

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 074 699**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **17 62061**

⑤① Int Cl⁸ : **B 01 J 23/883** (2018.01), B 01 J 23/882, B 01 J 37/
00, C 10 G 49/04

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PROCÉDE D'HYDROCONVERSION DE CHARGE HYDROCARBONÉE LOURDE EN REAC-
TEUR HYBRIDE.

②② Date de dépôt : 13.12.17.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 14.06.19 Bulletin 19/24.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 20.12.19 Bulletin 19/51.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *IFP ENERGIES NOUVELLES*
Etablissement public — FR.

⑦② Inventeur(s) : *CORRE THIBAUT, NGUYEN*
THANH SON, MARQUES JOAO et BONDUELLE-
SKRZYPCZAK AUDREY.

⑦③ Titulaire(s) : *IFP ENERGIES NOUVELLES*
Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : *IFP ENERGIES NOUVELLES.*

FR 3 074 699 - B1



Domaine technique

La présente description concerne un procédé d'hydroconversion d'une charge hydrocarbonée lourde en présence d'hydrogène, d'un catalyseur solide supporté et d'un catalyseur solide dispersé et entraîné par la charge hydrocarbonée lourde.

5 Etat de l'art

Le procédé hybride utilisé pour l'hydroconversion des fractions lourdes d'hydrocarbures est un procédé connu de l'homme du métier et permet d'obtenir un hydrorafinage de charges lourdes en présence d'un catalyseur supporté et d'un précurseur de catalyseur soluble.

Le document US2005/0241991 décrit un ou plusieurs réacteurs à lit bouillonnant enchainés, ces réacteurs pouvant fonctionner en mode hybride avec ajout d'un précurseur métallique organosoluble dispersé (*i.e.*, en suspension ou « slurry » selon la terminologie anglo-saxonne) dans la charge. L'ajout du catalyseur dispersé, prédilué dans du distillat sous vide (VGO pour « Vacuum Gas Oil » selon la terminologie anglo-saxonne), peut se faire à partir du premier réacteur ou des suivants. Il est précisé que le précurseur de catalyseur, typiquement le 2-éthylhexanoate de molybdène, forme du sulfure de molybdène dispersé par réaction avec l'H₂S issu de l'hydrodésulfuration de la charge.

Le document US2005/0241992 est équivalent au brevet US2005/0241991 mais avec des réacteurs à lit fixe en remplacement des réacteurs à lit bouillonnant.

Le document US2014/0027344 décrit un procédé comprenant une première étape d'hydrocraquage d'une charge puis une séparation des fractions liquide et volatile, et enfin une étape de cokage, le procédé mettant en œuvre dans la charge un catalyseur dispersé issu d'un sel de métal organosoluble du type 2-éthylhexanoate de molybdène ou naphtéate de molybdène.

Le document WO2012/088025 décrit un procédé de valorisation des charges lourdes en utilisant la technologie de lit bouillonnant et un système à deux catalyseurs constitué d'un catalyseur supporté et d'un catalyseur dispersé. Le réacteur en lit bouillonnant comprend deux types de catalyseurs ayant des caractéristiques différentes dont un premier catalyseur ayant une taille supérieure à 0,65 mm et occupant une zone expansée, et un deuxième catalyseur ayant une taille moyenne de 1-300 µm et étant utilisé en suspension. Le deuxième catalyseur est introduit dans le lit bouillonnant avec la charge et traverse le réacteur de bas en haut. Le deuxième catalyseur est préparé soit à partir de catalyseurs massiques non supportés soit par concassage de catalyseurs supportés (taille des grains comprise entre 1 et 300 µm).

Il est notamment connu que certains composés métalliques, tels que des composés organosolubles (e.g. naphtéate de molybdène ; octoate de molybdène) et des composés aquasolubles (e.g. acide phosphomolybdique cité dans les brevets US 3,231,488, US 4,637,870 et US 4,637,871 ; heptamolybdate d'ammonium cité dans le brevet
 5 US 6,043,182), peuvent jouer le rôle de précurseur de catalyseur dispersé par décomposition thermique. Dans le cas des composés aquasolubles, le précurseur de catalyseur dispersé est généralement mélangé à la charge via une émulsion. La mise en solution du précurseur de catalyseur dispersé (en général le molybdène), promu ou non par le cobalt ou le nickel en milieu acide (en présence d'H₃PO₄) ou basique (en présence de
 10 NH₄OH), a fait l'objet de nombreuses études et brevets.

Les documents WO2006/031575, WO2006/031543 et WO2006/031570 décrivent la mise en solution d'un oxyde du groupe VIB avec une solution aqueuse d'ammoniaque pour former une solution qui est ensuite sulfurée, éventuellement promue par l'addition d'un métal du groupe VIB après ladite sulfuration et mélangée avec la charge en dernière étape.

15 Les brevets US 4,637,870 et US 4,637,871 décrivent la mise en solution de molybdène par addition d'H₃PO₄ à l'acide phosphomolybdique ou à MoO₃ sans promoteur et dans certaines gammes de rapport P/Mo et de concentration en molybdène (<5% en poids).

Le brevet EP 1 637 576 de la demanderesse décrit un procédé d'hydroconversion mettant en œuvre une fraction catalytique obtenue à partir d'un précurseur catalytique qui est un
 20 composé organométallique, un sel ou un acide à base de molybdène.

Le brevet FR 2 913 691 décrit l'utilisation, pour des procédés d'hydroconversion de fractions lourdes, d'un catalyseur dispersé obtenu à partir de structures d'Anderson (Co^{II}_{3/2}[Co^{III}Mo₆O₂₄H₆], Ni^{II}_{3/2}[Co^{III}Mo₆O₂₄H₆], Co^{II}₃[Co^{III}₂Mo₁₀O₃₈H₄], Ni^{II}₃[Co^{III}₂Mo₁₀O₃₈H₄], Ni^{II}₂[Ni^{II}Mo₆O₂₄H₆] et Ni^{II}₄[Ni^{II}₂Mo₁₀O₃₈H₄]).

25 Le document US2008/0177124 décrit un procédé dans lequel on injecte une alumine en même temps ou consécutivement à l'injection d'un précurseur de catalyseur en suspension (ou du catalyseur sulfuré lui-même), le procédé mettant en œuvre un catalyseur en suspension et un catalyseur supporté, le catalyseur supporté se formant au sein du procédé par interaction entre le catalyseur dispersé et le support aluminique.

30 **Résumé**

Dans le contexte précédemment décrit, un premier objet de la présente description est de fournir un procédé d'hydroconversion ayant un hydrodésasphaltage amélioré et permettant une diminution de la formation de sédiments.

Selon un premier aspect, l'objet précité, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé d'hydroconversion d'une charge hydrocarbonée lourde en présence d'hydrogène, d'au moins un catalyseur solide supporté et d'au moins un catalyseur solide dispersé, l'au moins un catalyseur solide dispersé étant obtenu à partir d'au moins un sel d'un hétéropolyanion combinant du molybdène et au moins un métal sélectionné parmi le cobalt et le nickel dans une structure de type Strandberg, Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire substitué.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un sel d'hétéropolyanion respecte :

la formule (I) suivante $M_{(6-x)/2}H_xP_2Mo_mW_nO_{23}$ dans laquelle :

- 10 - M est le cation Ni^{2+} ou le cation Co^{2+} ,
- H est l'hydrogène,
- x est un nombre entier compris entre 0 et 2,
- P est le phosphore,
- Mo est le molybdène,
- 15 - W est le tungstène,
- m est un nombre entier compris entre 1 et 5, préférablement m est un nombre entier compris entre 3 et 5,
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4, préférablement n est un nombre entier compris entre 0 et 2,
- 20 - m + n = 5,
- O est l'oxygène,
- la structure $H_xP_2Mo_mW_nO_{23}$ est l'hétéropolyanion chargé négativement, sa charge étant égale à x-6 ; ou

la formule (II) suivante $C_pX_{x/2}A_gMo_mW_nX'_zO_yH_n$ dans laquelle :

- 25 - C est le cation H^+ et/ou un cation ammonium quaternaire substitué ou non substitué (e.g. $N(R_1R_2R_3R_4)^+$ dans lequel R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont identiques ou différents, linéaires, ramifiées, cycliques ou cycliques et ramifiés, et correspondent à un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle comprenant de 1 à 5 atomes de carbones),
- 30 - p est un nombre entier compris entre 0 et 6, préférablement p est un nombre entier compris entre 0 et 2, tel que 0 ou 1,
- X est le cation Ni^{2+} ou le cation Co^{2+} ,
- x est un nombre entier compris entre 0 et 11, préférablement x est un nombre entier compris entre 3 et 8,

- $p+x$ est un nombre entier compris entre 3 et 11, préférablement $p+x$ est un nombre entier compris entre 3 et 8,
 - A est le phosphore ou le silicium ou le bore, préférablement A est le phosphore ou le silicium,
- 5
- g est 0 ou 1, préférablement g est 1,
 - Mo est le molybdène,
 - W est le tungstène,
 - m est un nombre entier compris entre 1 et 12, préférablement m est un nombre entier compris entre 9 et 12,
- 10
- n est un nombre entier compris entre 0 et 11, préférablement n est un nombre entier compris entre 0 et 3,
 - $m+n = 9$ ou 11 ou 12, préférablement $m+n = 11$ ou 12,
 - X' est un élément du groupe VIII du tableau périodique, préférablement X' est le nickel ou le cobalt,
- 15
- z est 0 ou 1,
 - $x+z$ est un nombre entier supérieur ou égal à 1,
 - O est l'oxygène,
 - y est un nombre entier égal à 34 ou 39 ou 40, préférablement y est un nombre entier égal à 39 ou 40,
- 20
- H est l'hydrogène,
 - h est un nombre entier compris entre 0 et 3, préférablement h est un nombre entier compris entre 0 et 2, et
 - la structure $A_g Mo_m W_n X'_z O_y H_h$ est l'hétéropolyanion chargé négativement, sa charge étant égale à $-(p+x)$.
- 25
- Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un sel d'hétéropolyanion respecte :
- la formule (I) suivante $M_{(6-x)/2} H_x P_2 Mo_m W_n O_{23}$ dans laquelle :
- M est le cation Ni^{2+} ou le cation Co^{2+} ,
 - H est l'hydrogène,
 - x est un nombre entier compris entre 0 et 2,
- 30
- P est le phosphore,
 - Mo est le molybdène,
 - W est le tungstène,
 - m est un nombre entier compris entre 3 et 5,
 - n est un nombre entier compris entre 0 et 2,

- $m + n = 5$,
- O est l'oxygène,
- la structure $H_xP_2Mo_mW_nO_{23}$ est l'hétéropolyanion chargé négativement, sa charge étant égale à $x-6$; ou

5 la formule (II) suivante $C_pX_{x/2}A_gMo_mW_nX'_zO_yH_h$ dans laquelle :

- C est le cation H^+ et/ou un cation ammonium quaternaire substitué ou non substitué (e.g. $N(R_1R_2R_3R_4)^+$ dans lequel R_1, R_2, R_3 et R_4 sont identiques ou différents, linéaires, ramifiées, cycliques ou cycliques et ramifiés, et correspondent à un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle comprenant

10

- de 1 à 5 atomes de carbones),
- p est un nombre entier compris entre 0 et 2,
- X est le cation Ni^{2+} ou le cation Co^{2+} ,
- x est un nombre entier compris entre 3 et 8,
- $p+x$ est un nombre entier compris entre 3 et 8,

15

- A est le phosphore ou le silicium,
- g est 0 ou 1,
- Mo est le molybdène,
- W est le tungstène,
- m est un nombre entier compris entre 9 et 12,

20

- n est un nombre entier compris entre 0 et 3,
- $m+n = 11$ ou 12,
- X' est le nickel ou le cobalt,
- z est 0 ou 1,
- O est l'oxygène,

25

- y est un nombre entier égal à 39 ou 40,
- H est l'hydrogène,
- h est un nombre entier compris entre 0 et 2, et
- la structure $A_gMo_mW_nX'_zO_yH_h$ est l'hétéropolyanion chargé négativement, sa charge étant égale à $-(p+x)$.

