



Office de la Propriété

Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2733579 C 2014/12/23

(11)(21) **2 733 579**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2009/07/29
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2010/02/25
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/12/23
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2011/02/08
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2009/000941
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2010/020714
(30) Priorité/Priority: 2008/08/19 (FR08/04642)

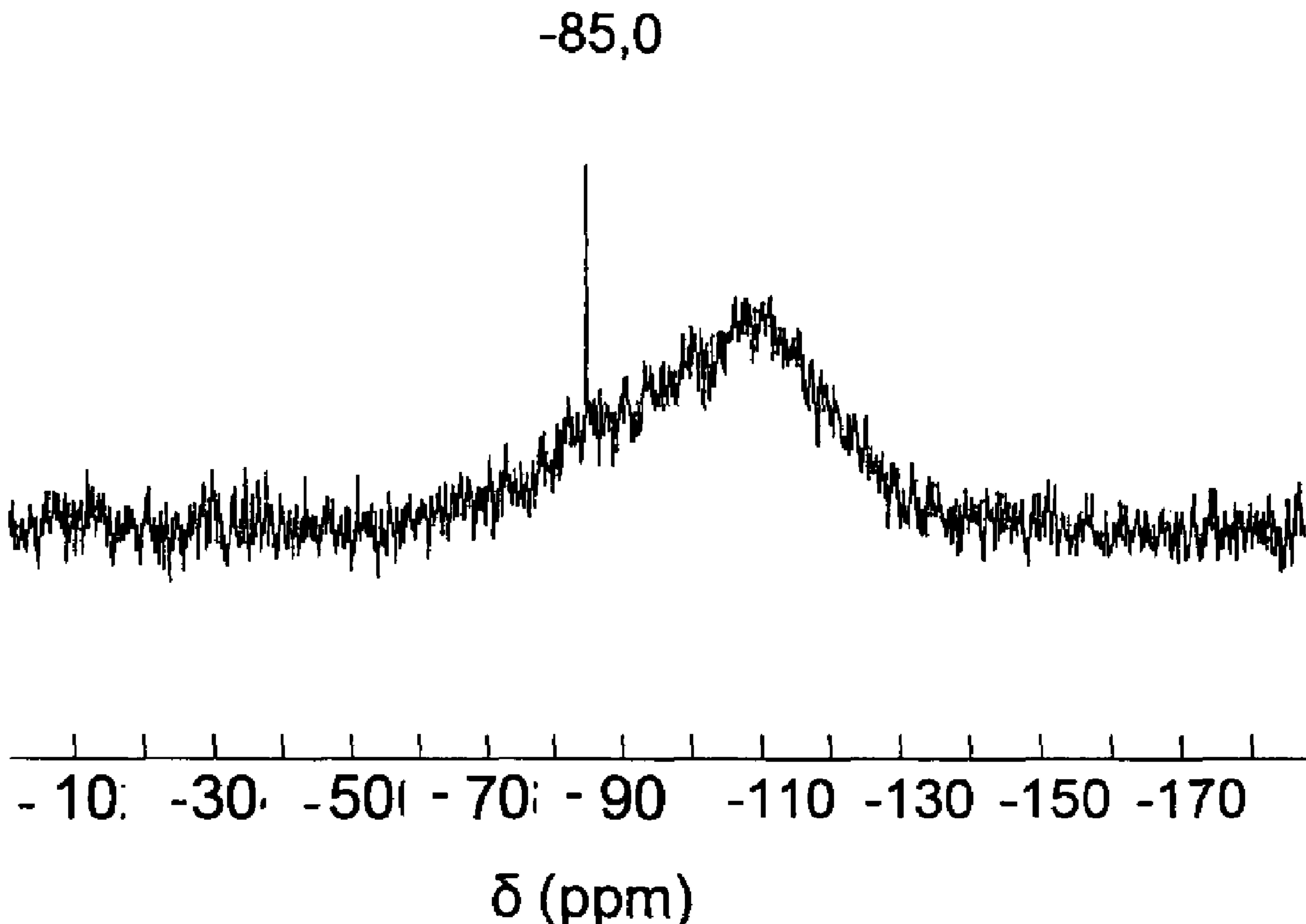
(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01G 41/00* (2006.01),
B01J 23/755 (2006.01), *B01J 23/888* (2006.01),
B01J 37/30 (2006.01), *C01G 53/00* (2006.01),
C10G 45/08 (2006.01), *C10G 49/04* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
BONDUELLE, AUDREY, FR;
BERTONCINI, FABRICE, FR;
BEN TAYEB, KARIMA, FR;
LAMONIER, CAROLE, FR;
FOURNIER, MICHEL, FR;
PAYEN, EDMOND, FR

(73) Propriétaire/Owner:
IFP ENERGIES NOUVELLES, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : HETEROPOLYANION DE TYPE KEGGIN LACUNAIRE A BASE DE TUNGSTENE POUR
L'HYDROCRAQUAGE
(54) Title: TUNGSTEN-BASED VACANCY-KEGGIN-TYPE HETEROPOLYANION FOR HYDROCRACKING



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention décrit hétéopolycomposé constitué d'un sel de Nickel d'un hétéopolyanion de type Keggin lacunaire comprenant dans sa structure du tungstène de formule $Ni_{x+y/2} AW_{11-y} O_{39-5/2y} ZH_2O$ dans laquelle Ni est le nickel, A est choisi parmi le phosphore,

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

le silicium et le bore, W est le tungstène, O est l'oxygène, y = 0 ou 2, x = 3.5 si A est le phosphore, x = 4 si A est le silicium, x = 4.5 si A est le bore, et x = m/2+2 pour la suite, et z est un nombre compris entre 0 et 36, dans lequel ledit hétéropolycomposé ne présente aucun atome de Nickel en substitution d'un atome de tungstène dans sa structure, lesdits atomes de Nickel étant placés en position de contre ion dans la structure dudit composé.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATIONEN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2010/020714 A1

PCT

(43) Date de la publication internationale
25 février 2010 (25.02.2010)

(51) Classification internationale des brevets :

C01G 41/00 (2006.01)	B01J 37/30 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)	C10G 45/08 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)	C10G 49/04 (2006.01)
B01J 23/888 (2006.01)	

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2009/000941

Lyon (FR). BEN TAYEB, Karima [FR/FR]; 53, impasse de Prée, F-60280 Margny-les-Compiègne (FR). LAMONIER, Carole [FR/FR]; 43, rue Jean Jaurès, F-59280 Armentières (FR). FOURNIER, Michel [FR/FR]; 13, rue Negrer, F-59800 Lille (FR). PAYEN, Edmond [FR/FR]; 12 bis, rue de Bavay, F-59144 Jenlain (FR).

(22) Date de dépôt international :

29 juillet 2009 (29.07.2009)

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Directeur Propriété Industrielle, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

08/04642 19 août 2008 (19.08.2008) FR

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

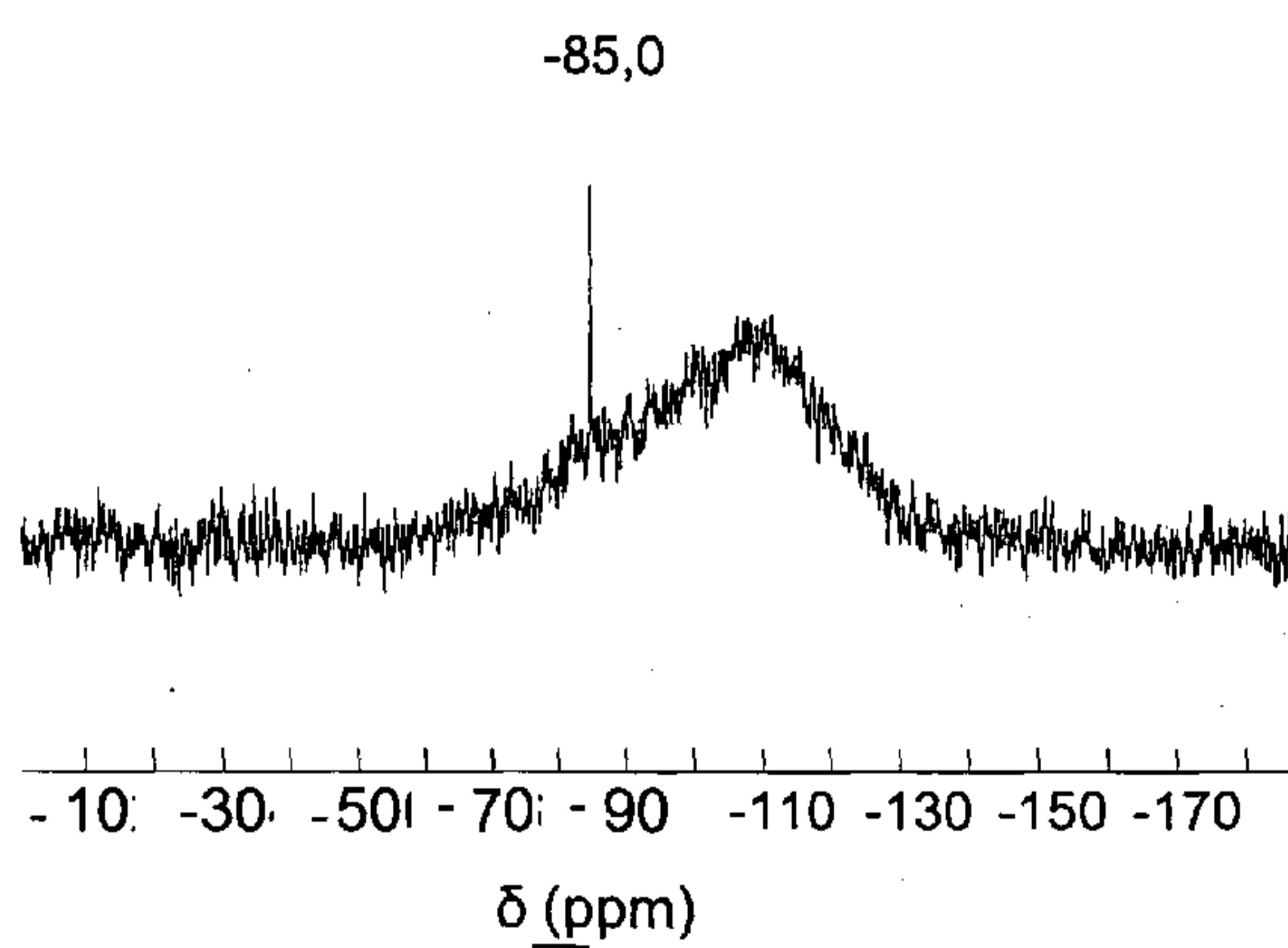
(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IFP [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : TUNGSTEN-BASED VACANCY-KEGGIN-TYPE HETEROPOLYANION FOR HYDROCRACKING

(54) Titre : HETEROPOLYANION DE TYPE KEGGIN LACUNAIRE A BASE DE TUNGSTENE POUR L'HYDROCRAQUAGE



(57) Abstract : The invention describes a heteropoly compound consisting of a nickel salt of a vacancy-keggin-type heteropolyanion comprising, in its structure, tungsten, of formula $Ni_{x+y/2} AW_{11-y} O_{39.5/2y} \cdot zH_2O$, in which Ni is nickel, A is chosen from phosphorus, silicon and boron, W is tungsten, O is oxygen, $y = 0$ or 2 , $x = 3.5$ if A is phosphorus, $x = 4$ if A is silicon, $x = 4.5$ if A is boron and $x = m/2+2$ for the rest, and z is an integer between 0 and 36, in which said heteropoly compound has no nickel atom as substitution for a tungsten atom in its structure, said nickel atoms being faced in counterion positions in the structure of said compound.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2010/020714 A1

WO 2010/020714 A1

GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

L'invention décrit hétéopolycomposé constitué d'un sel de Nickel d'un hétéropolyanion de type Keggin lacunaire comprenant dans sa structure du tungstène de formule $Ni_{x+y/2} AW_{11-y}O_{39-5/2y}$, ZH_2O dans laquelle Ni est le nickel, A est choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore, W est le tungstène, O est l'oxygène, $y = 0$ ou 2 , $x = 3.5$ si A est le phosphore, $x = 4$ si A est le silicium, $x = 4.5$ si A est le bore, et $x = m/2+2$ pour la suite, et z est un nombre compris entre 0 et 36 , dans lequel ledit hétéopolycomposé ne présente aucun atome de Nickel en substitution d'un atome de tungstène dans sa structure, lesdits atomes de Nickel étant placés en position de contre ion dans la structure dudit composé.

