

一种非负载型加氢催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本申请涉及加氢催化剂的技术领域，具体涉及一种非负载型加氢
5 催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

目前，负载型催化剂是含烃类化合物加工过程研究时间最早、工业应用数量最多、范围最广加氢催化剂。负载型催化剂是由催化活性
10 组分、辅助催化活性组分和载体构成，其中活性组分及辅助催化活性组分主要是金属，载体是氧化铝、氧化硅、高岭土、分子筛之类的硅铝材料或多孔材料。如双金属催化重整催化剂 Pt 是活性组分、Re 或者 Sn 是助催化组分， Al_2O_3 是载体。研究表明，载体是负载型催化剂的重要组成部分，是影响催化剂性能的重要因素之一。在油品加氢处理过程
15 中，为了满足工艺及反应对催化剂流化性能、机械强度等要求，载体充当了活性组分的骨架，从而加工出形状、粒度和机械强度满足加氢处理工艺要求的催化剂；其次，由于活性中心的比表面积比较小，而载体则具有较大的比表面积，为了提高活性组分的利用率，众多研究者将活性组分均匀地分散在大比表面积的载体表面上，能显著增加
20 单位质量活性组分的表面积，充分发挥活性组分的作用；第三，载体与活性组分之间具有相互作用，可以影响活性组分的几何构型、催化活性、以及形成新的活性结构，进而产生物种溢流等；因此，近年来研究金属组分与载体的相互作用成为馏分油或重油加氢催化剂研发热点，以期通过调变影响因素实现催化剂催化效果的改善。

25 含烃类化合物或混合物在反应条件下呈液态油相物质，负载型催化剂通常是固体，其催化加氢反应属于多相催化反应，需要经历七步骤：即原料分子扩散到催化剂外表面——原料分子扩散到催化剂孔道内——原料分子吸附到催化剂活性中心上——原料分子与催化剂活性发生表面催化反应——反应产物从催化剂活性中心表面脱附——反应
30 产物从催化剂孔道内向外扩散——反应产物从催化剂外表面扩散到液相体系等。其中扩散步骤是负载型催化剂催化含烃类化合物或混合物必不可少的步骤，影响了催化反应的发生概率和效率。因此，众多研

究者将焦点集中在载体性能、载体与活性金属的相互作用调变上，以期提高原料分子与催化剂活性组分的可接近性，开发出满足反应需求或提高目标产品产量和选择性的加氢催化剂。

国际申请公开 WO200528106A1 公开了一种具有较大孔体积、较大比表面积且具有较多中孔的氧化铝载体，在其上负载活性金属 Mo、W、Ni、Co 后，能够显著提高重质烃类转化为轻质烃的裂化反应。

中国专利申请公开 CN101632938A 公开了一种板状胶束法高效合成的高硅 β 分子筛和改性的 Y 型分子筛作为酸性组分和载体，采用 IA 族金属对其进行改性、负载获得加氢裂化催化剂，该催化剂用于重油加氢裂化工艺，表现出较高的加氢裂化活性和中间馏分油选择性。

由于负载型催化剂与烃类原料属于两相，因而其催化反应始终是七步骤，这限制了催化剂的反应性能。

发明内容

本申请的目的是提供一种非负载型加氢催化剂及其制备方法和应用，该催化剂具有较高的油相分散性，其催化烃类化合物加氢反应时属于均相催化反应，消除了多相催化反应的扩散步骤，从而有利于提高加氢活性。

为了实现上述目的，一方面，本申请提供了一种非负载型加氢催化剂，由金属中心原子或中心离子与有机配体通过配位键键合形成的配合物组成，其中所述金属选自具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属、IB 族金属或者它们的各种组合，所述有机配体包含烃基部分和配位基团部分，其中所述配位基团为 $-C(=O)-O$ 基团，并通过氧原子与所述金属中心原子或中心离子形成配位键，其中所述催化剂的红外谱图在 $700-1000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1350-1450\text{ cm}^{-1}$ 和 $1500-1610\text{ cm}^{-1}$ 位置处具有特征峰。

另一方面，本申请提供了一种制备非负载型加氢催化剂的方法，包括以下步骤：

- 1) 将金属源或其分散体系与有机配体化合物混合；
- 2) 使步骤 1) 所得的混合物在 $100-350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 1-8 h；以及
- 3) 收集所得液体产物，

其中所述金属源选自金属单质、金属氧化物、金属氢氧化物、金

属含氧酸、金属无机盐或者它们的组合，所述金属源中的金属选自具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属、IB 族金属，或者它们的组合，

所述有机配体化合物选自 C4-C20 的有机羧酸或其酸酐，

5 所述有机配体化合物与所述金属源中的金属的摩尔比为 1-10:1。

再一方面，本申请提供了一种加氢催化剂组合物，包含根据本申请的非负载型加氢催化剂和至少一种有机配体化合物和/或至少一种有机溶剂，其中所述有机配体化合物选自 C4-C20 的有机羧酸，所述有机溶剂选自脂肪烃、芳香烃、脂环烃、卤代烃、醇类溶剂、醚类溶剂、

10 酯类溶剂、酮类溶剂或者它们的组合。

又一方面，提供了根据本申请的非负载型加氢催化剂或者加氢催化剂组合物在含烃原料加氢反应中的应用。

又一方面，本申请提供了一种非负载型催化剂组合物，以重量计，该组合物包含 10-45% 的加氢催化剂组分，45-80% 的分散介质和
15 1.0-10% 的活化剂，其中：

所述加氢催化剂组分由本申请的非负载型加氢催化剂和任选的有机配体化合物组成，其中所述有机配体化合物选自 C4-C20 的有机羧酸，

所述分散介质选自有机溶剂、石油馏分或者它们的组合，所述有机溶剂选自脂肪烃、芳香烃、脂环烃、卤代烃、醇类溶剂、醚类溶剂、
20 酯类溶剂、酮类溶剂或者它们的组合，所述石油馏分选自馏程范围在 150-524℃ 的馏分油或沸点 > 524℃ 的渣油组分，

所述活化剂选自单质硫、含硫化合物、或者它们的组合。

又一方面，提供了本申请的非负载型催化剂组合物在重油加氢改质反应中的应用。

25 又一方面，本申请提供了一种重油加氢改质方法，包括在加热条件下，使重油原料在氢气和任选经过预硫化的本申请的非负载型催化剂组合物存在下进行加氢改质反应的步骤。

本申请的非负载型加氢催化剂及其组合物用于含烃原料的加氢反应中时具有较高的油相分散性和加氢活性。本申请的催化剂制备方法
30 所需原料少、制备工艺简单，物耗能耗低，制备过程绿色高效。

此外，本申请的非负载型催化剂组合物也具备油溶性和高分散性特性，并且还含有配合物活化剂，当该组合物用于重、渣油加氢反应

和加氢裂化等工艺过程时，能原位生成纳米尺寸的加氢活性中心，显著抑制缩合反应、强化沥青质轻质化、提高体系稳定性，具有生焦率低、渣油转化率及沥青质轻质化率高的优点，同时有助于提高体系稳定性和装置长周期稳定运行。

- 5 本申请的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

- 10 附图是用来提供对本申请的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本申请，但并不构成对本申请的限制。在附图中：

