广泛研究。C=N 双键的键能 ( $615\text{ kJ/mol}$ ) 约为杂环中 C-N 键 ( $305\text{ kJ/mol}$ ) 的两倍。杂环加氢可以削弱 C-N 键的键能, 促进脱氮。因此, 在发生 C-N 断裂之前, 氮杂环需要被氢化。喹啉加氢包括含氮化合物加氢所涉及的所有反应, 包括含氮杂环加氢、苯环加氢、 $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-N}$  和  $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-N}$  断裂等 [67], 可以充分反映催化剂的加氢脱硝特性, 有助于探索加氢脱硝机理和设计高活性催化剂。He 等 [68] 通过实验得到了超临界水中异喹啉脱氮的三种主要反应方式, 三种反应方式的限速步骤均为 N 位加成反应。Tian 等 [69] 比较了喹啉 (quinoline, Q) 和十氢喹啉 (decahydroquinoline, DHQ) 在含硫  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂上和采用程序升温还原 (temperature programming reduction,

TPR)法制备的 Ni<sub>2</sub>P 催化剂上的 HDN, 证实硫的引入可以提高 Ni<sub>2</sub>P 的加氢活性和 C-N 键裂解。Xie 等 [70]认为, 喹啉加氢生成十氢喹啉是水热条件下 (300 °C、350 °C、400 °C) 加氢脱氮的关键步骤。

#### 4.4. 二苯并噻吩

世界能源供应主要来自石油, 未来几十年, 石油仍将是世界最重要的能源。加氢脱硫 (hydrodesulfurization, HDS) 是应用最广泛的石油和含油污泥脱硫技术。它也是一种催化化学过程, 广泛用于从石油原料中的含硫分子中去除硫原子。二苯并噻吩及其烷基化衍生物, 特别是 4 位和 6 位烷基衍生物 (4,6-二甲基二苯并噻吩) 是石油天然气中最难处理的含硫化合物, 也是深度加氢脱硫中最容易出现问题的分子。HDS 通过两条并行路径进行: 直接脱硫 (direct desulfurization, DDS) 和加氢 (hydrogenation, HYD)。DDS 导致联苯 (biphenyls, BPs) 的形成, 而 HYD 产生四氢 (tetrahydro, TH)、六氢 (hexahydro, HH) 和十二氢 (dodecahydro, DH) 含硫中间体, 这些中间体脱硫为环己基苯 (cyclohexylbenzene, CHB) 和二环己基 (dicyclohexyl, DCHs) 分子 [71]。由于需要处理高硫含量的劣质原油原料, 加上对运输燃料硫含量的限制日益严格, 深度加氢脱硫已成为一个日益重要的课题。

Adschiri 等 [72]研究了二苯并噻吩和 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在不同气氛 (H<sub>2</sub>-SCW、CO-SCW、CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-SCW 和 HCOOH-SCW) 下在 673 K 和 30 MPa 管式反应器中的催化加氢脱硫。结果表明, 二苯并噻吩在超临界水中的加氢效果优于在气态氢气中的加氢效果。此外, 他们发现即使在氧气存在下, 二苯并噻吩也能进行有效的氢化反应。

#### 4.5. 反应途径

一般来说, 含油污泥单独处于水热改质条件下时, 无法有效去除含油污泥中的氮、硫化合物, 导致改质原油的氮、硫含量远高于原油。为了有效降低含油污泥中的氮、硫含量, 研究人员通过在水热过程中添加非均相催化剂和甲酸等氢源, 对氮、硫化合物进行 HDN 和 HDS。氮和硫化合物的主要 HDN 和 HDS 途径如图 3 和图 4 所示。

由图 3 可知, 无论含氮化合物是否含有苯环, 加氢后的第一步反应都是使熔融的吡啶环饱和生成胺, 该过程是可逆的。对于不含苯环的含氮化合物, 吡啶环饱和后进一步反应主要生成以下四种产物: 哌啶继续氢化生成 1-哌啶醇; 吡啶 N 原子上的 H 与氢源发生取代反应, 生成 1-哌啶醛; 衍生反应生成其他哌啶; 哌啶环开环生成 1-烷基醇, 与吡啶加氢生成的哌啶结合生成 1-烷基哌啶。随后, 1-哌啶醇和 1-哌啶醛进一步氢化形成 1-烷基哌啶。这些烷基哌啶与其他哌啶开环后转化为胺化合物, 然后发生水解反应。水解产物进一步氢化形成短链烷烃。这些短链烷烃和先前生成的 1-烷基醇在水热条件下可以发生热分解反应生成气体产物。

对于含有苯环的含氮化合物, 吡啶环加氢后主要生成苯胺、烷基苯胺、烷基苯和烷基环己烷四种产物。烷基苯胺分别通过脱烷基和脱氮生成苯胺和烷基

苯，且烷基苯胺的形成速率比烷基苯快 [66]。多环芳烃可由芳香胺深度加氢或芳香族含氮化合物直接加氢制得。苯胺和烷基苯胺在高温水热条件下热分解生成烯烃，烯烃进一步分解生成合成气。芳香胺和多环芳烃在高温下也会产生合成气。可见，吡啶环含氮化合物的最终产物是合成气，而芳香族含氮化合物的最终产物既含有气体又含有烃。