Hétéopolyanion de type Keggin lacunaire à base de tungstène pour l'hydrocraquage

La présente invention décrit un hétéopolycomposé constitué d'un sel de Nickel d'un hétéopolyanion de type Keggin lacunaire comprenant dans sa structure du tungstène de formule



dans laquelle Ni est le nickel,

A est choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore,

W est le tungstène,

O est l'oxygène,

y = 0 ou 2

x = 3.5 si A est le phosphore,

x = 4 si A est le silicium

x = 4.5 si A est le bore

et x = m/2+2 pour la suite,

et z est un nombre compris entre 0 et 36 et m est égal 3 si A est le phosphore, m est égal 4 si A est le silicium et m est égal à 5 si A est le bore, dans lequel ledit hétéopolycomposé ne présente aucun atome de Nickel en substitution d'un atome de tungstène dans sa structure, lesdits atomes de Nickel étant placés en position de contre ion dans la structure dudit composé.

La présente invention décrit également un procédé de préparation dudit hétéopolycomposé constitué d'un sel de Nickel d'hétéopolyanions de type keggin lacunaire comprenant dans sa structure du tungstène.

La présente invention a également pour objet un catalyseur comprenant ledit hétéopolycomposé et les procédés d'hydrocraquage, d'hydroconversion et/ou d'hydrotraitement mettant en œuvre lesdits catalyseurs.

En particulier, l'invention concerne l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées contenant par exemple des composés aromatiques, et/ou oléfiniques, et/ou naphténiques, et/ou paraffiniques y compris les charges issues du procédé Fischer-Tropsch et contenant éventuellement des métaux, et/ou de l'azote, et/ou de l'oxygène et/ou du soufre.

L'objectif du procédé d'hydrocraquage est essentiellement la production de distillats moyens, c'est-à-dire de coupes à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et final allant jusqu'à avant le point d'ébullition initial du résidu, par exemple inférieur à 340°C, ou encore à 370°C.

- 5 L'invention concerne également l'hydrotraITEMENT de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel. Ces charges hydrocarbonées comportent de l'azote et/ou du soufre et/ou des composés aromatiques et/ou oléfiniques et/ou naphténiques et/ou paraffiniques, lesdites charges contenant éventuellement des métaux et/ou de l'oxygène et/ou du soufre. Par
10 hydrotraITEMENT on entend les réactions d'hydrogénéation, d'hydrodésulfuration, d'hydrodésazotation, d'hydrodéoxygénéation, d'hydrodésaromatisation et d'hydrodémétallation.

Etat de la technique antérieure

- 15 L'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé très important du raffinage qui permet de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, des fractions plus légères telles que essences, carburéacteurs et gazoles légers que recherche le raffineur pour adapter sa production à la structure de la demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant fournir
20 d'excellentes bases pour huiles. Par rapport au craquage catalytique, l'intérêt de l'hydrocraquage catalytique est de fournir des distillats moyens, carburéacteurs et gazoles, de très bonne qualité. Inversement l'essence produite présente un indice d'octane beaucoup plus faible que celle issue du craquage catalytique.

L'hydrocraquage est un procédé qui tire sa flexibilité de trois éléments principaux qui sont les conditions opératoires utilisées, les types de catalyseurs employés et le fait que l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées peut être réalisé en une ou deux étapes.

Les catalyseurs d'hydrocraquage utilisés dans les procédés d'hydrocraquage sont tous du type bifonctionnel associant une fonction acide à une fonction hydro-déshydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports dont les surfaces varient généralement de 150 à 800 m².g⁻¹ et présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les aluminosilicates mésoporeux amorphes et les zéolithes. La fonction hydro-déshydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIB de la classification périodique

des éléments, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique avec au moins un métal du groupe VIII.

L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydro-déshydrogénante est un des paramètres 5 qui régit l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction hydro-déshydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs, travaillant à une température en général élevée (supérieure ou égale à 390-400°C) et avec une vitesse spatiale d'alimentation faible (la VVH exprimée en volume de charge à traiter par unité de 10 volume de catalyseur et par heure est généralement inférieure ou égale à 2), mais dotés d'une très bonne sélectivité en distillats moyens (carburéacteurs et gazoles). Inversement, une fonction acide forte et une fonction hydro-déshydrogénante faible donnent des catalyseurs actifs, mais présentant de moins bonnes sélectivités en distillats moyens."

Un type de catalyseurs conventionnels d'hydrocraquage est à base de supports amorphes 15 modérément acides, tels les aluminosilicates par exemple. Ces systèmes sont utilisés pour produire des distillats moyens de bonne qualité, et éventuellement, des bases huiles. Ces catalyseurs sont par exemple utilisés dans les procédés en deux étapes.

Le problème posé à l'homme du métier est l'obtention de hautes performances catalytiques 20 des procédés d'hydrocraquage, notamment en terme d'activité et de sélectivité en distillats moyens, tout en garantissant une réalisation industriellement satisfaisante. Ainsi, bien que de bonnes performances puissent être obtenues en améliorant les caractéristiques texturales des catalyseurs et de leur matrice poreuse les supportant, les performances de ces catalyseurs sont également liées à la nature de la phase hydrogénante. L'activité 25 hydrogénante va ainsi jouer un rôle très important dans les réactions d'hydrodéazotation (HDN), d'hydrodéaromatisation (HDA), d'hydrodésulfuration (HDS) et sur la stabilité du catalyseur.

Le couple NiW est reconnu comme étant le couple de métaux des groupes VIB et VIII 30 optimal pour l'hydrogénéation des aromatiques ainsi que pour l'hydrodéazotation, fonctions clés pour l'hydrocraquage. Malgré les fortes teneurs en NiW déposées, par voie "classique", à l'aide de précurseurs habituels (métatungstate d'ammonium et nitrate de nickel) sur le support et malgré les études paramétriques concernant les étapes de préparation, nous ne parvenons pas à 1) contrôler la dispersion et 2) la morphologie des feuillets et 3) à optimiser

leur taux de promotion sur ces supports : ce sont les clefs essentielles pour largement renforcer le pouvoir hydrogénant de la phase active et augmenter ainsi le rendement en Distillats Moyens dans le procédé d'Hydrocraquage. Un des challenges scientifiques de ces dernières années consiste à optimiser la phase hydrogénante déposée sur des supports variés de catalyseurs pour l'hydrocraquage.

En voulant résoudre ces problèmes, la demanderesse a mis en évidence et ceci de manière inattendue, que la préparation d'oxydes de type NiW à partir du sel de Nickel d'un hétéopolyanion de type keggin lacunaire comprenant du tungstène déposé sur des supports amorphes modérément acides, tels que les supports de type aluminosilicates présente un avantage en terme de pouvoir hydrogénant : les catalyseurs ainsi préparés présentent des performances catalytiques améliorées dans les procédés d'hydrocraquage. Elle a ainsi découvert de manière surprenante que l'emploi de l'hétéopolycomposé de formule $Ni_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y}$, zH_2O tel que défini ci dessus et plus particulièrement l'emploi des hétéopolycomposés de formule $Ni_4SiW_{11}O_{39}$ et de formule $Ni_5SiW_9O_{34}$ conduit à des performances catalytiques inattendues en hydrocraquage/hydroconversion et hydrotraitement. Plus précisément la présente invention concerne un procédé de préparation desdits sels de Ni d'hétéopolyanions de type keggin lacunaire comprenant du W et de leur utilisation au cours de la préparation de catalyseurs. Ces hétéopolyanions sont mis en évidence par différentes techniques physico-chimiques.

La richesse de la chimie du tungstène autorise la préparation d'espèces hétéropolytungstites plus ou moins substituées et composées des éléments à déposer. Il s'agit donc d'unités chimiques dont le degré de condensation des octaèdres de tungstène est contrôlé et où le Nickel est intimement lié à la structure. Ces nouveaux matériaux utilisés pour la préparation des solutions d'imprégnation du support silice alumine, permettront de lever les 3 verrous énoncés précédemment. En effet l'emploi des sels de Nickel de ces hétéropolanions permettra d'éviter la présence d'ions ammonium reconnus pour être à l'origine de la limite de bonne dispersion des espèces, à haute teneur en métaux. L'emploi de ces sels déposés sur le support ainsi que les post-traitements effectués lors des étapes de préparation, permettront d'obtenir un meilleur contrôle de la dispersion des métaux à l'état oxyde et à l'état sulfure et donc, de la morphologie des feuillets de disulfures. D'autre part, l'utilisation d'hétéropolytungstates permet de favoriser l'interaction métal-promoteur en les plaçant dans

la même entité moléculaire, ce qui permettra de contrôler le taux de promotion du catalyseur sulfuré et ainsi augmenter le nombre de sites actifs.

Des unités polycondensées renfermant Nickel et tungstène sont connues : citons
5 [PNiW₁₁(H₂O)O₃₉]ⁿ⁻ (Santos I.C.M.S et al. *Association of Keggin-type anions with cationic meso-substituted porphyrins: synthesis, characterization and oxidative catalytic studies*, Journal of Molecular Catalysis, Vol 231, 2005, pp 35-45) pour ses applications en catalyse d'oxydation en phase homogène ou encore [SiNiW₁₁O₃₉]^{m-} (Niu J.Y., Wang Z.L., Wang J.P.:
10 *Two one-dimensional monosubstituted heteropolytungstates based on Keggin anion units*, Journal of Solid State Chemistry, Vol 177, n°10, (2004), 3411).

L'intérêt des hétéopolyanions a déjà été mentionné dans l'état de la technique. Par exemple le document US 2,547,380 mentionne l'utilisation bénéfique des sels d'hétéopolyacides de métaux de groupe VIII tels que les sels de cobalt ou de nickel de l'acide phosphomolybdique
15 ou de l'acide silicomolybdique. Dans ce brevet, l'hétéopolyacide contient toujours du phosphore ou du silicium, ce dernier élément étant l'atome central de la structure. Ces composés ont l'inconvénient de conduire à des rapports atomiques (élément du groupe VIII/élément du groupe VI) limités. A titre d'exemple, le phosphomolybdate de cobalt, de formule a un rapport Co/Mo de 0,125.
20

La demande de brevet FR-A-2,749,778 décrit l'intérêt d'hétéopolyanions de formule générale M_xAB₁₂O₄, dans laquelle M est le cobalt ou le nickel, A est le phosphore, le silicium ou le bore et B est le molybdène ou le tungstène. x prend la valeur de 2 ou plus si A est le phosphore, de 2,5 ou plus si A est le silicium et de 3 ou plus si A est le bore. Ces structures
25 ont l'intérêt par rapport aux structures divulguées dans le document US 2,547,380 d'atteindre des rapports atomiques (élément du groupe VIII / élément du groupe VI) supérieurs et ainsi conduire à des catalyseurs plus performants. Cette augmentation du rapport est obtenue grâce à la présence d'au moins une partie du molybdène ou du tungstène à une valence inférieure à sa valeur normale de six telle qu'elle résulte de la
30 composition, par exemple, de l'acide phosphomolybdique, phosphotungstique, silicomolybdique ou silicotungstique.

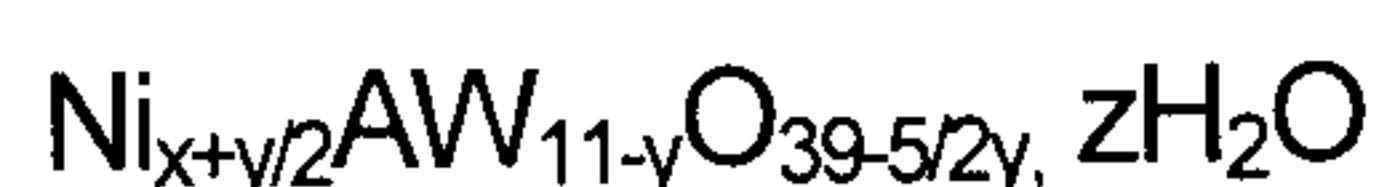
La demande de brevet FR-A-2,764,211 décrit la synthèse et l'utilisation d'hétéopolyanions de formule M_xAB₁₁O₄₀M'C_(Z-2x) dans laquelle M est le cobalt ou le nickel, A est le phosphore,

le silicium ou le bore et B est le molybdène ou le tungstène, M' est le cobalt, le fer, le nickel, le cuivre ou le zinc, et C est un ion H⁺ ou un cation alkylammonium, x prend la valeur de 0 à 4,5, z une valeur entre 7 et 9. Ainsi, cette formule correspond à celle revendiquée dans l'invention FR-A-2,749,778 mais dans laquelle un atome M' est substitué à un atome B. Cette dernière formule a pour intérêt de conduire à des rapports atomiques entre l'élément du groupe VIII et du groupe VI pouvant aller jusqu'à 0,5. Toutefois, même si le rapport (élément du groupe VIII)/(élément du groupe VI) est élevé dans ce cas, la méthode de préparation décrite dans le brevet FR-A-2,764,211 nécessite 2 voire 3 échanges et donc 2 voire 3 filtrations avec des rendements n'excédant pas 80% à chaque étape de filtration. Enfin, le fait qu'une partie des atomes M soient en substitution et non en contre-ion limite la solubilisation des composés de l'invention FR-A-2,764,211, comparativement à un hétéopolycomposé selon l'invention qui contiendrait le même nombre d'atomes B et M+M' mais dans lequel tous les atomes M seraient en contre-ions et entourés de 6 molécules d'eau en environnement octaédrique. Les composés décrits dans le brevet FR-A-2,764,211 sont donc moins solubles que les hétéopolycomposés selon l'invention à iso teneur en atomes B et en atomes M. Si les composés sont moins solubles, à iso support, il n'est pas possible de déposer autant de précurseurs en une seule imprégnation avec les composés du brevet FR-A-2,764,211 qu'avec les composés de la présente invention. L'activité hydrogénante étant directement liée à la quantité de phase active déposée,

Un avantage de la présente invention réside dans la synthèse de ces nouveaux hétéopolycomposés et dans l'originalité de leur mode d'obtention permettant d'obtenir ces composés à haut rapport Ni/W avec un rendement de plus de 80%.