图 1 显示了实施例 3 所得催化剂的正离子 ESI 高分辨质谱测试谱图；

图 2 显示了实施例 1 所得催化剂的红外谱图；

- 15 图 3 显示了实施例 2 所得催化剂的红外谱图；

图 4 显示了实施例 3-5 所得催化剂的红外谱图；以及

图 5 显示了实施例 1 所得催化剂在柴油中的溶解效果图；

图 6 显示了实施例 3 所得催化剂在甲苯中的溶解效果图。

20 具体实施方式

以下结合附图对本申请的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请，并不用于限制本申请。

- 25 在本文中所披露的任何具体数值（包括数值范围的端点）都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值，例如在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

- 30 除非另有说明，本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通常理解不同，则以本文的定义为准。

本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的方面而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本申请原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

如上所述，在第一方面，本申请提供了一种非负载型加氢催化剂，其由金属中心原子或中心离子与有机配体通过配位键键合形成的配合物组成，其中所述金属选自具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属、IB 族金属或者它们的各种组合，所述有机配体包含烃基部分和配位基团部分，其中所述配位基团由碳原子和氧原子组成，并通过氧原子与所述金属中心原子或中心离子形成配位键，其中所述催化剂的红外谱图在 $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1350\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ 和 $1500\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ 位置处具有特征峰。

根据本申请，所述非负载型加氢催化剂仅由所述配合物组成，而不含任何的固体载体组分。但是，根据需要，本申请的非负载型加氢催化剂也可以与能够使所述催化剂分散的液体组分，如有机溶剂和有机配体化合物，形成的组合物形式存在和使用。

根据本申请，取决于所用的金属，在本申请的配合物中，所述具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属可以是中心原子或者中心离子的形式。

在优选的实施方式中，所述配位基团可以为 -C(=O)-O 基团。

在优选的实施方式中，所述催化剂具有式(I)所示的示意性组成：



其中 M 代表所述金属， $\text{R}(\text{COO})_x$ 代表所述有机配体，R 代表有机配体中的烃基，COO 代表有机配体中的配位基团，x 代表有机配体中配位基团的个数，a 代表与金属 M 相连的非配位键合的氧原子与金属 M 的摩尔比，b 代表有机配体与金属 M 的摩尔比，其中：

R 为 C3-C19 烷基, 优选选自 C5-C11 正构烷基、C5-C11 异构烷基、C5-C12 含环烷基、C6-C12 芳基或它们的组合;

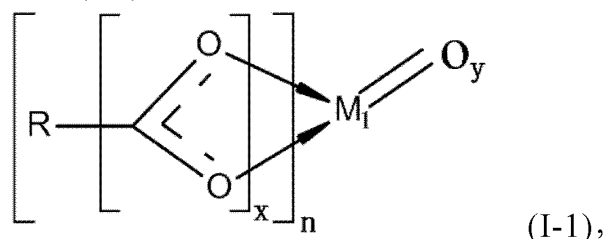
x 为有机配体中配位基团的个数, 且为 1、2 或 3, 优选为 1 或 2;

a 为 0-3 的正数, 优选为 1-3 的正数; 以及

5 b 为 1-6 的正数, 优选为 2-5 的正数。

根据本申请, 所述非负载型加氢催化剂可以是多种不同配合物的混合物, 所述催化剂组成中氧原子和有机配体与所述金属 M 的摩尔比 a 和 b 是基于金属含量和元素组成分析等得到的计算值, 因而可以是非整数。当 M 为一种金属时, 所述摩尔比 a 和 b 为相对于该金属的摩尔比; 而当 M 为两种或更多种金属的组合时, 所述摩尔比 a 和 b 为相对于所有金属的总量的摩尔比。并且, 所述催化剂组成中的金属 M 部分 (如 MoNi, MoCoV 等) 仅表示存在哪些金属而不表示各金属之间的摩尔比例关系。

在某些进一步优选的实施方式中, 所述催化剂中的至少部分配合物具有式(I-1)所示的结构:



其中 M_I 代表金属, 并且选自具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属中的一种;

→ 代表配位键;

20 R 代表 C3-C19 烷基, 优选选自 C5-C11 正构烷基、C5-C11 异构烷基、C5-C12 含环烷基和 C6-C12 芳基;

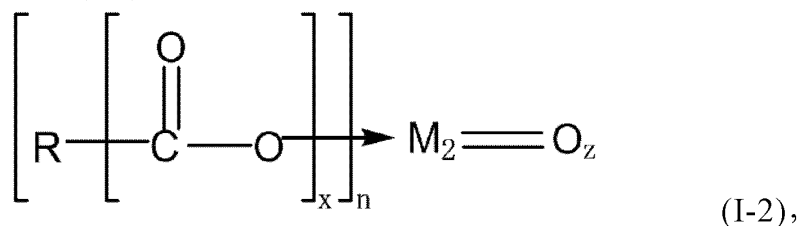
x 代表有机配体中配位基团的个数, 且为 1、2 或 3, 优选为 1 或 2;

n 代表配位数, 且为 1-6 的正数, 优选为 2-5 的正数; 以及

25 y 代表与金属 M_I 相连的非配位键合的氧原子个数, 且为 0-3 的正数, 优选为 1-3 的正数。

在更进一步优选的实施方式中, 所述催化剂的红外谱图在 $1350-1450\text{ cm}^{-1}$ 位置处的一个特征峰与在 $1500-1610\text{ cm}^{-1}$ 位置处的一个特征峰的峰顶位置的间距小于 145 cm^{-1} 。

在某些进一步优选的实施方式中，所述催化剂中的至少部分配合物具有式(I-2)所示的结构：



其中 M_2 代表金属，并且选自具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属中的至少两种；

$\rightarrow$ 代表配位键；

R 代表 C3-C19 烷基，优选选自 C5-C11 正构烷基、C5-C11 异构烷基、C5-C12 含环烷基和 C6-C12 芳基；

x 代表有机配体中配位基团的个数，且为 1 或 2，优选 1；

n 代表配位数，且为 1-6 的正数，优选为 2-5 的正数；

z 代表与金属 M_2 相连的非配位键合的氧原子个数，且为 0-3 的正数，优选为 1-3 的正数。

根据本申请，式(I-2)中与金属 M_2 相连的非配位键合的氧原子包括仅与配合物分子中的一个金属原子/离子相连的氧原子（如形成 $\text{M}=\text{O}$ 键的氧原子），也包括连接在配合物分子中的两个金属原子/离子之间的氧原子（如形成 $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$ 键的氧原子）。

在进一步优选的实施方式中，所述催化剂的红外谱图在 $1350-1450 \text{ cm}^{-1}$ 位置处的一个特征峰与在 $1500-1610 \text{ cm}^{-1}$ 位置处的一个特征峰的峰顶位置的间距大于 145 cm^{-1} 。

在优选的实施方式中，所述具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属选自 V、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ru、Ni、Cu 和 Pd，更优选选自 Mo、Ni、W、Fe、V 和 Co。

在本申请中，术语“C3-C19 烷基”指具有 3-19 个碳原子的烷基，所述烷基可以是饱和或不饱和的，直链、支链或具有碳环的烷基，包括但不限于 C3-C19 正构烷基、C3-C19 异构烷基、C5-C19 含环烷基和 C6-C19 芳基。

