

Procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrocraquage à base de zéolithe et son utilisation dans un procédé d'hydrocraquage.

Domaine technique

L'invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrocraquage sans étape
5 de modification chimique et l'utilisation du catalyseur régénéré dans le domaine de l'hydrocraquage. La présente invention concerne également le catalyseur régénéré obtenu par le procédé de régénération selon l'invention.

Technique antérieure

L'hydrocraquage de coupes pétrolières lourdes est un procédé clé du raffinage qui permet de
10 produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, les fractions plus légères telles que essences, carburéacteurs et gazoles légers que recherche le raffineur pour adapter sa production à la demande. Certains procédés d'hydrocraquage permettent d'obtenir également un résidu fortement purifié pouvant constituer d'excellentes bases pour huiles ou une charge valorisable facilement dans une unité de craquage catalytique par exemple. Un
15 des effluents particulièrement ciblés par le procédé d'hydrocraquage est le distillat moyen (fraction qui contient la coupe gazole et la coupe kérosène), mais l'essence produite peut aussi être valorisée en particulier pour alimenter des voies de production d'intermédiaires pétrochimiques selon qu'on intègre au complexe une installation de réformage catalytique ou de vapocraquage. Un autre avantage de l'hydrocraquage est que la mise en œuvre de
20 fonctions hydrogénantes fortes permet l'obtention d'effluents dont les qualités produites sont très attractives en tant que bases carburant. On citera notamment les indices de cétane des gazoles obtenus qui sont parmi les meilleurs du marché, en particulier du fait des conditions d'obtention dans lesquelles le procédé est mis en œuvre et qui induit un degré d'hydrogénation des aromatiques très fort. On peut également citer l'indice de viscosité de l'huile non convertie
25 qui sera particulièrement intéressante pour les motoristes.

Les catalyseurs d'hydrocraquage sont généralement classés sur la base de la nature de leur fonction acide, en particulier les catalyseurs comprenant une fonction acide amorphe de type silice-alumine et les catalyseurs comprenant une fonction craquante zéolithique telle que la zéolithe Y ou la zéolithe beta, voire un mélange de plusieurs zéolithes.

30 Les catalyseurs d'hydrocraquage sont également classés en fonction du produit majoritaire obtenu lors de leur utilisation dans un procédé d'hydrocraquage, les deux produits principaux étant les distillats moyens et le naphta. On entend par « coupe naphta » ou « naphta », la fraction pétrolière ayant un point d'ébullition inférieur à la coupe distillats moyens. La coupe distillats moyens présente généralement des points de coupe compris entre 150 °C et 370 °C
35 pour maximiser la production de kérosène et de gazole. Néanmoins, dans le cas de procédé

orienté spécifiquement à la production de naphta par exemple, le point de coupe inférieur de la coupe distillats moyens peut être augmenté pour accroître les rendements en naphta. Dans ce but, la coupe naphta peut présenter des points d'ébullition compris entre celui des composés hydrocarbonés ayant 6 atomes de carbone par molécule (ou 68°C de point d'ébullition) jusqu'à 216°C et inclut la coupe essence. De même les points de coupe des distillats moyens sont susceptibles de varier pour augmenter les rendements tant que le produit reste aux spéciations en vigueur, elles-mêmes dépendantes de la zone géographique d'utilisation.

Il est connu d'utiliser des catalyseurs à base de zéolithe de type FAU pour produire lesdites coupes légères, essences ou distillats moyens, plus valorisables. Ces solides acides sont le plus souvent utilisés mis en forme dans une matrice aluminique qui sert de liant. Le catalyseur, de type bifonctionnel, est alors obtenu après imprégnation et activation d'une phase métallique sur le précédent support mis en forme. En général il est communément admis que ces catalyseurs sont constitués d'un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène ou le tungstène et d'un métal du groupe VIII choisi parmi le cobalt ou le nickel.

Ce type de catalyseur n'est généralement pas recyclé en boucle courte par le raffineur et le catalyseur est alors mis en décharge pour un recyclage séparé des différents constituants de ce dernier, avec en particulier des métaux repris par des filières métallurgiques. Néanmoins dans certains cas il peut être avantageux de procéder à une ou plusieurs étapes de retraitement du catalyseur en vue de son insertion dans un nouveau cycle catalytique d'une unité d'hydrocraquage. L'art antérieur existant pour se faire comprend les exemples ci-après.

Le brevet US9266099 (Cosmo Oil) décrit un procédé de régénération de catalyseurs d'hydrocraquage, le catalyseur d'hydrocraquage étant constitué d'une zéolithe apportant la fonction acide et d'une phase métallique choisie dans les groupes VIB et VIII et qui porte la fonction hydrogénante. Les catalyseurs usés issus du procédé précité contiennent généralement entre 0,05 et 1% poids de carbone et sont de préférence constitués de platine et de zéolithe USY avec une utilisation en hydrocraquage de cires de Fischer-Tropsch. Le procédé de régénération repose sur une étape préalable de lavage des résidus carbonés de charge présents dans la porosité avant une combustion sous atmosphère oxydante du coke à température intermédiaire comprise entre 250 et 400°C avant un palier à une seconde température plus élevée comprise entre 350 et 550°C. Les exemples de ce brevet nous enseignent qu'il serait préférable de régénérer à une plus haute température, c'est-à-dire 450°C (exemple selon l'invention), plutôt que 430°C (exemple comparatif) si l'objectif est de préserver une haute activité et une haute sélectivité en hydrocraquage.

Le brevet FR2771950 (IFPEN) décrit un procédé de régénération d'un solide acide comprenant au moins un oxyde réfractaire et/ou au moins un tamis moléculaire, ayant été utilisé pour le traitement de charges hydrocarbonées. Pour ce faire, le solide usé est traité en température entre 320 et 550°C en présence d'un précurseur d'oxyde d'azote choisi parmi des anions nitrate ou nitrite, cations nitryl, nitrosyl ou NH_4^+ , ou encore des composés organiques contenant une fonction nitro, nitroso, amino ou ammonium.

Le brevet FR2498477 (IFPEN) décrit un procédé de régénération d'un solide acide constitué également d'au moins un métal choisi parmi les groupes IB, IIB ou VIII. Pour ce faire, le solide usé est traité en température entre 300 et 600°C avant d'être traité à plus basse température en présence de 0,5% à 100% de vapeur d'eau, à moins de 200°C.

De manière générale les procédés de régénération ci-avant ne permettent néanmoins pas de recouvrer les performances du catalyseur dans le cas des solides d'hydrocraquage dits bifonctionnels et ils restent donc peu appliqués par les industriels qui leur préfèrent des catalyseurs frais.

Dans le cas des catalyseurs d'hydrotraitement, des solutions ont été trouvées pour contourner ce problème. L'ajout d'un composé organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement c'est-à-dire sans fonction acide, zéolithe ou silice-alumine notamment, est ainsi bien exemplifié dans la littérature. Leur introduction permet d'améliorer leur activité, pour des catalyseurs qui ont été préparés par imprégnation suivie d'un séchage sans calcination ultérieure. Ces catalyseurs sont souvent appelés «catalyseurs séchés additivés». Afin de pallier au déficit d'activité hydrodésulfurante du catalyseur régénéré, l'Homme du métier peut ainsi avoir recours à un traitement supplémentaire dit de «réjuvénation». Le procédé de réjuvénation consiste à réimprégner le catalyseur régénéré avec une solution contenant des précurseurs métalliques en présence ou non d'additifs organiques ou inorganiques. Ces procédés dits de réjuvénation sont bien connus de l'Homme du métier dans le domaine des distillats moyens. De nombreux brevets tels que par exemple, US 7 906 447, US 8 722 558, US 7 956 000, US 7 820 579, FR 2 972 648, US2017/036202 ou encore CN102463127 proposent ainsi différentes méthodes pour procéder à la réjuvénation des catalyseurs d'hydrotraitement de distillats moyens.

Le document US 7 956 000 notamment décrit un procédé de réjuvénation mettant en contact un catalyseur comprenant un oxyde de métal du groupe VIB et un oxyde de métal du groupe VIII avec un acide et un additif organique dont le point d'ébullition est compris entre 80 et 500°C et une solubilité dans l'eau d'au moins 5 grammes par litre (20°C, pression atmosphérique), éventuellement suivi d'un séchage dans des conditions telles qu'au moins

50% de l'additif soit maintenu dans le catalyseur. Le catalyseur d'hydrotraitement peut être un catalyseur d'hydrotraitement frais ou un catalyseur d'hydrotraitement usé qui a été régénéré.

Le document US2014076780 décrit la méthode d'obtention d'un catalyseur comprenant un support amorphe à base d'alumine, un succinate de dialkyle C1-C4, de l'acide citrique et éventuellement de l'acide acétique, du phosphore et une fonction hydro-deshydrogénante comprenant au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VIB. Le procédé de préparation dudit catalyseur comprend l'imprégnation d'un précurseur catalytique qui peut être à l'état séché, calciné ou régénéré par une solution d'imprégnation comprenant au moins un succinate de dialkyle C1-C4 et l'acide citrique. Le document nous enseigne que ce traitement de réjuvenation permet notamment d'éliminer les phases cristallines réfractaires à la sulfuration qui sont générées au cours des traitement thermiques à haute température.

Beaucoup moins de documents décrivent des procédés de réjuvenation tels que ceux proposés pour les catalyseurs d'hydrotraitement ci-avant, sans doute en raison de la complexité de mise en œuvre, sur des catalyseurs bifonctionnels pour lesquels la fonction hydrogénante, mais aussi la fonction acide doivent être restaurées simultanément. Quelques documents sont néanmoins repris ci-après.