Description de l'invention

La présente invention décrit un hétéopolycomposé constitué d'un sel de Nickel d'un hétéropolyanion de type Keggin lacunaire comprenant dans sa structure du tungstène de formule



dans laquelle Ni est le nickel,

A est choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore,

W est le tungstène,

O est l'oxygène,

y = 0 ou 2

x = 3.5 si A est le phosphore,

x = 4 si A est le silicium

5 x = 4.5 si A est le bore

et x = m/2+2 pour la suite,

et z est un nombre compris entre 0 et 36 et m est égal 3 si A est le phosphore, m est égal 4 si A est le silicium et m est égal à 5 si A est le bore, dans lequel ledit hétéopolycomposé ne présente aucun atome de Nickel en substitution d'un atome de tungstène dans sa structure,

10 lesdits atomes de Nickel étant placés en position de contre ion dans la structure dudit composé.

Conformément à l'invention, lesdits hétéopolycomposés ne présentent aucun atome de Nickel en substitution d'un atome de tungstène. Les atomes de Nickel sont 15 systématiquement placés en position de contre-ion dans la structure et ceci, de manière avantageuse grâce au mode de préparation.

Selon un mode de réalisation préféré, l'hétéopolycomposé constitué d'un sel de Nickel d'un hétéopolyanion de type Keggin lacunaire comprenant dans sa structure du tungstène 20 présente la formule suivante

$Ni_xAW_{11}O_{39}, zH_2O$

dans laquelle Ni est le nickel,

A est un groupement choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore,

W est le tungstène,

25 O est l'oxygène,

x est un nombre égal à 3,5 si le groupement A est le phosphore, égal à 4 si le groupement A est le silicium ou égal à 4,5 si le groupement A est le bore,

et z est un nombre compris entre 0 et 36, dans lequel ledit hétéopolycomposé ne présente aucun atome de Nickel en substitution d'un atome de tungstène dans sa structure, lesdits 30 atomes de Nickel étant placés en position de contre ion dans la structure dudit composé.

De manière très préférée, ledit hétéopolycomposé est le composé de formule : $Ni_4SiW_{11}O_{39}$.

Selon un autre mode de réalisation préféré, l'hétéopolycomposé constitué d'un sel de Nickel d'un hétéopolyanion de type Keggin lacunaire comprenant dans sa structure du tungstène présente la formule suivante



dans laquelle Ni est le nickel,

A est un groupement choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore,

W est le tungstène,

O est l'oxygène;

10 x est un nombre égal à 3,5 si le groupement A est le phosphore, égal à 4 si le groupement A est le silicium ou égal à 4,5 si le groupement A est le bore, et z est un nombre compris entre 0 et 36 dans lequel ledit hétéopolycomposé ne présente aucun atome de Nickel en substitution d'un atome de tungstène dans sa structure, lesdits atomes de Nickel étant placés en position de contre ion dans la structure dudit composé.

15 De manière très préférée, ledit hétéopolycomposé est le composé de formule $\text{Ni}_5\text{SiW}_9\text{O}_{34}$

Lesdits hétéopolycomposés selon l'invention sont avantageusement solubles en milieu aqueux. Ils sont avantageusement isolés et analysés.

20 Les hétéopolycomposés de formule (I) peuvent avantageusement être analysés sous forme solide ou en solution. Les analyses par RMN du ^{31}P (résonance magnétique nucléaire du P), par RMN du ^{29}Si (résonance magnétique nucléaire du Si), et par RMN du ^{11}B (résonance magnétique nucléaire du B) des hétéopolycomposés de formule (I) ne révèlent aucune transition entre 300 et 600 ppm. Une transition à un tel déplacement chimique serait le signe que le Nickel, paramagnétique, serait entré dans la structure en substitution d'un atome de tungstène, ce qui n'est pas le cas des hétéopolycomposés selon l'invention.

25 L'emploi de solutions aqueuses desdits hétéopolycomposés pour imprégner des supports poreux acides, et de préférence une matrice minérale poreuse acide, et de manière préférée des matrices de type aluminosilicates ou de type zéolithique dilué dans l'alumine a avantageusement conduit à des catalyseurs d'hydrocraquage présentant une activité hydrogénante accrue.

La présente invention a donc également pour objet un catalyseur comprenant ledit hétéopolycomposé et éventuellement au moins une matrice minérale poreuse acide.

L'une des caractéristiques essentielles des catalyseurs visés par la présente invention est la 5 présence, au moins en partie, desdits éléments nickel et tungstène sous la forme d'un hétéopolycomposé selon l'invention.

Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur se présente sous forme massique. Dans ce cas, il renferme avantageusement, à l'état séché, en % poids par rapport à la masse 10 totale du catalyseur, de 0,01 à 100 %, de préférence de 0,05 à 100% et de manière encore plus préférée de 0,1 à 100 % d'au moins ledit hétéopolycomposé selon l'invention incluant au moins du nickel et au moins du tungstène et présentant une structure de (I) décrite ci-dessus.

15 Selon un deuxième mode de réalisation préféré, ledit catalyseur est un catalyseur supporté, le support étant formé d'au moins une matrice minérale poreuse acide, de préférence amorphe ou mal cristallisée, choisie parmi, les silices alumines, les aluminosilicates cristallisés ou non, mésostucturés ou non, les alumines dopées (B, F, P), parmi le groupe formé par la famille des tamis moléculaires cristallisés non zéolithiques tels que les silices 20 mésoporeuses, la silicalite, les silicoaluminophosphates, les aluminophosphates, les ferrosilicates, les silicoaluminates de titane, les borosilicates, les chromosilicates et les aluminophosphates de métaux de transition (dont le cobalt)

La matrice minérale poreuse acide peut également avantageusement renfermer, en plus d'au moins un des composés cités ci-dessus, au moins une argile simple synthétique ou 25 naturelle de type phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ou phyllosilicate 3:1 trioctaédrique telles que la kaolinite, l'antigorite, la chrysotile, la montmorillonite, la beidellite, la vermiculite, le talc, l'hectorite, la saponite, la laponite. Ces argiles peuvent être éventuellement délamинées.

On peut aussi avantageusement utiliser des mélanges silice alumine et d'argile.

La matrice peut également avantageusement renfermer, en plus d'au moins un des 30 composés cités ci-dessus, au moins un composé choisi dans le groupe formé par la famille des tamis moléculaires de type aluminosilicate cristallisé, zéolithes synthétiques et naturelles telles que la zéolithe Y, la zéolithe Y fluorée, la zéolithe Y contenant des terres rares, la zéolithe 10 X, la zéolithe L, la mordénite à petits pores, la mordénite à grands pores, les

zéolithes oméga, NU-10, ZSM-5, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-1, EU-2, EU-11, Bêta, zéolithe A, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IZM-2 et Ferriérite.

Parmi les zéolithes on préfère habituellement employer des zéolithes dont le rapport atome de charpente silicium/aluminium (Si/Al) est supérieur à environ 3 :1.

- 5 On emploie avantageusement des zéolithes de structure faujasite et en particulier les zéolithes Y stabilisées et ultrastabilisées (USY) soit sous forme au moins partiellement échangées avec des cations métalliques, par exemple des cations des métaux alcalino-terreux et/ou des cations de métaux de terres rares de numéro atomique 57 à 71 inclus, soit sous forme hydrogène (Zéolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Uses, D.W.
10 BRECK, J.WILLEY and sons 1973).

De préférence, le catalyseur supporté comporte 0,01 % à 25 % poids par rapport à la masse totale du catalyseur de NiO, de préférence 0,1 à 10 % poids de NiO et 4,99 % à 50 % poids par rapport à la masse totale du catalyseur de WO_3 , de préférence 9,99% à 40 % poids de
15 WO_3 et 25 à 95 % poids d'au moins une matrice minérale poreuse acide et de préférence 50 % à 90 % poids de ladite matrice.

Lesdits catalyseurs sont avantageusement analysés par spectroscopie IR, RMN, et Raman et par analyse élémentaire par fluorescence X.

20 **Techniques de caractérisation**

Les caractéristiques essentielles des structures de formule (I) de l'hétéropolycomposé, à savoir la position en contre ion des atomes de Nickel dans ledit hétéropolycomposé et le degré de condensation, c'est-à-dire la quantité d'octaèdres de W dans ledit hétéropolycomposé des octaèdres de tungstène dans la structure peuvent être déterminées
25 par RMN ^{31}P , ^{29}Si , ^{11}B et par spectroscopie Raman et par Fluorescence X (FX).

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique de spectroscopie destinée à l'analyse structurale de molécules contenant des noyaux à spin non nul. La fréquence de résonance du noyau cible va être directement affectée par son environnement chimique,
30 c'est pourquoi à partir d'un spectre, il est possible de remonter à la structure ou par défaut d'obtenir une information partielle sur la structure. Les noyaux les plus couramment étudiés sont ^1H , ^{13}C , ^{14}N mais l'analyse RMN peut également être appliquée de aux noyaux ^{31}P , ^{29}Si , ^{11}B ou encore ^{183}W .

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer des structures moléculaires, d'étudier des systèmes amorphes ou cristallins et qui est particulièrement sensible aux petites structures et donc parfaitement adaptée pour la caractérisation des hétéopolyanions.

5

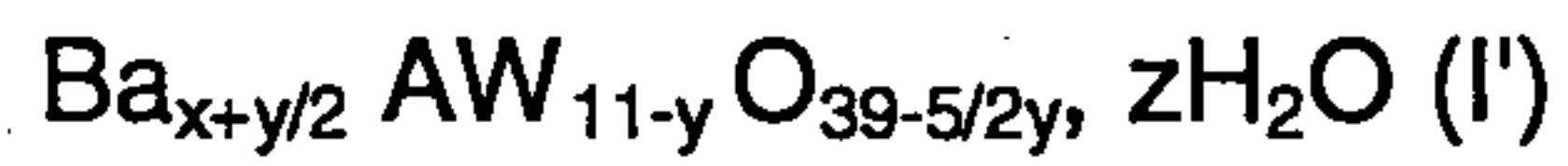
La répartition et la localisation des éléments constituant la phase hydrogénante peuvent être déterminées par des techniques telles que la microsonde de Castaing (profil de répartition des divers éléments), la Microscopie Électronique à Transmission couplée à une analyse X des composants du catalyseurs (EDX), ou bien encore par l'établissement d'une cartographie de répartition des éléments présents dans le catalyseur par microsonde électronique. Ces techniques permettent de mettre en évidence la présence de ces éléments exogènes ajoutés après la synthèse du matériau amorphe à porosité hiérarchisée et organisée comprenant du silicium constitutif du catalyseur selon l'invention. La répartition et la localisation du tungstène, du nickel et du groupe constitué par les éléments P, B et Si peuvent être déterminées selon ces techniques.

La composition globale du catalyseur selon l'invention peut être déterminée par Fluorescence X (FX) sur le catalyseur à l'état pulvérulent ou par Absorption Atomique (AA) après attaque acide du catalyseur.