30 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un sel d'hétéropolyanion est choisi

parmi les sels suivants : $Co_2H_2P_2Mo_5O_{23}$, $Co_{5/2}HP_2Mo_5O_{23}$, $Co_3P_2Mo_5O_{23}$, $Ni_2H_2P_2Mo_5O_{23}$, $Ni_{5/2}HP_2Mo_5O_{23}$, $Ni_3P_2Mo_5O_{23}$, $Ni_{3/2}PMo_{12}O_{40}$, $Ni_2SiMo_{12}O_{40}$, $Ni_3Mo_{12}O_{40}H_2$, $Ni_4SiMo_{11}O_{39}$, $Ni_{7/2}PMo_{11}O_{39}$, $Ni_3SiMo_{11}NiO_{40}H_2$, $Ni_3PMo_{11}NiO_{40}H$, $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$, $Co_2SiMo_{12}O_{40}$,

$\text{Co}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2$, $\text{Co}_4\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Co}_3\text{SiMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}_2$, $\text{Co}_3\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}_2$, $\text{Ni}_3\text{SiMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}_2$, $\text{Co}_3\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}$, $\text{Co}_3\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}$ et $\text{Ni}_3\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}$.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un sel d'hétéropolyanion est choisi parmi les sels suivants :

- 5 $\text{Ni}_{7/2}\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Ni}_3\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}_2$, $\text{Ni}_3\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}$, $\text{Co}_4\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Co}_3\text{SiMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}_2$, $\text{Co}_3\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}_2$, $\text{Ni}_3\text{SiMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}_2$, $\text{Co}_3\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}$, $\text{Co}_3\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}$ et $\text{Ni}_3\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}$.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un sel d'hétéropolyanion est choisi parmi $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$, $\text{Ni}_{5/2}\text{HP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$, $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$, $\text{Ni}_4\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Ni}_{7/2}\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$,

- 10 $\text{Ni}_3\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}_2$ et $\text{Ni}_3\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}$.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend au moins une des étapes suivantes :

- a) préparation d'une solution aqueuse comprenant l'au moins un sel d'hétéropolyanion;
- 15 b) pré-mélange de la solution aqueuse avec une huile hydrocarbonée pour former un mélange de précurseur dilué,
- c) mélange de la solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape a) ou du mélange de précurseur dilué obtenu à l'issue de l'étape b) avec la charge hydrocarbonée lourde pour former un mélange actif (e.g. une émulsion) ; et
- 20 d) mise en œuvre de l'étape d'hydroconversion de la charge hydrocarbonée lourde par injection de ladite solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape a), ou dudit mélange de précurseur dilué obtenu à l'issue de l'étape b), ou dudit mélange actif obtenu à l'issue de l'étape c) en amont ou directement dans un réacteur d'hydroconversion contenant l'au moins un catalyseur solide supporté.

- 25 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend en outre le traitement thermique, de préférence à une température comprise entre 200°C et 500°C, de préférence en présence d'un composé soufré, de l'au moins un sel d'hétéropolyanion pour former l'au moins un catalyseur solide dispersé.

- 30 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la concentration de l'au moins un catalyseur solide dispersé est comprise entre 1 et 5000 ppm en poids de molybdène par rapport à la charge hydrocarbonée lourde en entrée de réacteur.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape d'hydroconversion est opérée sous une pression absolue comprise entre 2 et 38 MPa, et/ou à une température comprise entre 300 et 500°C et/ou à une vitesse spatiale horaire (VVHr) de la charge par rapport au volume de

chaque réacteur comprise entre 0,05 et 10 h⁻¹ et/ou avec une quantité d'hydrogène mélangée à la charge hydrocarbonée lourde comprise entre 50 et 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge hydrocarbonée lourde liquide.

5 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur solide supporté comprend un support et une phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII.

10 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le support est choisi parmi l'alumine, la silice, la silice-alumine, le dioxyde de titane, le carbone, le charbon et le coke, et/ou la teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 1 et 30% en poids, exprimé en oxyde métallique, par rapport au poids total du catalyseur solide supporté, et/ou la teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,5 et 10% en poids, exprimé en oxyde métallique, par rapport au poids total du catalyseur solide supporté, et/ou le métal du groupe VIB est choisi parmi le molybdène, le tungstène et le mélange de ces deux éléments, et/ou le métal du groupe VIII est choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments.

15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée lourde contient des hydrocarbures dont au moins 50% en poids par rapport au poids total de la charge hydrocarbonée lourde ont une température d'ébullition supérieure à 300°C et au moins 1% en poids ont une température d'ébullition supérieure à 540°C, du soufre à une teneur supérieure à 0,1% en poids, des métaux à une teneur supérieure à 20 ppm en poids et des asphaltènes C7 à une teneur supérieure à 1% en poids.

20 Selon un deuxième aspect, l'objet précité, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par une utilisation d'un sel d'un hétéropolyanion pour l'hydroconversion d'une charge hydrocarbonée lourde dans un réacteur contenant au moins un catalyseur solide supporté, le sel d'hétéropolyanion combinant du molybdène et au moins un métal sélectionné parmi le cobalt et le nickel dans une structure de type Strandberg, Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire substitué.

Description détaillée

30 La demanderesse a mis en évidence qu'un catalyseur solide dispersé obtenu à partir d'un précurseur, par exemple obtenu en solution aqueuse, comprenant au moins un sel d'hétéropolyanion de type Strandberg, Keggin ou Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire substitué présentant dans sa structure au moins du molybdène et au moins du cobalt et/ou au moins du nickel, présente une activité significativement améliorée en terme d'hydrodésasphaltage et permet une diminution de la formation de sédiments, pour une mise en œuvre en réacteur hybride, c'est-à-dire en réacteur d'hydroconversion contenant au

moins un catalyseur solide supporté, tel qu'un catalyseur solide supporté comprenant un support et une phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII et éventuellement du phosphore.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation le sel d'hétéropolyanion respecte :

- 5 la formule (I) suivante $M_{(6-x)/2}H_xP_2Mo_mW_nO_{23}$ dans laquelle :
- M est le cation Ni^{2+} ou le cation Co^{2+} ,
 - H est l'hydrogène,
 - x est un nombre entier compris entre 0 et 2,
 - P est le phosphore,
 - 10 - Mo est le molybdène,
 - W est le tungstène,
 - m est un nombre entier compris entre 1 et 5, préférablement m est un nombre entier compris entre 3 et 5,
 - n est un nombre entier compris entre 0 et 4, préférablement n est un nombre entier compris entre 0 et 2,
 - 15 - m + n = 5,
 - O est l'oxygène,
 - la structure $H_xP_2Mo_mW_nO_{23}$ est l'hétéropolyanion chargé négativement, sa charge étant égale à x-6 ; ou
 - 20 la formule (II) $C_pX_{x/2}A_gMo_mW_nX'_zO_yH_h$ dans laquelle :
 - C est le cation H^+ et/ou un cation ammonium quaternaire substitué ou non substitué (e.g. $N(R_1R_2R_3R_4)^+$ dans lequel R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont identiques ou différents, linéaires, ramifiées, cycliques ou cycliques et ramifiés, et correspondent à un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle comprenant de 1 à 5 atomes de carbones),
 - 25 - p est un nombre entier compris entre 0 et 6, préférablement p est un nombre entier compris entre 0 et 2, tel que 0 ou 1,
 - X est le cation Ni^{2+} ou le cation Co^{2+} ,
 - x est un nombre entier compris entre 0 et 11, préférablement x est un nombre entier compris entre 3 et 8,
 - 30 - p+x est un nombre entier compris entre 3 et 11, préférablement p+x est un nombre entier compris entre 3 et 8,
 - A est le phosphore ou le silicium ou le bore, préférablement A est le phosphore ou le silicium,

- g est 0 ou 1, préférablement g est 1,
- Mo est le molybdène,
- W est le tungstène,
- m est un nombre entier compris entre 1 et 12, préférablement m est un nombre
5 entier compris entre 9 et 12,
- n est un nombre entier compris entre 0 et 11, préférablement n est un nombre
entier compris entre 0 et 3,
- $m+n = 9$ ou 11 ou 12 , préférablement $m+n = 11$ ou 12 ,
- X' est un élément du groupe VIII du tableau périodique, préférablement X' est le
10 nickel ou le cobalt,
- z est 0 ou 1,
- $x+z$ est un nombre entier supérieur ou égal à 1
- O est l'oxygène,
- y est un nombre entier égal à 34 ou 39 ou 40, préférablement y est un nombre
15 entier égal à 39 ou 40,
- H est l'hydrogène,
- h est un nombre entier compris entre 0 et 3, préférablement h est un nombre
entier compris entre 0 et 2, et
- la structure $A_g Mo_m W_n X'_z O_y H_h$ est l'hétéropolyanion chargé négativement, sa
20 charge étant égale à $-(p+x)$.

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC; le
25 groupe VIb selon la classification CAS correspond aux métaux de la colonne 6 selon la nouvelle classification IUPAC.

La présente description concerne également l'utilisation d'au moins un sel d'hétéropolyanion à structure de Strandberg, Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire substitué combinant dans sa structure au moins du molybdène et au moins du cobalt et/ou au moins
30 du nickel pour la préparation d'un catalyseur solide dispersé pour l'hydroconversion de charges hydrocarbonées lourdes en réacteur hybride.

Structures de Strandberg

Il est connu de l'Homme du métier que les hétéropolyanions de Strandberg se caractérisent par leur rapport atomique P/(Mo+W) égal à 2/5. Ces hétéropolyanions comprennent cinq octaèdres MoO₆ formant une couronne, ces octaèdres étant reliés l'un à l'autre par une arête, sauf deux d'entre eux qui ne sont reliés que par un seul atome d'oxygène de pontage. La structure est complétée par deux octaèdres PO₄ qui sont chacun reliés aux cinq octaèdres MoO₆ par trois de leurs atomes d'oxygène. Un sel d'hétéropolyanion à structure de Strandberg présente l'intérêt de combiner dans sa structure le molybdène et le cobalt et/ou le nickel assurant une forte interaction dudit cobalt et/ou nickel avec le molybdène ce qui permet d'atteindre de forts taux de promotion et d'améliorer la performance catalytique.

Structures de Keggin, Keggin lacunaire et Keggin lacunaire substitué

Les isopolyanions, de type M_kO_s^t, peuvent être obtenus par condensation d'oxoanions de type MO₄^q, où M est un atome métallique tel que le molybdène ou le tungstène. La condensation peut se produire par acidification de la solution avec élimination de molécules d'eau et création de ponts oxo entre les atomes métalliques. Les composés molybdiques sont bien connus pour ce genre de réaction, puisque selon le pH, un composé molybdique peut se présenter sous la forme monomérique MoO₄²⁻ ou se condenser en solution aqueuse selon la réaction : $7 \text{ MoO}_4^{2-} + 8 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4 \text{ H}_2\text{O}$. En présence d'un oxoanion AO₄^r, où A est un atome différent de M, les atomes métalliques peuvent s'associer autour de cet oxoanion et la polycondensation peut conduire alors à une espèce mixte appelée hétéropolyanion de type A_aM_bO_c^d. On peut par exemple obtenir l'ion 12-molybdophosphate (3-), hétéropolyanion de structure Keggin, selon la réaction : $12 \text{ MoO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + 23\text{H}^+ \rightarrow \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} + 12 \text{ H}_2\text{O}$. Un hétéropolyanion de type Keggin AM₁₂O₄₀^d est constitué d'un tétraèdre régulier AO₄, entouré de 12 octaèdres MO₆ qui s'associent par mise en commun d'arêtes pour former des groupements trimétalliques M₃O₁₃. Un sel d'hétéropolyanion à structure de Keggin présente l'intérêt de combiner dans sa structure le molybdène et le cobalt et/ou le nickel assurant une forte interaction dudit cobalt ou nickel avec le molybdène et donc un fort taux de promotion.