Le brevet US5206194 (Union Oil Company) décrit un procédé de réjuvenation de catalyseurs d'hydrocraquage constitués d'une fonction acide choisie parmi une large liste de zéolithes dont des USY CBV720, CBV712 ou LZ-210 et d'une fonction hydrogénante apportée par un métal du groupe VIII choisi parmi le platine ou le palladium. Le catalyseur usé est constitué de 2 à 20% de carbone et régénéré avant d'être réactivé. Le catalyseur régénéré entre 510°C et 680°C contient moins de 1%poids de carbone et est réjuvené avec une solution constituée de sels d'ammonium, choisis de préférence parmi les nitrate, carbonate ou bicarbonate d'ammonium. Le catalyseur d'hydrocraquage obtenu est mis en œuvre dans des conditions telles que la teneur en azote équivalente est inférieure à moins de 200ppm. Les exemples du document nous enseignent assez clairement qu'une température de régénération optimale relativement élevée, entre 540 et 590°C (respectivement entre 1000 et 1100°F), est nécessaire pour maximiser l'activité convertissante qu'il s'agisse d'une mise en œuvre dans la première étape d'hydrocraquage ou dans la seconde étape, mais dans aucun des cas, cette température ne permet d'atteindre une activité comparable à celle du catalyseur frais. L'étape de réjuvenation permet d'améliorer les performances, mais comme avec une régénération seule, les enseignements nous conduisent à cibler une température de régénération élevée.

La demande de brevet US20130137913 (SHELL) décrit un procédé de réjuvenation d'un catalyseur zéolithique qui est de préférence utilisé pour la transformation de composés oxygénés en oléfines d'au moins quatre atomes de carbone. La fonction acide des catalyseurs

est apportée par une zéolithe 10MR. Le traitement de réjuvenation consiste à traiter le catalyseur avec une solution acide constituée d'acide acétique, oxalique, ou tartrique, ou encore avec une solution ammoniacquée acidifiée constituée de divers acides inorganiques ou organiques choisis parmi HCl, HBr, HI, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, ou l'acide para
5 toluène sulphonique. De surcroit, le catalyseur usé peut être préalablement traité thermiquement en milieu oxydant avec, au choix, O₂, O₃, SO₃, N₂O, NO, NO₂, N₂O₅ à une température comprise entre 550 et 750°C, mais le traitement peut aussi intervenir avant l'étape de réjuvenation avec l'acide organique. Les exemples de ce document nous enseignent qu'une régénération unique conduit à une très forte baisse d'activité et que la réjuvenation
10 améliore les performances, mais ne permet pas d'atteindre des conversions équivalentes à celles du catalyseur frais.

La demande de brevet US2018318822 (EXXON MOBIL) décrit un procédé de régénération et de réjuvenation d'un catalyseur usé. Le catalyseur usé est de nature bifonctionnelle avec une zéolithe ou un mélange de plusieurs zéolithes et une phase métallique composée d'un métal
15 du groupe VIB et d'un métal du groupe VIII. Cette demande de brevet cible une utilisation en déparaffinage catalytique. Le catalyseur usé est d'abord régénéré sous air à une température comprise entre 370 et 710°C pour enlever le coke et obtenir un catalyseur calciné qui est ensuite mis en contact avec une solution contenant un agent complexant, avec un ratio molaire agent complexant par rapport aux métaux de 1,25 à 10. Enfin le catalyseur ainsi réjuvené est
20 uniquement séché à basse température. L'acide citrique est préféré et un glycol peut aussi être utilisé comme agent complexant, et éventuellement les deux peuvent être imprégnés en mélange. Encore une fois, quelles que soient les fonctions du catalyseur illustrées dans les exemples, l'HDS, l'HDN, l'amélioration du point de trouble, qui sont liées à l'activité isomérisante du catalyseur, les performances du catalyseur régénéré à 540°C sont en retrait
25 par rapport à celles du catalyseur frais et une régénération conduit à une amélioration, mais qui reste insuffisante pour revenir aux performances du catalyseur frais.

Il apparaît alors qu'aucune solution technique suffisamment attractive n'existe pour permettre la régénération ou la réjuvenation d'un catalyseur d'hydrocraquage bifonctionnel constitué d'une phase métallique à base de métaux de groupe VIB et du groupe VIII et d'une phase
30 acide constituée d'au moins une zéolithe. Les exemples de la littérature font généralement état d'une activité catalytique ou d'un rendement insuffisant. D'autre part, aucune information n'est fournie sur les performances en hydrogénation des catalyseurs régénérés qui seraient obtenues, mais sur la base des enseignements établis dans le domaine des catalyseurs d'hydrotraitement, il paraît évident qu'une forte dégradation des qualités produits telles que
35 l'indice de cétane du gazole, devrait être subie si l'on ne procède pas à la réjuvenation du catalyseur d'hydrocraquage après une étape de régénération seule.

L'objectif de la présente invention est donc de proposer un procédé de régénération qui conduise au moins à maintenir voire améliorer vis-à-vis du catalyseur frais correspondant, les activités convertissantes et/ou les propriétés hydrogénantes des catalyseurs d'hydrocraquage à base de métaux du groupe VIII et du groupe VIB, ainsi que d'une zéolithe, lesdits catalyseurs
5 ayant été préalablement désactivés au cours d'un cycle de fonctionnement dans des réactions d'hydrocraquage. En particulier, l'invention s'adresse au traitement de catalyseurs usés dans des procédés d'hydrocraquage de charges hydrocarbonées de toute origine (fossile et/ou végétale et/ou animale et/ou issue de plastique) présentant au moins 2%poids de coke et dont la perte d'activité subie est d'au moins 7°C par rapport au catalyseur frais, à un niveau de
10 conversion cible défini préalablement par le raffineur (et typiquement compris entre 60% et 90% de conversion de la charge hydrocarbonée à traiter).

La demanderesse a en effet constaté que de manière surprenante, contrairement aux enseignements récurrents de l'art antérieur, la mise en œuvre d'un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrocraquage usé comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins
15 un métal du groupe VIB et au moins une fonction acide, à une température suffisamment basse, c'est-à-dire inférieure à 460°C, permet d'obtenir un catalyseur d'hydrocraquage avec des performances catalytiques améliorées par rapport aux catalyseurs régénérés à des températures plus élevées et ceci sans avoir besoin d'avoir recours à un traitement de réjuvenation.

20 **Résumé de l'invention**

L'invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrocraquage, ledit catalyseur au moins partiellement usé étant issu d'un catalyseur frais comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, et un support comprenant au moins une zéolithe, ledit procédé comprend au moins une
25 étape de régénération dans laquelle le catalyseur au moins partiellement usé est soumis à un traitement thermique et/ou hydrothermal en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 460°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré, ledit procédé ne comprenant pas d'étape de réjuvenation ultérieure de mise en contact dudit catalyseur régénéré avec au moins un composé organique ou inorganique, acide ou basique.

30 Un avantage de l'invention est de fournir un procédé de régénération opérant à basse température permettant d'obtenir un catalyseur d'hydrocraquage régénéré avec des performances catalytiques améliorées par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur, régénérés à des températures plus élevées, et ceci sans avoir besoin d'avoir recours à un traitement de réjuvenation.

Un autre avantage de l'invention est de fournir un procédé de régénération d'un catalyseur d'hydrocraquage permettant au moins de maintenir vis-à-vis du catalyseur frais correspondant, les activités convertissantes et/ou les propriétés hydrogénantes dudit catalyseur.

On entend ici par « maintien de l'activité », un écart de température à appliquer pour obtenir
5 une conversion cible d'une charge hydrocarbonée, typiquement un distillat sous vide qui soit minimal voire nul par rapport au catalyseur frais et maximal par rapport au catalyseur usé. On entend également par « maintien des performances HDN, HDA et indirectement de l'indice de cétane » le fait de disposer d'un catalyseur régénéré qui présente les performances les plus proches possibles de celles du catalyseur frais et donc les meilleures possibles par rapport au
10 catalyseur usé.

Sans être lié à aucune théorie, il semble que contrairement aux catalyseurs d'hydrotraitement composés uniquement d'oxydes amorphes sans fonction acide zéolithique dans leur support, les catalyseurs d'hydrocraquage forment assez peu de phase cristalline réfractaire à la sulfuration telles que le NiMoO_4 à des températures basses de régénération, ce qui permet
15 d'éviter d'avoir recours à une étape supplémentaire de traitement par réjuvenation avec un composé chimique quelle que soit sa nature et simplifie ainsi le retraitement du catalyseur usé.

Un autre avantage de la présente invention est donc de fournir un procédé de régénération économiquement attractif et environnementalement durable pour les industriels. Ce résultat semble spécifique aux catalyseurs d'hydrocraquage préparés à base de métaux non nobles
20 tels que le nickel, le cobalt, le molybdène ou le tungstène.

La présente invention concerne également l'utilisation du catalyseur régénéré préparé selon le procédé de l'invention dans un procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

La présente invention concerne également le catalyseur régénéré obtenu par le procédé de régénération selon l'invention.

25 Techniques de caractérisation

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.

30 Les différentes teneurs atomiques dans les zéolithes, les précurseurs d'alumine, les supports ou les catalyseurs sont mesurées par fluorescence X, par spectrométrie d'absorption atomique, par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) ou par combustion, en utilisant la méthode la plus adaptée à la valeur mesurée.