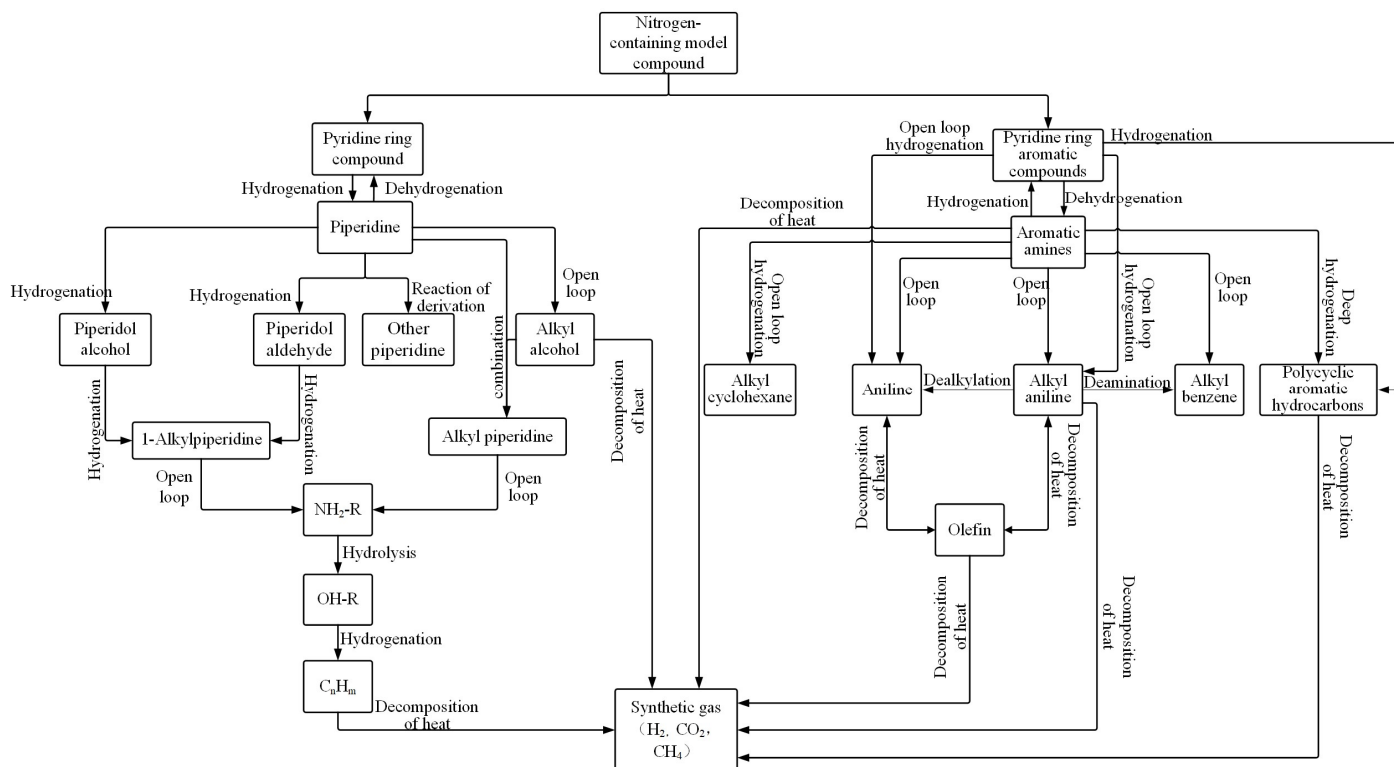


图 3. 含油污泥中含氮化合物的反应路径。

Figure 3. Reaction pathways of nitrogen-containing compounds in oily sludge.

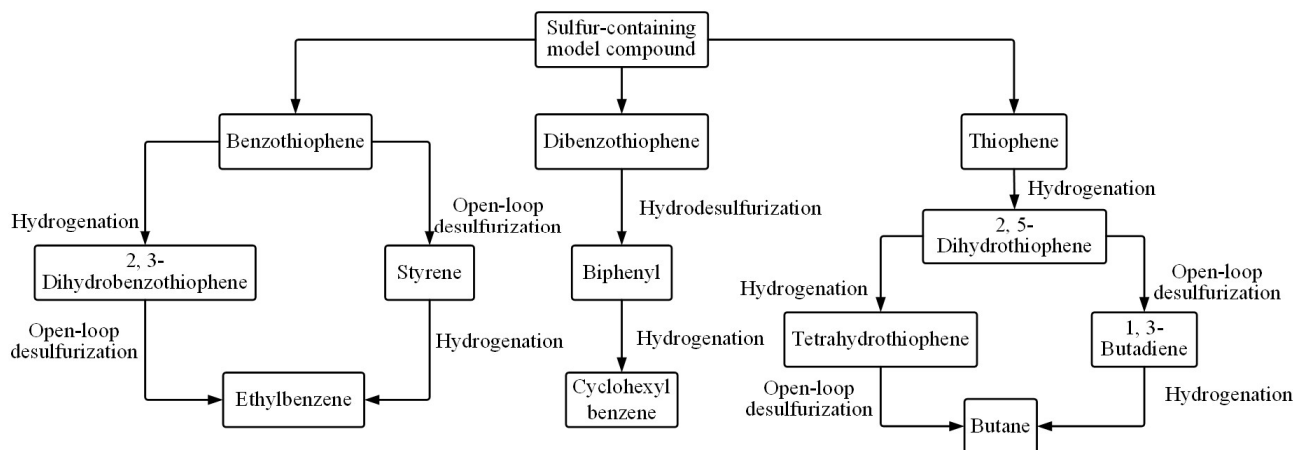


图 4. 含硫污泥中含硫化合物的反应路径。

Figure 4. Reaction pathways of sulfur-containing compounds in oily sludge.

对于含硫化合物的主要反应路径，由于含油污泥中的硫元素主要来自于噻吩，因此本文主要对噻吩及其同系物的加氢脱硫进行综述。从图 4 可以看出，

噻吩及其同系物的主要反应是加氢反应或开环脱硫反应，最终产物是烃类。

由于含油污泥中的氮、硫化合物在单独的水热环境中难以去除，研究人员通过添加催化剂和氢源，在水热环境中进行加氢脱氮和加氢脱硫。因此，近年来对各种催化剂和氢源的研究进展迅速。

#### 4.6. 反应动力学

研究含氮模型化合物在含油污泥中的反应动力学，有助于确定反应过程中的中间产物、最终产物和反应机理，从而调节反应中有害或有利的反应。Massoth 等 [73]在固定床反应器中利用 Langmuir-Hinshelwood 方程研究了 613 K、3.4 MPa 下喹啉气态加氢脱氮动力学，动力学结果表明含氮中间体对加氢脱氮有显著的抑制作用。对喹啉加氢脱氮的每个途径进行完整的动力学分析需要三种不同类型的活性位点：一种用于 C-N 键断裂，一种用于芳烃加氢，一种用于烯烃加氢。Xie 等 [70]建立了水热条件下（300–400 °C，25 MPa）喹啉加氢脱氮的一级动力学模型。模型拟合良好， $R^2$  值超过 0.99。动力学模拟结果表明，喹啉的转化率随着温度和反应时间的增加而增加，活化能为 41.72 kJ/mol。1,2,3,4-四氢喹啉脱氢为喹啉被发现是一个速率决定步骤，其能垒高达 174.6 kJ/mol。Guo 等 [61]开发了吡啶 HDN 的动力学模型，该模型在数学上描述了吡啶在  $\text{Ni}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{C}$  催化剂上的水热 HDN 反应。该模型捕捉了所有数据趋势并拟合了所有主要产品的时间变化。动力学模拟结果表明，1-哌啶乙醇反应和 1-乙基哌啶反应的形成速率常数显著高于其他反应，这可能表明饱和氮杂环化合物的羟基相对容易附着和形成。在水热条件下除去。敏感性分析表明哌啶脱氢制吡啶对整个反应路径影响较大。Guo 等 [66]研究了活性炭负载的 Ni-Ru 双金属催化剂对吡啶的水热脱氮动力学。他们认为吡啶加氢为二氢吡啶是主要途径，二氢吡啶开环为烷基苯胺比 HDN 产物（烷基苯）的形成更快。

#### 5. 催化剂和载体

为了验证含氮化合物在无催化剂的情况下的加氢脱氮效果，Duan 等 [55]将吡啶在超临界水中于 450 °C 和高压氢气中反应 1 h（无任何催化剂），没有观察到以 C4 或 C5 化合物为主要产物的 HDN 产物。本实验表明 HDN 实验中检测到的 C4 和 C5 完全来源于催化反应。结合之前的热分解和水解分解实验，催化实验中获得的结果是由于催化 HDN 而不是一些竞争性热或水热反应途径。研究表明，催化剂的类型对处理后的油中残留的氮和硫化合物的百分比有很大影响 [74]。目前研究最多的多相催化剂是金属催化剂和磷/硫化物金属盐催化剂。金属催化剂可分为非贵金属催化剂和贵金属催化剂。金属催化剂可以单独使用或与多金属催化剂组合使用。具体催化效果如表 2 所示。本节综述了不同类型的金属催化剂及其载体。

表 2. 不同类型催化剂的催化效果。

Table 2. Catalytic effect of different types of catalysts.