Il est également possible d'obtenir une structure de type Keggin lacunaire. Elle correspond à la structure de Keggin dans laquelle un ou plusieurs sites occupés préalablement par le métal sont rendus vacants. Le rapport A/M de ces structures est alors de 11 (voire de 9 dans certains cas), obtenues par enlèvement d'un ou trois atomes métalliques d'un même groupement ou de groupements M₃O₁₃ différents. Ces composés lacunaires peuvent être

synthétisés directement à partir d'une composition stœchiométrique des réactifs en milieu acide, ou par dégradation partielle des hétéropolyanions saturés en milieu alcalin. Le site ou les sites occupés préalablement par le métal (tel que le molybdène et/ou le tungstène) peut ou peuvent être occupés par un autre élément : on parle alors de structure de type

5 Keggin lacunaire substitué. La structure de type Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire substitué (e.g. par le nickel et/ou le cobalt) présente l'avantage d'avoir une quantité de promoteur (e.g. nickel et/ou cobalt) plus élevée (rapport Co/Mo ou Ni/Mo plus élevé), ce qui favorise la sulfuration du sel d'hétéropolyanion en feuillets de MoS₂ contenant des promoteurs et améliore l'activité catalytique.

10 Préparation du précurseur du catalyseur solide dispersé (étape a)

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le précurseur est préparé en solution aqueuse (*i.e.*, une solution comprenant une portion suffisante d'eau pour permettre la dissolution des composés utilisés pour la préparation du précurseur).

- *Préparation d'un sel d'un hétéropolyanion de type Strandberg*

15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le précurseur est préparé en solution aqueuse (*i.e.*, une solution comprenant une portion suffisante d'eau pour permettre la dissolution des composés utilisés pour la préparation du précurseur) par mise en contact d'une source de molybdène, d'une éventuelle source de tungstène, d'une source de phosphore, d'une source de cobalt et/ou d'une source de nickel.

20 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ladite mise en contact d'une source de molybdène, d'une éventuelle source de tungstène, d'une source de phosphore, d'une source de cobalt et/ou d'une source de nickel est effectuée en quelques minutes à plusieurs heures (e.g. entre 2 minutes et 16 heures) à une température comprise entre 0 et 100°C, de préférence à reflux, à température comprise entre 60 et 100°C.

25 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la source de molybdène employée est choisie parmi les oxydes de molybdène, les hydroxydes de molybdène, les acides molybdiques et leurs sels, en particulier les sels d'ammonium ou de sodium tels que le molybdate, le dimolybdate, l'heptamolybdate et l'octamolybdate d'ammonium ou le molybdate, le dimolybdate, l'heptamolybdate et l'octamolybdate de sodium, les acides

30 phosphomolybdiques et leurs sels, en particulier les sels d'ammonium ou de sodium tels que le phosphomolybdate d'ammonium ou le phosphomolybdate de sodium.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la source éventuelle de tungstène est choisie parmi les oxydes de tungstène, les hydroxydes de tungstène, les acides tungstiques et leurs

sels, en particulier les sels d'ammonium ou de sodium tels que le tungstate d'ammonium ou le tungstate de sodium, les acides phosphotungstiques et leurs sels.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la source de cobalt et/ou de nickel est choisie parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates, les acétates, les sulfates, les phosphates, les halogénures et les nitrates de cobalt et de nickel, par exemple, l'hydroxycarbonate de nickel, le carbonate de cobalt ou l'hydroxyde de cobalt.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la source de phosphore est choisie parmi les acides phosphoriques et leurs sels, en particulier l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) ou le phosphate d'ammonium, les acides phosphomolybdiques et leurs sels, en particulier les sels d'ammonium ou de sodium tels que le phosphomolybdate d'ammonium ou le phosphomolybdate de sodium.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ladite solution obtenue contenant lesdits composés à structure de Strandberg respectant la formule (I), présente un pH acide (*i.e.*, pH inférieur à 7), préférentiellement inférieur à 5,5.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ladite source de phosphore et ladite source de molybdène et l'éventuelle source de tungstène sont mélangés en solution aqueuse dans des proportions telles que le rapport molaire P/Mo soit compris entre 0,1 et 5, préférentiellement compris entre 0,2 et 1,5, de manière particulièrement préférée entre 0,3 et 0,8, et/ou que le rapport molaire W/Mo soit compris entre 0 et 25, préférentiellement compris entre 0 et 11, tel que compris entre 0 et 5.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ladite source de nickel et/ou ladite source de cobalt et ladite source de molybdène sont mélangées dans des proportions telles que le rapport molaire (Co+Ni)/Mo soit compris entre 0,05 et 5, préférentiellement compris entre 0,1 et 1,5, de manière particulièrement préférée entre 0,2 et 0,7.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un sel d'hétéropolyanion est choisi parmi les sels suivants : $Co_2H_2P_2Mo_5O_{23}$, $Co_{5/2}HP_2Mo_5O_{23}$, $Co_3P_2Mo_5O_{23}$, $Ni_2H_2P_2Mo_5O_{23}$, $Ni_{5/2}HP_2Mo_5O_{23}$, $Ni_3P_2Mo_5O_{23}$.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un sel d'hétéropolyanion est choisi parmi les sels suivants : $Ni_2H_2P_2Mo_5O_{23}$, $Ni_{5/2}HP_2Mo_5O_{23}$, $Ni_3P_2Mo_5O_{23}$.

Du fait de la présence du cobalt et/ou du nickel et du molybdène dans la même structure de type sel d'hétéropolyanion de Strandberg, il est possible de promouvoir l'activité des feuillettes de MoS_2 générés après sulfuration. Le catalyseur solide dispersé présente ainsi une activité très améliorée par rapport à l'injection d'un précurseur de molybdène et d'un autre précurseur de nickel et/ou de cobalt indépendant en solution aqueuse.

Par ailleurs, la concentration en molybdène des solutions ainsi préparées peut aller jusqu'à des valeurs aussi élevées que 4 moles de molybdène par litre de solution aqueuse ce qui permet de limiter la quantité d'eau à introduire dans le procédé.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le spectre Raman de l'au moins un sel d'hétéropolyanion comprend au moins une bande principale comprise entre 925 et 945 cm^{-1} caractéristique d'une structure de type Strandberg. La position exacte des bandes, leurs formes et leur intensités relatives peuvent varier dans une certaine mesure en fonction des conditions d'enregistrement du spectre, tout en restant caractéristiques d'une structure de type Strandberg, mais également en fonction de la nature chimique du sel d'hétéropolyanion type Strandberg et du pH de la solution. Les spectres Raman ont été obtenus avec un spectromètre de type Raman dispersif équipé d'un laser argon ionisé (514 nm). Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope équipé d'un objectif $\times 50$ longue distance de travail. La puissance du laser au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 1 mW. Le signal Raman émis par l'échantillon est collecté par un détecteur CCD. La résolution spectrale obtenue est de l'ordre de 1 cm^{-1} . La zone spectrale enregistrée est comprise entre 100 et 1200 cm^{-1} . La durée d'acquisition a été fixée à 60 s pour chaque spectre Raman enregistré.

- Préparation d'un sel d'un hétéropolyanion de type Keggin ou Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape a) de préparation du sel d'hétéropolyanion selon la présente description, comprend au moins une des étapes a1), a2), a3) et a4) décrites ci-dessous.

a1) préparation d'une solution aqueuse contenant la structure de Keggin respectant la formule (III) $\text{C}_p\text{A}_g\text{Mo}_m\text{W}_n\text{O}_{40}\text{H}_h$ dans laquelle :

- 25 - C est le cation H^+ et/ou un cation ammonium quaternaire substitué ou non substitué,
- p est un nombre entier compris entre 0 et 6,
- A est le phosphore ou le silicium ou le bore,
- g est 0 ou 1,
- 30 - Mo est le molybdène,
- W est le tungstène,
- m est un nombre entier compris entre 1 et 12,
- n est un nombre entier compris entre 0 et 11,
- $m+n = 12$,

- O est l'oxygène,
- H est l'hydrogène
- h est un nombre entier compris entre 0 et 3.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la solution obtenue lors de l'étape a1) est
5 préparée par simple dissolution dans l'eau de l'hétéropolyacide hydraté (commercial) ou de ses sels (commerciaux) respectant la formule (IV) $C_pA_gMo_mW_nO_{40}H_h \cdot jH_2O$ dans laquelle :

- C est le cation H^+ et/ou un cation ammonium quaternaire substitué ou non substitué,
- p est un nombre entier compris entre 0 et 6,
- 10 - A est le phosphore ou le silicium ou le bore,
- g est 0 ou 1,
- Mo est le molybdène,
- W est le tungstène,
- m est un nombre entier compris entre 1 et 12,
- 15 - n est un nombre entier compris entre 0 et 11,
- $m+n = 12$,
- O est l'oxygène,
- H est l'hydrogène,
- h est un nombre entier compris entre 0 et 3,
- 20 - j est un nombre entier compris entre 0 et 36.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le composé de formule (IV) mis en œuvre lors de l'étape a1) est choisi parmi l'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) hydraté ou l'acide silicomolybdique ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) hydraté ou l'acide boromolybdique ($H_5BMo_{12}O_{40}$) hydraté.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la préparation du composé respectant la
25 formule (III) est réalisée en mélangeant, en solution aqueuse, au moins une source de molybdène et éventuellement une source de tungstène et au moins un oxoacide. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le mélange est effectué jusqu'à l'obtention d'une solution aqueuse préférentiellement limpide dans laquelle la source de molybdène et l'éventuelle source de tungstène sont entièrement dissoutes par l'action dudit oxoacide. Selon un ou plusieurs
30 modes de réalisation, le mélange est réalisé sous agitation, par exemple à une température comprise entre 10 et 100°C, telle qu'à température ambiante ou entre 30 et 100°C (e.g. à reflux), par exemple pendant quelques minutes à plusieurs heures jusqu'à l'obtention d'une solution aqueuse limpide. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ladite solution obtenue à l'issue de l'étape a1) et contenant lesdits composés à structure de Keggin

respectant la formule (III), présente un pH acide (*i.e.*, pH inférieur à 7), préférentiellement inférieur à 5,5.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la source de molybdène employée pour la mise en œuvre de ladite étape a1) est choisie parmi les oxydes de molybdène, les hydroxydes de molybdène, les acides molybdiques et leurs sels, en particulier les sels d'ammonium ou de sodium tels que le molybdate, le dimolybdate, l'heptamolybdate et l'octamolybdate d'ammonium ou le molybdate, le dimolybdate, l'heptamolybdate et l'octamolybdate de sodium, les acides phosphomolybdiques et leurs sels, en particulier les sels d'ammonium ou de sodium tels que le phosphomolybdate d'ammonium ou le phosphomolybdate de sodium, les acides silicomolybdiques et leurs sels, en particulier les sels d'ammonium ou de sodium tels que le silicomolybdate d'ammonium ou le silicomolybdate de sodium, les acides boromolybdiques et leur sels, en particulier les sels d'ammonium ou de sodium tels que le boromolybdate d'ammonium ou le boromolybdate de sodium.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la source éventuelle de tungstène employée pour la mise en œuvre de ladite étape a1) est choisie parmi les oxydes de tungstène, les hydroxydes de tungstène, les acides tungstiques et leurs sels, en particulier les sels d'ammonium ou de sodium tels que le tungstate d'ammonium ou le tungstate de sodium, les acides phosphotungstiques et leurs sels, les acides silicotungstiques et leurs sels, les acides borotungstiques et leurs sels.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le composé oxoacide employé pour la mise en œuvre de ladite étape a1) est choisi parmi les acides siliciques (e.g. acide orthosilicique, métasilicique, pyrosilicique), les acides phosphoriques et les acides boriques.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation et conformément à l'étape a1), ledit composé oxoacide et la source de molybdène et l'éventuelle source de tungstène sont mélangés en solution aqueuse dans des proportions telles que le rapport molaire (oxoacide)/Mo soit compris entre 1/100 et 50, préférentiellement compris entre 1/50 et 25, tel que compris entre 1/20 et 10, et/ou que le rapport molaire W/Mo soit compris entre 0 et 25, préférentiellement compris entre 0 et 11, tel que compris entre 0 et 1.