- Les teneurs en métal du groupe VIB, en métal du groupe VIII et éventuellement en phosphore dans le catalyseur frais, dans le catalyseur au moins partiellement usé, ou dans le catalyseur régénéré sont exprimées en oxydes après correction de la perte au feu de l'échantillon de catalyseur. Cette correction permet de comparer les teneurs en métaux des catalyseurs frais, au moins partiellement usés et régénérés. La perte au feu du catalyseur correspond à la somme de ses teneurs en eau, en carbone, en soufre, en azote et/ou en tout autre contaminant qui sont éliminés par le traitement thermique appliqué pour la mesure de cette perte au feu. Celle-ci est mesurée après un traitement thermique en four à moufle à 550°C pendant 1,5 heure.
- 10 A l'inverse des teneurs en métaux, les teneurs en carbone ou en soufre dans le catalyseur au moins partiellement usé ou dans le catalyseur régénéré sont exprimées par rapport au poids total du catalyseur considéré, sans correction de la perte au feu.

- Le paramètre cristallin a_0 de la maille élémentaire de la zéolithe ou paramètre de maille, est mesuré par diffraction des rayons X (DRX) selon la norme ASTM 03942-80. La diffraction des rayons X est effectuée avec un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro opérant en réflexion et équipé d'un monochromateur arrière en utilisant la radiation CuK α_1 ($\lambda_{K\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha_2} = 1.5444 \text{ \AA}$).

- D'après la base de données ICDD, fiche PDF 00-012-0348, la phase cristallisée NiMoO $_4$ présente plusieurs raies de diffraction, la raie la plus intense étant située à $d = 3,35 \text{ \AA}$. La distance inter-réticulaire d et la position angulaire q sont reliées par la relation de Bragg (avec n l'ordre de diffraction = 1 et λ la longueur d'onde des rayons X ($1,5406 \text{ \AA}$)) : $2 d \sin(q) = n \lambda$

- Dans la présente description, on entend par "surface spécifique" ou « surface BET » des zéolithes, des supports ou des catalyseurs, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "The Journal of American Society", 60, 309, (1938). Quatre points de pression sont utilisés, $P/P_0 = 0,050, 0,075, 0,100$ et $0,125$. Préalablement à la mesure de l'isotherme d'adsorption - désorption d'azote, l'échantillon est pré-traité à 450°C pendant 4 heures sous vide secondaire (10^{-4} Pa).

La distribution poreuse mesurée par adsorption d'azote a été déterminée par le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH). L'isotherme d'adsorption - désorption d'azote selon le modèle BJH est décrite dans le périodique "The Journal of American Society", 73, 373 (1951) écrit par E.P.Barrett, L.G.Joyner et P.P.Halenda. On entend par "volume poreux total" des zéolithes,

des supports ou des catalyseurs, le volume mesuré par adsorption d'azote pour $P/P_0 = 0,99$, pression pour laquelle il est admis que l'azote a rempli tous les pores.

On entend par « volume mésoporeux » des zéolithes la différence entre le volume poreux total décrit ci-dessus et le volume microporeux. Le volume microporeux est également déterminé à
5 partir de l'isotherme d'adsorption - désorption d'azote, à l'aide de la méthode "t" (méthode de Lippens-De Boer, 1965) qui correspond à une transformée de l'isotherme d'adsorption d'azote comme décrit dans l'ouvrage "Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications" écrit par F. Rouquérol, J. Rouquérol et K. Sing, Academic Press, 1999. Huit points de pression sont utilisés, $P/P_0 = 0,075, 0,100, 0,125, 0,150, 0,175,$
10 $0,200, 0,250$ et $0,300$.

Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... » et « entre et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'était pas le cas et que les valeurs limites n'étaient pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

15 Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage préférée de valeurs de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférée.

20 On entend par « hydrotraitement » des réactions englobant notamment l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodéazotation (HDN) et l'hydrogénation des aromatiques (HDA).

L'hydrocraquage consiste au contraire en toutes les réactions qui impliquent une réduction du point d'ébullition des composés présents dans la charge. En d'autres termes on parle de conversion des composés ayant un point d'ébullition supérieur à une température cible en des
25 produits ayant une température d'ébullition inférieure à cette même température. Le choix de la température dépend du procédé et des charges. Pour un procédé visant à maximiser l'essence, on parle le plus souvent de conversion par rapport à une température voisine de 150 à 200°C , alors que pour un procédé visant à maximiser les distillats moyens (gazole et kérosène), on définira la conversion par rapport à une température comprise entre 350 et
30 385°C environ.

On entend par « fraction X_+ » l'ensemble des composés ayant un point d'ébullition supérieur à cette température X . On entend par « conversion nette de la fraction X_+ » la différence entre le rendement en coupe (ou fraction) de point d'ébullition inférieur à la température X et le rendement en coupe de point d'ébullition inférieur à la température X présente dans la charge

de test rapportée au rendement en coupe de point d'ébullition supérieur à la température X dans la charge, tous les rendements ci-avant étant massiques.

Description de l'invention

- 5 Conformément à l'invention, l'invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrocraquage, ledit catalyseur au moins partiellement usé étant issu d'un catalyseur frais comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, et un support comprenant au moins une zéolithe, ledit
- 10 procédé comprend au moins une étape de régénération dans laquelle le catalyseur au moins partiellement usé est soumis à un traitement thermique et/ou hydrothermal en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 460°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré, ledit procédé ne comprenant pas d'étape de réjuvenation supplémentaire de mise en contact dudit catalyseur régénéré avec au moins un composé organique ou inorganique, acide ou basique.
- 15 Le catalyseur régénéré obtenu par le procédé selon l'invention est issu d'un catalyseur au moins partiellement usé, lui-même issu d'un catalyseur frais, utilisé dans un procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées pendant une certaine période de temps et qui présente une activité sensiblement inférieure au catalyseur frais ce qui nécessite son remplacement.
- 20 On entend par un « catalyseur au moins partiellement usé », un catalyseur déchargé d'un procédé d'hydrocraquage effectué dans les conditions telles que décrites ci-dessous et qui n'a pas subi de traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure à 250°C (souvent aussi appelée étape de régénération). Il peut avoir subi un déshuilage ou une étape de lavage.
- 25 De préférence, on entend par « catalyseur au moins partiellement usé » un catalyseur utilisé dans un procédé d'hydrocraquage de distillats sous vide présentant au moins 2% poids de coke et dont la perte d'activité subie est d'au moins 7°C, de préférence comprise entre 7°C et 60°C, et de manière encore plus préférée, comprise entre 10°C et 40°C, par rapport au catalyseur frais, à un niveau de conversion cible défini préalablement par le raffineur (et
- 30 typiquement compris entre 60% et 90% de conversion de la charge hydrocarbonée à traiter).

Performances cibles

Les performances du catalyseur d'hydrocraquage régénéré obtenu selon l'invention peuvent être comparées selon l'activité convertissante par rapport à un point de coupe défini. Par exemple, on peut évaluer à une température et à des conditions opératoires données, la

fraction de la charge hydrocarbonée ayant un point d'ébullition supérieur à une température donnée, 370°C pour des procédés dits maxi-distillats moyens, ou 175°C pour des procédés dits maxi-naphta, qui est convertie. Un autre moyen d'évaluer le catalyseur est de regarder le rendement en coupes hydrocarbonées d'intérêt dans des conditions données ou pour une

5 conversion donnée, cette-dernière étant définie comme ci-avant. Les coupes dont on cherche à maximiser le rendement peuvent être aussi bien, l'essence lourde, le kérosène ou le gazole selon les points de coupe que le raffineur désirera. Enfin, un dernier critère d'évaluation du catalyseur régénéré selon le procédé de l'invention est sa capacité à réaliser une hydrodéazotation de la coupe hydrocarbonée, soit un pourcentage d'élimination de l'azote

10 organique, ou encore sa capacité à hydrogéner des composés aromatiques, ou encore sa capacité à obtenir des coupes essence, kérosène, gasole ou encore huile non convertie ayant des qualités intéressantes, celles-ci pouvant être toutes celles que le raffineur cherche à maximiser dans son service. A titre d'exemple on citera l'indice de cétane du gazole, l'indice de viscosité de l'huile non convertie, mais d'autres propriétés de produits peuvent aussi être

15 récupérées par l'application du procédé faisant l'objet de l'invention.

Catalyseur frais

Le catalyseur frais utilisé dans un procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées est connu de l'Homme du métier. Il comprend au moins un métal du groupe VIII, au moins un

20 métal du groupe VIB, et un support comprenant au moins une zéolithe tel que décrit ci-dessous.

Le métal du groupe VIB présent dans la phase active du catalyseur frais est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène. Le métal du groupe VIII présent dans la phase active du catalyseur frais est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange

25 de ces deux éléments. La phase active du catalyseur frais est choisie de préférence dans le groupe formé par la combinaison des éléments nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-tungstène, nickel-molybdène-tungstène et nickel-cobalt-molybdène, et de manière très préférée la phase active est constituée de nickel et de molybdène, de nickel et de tungstène ou d'une combinaison nickel-molybdène-tungstène.

30 La teneur en métal du groupe VIII dans le catalyseur frais est inférieure à 20 % poids, de préférence comprise entre 0,03 et 15 % poids, de manière très préférée entre 0,5 et 10 % poids, et de manière encore plus préférée entre 1 et 8 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur frais.

La teneur en métal du groupe VIB dans le catalyseur frais est comprise entre 1 et 50 % poids, de préférence entre 5 et 40 % poids, et de manière plus préférée entre 10 et 35 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur frais.