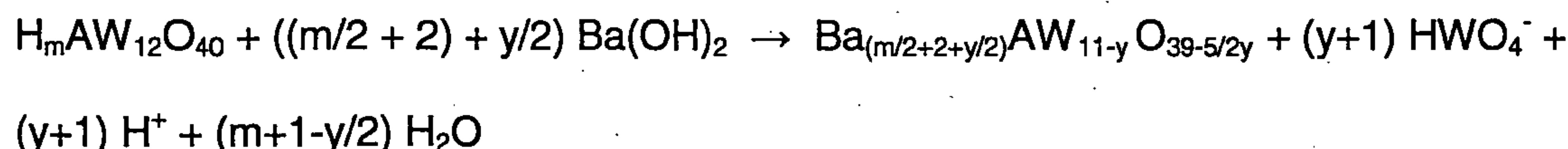
20 Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation dudit hétéopolycomposé constitué d'un sel de Nickel d'hétéopolyanions de type keggin lacunaire comprenant dans sa structure du tungstène comprenant les étapes suivantes :

1) synthèse de l'hétéopolyanion de keggin contenant du tungstène de formule :

25



dans lesquelles Ba est le baryum, A est choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore, W est le tungstène, O est l'oxygène, y = 0 ou 2, x est un nombre égale à 3,5 si A est le phosphore, à 4 si A est le silicium ou à 4,5 si A est le bore et x = m/2+2 dans la suite et z est 30 un nombre compris entre 0 et 36, par réaction des acides hétéropolytungstites $\text{H}_m\text{AW}_{12}\text{O}_{40}$ dans lesquels A est choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore; H est l'hydrogène, W est le tungstène, O est l'oxygène et m est égal 3 si A est le phosphore, m est égal 4 si A est le silicium et m est égal à 5 si A est le bore, auxquels sont ajoutés x + y/2 équivalents d'hydroxyde de baryum (Ba(OH)_2) pour former les composés de formule $\text{Ba}_{x+y/2}\text{AW}_{11-y}\text{O}_{39-5/2y}$, z $\text{H}_2\text{O (l')}$ selon l'équation suivante :



5 2) formation du sel de Nickel de l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène de formule $\text{Ni}_{x+y/2}\text{AW}_{11-y}\text{O}_{39-5/2y}$, $z\text{H}_2\text{O}$ (I) à partir de l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène issu de l'étape 1) par substitution des cations Ba^{2+} par des cations Ni^{2+} par échange ionique sur des résines échangeuses de cations, lesdites résines échangeuses de cations étant préalablement échangées aux cations Ni^{2+} .

10

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de préparation, l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène préparé selon l'étape 1) est l'hétéropolyanion de formule : $\text{Ba}_x\text{AW}_{11}\text{O}_{39}$, $z\text{H}_2\text{O}$ et le sel de Nickel de l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène est le composé de formule : $\text{Ni}_x\text{AW}_{11}\text{O}_{39}$, $z\text{H}_2\text{O}$.

15

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de préparation, l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène préparé selon l'étape 1) est l'hétéropolyanion de formule : $\text{Ba}_{x+1}\text{AW}_9\text{O}_{34}$, $z\text{H}_2\text{O}$ et le sel de Nickel de l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène est le composé de formule : $\text{Ni}_{x+1}\text{AW}_9\text{O}_{34}$, $z\text{H}_2\text{O}$.

20

Selon l'étape 1) du procédé de préparation dudit hétéropolycomposé selon l'invention, les acides hétéropolytungstites $\text{H}_m\text{AW}_{12}\text{O}_{40}$ définis ci dessus se solubilisent avantageusement instantanément au contact de l'eau.

L'introduction de l'hydroxyde de baryum, composé basique, rend avantageusement la solution moins acide et les octaèdres de tungstène des acides hétéropolytungstites initiaux se décondensent pour former les composés $\text{AW}_{11}\text{O}_{39}^{2x-}$ ou $\text{AW}_9\text{O}_{34}^{2(x+1)-}$ dans lesquels respectivement A est le phosphore lorsque l'acide hétéropolytungstite initial est $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, dans lequel A est le silicium lorsque l'acide hétéropolytungstite initial est $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ et dans lequel A est le bore lorsque l'acide hétéropolytungstite initial est $\text{H}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$. Les structures hétéropolyanioniques s'entourent alors avantageusement des ions Ba^{2+} pour compenser la charge négative. Les composés de formule (I') précipitent avantageusement instantanément ou pas suivant la concentration de la solution. La solution est alors avantageusement filtrée et les composés de formule (I') sont avantageusement isolés.

Selon l'étape 2) du procédé de préparation dudit hétéopolycomposé selon l'invention, il s'agit de substituer tous les cations Ba^{2+} par des cations Ni^{2+} de façon à obtenir le composé de formule (I) à partir du composé (I'). Les composés de formule (I') sont avantageusement remis en solution à la concentration souhaitée.

- 5 L'échange d'ions selon la 2^{ème} étape est un procédé grâce auquel les ions Ba^{2+} en position de contre ion dans les composée de formule (I') et (II') en solution sont avantageusement éliminés de ladite solution par adsorption sur la résine échangeuse d'ions pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par ladite résine, ici les cations Ni^{2+} . Les ions de charges opposées, ici les anions de formule
10 $\text{AW}_{11}\text{O}_{39}^{2x-}$ ou $\text{AW}_9\text{O}_{34}^{2(x+1)-}$ (où A est le phosphore, le silicium ou le bore) ne sont pas affectés et lesdites structures anioniques de type keggin lacunaire restent intégralement conservées.

Pour accélérer les échanges, la résine échangeuse d'ions est avantageusement finement
15 divisée, afin de présenter la surface maximum de contact avec la solution ; c'est donc sous forme de grains très fins que les résines échangeuses d'ions sont utilisées.

De manière préférée, les résines échangeuses de cations utilisées sont les résines échangeuses de cations acides dont les groupements fonctionnels sont avantageusement
20 des anions de type sulfonate $-\text{SO}_3^-$, carboxylate $-\text{CO}_2^-$, aminodiacétate $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2$, phophonate $-\text{PO}_3^{2-}$, ou phosphinate $>\text{PO}_2^-$, etc....

De manière préférée, les résines échangeuses de cations sulfoniques fortement acides sont utilisées. Les résines se présentent alors avantageusement dans ce cas sous la forme d'un sulfonate de polystyrène réticulé par du divinybenzène. Ces résines sont avantageusement
25 choisies pour leur différence d'affinités entre les différents cations qui suit cet ordre : $\text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ni}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. De manière générale, il a été remarqué que lorsqu'on veut accroître la différence d'affinité entre plusieurs ions, pour un même type de résines, il est nécessaire d'augmenter la réticulation de la résine.

30 Conformément à l'étape 2) dudit procédé de préparation, lesdites résines échangeuses de cations sont préalablement échangées aux cations Ni^{2+} .

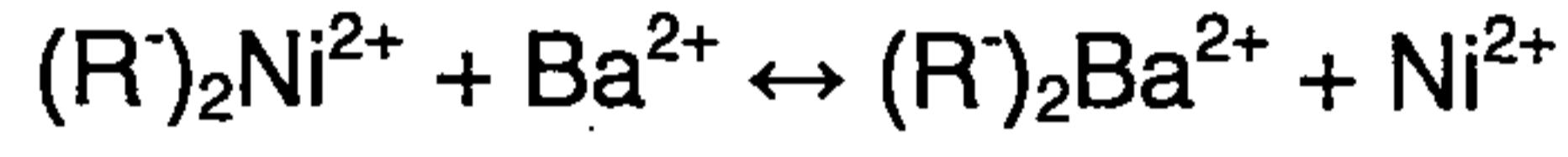
En effet, il est nécessaire d'échanger la résine commerciale généralement fournie sous forme protonée (H^+) ou sous forme Na^+ par des ions Ni^{2+} introduits à l'aide d'une solution saline concentrée. De manière générale, l'affinité pour un cation augmente naturellement

avec la charge de celui-ci et la résine présente donc les ordres d'affinité suivants : $H^+ < Ni^{2+}$ et $Na^+ < Ni^{2+}$. L'échange précité est donc aisé. L'étape 2 (échange des ions Ba^{2+} des composés de formule (I') et (II')) n'est véritablement opérée que lorsque la résine est complètement échangée par des ions Ni^{2+} .

5

La première réaction d'échange, qui va préparer la résine pour la réaction de l'étape 2 s'écrit avantageusement : $2R^-Na^+ + Ni^{2+} \leftrightarrow (R^-)_2Ni^{2+} + 2Na^+$
dans laquelle R^- représente par exemple un site sulfonate SO_3^-

10 La réaction d'échange qui est réalisée au cours de la 2^{ème} étape s'écrit donc avantageusement :



Où R^- représente par exemple un site sulfonate SO_3^-

15 La solution en sortie de la résine échangeuse d'ions peut ensuite être avantageusement utilisée pour imprégner directement au moins un support formé d'au moins une matrice minérale poreuse acide ou peut éventuellement subir de manière préférée une évaporation pour concentrer la solution.

20 Les catalyseurs supportés selon l'invention peuvent ensuite être préparés par toute méthode connue de l'homme du métier dès lors que les caractéristiques essentielles sur la position du nickel et le degré de condensation des octaèdres de tungstène dans le catalyseur à l'état séché sont obtenues.

25 Conformément à l'invention, les catalyseurs supportés selon la présente invention se préparent en deux étapes. La première étape consiste à préparer le sel correspondant à l'hétéropolyanion visé à la formule (I) selon le procédé de préparation dudit hétéropolycomposé constitué d'un sel de Nickel d'hétéropolyanions de type keggin lacunaire comprenant dans sa structure du tungstène défini ci dessus et la seconde étape consiste en
30 l'imprégnation sur le support.

L'introduction de l'hétéropolyanion sur le support pour obtenir un catalyseur supporté peut donc avantageusement se faire de façon classique par toute technique connue de l'homme du métier avant, pendant ou après la mise en forme du support. De préférence, l'introduction

de l'hétéropolyanion sur un support mis en forme par la technique bien connue de l'imprégnation à sec dans laquelle a) le support, par exemple un aluminosilicate commercial, est avantageusement imprégné par une solution aqueuse contenant la quantité voulue d'hétéropolyanions et éventuellement du molybdène et/ou du tungstène introduit sous une autre forme et éventuellement un autre élément du groupe VIII introduit sous une autre forme, b) le solide humide est avantageusement laissé reposer sous une atmosphère humide à une température comprise entre 10 et 80°C; c) le solide obtenu à l'étape b) est avantageusement séché à pression réduite ou pas à une température comprise entre 50 et 300°C et d) le solide obtenu à l'étape c) est calciné à une température comprise entre 300 et 1000°C et plus précisément entre 300 et 550°C pendant une durée de 1 à 24 heures et de façon préférée pendant une durée de 2 à 6 heures, sous atmosphère oxydante (par exemple air ou oxygène), neutre (par exemple azote ou argon) ou réductrice (par exemple hydrogène).

15 Afin d'augmenter la teneur en nickel et en tungstène sur le catalyseur final, il est possible de réaliser des imprégnations multiples. Dans ce cas de figure, le catalyseur préalablement imprégné pour la première fois est alors avantageusement séché dans les mêmes conditions que décrites précédemment et éventuellement calciné dans les mêmes conditions que décrites précédemment. Il est alors avantageusement imprégné une seconde fois avec 20 une solution aqueuse contenant les hétéropolyanions de formule (I) une seconde fois. Les imprégnations multiples peuvent être répétées autant de fois que nécessaire.

Les catalyseurs selon l'invention peuvent avantageusement être fabriqués et employés sous la forme de poudre, de poudre compactée concassée tamisée, de pastilles, de granulés, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues, de sphères ou d'extrudés, de préférence sous la forme de poudre compactée concassée tamisée, de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée.

La présente invention a également pour objet l'utilisation dudit catalyseur comprenant ledit hétéropolycomposé dans un procédé d'hydrocraquage, d'hydroconversion et/ou d'hydrotraitement.

- 5 Les catalyseurs utilisés dans le domaine de l'Hydrocraquage sont des catalyseurs bifonctionnels alliant une fonction acide (apportée par le support) et une fonction hydro-déshydrogénante (apportée par des sulfures métalliques). La fonction acide participe aux réactions d'isomérisation et de craquage alors que la fonction hydro-déshydrogénante va participer aux réactions d'hydrotraitement à proprement parlé c'est-à-dire l'HDN, l'HDS, et
10 l'HDA (hydrodéaromatisation).

Toute réaction en hydrocraquage commence par une étape mettant en jeu une réaction d'hydrogénéation ou une réaction de déshydrogénéation faisant participer un site métallique hydro-déshydrogénant.

- 15 La première étape de craquage d'une paraffine commence ainsi par la génération d'une oléfine à partir d'une paraffine via une réaction de déshydrogénéation.

- La première étape de craquage d'un noyau aromatique commence par l'hydrogénéation du cycle aromatique car un noyau benzénique est plus difficilement craquable que ce même
20 noyau hydrogéné.

- L'hydrocraquage de distillats sous vide (DSV) est un procédé clé conduisant sélectivement à des distillats moyens (gasoil et kérone) d'excellente qualité. C'est le choix de la balance entre la force et nombre des sites acides et la qualité de la fonction hydrogénante qui va déterminer la sélectivité du catalyseur. Ainsi, une fonction craquante faible avec une fonction
25 hydrogénante forte va permettre d'éviter les craquages successifs et va permettre d'être plus sélectifs en Distillats Moyens. Comparativement, une fonction craquante forte avec une fonction hydrogénante faible va favoriser les craquages successifs et la génération de coupes légères voire de gaz.

- Enfin, la qualité des coupes Distillats Moyens dépend fortement de la fonction hydro-déshydrogénante et de son aptitude à hydrogénier les cycles aromatiques et à augmenter le rapport H/C. Le point de fumée des kérones ($PF > 25\text{mm}$) est notamment conditionnée par une teneur limite en aromatiques n'excédant pas 20%. L'indice de cétane du gazole ($IC \geq$

51) est également conditionné par une faible teneur en aromatiques, sans quoi la spécification ne sera pas atteinte.