a2) Dégradation partielle, en solution aqueuse alcaline, du composé issu de l'étape a1) respectant la formule (III), par exemple par l'utilisation d'une base présentant un pKa supérieur ou égal à 12, de préférence supérieur ou égal à 14, de préférence l'hydroxyde de baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2$. L'introduction de la base rendant la solution moins acide, les octaèdres de molybdène et/ou de tungstène des acides hétéropolymolydiques ou

hétéropolytungstiques obtenus à l'issue de l'étape a1) se décondensent pour former des sels respectant la formule (V) $B_qC_pA_gMo_mW_nO_yH_h$ dans laquelle :

- B est le baryum, le calcium, le lithium, le sodium, le potassium, le césium, préférablement B est le baryum,
- 5 - q est un nombre entier compris entre 1 et 11,
- C est le cation H^+ et/ou un cation ammonium quaternaire substitué ou non substitué,
- p est un nombre entier compris entre 0 et 6,
- A est le phosphore ou le silicium ou le bore,
- 10 - g est 0 ou 1,
- Mo est le molybdène,
- W est le tungstène,
- m est un nombre entier compris entre 1 et 12,
- n est un nombre entier compris entre 0 et 11,
- 15 - m+n = 9 ou 11 ou 12,
- O est l'oxygène,
- y est un nombre entier égal à 34 ou 39 ou 40,
- H est l'hydrogène,
- h est un nombre entier compris entre 0 et 3.

20 L'addition de la base dans la solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape a1) peut être réalisée entre quelques minutes à plusieurs heures (e.g entre 2 minutes et 3 heures), par exemple à une température comprise entre 0 et 100°C, de préférence à une température comprise entre 10 et 40°C. Conformément à l'étape a2), la base peut être ajoutée dans des proportions telles que le rapport molaire (base)/Mo soit compris entre 1/1000 et 40, 25 préférablement compris entre 1/100 et 4, tel que compris entre 1/10 et 1.

Conformément à l'étape a2), la base utilisée est préférentiellement de l'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2$. En revanche, la base peut être un composé autre que du $Ba(OH)_2$, telle que l'hydroxyde de lithium LiOH, l'hydroxyde de sodium NaOH, l'hydroxyde de potassium KOH, l'hydroxyde de césium CsOH, l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$.

30 a3) Echange ionique de Ba^{2+} par le cation promoteur (par exemple Ni^{2+} ou Co^{2+}) afin de produire un sel d'hétéropolyanion selon la présente description (*i.e.*, précurseur du catalyseur solide dispersé).

Tout procédé d'échange ionique connu de l'homme du métier peut être mise en œuvre dans l'étape a3), comme par exemple l'utilisation de résines et/ou membranes

échangeuses d'ions. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape a3) est réalisée par ajout, à la solution obtenue à l'issue de l'étape a2), d'un sulfate, phosphate, carbonate, nitrate, halogénure tel que le chlorure par exemple, oxalate, citrate, acétate de métal promoteur, de préférence sulfate de métal promoteur (par exemple le sulfate de nickel ou le sulfate de cobalt) ce qui peut induire, en plus de la formation du sel d'hétéropolyanion selon la présente description, la précipitation d'un sel, par exemple le sulfate de baryum BaSO_4 . L'étape a3) peut être réalisée en quelques minutes à plusieurs heures (e.g. entre 2 minutes et 3 heures) à une température comprise entre 0 et 100°C, de préférence à température comprise entre 10 et 40°C. Conformément à l'étape a3), un métal promoteur de type nickel et/ou cobalt est ajouté dans des proportions telles que le rapport molaire (Co+Ni)/Mo soit compris entre 1/1000 et 50, préférablement compris entre 1/100 et 25, tel que compris entre 1/25 et 10.

Dans ces exemples de l'étape a3), l'échange ionique est effectué à partir de sels de baryum. En revanche, en fonction de la base utilisée dans l'étape a2), l'échange ionique peut être effectué avec un cation autre que Ba^{2+} , tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ ou Ca^{2+} .

a4) Séparation optionnelle du précipité susceptible d'être formé lors de l'étape a3) (e.g. précipité de BaSO_4), de la solution aqueuse contenant l'au moins un sel d'hétéropolyanion selon la présente description. Tout procédé connu de l'homme du métier, tel que la filtration ou la centrifugation, peut être mis en œuvre pour réaliser la séparation.

Dans ces exemples de l'étape a4), la séparation est effectuée à partir de BaSO_4 . En revanche, en fonction de la base utilisée dans l'étape a2) et du précurseur de métal promoteur utilisé dans l'étape a3), la séparation peut être effectuée avec un précipité autre que du BaSO_4 , tel que BaCl_2 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KCl , KNO_3 , NaCl , NaNO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Pour synthétiser un sel d'hétéropolyanion selon la présente description, on peut également utiliser des préparations connues de l'homme de l'art, telles que les préparations décrites dans les brevets FR 2 749 778, FR 2 764 211 et FR 2 935 139.

Le brevet FR 2 749 778 décrit un procédé de préparation de catalyseurs supportés renfermant des métaux des groupes VIB et VIII, ces métaux étant introduits sous forme d'un composé de formule $\text{M}_x\text{AB}_{12}\text{O}_{40}$ dans laquelle M est le cobalt et/ou le nickel, A est le phosphore, le silicium et/ou le bore, B est le molybdène et/ou le tungstène et x prend des valeurs de 2 ou plus, de 2,5 ou plus, ou de 3 ou plus selon que A est le phosphore, le silicium ou le bore respectivement. Le composé de formule $\text{M}_x\text{AB}_{12}\text{O}_{40}$ peut être préparé par

traitement d'un hétéropolyacide de formule $H_yAB_{12}O_{40}$ (où y vaut 3, 4 ou 5 selon la nature de A), par un agent réducteur, et par ajout d'un composé du cobalt et/ou nickel afin de salifier les fonctions acides présentes.

Le brevet FR 2 764 211 décrit un procédé de préparation d'un catalyseur supporté préparé à partir d'un hétéropolycomposé de formule $M_xAB_{11}O_{40}M'C_{z-2x}.tH_2O$ dans laquelle M est le cobalt et/ou le nickel, A est le phosphore, le silicium et/ou le bore, B est le molybdène et/ou le tungstène et M' est le cobalt, le nickel, le fer, le cuivre et/ou le zinc, x prend une valeur comprise entre 0 et 4,5, z une valeur entre 7 et 9, t est un nombre entier variant de 5 à 29 et C est un cation H^+ ou alkylammonium. Le composé est obtenu par différentes étapes d'échange ionique à partir d'un composé de formule $AB_{11}O_{40}M'C_z.tH_2O$. Par exemple, le composé $PCoMo_{11}O_{40}H(NH_4)_6.13H_2O$ est obtenu à partir d'un milieu réactionnel dans lequel est ajouté respectivement l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfate de cobalt ainsi que le nitrate d'ammonium. Le composé $PCoMo_{11}O_{40}H(NH_4)_6.13H_2O$ subit ensuite une première étape d'échange ionique avec par exemple le chlorure de tétraméthylammonium (TMA-Cl) pour former le composé de formule $PCoMo_{11}O_{40}H(TMA)_6.13H_2O$. Ce dernier est ensuite mis en contact d'une solution de perchlorate de cobalt afin de procéder au dernier échange ionique et former le composé souhaité de formule $PCoMo_{11}O_{40}HCo_3$ hydraté.

Le brevet FR 2 935 139 décrit un procédé de préparation d'un catalyseur supporté d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées, ledit catalyseur supporté étant préparé à partir d'un hétéropolycomposé de formule $Ni_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-2,5y}.zH_2O$, dans lequel Ni est le nickel, A est le phosphore, le silicium ou le bore, W est le tungstène, O est l'oxygène, y est égal à 0 ou 2, x est compris entre 3,5 et 4,5 selon la nature A et z est compris entre 0 et 36. Ledit hétéropolycomposé est obtenu, selon une première étape, par réaction entre un hétéropolyacide de type $H_mAW_{12}O_{40}$ et l'hydroxyde de baryum ($Ba(OH)_2$), suivi par une deuxième étape d'échange ionique sur des résines échangeuses de cations, afin de substituer les cations Ba^{2+} par des cations Ni^{2+} .

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un sel d'hétéropolyanion selon la présente description (e.g. contenu dans la solution aqueuse issue de l'étape a)) est choisi parmi les sels suivants : $Ni_{3/2}PMo_{12}O_{40}$, $Ni_2SiMo_{12}O_{40}$, $Ni_3Mo_{12}O_{40}H_2$, $Ni_4SiMo_{11}O_{39}$, $Ni_{7/2}PMo_{11}O_{39}$, $Ni_3SiMo_{11}NiO_{40}H_2$, $Ni_3PMo_{11}NiO_{40}H$, $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$, $Co_2SiMo_{12}O_{40}$, $Co_3Mo_{12}O_{40}H_2$, $Co_4SiMo_{11}O_{39}$, $Co_{7/2}PMo_{11}O_{39}$, $Co_3SiMo_{11}CoO_{40}H_2$, $Co_3SiMo_{11}NiO_{40}H_2$, $Ni_3SiMo_{11}CoO_{40}H_2$, $Co_3PMo_{11}CoO_{40}H$, $Co_3PMo_{11}NiO_{40}H$ et $Ni_3PMo_{11}CoO_{40}H$.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un sel d'hétéropolyanion est choisi parmi les sels suivants : $\text{Ni}_4\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Ni}_{7/2}\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Ni}_3\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}_2$, $\text{Ni}_3\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}$, $\text{Co}_4\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Co}_3\text{SiMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}_2$, $\text{Co}_3\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}_2$, $\text{Ni}_3\text{SiMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}_2$, $\text{Co}_3\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}$, $\text{Co}_3\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}$ et $\text{Ni}_3\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}\text{H}$.

- 5 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un sel d'hétéropolyanion est choisi parmi $\text{Ni}_4\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Ni}_{7/2}\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Ni}_3\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}_2$ et $\text{Ni}_3\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}$. Ces composés présentant des rapports (Co+Ni)/Mo élevés, les rapports Co/Mo et Ni/Mo des feuillettes de MoS_2 générés après sulfuration permettent d'assurer la promotion de l'activité du molybdène. Le catalyseur solide dispersé présente ainsi une activité très améliorée par rapport à l'injection d'un précurseur de molybdène seul ou par rapport à l'injection d'un précurseur de molybdène simultanément à l'injection d'un autre précurseur de nickel et/ou de cobalt indépendant en solution aqueuse.

- 10 Par ailleurs, la concentration en molybdène des solutions ainsi préparées peut aller jusqu'à des valeurs aussi élevées que 4 moles de molybdène par litre de solution aqueuse ce qui permet de limiter la quantité d'eau à introduire dans le procédé.