5 Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB du catalyseur frais est généralement inférieur à 1, de préférence compris entre 0,01 et 0,75, et de manière très préférée compris entre 0,10 et 0,60.

Optionnellement, le catalyseur frais peut présenter en outre une teneur en phosphore généralement inférieure à 15% poids, de préférence comprise entre 0,1 et 10 % poids, de manière très préférée comprise entre 0,1 et 8% poids, et de manière encore plus préférée comprise entre 0,2 et 6% poids de P_2O_5 par rapport au poids total de catalyseur frais.

Par ailleurs, dans le cas où le catalyseur frais comprend du phosphore, le rapport molaire phosphore/(métal du groupe VIB) est généralement compris entre 0,02 et 1, de préférence compris entre 0,04 et 0,8, et de manière très préférée compris entre 0,1 et 0,75.

Selon l'invention, le support comprend au moins une zéolithe. Ladite zéolithe est de préférence choisie parmi les zéolithes appartenant aux groupes FAU (incluant les zéolithes X, Y, USY et toute autre désignation de zéolithes Y ayant subi un traitement de désalumination), BEA, ISV, IWR, IWW, MEL, UWY, MEL, MTW, MTT, MRE, FER ou MFI et de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi les zéolithes 10MR ou 12MR ou encore de préférence parmi les zéolithes des groupes FAU ou BEA. Quelques exemples de zéolithes issues des familles précédentes sans qu'ils n'en restreignent la liste des choix possibles sont cités ci-après : ZSM-5 (MFI), ZSM-11 (MEL), ZSM-12 (MTW), ZSM-23 (MTT), ZSM-35 (FER), ZSM-48 (MRE), CP841E, CP814C, CP811C-300, HSZB25, HSZB30, HSZB150, HSZ931, HSZ940, HSZ980 (BEA), ou Y82, Y84, CP300-56, CBV712, CBV720, CBV760, CBV780, CBV500, HSZ320, HSZ330, HSZ331, HSZ385, HSZ350, HSZ360, HSZ390, HSZ341, ou HSZ371 (FAU, ou USY).

25 De préférence le support comprend une zéolithe USY et/ou une zéolithe Beta, seules ou en mélange, et de manière préférée, il comprend et de préférence est constitué d'une zéolithe USY. Toutes les méthodes de préparation des zéolithes sont susceptibles d'être appliquées à l'obtention des zéolithes utilisées dans la préparation du catalyseur frais.

30 La teneur pondérale en zéolithe dans ledit support est comprise entre 1 et 80 %poids, de préférence, entre 2 et 70 %poids et de manière très préférée, entre 3 et 60 %poids par rapport au poids total dudit support.

Lorsque le support comprend un mélange d'une zéolithe USY et d'une zéolithe Beta, le ratio pondéral de USY par rapport à Beta est compris entre 1 et 20, de préférence entre 1,5 et 18 et de manière encore plus préférée entre 2 et 15.

De préférence, lorsque le support comprend une zéolithe USY, celle-ci présente un paramètre de maille compris entre 24,10 et 24,70 Å, de manière préférée entre 24,15 et 24,60 Å, de manière encore plus préférée entre 24,20 et 24,56 Å, un rapport molaire Si/Al compris entre 2 et 300, de manière préférée entre 2,5 et 150, de manière encore plus préférée entre 2,5 et 100, une surface BET supérieure à 500 m²/g, de manière préférée comprise entre 600 et 1100 m²/g, de manière encore plus préférée entre 750 et 1000 m²/g, un volume mésoporeux compris entre 0,05 et 0,9 mL/g, de manière préférée entre 0,08 et 0,7 mL/g et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 0,6 mL/g.

De préférence, lorsque le support contient une zéolithe Beta, celle-ci présente un rapport molaire Si/Al compris entre 5 et 300, de manière préférée entre 6 et 200, de manière encore plus préférée entre 6 et 100, une surface BET supérieure à 500 m²/g, de manière préférée comprise entre 550 et 900 m²/g, de manière encore plus préférée entre 550 et 800 m²/g, un volume mésoporeux compris entre 0,05 et 0,9 mL/g, de manière préférée entre 0,1 et 0,9 mL/g et de manière encore plus préférée entre 0,15 et 0,85 mL/g.

15

Le support peut également avantageusement comprendre au moins un liant oxyde et de préférence un solide poreux choisi dans le groupe constitué par les alumines, les silices, les silices-alumines ou encore les oxydes de titane, de bore, de zircon ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice-alumine. De préférence, le liant est à base d'alumine ou de silice ou de silice-alumine.

Lorsque le liant oxyde est à base d'alumine, il contient plus de 50 % poids d'alumine par rapport au poids total du support et, de façon générale, il contient uniquement de l'alumine ou de la silice-alumine telle que définie ci-dessous.

De préférence, le liant oxyde comprend de l'alumine. L'alumine peut avantageusement se présenter sous toutes ses formes connues de l'Homme du métier. De préférence, l'alumine est choisie dans le groupe composé par les alumines alpha, rho, chi, kappa, éta, gamma. De manière très préférée, l'alumine est l'alumine gamma.

Dans un autre mode de réalisation, le liant oxyde est une silice-alumine contenant au moins 50 % poids d'alumine par rapport au poids total dudit liant oxyde. La teneur en silice dans le liant est inférieure à 50 % poids par rapport au poids total du support, le plus souvent inférieure à 45 % poids, de préférence inférieure à 40 % poids.

Lorsque le liant dudit catalyseur est à base de silice, il contient plus de 50 % poids de silice par rapport au poids total du liant et, de façon générale, il contient uniquement de la silice.

De préférence, le support comprenant au moins une zéolithe présente avantageusement un volume poreux total compris entre 0,15 et 1,2 cm³.g⁻¹, de préférence entre 0,18 et 1,1 cm³.g⁻¹, et de manière très préférée entre 0,2 et 1,0 cm³.g⁻¹.

- 5 La surface BET du support comprenant au moins une zéolithe est avantageusement supérieure à 150 m².g⁻¹, de préférence comprise entre 150 et 900 m².g⁻¹, de manière très préférée entre 180 et 850 m².g⁻¹, et de manière encore plus préférée entre 200 et 800 m².g⁻¹.

Le support se présente avantageusement sous forme de billes, d'extrudés, de pastilles ou d'agglomérats irréguliers et non sphériques dont la forme spécifique peut résulter d'une étape de concassage.

- 10 Le catalyseur frais peut également comprendre en outre au moins un composé organique contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre avant sulfuration. De tels additifs sont connus de l'Homme du métier. Généralement, le composé organique est choisi parmi un composé comportant une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction carboxylique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, 15 carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

- La teneur en composé(s) organique(s) contenant de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou du soufre sur le catalyseur frais est comprise entre 1 et 30 % poids, de préférence entre 1,5 et 25 % poids, et de manière plus préférée entre 2 et 20 % poids par rapport au poids total du 20 catalyseur frais.

- La préparation du catalyseur frais est connue de l'Homme du métier et comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux du groupe VIII et du groupe VIB et éventuellement du phosphore et/ou du composé organique sur le support comprenant au moins une zéolithe, suivie d'un séchage, puis d'une calcination optionnelle permettant 25 d'obtenir les métaux sous leurs formes oxydes. Avant son utilisation dans un procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées, le catalyseur frais est généralement soumis à une sulfuration afin d'obtenir les métaux sous leurs formes sulfurées ou partiellement sulfurées telle que décrite ci-dessous.

- Selon une variante de l'invention, lorsqu'un composé organique est présent, le catalyseur frais 30 n'a pas subi de calcination lors de sa préparation, c'est-à-dire que le précurseur catalytique imprégné n'a pas été soumis à une étape de traitement thermique à une température supérieure à 200°C sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non.

- Selon une autre variante de l'invention, le catalyseur frais a subi une étape de calcination lors 35 de sa préparation, c'est-à-dire que le précurseur catalytique imprégné a été soumis à une

étape de traitement thermique à une température comprise entre 200 et 1000°C et de préférence entre 250 et 750°C, pendant une durée typiquement comprise entre 15 minutes et 10 heures, sous une atmosphère inerte ou sous une atmosphère contenant de l'oxygène, en présence d'eau ou non.

5 Catalyseur utilisé

Au cours du procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées, du coke, du soufre et de l'azote ainsi qu'éventuellement d'autres contaminants issus de la charge tels que le silicium, l'arsenic et des métaux se forment et/ou se déposent sur le catalyseur et transforment le catalyseur frais en un catalyseur au moins partiellement utilisé.

10 On entend par un « catalyseur au moins partiellement utilisé », un catalyseur déchargé d'un procédé d'hydrocraquage effectué dans les conditions telles que décrites ci-dessous et qui n'a pas subi de traitement thermique sous un gaz contenant de l'air ou de l'oxygène à une température supérieure à 250°C (souvent aussi appelée étape de régénération). Il peut avoir subi un déshuilage ou une étape de lavage.

15 De préférence, on entend par « catalyseur au moins partiellement utilisé » un catalyseur utilisé dans un procédé d'hydrocraquage de distillats sous vide présentant au moins 2 % poids de coke et dont la perte d'activité subie est d'au moins 7°C, de préférence comprise entre 7°C et 60°C, de manière encore plus préférée, entre 10°C et 40°C, par rapport au catalyseur frais, à un niveau de conversion cible défini préalablement par le raffineur (et typiquement compris
20 entre 60% et 90% de conversion de la charge hydrocarbonée à traiter).