Catalyst type	Metal	Carrier	Compound	Hydrothermal condition	Catalytic effect	Ref.
Monometal	Pd	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Indole	450 °C, 5 MPa	Indole was completely converted at 90 min, and the maximum yield of hydrocarbons was reached at 120 min.	[64]
	Pt	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pyridine	400 °C, 5.5 MPa	Pyridine is completely converted into hydrocarbons. The main products are n-butane and n-pentane.	[55]
Polymetallic	Ni-Ru	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Quinoline	400 °C, 20 MPa	The conversion of quinoline increased with the increase in temperature and reaction time, and the maximum value was 94.99%.	[70]
	Ni-Ru	C	Pyridine	400 °C, 20 MPa	The total yield of nitrogen-containing compounds was 11%.	[61]
	Ni-Ru	AC	Indole	350 °C, 20 MPa	The indole HDN product had the highest molar yield (31%).	[66]
Metal phosphorus/sulfide	Sulfide-Ni-Mo	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Quinoline	350–450 °C, 25–35 MPa	The denitrification pathway consisted of two consecutive steps: in-situ generated H <sub>2</sub> and quinoline hydrogenation. The total nitrogen reduction rate reached about 85%.	[44]
	Ni <sub>2</sub> P	SiO <sub>2</sub>	Cazole	275–400 °C, 3.0 MPa	The metal phosphating catalyst showed higher HDN activity of carbazole and produced more cyclohexylbenzene.	[75]
	Ni <sub>2</sub> P	-	1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophene, 1,2,3,4,4a,9b-Hexahydrodibenzothiophene	340 °C, 4 MPa	The hydrogenation and dehydrogenation activities of Ni <sub>2</sub> P were low, but the desulfurization activity was high.	[76]

### 5.1. 非贵金属催化剂

随着人们环保意识的逐步提高和环保法规的日益严格，生产低硫、低氮燃料已成为石油工业最重要的任务之一。HDS 和 HDN 是典型的加氢工艺，其中原料与氢气的反应主要发生在催化剂上。由于 HDS 和 HDN 工艺的重要性以及相关的经济和环境问题，研究人员进行了广泛的研究并做出了巨大的努力来开发新型高产催化剂。不同载体上的 Ni-Mo 和 Co-Mo 催化剂是目前研究最多的催化剂。

研究表明，在 Ni 催化剂中添加 Mo 可以改善 Ni 在载体材料上的分散性，提高金属的预硫化程度，显著提高 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于 FCC 汽油醚化的活性 [77]。Kordouli 等 [78] 发现，在氧化铝负载的催化剂的情况下，Mo 的添加使苯酚的转化率提高了 18%。当使用无定形二氧化硅-氧化铝 (amorphous-silica-alumina, ASA) 负载的催化剂时，相应的增加了 38%，因此他们认为，无论载体如何，在 Ni 催化剂中添加 Mo 都可以提高催化剂的活性。大多数研究人员认为，双金属催化剂相对于单金属催化剂的活性增强是由于两种金属之间的协同效应 [79]。Duan 等 [80] 发现 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对生物油具有特异的脱硫性能，还可以降低 O/C，从而提高热值。Li 等 [81] 还研究了 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对盐生绿藻 HTL 产物的影响。结果表明，Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 显著提高了生物油产量，同时还具有脱氮能力。Rinaldi 等 [82] 研究了硼和柠檬酸在 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上噻吩 HDS 中的作用。他们观察到，在 Co-Mo 催化剂中添加柠檬酸和硼后，HDS 的活性有所增加。

## 5.2. 贵金属催化剂

传统催化剂，如硫化物 Ni-Mo 和 Co-Mo，由于硫浸出而很快失活 [83]，而负载型贵金属（Ir、Pt、Pd 和 Rh）催化剂在去除生物中的含氧物质方面表现更好 [84]。Snåre 等 [85] 筛选了一系列在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  和活性炭上的贵金属催化剂（Pd、Pt、Ir、Ru 和 Rh），用于间歇式反应器中硬脂酸的脱氧。结果发现 Pt/C 是最活跃的催化剂，脱氧 C17 产物的选择性超过 95%。Duan 和 Savage 认为，Pt/C 具有最好的脱氧性能，可以将生物原油中含氧化合物的含量从 8.07 wt% 降低到 0.68 wt% [86]。Duan 和 Savage [55] 还研究了含氮化合物吡啶的水热催化转化。他们筛选了几种贵金属催化剂（Pt/C、Pd/C、Ru/C、Rh/C、硫化 Pt/C、Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$ 、 $\text{MoS}_2$  和  $\text{PtO}_2$ ）。证实 Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂对于吡啶水热 HDN 反应最为有效，但催化剂在重复使用时表现出一定程度的活性损失。在对吡啶进行水热 HDN 时，Luo 等 [64] 筛选了碳负载和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的贵金属催化剂（Pt、Pd 或 Ru）。结果表明，多孔固体（如碳和氧化铝）负载的 5 wt% Pt、Pd 或 Ru 贵金属催化剂促进了吡啶向烃类的转化，其中 Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  对烃类产率的影响最大。Guo 等 [66] 研究了活性炭负载 Ni、Pt、Ru 和 Ni-Ru 双金属催化剂对吡啶水热脱氮的活性和选择性，发现当添加 FA 时，含钌催化剂促进了碳氢化合物（hydrocarbons, HDN）的生成。随后的 DFT 计算进一步证实了实验活性趋势，表明贵金属 Ru 在吡啶开环和邻甲苯胺脱氮反应中比非贵金属 Ni 更活跃。他们还比较了商业 Pd/C 催化剂和自制 Ni-Ru 双金属催化剂在水热条件（400 °C）下对吡啶的催化性能 [61]。结果发现，商业 Pd/C 在 350 °C 时具有较高的吡啶转化率，而自制的 Ni-Ru 双金属催化剂在 400 °C 时具有显著的脱硝活性。Zhang 等 [43] 将 Ru 添加到 Ni 催化剂后在超临界水中气化苯酚。与没有催化剂的情况相比，Ni 和 Ni-Ru 催化剂有效减少了环己酮和低聚物产物的形成。随着 Ru/Ni 比的增加， $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$  的收率增加，气体产物中碳和氢的收率也增加。