- 15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le spectre Raman de l'au moins un sel d'hétéropolyanion comprend au moins une bande principale comprise entre 950 et 1010 cm^{-1} caractéristique d'une structure de type Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire substitué. La position exacte des bandes, leurs formes et leur intensités relatives peuvent varier dans une certaine mesure en fonction des conditions d'enregistrement du spectre, tout en restant caractéristiques d'une structure de type Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire substitué, mais également en fonction de la nature chimique du sel d'hétéropolyanion type Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire substitué et du pH de la solution. Les spectres Raman ont été obtenus avec un spectromètre de type Raman dispersif équipé d'un laser argon ionisé (514 nm). Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope équipé d'un objectif $\times 50$ longue distance de travail. La puissance du laser au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 1 mW. Le signal Raman émis par l'échantillon est collecté par un détecteur CCD. La résolution spectrale obtenue est de l'ordre de 1 cm^{-1} . La zone spectrale enregistrée est comprise entre 100 et 1200 cm^{-1} . La durée d'acquisition a été fixée à 60 s pour chaque spectre Raman enregistré.

Etape de mélange de la solution aqueuse avec la charge hydrocarbonée lourde (étape b)

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, on introduit la solution aqueuse contenant l'au moins un sel d'hétéropolyanion selon la présente description dans au moins une portion de

la charge hydrocarbonée lourde de manière à former un mélange, de préférence de manière à former une émulsion.

Pour préparer un mélange tel qu'une émulsion selon l'étape de mélange b) du procédé selon la présente description, la solution aqueuse contenant l'au moins un sel d'hétéropolyanion est mélangée à la charge hydrocarbonée lourde, en présence éventuellement d'au moins un surfactant, par exemple sous une pression absolue comprise entre 0,05 et 20 MPa et/ou à une température comprise entre 0 et 200°C. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'émulsion selon l'étape de mélange b) du procédé selon la présente description est préparée à pression atmosphérique, par exemple à une température inférieure à 95°C, de préférence inférieure à 90°C et de manière particulièrement préférée inférieure à 85°C. Un mélange dans lequel le sel d'hétéropolyanion est dispersé ou une émulsion de type "eau dans huile" peut être ainsi obtenue.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la solution aqueuse contenant l'au moins un sel d'hétéropolyanion est pré-mélangée à une huile hydrocarbonée composée par exemple d'hydrocarbures dont au moins 50% en poids par rapport au poids total de l'huile hydrocarbonée ont une température d'ébullition comprise entre 180°C et 540°C, pour former un mélange de précurseur dilué, en présence éventuellement d'au moins un surfactant, par exemple à une température inférieure à 95°C, de préférence inférieure à 90°C et de manière particulièrement préférée inférieure à 85°C. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la quantité d'huile hydrocarbonée correspond au maximum à 50% en poids, de préférence au maximum à 30% en poids, de manière particulièrement préférée au maximum à 10% en poids (e.g. entre 0,1 et 10% en poids) par rapport au poids de la charge hydrocarbonée lourde.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la solution aqueuse ou le mélange de précurseur dilué est mélangé, par exemple de façon suffisamment active au moyen d'un outil de mélange, avec la charge hydrocarbonée lourde par mélange dynamique (e.g. utilisation d'un rotor) ou statique (e.g. utilisation d'un injecteur) pour obtenir un mélange actif et préférentiellement une émulsion. Dans la présente demande, le terme « mélange actif » signifie un mélange dans lequel le sel d'hétéropolyanion est suffisamment dispersé dans la charge pour permettre la formation du catalyseur solide dispersé par traitement thermique du mélange. Dans la présente description, la solution aqueuse ou le mélange de précurseur dilué n'est pas simplement ajouté à la charge hydrocarbonée lourde.

Toutes les techniques de mélange et d'agitation connues de l'homme du métier peuvent être utilisées pour former un mélange actif (e.g. émulsion). Selon un ou plusieurs modes de

réalisation, le mélange actif (e.g. l'émulsion) se fait à l'aide d'un homogénéiseur de type moulin colloïdal ou rotor-stator tel que l'Ultra-turrax®, à une vitesse d'agitation comprise entre 50 et 24000 tours par minutes, préférentiellement à une vitesse d'agitation comprise entre 300 et 18000 tours par minutes, de manière particulièrement préférée à une vitesse
 5 d'agitation comprise entre 4000 et 12000 tours par minutes, par exemple pendant quelques minutes voire plusieurs heures (e.g. entre 2 minutes et 3 heures).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un surfactant (*i.e.*, émulsifiant, tensioactif) est une molécule amphiphile permettant notamment de stabiliser une émulsion à l'interphase phase huile/phase aqueuse. Pour réaliser une émulsion H/E (Huile dans Eau), il
 10 est préférable d'utiliser un tensioactif à tendance hydrophile. Pour réaliser une émulsion E/H (Eau dans Huile), il est préférable d'utiliser un tensioactif à tendance lipophile. On définit ainsi l'équilibre hydrophile/lipophile (HLB pour « Hydrophilic to Lipophilic Balance » selon la terminologie anglo-saxonne), un critère proposé par « Griffin, W. C. J. Cosmetics Chemists
 1949, 1, 131 » consistant à attribuer à chaque agent de surface une valeur illustrant sa
 15 balance hydrophile-lipophile. La HLB varie de 0 à 20. La valeur 0 correspond à un produit totalement hydrophobe et la valeur 20 correspond à un produit totalement hydrophile. Plus la phase huile est polaire, plus il est préférable d'utiliser un tensioactif hydrophile ; plus la phase huile est non-polaire, plus il est préférable d'utiliser un tensioactif lipophile.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le surfactant mis en œuvre lors de l'étape b) du
 20 procédé selon la présente description est un surfactant non-ionique (ni cationique, ni anionique), et/ou non ionisable, et/ou présentant une HLB comprise entre 0 et 8, tel qu'entre 1 et 8, de préférence entre 2 et 6. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'au moins un surfactant est choisi parmi les esters de sorbitane tels que le monostéarate de sorbitane $C_{24}H_{46}O_6$, le tristéarate de sorbitane $C_{60}H_{114}O_8$, le monolaurate de sorbitane
 25 $C_{18}H_{34}O_6$, le monooléate de sorbitane $C_{24}H_{44}O_6$, le monopalmitate de sorbitane $C_{22}H_{42}O_6$, le trioléate de sorbitane $C_{60}H_{108}O_8$. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la concentration en surfactant est au maximum de 20% en poids, tel que de 10% en poids, par rapport au poids de la charge hydrocarbonée lourde à traiter. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la concentration en surfactant est au maximum de 5% en poids (e.g. entre 0,1
 30 et 5% en poids) par rapport au poids de la charge hydrocarbonée lourde afin de limiter les quantités de surfactant injectées dans le procédé.

Le mélange de la solution aqueuse avec la charge peut être ensuite séché ou injecté tel quel directement dans le réacteur d'hydroconversion ou être injecté avec (le reste de) la charge hydrocarbonée lourde à traiter en amont du réacteur d'hydroconversion.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le mélange est pré-dispersé dans (le reste de) la charge hydrocarbonée lourde à l'aide d'un solvant. Toute coupe d'hydrocarbure telle que les coupes naphta, essence, gasoil, distillat-sous-vide, résidus-sous-vide issues d'un fractionnement ou d'une étape de conversion ou de traitement catalytique ou thermique, des effluents de craquage catalytique (de type HCO pour « Heavy Cycle Oil » selon la terminologie anglo-saxonne), LCO (pour « Light Cycle Oil » selon la terminologie anglo-saxonne), ou toute autre coupe comme des DAO (pour « Desasphalted Oil » selon la terminologie anglo-saxonne) et extraits aromatiques par exemple, peuvent convenir comme solvant. Le solvant utilisé peut également appartenir à la famille des solvants polaires aprotiques tels que la N-méthylpyrrolidone, le diméthylformamide le diméthylacétamide, l'hexaméthylphosphoramidate, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, le nitrosodiméthylamine et la butyrolactone.

Mise en œuvre de l'étape d'hydroconversion (étape c)

Dans le cas de l'injection du mélange (e.g. émulsion) contenant le précurseur du catalyseur solide dispersé en amont du réacteur, selon un ou plusieurs modes de réalisation, le mélange est traité thermiquement en dehors du réacteur à une température inférieure ou égale à 500°C, de préférence à une température inférieure ou égale à 450°C, de préférence comprise entre 200 et 430°C, de préférence en présence d'une source de soufre, tel que de l'H₂S (e.g. H₂S dissous dans la charge hydrocarbonée lourde), de manière à favoriser la décomposition du sel d'hétéropolyanion selon la présente description en présence de soufre, générant ainsi la phase active, c'est-à-dire le catalyseur solide dispersé à base de sulfure de molybdène (et/ou de tungstène) promu par du nickel et/ou du cobalt.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la décomposition de l'au moins un sel d'hétéropolyanion en catalyseur solide dispersé est réalisée avec une pression totale comprise entre 2 MPa et 38 MPa, telle qu'entre 5 MPa et 25 MPa. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la décomposition de l'au moins un sel d'hétéropolyanion en catalyseur solide dispersé est réalisée avec une pression partielle d'H₂S (ppH₂S) comprise entre 0 MPa et 16 MPa, telle qu'entre 0,01 MPa et 5 MPa, particulièrement adaptée pour la formation du catalyseur solide dispersé.

L'H₂S peut provenir par exemple de l'H₂S contenu dans l'hydrogène recyclé vers le réacteur d'hydroconversion ou de la décomposition de molécules organo-soufrées présentes dans la charge ou préalablement introduites (injection de diméthylsulfure, toute charge hydrocarbonée soufrée du type mercaptans, sulfures, essence soufrée, gasoil soufré, distillat sous vide soufré, résidu soufré) dans la charge hydrocarbonée lourde.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le mélange contenant le précurseur du catalyseur solide dispersé est injecté dans au moins une partie de la charge contenant du sulfure d'hydrogène dissous (ou toute autre source de soufre), dans des conditions de température et de pression proches de celles de la zone réactionnelle d'hydroconversion
 5 (e.g. entre 2 et 38 MPa et/ou à une température comprise entre 300 et 500°C), ce qui conduit à la formation du catalyseur solide dispersé qui est ensuite injectée dans le réacteur avec le reste de la charge hydrocarbonée lourde.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le mélange contenant le précurseur du catalyseur solide dispersé est injecté dans une partie ou la totalité de la charge
 10 hydrocarbonée lourde et le précurseur du catalyseur solide dispersé est sulfuré grâce au sulfure d'hydrogène dissous (ou toute autre source de soufre), avant son arrivée dans la zone réactionnelle.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le précurseur du catalyseur solide dispersé est injecté directement dans le réacteur et se sulfure par réaction avec l'H₂S issu de
 15 l'hydrodésulfuration de la charge hydrocarbonée lourde dans l'étape d'hydroconversion.

Une fois formé, le catalyseur solide dispersé circule avec la charge hydrocarbonnée lourde dans le réacteur, préférentiellement de façon continue. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la concentration du catalyseur solide dispersé est comprise entre 1 et 5000 ppm en poids de molybdène par rapport à la charge hydrocarbonnée lourde en entrée du réacteur,
 20 de préférence entre 2 et 1000 ppm en poids, de manière préférée entre 5 et 250 ppm en poids, de manière particulièrement préférée entre 10 et 100 ppm en poids.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, une partie des effluents convertis est recyclée en amont de l'unité opérant le procédé d'hydroconversion, les effluents recyclés contenant du catalyseur solide dispersé recyclé.