Le catalyseur au moins partiellement utilisé est composé d'un support comprenant au moins une zéolithe et d'une phase hydrogénante formée d'au moins un métal du groupe VIB, d'au moins un métal du groupe VIII, ainsi que du carbone, du soufre, de l'azote et optionnellement d'autres contaminants issus de la charge tels que l'arsenic et des métaux.

25 Les teneurs en métaux du groupe VIB et du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur au moins partiellement utilisé sont sensiblement identiques aux teneurs dans le catalyseur frais dont il est issu.

On entend par « sensiblement identique » que chacun des éléments métalliques cités est présent dans les mêmes proportions que dans le catalyseur frais initial à 5% relatif près.

30 On notera que le terme "coke" ou « carbone » dans la présente demande désigne une substance à base d'hydrocarbures déposée sur la surface du catalyseur au moins partiellement utilisé lors de son utilisation, cette substance ayant une structure fortement cyclisée et condensée.

Le catalyseur au moins partiellement utilisé contient notamment du carbone à une teneur généralement supérieure à 2 %poids, de préférence comprise entre 2,5 % et 40 %poids, de manière très préférée entre 3 et 30 % poids, et de manière encore plus préférée entre 3,5 et 25 % poids par rapport au poids total du catalyseur au moins partiellement utilisé.

5 Régénération

Le procédé de régénération selon l'invention du catalyseur au moins partiellement utilisé comprend une étape d'élimination, au moins partielle, du coke, du soufre et de l'azote à relativement basse température. Selon l'invention, le catalyseur au moins partiellement utilisé est soumis à un traitement thermique et/ou hydrothermal en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 460°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré.

Même si cela est possible, la régénération n'est de préférence pas réalisée en conservant le catalyseur chargé dans le réacteur d'hydrocraquage (régénération *in-situ*). De préférence, le catalyseur au moins partiellement utilisé est donc extrait du réacteur et traité dans une installation de régénération afin d'effectuer la régénération dans ladite installation (régénération *ex-situ*).

L'étape de régénération est de préférence précédée d'une étape de déshuilage. L'étape de déshuilage comprend de préférence la mise en contact du catalyseur au moins partiellement utilisé avec un courant de gaz inerte (c'est-à-dire essentiellement exempt d'oxygène), de préférence dans une atmosphère d'azote ou analogue, à une température comprise entre 200°C et 400°C, de préférence entre 250°C et 350°C. Le débit de gaz inerte en terme de débit par unité de volume du catalyseur est compris entre 5 et 150 NL.L⁻¹.h⁻¹. L'étape de déshuilage a une durée comprise de préférence entre 3 et 7 heures. Elle peut avantageusement être réalisée dans l'unité d'hydrocraquage, mais peut être réalisée aussi *ex-situ* comme l'étape de régénération proprement dite.

Dans un mode de réalisation, l'étape de déshuilage peut être réalisée par des hydrocarbures légers, par traitement à la vapeur ou tout autre procédé analogue.

Dans un mode préféré l'étape de déshuilage est remplacée par une étape de lavage avec une charge hydrocarbonée plus légère que celle mise en œuvre dans le procédé d'hydrocraquage, par exemple, un gazole, ou un solvant liquide à température ambiante, de préférence un composé aromatique comme le toluène ou le xylène. Le lavage est effectué à une température inférieure à 250°C et peut être opéré en continu selon un montage en lit traversé, ou à reflux.

L'étape de déshuilage permet d'éliminer les hydrocarbures solubles qui pourraient s'avérer dangereux dans l'étape de régénération, car présentant des risques d'inflammabilité sous atmosphère oxydante.

Selon l'invention, l'étape de régénération consiste en un traitement thermique et/ou hydrothermal en présence d'un gaz contenant de l'oxygène, selon toute technique connue de l'Homme du métier. Ce traitement peut être effectué par exemple en lit traversé, en lit léché ou en atmosphère statique. Par exemple, le four utilisé peut être un four rotatif tournant ou un
5 four vertical à couches traversées radiales ou encore un four à bandes.

Selon l'invention, la régénération du catalyseur au moins partiellement usé est réalisée à une température comprise entre 350°C et 460°C, de préférence entre 360 et 450°C, de manière préférée entre 370 et 430°C, et de manière encore plus préférée entre 380 et 420°C. La durée de la régénération est de préférence supérieure à 1 heure, plus préférablement comprise entre
10 1 et 100 heures, de manière préférée entre 1,5 et 25 heures et de manière particulièrement préférée entre 2 et 10 heures. La teneur en oxygène dudit gaz est inférieure à celle de l'air (20% v/v), de manière préférée elle est comprise entre 2 et 20% v/v, de manière plus préférée entre 5 et 20% v/v, et de manière encore plus préférée le gaz utilisé est de l'air seul.

La teneur en eau dudit gaz est avantageusement comprise entre 0 et 1000 g d'eau par kg d'air sec, de préférence entre 0 et 500 g d'eau par kg d'air sec, de manière préférée entre 0 et 250 g d'eau par kg d'air sec, et de manière encore plus préférée entre 0 et 100 g d'eau par kg d'air sec.
15

De manière préférée, l'étape de régénération est effectuée dans un flux de gaz contenant de l'oxygène. Le débit de gaz en terme de débit par unité de volume du catalyseur au moins partiellement usé est de préférence compris entre 20 et 2000 NL.L⁻¹.h⁻¹, plus préférablement entre 30 et 1000 NL.L⁻¹.h⁻¹, et de manière particulièrement préférée entre 40 et 500 NL.L⁻¹.h⁻¹.
20

Dans une variante du procédé de régénération, un ou plusieurs paliers de température sont effectués à des températures inférieures aux températures maximales de l'étape de régénération.

Dans une variante préférée, la teneur en oxygène dudit gaz est progressivement augmentée d'une teneur comprise entre 2 et 10% v/v à une teneur maximale inférieure ou égale à 20% v/v au cours d'au moins un des paliers de régénération réalisés en un seul pas ou en incluant des paliers avec des proportions d'oxygène intermédiaires, de préférence la teneur en oxygène est progressivement augmentée lors du dernier palier de régénération réalisé entre
25 30 350 et 460°C.

Dans le cas où le catalyseur au moins partiellement usé est soumis à un traitement hydrothermal, celui-ci peut être réalisé à la place de ou en combinaison avec un traitement thermique sans vapeur d'eau.

Conformément à l'invention, ledit procédé ne comprend pas d'étape de réjuvenation ultérieure de mise en contact dudit catalyseur régénéré avec au moins un composé organique ou
35

inorganique, acide ou basique, ledit composé organique étant de préférence choisi parmi des composés organiques complexants et/ou chélatants et/ou polaires.

Le catalyseur régénéré comprend une phase métallique formée d'au moins un métal du groupe VIB et d'au moins un métal du groupe VIII et un support comprenant au moins une
5 zéolithe. Suite à la régénération, la fonction hydrogénante comprenant les métaux du groupe VIB et du groupe VIII du catalyseur régénéré se trouve sous une forme partiellement oxydée. Avantageusement, il contient moins de NiMoO_4 (d'après l'aire de la raie de diffraction située à la distance inter-réticulaire $d = 3,35 \text{ \AA}$) que si le catalyseur avait été régénéré à plus haute température, c'est-à-dire à une température strictement supérieure à 460°C . De préférence,
10 le catalyseur ne contient pas ou uniquement des traces de phases cristallisées telles que le NiMoO_4 .

Les teneurs en métaux du groupe VIB et du groupe VIII et optionnellement en phosphore dans le catalyseur régénéré sont sensiblement identiques aux teneurs du catalyseur au moins partiellement usé et aux teneurs du catalyseur frais dont il est issu. Pour ce faire, les teneurs
15 sont exprimées par rapport au poids du catalyseur après correction par la perte au feu (comme décrit dans la partie « Techniques de caractérisation »). Encore une fois, on entend par « sensiblement identique » que chacun des éléments métalliques cités est présent dans les mêmes proportions à 5% relatif près que dans le catalyseur au moins partiellement usé ou dans le catalyseur frais dont il est issu.

20 Le catalyseur régénéré se caractérise par une surface BET supérieure à 80%, de préférence supérieure à 85% et de manière très préférée supérieure à 90% de celle du catalyseur frais correspondant.

Le volume poreux total du catalyseur régénéré est généralement supérieur à 80%, de préférence supérieur à 85% et de manière très préférée supérieur à 90% de celui du catalyseur
25 frais correspondant.

Le catalyseur régénéré obtenu dans l'étape de régénération contient du carbone résiduel à une teneur inférieure à 2% poids, de préférence inférieure à 1,5% poids, de manière particulièrement préférée inférieure à 1% poids et de manière très préférée comprise entre 0,01 et 0,8% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré. Le catalyseur régénéré
30 peut aussi ne pas contenir de carbone résiduel.

Le catalyseur régénéré peut contenir du soufre résiduel à une teneur inférieure à 3 % poids, de préférence inférieure à 2% poids, de manière préférée comprise entre 0,01% et 1,5 % poids, et encore plus préférentiellement entre 0,1% et 1,2% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré. Le catalyseur régénéré peut aussi ne pas contenir de soufre résiduel.

Optionnellement, le catalyseur régénéré peut présenter en outre une faible teneur en contaminants issus de la charge traitée par le catalyseur frais dont il est issu tels que de l'arsenic, du mercure, et des métaux tels que du nickel, du vanadium, du fer, du calcium, du sodium.

- 5 De préférence, la teneur en arsenic ou en mercure est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 1000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

- De préférence, la teneur pour chaque métal qui ne serait pas présent dans la formulation initiale du catalyseur frais, est inférieure à 1% poids et de manière très préférée inférieure à
10 5000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré.