C'est pour toutes ces raisons que lors de la conception d'un catalyseur d'hydrocraquage, l'homme de l'Art cherche à générer la fonction hydro-déshydrogénante la plus forte possible.

5

Procédés de traitement de charges hydrocarbonées selon l'invention

Les catalyseurs selon l'invention sont avantageusement utilisés pour le traitement des coupes hydrocarbonées, généralement en présence d'hydrogène, à une température supérieure à 200°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, la vitesse spatiale étant 10 comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹ et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène / litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 5000 l/l.

Les catalyseurs selon l'invention sont utilisés avantageusement pour l'hydrocraquage et/ou l'hydroconversion de coupes hydrocarbonées.

15 Les catalyseurs selon l'invention peuvent être utilisés pour l'hydrotraiteme nt de charges hydrocarbonées, seuls ou en amont d'un procédé d'hydrocraquage/hydroconversion.

Sulfuration des catalyseurs

Préalablement à l'injection de la charge, les catalyseurs selon l'invention, soit à l'état séché soit à l'état calciné, sont de préférence soumis à un traitement de sulfuration de manière à 20 obtenir des catalyseurs de type sulfures, le traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfures avant leur mise en contact avec la charge à traiter Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature soit in-situ, c'est-à-dire dans le réacteur, soit ex-situ. La source de soufre peut 25 avantageusement être le soufre élémentaire, le sulfure de carbone, l'hydrogène sulfuré, les hydrocarbures soufrés tels que le diméthylsulfure, le diméthyldisulfure, les mercaptans, les composés du thiophène, les thiols, les polysulfures tels que par exemple le ditertiononylpolysulfure ou TPS-37 de la société ATOFINA, les coupes pétrolières riches en soufre telles que l'essence, le kérosoène, le gazole, seuls ou en mélanges avec un des 30 composés soufrés cités ci-dessus. La source de soufre préférée est l'hydrogène sulfuré ou les hydrocarbures soufrés tels que le diméthyldisulfure. Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer en présence d'hydrogène sulfuré (pur ou par exemple sous flux d'un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré) à une

température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

Charges

5 Des charges très variées peuvent avantageusement être traitées par les procédés selon l'invention décrits ci-dessus et généralement elles contiennent au moins 20% volume et souvent au moins 80% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C.

La charge peut avantageusement être des LCO (Light Cycle Oil (gazoles légers issus d'une 10 unité de craquage catalytique)), des distillats atmosphériques, des distillats sous vide par exemple gasoils issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ainsi que des charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant des bases 15 d'huile lubrifiante, ou encore des distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide) et/ou d'huiles désasphaltées, ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, la charge peut avantageusement être constituée de paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch, ou encore constituée d'huiles végétales, ou encore tout mélange 20 des charges précédemment citées. La liste ci-dessus n'est pas limitative. En général, les charges ont un point d'ébullition T5 supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C.

La teneur en azote des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement 25 supérieure à 500 ppm, de préférence comprise entre 500 et 10000 ppm poids, de manière plus préférée entre 700 et 4000 ppm poids et de manière encore plus préférée entre 1000 et 4000 ppm. La teneur en soufre des charges traitées dans les procédés selon l'invention est usuellement comprise entre 0,01 et 5% poids, de manière préférée comprise entre 0,2 et 4% et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 3 %.

30 La charge peut éventuellement avantageusement contenir des métaux. La teneur cumulée en nickel et vanadium des charges traitées dans les procédés selon l'invention est de préférence inférieure à 1 ppm poids.

La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3000 ppm, de manière préférée inférieure à 1000 ppm, de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm.

Lits de garde :

5 Dans le cas où la charge contient des composés de type résines et/ou asphaltènes, il est avantageux de faire passer au préalable la charge sur un lit de catalyseur ou d'adsorbant différent du catalyseur d'hydrocraquage ou d'hydrotraitement.

Les catalyseurs ou lits de garde utilisés selon l'invention ont la forme de sphères ou d'extrudés. Il est toutefois avantageux que le catalyseur se présente sous forme d'extrudés 10 d'un diamètre compris entre 0,5 et 5 mm et plus particulièrement entre 0,7 et 2,5 mm. Les formes sont cylindriques (qui peuvent être creuses ou non), cylindriques torsadés, multilobées (2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple), anneaux. La forme cylindrique est utilisée de manière préférée, mais toute autre forme peut être utilisée.

Afin de remédier à la présence de contaminants et ou de poisons dans la charge, les 15 catalyseurs de garde peuvent, dans un autre mode de réalisation préféré, avoir des formes géométriques plus particulières afin d'augmenter leur fraction de vide. La fraction de vide de ces catalyseurs est comprise entre 0.2 et 0.75. Leur diamètre extérieur peut varier entre 1 et 35 mm. Parmi les formes particulières possibles sans que cette liste soit limitative 20 : les cylindres creux, les anneaux creux, les anneaux de Raschig, les cylindres creux dentelés, les cylindres creux crénelés, les roues de charrettes pentaring, les cylindres à multiples trous...

Ces catalyseurs peuvent avoir été imprégnées par une phase active ou non. De manière préférée, les catalyseurs sont imprégnés par une phase hydro-déshydrogénante. De manière très préférée, la phase CoMo ou NiMo est utilisée.

25 Ces catalyseurs peuvent présenter de la macroporosité. Les lits de garde peuvent être commercialisés par Norton-Saint-Gobain, par exemple les lits de garde MacroTrap®. Les lits de garde peuvent être commercialisés par Axens dans la famille ACT: ACT077, ACT935, ACT961 ou HMC841, HMC845, HMC941 ou HMC945.

Il peut particulièrement avantageux de superposer ces catalyseurs dans au moins deux lits 30 différents de hauteurs variables. Les catalyseurs ayant le plus fort taux de vide sont de préférence utilisés dans le ou les premiers lits catalytiques en entrée de réacteur catalytique. Il peut également être avantageux d'utiliser au moins deux réacteurs différents pour ces catalyseurs.

Les lits de garde préférés selon l'invention sont les HMC et l'ACT961.

Conditions opératoires

- Les conditions opératoires telles que température, pression, taux de recyclage d'hydrogène, vitesse spatiale horaire, peuvent être très variables en fonction de la nature de la charge, de la qualité des produits désirés et des installations dont dispose le raffineur. Le catalyseur 5 d'hydrocraquage/hydroconversion ou hydrotraitements est avantageusement généralement mis en contact, en présence d'hydrogène, avec les charges décrites précédemment, à une température supérieure à 200°C, souvent comprise entre 250 et 480°C, avantageusement comprise entre 320 et 450°C, de préférence entre 330 et 435°C, sous une pression supérieure à 1 MPa, souvent comprise entre 2 et 25 MPa, de manière préférée entre 3 et 20 10 MPa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 20h⁻¹ et de préférence 0,1-6h⁻¹, de préférence, 0,2-3h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique litre d'hydrogène / litre d'hydrocarbure soit compris entre 80 et 5000/l et le plus souvent entre 100 et 2000 l/l.
- 15 Ces conditions opératoires utilisées dans les procédés selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, et mieux inférieurs à 370°C, supérieures à 15% et de manière encore plus préférée comprises entre 20 et 95%.

Modes de réalisation

- Les procédés d'hydrocraquage et/ou hydroconversion mettant en œuvre les catalyseurs selon l'invention couvrent les domaines de pression et de conversion allant de l'hydrocraquage doux à l'hydrocraquage haute pression. On entend par hydrocraquage doux, un hydrocraquage conduisant à des conversions modérées, généralement inférieures 25 à 40%, et fonctionnant à basse pression, généralement entre 2 MPa et 6 MPa.
- Le catalyseur de la présente invention peut avantageusement être utilisé seul, en un seul ou plusieurs lits catalytiques en lit fixe, dans un ou plusieurs réacteurs, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, éventuellement en association avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont 30 du catalyseur de la présente invention.

Le catalyseur de la présente invention peut avantageusement être utilisé seul, dans un seul ou plusieurs réacteurs en lit bouillonnant, dans un schéma d'hydrocraquage dit en une étape, avec ou sans recyclage liquide de la fraction non convertie, éventuellement en

association avec un catalyseur d'hydroraffinage situé dans un réacteur en lit fixe ou en lit bouillonnant en amont du catalyseur de la présente invention.

Le lit bouillonnant s'opère avec retrait de catalyseur usé et ajout journalier de catalyseur neuf afin de conserver une activité du catalyseur stable.

5

Dans un schéma d'hydrocraquage dit en deux étapes avec séparation intermédiaire entre les deux zones réactionnelles, dans une étape donnée, le catalyseur de la présente invention peut-être utilisé dans l'un ou dans les deux réacteurs en association ou non avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont du catalyseur de la présente invention.

10

Procédé dit en une étape

L'hydrocraquage dit en une étape, comporte en premier lieu et de façon générale un hydroraffinage poussé qui a pour but de réaliser une hydrodéazotation et une désulfuration poussées de la charge avant que celle-ci ne soit envoyée sur le catalyseur d'hydrocraquage proprement dit, en particulier dans le cas où celui-ci comporte une zéolithe. Cet hydroraffinage poussé de la charge n'entraîne qu'une conversion limitée de la charge, en fractions plus légères, qui reste insuffisante et doit donc être complétée sur le catalyseur d'hydrocraquage plus actif. Cependant, il est à noter qu'aucune séparation n'intervient entre les deux types de catalyseurs. La totalité de l'effluent en sortie de réacteur est injectée sur le catalyseur d'hydrocraquage proprement dit et ce n'est qu'ensuite qu'une séparation des produits formés est réalisée. Cette version de l'hydrocraquage, encore appelée "Once Through", possède une variante qui présente un recyclage de la fraction non convertie vers le réacteur en vue d'une conversion plus poussée de la charge.

25

Procédé dit en une étape en lit fixe

Pour les catalyseurs à faible teneur en silice, les teneurs pondérales en silice du support entrant dans la composition du catalyseur sont comprises entre 5 et 30% et de préférence entre 5 et 20%.

Pour les catalyseurs à forte teneur en silice, les teneurs pondérales en silice du support entrant dans la composition du catalyseur sont comprises entre 20 et 80% et de préférence entre 30 et 60%.

Dans le cas où le catalyseur selon la présente invention est utilisé en amont d'un catalyseur zéolithique d'hydrocraquage, par exemple à base de zéolithe Y, on utilisera

avantageusement un catalyseur présentant une faible teneur pondérale en silice telle que définie précédemment. Il pourra aussi être avantageusement utilisé en association avec un catalyseur d'hydroraffinage, ce dernier étant situé en amont du catalyseur de la présente invention.

5

Lorsque le catalyseur selon la présente invention est avantageusement utilisé en amont d'un catalyseur d'hydrocraquage à base d'alumine-silice ou à base de zéolithe, dans le même réacteur dans des lits catalytiques distincts ou dans des réacteurs distincts, la conversion est généralement (ou de préférence) inférieure à 50% poids et de manière préférée inférieure à 10 40%.

Le catalyseur selon l'invention peut avantageusement être utilisé en amont ou en aval du catalyseur zéolithique. En aval du catalyseur zéolithique, il permet de craquer les hydrocarbures polyaromatiques tels que décrits notamment dans l'ouvrage "Hydrocracking, 15 Science and Technology" de J.Scherzer, Editions M.Dekker Incorporated, 1996.

Procédé dit en une étape en lit bouillonnant

Le catalyseur selon l'invention peut avantageusement être utilisé seul dans un ou plusieurs réacteurs.
20 Dans le cadre d'un tel procédé, on pourra utiliser avantageusement plusieurs réacteurs en série, le ou les réacteurs en lit bouillonnant contenant le catalyseur selon l'invention étant précédé d'un ou plusieurs réacteurs contenant au moins un catalyseur d'hydroraffinage en lit fixe ou en lit bouillonnant.

25 Lorsque le catalyseur selon la présente invention est utilisé en aval d'un catalyseur d'hydroraffinage, la conversion de la fraction de la charge occasionnée par ce catalyseur d'hydroraffinage est généralement (ou de préférence) inférieure à 30% poids et de manière préférée inférieure à 25%.

Procédé dit en une étape en lit fixe avec séparation intermédiaire

Le catalyseur selon la présente invention peut aussi être utilisé dans un procédé d'hydrocraquage dit en une étape comportant une zone d'hydroraffinage, une zone permettant l'élimination partielle de l'ammoniac, par exemple par un flash chaud, et une zone comportant un catalyseur d'hydrocraquage. Ce procédé d'hydrocraquage de charges

hydrocarbonées en une étape pour la production de distillats moyens et éventuellement de bases huiles comporte au moins une première zone réactionnelle incluant un hydroraffinage, et au moins une deuxième zone réactionnelle, dans laquelle est opéré l'hydrocraquage d'au moins une partie de l'effluent de la première zone réactionnelle. Ce procédé comporte 5 également une séparation incomplète de l'ammoniac de l'effluent sortant de la première zone. Cette séparation est avantageusement effectuée au moyen d'un flash chaud intermédiaire. L'hydrocraquage opéré en deuxième zone réactionnelle est réalisé en présence d'ammoniac en quantité inférieure à la quantité présente dans la charge, de préférence inférieure à 1500 ppm poids, de manière plus préférée inférieure à 1000 ppm 10 poids et de manière encore plus préférée inférieure à 800 ppm poids d'azote. Le catalyseur de la présente invention est utilisé de préférence dans la zone réactionnelle d'hydrocraquage en association ou non avec un catalyseur d'hydroraffinage situé en amont du catalyseur de la présente invention. Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé en amont ou en aval du catalyseur zéolithique. En aval du catalyseur zéolithique, il permet 15 notamment de convertir les hydrocarbures polyaromatiques ou les précurseurs de hydrocarbures polyaromatiques.

Le catalyseur selon l'invention peut avantageusement être utilisé soit dans la première zone réactionnelle en prétraitement convertissant, seul ou en association avec un catalyseur 20 d'hydroraffinage classique, situé en amont du catalyseur selon l'invention, dans un ou plusieurs lits catalytiques, dans un ou plusieurs réacteurs.

Procédé d'hydrocraquage dit en une étape avec hydroraffinage préliminaire sur catalyseur d'acidité faible.

- 25 Le catalyseur selon l'invention peut avantageusement être utilisé dans un procédé d'hydrocraquage comprenant:
- une première zone réactionnelle d'hydroraffinage dans laquelle la charge est mise en contact avec au moins un catalyseur d'hydroraffinage présentant dans le test standard d'activité un taux de conversion du cyclohexane inférieur à 10 % massique.

30 - une deuxième zone réactionnelle d'hydrocraquage dans laquelle une partie au moins de l'effluent issu de l'étape d'hydroraffinage est mise en contact avec au moins un catalyseur d'hydrocraquage zéolithique présentant dans le test standard d'activité un taux de conversion du cyclohexane supérieur à 10 % massique, le catalyseur selon l'invention étant présent dans au moins une des deux zones réactionnelles.

La proportion du volume catalytique de catalyseur d'hydroraffinage représente généralement 20 à 45% du volume catalytique total.

5 L'effluent issu de la première zone réactionnelle est au moins en partie, de préférence en totalité, introduit dans la deuxième zone réactionnelle dudit procédé. Une séparation intermédiaire des gaz peut être réalisée comme décrite précédemment.

10 L'effluent en sortie de deuxième zone réactionnelle est soumis à une séparation dite finale (par exemple par distillation atmosphérique éventuellement suivie d'une distillation sous vide), de manière à séparer les gaz. Il est obtenu au moins une fraction liquide résiduelle, contenant essentiellement des produits dont le point d'ébullition est généralement supérieur à 340°C, qui peut être au moins en partie recyclée en amont de la deuxième zone réactionnelle du procédé selon l'invention, et de préférence en amont du catalyseur d'hydrocraquage à bas d'alumine-silice, dans un objectif de production de distillats moyens.

15 15 La conversion en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340°C, ou encore inférieurs à 370°C est d'au moins 50% poids.

Procédé dit en deux étapes

20 20 L'hydrocraquage en deux étapes, comporte une première étape qui a pour objectif, comme dans le procédé "une étape", de réaliser l'hydroraffinage de la charge, mais aussi d'atteindre une conversion de cette dernière de l'ordre en général de 40 à 60%. L'effluent issu de la première étape subit ensuite une séparation (distillation) appelée le plus souvent séparation intermédiaire, qui a pour objectif de séparer les produits de conversion de la fraction non convertie. Dans la deuxième étape d'un procédé d'hydrocraquage en deux étapes, seule la fraction de la charge non convertie lors de la première étape, est traitée. Cette séparation permet à un procédé d'hydrocraquage deux étapes d'être plus sélectif en distillat moyen (kérosène + diesel) qu'un procédé en une étape. En effet, la séparation intermédiaire des produits de conversion évite leur "sur-craquage" en naphta et gaz dans la deuxième étape sur le catalyseur d'hydrocraquage. Par ailleurs, il est à noter que la fraction non convertie de la charge traitée dans la deuxième étape contient en général de très faibles teneurs en NH₃ ainsi qu'en composés azotés organiques, en général moins de 20 ppm poids voire moins de 10 ppm poids.

La même configuration de lits catalytiques en lit fixe ou en lit bouillonnant peut être utilisée dans la première étape d'un schéma dit en deux étapes, que le catalyseur soit utilisé seul ou en association avec un catalyseur d'hydroraffinage classique. Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé en amont ou en aval du catalyseur zéolithique. En aval du catalyseur zéolithique, il permet notamment de convertir les hydrocarbures polyaromatiques ou les précurseurs de hydrocarbures polyaromatiques.

6) Exemples

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

10 **Exemple 1 : Catalyseur NiSiW supporté de rapport Ni/W = 0,36 atomes environ et Si/W = 0,09 atomes (comparatif).**

Le molybdène et le cobalt sont co-imprégnés à sec en milieu aqueux sur un support de type silice alumine commerciale synthétisée par voie cogel ($380 \text{ m}^2/\text{g}$). Le sel précurseur du tungstène est le métatungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, $4\text{H}_2\text{O}$, le sel précurseur du nickel est le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$. Le précurseur de silicium est apporté sous forme de rhodorsil. La quantité de nickel est ajustée de façon à respecter le rapport molaire $\text{Ni}/\text{W}=0,36$ atomes /atomes et la quantité de silicium est ajustée de façon à respecter le rapport molaire $\text{Si}/\text{W}=0,09$ atomes /atomes, les siliciums issus du support ne sont, bien-sûr, pas pris en compte dans ce calcul. Après une maturation de 12 heures, les extrudés sont séchés à 120°C une nuit, puis calcinés sous air à 450°C pendant 2 heures. Sur ce catalyseur non sulfuré NiW / SiAl, la teneur en oxyde de tungstène est de 16,8 % et la teneur en oxyde de nickel est de 2,1 %, ce qui correspond à un rapport Ni/W réel de 0,39 atomes/atomes. Ce catalyseur A est non conforme à l'invention.

25 **Exemple 2 : Catalyseur NiWP supporté de rapport Ni/W = 0,32 atomes environ et P/W = 0,09 atomes (comparatif).**

Le molybdène et le cobalt sont co-imprégnés à sec en milieu aqueux sur un support de type silice alumine commerciale synthétisée par voie cogel ($380 \text{ m}^2/\text{g}$). Le sel précurseur du tungstène est le métatungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$, $4\text{H}_2\text{O}$, le sel précurseur du nickel est le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$, le précurseur de P est le H_3PO_4 . La quantité de nickel est ajustée de façon à respecter le rapport molaire $\text{Ni}/\text{W}=0,32$ atomes /atomes et la quantité de H_3PO_4 est ajoutée de façon à respecter le rapport molaire $\text{P}/\text{W} = 0,09$ atomes / atomes. Après une maturation de 12 heures, les extrudés sont séchés à 120°C une nuit,

puis calcinés sous air à 450°C pendant 2 heures. Sur ce catalyseur non sulfuré NiWP / SiAl, la teneur en oxyde de tungstène est de 16,7 %, la teneur en oxyde de nickel est de 1,7 % et la teneur en P₂O₅ est de 0,5 %, ce qui correspond à un rapport Ni/W réel de 0,32 atomes/atomes et à un rapport P/W de 0,1. Ce catalyseur B est représentatif d'un catalyseur industriel et est non conforme à l'invention.

Exemple 3 : Catalyseur NiSiW supporté de rapport Ni/W = 0,36 atomes environ et Si/W = 0,09 atomes (conforme).

A une solution d'acide silicotungstique à 0,1 mol/L (58,76 g de H₄SiW₁₂O₄₀ (introduit sous forme de 63,86 g de H₄SiW₁₂O₄₀, 13H₂O) dans 200 ml d'eau, pH=0,6), on ajoute 4 équivalents d'hydroxyde de baryum (13,98 g de Ba(OH)₂ (introduit sous forme de 25,75 g de Ba(OH)₂, 8H₂O, pH = 6,25). Le sel de baryum de l'hétéropolyanion précipite. Il est recueilli et séché sur fritté sous courant d'air. La masse de produit Ba₄SiW₁₁O₃₉ obtenue est de 55,92 g, soit un rendement de 85%. Les 55,92 g de produit Ba₄SiW₁₁O₃₉ sont remis en solution dans 170 ml d'eau désionisée. La solution est chauffée légèrement à 45°C pour solubiliser le sel de baryum de l'hétéropolyanion. La concentration du sel solubilisé est de 0,1 mol. L⁻¹.

La solution ainsi préparée passe alors sur une résine échangeuse de cations. L'ajout de la solution se fait goutte à goutte. Cette résine est une résine commerciale fortement acide et de distribution granulométrique uniforme autour de 585 µm : Dowex Marathon C. Le squelette est formé d'un gel de styrène réticulé par du DVB. Les groupes fonctionnels sont des sulfonates SO₃⁻. Elle est reçue conditionnée sous forme Na⁺. Préalablement à l'échange des Ba²⁺ par des Ni²⁺, la résine est conditionnée sous forme Ni²⁺ à l'aide d'une solution saturée en NiSO₄. Une fois la résine conditionnée sous forme Ni²⁺, on place 92 mL de résine dans une colonne en inox de 10 mm de rayon interne. La hauteur de lit est alors de 450 mm. Cette colonne est placée dans une étuve chauffée à 45°C pour permettre la solubilisation des sels pendant l'étape d'échange. Les 170 ml de solution chauffée à 45°C passent sur la colonne. Une fois que les 49 premiers millilitres de solution correspondant au volume mort sont passés, on récupère 160 ml de solution contenant le Ni₄SiW₁₁O₃₉ à une concentration de 0,1 mol. L⁻¹. L'espèce Ba₄SiW₁₁O₃₉ n'y est présente qu'à l'échelle de trace. La solution est alors partiellement évaporée et concentrée. La concentration finale en Ni₄SiW₁₁O₃₉ dans la solution est de 0,16 mol. L⁻¹. Ces 100 mL de solution ainsi obtenus sont alors imprégnés sur un support commercial de type silice alumine synthétisée par voie cogel (380 m²/g). Après une maturation de 12 heures, les extrudés sont séchés à 120°C une nuit, puis calcinés sous air à 450°C pendant 2 heures.

Sur ce catalyseur non sulfuré NiW / SiAl, la teneur en oxyde de tungstène est de 17,1 % et la teneur en oxyde de nickel est de 1,9 %, ce qui correspond à un rapport Ni/W réel de 0,36 atomes/atomes. Ce catalyseur T1 est conforme à l'invention.

5 **Exemple 4 : Catalyseur NiPW supporté de rapport Ni/W = 0,32 atomes environ et P/W = 0,09 atomes (conforme).**

A une solution à 0,1 mol/L d'acide phosphotungstique (52,7 g de $H_3PW_{12}O_{40}$ (introduit sous forme 56,9 g de $H_3PW_{12}O_{40}, 13H_2O$) dans 180 ml eau, pH = 0,5), on ajoute 3,5 équivalents de d'hydroxyde de baryum (12,52 g de $Ba(OH)_2$ (introduit sous forme de 23,06 g de $Ba(OH)_2, 8H_2O$, pH = 4,96). Le sel de baryum de l'hétéropolyanion précipite. Il est recueilli et séché sur fritté sous courant d'air. La masse de produit $Ba_{7/2}PW_{11}O_{39}$ obtenue est de 50,4 g, soit un rendement de 88%. Les 50,4 g de produit $Ba_{7/2}PW_{11}O_{39}$ sont remis en solution dans 160 ml d'eau désionisée et on chauffe légèrement à 45°C pour solubiliser le sel de baryum de l'hétéropolyanion. La concentration du sel solubilisé est alors de 0,1 mol. L⁻¹.

10 La solution ainsi préparée passe alors sur une résine échangeuse de cations. L'ajout de la solution se fait goutte à goutte. Cette résine est une résine commerciale fortement acide et de distribution granulométrique uniforme autour de 585 µm : Dowex Marathon C. Le squelette est formé d'un gel de styrène réticulé par du DVB. Les groupes fonctionnels sont des sulfonates SO_3^- . Elle est reçue conditionnée sous forme Na^+ . Préalablement à l'échange des Ba^{2+} par des Ni^{2+} , la résine est conditionnée sous forme Ni^{2+} à l'aide d'une solution saturée en $NiSO_4$. Une fois la résine conditionnée sous forme Ni^{2+} , on place 75 mL de résine dans une colonne en inox de 10 mm de rayon interne. La hauteur de lit est alors de 369 mm. Cette colonne est placée dans une étuve chauffée à 45°C pour permettre la solubilisation des sels pendant l'étape d'échange. Les 160 ml de solution chauffée à 45°C passent sur la colonne. Une fois que les 41 premiers millilitres de solution correspondant au volume mort sont passés, on récupère 150 ml de solution contenant le $Ni_{7/2}PW_{11}O_{39}$ à une concentration de 0,1 mol. L⁻¹. L'espèce $Ba_{7/2}PW_{11}O_{39}$ n'est présente qu'à l'échelle de trace. La solution est alors partiellement évaporée et concentrée. La concentration finale de la solution est de 0,16 mol. L⁻¹. Ces 100 mL de solution ainsi obtenus sont alors imprégnés sur un support commercial de type silice alumine synthétisée par voie cogel (380 m²/g). Après une maturation de 12 heures, les extrudés sont séchés à 120°C une nuit, puis calcinés sous air à 450°C pendant 2 heures.

15 Sur ce catalyseur non sulfuré NiW / SiAl, la teneur en oxyde de tungstène est de 16,9 %, la teneur en oxyde de nickel est de 1,8 % et la teneur en P_2O_5 est de 0,5 %, ce qui correspond

20

25

30

à un rapport Ni/W réel de 0,32 atomes/atomes et à un rapport P/W de 0,1. Ce catalyseur T2 est conforme à l'invention.

Exemple 5 : Analyse des solutions d'imprégnation et des catalyseurs à l'état séché pour les exemples conformes à l'invention

Les solutions d'imprégnation contenant respectivement $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ et $\text{Ni}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ préparées dans les exemples 3 et 4 ont été analysées par RMN ^{29}Si dans le cas de l'exemple 3 et par RMN ^{31}P dans le cas de l'exemple 4. Les spectres sont présentés respectivement dans les figures 1 et 2.

- 10 La figure 1 représente le spectre RMN ^{29}Si de la solution contenant le $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$.
 La figure 2 représente le spectre RMN ^{31}P de la solution contenant le $\text{Ni}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$.

Dans les deux cas, il a été vérifié qu'aucun signal n'était visible entre 300 et 600 ppm, signe que l'on aurait préparé des espèces pour lesquelles le Ni serait en substitution d'un atome de W. D'autre part, si Ni était entré dans la structure, les signaux observés à -85,0 ppm en RMN ^{29}Si et à -11,48 ppm en RMN ^{31}P n'existeraient pas.

Enfin, les catalyseurs préparés dans les exemples 3 et 4 ont été caractérisés, à l'état séché, par spectroscopie Raman. Le tableau 1 regroupe les bandes principales et caractéristiques des liaisons terminales W-O des hétéropolyanions. Ces bandes de nombre d'onde inférieur 20 à 1000 cm^{-1} sont caractéristiques d'hétéropolycomposés lacunaires. Les nombres d'ondes de l'acide silicotungstite ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, HPC de type keggin) et de l'acide phosphotungstite ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPC de type keggin) à l'origine des sels de Ni des HPA de type keggin lacunaires à base de W des exemples 3 et 4 présentent des nombres d'ondes égaux respectivement à 1011 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} .

25

Tableau 1 : Bandes principales identifiées par spectroscopie Raman des catalyseurs préparés dans les exemples 3 et 4 à l'état séché.

catalyseur	Caractéristiques du catalyseur	Nombre d'onde de la bande principale (cm^{-1})
T1 séché	NiSiW : Ni/W = 0,36, 17,1% WO_3 (conforme)	988
T2 séché	NiPW : Ni/W = 0,36, 16,9% WO_3 (conforme)	984

30

Exemple 6 : Test en hydrogénéation du toluène (molécule modèle aromatique) en présence d'aniline

Le test d'hydrogénéation du toluène en présence d'aniline a pour but l'évaluation de l'activité hydrogénante des catalyseurs sulfurés supportés ou massiques, en présence d'H₂S et sous pression d'hydrogène. L'isomérisation qui caractérise la fonction acide du catalyseur est inhibée par la présence de l'aniline, à faible température et/ou par la présence de NH₃ (issu de la décomposition de l'aniline) à plus forte température. L'aniline et/ou NH₃ vont réagir via une réaction acide base avec les sites acides du support. Les réactions d'isomérisation caractéristiques de l'acidité du support sont alors inexistantes.

10

Nous avons pris soin de réaliser la comparaison des 4 catalyseurs sur la même unité de test catalytique de façon à ne pas fausser les comparaisons par l'utilisation d'outils de test catalytique différents pouvant engendrer des résultats décalés.

15 Le test catalytique se déroule en phase gaz, dans un réacteur en lit fixe traversé. Le test se décompose en deux phases distinctes, la sulfuration et le test catalytique. Le test est réalisé à 60 bar.

Sulfuration :

20 Les catalyseurs sont sulfurés in situ en dynamique dans un réacteur tubulaire à lit fixe traversé d'une unité pilote de type catafest (constructeur Vinci Technologies), les fluides circulant de haut en bas. Les mesures d'activité hydrogénante sont effectuées immédiatement après la sulfuration sous pression sans remise à l'air avec la charge d'hydrocarbures qui a servi à sulfurer les catalyseurs. La charge de sulfuration est la même
25 que celle du test.

Test catalytique :

La charge de test est composée de diméthyldisulfure (DMDS), de toluène, de cyclohexane et d'aniline.

30 On mesure les activités catalytiques stabilisées de volumes égaux de catalyseurs (4 cm³) et à une température de 350°C.

Les conditions opératoires du test sont les suivantes (en considérant une vaporisation totale et la loi des gaz parfaits) :

pour Ptot = 60 bar et T = 350°C :

PpH₂ = 36,62 bar

PpNH₃ = 0,09 bar

PpH₂S = 2,16 bar

5 Pptoluène = 3,75 bar

Ppcyclohexane = 15,22 bar

VVH = 1 l/l/h

H₂/charge = 450

10 Des prélèvements de l'effluent sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Nous exprimons la conversion du toluène qui est une réaction d'ordre 1 dans nos conditions, par l'activité hydrogénante (AH). Cette conversion du toluène caractérise la fonction hydrogénante du catalyseur.

15

$$AH_{\text{ordre.1}} = \ln \frac{100}{(100 - \% \text{HYD}_{\text{toluène}})}$$

où %HYD toluène correspond à la fraction de toluène converti.

Les performances catalytiques sont rassemblées dans le tableau 2. Elles sont exprimées en activité relative, en posant que celle du catalyseur B est égale à 100.

20 Tableau 2 : Activité hydrogénante relative des catalyseurs de l'invention. Elles sont exprimées en activité relative, en posant que celle du catalyseur B est égale à 100.

catalyseur	Activité Hydrogénante (AH) relative à B
A (non conforme)	97
B (non conforme)	100
T1 (conforme)	135
T2 (conforme)	129

25 Le tableau 2 montre le gain de pouvoir hydrogénant important obtenu sur les catalyseurs préparés à partir des hétéropolycomposés Ni₄SiW₁₁O₃₉ et Ni_{7/2}PW₁₁O₃₉ selon l'invention (catalyseurs T1 et T2 respectivement) par rapport aux catalyseurs qui sont leurs homologues de formulation mais qui sont préparés par des voies classiques, n'utilisant pas des sels de Ni d'hétéropolyanion de type keggin lacunaire contenant du W.

Exemple 7 : évaluation des catalyseurs C1, C2, C3, C4 en hydrocraquage d'un distillat sous vide préalablement hydrotraité à haute pression.

Les catalyseurs A, B, T1 et T2 dont les préparations sont décrites dans les exemples 1, 2, 3, 5 4 sont utilisés dans les conditions de l'hydrocraquage de distillats sous vide à pression élevée (14 MPa). La charge utilisée est une charge hydrotraitée. On simule un schéma où un catalyseur d'hydrotraitement est en enchaînement avec les catalyseurs A, B, T1 et T2

10 Les principales caractéristiques de la charge préalablement hydrotraitée sont fournies dans le tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques du distillats sous vide hydrotraité

Densité à 15°C	0,896
Soufre (% poids)	0,08 (additivé à 2,1%)
Azote (ppm poids)	280 (additivé à 1350 ppm)
Distillation simulée	
Point 10 %	366°C
Point 50%	442°C
Point 90%	520°C

15 L'unité de test catalytique comprend un réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"). Dans le réacteur, 40 ml de catalyseur selon l'invention (A, B, T1, T2) sont introduits. Le catalyseur subit une étape de sulfuration in-situ avant réaction. Le catalyseur est sulfuré à 14 MPa, à 350°C au moyen d'un gasoil de distillation directe additionné de 2% poids de DMDS. Une fois la sulfuration réalisée, la charge décrite ci-dessus peut être transformée.

20 Les tests catalytiques ont été effectués dans les conditions suivantes :
 pression totale : 14 MPa,
 débit d'hydrogène : 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée,
 vitesse spatiale (VVH) est égale à 0,75 h⁻¹,
 température : température requise pour atteindre 60% de conversion nette en sortie du réacteur. La conversion nette en produits ayant un point d'ébullition inférieurs à 370°C, notée CN 370°C, est prise égale à :

$$\text{CN 370°C} = [(\% \text{ de } 370^\circ\text{C} - \text{effluents}) - (\% \text{ de } 370^\circ\text{C} - \text{charge})] / [100 - (\% \text{ de } 370^\circ\text{C} - \text{charge})]$$

avec

% de 370°C⁻ = teneur massique en composés ayant des points d'ébullition inférieurs à 370°C,

La sélectivité brute en distillats moyens (coupe 150-370°C), notée SB DM, est prise égale à :

$$5 \quad SB\ DM = [(fraction\ en\ 150 - 370\ effluents)] / [(%\ de\ 370^{\circ}C^{-}\ effluents)].$$

Les performances catalytiques sont exprimées par la température requise pour atteindre 60% conversion nette en produits ayant un point d'ébullition inférieur à 370°C et par la sélectivité brute en distillats moyens (coupe 150-370°C). La conversion et la sélectivité sont 10 exprimées à partir des résultats de distillation simulée.

Dans le tableau 4 suivant, nous avons reporté la température de réaction nécessaire pour obtenir 60% de conversion nette en 370°C- et la sélectivité brute pour les catalyseurs selon l'invention.

15

Tableau 4 : résultats catalytiques en hydrocraquage haute pression

Catalyseur	Vvh (h ⁻¹)	Température nécessaire pour obtenir 60% de CN 370°C en % poids	SB DM en % poids
A	0,75	406°C	81,7
B	0,75	405°C	81,9
T1	0,75	402°C	82,6
T2	0,75	403°C	82,5

Les exemples précédents montrent donc tout l'intérêt d'utiliser un catalyseur selon l'invention 20 (T1, T2) pour réaliser l'hydrocraquage de charges hydrocarbonées. En effet, les catalyseurs selon l'invention permettent d'obtenir des conversions plus élevées de la charge sans perte de sélectivité en distillats moyens. Le pouvoir hydrogénant amélioré de la phase active grâce à l'utilisation de nouvelles structures de sel de Ni d'hétéropolyanion de type keggin lacunaire contenant du W permet d'hydrogénier plus de cycles aromatiques et donc de générer plus de molécules craquables et craquées, donc une conversion plus importante. Par ailleurs, à 25 conversion donnée, comme la fonction hydrogénante est plus forte, les molécules sont moins surcraquées, moins d'essence et de gaz sont générés, ce qui augmente la sélectivité en Distillats Moyens.

Revendications

1. Hétéropolycomposé constitué d'un sel de Nickel d'un hétéopolyanion de type Keggin lacunaire comprenant dans sa structure du tungstène de formule
 $Ni_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y}, zH_2O$

dans laquelle Ni est le nickel,
A est choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore,
W est le tungstène,
O est l'oxygène,
y = 0 ou 2
x = 3.5 si A est le phosphore,
x = 4 si A est le silicium
x = 4.5 si A est le bore
et x = m/2+2 pour la suite,

et z est un nombre compris entre 0 et 36 et m est égal à 3 si A est le phosphore, m est égal à 4 si A est le silicium et m est égal à 5 si A est le bore, dans lequel ledit hétéropolycomposé ne présente aucun atome de Nickel en substitution d'un atome de tungstène dans sa structure, lesdits atomes de Nickel étant placés en position de contre ion dans la structure dudit composé.

10 2. Hétéropolycomposé selon la revendication 1 dans lequel ledit hétéropolycomposé présente la formule suivante
 $Ni_xAW_{11}O_{39}, zH_2O$
dans laquelle Ni est le nickel,
A est un groupement choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore,
W est le tungstène,
O est l'oxygène,
x est un nombre égal à 3,5 si le groupement A est le phosphore, égal à 4 si le groupement A est le silicium ou égal à 4,5 si le groupement A est le bore,

et z est un nombre compris entre 0 et 36.

3. Hétéropolycomposé selon la revendication 2 dans lequel ledit hétéropolycomposé est le composé de formule : $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$.

4. Hétéropolycomposé selon la revendication 1 dans lequel ledit hétéropolycomposé présente la formule suivante



10 dans laquelle Ni est le nickel,

A est un groupement choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore,

W est le tungstène,

O est l'oxygène,

x est un nombre égal à 3,5 si le groupement A est le phosphore, égal à 4 si le groupement A est le silicium ou égal à 4,5 si le groupement A est le bore, et z est un nombre compris entre 0 et 36.

5. Hétéropolycomposé selon la revendication 4 dans lequel ledit hétéropolycomposé est le composé de formule $\text{Ni}_5\text{SiW}_9\text{O}_{34}$.

20

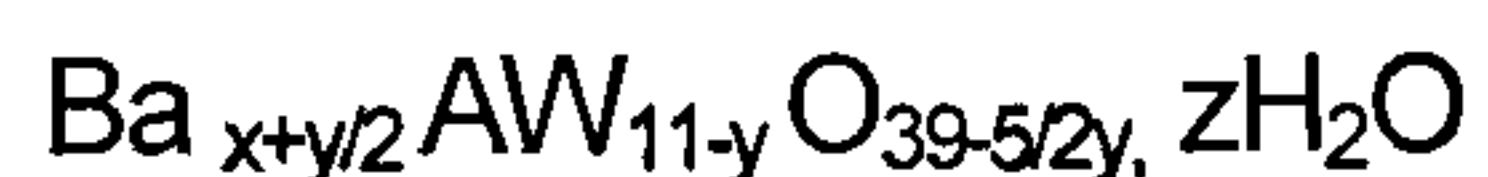
6. Catalyseur comprenant ledit hétéropolycomposé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et éventuellement au moins une matrice minérale poreuse acide.

7. Catalyseur selon la revendication 6 dans lequel ledit catalyseur se présente sous forme d'un catalyseur massique.

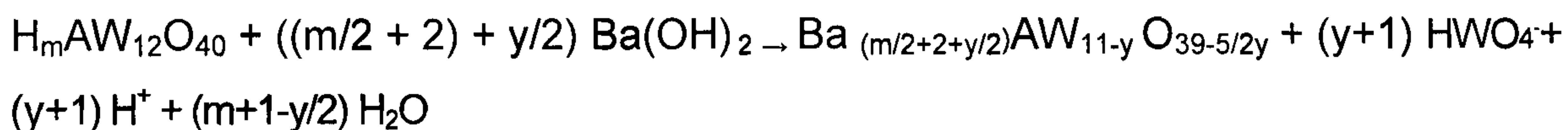
8. Catalyseur selon la revendication 6 dans lequel ledit catalyseur est un catalyseur supporté, le support étant formé d'au moins une matrice minérale poreuse acide, choisies parmi les silices alumines, les aluminosilicates cristallisés ou non, mésostructurés ou non, les alumines dopées, le groupe formé par la famille des tamis moléculaires cristallisés non zéolithiques.

9. Procédé de préparation dudit hétéopolycomposé constitué d'un sel de Nickel d'hétéropolyanions de type keggin lacunaire comprenant dans sa structure du tungstène selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comprenant les étapes suivantes :

1) synthèse de l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène de formule :



dans lesquelles Ba est le baryum, A est choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore, W est le tungstène, O est l'oxygène, y = 0 ou 2, x est un nombre égale à 3,5 si A est le phosphore, à 4 si A est le silicium ou à 4,5 si A est le bore et x = m/2+2 dans la suite et z est un nombre compris entre 0 et 30, par réaction des acides hétéropolytungstites $\text{H}_m\text{AW}_{12}\text{O}_{40}$ dans lesquels A est choisi parmi le phosphore, le silicium et le bore, H est l'hydrogène, W est le tungstène, O est l'oxygène et m est égal à 3 si A est le phosphore, m est égal à 4 si A est le silicium et m est égal à 5 si A est le bore, auxquels sont ajoutés $x + y/2$ équivalents d'hydroxyde de baryum (Ba(OH)_2) pour former les composés de formule $\text{Ba}_{x+y/2}\text{AW}_{11-y}\text{O}_{39-5/2y}, z\text{H}_2\text{O}$ selon l'équation suivante :



2) formation du sel de Nickel de l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène de formule $\text{Ni}_{x+y/2}\text{AW}_{11-y}\text{O}_{39-5/2y}$, $z\text{H}_2\text{O}$ à partir de l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène issu de l'étape 1) par substitution des cations Ba^{2+} par des cations Ni^{2+} par échange ionique sur des résines échangeuses de cations, lesdites résines échangeuses de cations étant préalablement échangées aux cations Ni^{2+} .

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène préparé selon l'étape 1) est l'hétéropolyanion de formule : $\text{Ba}_x\text{AW}_{11}\text{O}_{39}$, $z\text{H}_2\text{O}$ et le sel de Nickel de l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène est le composé de formule : $\text{Ni}_x\text{AW}_{11}\text{O}_{39}$, $z\text{H}_2\text{O}$.

11. Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène préparé selon l'étape 1) est l'hétéropolyanion de formule : $\text{Ba}_{x+1}\text{AW}_9\text{O}_{34}$, $z\text{H}_2\text{O}$ et le sel de Nickel de l'hétéropolyanion de keggin contenant du tungstène est le composé de formule : $\text{Ni}_{x+1}\text{AW}_9\text{O}_{34}$, $z\text{H}_2\text{O}$.

12. Utilisation du catalyseur selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 comprenant ledit hétéropolycomposé dans un procédé d'hydrocraquage, d'hydroconversion et/ou d'hydrotraitement.

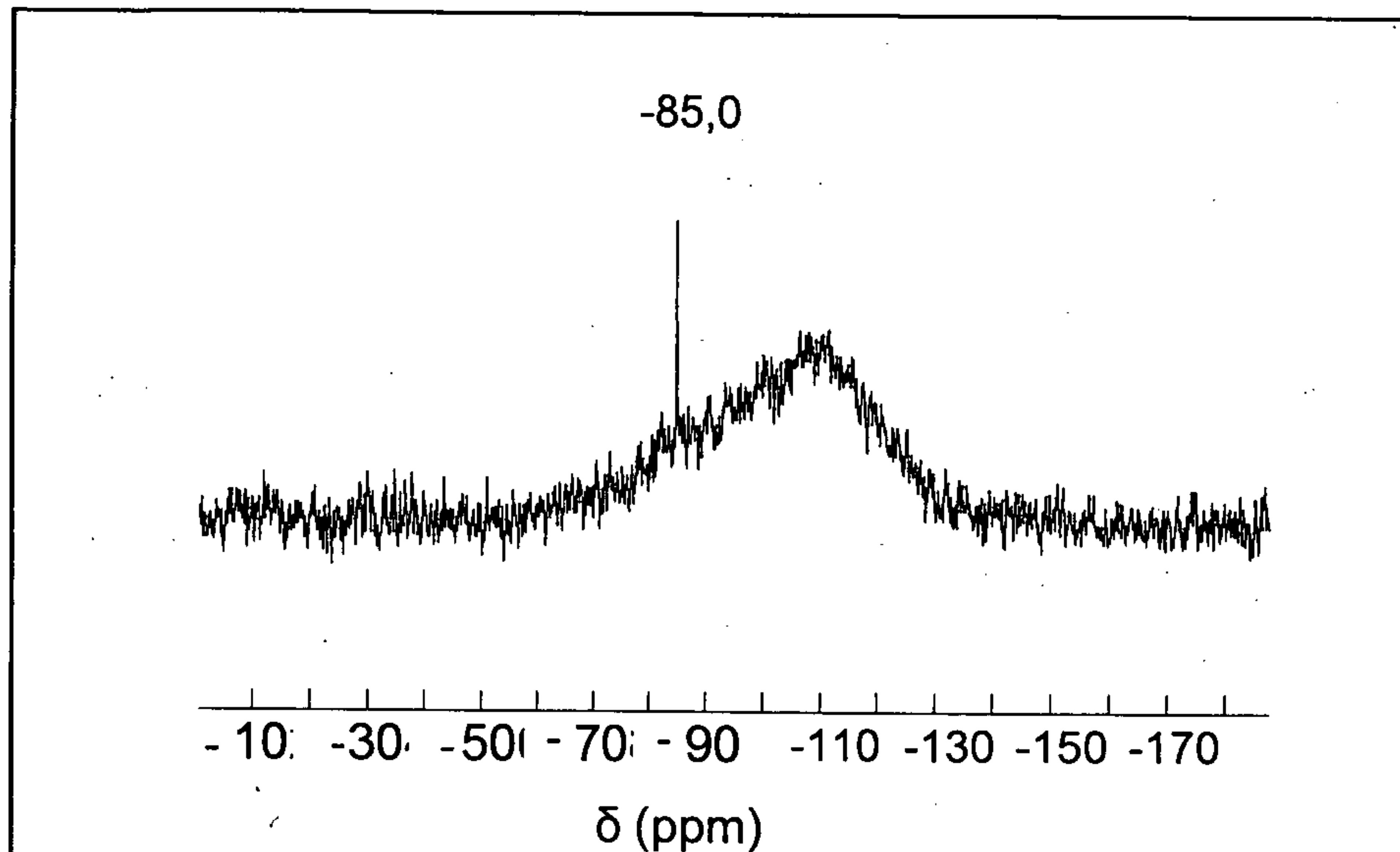
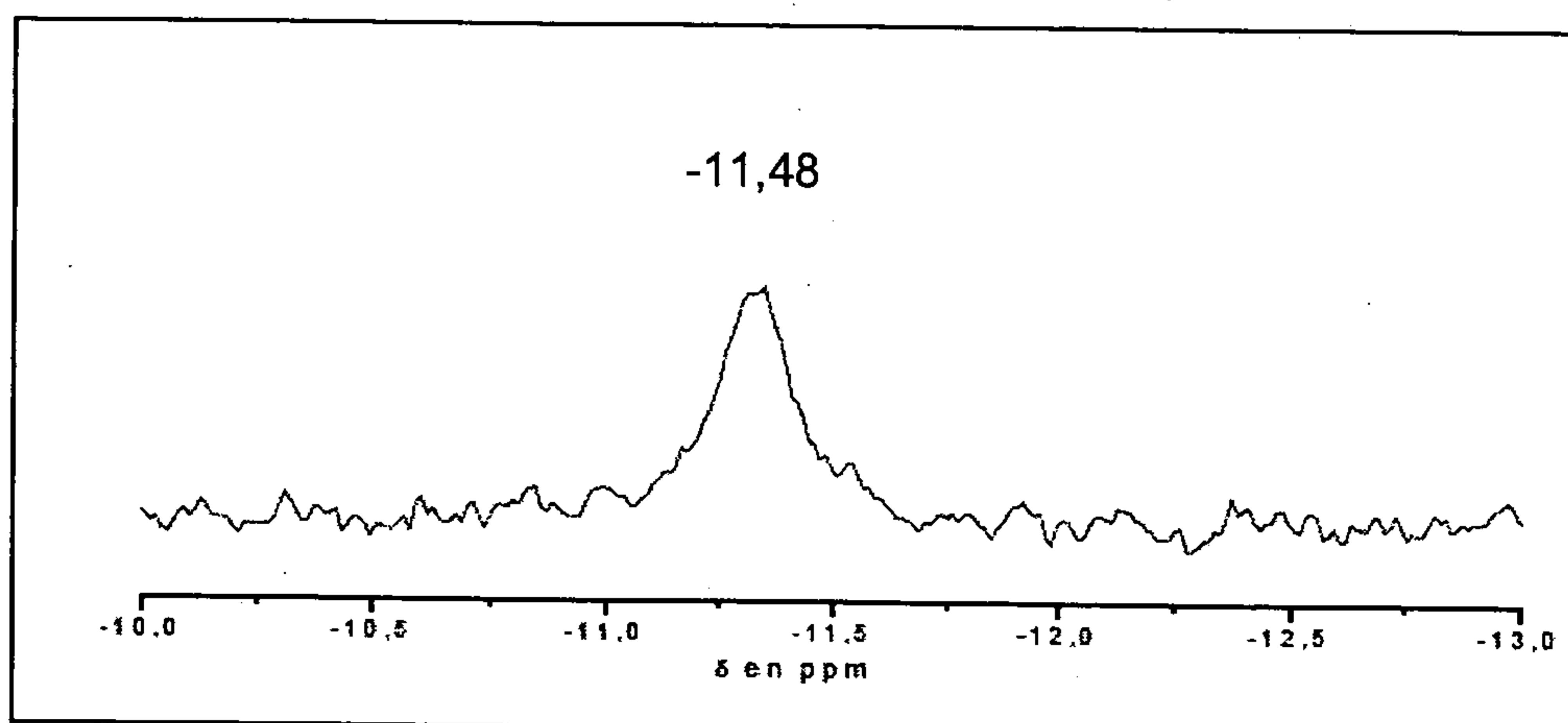
Figure 1/2

Figure 2/2

-85,0