25 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape d'hydroconversion est une étape d'hydrocraquage de la fraction lourde 370°C₊ ou 540°C₊ de la charge hydrocarbonnée lourde en fraction plus légère 370°C₋ ou 540°C₋ (HDC₃₇₀₊ ou HDC₅₄₀₊). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape d'hydroconversion est une étape d'hydrodémétallation (HDM) et/ou d'hydrodésasphaltage (HDA_{C7}) et/ou d'hydrodésulfuration (HDS) et/ou
 30 d'hydrodézotation (HDN) et/ou de d'hydroconversion du « Conradson carbon residue » selon la terminologie anglo-saxonne (HDCCR).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape d'hydroconversion est effectuée au moyen d'un ou plusieurs réacteurs triphasiques, qui peuvent être en série et/ou en parallèle. Par exemple, chaque réacteur d'hydroconversion peut être un réacteur de type lit fixe, lit

mobile ou lit bouillonnant en fonction de la charge hydrocarbonée lourde à traiter. Dans l'étape hydroconversion, ladite charge hydrocarbonée lourde est généralement transformée dans des conditions classiques d'hydroconversion d'une fraction hydrocarbonée liquide. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape hydroconversion est opérée sous une
5 pression absolue comprise entre 2 et 38 MPa, de préférence entre 5 et 25 MPa et de manière préférée, entre 6 et 20 MPa, et/ou à une température comprise entre 300 et 500 °C et de préférence comprise entre 350 et 450 °C. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la vitesse spatiale horaire (VVHr) de la charge par rapport au volume de chaque réacteur est
10 comprise entre 0,05 h⁻¹ et 10 h⁻¹, de préférence entre 0,10 h⁻¹ et 2 h⁻¹ et de manière préférée entre 0,10 h⁻¹ et 1 h⁻¹. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la vitesse spatiale horaire (VVHc) de la charge par rapport au volume de catalyseur supporté (*i.e.*, non dispersé) est comprise entre 0,06 h⁻¹ et 17 h⁻¹, de préférence entre 0,12 h⁻¹ et 3 h⁻¹ et de manière préférée entre 0,12 h⁻¹ et 1,6 h⁻¹. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la quantité d'hydrogène mélangée à la charge hydrocarbonée lourde est de préférence comprise entre 50 et 5000
15 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de charge hydrocarbonée lourde liquide, tel qu'entre 100 et 3000 Nm³/m³ et de manière préférée entre 200 et 2000 Nm³/m³.
Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'hydroconversion est mise en œuvre dans un ou plusieurs réacteurs triphasiques d'hydroconversion, qui peuvent être en série et/ou en parallèle, utilisant la technologie des réacteurs à lit bouillonnant. Selon un ou plusieurs
20 modes de réalisation, l'étape d'hydroconversion est mise en œuvre à l'aide de la technologie et dans les conditions du procédé H-Oil™ tel que décrit par exemple dans les brevets US 4,521,295 ou US 4,495,060 ou US 4,457,831 ou US 4,354,852 ou dans l'article Aiche, March 19-23, 1995, Houston, Texas, paper number 46d, "Second generation ebullated bed technology". Dans cette mise en œuvre, chaque réacteur est opéré en lit triphasique fluidisé,
25 également appelé lit bouillonnant. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, chaque réacteur comporte une pompe de recirculation permettant le maintien du catalyseur solide supporté en lit bouillonnant par recyclage continu d'au moins une partie d'une fraction liquide soutirée en tête du réacteur et réinjectée en bas du réacteur.

Le catalyseur solide supporté

30 Le catalyseur solide supporté (*i.e.*, non dispersé) d'hydroconversion utilisé selon la présente description peut comprendre un support (e.g. support amorphe) et une phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII et éventuellement du phosphore.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit support est choisi parmi l'alumine, la silice, la silice-alumine, le dioxyde de titane, le carbone, le charbon et le coke. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le support est l'alumine. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le support respecte au moins une des caractéristiques suivantes :

- 5
- la perte au feu mesurée par calcination à 1000°C est comprise entre environ 1 et 15% en poids par rapport au poids du support avant traitement à 1000°C ;
 - le volume poreux total (VPT) est compris entre 0,5 et environ 2,0 cm³/g (par exemple, tel que mesuré par porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140°, par exemple telle que décrite
- 10
- dans l'ouvrage Rouquerol F. ; Rouquerol J. ; Singh K. « Adsorption by Powders & Porous Solids : Principle, methodology and applications », Academic Press, 1999, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™) ;
 - la surface spécifique est comprise entre 50 et 350 m²/g (par exemple, tel que déterminée par la méthode B.E.T, méthode décrite dans le même ouvrage cité
- 15
- ci-dessus) ; et
 - la distribution poreuse (par exemple, telle que déterminée par la technique de porosimétrie au mercure), est caractérisée comme suit :
- % du volume poreux total compris dans les pores de diamètre moyen inférieur à 100Å : entre 0 et 80% en volume par rapport au volume poreux total du support,
- 20
- % du volume poreux total compris dans les pores de diamètre moyen compris entre 100 et 1000Å : entre 10 et 90% en volume par rapport au volume poreux total du support,
- % du volume poreux total compris dans les pores de diamètre moyen compris
- 25
- entre 1000 et 5000Å : entre 2 et 60%, de préférence entre 3 et 35% en volume par rapport au volume poreux total du support,
 - % du volume poreux total compris dans les pores de diamètre moyen compris entre 5000 et 10000Å : entre 0,5 et 50%, de préférence entre 1 et 30% en volume par rapport au volume poreux total du support,
- 30
- % du volume poreux total compris dans les pores de diamètre moyen supérieur à 10000Å : entre 0 et 20% en volume par rapport au volume poreux total du support.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le pourcentage du volume poreux total compris dans les pores de diamètre moyen supérieur à 1000Å est supérieur à 10% en volume par

rapport au volume poreux total du support et le diamètre moyen des pores de diamètre supérieur à 1000Å est compris entre 1500 et 8000 Å.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit support est en forme de billes, d'extrudés, de pastilles, ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut
5 résulter d'une étape de concassage. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit support se présente sous forme de billes ou d'extrudés.

Le catalyseur solide supporté (*i.e.*, non dispersé) d'hydroconversion utilisé selon la présente description peut contenir un ou plusieurs éléments du groupe VIB et du groupe VIII, et éventuellement du phosphore et/ou d'autres dopants tels que le bore et/ou le fluor.

10 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 1 et 30% en poids exprimé en oxyde métallique, de préférence entre 4 et 20% en poids, de manière particulièrement préférée entre 4 et 12% en poids, par rapport au poids total du catalyseur solide supporté.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en métal du groupe VIII est comprise
15 entre 0,5 et 10% en poids exprimé en oxyde métallique, de préférence entre 1 et 6% en poids, de manière particulièrement préférée entre 1 et 4% en poids, par rapport au poids total du catalyseur solide supporté.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le métal du groupe VIB présent dans la phase active du catalyseur solide supporté mis en œuvre dans le procédé d'hydroconversion selon
20 la présente description est choisi parmi le molybdène, le tungstène et le mélange de ces deux éléments. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le métal du groupe VIB est le molybdène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le métal du groupe VIII présent dans la phase active du catalyseur solide supporté mis en œuvre dans le procédé d'hydroconversion selon
25 la présente description est choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la phase active du catalyseur solide supporté est choisie dans le groupe formé par la combinaison des éléments cobalt-molybdène, nickel-molybdène, cobalt-nickel-molybdène, cobalt-tungstène, nickel-tungstène,
30 cobalt-molybdène-tungstène ou nickel-molybdène-tungstène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la phase active du catalyseur solide supporté est la combinaison des éléments cobalt-molybdène, nickel-molybdène ou cobalt-nickel-molybdène. Selon un ou plusieurs modes de réalisation la phase active du catalyseur solide supporté est le nickel-molybdène.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans le catalyseur solide supporté sous forme oxyde est compris entre 0,05 et 1, tel qu'entre 0,1 et 0,8, et de manière préférée compris entre 0,15 et 0,6.

5 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur solide supporté comprend un dopant tel que du phosphore. Le dopant est un élément ajouté qui en lui-même ne présente aucun caractère catalytique mais qui accroît l'activité catalytique de la phase active. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la teneur en phosphore dans ledit catalyseur solide supporté est comprise entre 0 et 10% en poids de P_2O_5 , tel qu'entre 0,05 et 8% en poids de P_2O_5 , de manière préférée entre 0,3 et 8% en poids de P_2O_5 , de manière particulièrement
10 préférée entre 0,5 et 5% en poids de P_2O_5 , par rapport au poids total du catalyseur solide supporté.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le rapport molaire phosphore sur métal du groupe VIB dans le catalyseur solide supporté est nul ou supérieur ou égal à 0,05, tel que supérieur ou égal à 0,07, de manière préférée compris entre 0,08 et 0,5.

15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les catalyseurs solides supportés utilisés selon la présente description contiennent en outre au moins un dopant choisi parmi le bore et le fluor et un mélange de bore et de fluor.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque les catalyseurs solides supportés contiennent du bore en tant que dopant, la teneur en bore dans ledit catalyseur supporté est
20 comprise entre 0,1 et 10% en poids d'oxyde de bore, tel qu'entre 0,2 et 7% en poids d'oxyde de bore, de manière préférée entre 0,2 et 5% en poids d'oxyde de bore par rapport au poids total du catalyseur solide supporté.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lorsque les catalyseurs solides supportés contiennent du fluor en tant que dopant, la teneur en fluor dans ledit catalyseur solide
25 supporté est comprise entre 0,1 et 10% en poids de fluor, tel qu'entre 0,2 et 7% en poids de fluor, de manière préférée entre 0,2 et 5% en poids de fluor par rapport au poids total du catalyseur solide supporté.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, chaque réacteur de l'étape d'hydroconversion utilise un catalyseur différent adapté à la charge hydrocarbonée lourde qui est envoyée dans
30 chaque réacteur. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, plusieurs types de catalyseurs peuvent être utilisés dans chaque réacteur. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, chaque réacteur peut contenir un ou plusieurs catalyseurs solides supportés..

Le catalyseur solide supporté d'hydroconversion usagé peut, conformément au procédé selon la présente description, être au moins en partie remplacé par du catalyseur solide

supporté frais par soutirage, de préférence en bas du réacteur, et par introduction, soit en haut soit en bas du réacteur, de catalyseur solide supporté frais et/ou usagé et/ou régénéré et/ou réjuvéné, par exemple à intervalle de temps régulier et de manière préférée par saccade ou de façon quasi continue. Le remplacement de catalyseur solide supporté peut être fait tout ou en partie par du catalyseur solide supporté usagé et/ou régénéré et/ou réjuvéné issu du même réacteur et/ou d'un autre réacteur de n'importe quelle étape d'hydroconversion. Le catalyseur solide supporté peut être ajouté avec les métaux sous forme d'oxydes de métaux, avec les métaux sous forme de sulfures de métaux, ou après un préconditionnement. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, pour chaque réacteur, le taux de remplacement du catalyseur solide supporté d'hydroconversion usé par du catalyseur solide supporté frais est compris entre 0,01 kilogramme et 10 kilogrammes par mètre cube de charge hydrocarbonée lourde traitée, et de préférence entre 0,1 kilogramme et 3 kilogrammes par mètre cube de charge hydrocarbonée lourde traitée. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le soutirage et le remplacement sont effectués à l'aide de dispositifs permettant le fonctionnement continu de l'étape d'hydroconversion.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur solide supporté usé soutiré du réacteur est envoyé dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme puis de renvoyer le catalyseur solide supporté régénéré dans l'étape d'hydroconversion. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur solide supporté usé soutiré du réacteur est envoyé dans une zone de réjuvénation dans laquelle on élimine la majeure partie des métaux déposés, avant d'envoyer le catalyseur solide supporté usé et réjuvéné dans une zone de régénération dans laquelle on élimine le carbone et le soufre qu'il renferme puis de renvoyer le catalyseur solide supporté régénéré dans l'étape d'hydroconversion.

25 La charge hydrocarbonée lourde

Les charges hydrocarbonées lourdes susceptibles d'être traitées par le procédé selon la présente description sont des charges hydrocarbonées qui contiennent des hydrocarbures dont au moins 50% en poids, de préférence au moins 65% en poids, de manière particulièrement préférée au moins 80% en poids par rapport au poids de la charge hydrocarbonée lourde, ont une température d'ébullition supérieure à 300°C et au moins 1% en poids ont une température d'ébullition supérieure à 540°C, du soufre à une teneur supérieure à 0,1% en poids, des métaux à une teneur supérieure à 20 ppm en poids et des asphaltènes C7 à une teneur supérieure à 1% en poids, telles que des charges pétrolières lourdes (appelées résidus) et/ou des fractions d'hydrocarbures produites dans une raffinerie.