在本申请中，术语“C3-C19 正构烷基”指具有 3-19 个碳原子的直链烷基，优选 5-11 个碳原子的直链烷基，例如正戊基、正己基、正庚

基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基。

在本申请中，术语“C3-C19 异构烷基”指具有 3-19 个碳原子的支链烷基，优选 5-11 个碳原子的异构烷基，例如异戊基、异己基、异庚基、异辛基、异壬基、异癸基、异十一烷基、。

5 在本申请中，术语“C5-C19 含环烷基”指具有 5-19 个碳原子的包含饱和碳环的饱和烃基基团，优选 5-12 个碳原子的含环烷基，例如环戊基、环己基、甲基环己基、十氢萘基、甲基十氢萘基、乙基十氢萘基等。

10 在本申请中，术语“C6-C19 芳基”指具有 6-19 个碳原子的包含芳环的基团，例如苯基、萘基、蒽基、对甲苯基、苄基、甲基萘基、甲基蒽基等，优选 6-12 个碳原子的芳基。

15 根据本申请，所述 C3-C19 烃基、C3-C19 正构烷基、C3-C19 异构烷基、C5-C19 含环烷基和 C6-C19 芳基可以是任选取代的，例如可以是未取代的，或者可以被一个或多个选自卤代、硝基、磺酸基等的基团取代。

20 在优选的实施方式中，所述配合物中的有机配体源自 C4-C20 的有机羧酸，优选源自 C4-C20 的正构或异构烷基羧酸、C6-C20 的包含饱和碳环的环烷羧酸和 C7-C20 的包含芳环的芳香羧酸中的一种或多种，更优选源自 C6-C12 的正构或异构烷基羧酸、C6-C13 的包含饱和碳环的环烷羧酸和 C7-C13 的包含芳环的芳香羧酸种的一种或多种，进一步优选源自丁二酸、己酸、己二酸、庚酸、辛酸、壬酸、乙基己酸、油酸、石油酸、水杨酸、苯甲酸和苯乙酸中的一种或多种。

25 在优选的实施方式中，以金属计并以催化剂的重量为基准，所述非负载型加氢催化剂中的金属含量为 5-35%，优选 8-30%，更优选 10-25%，特别优选 10-20%。

在第二方面，本申请提供了一种制备非负载型加氢催化剂的方法，包括以下步骤：

- 30 1) 将金属源或其分散体系与有机配体化合物混合；
2) 使步骤 1) 所得的混合物在 100-350 °C 下反应 1-8 h；以及
3) 收集所得液体产物，

其中所述金属源选自金属单质、金属氧化物、金属氢氧化物、金属含氧酸、金属无机盐或者它们的组合，所述金属源中的金属选自具

有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属、IB 族金属，或者它们的组合，

所述有机配体化合物选自 C4-C20 的有机羧酸或其酸酐，

所述有机配体化合物与所述金属源中的金属的摩尔比为 1-10:1。

- 5 在优选的实施方式中，步骤 1) 所得的混合物由所述金属源和所述有机配体化合物组成；或者由所述金属源、用于分散所述金属源的分散介质和所述有机配体化合物组成。

在某些具体实施方式中，所述方法包括以下步骤：

- i) 将金属源分散到分散介质中得到金属源分散体系；
10 ii) 在所得金属源分散体系中加入有机配体化合物，加热升温至 100-350 °C，反应 1-8 h；以及
iii) 反应结束降温，并收集所得液体产物。

在另一些具体实施方式中，所述方法包括如下步骤：

- i) 将金属源直接分散到有机配体化合物中；
15 ii) 加热升温至 100-350 °C，反应 1-8 h；以及
iii) 反应结束降温，并收集所得液体产物。

- 在优选的实施方式中，所述金属源选自金属氧化物、金属氢氧化物、金属氯化物、金属硫化物、金属硫酸盐、金属硝酸盐、金属碳酸盐、金属含氧酸、金属含氧酸盐，或者它们的组合，例如选自 V、Mo、
20 W、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 的氧化物、氢氧化物、氯化物、硫化物、硫酸盐、硝酸盐和碳酸盐，钼酸、钨酸、各种形式的钼酸铵、钨酸铵，或者它们的组合。

- 在优选的实施方式中，其中所述有机配体化合物选自 C4-C20 的有机羧酸，优选选自 C4-C20 的正构或异构烷基羧酸、C6-C20 的包含饱和和碳环的环烷羧酸、C7-C20 的包含芳环的芳香羧酸或者它们的组合。
25

根据本申请，所述“C4-C20 的正构烷基羧酸”是指在直链烷烃上链接一个或多个羧基得到的具有 4-20 个碳原子的羧酸，例如丁酸、丁二酸、戊酸、己酸、己二酸、庚酸、辛酸、壬酸、乙基己酸、十三烷酸、油酸等。

- 30 根据本申请，所述“C4-C20 的异构烷基羧酸”是指在支链烷烃上链接一个或多个羧基得到的具有 4-20 个碳原子的羧酸，例如异丁酸、异戊酸、异己酸、乙基己酸。

根据本申请,所述“C6-C20 的包含饱和碳环的环烷羧酸”是指在包含饱和碳环的烷烃化合物上链接一个或多个羧基得到的具有 6-20 个碳原子的羧酸,例如环己酸、环己基二酸、十氢化萘酸、十氢化萘二酸。

- 5 根据本申请,所述“C7-C20 的包含芳环的芳香羧酸”是指在芳烃,即包含芳环的烃类化合物,上链接一个或多个羧基得到的具有 7-20 个碳原子的羧酸,例如苯甲酸、苯乙酸、苯二甲酸、苯丙酸。

在进一步优选的实施方式中,所述有机配体化合物选自 C6-C12 的正构或异构烷基羧酸、C6-C13 的包含饱和碳环的环烷羧酸、C7-C13
10 的包含芳环的芳香羧酸或者它们的组合,更进一步优选选自丁二酸、己酸、己二酸、庚酸、辛酸、壬酸、乙基己酸、油酸、石油酸、水杨酸、苯甲酸、苯乙酸或者它们的组合。

在优选的实施方式中,所述金属源分散体系中的分散介质可以为无机分散介质或者有机分散介质,所述无机分散介质可以选自水、碳
15 酸、盐酸、硫酸或磷酸;所述有机分散介质可以选自脂肪烃、芳香烃、脂环烃、卤代烃、醇类溶剂、醚类溶剂、酯类溶剂、酮类溶剂或者它们的组合,更优选选自乙醇、甲苯、二甲苯、石油醚、汽油、柴油、或它们的组合。

在进一步优选的实施方式中,所述分散体系中分散介质与所述金
20 属源的重量比为 1-25:1,更优选 2-8:1。

在优选的实施方式中,所述步骤 2) 的反应温度为 160-260 °C,反应时间为 2-5 h。

根据本申请,步骤 2) 对所用的压力和反应气氛并没有严格的要求,例如反应压力可以为常压,反应气氛可以为空气、氮气或惰性气氛。

- 25 在第三方面,本申请提供了一种加氢催化剂组合物,包含根据本申请的非负载型加氢催化剂和至少一种有机配体化合物和/或至少一种有机溶剂,其中所述有机配体化合物选自 C4-C20 的有机羧酸。

在优选的实施方式中,所述有机配体化合物选自 C4-C20 的正构或异构烷基羧酸、C6-C20 的包含饱和碳环的环烷羧酸、C7-C20 的包含芳
30 环的芳香羧酸或者它们的组合,优选选自 C6-C12 的正构或异构烷基羧酸、C6-C13 的包含饱和碳环的环烷羧酸、C7-C13 的包含芳环的芳香羧酸或者它们的组合,更优选选自丁二酸、己酸、己二酸、庚酸、辛酸、

