

## 非负载型双金属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双金属加氢催化剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

2020 年中国原油对外依存度超过 70%，进口的原油多为中东和南美的劣质、重质原油，其渣油所占比例超过 50%。因而，有效利用石油资源，尤其是实现渣油的深度加工不仅提高石油资源利用率，也是缓解我国能源安全危机。

在原油加工过程中，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。其由催化活性组分、辅助催化活性组分和载体三种成分构成，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。为了改善催化剂上金属活性中心的性质，使其更有利于提高催化剂的活性、选择性和稳定性，加氢催化剂发展为双金属和多金属催化剂。馏分油加氢精制催化剂多采用 Mo-Ni、W-Ni 加氢精制催化剂，减压馏分油加氢预处理多采用 W-Mo-Ni 催化剂，Mo、W、Ni 等这类非贵金属加氢催化剂多以硫化物形式存在，负载在载体的孔道内。对于助金属组元的作用，有嵌入模型（Co 或 Ni 嵌入 MoS<sub>2</sub> 或 WS<sub>2</sub> 的结构）、“协同模型（Co 以 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 存在）”、“单层模型（MoO<sub>3</sub> 或 WO<sub>3</sub> 在载体上成单层分布）”等理论来解释助金属组元对主金属硫化物结构或主金属组元在载体上的分布的影响。

由于现有的双金属催化剂都是负载型催化剂，其在烃类催化加氢反应都属于多相催化反应，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。其中扩散步骤严重影响了负载型双金属催化剂加氢反应发生的概率和效率，限制了催化剂的催化活性。

为了提高催化剂的分散度和油溶性，国内外众多研究者开展了相关的研究工作。中国专利公告 ZL201510275523.1 公布了一种油溶性 Mo-Ni 双金属催化剂、制备方法及用途。该方法是将硝酸镍和钼酸铵溶于 15-25 倍质量的蒸馏水，并加入少量乙二醇；然后在溶液中加入氨水调节 PH 值至碱性后；在搅拌作用下，将上述溶液加热至在 130-160 °C 下反应 3-5 h，将产物过滤得到固体中间产物；将上述固体中间产物在 100 °C 下常压干燥后，与油酸混合，在 230-260 °C 下反应 2-4 h，所得产物即为油溶性 Mo-Ni 双金属催化剂。催化剂双金属质量比灵活可调，加氢活性高，抑焦效果好。但该方法在第一步中需要添加额外的乙二醇和氨水，第一步得到的反应产物需要过滤得到中间产物，中间产物干燥后再进行第二步反应，制备过程复杂，过滤会产生废弃物，而且目标产物的金属含量低。

中国专利公告 ZL201610862714.2 公开了一种应用于加氢裂化的钼镍催化剂及制备方法。该制备方法是将六价钼源化合物与溶剂溶解分散，加入无机酸催化剂，以及 C1-C5 有机酸在温度 40-150 °C 下反应 0.5-10 h，在步骤(1)的反应产物中加入 C6-C16 有机酸或 C6-C16 酯在温度为 160-320 °C 条件下反应 2-22 h；步骤(2)的产物降温至 20-80 °C，加入含镍无机物，在 50-95 °C 条件下反应 3-10 h，再升温至 100-180 °C 条件下反应 1-8 h；分离步骤(3)所得的产物，除去溶剂相，水洗油相，减压蒸馏脱除轻组分后得到加氢裂化钼镍催化剂。该催化剂应用于重油加氢裂化反应转化率高，轻油收率高。但该制备方法步骤多，过程复杂，原料昂贵，且需要水洗反应产物，会产生大量废水，过程环保性差；合成过程中两种金属在不同时间和步骤添加，最终合成的产物无法证实是两种有机金属化合物的混合物还是形成一种有机双金属化合物。

美国专利 US 7842635 B2 公布了一种油溶性双金属催化剂的制备方法。该方法是将钼源化合物与有机羧酸在  $N_2$  和  $H_2$  的混合气流中反应后得到有机钼化合物；另一种金属化合物与有机羧酸反应后得到其有机金属化合物；再将两种金属按照一定比例混合得到双金属有机金属混合物。但该制备方法属于气液固三相反应，转化率较低，能耗高，产生大量三废产品。

## 发明内容

本申请的目的是提供一种新型的非负载型双金属加氢催化剂及其制备方法和应用，该催化剂包含有机金属配合物，其具有较高的油相分散性，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双金属加氢催化剂，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，所述催化剂具有通式(I)所示的示意性组成：



其中  $M^1$ 、 $M^2$  代表金属， $R(COO)_x$  代表有机配体，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 代表与金属相连的非配位键合的氧原子与金属总量的摩尔比，b 代表有机配体与金属总量的摩尔比，其中：

$M^1$  和  $M^2$  彼此不同且相互独立地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；