- Les charges pétrolières lourdes incluent des résidus atmosphériques, des résidus sous vide (e.g. résidus atmosphérique ou sous vide issus d'étapes d'hydrotraitement, d'hydrocraquage et/ou d'hydroconversion), des distillats sous vide frais ou raffinés, des coupes provenant d'une unité de craquage (e.g. unité de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC pour « Fluid
- 5 Catalytic Cracking » selon la terminologie anglo-saxonne), de cokage ou de viscoréduction, des coupes aromatiques extraites d'une unité de production de lubrifiants, des huiles désasphaltées issues d'une unité de désasphaltage, des asphaltes issus d'une unité de désasphaltage, ou une combinaison de ces charges. La charge hydrocarbonée lourde peut contenir en outre une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de charbon (un
- 10 résidu atmosphérique et/ou un résidu sous vide issu par exemple du procédé H-Coal™), un distillat sous vide issue de la liquéfaction directe de charbon, comme par exemple le procédé H-Coal™, ou encore une fraction résiduelle issue de la liquéfaction directe de la biomasse lignocellulosique seule ou en mélange avec du charbon et/ou une fraction pétrolière fraîche et/ou raffinée.
- 15 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les charges pétrolières lourdes sont constituées de fractions d'hydrocarbures issues d'un pétrole brut ou de la distillation atmosphérique d'un pétrole brut ou de la distillation sous vide d'un pétrole brut, lesdites charges contenant une fraction d'au moins 50% en poids par rapport au poids de la charge ayant une température d'ébullition d'au moins 300°C, de préférence d'au moins 350°C et de manière préférée d'au
- 20 moins 375°C et de manière préférée des résidus sous vide ayant une température d'ébullition d'au moins 450°C, de préférence d'au moins 500°C et de manière préférée d'au moins 540°C.

- Les charges hydrocarbonées lourdes traitées par le procédé selon la présente description peuvent contenir des impuretés, comme des métaux, du soufre, des résines, de l'azote, du
- 25 « Conradson Carbon residue » selon la terminologie anglo-saxonne et des insolubles à l'heptane, également appelée asphaltènes C7. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge hydrocarbonée lourde comprend une teneur en métaux supérieure à 50 ppm en poids, et/ou une teneur en soufre supérieure à 0,1% en poids, et/ou une teneur en asphaltènes C7 supérieure à 1% en poids, et/ou une teneur en carbone Conradson
- 30 supérieure à 3% en poids (e.g. supérieure à 5% en poids), par rapport au poids total de la charge hydrocarbonée lourde. Les asphaltènes C7 sont des composés connus pour inhiber la conversion de coupes résiduelles, à la fois par leur aptitude à former des résidus hydrocarbonés lourds, communément appelés coke, et par leur tendance à produire des sédiments qui limitent fortement l'opérabilité des unités d'hydrotraitement et

d'hydroconversion. La teneur en carbone Conradson est définie par la norme ASTM D 482 et représente pour l'homme du métier une évaluation bien connue de la quantité de résidus de carbone produit après une pyrolyse sous des conditions standards de température et de pression.

5 Exemples

Exemple 1 : préparation d'une solution contenant le sel d'hétéropolyanion $Ni_3PMo_{11}NiO_{40}H$ (conforme au procédé selon la présente description)

La solution n°1 est préparée à partir de 17,0 g d'acide phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 17H_2O$ (0,008 mol) dissous dans 75 cm³ d'H₂O, à température ambiante (coloration jaune, translucide). 5,3 g de $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (0,028 mol) sont ajoutés à cette solution, que l'on laisse ensuite sous agitation environ 30 minutes (pas de changement de coloration) avant d'y ajouter 8,4 g de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (0,032 mol). La solution obtenue est laissée sous agitation 2 heures (elle devient opaque, verdâtre) avant d'être filtrée sur fritté pour séparer le précipité de $BaSO_4$ (solide blanc) de la solution de $Ni_3PMo_{11}NiO_{40}H$ (pH voisin de 2,5).

La concentration en molybdène est de 1,1 mole de Mo par litre de solution.

Le spectre Raman de la solution ainsi préparée présente les bandes caractéristiques de l'hétéropolyanion de Keggin lacunaire substitué à 975, 887, 600 et 234 cm⁻¹.

Exemple 2 : préparation d'une solution contenant le sel d'hétéropolyanion $Ni_4SiMo_{11}O_{39}$ (conforme au procédé selon la présente description)

La solution n°2 est préparée à partir de 16,4 g d'acide silicomolybdique $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ (0,008 mol) dissous dans 75 cm³ d'H₂O, à température ambiante (coloration jaune, translucide). 6,1 g de $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (0,032 mol) sont ajoutés à cette solution, que l'on laisse ensuite sous agitation environ 30 minutes (aucun de changement de coloration) avant d'y ajouter 8,4 g de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (0,032 mol). La solution obtenue est laissée sous agitation 2 heures (elle devient opaque, verdâtre) avant d'être filtrée sur fritté pour séparer le précipité de $BaSO_4$ (solide blanc) de la solution de $Ni_4SiMo_{11}O_{39}$ (pH de la solution est voisin de 5).

La concentration en molybdène est de 1,1 mole de Mo par litre de solution.

Le spectre Raman de la solution ainsi préparée présente les bandes caractéristiques de l'hétéropolyanion de Keggin lacunaire à 957, 896, 616 et 240 cm⁻¹.

Exemple 3 : Préparation d'une solution contenant le sel d'hétéropolyanion $Ni_2H_2P_2Mo_5O_{23}$ (conforme à l'invention)

La solution n°3 est préparée par dissolution de 133 g d'oxyde de molybdène (pureté 99,9%), 3,4 g d'hydroxyde de nickel (pureté de 99,5%) et de 5,1 g d'acide orthophosphorique à 85% dans l'eau de manière à avoir un volume total de solution de 75 cm³. Les rapports atomiques Ni/Mo et P/Mo de cette solution sont respectivement de 0,40 et 0,48. Le pH de la solution est de 0,8.

La solution de l'exemple 3 comprend majoritairement le sel de nickel de l'hétéropolyanions de Strandberg $Ni_2H_2P_2Mo_5O_{23}$ d'après la bande Raman caractéristique à 942cm⁻¹.

10 Exemple 4 : mise en émulsion des solutions des exemples 1, 2 et 3 (conforme au procédé selon la présente description)

La mise en émulsion des solutions 1, 2 et 3 est réalisée dans une phase organique lourde contenant des asphaltènes préchauffée à 80°C. La charge hydrocarbonée lourde est un résidu sous vide (RSV), riche en métaux et asphaltènes, dont les principales caractéristiques sont reportées dans le Tableau 1.

Charge hydrocarbonée lourde	RSV
Carbone Conradson (% en poids)	21,6
Asphaltènes C ₇ (% en poids)	12,6
Ni (ppm en poids)	51
V (ppm en poids)	165,9

Tableau 1 : caractéristiques de la charge hydrocarbonée lourde mise en œuvre

Le mélange de la charge hydrocarbure avec la solution de précurseur de catalyseur solide dispersé selon l'invention est réalisé à 80°C, sous agitation à 8000 tr/min au moyen d'un Ultra-turrax®, après ajout dans l'huile du surfactant monooléate de sorbitane (C₂₄H₄₄O₆) à une concentration de 3% en poids par rapport à la charge hydrocarbonée lourde puis ajout de la solution aqueuse contenant le précurseur.

La concentration en molybdène dans le mélange final est de 100 ppm en poids par rapport à la charge hydrocarbonée lourde.

25 Exemple 5 : préparation d'une solution résidu / 2-éthylhexanoate de molybdène (non conforme au procédé selon la présente description)

Préalablement à l'incorporation à la phase organique lourde contenant des asphaltènes, le 2-éthylhexanoate de molybdène est prémélangé mécaniquement avec un distillat sous vide

(DSV) en respectant le rapport massique 2-éthylhexanoate de molybdène/DSV de 0,75%. Par la suite le mélange DSV/2-éthylhexanoate de molybdène est ajoutée à la charge hydrocarbonée lourde de type résidu contenant des asphaltènes, dont les principales caractéristiques sont reportées dans le Tableau 1, de manière à ce que la concentration en molybdène dans le mélange final soit de 100 ppm en poids.

Il est à noter que l'addition d'une source de nickel ou de cobalt n'augmente pas les performances du catalyseur de l'exemple 5 et qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un surfactant pour parvenir à disperser le 2-éthylhexanoate de molybdène dans la phase organique lourde.

10 Exemple 6 : préparation d'un catalyseur NiMo solide supporté sur alumine

Le catalyseur solide supporté a été préparé par imprégnation à sec d'une alumine bimodale par une solution aqueuse contenant des précurseurs de molybdène et nickel. La solution d'imprégnation a été préparée par dissolution, dans 80mL d'eau, de 6g d'oxyde de molybdène et de 1,55g d'hydroxyde de nickel en présence de 2,3g d'acide phosphorique (pureté de 85% dans 15% d'eau) à une température de 90°C. Après l'imprégnation de l'alumine par la solution contenant le molybdène, le nickel et le phosphore, le catalyseur solide supporté a été séché à 120°C pendant 24 heures puis calciné sous air à 450°C pendant 2 heures afin de former les oxydes de nickel et molybdène par décomposition des précurseurs correspondants. C'est sous cette forme d'oxyde, que le catalyseur solide supporté a été chargé dans le réacteur.

Exemple 7 : comparaison des performances en hydroconversion de résidus

Les performances en hydroconversion de résidu des catalyseurs solides dispersés issus des émulsions de l'exemple 4 ont été comparées aux performances du catalyseur dispersé issu du mélange de l'exemple 5.

25 Les performances des catalyseurs solides dispersés ont été comparées en réacteur hybride, c'est-à-dire en réacteur contenant le catalyseur solide à base de nickel et molybdène supporté sur alumine de l'exemple 6 plus le catalyseur solide dispersé.

Les conditions de test pour effectuer l'hydroconversion du résidu en réacteur continu parfaitement agité sont les suivantes :

30 température : 410°C ; pression totale : 16 MPa ; VMH, : 0,1 h⁻¹ (débit volumique de charge hydrocarbonée lourde divisé par le volume total de réacteurs) ; H₂/HC en entrée : 1500 NL/L ; concentration en Mo issu du catalyseur solide dispersé issu des préparations décrites avec les exemples 4 et 5 : 100 ppm en poids par rapport à la charge.

Ces conditions permettent la formation du sulfure de molybdène dispersé par réaction avec l'H₂S issu de l'hydrodésulfuration de la charge hydrocarbonée lourde avec le précurseur.

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 2. On obtient de meilleures performances d'hydrodésasphaltage lorsque le précurseur est conforme au procédé selon la présente description. En l'occurrence, on constate une augmentation de l'hydrodésasphaltage (HDAsC₇) du résidu de 80 à 86, 85 ou 84% avec l'utilisation de solutions contenant les précurseurs de type sel d'hétéropolyanion préparés selon les exemples 1, 2 et 3 par rapport à l'utilisation du 2-éthylhexanoate de molybdène. De plus, avec l'utilisation de solutions contenant les précurseurs de catalyseur solide dispersé de type sel d'hétéropolyanion préparés selon les exemples 1, 2 et 3, la quantité de sédiments formés est plus faible et est diminuée d'au moins un facteur 3 par rapport à l'utilisation du 2-éthylhexanoate de molybdène, ce qui permet d'améliorer l'opérabilité du procédé.