Un autre objet de l'invention concerne le catalyseur obtenu par le procédé de régénération selon l'invention.

Sulfuration (étape optionnelle)

- 15 Avant son utilisation dans un procédé d'hydrocraquage, il est avantageux de transformer le catalyseur régénéré obtenu selon le procédé selon l'invention en un catalyseur sulfuré afin d'obtenir les métaux sous leurs formes sulfurées ou partiellement sulfurées. Cette étape d'activation ou de sulfuration s'effectue par les méthodes bien connues de l'Homme de l'art, et avantageusement sous une atmosphère sulfo-réductrice en présence d'hydrogène et
20 d'hydrogène sulfuré.

- Ledit catalyseur régénéré est avantageusement sulfuré de manière *ex situ* ou *in situ*. Les agents sulfurants sont le gaz H_2S , le soufre élémentaire, le CS_2 , les mercaptans, les sulfures et/ou polysulfures, les coupes hydrocarbonées à point d'ébullition inférieur à 400°C contenant des composés soufrés ou tout autre composé contenant du soufre utilisé pour l'activation des
25 charges hydrocarbures en vue de sulfurer le catalyseur. Lesdits composés contenant du soufre sont avantageusement choisis parmi les disulfures d'alkyle tel que par exemple le disulfure de diméthyle (DMDS), les sulfures d'alkyle, tel que par exemple le sulfure de diméthyle, les thiols tel que par exemple le n-butylmercaptan (ou 1-butanethiol) et les composés polysulfures de type tertiononylpolsulfure. Le catalyseur peut également être
30 sulfuré par le soufre contenu dans la charge à désulfurer. De manière préférée, le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence d'un agent sulfurant et d'une charge hydrocarbonée. De manière très préférée le catalyseur est sulfuré *in situ* en présence d'une charge hydrocarbonée additivée de disulfure de diméthyle.

Procédé d'hydrocraquage

Enfin, un autre objet de l'invention est l'utilisation du catalyseur régénéré selon le procédé de l'invention dans des procédés d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.

Le procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées peut être réalisé dans un ou plusieurs réacteurs en série du type lit fixe avec recycle dans les diverses sections d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage qui le composent. Ces schémas sont bien connus du raffineur et peuvent être modulés en fonction des besoins en sélectivités ou en activité et rendements. On citera notamment les procédés en deux étapes avec recyclage au second réacteur, les procédés en une étape sans recyclage, les procédés en une étape avec recyclage au réacteur d'hydrotraitement ou encore recyclage au réacteur d'hydrocraquage. Toutes les variantes connues de l'Homme du métier peuvent être appliquées à l'utilisation du catalyseur selon l'invention. Autrement dit si le raffineur intègre d'autres étapes telles que par exemple un hydrotraitement en amont ou en aval de l'hydrocraquage, cela reste dans le domaine d'utilisation envisageable selon l'invention.

Le procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées est effectué en présence d'un catalyseur régénéré selon le procédé selon l'invention dans au moins un des réacteurs le composant. Il peut également être effectué en présence d'un mélange d'un catalyseur régénéré et d'un catalyseur frais ou de toute autre origine.

La phase métallique, la phase acide et le support du catalyseur frais peuvent être identiques ou non à celles et ceux présents dans le catalyseur régénéré. En particulier, dans le cas où les performances du catalyseur régénéré ne sont pas intégralement identiques à celles affichées par le catalyseur frais correspondant, le raffineur peut décider d'enchaîner un ou plusieurs autres catalyseurs frais présentant des performances catalytiques différentes de sorte que l'enchaînement réponde aux exigences du procédé. Les performances catalytiques ainsi ajustées peuvent être l'activité, le rendement ou la sélectivité dans les produits hydrocarbonés d'intérêt ou encore l'HDN, l'hydrogénation des aromatiques ou des propriétés de produits plus fines telles que l'indice de cétane du gazole ou l'indice de viscosité de l'huile non convertie sans que ces seules propriétés cibles ne constituent une limitation à l'objet de la présente invention.

Dans ces procédés d'hydrocraquage, les conditions opératoires sont celles décrites ci-dessous. Elles peuvent varier dans le cas où plusieurs réacteurs d'hydrocraquage composeraient le procédé selon les règles de mise en œuvre bien connues de l'Homme du métier.

De manière avantageuse, le catalyseur selon l'invention est utilisé dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention après une section dite de prétraitement contenant un ou plusieurs catalyseur(s) d'hydrotraitement pouvant être tout catalyseur connu de l'Homme du

métier et qui permet de réduire la teneur en certains contaminants de la charge tels que l'azote, le soufre ou les métaux. Les conditions d'opération (vitesse volumique horaire, température, pression, débit d'hydrogène, débit d'hydrocarbures, configuration réactionnelle, etc..) de cette section dite de prétraitement peuvent être diverses et variées en accord avec le savoir de
5 l'Homme du métier.

Charges

Des charges très variées peuvent être traitées par les procédés d'hydrocraquage selon l'invention. La charge mise en œuvre dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention est de préférence une charge hydrocarbonée dont au moins 5% poids des composés présentent
10 un point d'ébullition initial supérieur à 300 °C et un point d'ébullition final inférieur à 650 °C, de préférence dont au moins 30% poids, de manière préférée dont au moins 50% poids et de manière plus préférée dont au moins 75% poids des composés, présentent un point d'ébullition initial supérieur à 300 °C et un point d'ébullition final inférieur à 650 °C.

La charge est avantageusement choisie parmi les LCO (Light Cycle Oil, gazoles légers issus
15 d'une unité de craquage catalytique), les distillats atmosphériques, les distillats sous vide tels que par exemple les gazoles issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le craquage catalytique à lit fluidisé (ou FCC pour Fluid Catalytic Cracking selon la terminologie anglo-saxonne), le coker ou la viscoréduction, les charges provenant d'unités d'extraction d'aromatiques des bases d'huile lubrifiante ou issues du déparaffinage au solvant
20 des bases d'huile lubrifiante, les distillats provenant de procédés de désulfuration ou d'hydroconversion en lit fixe ou en lit bouillonnant de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide) et/ou d'huiles désasphaltées, et les huiles désasphaltées, les paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch, prises seules ou en mélange. On peut citer des charges d'origines renouvelables (telles que huiles végétales, graisses animales, huile de
25 conversion hydrothermale ou de pyrolyse de la biomasse lignocellulosique) ainsi que des huiles de pyrolyse de plastique. La liste ci-dessus n'est pas limitative. Lesdites charges ont de préférence un point d'ébullition T5 supérieur à 300 °C, de manière préférée supérieur à 340 °C, c'est à dire que 95% des composés présents dans la charge ont un point d'ébullition supérieur à 300 °C, et de manière préférée supérieur à 340 °C.

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

manière préférée entre 0,2 et 4 % poids et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 3 % poids.

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

5 poids.

La charge peut éventuellement contenir des asphaltènes. La teneur en asphaltènes est généralement inférieure à 3000 ppm poids, de manière préférée inférieure à 1000 ppm poids, et de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids.

De manière avantageuse, lorsque le catalyseur obtenu selon le procédé selon l'invention est

10 mis en œuvre après une section d'hydrotraitement telle que décrite précédemment, les teneurs en azote, soufre, métaux ou asphaltènes du liquide injecté dans le procédé selon l'invention mettant en œuvre le catalyseur obtenu selon le procédé selon l'invention sont réduites. De manière préférée, la teneur en azote organique de la charge traitée dans le procédé d'hydrocraquage selon l'invention est alors comprise, après hydrotraitement, entre 0 et 200

15 ppm, de préférence entre 0 et 50 ppm, et de manière encore plus préférée entre 0 et 30 ppm. La teneur en soufre est de préférence inférieure à 1000 ppm et celle en asphaltène est de préférence inférieure à 200 ppm alors que la teneur en métaux (Ni ou V) est inférieure à 1 ppm.

Le procédé d'hydrocraquage selon l'invention peut comprendre une étape de fractionnement

20 entre le prétraitement de la charge et le ou les réacteur(s) d'hydrocraquage mettant en œuvre le catalyseur selon l'invention. Dans le cas préféré où le procédé d'hydrocraquage est opéré sans fractionnement (gaz et liquide) entre le prétraitement et le ou les réacteur(s) d'hydrocraquage mettant en œuvre le catalyseur obtenu selon le procédé selon l'invention, l'azote et le soufre éliminés du liquide après le prétraitement se trouvent injectés sous la forme

25 de NH_3 et d' H_2S dans le(s) réacteur(s) contenant le catalyseur selon l'invention.

Conditions opératoires du procédé d'hydrocraquage

De préférence, le procédé d'hydrocraquage de ladite charge hydrocarbonée est mis en œuvre à une température comprise entre 200 °C et 480 °C, à une pression totale comprise entre 1 MPa et 25 MPa, avec un ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée

30 compris entre 80 et 5000 L/L et à une Vitesse Volumique Horaire (VVH) définie par le rapport du débit volumique de charge hydrocarbonée par le volume de catalyseur chargé dans le réacteur comprise entre 0,1 et 50 h^{-1} .

De préférence, le procédé d'hydrocraquage opère en présence d'hydrogène, à une température comprise entre 250 et 480 °C, de manière préférée entre 320 et 450 °C, de

35 manière très préférée entre 330 et 435°C, sous une pression comprise entre 2 et 25 MPa, de

manière préférée entre 3 et 20 MPa, à la vitesse spatiale comprise entre 0,1 et 20 h⁻¹, de préférence entre 0,1 et 6 h⁻¹, de manière préférée entre 0,2 et 3 h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le ratio volume d'hydrogène par volume de charge hydrocarbonée est compris entre 100 et 2000 L/L.