## 5.3. 磷化物/硫化物催化剂

传统的加氢催化剂除普通金属催化剂外，还包括以钴、镍为添加剂的负载型硫化钼、硫化钨催化剂。Adschiri 及其同事 [72] 发现，通过将  $\text{O}_2$  引入超临界水和碳氢化合物系统，可以在硫化 Ni-Mo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  存在的情况下有效去除二苯并噻吩。脱硫途径有碳氢化合物的部分氧化、水煤气转移反应（water-gas transfer reaction, WGTR）和硫化物串联加氢。Yuan 等 [44] 发现，当使用硫化物催化剂时，HDN 活性通常较高。

许多研究人员认为，磷化物催化剂优于硫化物催化剂，不仅因为它们具有更高的活性，而且还因为它们在水热 HDN 反应中的独特行为。在最初的几个小时内，随着运行时间单调增加，磷化物催化剂的 HDN 活性也会增加。Bowker 等 [75] 指出，与硫化物催化剂相比，磷化镍和富镍双金属磷化物催化剂产生大量的部分氢化烃产物，从而消耗更少的氢气并实现更高的 HDN 转化率。Eijsbouts 等 [87] 也认为磷对 HDN 活性有更积极的影响。对于镍基磷化物催化剂，磷的添加可以减少非活性铝酸镍的形成，使更多的镍可用于活性位点。而且磷对氧

化铝表面的 OH 基团有较强的吸附作用, 减少了铝氧基团可利用的碱性 OH 基团的数量, 也减少了活性金属与载体之间的相互作用, 有利于活性金属的完全硫化或还原 [88]。人们提出了许多理论来解释 P 对 HDN 活性的促进作用, 包括反应条件下在 MoS<sub>2</sub> 边缘形成高度分散的 Ni 或 Mo 磷化物 (或硫化磷) 以及 MoS<sub>2</sub> 晶体的形态变化 (增加 MoS<sub>2</sub> 的积累), 导致氢化活性增加 [89]。磷通常以磷酸盐 (例如 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 或 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 的形式添加到浸渍溶液中, 通过形成磷钼酸盐物质来增加钼酸盐的溶解度。

过渡金属磷化物 (如 Ni<sub>2</sub>P、MoP 和 WP) 是金属共价化合物。它们已被证明不仅是石油原料加氢脱硫和加氢脱氮的新型高活性催化剂 [90], 而且具有良好的抗积碳能力。研究人员发现 Ni<sub>2</sub>P 在磷化物中同时发生的 HDS 和 HDN 反应中特别活跃 [90]。除了 HDS 和 HDN 之外, Ni<sub>2</sub>P 还可以用于许多重要的反应, 例如加氢脱氧 (hydrodeoxygenation, HDO) [91]、氢化 [92] 和析氢 [93]。Ni<sub>2</sub>P 极有可能成为继金属硫化物之后的下一代加氢精制催化剂。

磷对加氢活性的影响主要取决于磷的浓度和制备方法。Maity 等 [94] 比较了共浸渍和顺序浸渍, 表明采用共浸渍法制备的催化剂对柴油具有较高的加氢活性。他们还称, 随着磷浓度的增加, 观察到活性增加, 在 1wt% 负载时达到最大值。浓度的进一步增加降低了活性金属的分散性, 导致 MoO<sub>3</sub> 晶体簇的形成, 从而降低了催化活性。

#### 5.4. 硫化氢的影响

据报道, 硫的引入可以提高 Ni<sub>2</sub>P 的加氢活性和碳氮键断裂活性。在重油和沥青的改质过程中, HDN 和 HDS 总是同时发生, 产生 H<sub>2</sub>S。少量的 H<sub>2</sub>S, 如 0.3% 左右, 可以显著促进含油污泥中喹啉的 HDN, 脱氮效率从 40% 左右提高到 75% 左右, 因为硫的存在会削弱对含氮化合物的吸附。

亲核取代需要硫的参与, 是导致 C-N 键断裂的重要机制。该机理中, 脂肪胺与 H<sub>2</sub>S 反应后, NH<sub>2</sub> 基团被 SH 基团取代, 生成的烷硫醇与氢气反应生成烷烃, 再与 H<sub>2</sub>S 反应进行脱硫。Wang 及其同事 [62] 发现, 在 H<sub>2</sub>S 存在下使用硫化 Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 烷基胺的 C-N 键断裂仅通过亲核取代机制形成烷基硫醇。Gutiérrez 等 [96] 发现镍有利于 H<sub>2</sub>S 和 H<sub>2</sub> 的吸附以及氢的迁移。在喹啉的 HDN 中, H<sub>2</sub>S 可以促进十氢喹啉 (decahydroquinoline, DHQ) 生成丙基环己胺 (propylcyclohexylamine, PCHA) 的反应并延迟邻丙基苯胺 (o-propylaniline, OPA) 生成丙基环己胺 (propylcyclohexylamine, PCHA) 的途径。在低浓度下, H<sub>2</sub>S 的促进作用优于抑制作用, 提高烃收率。

添加非均相催化剂后, 生物油的氮、硫含量显著降低。而且, 氮/硫模型化合物的水热反应中, 加入催化剂和氢源后转化率也显著提高。除了添加催化剂和氢源外, 一些研究人员还在模型化合物的水热处理过程中添加了少量的 H<sub>2</sub>S。原因是少量的 H<sub>2</sub>S 可以加速 C-N 键的断裂, 促进加氢活性。目前, 阻碍生物油提质效果和氮/硫化合物催化转化效果的重要因素是催化剂的寿命。由于硫含量较高, 大多数催化剂重复使用后活性大大降低, 导致后续提质效果较差。因此, 未来的研究方向应集中在新型催化剂的改进和开发以及各类氢源的

选择上。

## 5.5. 载体

### 5.5.1. AC/BC/分子筛

实验室常用的催化剂载体通常为活性炭 (activated carbon, AC)、分子筛等。研究人员主要通过调整催化剂的孔径分布、比表面积等参数来提高生物油收率。尽管如此,一些载体也在生物油的生产中发挥着积极的作用。Guo 等 [61]以 AC 为载体制备了  $\text{Ni}_{50}\text{Ru}_{50}/\text{AC}$  催化剂,并研究了该催化剂在水热条件下对吡啶的催化脱硝性能。结果表明,自制的 Ni-Ru 双金属催化剂在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  时具有显著的脱氮活性。Li 等 [97]利用 HZSM-5 分子筛在水热条件下催化纳米绿藻,发现制备的生物油中 N、O 等杂原子的含量显著降低。当不添加催化剂时,生产的生物油中 O 和 N 的含量分别为  $8.35\text{ wt}\%$  和  $5.32\text{ wt}\%$ 。使用该催化剂后生产的原油中 O 和 N 的含量分别降低至  $0.75\text{ wt}\%$  和  $2.71\text{ wt}\%$ 。AC 作为 HDN 的载体虽然具有一定的催化活性,但其催化活性远低于生物炭 (biological carbon, BC) 作为催化剂载体。首先,BC 的主要来源是藻类 HTL 后的固体残渣,不仅成本低,而且环保。其次,BC 的制备不需要对原料进行干燥,从而降低了工艺成本。最后,BC 的表面高度芳香化并含有大量官能团,这可能促进油相的形成。Ormsby 等 [98]发现 BC 在碳水化合物的催化水解方面表现出比 AC 更好的性能。Wang 等 [99]以低脂微藻螺旋藻为原料,通过在 BC 上负载 Co、Ni 及其氧化物,研究了生物炭基催化剂在 HTL 上的性能。结果表明,BC 催化剂在低温 ( $260\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 下能够显著提高生物油的收率,且 Ni/BC 对生物油具有良好的脱氮效果。与无催化情况相比,N 含量降低了近  $2\text{ wt}\%$ 。此外,在相同质量产量的假设下,BC 具有更高的能量密度 [100]。

### 5.5.2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  以其优异的结构和机械性能成为应用最广泛的催化剂载体。它不仅有助于活性金属的分散,而且可以改变活性相的电子性质,从而大大提高催化活性。此外, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  可以很容易地形成所需的形状,并且同时含有酸性和碱性位点 [101]。Duan 等 [55]发现了  $5\text{ wt}\%$  贵金属负载的几种催化剂 (Pt/C、Pd/C、Ru/C、Rh/C、硫化物 Pt/C 和 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 对水热转化的催化活性吡啶转化为碳氢化合物。他们认为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载的 Pt 是水热反应中最有效的吡啶 HDN 催化剂,因为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  可能参与 C-N 键的断裂,这可以解释为什么 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂更活跃、优于 Pt/C 催化剂。

## 6. 结论

水热处理为含油污泥资源化利用提供了新思路。与需要脱水然后处理的传统方法相比,水热处理由于反应介质是水,简化了操作步骤。本文主要结论如下:

- 1) 介绍了处理含油污泥的各种水热技术,包括超临界水气化、水热碳化、水热液化、水热提质等技术的发展、原理和应用场景。该总结有助于初学者



了解不同水热技术处理含油污泥的异同。超临界水气化可生产富氢合成气，水热干馏可生产焦炭，水热液化可生产生物油，水热提质可将重油转化为轻质油。

- 2) 介绍了各类催化剂和载体对含油污泥中氮、硫化合物的去除效果。贵金属催化剂比非贵金属催化剂能更有效地去除含油污泥中的氮/硫等杂原子。另外，使用甲酸作为脱氮/硫的氢源比直接使用氢气作为氢源效果更好。
- 3) 本文介绍了一些研究人员对含氮模型化合物在含油污泥中的加氢动力学的研究。大多数研究人员认为，破坏含氮化合物中的 C=N 氢化是脱氮的先决条件。其次，一些含氮中间体对加氢脱氮有明显的抑制作用。在未来的研究中，应尽量减少这些含氮中间体的形成。

尽管水热处理含油污泥已被研究人员广泛应用，但迄今为止大规模的商业应用还很少。为缩小实验研究与工业生产之间的差距，本文对未来的研究提出了一些建议。

- 1) 采用水热法处理含油污泥时，结焦的概率较大，不仅会对水热效果产生不利影响，而且会削弱催化剂的催化效果。因此，在今后的研究中应尽可能减少结焦现象。
- 2) 重复使用性差是目前大多数金属催化剂的问题。大多数催化剂使用 3 次后催化性能急剧下降，容易出现催化剂活性位点堵塞的问题。因此，开发和选择合适的催化剂也是未来需要解决的重要问题。
- 3) 大多数研究人员关注的是含油污泥水热处理后生物油的产率和质量，而对气相和固相产物，特别是固相产物中重金属含量的研究却很少。超标的重金属排放后仍会继续污染环境。未来的研究还应重点关注含油污泥转化中重金属的转移过程。
- 4) 含氮杂环化合物在含油污泥中的反硝化反应动力学已被广泛研究，但对含硫模型化合物（如噻吩）的研究很少。动力学研究可以了解其转化的反应路径，指导未来进一步有效脱硫。

**致谢：**该项目得到了国家自然科学基金（No. 22078260）和陕西省高校科协青年人才托举计划项目（No. 20210402）的资助。

**利益冲突：**作者声明没有潜在的利益冲突。

## 参考文献

1. Hochberg SY, Tansel B, Laha S. Materials and energy recovery from oily sludges removed from crude oil storage tanks (tank bottoms): A review of technologies. *Journal of Environmental Management*. 2022, 305: 114428. doi: 10.1016/j.jenvman.2022.114428
2. Li J, Lin F, Li K, et al. A critical review on energy recovery and non-hazardous disposal of oily sludge from petroleum industry by pyrolysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2021, 406: 124706. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124706
3. Wang Y, Fan D, Li W. Analysis and prospect of domestic and foreign oil and gas resources in 2020. *China Mining Magazine*. 2021, 30(1): 18-23. doi:10.12075/j.issn.1004-4051.2021.01.035
4. Duan H, Huang Q, Wang Q, et al. Hazardous waste generation and management in China: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 158(2-3): 221-227. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.106
5. Hu G, Li J, Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of*