R 为 C3-C19 烃基；

x 为 1、2 或 3，优选为 1 或 2；

a 为 0-5 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，

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双金属加氢催化剂的方法，包括以下步骤：

1) 将第一金属源或其分散体与有机配体化合物混合；

2) 使步骤 1) 所得的混合物在温度 T1 下反应 t1 的时间；

3) 使步骤 2) 所得的物料在温度 T2 下反应 t2 的时间；

4) 任选地，向步骤 3) 所得的物料中加入第二金属源或其分散体，并使所得物料在温度 T2 下反应 t3 的时间；以及

5) 收集所得液体产物，

其中所述第一和第二金属源各自独立地选自金属单质、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，所述第一和第二金属源中的金属彼此相同或不同，且各自独立地为具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属中的一种或两种，

- 5        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第一和第二金属源中的金属总量的摩尔比为 1-10:1，

      所述温度 T1 为 50-150℃，时间 t1 为 5-180 min，

      所述温度 T2 为 100-350℃，时间 t2 为 1-8 h，

- 10       所述时间 t3 为 1-8 h，

      条件是当仅采用第一金属源或者第二金属源与第一金属源中的金属相同时，所述第一金属源中的金属为具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属中的两种。

- 再一方面，本申请提供了一种双金属加氢催化剂组合物，包含所  
15       述的非负载型双金属加氢催化剂和至少一种有机配体化合物和/或有机溶剂，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、酯类溶剂、酮类溶剂或者它们的组合。

- 又一方面，提供了对含烃原料进行加氢处理的方法，包括使含烃  
20       原料与根据本申请的非负载型双金属加氢催化剂或者双金属加氢催化剂组合物接触进行加氢反应的步骤。

      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 1.0-10% 的活化剂，其中：

- 25       所述加氢催化剂组分由本申请的非负载型双金属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、  
30       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。

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的存在下进行加氢改质反应的步骤。

本申请的非负载型双金属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、稳定性、加氢活性和目标产物选择性。同时，本申请的催化剂制备方法所需原料少、制备工艺简单，物耗能耗低，制备过程绿色高效；所得催化剂（特别是其中所含的金属配合物）的金属含量更高，且储存稳定性更好。

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

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 1 所得产品的红外谱图；

图 2 显示了实施例 2 所得产品的红外谱图

图 3 显示了实施例 3 所得产品的红外谱图；

图 4 显示了实施例 4 所得产品的红外谱图；

图 5 显示了实施例 5 所得产品的红外谱图；

图 6 显示了实施例 6 所得产品的红外谱图；

图 7 显示了实施例 1 所得催化剂在甲苯中分散的效果图，以及

图 8 显示了实施例 3 所得催化剂在甲苯中分散的效果图。

#### 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。

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

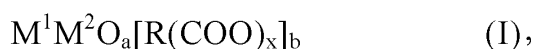
在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

- 5 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  
10 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  
15 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双金属加氢催化剂，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 族金属和 IB 族金属中的两种，所述有机配体包含烃基部分  
20 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，所述催化剂具有式(I)所示的示意性组成：



25

其中  $M^1$ 、 $M^2$  代表金属， $R(COO)_x$  代表有机配体，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 代表与金属相连的非配位键合的氧原子与金属总量的摩尔比，b 代表有机配体与金属总量的摩尔比，其中：

- 30  $M^1$  和  $M^2$  彼此不同且相互独立地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；

R 为 C3-C19 烃基，优选选自 C5-C11 正构烷基、C5-C11 异构烷基、

C5-C12 含环烷基和 C6-C12 芳基；

x 为 1、2 或 3，优选为 1 或 2；

a 为 0-5 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，

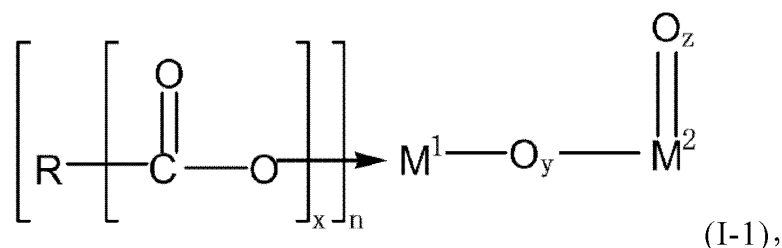
- 5 其中所述催化剂的红外谱图在  $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1350\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  和  $1500\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$  位置处具有特征峰。

根据本申请，所述非负载型双金属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，本申请的非负载型双金属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  
10 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中心离子或者中心离子的形式。

根据本申请，所述非负载型双金属加氢催化剂可以是多种不同配  
15 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总量（即金属  $M^1$  和  $M^2$  的总量）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。此外，所述组成中  $M^1$  和  $M^2$  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)  
20 所示的结构：



其中  $M^1$  和  $M^2$  代表金属，它们彼此不同且相互独立地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；

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

x 为有机配体中配位基团的个数，且为 1 或 2，优选为 1；

n 代表配位数，且为 1-6 的正数，优选为 2-5 的正数；

y 代表连接金属  $M^1$  和金属  $M^2$  的非配位键合的氧原子个数，且为 0 或 1，优选为 1；以及

z 代表仅与金属  $M^2$  相连的非配位键合的氧原子个数，且为 0-2 的正数，优选为 0 或 1。

在优选的实施方式中，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  $145\text{ cm}^{-1}$ 。