- 5 Ces conditions opératoires utilisées dans les procédés d'hydrocraquage selon l'invention permettent généralement d'atteindre des conversions par passe, en produits ayant des points d'ébullition inférieurs à 340 °C, et de préférence inférieurs à 370 °C, supérieures à 15%pds et de manière plus préférée comprises entre 20 et 100%pds.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Liste des figures

La figure 1 présente les diffractogrammes DRX des catalyseurs U1, R1 et R2 sur la gamme de distances inter-réticulaires comprises entre 3,1 et 3,5 Å.

- 5 La figure 2 présente les diffractogrammes DRX des catalyseurs U2, R3 et R4 sur la même gamme de distances inter-réticulaires. Pour une meilleure lisibilité, les diffractogrammes sont décalés les uns par rapport aux autres selon l'axe des ordonnées.

- La raie de diffraction située à la distance inter-réticulaire $d=3,35$ Å est la raie de diffraction la plus intense de la phase cristallisée NiMoO_4 . Elle n'est pas présente sur les catalyseurs U1, 10 R2 (figure 1) ni sur les catalyseurs U2 et R4 (figure 2). Elle est par contre bien visible sur les catalyseurs R1 et R3.

Les autres raies de diffraction correspondent à la zéolithe USY ($d = 3,24$ Å) et à l'étalon interne (silicium certifié) ajouté aux échantillons ($d=3,14$ Å).

15 Exemples

Exemple 1 : Obtention du catalyseur usé U1

- Un catalyseur d'hydrocraquage A a été utilisé pendant 2 ans sur une unité d'hydrocraquage pilote opérée comme une unité industrielle de distillats sous vide ou VGO (pour Vacuum Gas Oil selon la terminologie anglo-saxonne). Le catalyseur A contient 16 %pds de MoO_3 , 3,5 %pds 20 de NiO et 3,0 %pds de P_2O_5 , déposés sur un support constitué de 80 %pds d'alumine gamma et de 20 %pds de zéolithe USY ayant un paramètre de maille de 24,28 Å. Le catalyseur A présente une surface BET de 385 m^2/g et un volume poreux de 0,60 mL/g .

- L'unité d'hydrocraquage dans laquelle a été opéré le catalyseur A présente un design en deux réacteurs, un premier réacteur destiné à l'hydrotraitement de la charge et un deuxième 25 réacteur destiné à l'hydrocraquage proprement dit. Un catalyseur d'hydrotraitement de type NiMo / alumine était chargé dans le réacteur d'hydrotraitement. Le catalyseur A était chargé dans le deuxième réacteur destiné à l'hydrocraquage. La charge mise en œuvre était de type VGO avec une T50 (analysée par DS) moyenne voisine de 430°C, et une teneur en azote de 1400 ppm.

- 30 Préalablement à l'injection de la charge, les deux catalyseurs ont été sulfurés à l'aide d'un gazole straight-run, c'est-à-dire un gazole issu de la distillation directe du pétrole, additivé de 4% poids de diméthylsulfure (DMS) et 2% poids d'aniline. La sulfuration est conduite à une

VVH de 2 h⁻¹ (VVH = Vitesse Volumique Horaire), un rapport volumique H₂/charge de 1000 NL/L, une pression totale de 14 MPa et une température de 350°C pendant 6 heures.

Après sulfuration, la température du 1^{er} réacteur a été ajustée de manière à cibler une teneur en azote en sortie de ce réacteur comprise entre 5 et 15 ppm tout au long du cycle et la température du 2^{ème} réacteur a été ajustée de manière à cibler une conversion nette de la fraction 370°C+ de l'ordre de 70% ; en pratique cette température a varié de 376°C à 400°C. Lorsque la température de 400°C n'a plus été suffisante pour maintenir la conversion de 70%, le cycle a été interrompu. En moyenne le catalyseur a donc subi une désactivation de 1°C/mois.

- 10 Après déchargement du réacteur d'hydrocraquage et après une étape de déshuilage réalisée *ex-situ* (lavage au toluène à 250°C sous reflux), le catalyseur a été séché sous vide primaire puis analysé. On obtient le catalyseur usé U1 ; il contient 6 %pds de carbone.

Exemple 2 : Obtention du catalyseur régénéré R1 (comparatif)

- 15 Une partie du catalyseur usé U1 subit une régénération sous atmosphère oxydante à 480°C pendant 2 heures sous un flux d'air sans eau de 450 NL/L/h. On obtient le catalyseur régénéré R1 qui contient 0,25 %pds de soufre et ne contient plus de carbone. Sa composition en métaux n'est pas modifiée par rapport au catalyseur neuf A. L'analyse DRX met en évidence la présence d'une phase NiMoO₄, qui n'était pas présente sur le catalyseur usé U1, comme illustré sur la figure 1. Le catalyseur R1 a une surface BET de 343 m²/g, ce qui représente 89% de la surface BET du catalyseur neuf A. Il présente également un volume poreux de 0,57 mL/g, ce qui représente 95% du volume poreux du catalyseur neuf A.
- 20

Exemple 3 : Obtention du catalyseur régénéré R2 (selon l'invention)

- 25 Une autre partie du catalyseur usé U1 subit une régénération sous atmosphère oxydante à 400°C pendant 2 heures sous un flux d'air sans eau de 450 NL/L/h. On obtient le catalyseur régénéré R2 qui contient 0,32 %pds de carbone et 1,1 %pds de soufre. Sa composition en métaux n'est pas modifiée par rapport au catalyseur neuf A. Aucune phase NiMoO₄ n'est décelable par l'analyse DRX, comme illustré sur la figure 1.

- Le catalyseur R2 a une surface BET de 362 m²/g et un volume poreux de 0,57 mL/g, ce qui représente respectivement 94% de la surface BET et 95% du volume poreux du catalyseur neuf A.
- 30

Exemple 4 : Obtention du catalyseur usé U2

Le catalyseur A décrit à l'exemple 1 a aussi été utilisé dans la même unité d'hydrocraquage que celle utilisée dans l'exemple 1, mais dans des conditions de température permettant d'atteindre et maintenir tout au long du test une conversion nette de la fraction 370°C+ de 85%. La température initiale a été fixée à 383°C et a été augmentée progressivement avec le temps pour maintenir le niveau de conversion indiqué. Après 2,5 ans, et alors que la température à appliquer était de 418°C, l'unité a été arrêtée et le catalyseur d'hydrocraquage déchargé. Ce-dernier a donc subi une désactivation moyenne d'environ 1,2°C/mois.

Après une étape de déshuilage, telle que décrite à l'exemple 1, le catalyseur usé U2 a été obtenu ; il contient 12 %pds de carbone.

Exemple 5 : Obtention du catalyseur régénéré R3 (comparatif)

Une partie du catalyseur usé U2 subit une régénération sous atmosphère oxydante à 480°C pendant 2 heures sous un flux d'air sans eau de 450 NL/L/h. On obtient le catalyseur régénéré R3 qui contient 0,14 %pds de soufre et ne contient plus de carbone. Sa composition en métaux n'est pas modifiée par rapport au catalyseur neuf A. L'analyse DRX met en évidence la présence d'une phase NiMoO_4 , qui n'était pas présente sur le catalyseur usé U2, comme illustré sur la figure 2.

Le catalyseur R3 a une surface BET de 347 m²/g, ce qui représente 90% de la surface BET du catalyseur neuf A. Il présente également un volume poreux de 0,58 mL/g, ce qui représente 96% du volume poreux du catalyseur neuf A.

Exemple 6 : Obtention du catalyseur régénéré R4 (selon l'invention)

Une autre partie du catalyseur usé U2 subit une régénération sous atmosphère oxydante à 400°C pendant 2 heures sous un flux d'air sans eau de 450 NL/L/h. On obtient le catalyseur régénéré R4 qui contient 0,56 %pds de carbone et 0,39 %pds de soufre. Sa composition en métaux n'est pas modifiée par rapport au catalyseur neuf A. Aucune phase NiMoO_4 n'est décelable par l'analyse DRX, comme illustré sur la figure 2.

Le catalyseur R4 a une surface BET de 370 m²/g et un volume poreux de 0,58 mL/g, ce qui représente respectivement 96% de la surface BET et 96% du volume poreux du catalyseur neuf A.

Exemple 7 : Performances catalytiques des catalyseurs A, U1, R1, R2, U2, R3 et R4

Les performances des catalyseurs décrits précédemment sont évaluées en hydrocraquage en une étape d'une charge comprenant une fraction distillats sous vide à l'aide d'une unité pilote de test isotherme en configuration downflow.