壬酸、乙基己酸、油酸、石油酸、水杨酸、苯甲酸、苯乙酸或者它们的组合。

本申请对所述有机溶剂并没有严格的限制，只要其能够使所述非负载型加氢催化剂分散或者与所述非负载型加氢催化剂混溶即可，例如可以是脂肪烃、芳香烃、脂环烃、卤代烃、醇类溶剂、醚类溶剂、酯类溶剂、酮类溶剂或者它们的组合，优选选自甲苯、汽油、乙醇、柴油，或者它们的组合。

在优选的实施方式中，以所述组合物的重量为基准，所述非负载型加氢催化剂的含量为 50-95%，优选 80-95%；所述有机配体化合物和有机溶剂的总含量为 5-50%，优选 5-20%。

在优选的实施方式中，所述组合物包含至少一种有机配体化合物，且所述组合物的红外谱图在 $700-1000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1350-1450\text{ cm}^{-1}$ 、 $1500-1610\text{ cm}^{-1}$ 和 $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ 位置处具有特征峰，其中在 $700-1000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1350-1450\text{ cm}^{-1}$ 和 $1500-1610\text{ cm}^{-1}$ 位置处的特征峰为金属有机配合物的特征峰， $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ 位置处的特征峰为所述有机配体化合物的特征峰。

在进一步优选的实施方式中，所述加氢催化剂组合物由所述非负载型加氢催化剂和至少一种有机配体化合物组成。此时，所述加氢催化剂组合物的组成也可以示意性地用式(I)， $\text{MO}_a[\text{R}(\text{COO})_x]_b$ ，来表示，其中除 b 表示有机配体和有机配体化合物的总量与金属 M 的摩尔比之外，M、a、R 和 x 的定义如前所述。

在某些实施方式中，所述加氢催化剂组合物还可以包含用于提高油溶性能、储存稳定性能以及抗氧化性能的其他组分，例如具有还原稳定功能的有机物如甲酸、草酸、甲醛、乙二胺、油胺等，以所述组合物的重量为基准，所述其他组分的含量可以为 0-80%，优选 0-50%。

在第四方面，提供了根据本申请的非负载型加氢催化剂或者加氢催化剂组合物在含烃原料的加氢反应中的用途。

在第五方面，提供了对含烃原料进行加氢处理的方法，包括使含烃原料与根据本申请的非负载型加氢催化剂或者加氢催化剂组合物接触进行加氢反应的步骤。

根据本申请，所述含烃原料可以是各种不饱和的烃类化合物，如苯、烷基苯、萘、烷基萘、蒽、烷基蒽等；也可以是各种包含不饱和

烃类化合物的混合物，如原油、汽油、柴油、蜡油、渣油等。

在优选的实施方式中，所述加氢反应的条件包括反应温度 380-430 °C、初始氢压 5-20 MPa、新鲜进料液时空速 0.05-1.0 h⁻¹、相对于全部进料的催化剂浓度（以金属计）50-10000 µg/g。

5 在第六方面，本申请提供了一种非负载型催化剂组合物，以重量计，该组合物包含 10-45% 的加氢催化剂组分，45-80% 的分散介质和 1.0-10% 的活化剂，其中所述加氢催化剂组分由本申请的非负载型加氢催化剂和任选的有机配体化合物组成，其中所述有机配体化合物选自 C4-C20 的有机羧酸。

10 根据本申请，所述加氢催化剂组分中可能包含作为所述有机配体化合物的 C4-C20 的有机羧酸可以是本申请第一方面中具体描述的那些，在此不再赘述。

根据本申请，适用于所述非负载型催化剂组合物的分散介质可以是任何能够强化所述非负载型加氢催化剂中的金属有机配合物的溶解、
15 分散的液体材料，包括但不限于能够使所述催化剂分散或者与所述催化剂混溶的有机溶剂和石油馏分。所述有机溶剂可以选自脂肪烃、芳香烃、脂环烃、卤代烃、醇类溶剂、醚类溶剂、酯类溶剂、酮类溶剂或者它们的组合，优选选自脂肪烃、芳香烃、脂环烃或者它们的组合，例如正辛烷、环己烷、甲苯和十氢萘，更优选芳香烃溶剂。所述石油馏
20 分可以选自馏程范围在 150-524 °C 的馏分油或沸点 > 524 °C 的渣油组分，例如溶剂汽油、AGO 馏分、LCO、油浆、糠醛抽出油、常压渣油和减压渣油，优选富含芳香烃的石油馏分。

根据本申请，适用于所述非负载型催化剂组合物的活化剂是能够
25 激活所述非负载型加氢催化剂中的金属有机配合物中的 M—O 键，形成加氢活性相 M—S 键的物质，例如可以为单质硫、含硫化合物、含硫化合物的混合物，或者它们的组合，优选选自硫醇、硫醚、二硫化碳、硫磺、噻吩类化合物，或者它们的组合。

在优选的实施方式中，以所述非负载型催化剂组合物的重量为基
30 准，所述加氢催化剂组分的含量为 10-45%，优选 10-30%，分散介质的含量为 45-80%，优选 60-80%，活化剂的含量为 1.0-10%，优选 3.0-10.0%。

在第七方面，提供了本申请的非负载型催化剂组合物在重油加氢改质反应中的应用。

在第八方面，本申请提供了一种重油加氢改质方法，包括在加热条件下，使重油原料在氢气和任选经过预硫化的本申请的非负载型加氢催化剂组合物的存在下进行加氢改质反应的步骤。

在优选的实施方式中，所述加氢改质反应的条件包括：以金属计并以重油原料的重量为基准，所述非负载型催化剂组合物的用量为 50-10000 $\mu\text{g/g}$ ，优选 50-3000 $\mu\text{g/g}$ ；初始氢气压力为 5-20MPa，优选 5-15MPa；反应温度为 360-480 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 390-450 $^{\circ}\text{C}$ ；液时空速为 0.05-2.0 h^{-1} ，优选 0.05-1.0 h^{-1} ；氢油体积比为 300-2000，优选 500-1500。

10 实施例

以下通过实施例对本申请作进一步的详细说明，但本申请并不限于此。以下实施例中，如无特殊说明，所用试剂和原料均为市售产品，纯度为化学纯。

以下实施例中，所得产品的金属含量使用 SPECTRO ARCOS SOP 等 15 等离子体发射光谱仪采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定，测定条件为光室密闭充氩气，垂直观测，波长范围为 130-770 nm。

以下实施例中，所得产品的元素组成通过如下方式测定：元素 C、H 含量由意大利 Cara Erba EA1110 型元素分析仪、采用 SH0656 方法测定；S 元素含量采用能量色散 X 荧光光谱法 GB17040 方法测定；O 元素 20 含量采用 O-content 方法测定。

以下实施例中，所得产品的正离子 ESI 高分辨质谱测试谱图通过 Bruker 公司的傅里叶变换离子回旋共振质谱仪 (FT-ICR MS) 测定，测定条件为：磁场强度 15T，电喷雾电离源，负离子模式。

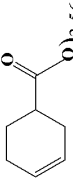
以下实施例中，所得产品的红外谱图使用 Thermo Fisher 公司 25 NICOLET IS50 光谱仪测定，测定条件为扫描波长从 400-4000 cm^{-1} ，扫描次数为 16 次。ZnSe 晶体和碲镉汞红外探测器一起用来测样品的衰减全反射比 (ATR)，分辨率 4 cm^{-1} 。

实施例 1-7

按照表 1 所示称取相应重量的化合物，放置在三口烧瓶中，然后在表 1 所示的条件下进行反应，反应结束后，实施例 1-5 的烧瓶中金属 30 化合物完全溶解，而实施例 6-7 的烧瓶中则残留有未反应的金属化合物。将实施例 1-5 烧瓶中的液体反应产物倒出，得到目标产品；实施例 6-7

的产物经过过滤将未反应的金属化合物去除后，得到的液体产物即为目标产品。采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）测定所得产品的金属含量，采用相应方法测量所得产品的元素组成，并根据测得的金属含量和元素组成结果得到所述产品的组成。实施例 1-7 所用的反应原料、反应条件和试验结果见表 1。

表 1 各实施例的反应原料、反应条件和结果

实施例	实施例 1*	实施例 2*	实施例 3*	实施例 4*	实施例 5*	实施例 6**	实施例 7**
合成原料及质量	钼酸铵 (17.66g)	硝酸铁 (40.4)	钼酸铵 (8.87g)	钼酸铵 (8.83g)	钼酸铵 (8.83g)	钼酸铵 (17.66g)	钼酸铵 (8.87g)
	乙基己酸 (43.2g)	甲酸 (9.2g)	硝酸镍 (14.5g)	硝酸钴 (14.6g)	偏钒酸铵 (5.85g)	乙基己酸 (30.5g)	硝酸镍 (14.5g)
	-	乙基己酸 (43.2g)	甲酸 (27.6g)	乙酸 (12g)	硝酸铁 (10.1g)	-	甲酸 (27.6g)
	-	-	乙基己酸 (43.2g)	乙基己酸 (43.2g)	乙二酸 (34.02g)	-	乙基己酸 (14.5g)
反应温度 /°C	-	-	-	-	石油酸 (37.8g)	-	-
	210	210	200	240	190	210	200
	空气	空气	空气	空气	空气	空气	空气
	常压	常压	常压	常压	常压	常压	常压
反应时间 /h	5	3	4	3	6	5	4
产品金属 含量/%	18.8	13.27	15.74	16.71	12.75	20.4	33.3
产品组成 ***	MoO(<i>i</i> -C ₇ H ₁₆ C OO) _{2.88}	FeO _{1.7} (<i>i</i> -C ₇ H ₁₆ COO) _{2.56}	(MoNi)O _{1.0} (<i>i</i> -C H ₁₆ COO) _{2.67}	(MoCo)O _{1.2} (<i>i</i> -C H ₁₆ COO) _{2.80}	(MoFeV)O _{2.1} () _{3.56}	MoO _{1.6} (<i>i</i> -C ₇ H ₁₆ COO) _{2.0}	(MoNi)O _{1.2} (<i>i</i> -C H ₁₆ COO) _{2.0}

注：*实施例 1-5 中金属化合物完全溶解，表明有机配体化合物可能过量，因此所得产品为本申请的非负载型加氢催化剂或加氢催化剤组合物；

**实施例 6-7 中残留有未反应的金属化合物，表明金属化合物过量，因此所得产品为本申请的非负载型加氢催化剂；

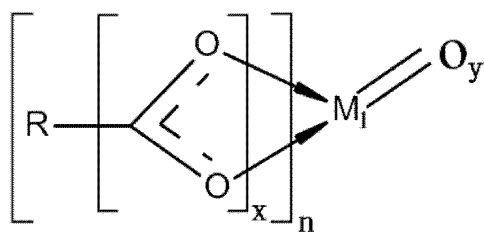
***所得产品组成中的金属部分（如 MoNi、MoCo、MoFeV）仅显示存在哪些金属而不显示各金属之间的摩尔比例关系。

如表 1 所示, 本申请的非负载型加氢催化剂或加氢催化剂组合物的金属含量可达 12.75-33.3%, 催化剂组成中有机配体相对于金属的摩尔比或催化剂组合物组成中有机配体与有机配体化合物总量相对于金属的摩尔比为 2.0-3.56。

5 通过 FT ICR MS 分析测定了实施例 3 所得产品的正离子 ESI 高分辨质谱测试谱图, 以表征所制备的产品中乙基己酸钼镍配合物的分子量分布, 结果如图 1 所示。通过分子量拟合可知, 实施例 3 所得产品中既包含配位数为 2 的乙基己酸钼镍配合物 $(\text{MoNi})\text{O}_3(i\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{COO})_2$, 也包含配位数为 4 的乙基己酸钼镍配合物 $(\text{MoNi})\text{O}_3(i\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{COO})_4$ 。

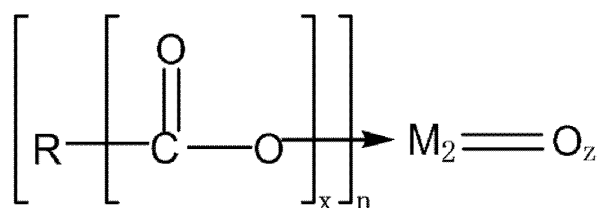
10 实施例 1-5 所得产品的红外谱图如图 2-4 所示。从图 2-4 中可以明显看出, 所有实施例的产品均在 $700\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 、 $1350\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ 和 $1500\text{-}1610\text{cm}^{-1}$ 位置处具有特征峰。

如图 2 所示, 实施例 1 的产品分别在 $700\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 位置处具有 M—O、M=O 振动特征峰, 并且在 $1350\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ 以及 $1500\text{-}1610\text{cm}^{-1}$ 位置处具有 -C(=O)-O 基团与金属配位的特征峰, 且 $1350\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ 位置处的特征峰与 $1500\text{-}1610\text{cm}^{-1}$ 位置处的特征峰的峰顶位置的间距 (即峰顶位置对应的波数的差值) 小于 145cm^{-1} , 表明所述产品中存在具有单金属双齿配合结构的配合物, 对应的结构式为:



20 如图 4 所示, 实施例 3-5 的催化剂在 $700\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 位置处具有 M—O、M=O 振动特征峰, 在 $1350\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ 以及 $1500\text{-}1610\text{cm}^{-1}$ 位置处具有 -C(=O)-O 基团与金属配位的特征峰, 且 $1350\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ 位置处的特征峰与 $1500\text{-}1610\text{cm}^{-1}$ 位置处的特征峰的峰顶位置的间距大于 145cm^{-1} , 表明所述产品中存在具有双金属或多金属单齿配合结构的配合物, 对

25 应的结构式为:



如图 3 所示，实施例 2 所得的催化剂在 $1350-1450\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1500-1610\text{ cm}^{-1}$ 位置处具有 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ 基团与金属配位的特征峰，且 $1500-1610\text{ cm}^{-1}$ 位置处有两个特征峰，其中一个与 $1350-1450\text{ cm}^{-1}$ 位置处的特征峰的差值小于 145 cm^{-1} ，另一个与 $1350-1450\text{ cm}^{-1}$ 位置处的特征峰的差值大于 145 cm^{-1} ，表明所述催化剂中既存在具有双齿配合结构的配合物，也存在具有单齿配合结构的配合物，对应的结构式分别如上所示。

实施例 8-9

将实施例 1 及实施例 3 获得的催化剂产品分别分散在柴油和甲苯中，考察本申请方法制备的非负载型加氢催化剂的油溶性。实施例 1 和实施例 3 的产品在柴油和甲苯中的溶解、分散情况分别见图 5 和图 6，其中图左侧为溶解前的柴油和甲苯，图右侧为溶解实施例 1 的产品之后的柴油和溶解实施例 3 的产品之后的甲苯。由图 5、图 6 可知，本申请合成的非负载型加氢催化剂与柴油和甲苯完全互溶，表明其具有很好的油溶性。

实施例 10-11

将实施例 1 和 5 制备的产品作为催化剂应用于芳烃的加氢反应，其中以四氢萘作为溶剂，10g 总反应物（萘+溶剂）中萘的质量分数为 10%，在 100ml 全返混的高压反应釜内反应，试验条件包括初始氢压 9 MPa、反应温度为 420°C 、反应时间为 180min，以总反应物的重量为基准，催化剂的浓度（以金属计）为 $2500\text{ }\mu\text{g/g}$ 。实验结果如表 2 所示。

对比例 1

参照实施例 10 进行试验，区别只是按照金属量等量替代方式，以常规负载型催化剂（渣油加氢 Ni-Mo 负载型催化剂，Mo 质量含量 9.3%，Ni 质量含量 2.52%）替代实施例 1 制备的产品。实验结果如表 2 所示。

表 2 实施例 10-11 和对比例 1 的反应结果

项目	实施例 10	实施例 11	对比例 1
催化剂	实施例 1 的产品	实施例 5 的产品	Ni-Mo 负载型 催化剂
试验结果			
茚转化率/%	71.24	78.32	70.87
产物分布/%			
二氢茚	0	5.31	23.11
四氢茚	10.61	5.31	5.71
六氢茚+十氢茚	60.63	52.11	42.05
氢耗量/mmol	11.62	10.63	8.87

由表 2 的结果可知，相比于负载型催化剂，本申请的非负载型加氢催化剂和加氢催化剂组合物具有更高的茚转化率和深度加氢产物收率，以及更高的氢耗量，表明本申请的催化剂具有更高的催化活性。

实施例 12-14

将实施例 1 制备的产品与有机配体化合物（乙基己酸）按照质量比 95:5 配制成组合物，分别以该组合物、实施例 3 制备的产品和实施例 6 制备的产品作为催化剂，催化烷基芳烃十二烷基茚的临氢裂化反应，其中以十氢萘作为溶剂，10g 总反应物（十二烷基茚+溶剂）中十二烷基茚的质量分数为 10%，在 100ml 高压反应釜内反应，试验条件包括初始氢压 9Mpa、反应温度为 420℃、反应时间为 60min，以总反应物的重量为基准，催化剂浓度（以金属计）为 2500μg/g。实验结果如表 3 所示。

15

表 3 实施例 12-14 的反应结果

项目	实施例 12	实施例 13	实施例 14
催化剂	95%实施例 1 的产品+5%有机配体化合物	实施例 3 的产品	实施例 6 的产品
十二烷基苊试验结果			
裂化转化率/%	100	100	97
缩合率/%	0	0	0
氢耗量/mmo l	2.34	1.38	1.26

由表 3 的结果可知，本申请的非负载型加氢催化剂及其组合物都实现了十二烷基苊的>97%的裂化转化率和零缩合率；相比于实施例 6 5 的非负载型加氢催化剂产品，包含或进一步添加有机配体化合物的催化剂组合物具有更高的十二烷基苊转化率及氢耗量，表明本申请的催化剂组合物相比催化剂本身具有更好的抑焦促裂化活性。

实施例 15-17 和对比例 2

以 200g 沥青质含量为 14%，残炭值为 26.4%，重金属（Ni+V）含
10 量为 210 μ g/g 的减压渣油 A 为原料，在 2L 容积的间歇高压反应釜内、在表 4 所示的催化剂和反应条件下进行渣油催化临氢热转化试验。实验结果如表 4 所示。

表 4 实施例 15-17 和对比例 2 的反应结果

项目	实施例 15	实施例 16	实施例 17	对比例 2
催化剂	90%实施例 3 的产品+10%有机配体化合物	实施例 4 的产品	实施例 5 的产品	对比例 1 所用负载型催化剂
反应温度/℃	430	430	425	430
反应时间/min	300	300	130	300
初始氢压 /MPa	9	9	9	9

催化剂用量 (以金属计) / (μ g/g)	3000	2000	2000	2000
渣油裂化率 /%	91.40	90.04	65.91	84.72
缩合率/%	0.67	1.95	0.72	3.87
馏分油收率 /%	86.82	84.27	55.83	78.20

由表 4 的结果可知，相比于常规的负载型催化剂，在相同的反应条件下，本申请的非负载型加氢催化剂及其组合物具有更高的渣油裂化率、更低的缩合率和更高的馏分油收率。

5 实施例 18-20

以实施例 1 和 6 的催化剂产品、分散介质以及活化剂形成非负载型加氢催化剂组合物，所得非负载型加氢催化剂组合物中各组分的含量详见表 5。

10 表 5 实施例 18-20 所得催化剂组合物的组成

项目	实施例 18	实施例 19	实施例 20
加氢催化剂 组分及含量 (wt%)	实施例 1 的产品， 14%	实施例 1 的产品， 37%	实施例 6 的产品， 40%
分散介质及 含量 (wt%)	LCO， 81%	糠醛抽出油， 53%	糠醛抽出油， 50%
活化剂及含 量 (wt%)	DMDS， 5%	硫粉， 10%	硫粉， 10%

实施例 21

将实施例 19 所得的催化剂组合物在反应温度 360℃、氢初始压力 5MPa、反应时间 30min 的条件下进行预硫化处理，试验结束后收集反
15 应产物。

实施例 22-25

将实施例 19、20 和 21 的催化剂组合物产品以及实施例 1 的催化剂产品分别与 200g 沥青质含量为 12.8%，残炭值为 26.3%，重金属（Ni+V）含量为 220 μg/g 的减压渣油 B 原料混合，在 2L 容积的间歇高压反应釜内、反应温度 425℃，初始氢气压力 9 MPa，反应时间 130min 的条件下进行减压渣油临氢热转化试验，试验结果列于表 6。

表 6 实施例 22-25 的反应条件和结果

渣油临氢热转化试验	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25
催化剂	实施例 19 的产品	实施例 1 的产品	实施例 20 的产品	实施例 21 的产品
催化剂添加量/（以金属计，μg/g）	1500	1500	1500	1500
反应温度/℃	425	425	425	425
初始氢压/MPa	9	9	9	9
反应时间/min	130	130	130	130
反应结果				
渣油转化率/%	67.78	64.10	65.84	68.42
缩合率/%	0.63	1.21	0.88	0.50
沥青质轻质化率/%	82.68	61.66	68.72	84.23

由表 6 中实施例 23 与实施例 22 的结果比较可知，与不含活化剂的实施例 1 的产品相比，实施例 19 的包含活化剂的非负载型催化剂组合物产品具有略高的渣油转化率、更高的沥青质轻质化率及更低的缩合率，且缩合率降低了 48%，表明其具有更高的抑制沥青质缩合反应的性能。

同时，由表 6 中实施例 24 与实施例 22 的结果比较可知，与不含有机配体化合物的实施例 20 的非负载型催化剂组合物产品相比，实施例 19 的包含有机配体化合物（即乙基己酸）的非负载型催化剂组合物产品具有更高的渣油转化率和沥青质轻质化率，以及更低的缩合率。

此外，由表 6 中实施例 25 与实施例 22 的结果比较可知，当实施

例 19 的非负载型催化剂组合物产品经过预硫化处理后，可以进一步提高渣油转化率和沥青质轻质化率，同时缩合率也进一步降低。

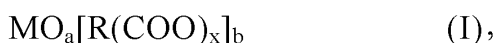
5 以上详细描述了本申请的优选实施方式，但是，本申请并不限于上述实施方式中的具体细节，在本申请的技术构思范围内，可以对本申请的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本申请的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复，本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。

10 此外，本申请的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本申请的思想，其同样应当视为本申请所公开的内容。

权 利 要 求

1. 一种非负载型加氢催化剂，由金属中心原子或中心离子与有机配体通过配位键键合形成的配合物组成，其中所述金属选自具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属、IB 族金属或者它们的各种组合，所述有机配体包含烃基部分和配位基团部分，其中所述配位基团为 $-C(=O)-O$ 基团，并通过氧原子与所述金属中心原子或中心离子形成配位键，所述催化剂的红外谱图在 $700-1000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1350-1450\text{ cm}^{-1}$ 和 $1500-1610\text{ cm}^{-1}$ 位置处具有特征峰。
2. 根据权利要求 1 所述的非负载型加氢催化剂，其中所述催化剂具有式(I)所示的示意性组成：



- 其中 M 代表所述金属， $R(COO)_x$ 代表所述有机配体，R 代表有机配体中的烃基，COO 代表有机配体中的配位基团，x 代表有机配体中配位基团的个数，a 代表与金属 M 相连的非配位键合的氧原子与金属 M 的摩尔比，b 代表有机配体与金属 M 的摩尔比，其中：

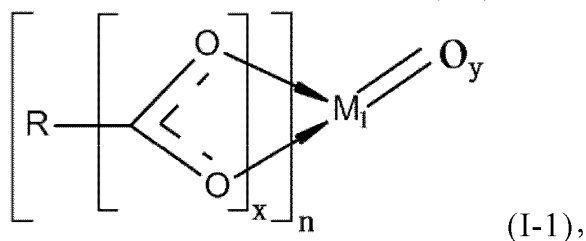
- R 为 C3-C19 烃基，优选选自 C5-C11 正构烷基、C5-C11 异构烷基、C5-C12 含环烷基、C6-C12 芳基或它们的组合；

x 为 1、2 或 3，优选为 1 或 2；

a 为 0-3 的正数，优选为 1-3 的正数；以及

b 为 1-6 的正数，优选为 2-5 的正数。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的非负载型加氢催化剂，其中所述催化剂中的至少部分配合物具有式(I-1)所示的结构：



其中 M_1 代表金属，并且选自具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属中的一种；

→代表配位键;

R 代表 C3-C19 烃基, 优选选自 C5-C11 正构烷基、C5-C11 异构烷基、C5-C12 含环烷基和 C6-C12 芳基;

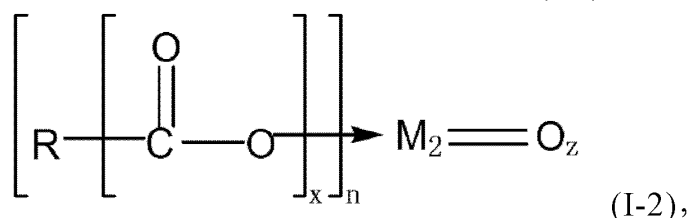
x 代表有机配体中配位基团的个数, 且为 1、2 或 3, 优选为 1 或 2;

5 n 代表配位数, 且为 1-6 的正数, 优选为 2-5 的正数; 以及

y 代表与金属 M_1 相连的非配位键合的氧原子个数, 且为 0-3 的正数, 优选为 1-3 的正数。

4. 根据权利要求 3 所述的非负载型加氢催化剂, 其中所述催化剂的红外谱图在 $1350-1450\text{cm}^{-1}$ 位置处的一个特征峰与在 $1500-1610\text{cm}^{-1}$ 位置处的一个特征峰的峰顶位置的间距小于 145cm^{-1} 。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的非负载型加氢催化剂, 其中所述催化剂中的至少部分配合物具有式(I-2)所示的结构:



其中 M_2 代表金属, 并且选自具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属中的至少两种;

→代表配位键;

R 代表 C3-C19 烃基, 优选选自 C5-C11 正构烷基、C5-C11 异构烷基、C5-C12 含环烷基和 C6-C12 芳基;

x 代表有机配体中配位基团的个数, 且为 1 或 2, 优选 1;

20 n 代表配位数, 且为 1-6 的正数, 优选为 2-5 的正数;

z 代表与金属 M_2 相连的非配位键合的氧原子个数, 且为 0-3 的正数, 优选为 1-3 的正数。

6. 根据权利要求 5 所述的非负载型加氢催化剂, 其中所述催化剂的红外谱图在 $1350-1450\text{cm}^{-1}$ 位置处的一个特征峰与在 $1500-1610\text{cm}^{-1}$ 位置处的一个特征峰的峰顶位置的间距大于 145cm^{-1} 。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的非负载型加氢催化剂, 其中所述具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属选自 V、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ru、Ni、Cu 和 Pd, 优选选自 Mo、

Ni、W、Fe、V 和 Co。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的非负载型加氢催化剂，其中所述的有机配体源自 C4-C20 的有机羧酸，优选源自 C4-C20 的正构或异构烷基羧酸、C6-C20 的包含饱和碳环的环烷羧酸和 C7-C20 的包含芳环的芳香羧酸中的一种或多种，更优选源自 C6-C12 的正构或异构烷基羧酸、C6-C13 的包含饱和碳环的环烷羧酸和 C7-C13 的包含芳环的芳香羧酸中的一种或多种，进一步优选源自丁二酸、己酸、己二酸、庚酸、辛酸、壬酸、乙基己酸、油酸、石油酸、水杨酸、苯甲酸和苯乙酸中的一种或多种。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的非负载型加氢催化剂，其中以金属计并以催化剂的重量为基准，所述催化剂的金属含量为 5-35%，优选 8-30%，更优选 10-25%，特别优选 10-20%。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的非负载型加氢催化剂，其通过使选自具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属、IB 族金属或者它们的各种组合的金属单质、其氧化物、其氢氧化物、其金属含氧酸和/或其金属无机盐与有机配体化合物直接反应得到，其中所述有机配体化合物选自 C4-C20 的有机羧酸，优选选自 C4-C20 的正构或异构烷基羧酸、C6-C20 的包含饱和碳环的环烷羧酸、C7-C20 的包含芳环的芳香羧酸或者它们的组合，更优选选自 C6-C12 的正构或异构烷基羧酸、C6-C13 的包含饱和碳环的环烷羧酸、C7-C13 的包含芳环的芳香羧酸或者它们的组合，进一步优选选自丁二酸、己酸、己二酸、庚酸、辛酸、壬酸、乙基己酸、油酸、石油酸、水杨酸、苯甲酸、苯乙酸或者它们的组合。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的非负载型加氢催化剂的制备方法，包括以下步骤：

- 1) 将金属源或其分散体系与有机配体化合物混合；
- 2) 使步骤 1) 所得的混合物在 100-350 °C 下反应 1-8 h；以及
- 3) 收集所得液体产物，

其中所述金属源选自金属单质、金属氧化物、金属氢氧化物、金属含氧酸、金属无机盐或者它们的组合，所述金属源中的金属选自具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属、IB 族金属，或者它们的组合；

所述有机配体化合物选自 C4-C20 的有机羧酸或其酸酐, 优选选自 C4-C20 的正构或异构烷基羧酸、C6-C20 的包含饱和碳环的环烷羧酸、C7-C20 的包含芳环的芳香羧酸、它们的酸酐或者它们的组合;

所述有机配体化合物与所述金属源中的金属的摩尔比为 1-10:1。

- 5 12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中步骤 1) 所得的混合物由所述金属源和所述有机配体化合物组成; 或者

步骤 1) 所得的混合物由所述金属源、用于分散所述金属源的分散介质和所述有机配体化合物组成。

- 10 13. 根据权利要求 11-12 中任一项所述的方法, 其中在步骤 1) 中采用所述金属源的分散体系, 所述分散体系中的分散介质为选自水、碳酸、盐酸、硫酸或磷酸的无机分散介质或者选自乙醇、甲苯、二甲苯、石油醚、汽油、柴油、或它们的组合的有机分散介质;

优选地, 所述分散体系中分散介质与所述金属源的重量比为 1-25:1, 更优选 2-8:1。

- 15 14. 根据权利要求 11-13 中任一项所述的方法, 其中步骤 2) 的反应温度为 160-260 °C, 反应时间为 2-5 h。

15. 一种加氢催化剂组合物, 包含根据权利要求 1-10 中任一项所述的非负载型加氢催化剂和至少一种有机配体化合物和/或至少一种有机溶剂, 其中:

- 20 所述有机配体化合物选自 C4-C20 的有机羧酸, 优选选自 C4-C20 的正构或异构烷基羧酸、C6-C20 的包含饱和碳环的环烷羧酸、C7-C20 的包含芳环的芳香羧酸或者它们的组合, 更优选选自 C6-C12 的正构或异构烷基羧酸、C6-C13 的包含饱和碳环的环烷羧酸、C7-C13 的包含芳环的芳香羧酸或者它们的组合, 进一步优选选自丁二酸、己酸、己二酸、庚酸、辛酸、壬酸、乙基己酸、油酸、石油酸、水杨酸、苯甲酸、
25 苯乙酸或者它们的组合;

所述有机溶剂选自脂肪烃、芳香烃、脂环烃、卤代烃、醇类溶剂、醚类溶剂、酯类溶剂、酮类溶剂或者它们的组合, 优选选自甲苯、汽油、乙醇、柴油, 或者它们的组合。

- 30 16. 根据权利要求 15 所述的组合物, 其中所述组合物包含至少一种所述有机配体化合物, 并且所述组合物的红外谱图在 700-1000 cm^{-1} 、1350-1450 cm^{-1} 、1500-1610 cm^{-1} 和 1700-1750 cm^{-1} 位置处具有特征峰。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的组合物, 其中, 以所述组合物的重量为基准, 所述非负载型加氢催化剂的含量为 50-95%, 优选 80-95%; 所述有机配体化合物和有机溶剂的总含量为 5-50%, 优选 5-20%。

18. 权利要求 1-10 中任一项所述的非负载型加氢催化剂或者权利要求 15-17 中任一项所述的加氢催化剂组合物在含烃原料的加氢反应中的用途, 其中所述含烃原料为不饱和烃类化合物, 如苯、烷基苯、萘、烷基萘、蒽、烷基蒽等; 或者包含不饱和烃类化合物的混合物, 如原油、汽油、柴油、蜡油、渣油等。

19. 一种适用于重油加氢的非负载型催化剂组合物, 以重量计, 该组合物包含 10-45% 的加氢催化剂组分, 45-80% 的分散介质和 1.0-10% 的活化剂, 其中:

所述加氢催化剂组分由权利要求 1-10 中任一项所述的非负载型加氢催化剂和任选的有机配体化合物组成, 其中所述有机配体化合物选自 C4-C20 的有机羧酸,

20 所述分散介质选自有机溶剂、石油馏分或者它们的组合, 所述有机溶剂选自脂肪烃、芳香烃、脂环烃、卤代烃、醇类溶剂、醚类溶剂、酯类溶剂、酮类溶剂或者它们的组合, 所述石油馏分选自馏程范围在 150-524°C 的馏分油或沸点 > 524°C 的渣油组分,

所述活化剂选自单质硫、含硫化合物、或者它们的组合, 优选选自硫醇、硫醚、二硫化碳、硫磺、噻吩类化合物, 或者它们的组合。

20. 根据权利要求 19 所述的非负载型催化剂组合物, 其中所述有机配体化合物选自 C4-C20 的正构或异构烷基羧酸、C6-C20 的包含饱和碳环的环烷羧酸、C7-C20 的包含芳环的芳香羧酸或者它们的组合, 优选选自 C6-C12 的正构或异构烷基羧酸、C6-C13 的包含饱和碳环的环烷羧酸、C7-C13 的包含芳环的芳香羧酸或者它们的组合, 进一步优选选自丁二酸、己酸、己二酸、庚酸、辛酸、壬酸、乙基己酸、油酸、石油酸、水杨酸、苯甲酸、苯乙酸或者它们的组合。

21. 根据权利要求 19 或 20 所述的非负载型催化剂组合物, 其中以所述加氢催化剂组分的重量为基准, 所述加氢催化剂组分的金属含量为 5-35%, 优选 8-30%, 更优选 10-25%, 特别优选 10-20%, 有机配体化合物含量为 0-50%, 优选 5-50%, 更优选 5-20%。

22. 根据权利要求 19-21 中任一项所述的非负载型催化剂组合物,

其中所述加氢催化剂组分为权利要求 11-14 中任一项所述方法所得到的液体产物。

23. 权利要求 19-22 中任一项所述的非负载型催化剂组合物在重油加氢改质反应中的应用。

- 5 24. 一种重油加氢改质方法，包括在加热条件下，使重油原料在氢气和任选经过预硫化的权利要求 19-22 中任一项所述的非负载型催化剂组合物的存在下进行加氢改质反应的步骤。

25. 根据权利要求 23 所述的应用或者权利要求 24 所述的方法，其中所述加氢改质反应的条件包括：以金属计并以重油原料的重量为基
10 准，所述非负载型催化剂组合物的用量为 50-10000 $\mu\text{g/g}$ ，初始氢气压力为 5-20 MPa，反应温度为 360-480 $^{\circ}\text{C}$ ，液时空速为 0.05-2.0 h^{-1} ，氢油体积比为 300-2000；

- 优选地所述加氢改质反应的条件包括：以金属计并以重油原料的重量为基准，所述非负载型催化剂组合物的用量为 50-3000 $\mu\text{g/g}$ ，初始
15 氢气压力为 5-15 MPa，反应温度为 390-450 $^{\circ}\text{C}$ ，液时空速为 0.05-1.0 h^{-1} ，氢油体积比为 500-1500。