- Hazardous Materials. 2013, 261: 470-490. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.069
6. Robertson SJ, McGill WB, Massicotte HB, et al. Petroleum hydrocarbon contamination in boreal forest soils: a mycorrhizal ecosystems perspective. *Biological Reviews*. 2007, 82(2): 213-240. doi: 10.1111/j.1469-185x.2007.00012.x
  7. Naz A, Chowdhury A, Chandra R, et al. Potential human health hazard due to bioavailable heavy metal exposure via consumption of plants with ethnobotanical usage at the largest chromite mine of India. *Environmental Geochemistry and Health*. 2020, 42(12): 4213-4231. doi: 10.1007/s10653-020-00603-5
  8. Wake H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2005, 62(1-2): 131-140. doi: 10.1016/j.ecss.2004.08.013
  9. Teng Q, Zhang D, Yang C. A review of the application of different treatment processes for oily sludge. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, 28(1): 121-132. doi: 10.1007/s11356-020-11176-2
  10. Ubani O, Atagana H I, Thantsha MS. Biological degradation of oil sludge: A review of the current state of development. *African Journal of Biotechnology*. 2013, 12(47): 6544-6567. doi: 10.5897/AJB11.1139
  11. Qu Y, Li A, Wang D, et al. Kinetic study of the effect of in-situ mineral solids on pyrolysis process of oil sludge. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 374: 338-346. doi: 10.1016/j.ccej.2019.05.183
  12. Gao N, Kamran K, Quan C, et al. Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020, 79: 100843. doi: 10.1016/j.peccs.2020.100843
  13. Zhao Y, Yan X, Zhou J, et al. Treatment of oily sludge by two-stage wet air oxidation. *Journal of the Energy Institute*. 2019, 92(5): 1451-1457. doi: 10.1016/j.joei.2018.08.006
  14. Al-Doury MMI. Treatment of oily sludge using solvent extraction. *Petroleum Science and Technology*. 2019, 37(2): 190-196. doi: 10.1080/10916466.2018.1533859
  15. Gao N, Duan Y, Li Z, et al. Hydrothermal treatment combined with in-situ mechanical compression for floated oily sludge dewatering. *Journal of Hazardous Materials*. 2021, 402: 124173. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124173
  16. Wei N, Xu D, Hao B, et al. Chemical reactions of organic compounds in supercritical water gasification and oxidation. *Water Research*. 2021, 190: 116634. doi: 10.1016/j.watres.2020.116634
  17. Duan P, Zhang C, Wang F, et al. Activated carbons for the hydrothermal upgrading of crude duckweed bio-oil. *Catalysis Today*. 2016, 274: 73-81. doi: 10.1016/j.cattod.2016.01.046
  18. Liu X, Yang M, Deng Z, et al. Hydrothermal hydrodeoxygenation of palmitic acid over Pt/C catalyst: Mechanism and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*. 2021, 407: 126332. doi: 10.1016/j.ccej.2020.126332
  19. Fomo G, Madzimbamuto TN, Ojumu TV. Applications of Nonconventional Green Extraction Technologies in Process Industries: Challenges, Limitations and Perspectives. *Sustainability*. 2020, 12(13): 5244. doi: 10.3390/su12135244
  20. Khan MK, Cahyadi HS, Kim SM, et al. Efficient oil recovery from highly stable toxic oily sludge using supercritical water. *Fuel*. 2019, 235: 460-472. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.003
  21. Huang J, Wang Z, Qiao Y, et al. Transformation of nitrogen during hydrothermal carbonization of sewage sludge: Effects of temperature and Na/Ca acetates addition. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2021, 38(3): 4335-4344. doi: 10.1016/j.proci.2020.06.075
  22. Wang T, Zhai Y, Zhu Y, et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, 90: 223-247. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.071
  23. Demir M, Ashourirad B, Mugumya JH, et al. Nitrogen and oxygen dual-doped porous carbons prepared from pea protein as electrode materials for high performance supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, 43(40): 18549-18558. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.220
  24. Leng L, Yang L, Chen J, et al. A review on pyrolysis of protein-rich biomass: Nitrogen transformation. *Bioresource Technology*. 2020, 315: 123801. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123801
  25. Pauline AL, Joseph K. Hydrothermal carbonization of oily sludge for solid fuel recovery – Investigation of chemical characteristics and combustion behaviour. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021, 157: 105235. doi: 10.1016/j.jaap.2021.105235
  26. Ekpo U, Ross AB, Camargo-Valero MA, et al. A comparison of product yields and inorganic content in process streams following thermal hydrolysis and hydrothermal processing of microalgae, manure and digestate. *Bioresource Technology*. 2016, 200: 951-960. doi: 10.1016/j.biortech.2015.11.018
  27. Fang J, Tang Q, Li Y, et al. Morphology of phosphorus and metal extraction behavior in sewage sludge during hydrothermal

- carbonization treatment. *CIESC Journal*. 2020, 71: 3288-3295. doi: 10.11949/0438-1157.20200042
28. Valdez PJ, Tocco VJ, Savage PE. A general kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae. *Bioresource Technology*. 2014, 163: 123-127. doi: 10.1016/j.biortech.2014.04.013
  29. Lachos-Perez D, César Torres-Mayanga P, Abaide ER, et al. Hydrothermal carbonization and liquefaction: Differences, progress, challenges, and opportunities. *Bioresource Technology*. 2022, 343: 126084. doi: 10.1016/j.biortech.2021.126084
  30. Nazem MA, Tavakoli O. Bio-oil production from refinery oily sludge using hydrothermal liquefaction technology. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2017, 127: 33-40. doi: 10.1016/j.supflu.2017.03.020
  31. Islam MN, Jung SK, Jung HY, et al. The feasibility of recovering oil from contaminated soil at petroleum oil spill site using a subcritical water extraction technology. *Process Safety and Environmental Protection*. 2017, 111: 52-59. doi: 10.1016/j.psep.2017.06.015
  32. Zhang J, Zhang Y. Hydrothermal Liquefaction of Microalgae in an Ethanol–Water Co-Solvent To Produce Biocrude Oil. *Energy & Fuels*. 2014, 28(8): 5178-5183. doi: 10.1021/ef501040j
  33. Jena U, Das KC, Kastner JR. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. *Bioresource Technology*. 2011, 102(10): 6221-6229. doi: 10.1016/j.biortech.2011.02.057
  34. Al-Muntaser AA, Varfolomeev MA, Suwaid MA, et al. Hydrothermal upgrading of heavy oil in the presence of water at sub-critical, near-critical and supercritical conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2020, 184: 106592. doi: 10.1016/j.petrol.2019.106592
  35. Güngören T, Sağlam M, Yüksel M, et al. Near-Critical and Supercritical Fluid Extraction of Industrial Sewage Sludge. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007, 46(4): 1051-1057. doi: 10.1021/ie0614780
  36. Khan MK, Cahyadi HS, Kim SM, et al. Efficient oil recovery from highly stable toxic oily sludge using supercritical water. *Fuel*. 2019, 235: 460-472. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.003
  37. Radfarnia HR, Khulbe C, Little EC. Supercritical water treatment of oil sludge, a viable route to valorize waste oil materials. *Fuel*. 2015, 159: 653-658. doi: 10.1016/j.fuel.2015.06.094
  38. Yeletsky PM, Zaikina OO, Sosnin GA, et al. Heavy oil cracking in the presence of steam and nanodispersed catalysts based on different metals. *Fuel Processing Technology*. 2020, 199: 106239. doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106239
  39. Jocz JN, Thompson LT, Savage PE. Catalyst Oxidation and Dissolution in Supercritical Water. *Chemistry of Materials*. 2018, 30(4): 1218-1229. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b03713
  40. Abdpour S, Santos RM. Recent advances in heterogeneous catalysis for supercritical water oxidation/gasification processes: Insight into catalyst development. *Process Safety and Environmental Protection*. 2021, 149: 169-184. doi: 10.1016/j.psep.2020.10.047
  41. Peng P, Guo S, Li L, et al. Supercritical water gasification mechanism of polymer-containing oily sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, 46(53): 26834-26847. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.161
  42. Wang C, Wu C, Zhang H, et al. Hydrothermal treatment of petrochemical sludge in subcritical and supercritical water: Oil phase degradation and syngas production. *Chemosphere*. 2021, 278: 130392. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130392
  43. Zhang J, Dasgupta A, Chen Z, et al. Supercritical water gasification of phenol over Ni-Ru bimetallic catalysts. *Water Research*. 2019, 152: 12-20. doi: 10.1016/j.watres.2018.12.030
  44. Yuan PQ, Cheng ZM, Zhang XY, et al. Catalytic denitrogenation of hydrocarbons through partial oxidation in supercritical water. *Fuel*. 2006, 85(3): 367-373. doi: 10.1016/j.fuel.2005.07.006
  45. Patwardhan PR, Timko MT, Class CA, et al. Supercritical Water Desulfurization of Organic Sulfides Is Consistent with Free-Radical Kinetics. *Energy & Fuels*. 2013, 27(10): 6108-6117. doi: 10.1021/ef401150w
  46. Kriipsalu M, Marques M, Maastik A. Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2008, 10(1): 79-86. doi: 10.1007/s10163-007-0188-7
  47. Ramaswamy B, Kar DD, De S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *Journal of Environmental Management*. 2007, 85(1): 150-154. doi: 10.1016/j.jenvman.2006.08.009
  48. Liu W, Luo Y, Teng Y, et al. Bioremediation of oily sludge-contaminated soil by stimulating indigenous microbes. *Environmental Geochemistry and Health*. 2009, 32(1): 23-29. doi: 10.1007/s10653-009-9262-5
  49. Biswal BK, Tiwari SN, Mukherji S. Biodegradation of oil in oily sludges from steel mills. *Bioresource Technology*. 2009, 100(4): 1700-1703. doi: 10.1016/j.biortech.2008.09.037
  50. Van Hamme JD, Odumeru JA, Ward OP. Community dynamics of a mixed-bacterial culture growing on petroleum

- hydrocarbons in batch culture. *Canadian Journal of Microbiology*. 2000, 46(5): 441-450. doi: 10.1139/w00-013
51. Shi Q, Zhao S, Zhou Y, et al. Development of heavy oil upgrading technologies in China. *Reviews in Chemical Engineering*. 2019, 36(1): 1-19. doi: 10.1515/revce-2017-0077
  52. Lin B, Huang Q, Ali M, et al. Continuous catalytic pyrolysis of oily sludge using U-shape reactor for producing saturates-enriched light oil. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2019, 37(3): 3101-3108. doi: 10.1016/j.proci.2018.05.143
  53. Brown TM, Duan P, Savage PE. Hydrothermal Liquefaction and Gasification of *Nannochloropsis* sp. *Energy & Fuels*. 2010, 24(6): 3639-3646. doi: 10.1021/ef100203u
  54. Ho TC, Qiao L. Competitive adsorption of nitrogen species in HDS: Kinetic characterization of hydrogenation and hydrogenolysis sites. *Journal of Catalysis*. 2010, 269(2): 291-301. doi: 10.1016/j.jcat.2009.11.012
  55. Duan P, Savage PE. Catalytic hydrothermal hydrodenitrogenation of pyridine. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011, 108-109: 54-60. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.08.007
  56. Bi QY, Lin JD, Liu YM, et al. Gold supported on zirconia polymorphs for hydrogen generation from formic acid in base-free aqueous medium. *Journal of Power Sources*. 2016, 328: 463-471. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.056
  57. Zhang M, Wu Y, Han X, et al. Upgrading pyrolysis oil by catalytic hydrodeoxygenation reaction in supercritical ethanol with different hydrogen sources. *Chemical Engineering Journal*. 2022, 446: 136952. doi: 10.1016/j.cej.2022.136952
  58. Nie R, Tao Y, Nie Y, et al. Recent Advances in Catalytic Transfer Hydrogenation with Formic Acid over Heterogeneous Transition Metal Catalysts. *ACS Catalysis*. 2021, 11(3): 1071-1095. doi: 10.1021/acscatal.0c04939
  59. Liu C, Kong L, Wang Y, et al. Catalytic hydrothermal liquefaction of spirulina to bio-oil in the presence of formic acid over palladium-based catalysts. *Algal Research*. 2018, 33: 156-164. doi: 10.1016/j.algal.2018.05.012
  60. Li G, Yang H, Zhang H, et al. Encapsulation of nonprecious metal into ordered mesoporous n-doped carbon for efficient quinoline transfer hydrogenation with formic acid. *ACS Catalysis*. 2018, 8(9): 8396-8405. doi: 10.1021/acscatal.8b01404
  61. Guo Y, Liu X, Duan P, et al. Catalytic Hydrodenitrogenation of Pyridine under Hydrothermal Conditions: A Comprehensive Study. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020, 9(1): 362-374. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c07389
  62. Wang H, Liang C, Prins R. Hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine and its intermediates 2-methylpiperidine and tetrahydro-methylpyridine over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*. 2007, 251(2): 295-306. doi: 10.1016/j.jcat.2007.08.005
  63. Katritzky AR, Shipkova PA, Allin SM, et al. Aqueous High-Temperature Chemistry. 24. Nitrogen-Containing Heterocycles in Supercritical Water at 460 °C. *Energy & Fuels*. 1995, 9(4): 580-589. doi: 10.1021/ef00052a003
  64. Luo L, Liu S, Liu C, et al. High Yield of Hydrocarbons from Catalytic Hydrodenitrogenation of Indole under Hydrothermal Conditions. *Energy & Fuels*. 2017, 31(11): 12594-12602. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02322
  65. Guo Y, Wang S, Yeh T, et al. Catalytic gasification of indole in supercritical water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 166-167: 202-210. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.11.033
  66. Guo Y, He H, Liu X, et al. Ring-opening and hydrodenitrogenation of indole under hydrothermal conditions over Ni, Pt, Ru, and Ni-Ru bimetallic catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2021, 406: 126853. doi: 10.1016/j.cej.2020.126853
  67. Nguyen MT, Tayakout-Fayolle M, Chainet F, et al. Use of kinetic modeling for investigating support acidity effects of NiMo sulfide catalysts on quinoline hydrodenitrogenation. *Applied Catalysis A: General*. 2017, 530: 132-144. doi: 10.1016/j.apcata.2016.11.015
  68. He F, Wang J, Li Y, et al. Quantum Chemistry Calculations on the Mechanism of Isoquinoline Ring-Opening and Denitrogenation in Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017, 56(7): 1782-1790. doi: 10.1021/acs.iecr.7b00307
  69. Tian S, Li X, Wang A, et al. Hydrodenitrogenation of Quinoline and Decahydroquinoline Over a Surface Nickel Phosphosulfide Phase. *Catalysis Letters*. 2018, 148(6): 1579-1588. doi: 10.1007/s10562-018-2370-z
  70. Xie D, Liu X, Lv H, et al. Products, pathways, and kinetics for catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in hydrothermal condition. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2022, 182: 105509. doi: 10.1016/j.supflu.2021.105509
  71. Girgis MJ, Gates BC. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1991, 30(9): 2021-2058. doi: 10.1021/ie00057a001
  72. Adschiri T, Shibata R, Sato T, et al. Catalytic Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene through Partial Oxidation and a Water-Gas Shift Reaction in Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1998, 37(7): 2634-2638. doi: 10.1021/ie970751i
  73. Massoth FE, Kim SC. Kinetics of the HDN of Quinoline under Vapor-Phase Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2003, 42(5): 1011-1022. doi: 10.1021/ie020390t

74. Duan P, Savage PE. Catalytic treatment of crude algal bio-oil in supercritical water: optimization studies. *Energy & Environmental Science*. 2011, 4(4): 1447. doi: 10.1039/c0ee00343c
75. Bowker RH, Ilic B, Carrillo BA, et al. Carbazole hydrodenitrogenation over nickel phosphide and Ni-rich bimetallic phosphide catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2014, 482: 221-230. doi: 10.1016/j.apcata.2014.05.026
76. Li X, Bai J, Wang A, et al. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and its Hydrogenated Intermediates Over Bulk Ni<sub>2</sub>P. *Topics in Catalysis*. 2011, 54(5-7): 290-298. doi: 10.1007/s11244-011-9663-4
77. Shen Z, Ke M, Yu P, et al. Catalytic activities of Mo-modified Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for thioetherification of mercaptans and diolefins in fluid catalytic cracking naphtha. *Transition Metal Chemistry*. 2012, 37(6): 587-593. doi: 10.1007/s11243-012-9625-0
78. Kordouli E, Pawelec B, Kordulis C, et al. Hydrodeoxygenation of phenol on bifunctional Ni-based catalysts: Effects of Mo promotion and support. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018, 238: 147-160. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.07.012
79. Liu Q, Wang S, Zhao G, et al. CO<sub>2</sub> methanation over ordered mesoporous NiRu-doped CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites with enhanced catalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, 43(1): 239-250. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.052
80. Duan P, Savage PE. Hydrothermal Liquefaction of a Microalga with Heterogeneous Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010, 50(1): 52-61. doi: 10.1021/ie100758s
81. Li H, Hu J, Zhang Z, et al. Insight into the effect of hydrogenation on efficiency of hydrothermal liquefaction and physico-chemical properties of biocrude oil. *Bioresource Technology*. 2014, 163: 143-151. doi: 10.1016/j.biortech.2014.04.015
82. Rinaldi N, Usman, Al-Dalama K, et al. Preparation of Co-Mo/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization: Effect of citric acid addition. *Applied Catalysis A: General*. 2009, 360(2): 130-136. doi: 10.1016/j.apcata.2009.03.006
83. Gong S, Shinozaki A, Qian EW. Role of Support in Hydrotreatment of Jatropha Oil over Sulfided NiMo Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012, 51(43): 13953-13960. doi: 10.1021/ie301204u
84. Han Y, Gholizadeh M, Tran CC, et al. Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review. *Fuel Processing Technology*. 2019, 195: 106140. doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106140
85. Snåre M, Kubičková I, Mäki-Arvela P, et al. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. *Fuel*. 2008, 87(6): 933-945. doi: 10.1016/j.fuel.2007.06.006
86. Duan P, Savage PE. Catalytic treatment of crude algal bio-oil in supercritical water: Optimization studies. *Energy & Environmental Science*. 2011, 4: 1447-1456. doi: 10.1039/C0EE00343C
87. Eijsbouts S. The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and selectivity of alumina-supported sulfided Mo, Ni, and Ni-Mo catalysts. *Journal of Catalysis*. 1991, 131(2): 412-432. doi: 10.1016/0021-9517(91)90276-a
88. Rayo P, Ramírez J, Torres-Mancera P, et al. Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Fuel*. 2012, 100: 34-42. doi: 10.1016/j.fuel.2011.12.004
89. Furimsky E, Massoth FE. Hydrodenitrogenation of Petroleum. *Catalysis Reviews*. 2005, 47(3): 297-489. doi: 10.1081/cr-200057492
90. Lee YK, Oyama ST. Sulfur resistant nature of Ni<sub>2</sub>P catalyst in deep hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General*. 2017, 548: 103-113. doi: 10.1016/j.apcata.2017.06.035
91. Peroni M, Lee I, Huang X, et al. Deoxygenation of Palmitic Acid on Unsupported Transition-Metal Phosphides. *ACS Catalysis*. 2017, 7(9): 6331-6341. doi: 10.1021/acscatal.7b01294
92. Carenco S, Leyva-Pérez A, Concepción P, et al. Nickel phosphide nanocatalysts for the chemoselective hydrogenation of alkynes. *Nano Today*. 2012, 7(1): 21-28. doi: 10.1016/j.nantod.2011.12.003
93. Popczun EJ, McKone JR, Read CG, et al. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*. 2013, 135(25): 9267-9270. doi: 10.1021/ja403440e
94. Maity S, Flores G, Ancheyta J, et al. Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity. *Catalysis Today*. 2008, 130(2-4): 374-381. doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.100
95. Zhao Y. Mechanisms of the hydrodenitrogenation of alkylamines with secondary and tertiary  $\alpha$ -carbon atoms on sulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*. 2004, 222(2): 532-544. doi: 10.1016/j.jcat.2003.12.013
96. Gutiérrez OY, Hrabar A, Hein J, et al. Ring opening of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and decahydroquinoline on MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*. 2012, 295: 155-168. doi: 10.1016/j.jcat.2012.08.003
97. Li Z, Savage PE. Feedstocks for fuels and chemicals from algae: Treatment of crude bio-oil over HZSM-5. *Algal Research*. 2013, 2(2): 154-163. doi: 10.1016/j.algal.2013.01.003

98. Ormsby R, Kastner JR, Miller J. Hemicellulose hydrolysis using solid acid catalysts generated from biochar. *Catalysis Today*. 2012, 190(1): 89-97. doi: 10.1016/j.cattod.2012.02.050
99. Wang B, He Z, Zhang B, et al. Study on hydrothermal liquefaction of spirulina platensis using biochar based catalysts to produce bio-oil. *Energy*. 2021, 230: 120733. doi: 10.1016/j.energy.2021.120733
100. Kambo HS, Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, 45: 359-378. doi: 10.1016/j.rser.2015.01.050
101. Azizi N, Ali SA, Alhooshani K, et al. Hydrotreating of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports. *Fuel Processing Technology*. 2013, 109: 172-178. doi: 10.1016/j.fuproc.2012.11.001

Review

## Catalyzed hydrothermal treatment of oily sludge: A review

Jie Zhang<sup>1,\*</sup>, Lingling Zhang<sup>2</sup>, Hulin Li<sup>2</sup>, Xinyue Tian<sup>2</sup>, Rongpu Huang<sup>2</sup>, Jinling Lu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Shaanxi Key Laboratory of New Transportation Energy and Automotive Energy Saving, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi Province, China

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, Shaanxi Province, China

\* Corresponding author: Jie Zhang, jiezhang28@chd.edu.cn

---

**Abstract:** Oily sludge is a common by-product of the petroleum exploration industry, which is rich in resources and has strong toxicity. It is categorized as hazardous waste in many nations worldwide. Owing to the distinct physical and chemical characteristics of sub/supercritical water, the application of hydrothermal conversion technology, which uses sub/supercritical water as a medium, has been growing in the utilization of resources and the safe disposal of oily sludge. In this article, the research on the oxygen-free hydrothermal transformation of oil sludge, including hydrothermal carbonization, hydrothermal liquefaction, hydrothermal upgrading, and supercritical water gasification, is reviewed. Due to the significant impact of nitrogenous and sulfurous compounds in sludge on hydrothermal conversion products, the hydrogenation conversion, reaction path, and kinetics for these two compounds were discussed. Finally, a summary and comparison of the studies conducted on carriers and catalysts in hydrothermal processes are provided. This review can offer recommendations for future studies, as well as guidance for the hydrothermal catalytic treatment of oily sludge.

**Keywords:** oily sludge; hydrothermal; sub/supercritical water; catalyst