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。

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烷基基团，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。

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。

根据本申请，所述 C3-C19 烷基、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。

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  
5 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。

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

在优选的实施方式中，所述非负载型双金属加氢催化剂通过使具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属、IB 族金属、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，  
15 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。

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  
20 酸、油酸等。

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 的包含饱和和碳环的环烷羧酸”是指在包含饱和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  
25 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。

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  
30 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。

在第二方面，本申请提供了一种制备非负载型双金属加氢催化剂的方法，包括以下步骤：

- 1) 将第一金属源或其分散体与有机配体化合物混合；
- 2) 使步骤 1) 所得的混合物在温度 T1 下反应 t1 的时间；
- 3) 使步骤 2) 所得的物料在温度 T2 下反应 t2 的时间；
- 4) 任选地，向步骤 3) 所得的物料中加入第二金属源或其分散体，并使所得物料在温度 T2 下反应 t3 的时间；以及
- 5) 收集所得液体产物，

其中所述第一和第二金属源各自独立地选自金属单质、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，所述第一和第二金属源中的金属彼此相同或不同，且各自独立地为具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属中的一种或两种，

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第一和第二金属源中的金属总量的摩尔比为 1:1-10，

所述温度 T1 为 50-150℃，优选 80-120℃，时间 t1 为 5-180 min，优选 10-150 min，

所述温度 T2 为 100-350℃，优选 160-260℃，时间 t2 为 1-8 h，优选 2-5 h，

所述时间 t3 为 1-8 h，优选 2-5 h，

条件是当仅采用第一金属源或者第二金属源与第一金属源中的金属相同时，所述第一金属源中的金属为具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属中的两种。

本申请的催化剂制备方法通过增加预反应步骤 2) (即在 T1 温度预反应 t1 时间)，可以使所得金属配合物中金属含量更高，并且储存稳定性更好。

根据本申请，步骤 2)、3) 和 4) 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。

在优选的实施方式中，步骤 1) 所得的混合物由所述第一金属源和所述有机配体化合物组成；或者由所述第一金属源、用于分散所述第一金属源的分散介质和所述有机配体化合物组成。

- 5 根据本申请，步骤 1) 中作为有机配体化合物使用的 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。例如，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。

- 10 根据本申请，所述第一和第二金属源可以各自独立地包含一种或两种具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属或 IB 族金属。当包含两种所述金属时，所述第一和第二金属源可以各自独立地为包含所述两种金属的单一金属源，或者为两种或更多种分别包含一种或两种所述金属的金属源的混合物。

- 20 在优选的实施方式中，当采用步骤 4) 时，所述第二金属源中的至少部分金属不同于所述第一金属源中的金属，例如所述第一金属源中包含一种金属，而所述第二金属源中包含与之不同的另一种金属，或者所述第一金属源中包含一种金属，而所述第二金属源中包含两种金属，其中一种与第一金属源中的金属相同。进一步优选地，所述第一金属源和第二金属源各自包含一种金属，且两者所含的金属不同。

- 25 根据本申请，以金属计，所述第一金属源和第二金属源用量的摩尔比可以为任意比例，本申请对此并没有严格的限制，在优选的实施方式中第一金属源和第二金属源的用量比为 1:1-5。

在某些具体实施方式中，所述方法包括以下步骤：

- i) 将第一金属源分散到分散介质中得到第一金属源分散体；  
ii) 在步骤 1) 所得的分散体中加入有机配体化合物，加热升温至  
30 温度 T1，并在温度 T1 下反应 t1 的时间；  
iii) 将步骤 ii) 所得的物料加热升温至温度 T2，并在温度 T2 下反应 t2 的时间；以及

iv) 反应结束后降温, 并收集所得液体产物。

在另一些具体实施方式中, 所述方法包括以下步骤:

i) 将第一金属源直接分散到有机配体化合物中;

ii) 将步骤 i) 所得的混合物加热升温至温度 T1, 并在温度 T1 下  
5 反应 t1 的时间;

iii) 将步骤 ii) 所得的物料加热升温至温度 T2, 并在温度 T2 下反  
应 t2 的时间; 以及

iv) 反应结束后降温, 并收集所得液体产物。

在另一些具体实施方式中, 所述方法包括以下步骤:

10 a) 将第一金属源或其分散体加入到有机配体化合物中;

b) 将步骤 a) 所得的混合物加热升温至温度 T1, 并在温度 T1 下  
反应 t1 的时间;

c) 将步骤 b) 所得的物料加热升温至温度 T2, 并在温度 T2 下反  
应 t2 的时间;

15 d) 向步骤 c) 所得的物料中加入第二金属源, 并在温度 T2 下反应  
t3 的时间; 以及

e) 反应结束后降温, 并收集所得液体产物。

根据本申请的制备方法, 所述金属无机盐可以是所述金属的无机  
酸盐, 如氯化物、硫化物、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐等, 或者是所述  
20 金属的金属含氧酸盐, 如金属含氧酸铵。在优选的实施方式中, 所述  
第一和第二金属源各自独立地选自金属氧化物、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、W、Fe、  
Co、Ni、Cu 和 Zn 的氧化物、氢氧化物、氯化物、硫化物、硫酸盐、  
25 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。

根据本申请的制备方法, 所述金属源的分散体中的分散介质可以  
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  
30 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。

在优选的实施方式中，所述第一金属源分散体中分散介质与所述第一金属源的重量比和所述第二金属源分散体中分散介质与所述其它金属源的重量比各自独立地为 1-25:1，更优选 2-8:1。

在优选的实施方式中，以金属计，所述第一金属源和第二金属源  
5 用量的摩尔比为 1:1-5。

根据本申请，所述反应步骤对反应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。

根据本申请，所述反应可以在无水或有水（例如相对于有机配体  
10 化合物重量为 0-10 倍重量的水）存在的条件下进行。

根据本申请，所述反应可以在除所述金属源、有机配体化合物和可选的溶剂（如水和甲苯、乙醇、柴油等有机溶剂）之外，没有其他组分（如催化剂、碱性 pH 调节剂等）存在的条件下进行。

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

根据本申请，所述双金属加氢催化剂组合物中包含作为有机配体化合物的 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。例如，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  
20 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，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  
25 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双金属加氢催化剂分散或者与所述非负载型双金属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、  
30 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，所述非负载型双金属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  $700-1000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1350-1450\text{ cm}^{-1}$ 、 $1500-1100\text{ cm}^{-1}$  和  $1700-1750\text{ cm}^{-1}$  位置处具有特征峰，其中在  $700-1000\text{ cm}^{-1}$ 、  
5  $1350-1450\text{ cm}^{-1}$  和  $1500-1610\text{ cm}^{-1}$  位置处的特征峰为配位化合物的特征峰， $1700-1750\text{ cm}^{-1}$  位置处的特征峰为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双金属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)， $M^1M^2O_a[R(COO)_x]_b$ ，  
10 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  $M^1$  和  $M^2$  总量的摩尔比之外， $M^1$ 、 $M^2$ 、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用于包含提高油溶性能、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  
15 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双金属加氢催化剂或者双金属加氢催化剂组合物在含烃原料的加氢反应中的应用。

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双金属加氢催化剂或者双金属加氢催  
20 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  $380-430$   
25  $^{\circ}\text{C}$ 、初始氢压  $5-20\text{ MPa}$ 、新鲜进料液时空速  $0.05-1.0\text{ h}^{-1}$ 、基于整个进料催化剂浓度（以金属计） $50-10000\text{ }\mu\text{g/g}$ 。

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双金属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。  
30

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双金属加氢催化剂中的金属有机配合物的溶解、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，更优选芳烃溶剂。所述石油馏分可以选自馏程范围在 150-524℃的馏分油或沸点 > 524℃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激活所述非负载型双金属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  $\text{h}^{-1}$ ，优选 0.05-1.0  $\text{h}^{-1}$ ；氢油体积比为 300-2000，优选 500-1500。

### 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。

5       以下实施例中，所得产品的金属含量使用 SPECTRO ARCOS SOP 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。

10       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 元素含量采用 O-content 方法测定。

15       以下实施例中，所得产品的红外谱图使用 Thermo Fisher 公司 NICOLET IS50 光谱仪测定，测定条件为扫描波长从 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ，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  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 实施例 1-6 和对比例 1

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 的烧瓶中金属化合物完全溶解，而实施例 6 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，得到目标催化剂产品；实施例 6 的产物经过过滤将未反应的金属化合物去除后，得到目标催化剂产品。对比例 1 与实施例 1 采用相同的原料，在制备方法上略有不同。采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定催化剂的金属含量，25 采用相应方法测量催化剂的元素组成，并根据测得的金属含量和元素组成结果得到催化剂的组成。实施例 1-6 和对比例 1 所用的反应原料、反应条件和试验结果见表 1。

表 1 实施例 1-6 和对比例 1 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** | 对比例 1**** |
|-------------|--------|---------|----------|-----------|--------|---------|-----------|
| 所用金属        | Mo-Ni  | Mo-Ni   | Mo-Co    | Mo-Fe     | W-Ni   | Mo-Ni   | Mo-Ni     |
| 合成原料及质量     | 钼酸铵    | 七钼酸铵    | 七钼酸铵     | 三氧化钼      | 偏钨酸铵   | 钼酸铵     | 钼酸铵       |
|             | 8.87g  | 8.83g   | 8.84g    | 7.20g     | 13.48g | 8.88g   | 8.84g     |
|             | 硝酸镍    | 硝酸镍     | 硝酸钴      | 硝酸铁 20.2g | 氢氧化镍   | 硝酸镍     | 硝酸镍       |
|             | 14.50g | 14.45g  | 14.15g   |           | 4.640g | 14.52g  | 14.52g    |
|             | 乙基己酸   | 异辛酸     | 正辛酸      | 乙酸        | 油酸     | 甲酸      | 乙基己酸      |
|             | 43.68g | 21.62 g | 54.02g   | 12g       | 84.65g | 27.6g   | 43.68g    |
|             | 水      | 水       | 甲酸 27.6g | 己酸        | -      | 乙基己酸    | 水         |
|             | 20 mL  | 20 mL   |          | 38.3g     |        | 14.5g   | 20 mL     |
| 反应温度 T1/°C  | 120    | 100     | 110      | 100       | 120    | 100     | -         |
| 反应时间 t1/min | 60     | 30      | 15       | 40        | 10     | 30      | -         |
| 反应温度 T2/°C  | 220    | 220     | 220      | 200       | 300    | 200     | 220       |
| 反应时间 t2/h   | 1      | 3       | 3        | 1         | 5      | 4       | 4         |
| 反应时间 t3/h   | 3      | 无       | 3        | 2         | 无      | 无       | 无         |
| 反应气氛        | 空气     | 空气      | 空气       | 空气        | 空气     | 空气      | 空气        |
| 反应压力        | 常压     | 常压      | 常压       | 常压        | 常压     | 常压      | 常压        |

(续上表)

| 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**                                                                               | 对比例 1****                                                                              |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 催化剂金属含量/% | 15.95                                                                                  | 23.9                                                                                  | 16.94                                                                                   | 12.30                                                                      | 14.24                                                                                   | 33.3                                                                                  | 14.56                                                                                  |
| 催化剂组成***  | (MoNi)O <sub>0.9</sub> ( <i>i</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> COO) <sub>2.70</sub> | (MoNi)O <sub>0.6</sub> ( <i>i</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> COO) <sub>1.7</sub> | (MoCo)O <sub>1.27</sub> ( <i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> COO) <sub>2.45</sub> | (MoFe)O <sub>1.5</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> COO) <sub>3.7</sub> | (W <sub>2</sub> Ni) <sub>2.3</sub> (C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> COO) <sub>2.3</sub> | (MoNi)O <sub>1.2</sub> ( <i>i</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> COO) <sub>2.0</sub> | (MoNi)O <sub>0.7</sub> ( <i>i</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> COO) <sub>3.03</sub> |

注：\*实施例中金属化合物完全溶解，表明有机配体化合物可能过量，因此所得催化剂产品可能包含未反应的有机配体化合物；

\*\*实施例 6 中残留有未反应的金属化合物，对比例 1 反应结束后过滤了未反应的金属化合物，表明实施例 6 和对比例 1 原料配比中金属化合物过量，因此所得催化剂产品仅包含所生成的有机金属配合物；

\*\*\*所得催化剂组成中的金属部分（如 MoNi、MoCo、MoFe 等）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。

\*\*\*\*对比例 1 制备原料与实施例 1 相同，制备方法相比实施例 1 省略了合成过程的步骤（2）。

如表 1 所示，本申请的非负载型双金属催化剂或双金属加氢催化剂组合物的金属含量可达 12.30-33.3%，催化剂组成中有机配体相对于金属总量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总量的摩尔比为 1.7-3.7。

5 实施例 1 所得产品的元素分析结果如表 2 所示，由表 2 数据计算所得产品组成  $(\text{MoNi})\text{O}_a(i\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{COO})_b$  中的 a、b 值，其中  $b = 0.54 / (0.10 + 0.10) = 2.70$ ， $a = (1.26 - 2.0 \times 0.54) / 0.20 = 0.9$ 。

表 2 实施例 1 所得产品的元素分析结果

| 元素 | 质量含量/% | 摩尔含量/% | 折合成相应基团的摩尔数    |
|----|--------|--------|----------------|
| C  | 51.84  | 4.32   | $4.32/8=0.54$  |
| H  | 8.74   | 8.74   | $8.74/16=0.54$ |
| O  | 20.23  | 1.26   | 1.26           |
| Mo | 9.94   | 0.10   | 0.10           |
| Ni | 6.01   | 0.10   | 0.10           |

10

实施例 3 所得催化剂的元素分析结果如表 3 所示，由表 3 数据可以计算催化剂组成  $(\text{MoCo})\text{O}_a(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{COO})_b$  中的 a、b 值，其中  $b = 0.54 / (0.11 + 0.11) = 2.45$ ， $a = (1.36 - 2.0 \times 0.54) / 0.22 = 1.27$ 。

15 表 3 实施例 3 所得催化剂的元素分析结果

| 元素 | 质量含量/% | 摩尔含量/% | 折合成相应基团的摩尔数    |
|----|--------|--------|----------------|
| C  | 51.85  | 4.32   | $4.32/8=0.54$  |
| H  | 8.64   | 8.64   | $8.64/16=0.54$ |
| O  | 21.79  | 1.36   | 1.36           |
| Mo | 10.56  | 0.11   | 0.11           |
| Co | 6.38   | 0.11   | 0.11           |

实施例 1-6 所得催化剂的 IR 谱图如图 1-6 所示，从图 1-6 中可以明显看出，所有实施例的催化剂均在  $700\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 、 $1350\text{-}1450\text{cm}^{-1}$  和  $1500\text{-}1610\text{cm}^{-1}$  位置处具有特征峰。

如图 1 所示, 实施例 1 的催化剂分别在  $700\text{-}1000\text{cm}^{-1}$  位置处具有 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) 大于  $145\text{cm}^{-1}$ , 表明所述催化剂中存在具有单齿配合结构的配合物, 对应的结构式为:

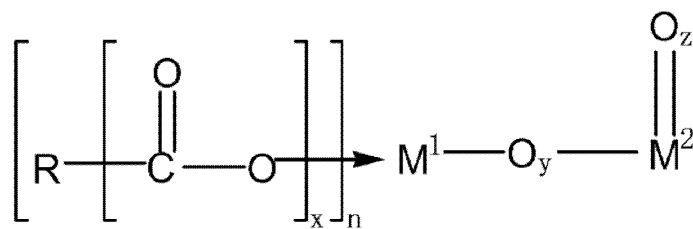


表 1 数据显示, 相比于对比例 1, 实施例 1 的制备过程增加了步骤 2 (即在 T1 温度预反应 t1 时间), 所得的配合物中金属含量更高。表 4 的数据显示, 相比于对比例 1, 实施例 1 制备的配合物的储存稳定性更高。

表 4 配合物储存 3 个月后的稳定性变化值

| 催化剂         | 实施例 1   | 对比例 1  |
|-------------|---------|--------|
| 储存前总金属含量    | 15.95%  | 14.56% |
| 储存后总金属含量    | >15.75% | 14%    |
| 稳定性变化值*/百分点 | <0.2    | 0.56   |

\*注: 稳定性变化值是指通过元素测定配合物储存 3 个月 after 相比初始配合物的总金属含量变化值。

#### 实施例 7-8

将实施例 1 及实施例 3 获得的催化剂产品分别分散在甲苯中, 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 的产品在甲苯中的溶解、分散情况分别见图 7 和图 8。由图可知, 本申请合成的非负载型加氢催化剂与甲苯完全互溶, 表明其具有很好的油溶性。

#### 实施例 9-10

将实施例 1 和 4 制备的产品作为催化剂应用于芳烃菲的加氢反应，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 ℃、反应时间为 60 min，以总反应物的重量为基准，催化剂的浓度（以金属计）为 2500 μg/g。实验结果如表 5 所示。

对比例 2

参照实施例 9 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 5 所示。

10

表 5 实施例 9-10 和对比例 2 的反应结果

| 项目        | 实施例 9     | 实施例 10    | 对比例 2        |
|-----------|-----------|-----------|--------------|
| 催化剂       | 实施例 1 的产品 | 实施例 4 的产品 | Ni-Mo 负载型催化剂 |
| 试验结果      |           |           |              |
| 菲转化率/%    | 56.98     | 49.56     | 28.48        |
| 产物分布/%    |           |           |              |
| 二氢菲       | 23.00     | 23.12     | 23.23        |
| 四氢菲       | 19.05     | 14.69     | 5.25         |
| 八氢菲       | 14.93     | 11.75     | 0            |
| 加氢摩尔数变化/% | +98.10    | +72.15    | 基准           |

由表 5 的结果可知，相比于负载型催化剂，本申请的非负载型双金属催化剂具有更高的菲转化率和深度加氢产物收率；相比于负载型催化剂，菲加氢摩尔数增加了 72-98%。

实施例 11-12

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 配置成组合物，分别以该组合物以及实施例 6 制备的产品作为催化剂，催化烷基芳烃十二烷基萘的临氢裂化反应，其中以十氢萘作为溶剂，10g 总反应物（十二烷基萘+溶剂）中十二烷基萘的质量分数

20

为 10%，在 100ml 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℃、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 6 所示。

5           表 6   实施例 11-12 的反应结果

| 项目        | 实施例 11                     | 实施例 12    |
|-----------|----------------------------|-----------|
| 催化剂       | 95%实施例 1 的产品<br>+5%有机配体化合物 | 实施例 6 的产品 |
| 十二烷基苊试验结果 |                            |           |
| 裂化转化率/%   | 100                        | 100       |
| 缩合率/%     | 0                          | 0         |
| 氢耗量/mmol  | 2.52                       | 1.68      |

由表 6 的结果可知，本申请的非负载型双金属催化剂及其组合物可以实现十二烷基苊的 100%裂化转化率和零缩合率；相比于实施例 6 的产品，进一步添加有机配体化合物的催化剂组合物具有更高的氢耗，  
10 表明本申请的催化剂组合物相比催化剂本身具有更高的活化氢活性，相同条件下氢耗量更高。

实施例 13-15

以 200g 沥青质含量为 14%，残炭值为 26.4%，重金属（Ni+V）含  
15 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 7 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 7 所示。

对比例 3

20       参照实施例 13 进行试验，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 13 所用的催化剂。实验结果如表 7 所示。

表 7 实施例 13-15 和对比例 3 的反应结果

|                            |           |           |           |              |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| 项目                         | 实施例 13    | 实施例 14    | 实施例 15    | 对比例 3        |
| 催化剂                        | 实施例 2 的产品 | 实施例 3 的产品 | 实施例 4 的产品 | Ni-Mo 负载型催化剂 |
| 反应温度/℃                     | 425       | 425       | 425       | 425          |
| 反应时间/min                   | 130       | 130       | 130       | 130          |
| 初始氢压                       | 9         | 9         | 9         | 9            |
| 催化剂用量<br>(以金属计)/<br>(μg/g) | 2500      | 2500      | 3300      | 2500         |
| 渣油裂化率/%                    | 66.20     | 69.97     | 70.12     | 62.16        |
| 缩合率/%                      | 0.72      | 0.93      | 0.364     | 4.06         |
| 馏分油收率/%                    | 58.25     | 60.91     | 61.14     | 52.68        |

由表 7 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，本申请的非负载型双金属加氢催化剂具有更高的渣油裂化率、  
5 更低的缩合率和更高的馏分油收率。

实施例 16-18

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  
10 量详见表 8。

表 8 实施例 16-18 所得催化剂组合物的组成

|                         |                   |                   |                   |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 项目                      | 实施例 16            | 实施例 17            | 实施例 18            |
| 加氢催化剂<br>组分及含量<br>(wt%) | 实施例 1 的产品，<br>14% | 实施例 1 的产品，<br>37% | 实施例 6 的产品，<br>40% |
| 分散介质及<br>含量 (wt%)       | LCO，81%           | 糠醛抽出油，<br>53%     | 糠醛抽出油，<br>50%     |
| 活化剂及含<br>量 (wt%)        | DMDS，5%           | 硫粉，10%            | 硫粉，10%            |

实施例 19

将实施例 17 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，试验结束后收集反应产物。

5

实施例 20-23

将实施例 17、18 和 19 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 μ g/g 的减压渣油 B 原料混合，在 2L 容积的间歇  
10 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 9。

表 9 实施例 20-23 的反应条件和结果

| 渣油临氢热转化试验            | 实施例 20     | 实施例 21    | 实施例 22     | 实施例 23     |
|----------------------|------------|-----------|------------|------------|
| 催化剂                  | 实施例 17 的产品 | 实施例 1 的产品 | 实施例 18 的产品 | 实施例 19 的产品 |
| 催化剂添加量/（以金属计， μ g/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/%              | 68.28      | 64.59     | 66.74      | 69.36      |
| 缩合率/%                | 0.57       | 1.08      | 0.78       | 0.46       |
| 沥青质轻质化率/%            | 83.55      | 68.49     | 70.65      | 85.37      |

15

由表 9 中实施例 21 与实施例 20 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 17 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 47%，表明其具有更高的抑制沥青质缩合反应的性能。

同时，由表 9 中实施例 22 与实施例 20 的结果比较可知，与不含有机配体化合物的实施例 18 的非负载型催化剂组合物产品相比，实施例 17 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。

- 5 此外，由表 9 中实施例 23 与实施例 20 的结果比较可知，当实施例 17 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。

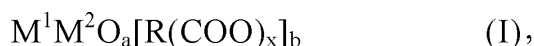
10 以上详细描述了本申请的优选实施方式，但是，本申请并不限于上述实施方式中的具体细节，在本申请的技术构思范围内，可以对本申请的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本申请的保护范围。

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。

- 15 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. 一种非负载型双金属加氢催化剂，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，所述催化剂具有通式(I)所示的示意性组成：



- 其中  $M^1$ 、 $M^2$  代表金属， $R(COO)_x$  代表有机配体， $R$  代表有机配体中的烷基， $COO$  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， $a$  代表与金属相连的非配位键合的氧原子与金属总量的摩尔比， $b$  代表有机配体与金属总量的摩尔比，其中：

- $M^1$  和  $M^2$  彼此不同且相互独立地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；  
 $R$  为 C3-C19 烷基，优选选自 C5-C11 正构烷基、C5-C11 异构烷基、C5-C12 含环烷基和 C6-C12 芳基；

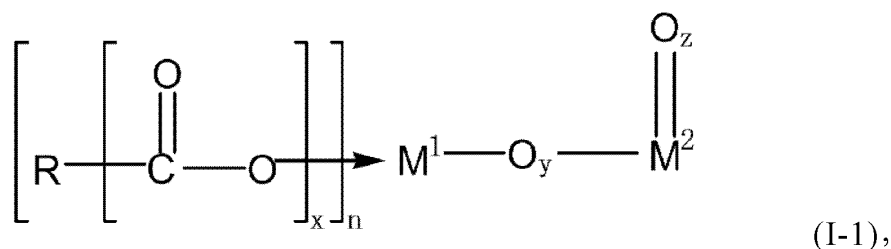
$x$  为 1、2 或 3，优选为 1 或 2；

$a$  为 0-5 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，

- 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。

2. 根据权利要求 1 所述的非负载型双金属加氢催化剂，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  $M^1$ 、 $M^2$ 、 $R$  和  $x$  的定义如前所述；

$\rightarrow$  代表配位键；

$x$  代表有机配体中配位基团的个数，且为 1 或 2，优选为 1；

n 代表配位数，且为 1-6 的正数，优选为 2-5 的正数；

y 代表连接金属  $M^1$  和金属  $M^2$  的非配位键合的氧原子个数，且为 0 或 1，优选为 1；以及

z 代表仅与金属  $M^2$  相连的非配位键合的氧原子个数，且为 0-2 的正数，优选为 0 或 1。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的非负载型双金属加氢催化剂，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  $145\text{ cm}^{-1}$ 。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的非负载型双金属加氢催化剂，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。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的非负载型双金属加氢催化剂，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。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的非负载型双金属加氢催化剂，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%。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的非负载型双金属加氢催化剂的制备方法，包括以下步骤：

- 1) 将第一金属源或其分散体与有机配体化合物混合；
- 2) 使步骤 1) 所得的混合物在温度 T1 下反应 t1 的时间；
- 3) 使步骤 2) 所得的物料在温度 T2 下反应 t2 的时间；
- 4) 任选地，向步骤 3) 所得的物料中加入第二金属源或其分散体，并使所得物料在温度 T2 下反应 t3 的时间；以及
- 5) 收集所得液体产物，

其中所述第一和第二金属源各自独立地选自金属单质、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，所述第一和第二金属源中的金属彼此相同或不同，且各自独立地为具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属中的一种或两种，

- 5        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第一和第二金属源中的金属总量的摩尔比为 1-10 : 1，

- 10       所述温度 T1 为 50-150℃，优选 80-120℃，时间 t1 为 5-180 min，优选 10-150 min，

所述温度 T2 为 100-350℃，优选 160-260℃，时间 t2 为 1-8 h，优选 2-5 h，

所述时间 t3 为 1-8 h，优选 2-5 h，

- 15       条件是当仅采用第一金属源或者第二金属源与第一金属源中的金属相同时，所述第一金属源中的金属为具有加氢性能的 VB 族金属、VIB 族金属、VIII 族金属和 IB 族金属中的两种。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其中步骤 1) 所得的混合物由所述第一金属源和所述有机配体化合物组成；或者

- 20       步骤 1) 所得的混合物由所述第一金属源、用于分散所述第一金属源的分散介质和所述有机配体化合物组成。

9. 根据权利要求 7-8 中任一项所述的方法，其中所述第一和第二金属源各自独立地选自金属单质、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。

10. 根据权利要求 7-9 中任一项所述的方法，其中当采用金属源的分散体时，所述分散体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，

- 30       优选地，所述第一金属源的分散体中分散介质与所述第一金属源的重量比和所述第二金属源的分散体中分散介质与所述第二金属源的重量比各自独立地为 1-25:1，更优选 2-8:1。

11. 根据权利要求 7-10 中任一项所述的方法，其中以金属计，所述第一金属源和第二金属源用量的摩尔比为 1:1-5。

12. 一种双金属加氢催化剂组合物，包含根据权利要求 1-6 中任一项所述的非负载型双金属加氢催化剂和至少一种有机配体化合物和/或有机溶剂，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；

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。

13. 根据权利要求 12 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  $700-1000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1350-1450\text{ cm}^{-1}$ 、 $1500-1610\text{ cm}^{-1}$  和  $1700-1750\text{ cm}^{-1}$  位置处具有特征峰。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的组合物，其中，以所述组合物的重量为基准，所述非负载型双金属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%。

15. 对含烃原料进行加氢处理的方法，包括使含烃原料与权利要求 1-6 中任一项所述的非负载型双金属加氢催化剂或者权利要求 12-14 中任一项所述的双金属加氢催化剂组合物接触进行加氢反应的步骤，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。

16. 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 1-6 中任一项所述的非负载型双

金属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、  
5 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，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。

17. 根据权利要求 16 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，  
10 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、  
15 石油酸、水杨酸、苯甲酸、苯乙酸或者它们的组合。

18. 根据权利要求 16 或 17 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%。

20 19. 根据权利要求 16-18 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 7-11 中任一项所述方法所得到的液体产物。

20. 权利要求 16-19 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。

25 21. 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 16-19 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。

22. 根据权利要求 20 所述的应用或者权利要求 21 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℃，液时空速为 0.05-2.0  $\text{h}^{-1}$ ，氢油体积比为 300-2000；  
30

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  $\text{h}^{-1}$ ，氢油体积比为 500-1500。

5