- 5 Cette charge de test a préalablement été hydrotraitée. Après cette étape d'hydrotraitement, la charge de test présente les propriétés du tableau 1 ci-après. Afin de simuler les pressions partielles d'hydrogène sulfuré et d'ammoniac générées par l'étape d'hydrotraitement du procédé, la charge de test est additivée respectivement de DMDS et d'aniline de manière à obtenir 15300 ppm pds de soufre et 1400 ppm pds d'azote dans la charge additivée finale.
- 10 Caractéristiques de la charge hydrotraitée

Tableau 1

Caractéristiques	unité	Valeur
Densité à 15°C	g/mL	0,8889
Azote	ppm poids	46
Soufre	ppm poids	143
Carbone Aromatique	%poids	9,4
Point initial Distillation Simulée (ASTM 6352)	°C	174
T°C 10% Distillation simulée	°C	343
T°C 20% Distillation simulée	°C	381
T°C 30% Distillation simulée	°C	404
T°C 40% Distillation simulée	°C	422
T°C 50% Distillation simulée	°C	439
T°C 60% Distillation simulée	°C	455
T°C 70% Distillation simulée	°C	473
T°C 80% Distillation simulée	°C	494
T°C 90% Distillation simulée	°C	523
Point final Distillation Simulée	°C	599

Chaque catalyseur est évalué séparément et est sulfuré préalablement au test d'hydrocraquage à l'aide d'un gazole straight-run additivé de 4% poids de diméthylsulfure (DMDS) et 2% poids d'aniline. La sulfuration est conduite à une VVH de 2 h⁻¹, un rapport volumique H₂/charge de 1000 NL/L, une pression totale de 14 MPa et une température de 350°C pendant 6 heures.

Après sulfuration, les conditions opératoires sont ajustées à celles utilisées pour le test d'hydrocraquage : VVH de 1,5 h⁻¹, rapport volumique H₂/charge de 1000 NL/L, pression totale de 14 MPa. La température des réacteurs est ajustée de manière à cibler une conversion nette de la fraction 375°C+ de 80% après 150 heures sous charge.

Les performances des catalyseurs sont comparées à celle du catalyseur A pris comme référence et reportées dans le Tableau 2. L'activité relative en degré Celsius (°C) est obtenue par différence des températures nécessaires pour atteindre une même conversion nette de 80% entre le catalyseur A et le catalyseur à évaluer. Une valeur positive signifie que le catalyseur à évaluer a une activité supérieure à celle du catalyseur A. L'HDN est mesurée comme le taux de transformation de l'azote présent dans la charge (à même température de test appliquée) sans tenir compte de l'aniline, selon le calcul suivant :

$$\%HDN = (\text{ppmN_charge} - \text{ppmN_effluent}) / (\text{ppmN_charge})$$

L'activité volumique relative (RVA) est alors calculée de la manière suivante (en supposant que l'HDN est une réaction d'ordre 1) :

$$RVA_HDN = \ln(1/(1-\%HDN_catalyseur)) / \ln(1/(1-\%HDN_catalyseur_A)) \times 100$$

Comparaison des performances des catalyseurs A (frais), U1 et U2 (catalyseurs usés), R1, R2, R3 et R4 (catalyseurs régénérés). Les températures de régénération, les teneurs en carbone et la présence éventuelle d'une phase NiMoO₄, telles que décrites dans les exemples 1 à 6, sont rappelées dans ce tableau.

Tableau 2

	T régénération	C (%pds)	Présence de NiMoO ₄	HCK – Activité relative (°C)	HDN - RVA
Catalyseur frais A (exemple 1)	---	---	Non	Base	100
Catalyseur usé U1 (exemple 1)	---	6	Non	-24	60
Catalyseur régénéré R1 (exemple 2 comparatif)	480°C - 2h	0	Oui	-5	70
Catalyseur régénéré R2 (exemple 3 selon l'invention)	400°C - 2h	0,32	Non	-1	94
Catalyseur usé U2 (exemple 4)	---	12	Non	-35	49
Catalyseur régénéré R3 (exemple 5 comparatif)	480°C - 2h	0	Oui	-12	65
Catalyseur régénéré R4 (exemple 6 selon l'invention)	400°C - 2h	0,56	Non	-7	90

Les performances catalytiques observées ci-avant démontrent l'avantage de régénérer les catalyseurs à plus basse température (ici 400°C) que les températures usuellement appliquées selon les enseignements pris dans l'art antérieur (480°C pour les contre-exemples fournis). En effet, l'activité convertissante cible, à iso-VVH, pression et charge entrante est obtenue pour des températures inférieures respectivement de 4 et 5°C par rapport aux températures des exemples comparatifs.

Par ailleurs, à iso-température de test, on montre aussi que l'efficacité des catalyseurs régénérés selon l'invention (à 400°C) est accrue avec 90 - 94% de l'activité HDN du catalyseur frais alors que les catalyseurs régénérés à des températures plus élevées (480°C) ne permettent pas d'obtenir mieux que 65 - 70% de l'activité HDN du catalyseur frais.

- 5 Le procédé de régénération selon l'invention est donc attractif pour les raffineurs qui ont la possibilité de régénérer les catalyseurs avec une dépense énergétique moindre (température de régénération plus basse) tout en obtenant des catalyseurs plus performants, et ceci alors même que le catalyseur régénéré pourrait éventuellement contenir du coke résiduel (ici 0,32 ou 0,56% poids pour les exemples selon l'invention). Sans que l'on puisse relier ces résultats
- 10 à une quelconque théorie, l'avantage de l'invention pourrait être lié à l'obtention de surfaces spécifiques et volumes poreux satisfaisants sans générer pour autant des quantités trop importantes de phase cristallisée réfractaire à la sulfuration telles que par exemple le NiMoO_4 .

REVENDEICATIONS

- 1 Procédé de régénération d'un catalyseur au moins partiellement usé issu d'un procédé d'hydrocraquage, ledit catalyseur au moins partiellement usé étant issu d'un catalyseur frais comprenant au moins un métal du groupe VIII, au moins un métal du groupe VIB, et un support
- 5 comprenant au moins une zéolithe, ledit procédé comprend au moins une étape de régénération dans laquelle le catalyseur au moins partiellement usé est soumis à un traitement thermique et/ou hydrothermal en présence d'un gaz contenant de l'oxygène à une température comprise entre 350°C et 460°C de manière à obtenir un catalyseur régénéré, ledit procédé ne comprenant pas d'étape de réjuvenation ultérieure de mise en contact dudit catalyseur
- 10 régénéré avec au moins un composé organique ou inorganique, acide ou basique.
- 2 Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la teneur en métal du groupe VIII dans le catalyseur frais est inférieure à 20% poids, de préférence comprise entre 0,03 et 15 % poids, de manière très préférée entre 0,5 et 10 % poids, et de manière encore plus préférée entre 1 et 8 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIII par rapport au poids total du
- 15 catalyseur frais et la teneur en métal du groupe VIB dans le catalyseur frais est comprise entre 1 et 50 % poids, de préférence entre 5 et 40 % poids, et de manière plus préférée entre 10 et 35 % poids exprimé en oxyde de métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur frais.
- 3 Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite zéolithe est choisie
- 20 parmi les zéolithes appartenant aux groupes FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY, MEL, MTW, MTT, MRE, FER ou MFI et de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi les zéolithes 10MR ou 12MR ou encore de préférence parmi les zéolithes des groupes FAU ou BEA.
- 4 Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support du catalyseur
- 25 frais comprend une zéolithe USY et/ou une zéolithe Beta, seules ou en mélange, et de manière préférée, le support comprend une zéolithe USY.
- 5 Procédé selon la revendication précédente dans lequel lorsque le support comprend une zéolithe USY, celle-ci présente un paramètre de maille compris entre 24,10 et 24,70 Å, de manière plus préférée entre 24,15 et 24,60 Å, de manière encore plus préférée entre 24,20 et
- 30 24,56 Å, un rapport molaire Si/Al compris entre 2 et 300, de manière plus préférée entre 2,5 et 150, de manière encore plus préférée entre 2,5 et 100, une surface BET supérieure à 500 m²/g, de manière plus préférée comprise entre 600 et 1100 m²/g, de manière encore plus préférée comprise entre 750 et 1000 m²/g, un volume mésoporeux compris entre 0,05 et 0,9 mL/g, de manière plus préférée entre 0,08 et 0,7 mL/g et de manière encore plus préférée
- 35 entre 0,1 et 0,6 mL/g.

- 6 Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur en oxygène dans le gaz utilisé dans l'étape de régénération est comprise entre 2 et 20% v/v, de manière plus préférée comprise entre 5 et 20% v/v, et de manière encore plus préférée le gaz utilisé est de l'air seul, la teneur en eau dans le gaz utilisé dans l'étape de régénération est comprise entre
- 5 0 et 1000 g d'eau par kg d'air sec, de préférence comprise entre 0 et 500 g d'eau par kg d'air sec, de manière préférée entre 0 et 250 g d'eau par kg d'air sec et de manière encore plus préférée entre 0 et 100 g d'eau par kg d'air sec, et la durée de l'étape de régénération est supérieure à 1 heure, plus préférablement comprise entre 1 et 100 heures, de manière préférée comprise entre 1,5 et 25 heures et de manière particulièrement préférée comprise
- 10 entre 2 et 10 heures.
- 7 Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape de régénération du catalyseur au moins partiellement usé est réalisée à une température comprise entre 360 et 450°C, de manière préférée comprise entre 370 et 430°C, et de manière encore plus préférée entre 380 et 420°C.
- 15 8 Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur régénéré contient du carbone résiduel à une teneur inférieure à 2% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, de préférence inférieure à 1,5% poids, de manière particulièrement préférée inférieure à 1% poids et de manière très préférée comprise entre 0,01 et 0,8% poids.
- 9 Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le catalyseur régénéré ne contient
- 20 pas de carbone résiduel.
- 10 Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur régénéré contient du soufre résiduel à une teneur inférieure à 3 % poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, de préférence inférieure à 2% poids, de manière préférée comprise entre 0,01% et 1,5 % poids, et encore plus préférentiellement comprise entre 0,1% et 1,2% poids.
- 25 11 Utilisation du catalyseur obtenu selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans un procédé d'hydrocraquage de coupes hydrocarbonées.