Précurseur	HDAsC ₇ (% poids)	Sédiments IP375 (% poids)
Catalyseur NiMo/alumine de l'exemple 6 + Ni ₃ PMo ₁₁ NiO ₄₀ H de l'exemple 1 (conforme)	86	0,05
Catalyseur NiMo/alumine de l'exemple 6 + Ni ₄ SiMo ₁₁ O ₃₉ de l'exemple 2 (conforme)	85	0,05
Catalyseur NiMo/alumine de l'exemple 6 + Ni ₂ H ₂ P ₂ Mo ₅ O ₂₃ de l'exemple 3 (conforme)	84	0,05
Catalyseur NiMo/alumine de l'exemple 6 + 2-éthylhexanoate de molybdène de l'exemple 5 (non conforme)	80	0,25

Tableau 2 : performances mesurées

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydroconversion d'une charge hydrocarbonée lourde en présence d'hydrogène, d'au moins un catalyseur solide supporté et d'au moins un catalyseur solide dispersé,
 - 5 l'au moins un catalyseur solide dispersé étant obtenu à partir d'au moins un sel d'un hétéropolyanion combinant du molybdène et au moins un métal sélectionné parmi le cobalt et le nickel dans une structure de type Strandberg, Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire substitué.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'au moins un sel d'hétéropolyanion
 - 10 respecte :

la formule (I) suivante $M_{(6-x)/2}H_xP_2Mo_mW_nO_{23}$ dans laquelle :

 - M est le cation Ni^{2+} ou le cation Co^{2+} ,
 - H est l'hydrogène,
 - x est un nombre entier compris entre 0 et 2,
 - 15 - P est le phosphore,
 - Mo est le molybdène,
 - W est le tungstène,
 - m est un nombre entier compris entre 1 et 5,
 - n est un nombre entier compris entre 0 et 4,
 - 20 - m + n = 5,
 - O est l'oxygène,
 - la structure $H_xP_2Mo_mW_nO_{23}$ est l'hétéropolyanion chargé négativement, sa charge étant égale à x-6 ; ou

la formule (II) suivante $C_pX_{x/2}A_gMo_mW_nX'_zO_yH_n$ dans laquelle :

 - 25 - C est le cation H^+ et/ou un cation ammonium quaternaire substitué ou non substitué,
 - p est un nombre entier compris entre 0 et 6,
 - X est le cation Ni^{2+} ou le cation Co^{2+} ,
 - x est un nombre entier compris entre 0 et 11,
 - 30 - p+x est un nombre entier compris entre 3 et 11,
 - A est le phosphore ou le silicium ou le bore,
 - g est 0 ou 1,
 - Mo est le molybdène,

- W est le tungstène,
- m est un nombre entier compris entre 1 et 12,
- n est un nombre entier compris entre 0 et 11,
- $m+n = 9$ ou 11 ou 12,
- 5 - X' est un élément du groupe VIII du tableau périodique,
- z est 0 ou 1,
- $x+z$ est un nombre entier supérieur ou égal à 1,
- O est l'oxygène,
- y est un nombre entier égal à 34 ou 39 ou 40,
- 10 - H est l'hydrogène,
- h est un nombre entier compris entre 0 et 3, et
- la structure $A_g Mo_m W_n X'_z O_y H_h$ est l'hétéropolyanion chargé négativement, sa charge étant égale à $-(p+x)$.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel l'au moins un sel d'hétéropolyanion respecte :

15 la formule (I) suivante $M_{(6-x)/2} H_x P_2 Mo_m W_n O_{23}$ dans laquelle :

- M est le cation Ni^{2+} ou le cation Co^{2+} ,
- H est l'hydrogène,
- x est un nombre entier compris entre 0 et 2,
- 20 - P est le phosphore,
- Mo est le molybdène,
- W est le tungstène,
- m est un nombre entier compris entre 3 et 5,
- n est un nombre entier compris entre 0 et 2,
- 25 - $m + n = 5$,
- O est l'oxygène,
- la structure $H_x P_2 Mo_m W_n O_{23}$ est l'hétéropolyanion chargé négativement, sa charge étant égale à $x-6$; ou

la formule (II) suivante $C_p X_{x/2} A_g Mo_m W_n X'_z O_y H_h$ dans laquelle :

- 30 - C est le cation H^+ et/ou un cation ammonium quaternaire substitué ou non substitué,
- p est un nombre entier compris entre 0 et 2,
- X est le cation Ni^{2+} ou le cation Co^{2+} ,
- x est un nombre entier compris entre 3 et 8,

- $p+x$ est un nombre entier compris entre 3 et 8,
 - A est le phosphore ou le silicium,
 - g est 0 ou 1,
 - Mo est le molybdène,
 - 5 - W est le tungstène,
 - m est un nombre entier compris entre 9 et 12,
 - n est un nombre entier compris entre 0 et 3,
 - $m+n = 11$ ou 12,
 - X' est le nickel ou le cobalt,
 - 10 - z est 0 ou 1,
 - O est l'oxygène,
 - y est un nombre entier égal à 39 ou 40,
 - H est l'hydrogène,
 - h est un nombre entier compris entre 0 et 2, et
 - 15 - la structure $A_gMo_mW_nX'_zO_yH_h$ est l'hétéropolyanion chargé négativement, sa charge étant égale à $-(p+x)$.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'au moins un sel d'hétéropolyanion est choisi parmi les sels suivants : $Co_2H_2P_2Mo_5O_{23}$, $Co_{5/2}HP_2Mo_5O_{23}$, $Co_3P_2Mo_5O_{23}$, $Ni_2H_2P_2Mo_5O_{23}$, $Ni_{5/2}HP_2Mo_5O_{23}$, $Ni_3P_2Mo_5O_{23}$,
20 $Ni_{3/2}PMo_{12}O_{40}$, $Ni_2SiMo_{12}O_{40}$, $Ni_3Mo_{12}O_{40}H_2$, $Ni_4SiMo_{11}O_{39}$, $Ni_{7/2}PMo_{11}O_{39}$, $Ni_3SiMo_{11}NiO_{40}H_2$, $Ni_3PMo_{11}NiO_{40}H$, $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$, $Co_2SiMo_{12}O_{40}$, $Co_3Mo_{12}O_{40}H_2$, $Co_4SiMo_{11}O_{39}$, $Co_{7/2}PMo_{11}O_{39}$, $Co_3SiMo_{11}CoO_{40}H_2$, $Co_3SiMo_{11}NiO_{40}H_2$, $Ni_3SiMo_{11}CoO_{40}H_2$, $Co_3PMo_{11}CoO_{40}H$, $Co_3PMo_{11}NiO_{40}H$ et $Ni_3PMo_{11}CoO_{40}H$.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'au moins un sel d'hétéropolyanion est choisi parmi les sels suivants : $Ni_2H_2P_2Mo_5O_{23}$,
25 $Ni_{5/2}HP_2Mo_5O_{23}$, $Ni_3P_2Mo_5O_{23}$, $Ni_4SiMo_{11}O_{39}$, $Ni_{7/2}PMo_{11}O_{39}$, $Ni_3SiMo_{11}NiO_{40}H_2$, $Ni_3PMo_{11}NiO_{40}H$, $Co_4SiMo_{11}O_{39}$, $Co_{7/2}PMo_{11}O_{39}$, $Co_3SiMo_{11}CoO_{40}H_2$, $Co_3SiMo_{11}NiO_{40}H_2$, $Ni_3SiMo_{11}CoO_{40}H_2$, $Co_3PMo_{11}CoO_{40}H$, $Co_3PMo_{11}NiO_{40}H$ et $Ni_3PMo_{11}CoO_{40}H$.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'au moins un sel d'hétéropolyanion est choisi parmi $Ni_2H_2P_2Mo_5O_{23}$, $Ni_{5/2}HP_2Mo_5O_{23}$, $Ni_3P_2Mo_5O_{23}$, $Ni_4SiMo_{11}O_{39}$, $Ni_{7/2}PMo_{11}O_{39}$, $Ni_3SiMo_{11}NiO_{40}H_2$ et $Ni_3PMo_{11}NiO_{40}H$.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins une des étapes suivantes :
- a) préparation d'une solution aqueuse comprenant l'au moins un sel d'hétéropolyanion;
 - 5 b) pré-mélange de la solution aqueuse avec une huile hydrocarbonée pour former un mélange de précurseur dilué,
 - c) mélange de la solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape a) ou du mélange de précurseur dilué obtenu à l'issue de l'étape b) avec la charge hydrocarbonée lourde pour former un mélange actif ; et
 - 10 d) mise en œuvre de l'étape d'hydroconversion de la charge hydrocarbonée lourde par injection de ladite solution aqueuse obtenue à l'issue de l'étape a), ou dudit mélange de précurseur dilué obtenu à l'issue de l'étape b), ou dudit mélange actif obtenu à l'issue de l'étape c) en amont ou directement dans un réacteur d'hydroconversion contenant l'au moins un catalyseur solide supporté.
- 15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre le traitement thermique de l'au moins un sel d'hétéropolyanion pour former l'au moins un catalyseur solide dispersé.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le traitement thermique est effectué en présence d'au moins un composé soufré.
- 20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la concentration de l'au moins un catalyseur solide dispersé est comprise entre 1 et 5000 ppm en poids de molybdène par rapport à la charge hydrocarbonée lourde en entrée de réacteur.
- 25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape d'hydroconversion est opérée sous une pression absolue comprise entre 2 et 38 MPa, et/ou à une température comprise entre 300 et 500°C et/ou à une vitesse spatiale horaire (VVHr) de la charge par rapport au volume total de réacteur comprise entre 0,05 et 10 h⁻¹ et/ou avec une quantité d'hydrogène mélangée à la charge hydrocarbonée lourde comprise entre 50 et 5000 normaux mètres cube (Nm³) par mètre cube (m³) de
- 30 charge hydrocarbonée lourde liquide.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur solide supporté comprend un support et une phase active comprenant au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII.
- 5 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le support est choisi parmi l'alumine, la silice, la silice-alumine, le dioxyde de titane, le carbone, le charbon et le coke, et/ou la teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 1 et 30% en poids exprimé en oxyde métallique par rapport au poids total du catalyseur solide supporté, et/ou la teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 0,5 et 10% en poids exprimé en oxyde métallique par rapport au poids total du catalyseur solide supporté, et/ou le métal du
10 groupe VIB est choisi parmi le molybdène, le tungstène et le mélange de ces deux éléments, et/ou le métal du groupe VIII est choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge hydrocarbonée lourde contient des hydrocarbures dont au moins 50% en poids ont une
15 température d'ébullition supérieure à 300°C et au moins 1% en poids ont une température d'ébullition supérieure à 540°C, du soufre à une teneur supérieure à 0,1% en poids, des métaux à une teneur supérieure à 20 ppm en poids et des asphaltènes C7 à une teneur supérieure à 1% en poids, par rapport au poids total de la charge hydrocarbonée lourde.
- 20 15. Utilisation d'un sel d'un hétéropolyanion pour l'hydroconversion d'une charge hydrocarbonée lourde dans un réacteur contenant au moins un catalyseur solide supporté, le sel d'hétéropolyanion combinant du molybdène et au moins un métal sélectionné parmi le cobalt et le nickel dans une structure de type Strandberg, Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin lacunaire substitué.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

EP 0 565 205 A1 (STONE & WEBSTER ENG CORP [US]) 13 octobre 1993 (1993-10-13)

FR 3 045 650 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 23 juin 2017 (2017-06-23)

JOCELYN NORTH ET AL: "Efficient hydrodesulfurization catalysts based on Keggin polyoxometalates", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, vol. 508, 14 octobre 2015 (2015-10-14), pages 16-24, XP055500657, AMSTERDAM, NL ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/j.apcata.2015.10.001

ADOLFO ROMERO-GALARZA ET AL: "Analysis of the promotion of CoMoP/AlOHDS catalysts prepared from a reduced HPMo heteropolyacid Co salt", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 280, no. 2, 23 mars 2011 (2011-03-23) , pages 230-238, XP028216795, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2011.03.021 [extrait le 2011-03-30]

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT