

PROCEDE DISCONTINU DE LIXIVIATION POUR LE RECYCLAGE DE METAUX DE CATALYSEURS

Domaine technique

La présente invention concerne le recyclage des métaux des catalyseurs provenant
5 notamment des unités d'hydrotraitement ou d'hydroconversion d'hydrocarbures. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé discontinu de lixiviation pour le recyclage de métaux de catalyseurs permettant d'assurer un taux d'extraction des métaux élevé ainsi qu'une consommation en solution de lixiviation réduite.

Technique antérieure

10 La plupart des innovations technologiques nécessaires à la transition énergétique (véhicule électrique, éolien, pile à combustible, batteries...) requiert l'utilisation massive de métaux. Afin de palier à cette demande en assurant un développement durable, le recyclage des métaux devient un enjeu majeur pour le siècle à venir.

En particulier les catalyseurs usés provenant des unités d'hydrotraitement ou
15 d'hydroconversion d'hydrocarbures contiennent des métaux d'intérêt, à savoir au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII. Une fois usés, les métaux contenus dans ces catalyseurs ne sont aujourd'hui pas recyclés pour la fabrication de catalyseurs neufs : ils sont essentiellement réutilisés pour la fabrication d'alliages spéciaux, nécessitant des opérations complexes de purification, notamment pour débarrasser les métaux récupérés
20 de composés jugés contaminants, comme l'arsenic, ou problématiques au vu des applications visées, comme le phosphore, dont la présence perturbe, par exemple, les propriétés des alliages d'acier au chrome.

Des procédés ont cependant été développés pour récupérer les métaux des catalyseurs, afin de les recycler pour la fabrication de catalyseurs neufs.

25 Par exemple, la demande de brevet US 2007/0167321 propose de récupérer le molybdène de catalyseurs usés pour faire de nouveaux catalyseurs. Pour ce faire, selon ce procédé, on disperse le catalyseur usé dans une solution basique, on retire de la solution un contaminant/composé contenu dans le catalyseur usé qu'on souhaite éliminer (arsenic, phosphore) en le faisant précipiter puis on filtre la solution. On fait ensuite précipiter le
30 molybdène en modifiant le pH de la solution vers un pH acide. Le précipité de molybdène est filtré pour pouvoir être réutilisé par dispersion dans une solution d'imprégnation contenant par ailleurs des précurseurs d'autres métaux, tels des précurseurs de césium, d'antimoine ou de vanadium, et d'autres composants nécessaires pour constituer le nouveau catalyseur par imprégnation d'un support.

La demande de brevet FR3117381 propose la production d'un catalyseur recyclé d'hydrotraitement ou d'hydroconversion d'hydrocarbures. Le cobalt et le molybdène sont extraits par une solution aqueuse contenant au moins un acide organique. La solution obtenue est ensuite utilisée directement pour l'imprégnation sur un support aluminique, pour produire
5 un catalyseur recyclé. Les métaux extraits restent en phase liquide durant la totalité de ce procédé.

La plupart des procédés permettant de récupérer des métaux opèrent en mode discontinu (ou batch selon la terminologie anglo-saxonne) en proposant un ou plusieurs contacts entre la solution de lixiviation et le solide, sans déplacement du solide. A l'échelle industrielle, il est
10 parfois préférable de conserver un procédé batch compte tenu des tonnages relativement faibles de certains lots de catalyseurs.

Afin d'augmenter le taux d'extraction des métaux il est possible de réaliser plusieurs extractions successives en recontactant le solide appauvri avec une nouvelle solution de lixiviation exempte de métaux. Cette stratégie, connue de l'homme du métier, conduit toutefois
15 à une consommation significativement plus importante de solution de lixiviation par rapport un contact unique. Elle est souvent à proscrire à cause des coûts de préparation de la solution de lixiviation et de l'énergie à dépenser pour reconcentrer la solution en aval.

La présente invention vise à améliorer les procédés pour récupérer les métaux des catalyseurs en proposant un procédé discontinu (ou batch) de lixiviation pour le recyclage de métaux de
20 catalyseurs permettant d'assurer un taux d'extraction des métaux élevé ainsi qu'une consommation en solution de lixiviation réduite.

Résumé de l'invention

L'invention concerne un procédé discontinu de lixiviation d'un catalyseur usé comprenant un
25 métal du groupe VIB, et/ou un métal du groupe VIII et un support à base d'oxyde(s), caractérisé en ce que ledit procédé comprend N étapes de lixiviation, N étant supérieur ou égal à 2 par mise en contact du catalyseur usé avec une solution de lixiviation comprenant un composé organique, chaque étape de lixiviation étant suivie d'une étape de séparation solide/liquide, le procédé comprenant les étapes successives i suivantes, i variant de 1 et N :

30 i) on contacte :

- le catalyseur usé contenant une teneur C(i-1) en métal/métaux, avec
- une solution de lixiviation contenant une teneur S(N-i) en métal/métaux extrait(s), pour produire, après une étape de séparation solide/liquide,

- un catalyseur usé contenant une teneur $C(i)$ en métal/métaux, et
- la solution de lixiviation contenant une teneur $S(N-i+1)$ en métal/métaux extrait(s),
dans lequel $C(i-1) > C(i)$ et $S(N-i) < S(N-i+1)$.

5 Le procédé selon l'invention permet d'assurer un taux d'extraction des métaux élevé ainsi qu'une consommation en solution de lixiviation réduite par rapport à un procédé en batch en une seule étape ou en plusieurs étapes utilisant pour chaque étape de lixiviation une nouvelle solution de lixiviation exempte de métaux.

De plus, selon un mode de réalisation, la solution de métal/métaux extrait(s) peut être utilisée comme solution d'imprégnation pour préparer un catalyseur neuf tel que décrit dans
10 FR3117381, c'est à-dire sans traitement intermédiaire où le ou les métaux extraits seraient en phase solide, ni de traitement d'extraction liquide/liquide de celui/ceux-ci.

Selon une variante, le nombre d'étapes N est compris entre 2 et 8.

Selon une variante, la teneur en métal/métaux dans la solution de lixiviation S_0 est zéro.

15 Selon une variante, le procédé est effectué de manière cyclique, le nombre de cycles est d'au moins 2.

Selon cette variante, une solution de lixiviation issue d'un cycle est utilisée comme solution de lixiviation dans le cycle suivant.

Selon une variante, le ratio solution de lixiviation/catalyseur usé, exprimé en masse de solution de lixiviation par masse de catalyseur usé à traiter, est compris entre 1 et 15.

20 Selon une variante, chaque étape de séparation solide/liquide est effectuée dans le récipient dans lequel l'étape de lixiviation correspondante est effectuée ou dans un équipement de séparation distinct.

Selon une variante, le composé organique de la solution de lixiviation a des propriétés complexantes, et éventuellement également acides.

25 Selon une variante, le composé organique comprend une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, acide phosphonique, acide sulfonique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide, ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

Selon une variante, le composé organique est choisi parmi un au moins des composés suivants : l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide glutarique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide tartronique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide pyruvique, l'acide γ -cétovalérique, l'acide succinique, l'acide acétoacétique, l'acide gluconique, l'acide ascorbique, l'acide phthalique, l'acide salicylique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide fumarique, l'acide acrylique, l'acide thioglycolique, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutanoïque, l'acide glutamique, l'acide N-acétylglutamique, l'alanine, la glycine, la cystéine, l'histidine, l'acide aspartique, l'acide N-acétylaspartique, l'acide 4-aminobutanoïque, l'acide 1,2-cyclohexanediaminététraacétique, l'acide éthylènediaminététraacétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide iminodiacétique (IDA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA), la bicine, la tricine, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP ou acide étidronique), l'acide nitrilotris(méthylèneglycolphosphonique), l'acide diéthylènetriaminepentakis(méthylèneglycolphosphonique), l'acide 4-Sulfophthalique, l'acide 3-(N-morpholino)-2-hydroxy-1-propanesulfonique (MOPSO), l'acide 2-(4-Pyridinyl)éthanesulfonique, l'acide phénol-4-sulfonique, l'acide thiodiacétique et l'acide diglycolique.

Selon une variante, le composé organique est choisi parmi l'un au moins des composés suivants : le diméthylglyoxime, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le lactate d'éthyle, le glycolate de méthyle, le glycolate d'éthyle, le malate de diméthyle, le malate de diéthyle, le tartrate de diméthyle, le tartrate de diéthyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, le 3-méthoxypropanoate de méthyle, le 3-(méthylthio)propanoate de méthyle, le 3-(méthylthio)propanoate d'éthyle, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le glycérol, le 2-butoxyéthanol, le 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, un éther couronne, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, le mannitol, le γ -valérolactone, le carbonate de propylène, l'octylamine, le N,N-diéthylformamide, le N,N-diméthylformamide, le N-méthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, le propanamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, la tétraméthylurée, la N,N'-diméthylurée, l'acétonitrile, le lactamide, le furfural, le 2-furaldéhyde, le 5-hydroxyméthylfurfural, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, le N,N,N',N'-tétraméthyltartramide, le 3-hydroxypropionitrile et la N,N'-bis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine.

Selon une variante, la concentration en composé(s) organique(s) de la solution de lixiviation est définie de manière à ce que le rapport molaire composé organique /métal(aux) extrait(s),

pour le composé organique ou pour chacun des composé(s) organiques(s) soit compris entre 0,2 et 25.

Selon une variante, le catalyseur usé est soumis à au moins une étape de prétraitement avant la première étape de lixiviation/séparation choisie parmi un déshuilage, une régénération, une
5 séparation de composés de type contaminants/impuretés, un broyage ou encore un lavage à l'eau.

Selon une variante, au moins une partie de la solution de métal/métaux extrait(s) est utilisée comme solution d'imprégnation pour préparer un nouveau catalyseur comprenant un support à base d'oxyde(s), ledit ou lesdits métaux extraits restant en phase liquide depuis l'extraction
10 jusqu'à l'imprégnation.

Selon cette variante, la solution de métal/métaux extrait(s) est soumise à au moins une étape de traitement avant l'imprégnation, ladite étape de traitement étant choisie parmi une concentration, une dilution et/ou une modification de la composition de la solution par ajout ou élimination, totale ou partielle, d'au moins un composé de ladite solution.

15 Selon une variante, on réutilise une partie au moins de la solution d'imprégnation après imprégnation dudit support à base d'oxyde(s) comme appoint d'au moins une des solutions de lixiviation.

Définitions

20 Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seuls ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

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
25 préférée de valeurs de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température préférée.

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
30 la gamme décrite, une telle précision sera apportée par la présente invention.

Dans la présente description, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments qui ne seraient pas mentionnés. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ».

- 5 Dans la présente description, le terme « lixiviation » est synonyme du terme « extraction », sauf indication contraire. On comprend par le terme « lixiviation » ou « extraction » dans la présente description le fait d'extraire un ou des métaux d'un solide (catalyseur usé) en le dissolvant dans un liquide (solution de lixiviation ou solution d'extraction).

- 10 Dans la présente description, le terme « étape de lixiviation » est synonyme du terme « étage de lixiviation », terme souvent utilisé dans le domaine de la lixiviation.

Selon la présente invention, les pressions sont des pressions absolues, encore notées abs., et sont données en MPa absolus (ou MPa abs.), sauf indication contraire.

- 15 Dans la suite du texte, 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 (ou VIIIB) selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC, et le groupe VIB aux métaux de la colonne 6.

La teneur en métaux est mesurée par fluorescence X.

20 Liste des figures

La figure 1 représente un schéma selon le procédé selon l'invention.

Description détaillée

- 25 La présente invention concerne le recyclage des métaux des catalyseurs provenant notamment des unités d'hydrotraitement ou d'hydroconversion d'hydrocarbures.

- 30 Par hydrotraitement, on désigne l'ensemble des procédés d'épuration qui permettent d'éliminer, par action de l'hydrogène, les impuretés diverses contenues dans des charges hydrocarbonées. Les procédés d'hydrotraitement permettent d'éliminer, par action de l'hydrogène, des impuretés présentes dans les charges telles que l'azote (on parle alors d'hydrodéazotation), le soufre (on parle alors d'hydrodésulfuration), l'oxygène (on parle alors d'hydrodéoxygénation), et les composés contenant des métaux qui peuvent empoisonner le

catalyseur et engendrer des problèmes opératoires en aval (on parle alors d'hydrodémétallation). L'hydrotraitement peut ainsi permettre de mettre l'hydrocarbure aux spécifications requises (teneur en soufre, en aromatiques ...) pour une application donnée (carburant automobile, essence ou gazole, fioul domestique...). Les normes automobiles, 5 notamment, ont imposé une réduction très forte du soufre dans les carburants diesel et essence, l'hydrotraitement permettant ainsi de mettre ces produits aux spécifications requises.

L'hydrotraitement va donc améliorer la qualité des hydrocarbures, en diminuant la teneur en certains composés, éléments considérés comme des impuretés, mais il peut aussi permettre de diminuer la teneur en hydrocarbures aromatiques, par hydrogénation, et ainsi améliorer 10 l'indice de cétane des hydrocarbures. Lors de procédés d'hydrotraitement, peuvent également être produits, en faibles quantités, du gaz de combustible (« fuel gas » selon la terminologie anglo-saxonne) et des coupes légères telles que les GPL (acronyme pour Gaz de Pétrole Liquéfié) et du naphta.

On rappelle que l'hydrocraquage (aussi désigné sous le terme d'hydroconversion) de coupes 15 hydrocarbonées lourdes est un procédé clé du raffinage qui permet de produire, à partir de charges lourdes excédentaires et peu valorisables, les fractions plus légères telles qu'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.

20 La charge hydrocarbonée visée par un hydrotraitement et/ou une hydroconversion peut être de nature différente. La charge peut notamment être d'origine fossile ou issue de la conversion de la biomasse ou de déchets, prise seule ou en mélange. Les charges qui sont traitées, et en particulier celles citées ci-dessous, contiennent généralement des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote et, pour les charges lourdes, elles contiennent le plus souvent 25 également des métaux.

La charge d'origine fossile est notamment une coupe issue du charbon ou des hydrocarbures produits à partir du gaz naturel, éventuellement en mélanges. Il peut aussi s'agir de coupes pétrolières ou synthétiques lourdes, par exemple des kérosènes, gasoils ou distillats issus de distillation atmosphérique et sous vide afin de produire du kérosène, du gasoil ou du distillat 30 sous vide valorisable, soit dans l'unité de stockage recevant des produits du même type (« pool » en anglais), soit vers une unité aval comme une unité de craquage catalytique, où les charges sont « craquées » pour produire des hydrocarbures à chaînes plus courtes. Il est fréquent que le procédé d'hydrotraitement soit de fait une étape préalable de traitement d'une charge par procédé de type hydroconversion/hydrocraquage.

Les charges d'origines fossile employées dans un procédé d'hydrotraitement, de façon plus détaillée, sont par exemple des essences, des gazoles, des gazoles sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou
5 des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques, prises seules ou en mélange.

La charge issue de la conversion de la biomasse peut avantageusement être choisie parmi les huiles végétales, les huiles d'algues ou algales, les huiles de poissons, les huiles alimentaires usagées, et les graisses d'origine végétale ou animale ; ou des mélanges de telles
10 charges. Lesdites huiles végétales peuvent avantageusement être brutes ou raffinées, totalement ou en partie, et issues des végétaux choisis parmi le colza, le tournesol, le soja, le palmier, l'olive, la noix de coco, le coprah, le ricin, le coton, les huiles d'arachides, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple du tournesol ou du colza par modification génétique ou hybridation, cette liste n'étant pas limitative. Lesdites graisses animales sont
15 avantageusement choisies parmi le lard et les graisses composées de résidus de l'industrie alimentaire ou issus des industries de la restauration. Les huiles de fritures, les huiles animales variées comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux peuvent également être utilisées. La charge issue de la conversion de la biomasse peut également avantageusement être choisie
20 parmi les esters méthyliques d'acides gras d'origine végétale et/ou animale ou encore des esters méthyliques d'acides gras de huiles végétales alimentaires usagées.

La charge issue de la conversion de la biomasse peut également être choisie parmi des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques de biomasse, tel que des huiles qui sont produits à partir de la biomasse, en particulier de la biomasse lignocellulosique, avec diverses méthodes de liquéfaction, telles que la liquéfaction
25 hydrothermale ou la pyrolyse. Le terme «biomasse» fait référence à un matériau dérivé d'organismes récemment vivants, qui comprend les plantes, les animaux et leurs sous-produits. Le terme «biomasse lignocellulosique» désigne la biomasse dérivée de plantes ou de leurs sous-produits. La biomasse lignocellulosique est composée de polymères glucidiques (cellulose, hémicellulose) et d'un polymère aromatique (lignine).

30 La charge issue de la conversion de la biomasse peut également avantageusement être choisie parmi des charges issues de l'industrie papetière.

La charge issue de la conversion de déchets peut être une huile de pyrolyse issue de plastiques, de pneus ou encore de combustibles solides de récupération (CSR). Ces huiles sont obtenues par un traitement de pyrolyse thermique, catalytique ou encore être préparée
35 par hydropyrolyse (pyrolyse en présence d'un catalyseur et d'hydrogène).

Les catalyseurs d'hydrotraitement classiques comprennent généralement un support d'oxyde et une phase active à base de métaux des groupes VIB et VIII sous leurs formes oxydes, ainsi que du phosphore. La préparation de ces catalyseurs comprend généralement une étape d'imprégnation des métaux et du phosphore sur le support, suivie d'un séchage et d'une
5 calcination permettant d'obtenir la phase active sous leurs formes oxydes. Avant leur utilisation dans une réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage, ces catalyseurs sont généralement également soumis à une sulfuration.

L'ajout d'un additif organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement pour améliorer leur activité est également connu, notamment pour des catalyseurs qui ont été préparés par imprégnation
10 suivie d'un séchage sans calcination ultérieure. Ces catalyseurs sont souvent appelés «catalyseurs séchés additivés».

Les catalyseurs utilisés en hydrocraquage sont de type bifonctionnel, c'est-à-dire associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (150 à $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ généralement) présentant une acidité
15 importante, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silice-alumines amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, soit par une association d'au moins un métal du groupe VIB de la classification périodique et au moins un métal du groupe VIII, mise en œuvre en
20 présence de soufre. L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante régit l'activité et la sélectivité du catalyseur

Lors de son fonctionnement en procédé d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage, le catalyseur se désactive par accumulation du coke et/ou de composés soufrés ou contenant d'autres hétéroéléments à la surface du catalyseur. Au-delà d'une certaine période, son remplacement
25 est donc nécessaire.

Pour lutter contre ces inconvénients, la régénération (appelée aussi calcination douce) des catalyseurs d'hydrotraitement/d'hydrocraquage est un procédé économiquement et écologiquement intéressant, car il permet d'utiliser à nouveau ces catalyseurs dans les unités industrielles plutôt que de les mettre en décharge ou de les recycler (récupération des métaux).
30 La régénération consiste en un traitement thermique, généralement entre 350°C et 550°C , en présence d'oxygène pur ou dilué, ayant pour but d'éliminer au moins une partie du coke présent sur le catalyseur usé par combustion. Cette régénération permet au catalyseur dit « régénéré » de récupérer de l'activité d'hydrotraitement/d'hydrocraquage. Mais les catalyseurs régénérés sont généralement moins actifs que les catalyseurs de départ, dits
35 également « frais ». En conséquence, leur durée de cycle dans l'unité

d'hydrotraitement/d'hydrocraquage se voit ainsi réduite par rapport à celle d'un catalyseur frais. Eventuellement, il peut être réutilisé dans des applications moins exigeantes.

Afin de pallier le déficit d'activité d'hydrotraitement/d'hydrocraquage du catalyseur régénéré, il est possible d'appliquer un traitement supplémentaire dit de « réjuvenation ». Le procédé de réjuvenation consiste à réimprégner le catalyseur déjà régénéré avec une solution contenant des additifs organiques ou inorganiques et/ou des précurseurs métalliques. Ces procédés de réjuvenation sont bien connus, notamment dans le domaine des distillats moyens. Bien que plus performante qu'une simple régénération, la réjuvenation des catalyseurs conduit cependant dans la plupart des cas à un catalyseur ayant une activité inférieure au catalyseur frais. Enfin, certains catalyseurs usés ne peuvent pas faire l'objet d'une réutilisation via une régénération ou une réjuvenation, soit parce que leur intégrité est altérée (taille ou résistance mécanique trop faible), soit parce qu'ils contiennent une quantité trop importante de contaminants rendant la performance du produit régénéré ou réjuvené insuffisante.

Bien que la présente invention vise le recyclage des métaux des catalyseurs provenant notamment des unités d'hydrotraitement ou d'hydroconversion d'hydrocarbures, il est bien entendu que le procédé selon l'invention s'applique à tout catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB, et un support d'oxyde, tel que par exemple des catalyseurs d'hydrogénation sélective, des catalyseurs d'hydrotraitement pour des résidus (par exemple effectué en lit bouillonnant) ou encore des catalyseurs de Fischer-Tropsch.

Le catalyseur usé

Selon la présente invention, on comprend par catalyseur « usé », le catalyseur dont on souhaite extraire les métaux. Le catalyseur « usé » est généralement un catalyseur au moins partiellement usé, c'est-à-dire qui a déjà été utilisé en production, notamment dans des installations d'hydrotraitement ou d'hydroconversion du type hydrocraquage. Ce catalyseur peut éventuellement avoir déjà été régénéré et/ou réjuvené préalablement à son recyclage. On comprend aussi sous ce terme un catalyseur qui n'a pas déjà été utilisé en production, mais qui est hors spécifications, par exemple parce qu'il contient une teneur en métal/métaux insuffisante, ou par un dimensionnement inférieur à celui recherché (des « fines » de particules de catalyseur par exemple). On comprend également sous ce terme une masse de captation au moins partiellement usée.

Le catalyseur usé du procédé selon l'invention est un catalyseur comprenant au moins un support d'oxyde et au moins un métal, préférentiellement plusieurs métaux. Le catalyseur usé comprend au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un métal du groupe VIB, un support

d'oxyde, et optionnellement du phosphore. Il peut également, de manière non limitative, comprendre du coke et/ou du soufre tel que décrit ci-après.

Le support d'oxyde dudit catalyseur utilisé est habituellement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par : les alumines, la silice, les silice-alumines ou encore les oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. De manière
5 préférée, le support d'oxyde est essentiellement constitué par au moins une alumine de transition, c'est-à-dire qu'il comprend au moins 51 % poids, de préférence au moins 60 % poids, de manière très préférée au moins 80 % poids, voire au moins 90 % poids d'alumine de transition. Il est de préférence constitué uniquement d'une alumine de transition. De manière
10 préférée, le support d'oxyde dudit catalyseur est une alumine de phase gamma.

Dans un autre cas préféré, l'oxyde présent dans le support dudit catalyseur utilisé est une silice-alumine contenant au moins 50 % poids d'alumine par rapport au poids total du support composite. La teneur en silice dans le support est d'au plus 50% poids par rapport au poids total du support, le plus souvent inférieure ou égale à 45% poids, de préférence inférieure ou
15 égale à 40% poids.

Selon une variante particulièrement préférée, le support du catalyseur utilisé est constitué d'alumine, de silice ou de silice-alumine.

Le support d'oxyde peut aussi avantageusement contenir en outre de 0,1 à 80%poids, de préférence de 0,1 à 50% poids de zéolithe par rapport au poids total du support. Dans ce cas,
20 toutes les sources de zéolithe et toutes les méthodes de préparation associées connues peuvent être incorporées. De préférence, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY et de manière préférée, la zéolithe est choisie parmi le groupe FAU et BEA, telle que la zéolithe Y et/ou bêta, et de manière particulièrement préférée telle que la zéolithe USY et/ou bêta.

25 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.

Le support d'oxyde présente avantageusement un volume poreux total compris entre 0,1 et 1,5 mL/g, de préférence entre 0,4 et 1,1 mL/g. Le volume poreux total est mesuré par
30 porosimétrie au mercure selon la norme ASTM D4284-92 avec un angle de mouillage de 140°, par exemple au moyen d'un appareil modèle Autopore III™ de la marque Micromeritics™.

La surface spécifique du support d'oxyde est avantageusement comprise entre 5 et 400 m².g⁻¹, de préférence entre 10 et 350 m².g⁻¹, de manière plus préférée entre 40 et 350 m².g⁻¹. La

surface spécifique est déterminée dans la présente invention par la méthode B.E.T selon la norme ASTM D3663.

La phase active du catalyseur utilisé comprend au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII. Le métal du groupe VIB présent dans la phase active du catalyseur est préférentiellement choisi parmi le molybdène et le tungstène, ou le mélange de ces deux éléments. Le métal du groupe VIII présent dans la phase active du catalyseur est préférentiellement choisi parmi le cobalt, le nickel et le mélange de ces deux éléments. La phase active du catalyseur est choisie de préférence dans le groupe formé par la combinaison des éléments nickel-molybdène, cobalt-molybdène, nickel-cobalt-molybdène, nickel-tungstène, nickel-molybdène-tungstène et nickel-cobalt-tungstène.

La teneur en métal du groupe VIII est comprise entre 1 et 10% poids d'oxyde du métal du groupe VIII par rapport au poids total du catalyseur utilisé, de préférence comprise entre 1,5 et 9 % poids, et de préférence comprise entre 2 et 8% poids. Lorsque le métal est le cobalt ou le nickel, la teneur en métal s'exprime en CoO et NiO respectivement.

La teneur en métal du groupe VIB est comprise entre 5 et 40 % poids d'oxyde du métal du groupe VIB par rapport au poids total du catalyseur utilisé, de préférence comprise entre 8 et 35 % poids, de manière très préférée comprise entre 10 et 30 % poids. Lorsque le métal est le molybdène ou le tungstène, la teneur en métal s'exprime en MoO₃ et WO₃ respectivement.

Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans le catalyseur, quand celui-ci contient les deux types de métaux, est préférentiellement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6 et de manière encore plus préférée compris entre 0,2 et 0,6 ou encore entre 0,3 et 0,5.

Le catalyseur utilisé peut également comprendre du phosphore en tant que dopant. 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.

La teneur en phosphore dans ledit catalyseur utilisé est alors de préférence comprise entre 0,1 et 20 % poids exprimé en P₂O₅ par rapport au poids total du catalyseur utilisé, de préférence entre 0,2 et 15 % poids exprimé en P₂O₅, et de manière très préférée entre 0,3 et 8% poids exprimé en P₂O₅.

Le rapport molaire phosphore sur l'élément du groupe VIB dans le catalyseur est supérieur ou égal à 0,05, de préférence supérieur ou égal à 0,07, de préférence compris entre 0,08 et 1, de préférence compris entre 0,01 et 0,9 et de manière très préférée compris entre 0,15 et 0,6.

Le catalyseur usé peut comprendre du soufre. La teneur en soufre dans ledit catalyseur usé est alors de préférence comprise entre 1 et 15 % poids exprimée en élément par rapport au poids total du catalyseur usé, de préférence entre 2 et 12 %, et de manière très préférée entre 4 et 10 % poids. La teneur en soufre est mesurée par analyse élémentaire selon ASTM D5373.

- 5 Le catalyseur usé peut comprendre du coke, notamment lorsqu'il n'a pas été régénéré. On notera que le terme "coke" dans la présente demande désigne une substance à base d'hydrocarbures déposée sur la surface du catalyseur lors de son utilisation, fortement cyclisée et condensée et ayant une apparence similaire au graphite.

- 10 La teneur en coke, exprimée en % poids de l'élément carbone, peut être comprise entre 2 et 20 % poids, de préférence entre 3 et 16 % poids et notamment entre 4 et 14 % poids par rapport au poids total du catalyseur usé. La teneur en coke est déterminée selon la méthode ASTM D5373.

- Optionnellement, le catalyseur usé peut présenter en outre une faible teneur en contaminants issus de la charge traitée par le catalyseur frais dont il est originaire tels que le silicium, l'arsenic, le fer, le sodium ou le chlore, ou encore le soufre.
- 15

De préférence, la teneur en silicium du catalyseur usé (outre celui éventuellement présent sur le catalyseur frais) est inférieure à 2% poids et de manière très préférée inférieure à 2000 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur usé.

- De préférence, la teneur en arsenic est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur usé.
- 20

De préférence, la teneur en chlore est inférieure à 2000 ppm poids et de manière très préférée inférieure à 500 ppm poids par rapport au poids total du catalyseur usé.

- De manière très préférée, le catalyseur usé, quand il s'agit d'un catalyseur régénéré, n'est pas contaminé, c'est-à-dire contient une teneur inférieure à 100 ppm poids de silicium (outre celui éventuellement présent sur le catalyseur frais), à 100 ppm poids de sodium (outre celui éventuellement présent sur le catalyseur frais), 50 ppm poids d'arsenic, 50 ppm poids de fer et 50 ppm poids de chlore.
- 25

- Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur usé peut comprendre ou être constitué des fines produites lors de l'opération de déchargement du catalyseur usé de l'unité industrielle duquel il est retiré, ou lors de la régénération.
- 30

Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur utilisé comprend ou est constitué de fines et/ou de produits en dehors de spécifications issus des différentes opérations unitaires de fabrication des catalyseurs neufs.

Prétraitements (optionnel)

5 Le catalyseur utilisé peut être soumis à au moins une étape de prétraitement préalablement à la lixiviation selon le procédé selon l'invention. L'étape optionnelle de prétraitement consiste à retirer tout ou partie d'une ou plusieurs des impuretés éventuellement contenues dans ledit catalyseur utilisé avant l'étape d'extraction des métaux, par toute méthode connue de l'homme du métier. L'étape de prétraitement peut être choisie parmi un déshuilage, une régénération, 10 une séparation de composés de type contaminants/impuretés, un broyage ou encore un lavage à l'eau. De manière préférée, l'étape de prétraitement comprend une étape de régénération pour enlever tout ou partie du coke, du soufre et/ou du chlore, telle que détaillée ci-dessous, et/ou une étape de traitement thermique sous un flux gazeux contenant de l'hydrogène sulfuré, réalisée notamment pour enlever l'arsenic.

15 • Déshuilage

Le déchargement du catalyseur utilisé d'un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage est de préférence précédé d'une étape de déshuilage. L'étape de déshuilage comprend généralement la mise en contact du catalyseur utilisé avec un courant de gaz inerte (c'est-à-dire essentiellement exempt d'oxygène), par exemple dans une atmosphère d'azote ou analogue, 20 à une température comprise entre 300°C et 400°C, de préférence comprise entre 300°C et 350°C. Le débit de gaz inerte en termes de débit par unité de volume du catalyseur est de 5 à 150 NL.h⁻¹ pendant 3 à 7 heures. En variante, l'étape de déshuilage peut être réalisée par des hydrocarbures légers, par traitement à la vapeur ou tout autre procédé analogue.

• Régénération

25 Le catalyseur utilisé, éventuellement déshuilé, peut être soumis à une étape d'élimination du coke et du soufre : une étape de régénération, qui permet d'enlever tout ou partie du coke, du soufre et/ou du chlore éventuellement déposés sur le catalyseur.

Même si cela est possible, la régénération n'est de préférence pas réalisée en conservant le catalyseur chargé dans le réacteur d'hydrotraitement (régénération in-situ). De préférence, le 30 catalyseur utilisé est donc extrait du réacteur et envoyé dans une installation de régénération afin d'effectuer la régénération dans ladite installation (régénération ex-situ).

L'étape de régénération est généralement effectuée dans un flux de gaz contenant de l'oxygène, généralement de l'air. La teneur en eau dans le gaz est généralement comprise

entre 0 et 50% poids. Le débit de gaz en termes de débit par unité de volume du catalyseur au moins partiellement usé est de préférence de 20 à 2000 NL.h⁻¹, plus préférablement de 30 à 1000 NL.h⁻¹, et de manière particulièrement préférée de 40 à 500 NL.h⁻¹. La durée de la régénération est de préférence de 2 heures ou plus, plus préférablement de 2,5 heures ou plus, et de manière particulièrement préférée de 3 heures ou plus. La régénération du catalyseur usé est généralement réalisée à une température comprise entre 320°C et 550°C, de préférence comprise entre 360 et 500°C.

Le catalyseur régénéré est composé du support d'oxyde et de la phase active formée d'au moins un métal du groupe VIB et/ou d'au moins un métal du groupe VIII et optionnellement du phosphore du catalyseur usé. Le catalyseur régénéré contient sensiblement la même teneur en métal du groupe VIB et/ou VIII que le catalyseur usé. Le catalyseur régénéré se caractérise par une surface spécifique comprise entre 20 et 300 m²/g, de préférence comprise entre 30 et 280 m²/g, de préférence comprise entre 40 et 260 m²/g, de manière très préférée comprise entre 80 et 250 m²/g.

Le volume poreux du catalyseur régénéré est généralement compris entre 0,1 cm³/g et 1,3 cm³/g, de préférence compris entre 0,2 cm³/g et 1,1 cm³/g.

Le catalyseur régénéré obtenu dans l'étape de régénération contient du carbone résiduel à une teneur inférieure à 3% poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, de préférence comprise entre 0% et 2,9 % poids par rapport au poids total du catalyseur régénéré, préférentiellement comprise entre 0% et 2,0% poids et de manière particulièrement préférée entre 0% et 1,0% poids. On notera que le terme "carbone résiduel" dans la présente demande signifie du carbone (coke) restant dans le catalyseur régénéré après régénération du catalyseur usé. Cette teneur en carbone résiduel dans le catalyseur régénéré est mesurée selon la méthode ASTM D5373.

• Traitement thermique sous un flux gazeux contenant de l'hydrogène sulfuré

Tout ou partie de l'arsenic élémentaire ou des composés arséniés potentiellement contenus dans le catalyseur usé peuvent être éliminés en faisant passer un courant de sulfure d'hydrogène et de vapeur ou de gaz inerte à travers le solide à une température comprise entre 300°C et 750°C. Lors de ce traitement, l'arsenic contenu dans le catalyseur usé forme du sulfure d'arsenic (de formule As₂S₃) qui est volatilisé à partir du solide. La réaction s'effectue de préférence en fluidifiant le solide dans le courant de sulfure d'hydrogène et de vapeur ou de gaz inerte. Lorsqu'un mélange de sulfure d'hydrogène et de gaz inerte est utilisé, ce dernier est préférentiellement de l'azote, du dioxyde de carbone ou des gaz de combustion.

Cette étape de traitement thermique sous un flux gazeux contenant de l'hydrogène sulfuré est de préférence effectuée avant la régénération.

- Broyage

Le catalyseur usé, éventuellement déshuilé, régénéré et/ou soumis au traitement d'H₂S, peut
5 avantageusement subir, avant l'extraction, une étape optionnelle de broyage afin de favoriser la cinétique d'extraction des métaux lors du procédé selon l'invention. Dans ce cas, l'étape comporte une première phase optionnelle de conditionnement du catalyseur usé avec au moins un broyage de façon à obtenir des particules de catalyseur ayant une taille d'au plus 1 mm. Il est bien entendu possible de procéder à plusieurs étapes de broyage successives afin
10 d'atteindre la taille de particule visée. Toute méthode connue de l'homme du métier peut être mise en œuvre pour réaliser cette étape de concassage ou de broyage, telle que par exemple l'utilisation d'un broyeur à boulets ou un broyeur à lames. Préférentiellement, 90 % de la distribution en volume des particules du catalyseur usé présentent un diamètre équivalent compris entre 1 et 1000 micromètres, de préférence compris entre 5 et 500 micromètres, de
15 manière préférée entre 10 et 300 micromètres et de manière particulièrement préférence entre 15 et 150 micromètres. Le diamètre équivalent noté « de » est défini selon la relation suivante $d_e = 6 \times V / S$ avec V le volume de la particule et S la surface de la sphère de même volume que la particule.

Le plus souvent, le catalyseur usé broyé est amené dans la zone d'extraction par tout moyen
20 connu de l'homme du métier, en particulier par une vis de transfert ou par transfert pneumatique.

- Lavage à l'eau

Le catalyseur usé, éventuellement déshuilé, régénéré, soumis au traitement d'H₂S et/ou broyé,
25 peut subir une étape de lavage à l'eau.

Le volume de l'eau employé à cette étape de lavage est avantageusement supérieur au volume poreux total du catalyseur usé. Ce volume peut être notamment compris dans une gamme allant de 2 à 20 fois le volume poreux total du catalyseur usé, de préférence entre 5 à 10 fois ledit volume poreux.

30 L'étape de lavage peut être effectuée à toute température appropriée, par exemple comprise entre 5°C et 150°C, de préférence entre la température ambiante (20°C) et 70°C.

- Au cours de l'étape de lavage, il est avantageux de procéder à un brassage du catalyseur utilisé de manière à assurer un lavage efficace. L'étape de lavage peut être effectuée en mode continu ou en mode discontinu, le mode discontinu étant préféré d'autant plus qu'il permet de limiter la quantité d'eau mise en œuvre. L'étape de lavage peut être effectuée dans toute unité
- 5 de type extracteur solide/liquide, ou mélangeur industriel.

Procédé de lixiviation

- Le catalyseur utilisé, éventuellement prétraité, est soumis au procédé discontinu de lixiviation selon l'invention caractérisé en ce que ledit procédé comprend N étapes de lixiviation, N étant supérieur ou égal à 2, par mise en contact du catalyseur utilisé avec une solution de lixiviation
- 10 comprenant au moins un composé organique, chaque étape de lixiviation étant suivie d'une étape de séparation solide/liquide, le procédé comprenant les étapes successives i suivantes, i variant de 1 et N :

i) on contacte :

- le catalyseur utilisé contenant une teneur $C(i-1)$ en métal/métaux, avec
 - 15 - une solution de lixiviation contenant une teneur $S(N-i)$ en métal/métaux extrait(s), pour produire, après une étape de séparation solide/liquide,
 - un catalyseur utilisé contenant une teneur $C(i)$ en métal/métaux, et
 - la solution de lixiviation contenant une teneur $S(N-i+1)$ en métal/métaux extrait(s), dans lequel $C(i-1) > C(i)$ et $S(N-i) < S(N-i+1)$.
- 20 Le procédé selon l'invention est caractérisé par le fait que le catalyseur utilisé (le plus fortement chargé en métaux) voit toujours en premier la solution de lixiviation la plus enrichie en métal/métaux, de préférence issue de l'étape de lixiviation/séparation N-1 du cycle précédent, afin de récupérer la solution de métal/métaux extrait(s) recherchée et un catalyseur partiellement appauvri en métal/métaux. Puis s'enchaînent des étapes supplémentaires de
- 25 lixiviation/séparation du catalyseur de plus en plus lixivié de ces métaux avec des solutions de moins en moins chargées en métaux extraits jusqu'à la dernière étape (étape N) utilisant une solution de lixiviation de préférence exempte de métaux afin de récupérer le catalyseur appauvri en métal/métaux. Ce principe assure une concentration de métaux élevée de la solution finale et une consommation en solution de lixiviation réduite par rapport à un procédé
- 30 en batch en une seule étape ou en plusieurs étapes utilisant pour chaque étape de lixiviation une nouvelle solution de lixiviation exempte de métaux.

La figure 1 propose une illustration du procédé selon l'invention avec 3 étapes de lixiviation/séparation ($N=3$) avec i étapes variant de 1 à 3. Chaque bloc numéroté 1, 2 et 3 représente une étape de lixiviation par mise en contact du solide avec la solution de lixiviation,

puis la séparation solide/liquide symbolisé par un trait en pointillés. Les 3 étapes de lixiviation/séparation se font dans le même récipient.

On procède à la première étape de lixiviation/séparation 1 en mettant en contact le catalyseur usé ayant une teneur C0 en métal/métaux avec la solution de lixiviation la plus enrichie en métaux et ayant une teneur S2 en métal/métaux extrait(s), de préférence issue de l'étape de lixiviation/séparation précédente du cycle précédent, puis on effectue une séparation solide/liquide afin de récupérer la solution (finale) ayant un teneur S3 de métal/métaux extrait(s) et un catalyseur partiellement appauvri en métal/métaux ayant une teneur C1.

Autrement dit, on contacte, lorsque $N=3$ et $i=1$:

- 10 - le catalyseur usé contenant une teneur C0 en métal/métaux, avec
- une solution de lixiviation contenant une teneur S2 en métal/métaux extrait(s), pour produire, après une étape de séparation solide/liquide,
- un catalyseur usé contenant une teneur C1 en métal/métaux, et
- la solution de lixiviation (finale) contenant une teneur S3 en métal/métaux extrait(s),
- 15 dans lequel $C0 > C1$ et $S2 < S3$.

Lors de l'étape de lixiviation/séparation 2, on met en contact le catalyseur partiellement appauvri en métal/métaux ayant une teneur C1 en métal/métaux avec la solution enrichie en métaux et ayant une teneur S1 en métal/métaux extrait(s), de préférence issue de l'étape de lixiviation/séparation précédente du cycle précédent, puis on effectue une séparation solide/liquide afin de récupérer la solution enrichie de métal/métaux extrait(s) ayant une teneur S2 de métal/métaux extrait(s) et un catalyseur encore plus appauvri en métal/métaux ayant une teneur C2. La solution S2, de préférence stockée dans une cuve agitée ST2, sera de préférence utilisée lors du prochain cycle de lixiviation selon le procédé selon l'invention.

Autrement dit, on contacte, lorsque $N=3$ et $i=2$:

- 25 - le catalyseur usé contenant une teneur C1 en métal/métaux, avec
- une solution de lixiviation contenant une teneur S1 en métal/métaux extrait(s), pour produire, après une étape de séparation solide/liquide,
- un catalyseur usé contenant une teneur C2 en métal/métaux, et
- la solution de lixiviation contenant une teneur S2 en métal/métaux extrait(s),
- 30 dans lequel $C1 > C2$ et $S1 < S2$.

Lors de l'étape de lixiviation/séparation 3, on met en contact le catalyseur encore plus appauvri en métal/métaux et ayant une teneur C2 en métal/métaux avec la solution de lixiviation S0, de préférence exempte de métal/métaux, puis on effectue une séparation solide/liquide afin de récupérer la solution ayant un teneur S1 de métal/métaux extrait(s) et un catalyseur encore plus appauvri en métal/métaux ayant une teneur C3. La solution S1, de préférence stockée

dans une cuve agitée ST1, sera de préférence utilisée lors du prochain cycle de lixiviation selon le procédé selon l'invention. Puis on décharge le catalyseur appauvri en métal/métaux C3.

Autrement dit, on contacte, lorsque $N=3$ et $i=3$:

- 5 - le catalyseur usé contenant une teneur C2 en métal/métaux, avec
- une solution de lixiviation contenant une teneur S0 en métal/métaux extrait(s), pour produire, après une étape de séparation solide/liquide,
- un catalyseur usé contenant une teneur C3 en métal/métaux, et
- la solution de lixiviation contenant une teneur S1 en métal/métaux extrait(s),
- 10 dans lequel $C2 > C3$ et $S0 < S1$, de préférence la solution de lixiviation S0 est exempte de métal/métaux, c'est-à-dire que la teneur en métaux extraits dans la solution S0 est de préférence zéro.

Le procédé discontinu est avantageusement effectué de manière cyclique, un cycle présentant le chargement d'un catalyseur usé dans un récipient, le traitement dudit catalyseur usé par le
15 procédé selon l'invention, puis le déchargement du catalyseur appauvri en métal/métaux et la récupération des différentes solutions de lixiviation qui sont de préférence stockées et utilisées lors du prochain cycle de lixiviation selon le procédé selon l'invention. Le nombre de cycles qu'on répète est avantageusement d'au moins 2.

Le procédé discontinu selon l'invention suit donc avantageusement un enchainement cyclique
20 de N étapes de lixiviation par mise en contact solide-liquide et de N étapes de séparation liquide/solide.

Le nombre d'étapes N du procédé selon l'invention est généralement compris entre 2 et 8, préférentiellement entre 2 et 4.

Les solutions de lixiviation utilisées, nommées S_0 à S_{N-1} , sont de préférence stockées dans
25 des cuves agitées entre chaque nouveau cycle du procédé selon l'invention.

La solution S_0 correspond à la solution de lixiviation « neuve », de préférence exempte de métal/métaux qui est préparée à chaque cycle. Elle peut être préparée à l'extérieur du récipient ou directement dans le récipient. De référence, la teneur en métal/métaux dans la solution de lixiviation S0 est zéro.

- 30 Les autres solutions $S_1, S_2, \dots, S_{N-1}$ sont avantageusement préparées lors du premier cycle uniquement, et sont régénérées automatiquement au cours du cycle suivant.

La solution S_N correspond à la solution finale de métal/métaux extrait(s) et est donc la solution recherchée, la solution la plus fortement chargée en métal/métaux.

Les différentes étapes de lixiviation par mise en contact solide/liquide peuvent être effectuées dans un récipient dans lequel on charge le catalyseur utilisé en début du procédé. L'étape de
5 séparation solide/liquide effectuée après chaque étape de lixiviation correspondante peut être effectuée dans ce même récipient ou dans un équipement de séparation distinct du récipient. Le récipient peut être choisi parmi une cuve agitée, une cuve agitée à fond filtrant, un filtre Nutsche ou un lit fixe.

Lorsque l'étape de lixiviation et l'étape de séparation sont effectuées dans le même récipient,
10 la séparation peut être effectuée par exemple par percolation de la solution de lixiviation à travers le gâteau.

Lorsque l'étape de séparation est effectuée dans un équipement de séparation distinct du récipient, la suspension de catalyseur appauvri avec la solution enrichie en métaux après la mise en contact est transférée dans cet équipement pour la séparation, puis on remet le gâteau
15 de filtration du catalyseur appauvri en suspension dans ledit récipient avec une solution de lixiviation.

La mise en contact du liquide et du solide peut se faire par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple par mise en suspension du catalyseur utilisé dans la solution de lixiviation au moyen d'un agitateur rotatif ou par fluidisation, ou encore par percolation de la solution de
20 lixiviation au travers d'un lit fixe contenant le catalyseur utilisé.

La séparation liquide/solide peut se faire par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple par sédimentation, par filtration, par égouttage, par exemple gravitaire, et/ou par centrifugation.

Selon un premier mode d'opération, le récipient est une cuve agitée dans laquelle l'agitateur
25 assure la mise en suspension du solide dans le liquide pendant un temps de contact suffisant. Ensuite l'agitation est coupée et le solide sédimente en fond de cuve. Le liquide est soutiré par un piquage situé au-dessus du niveau solide.

Selon un deuxième mode d'opération, le récipient est un filtre Nutsche, connu de l'homme du métier. Dans ce cas la mise en suspension du solide et du liquide est assurée par le repulpage
30 du gâteau pendant un temps de suffisant. Ensuite la filtration est réalisée préférentiellement en pression par engazage à l'air et/ou azote. En fin de cycle la pale est descendue et pousse le gâteau vers la sortie.

Selon un troisième mode d'opération, le récipient est une cuve agitée à fond filtrant, dans laquelle l'agitateur assure la mise en suspension du solide dans le liquide pendant un temps

de contact suffisant. Ensuite la sortie liquide est poussée par engazage à l'air et/ou azote vers la sortie situé en fond de cuve. Le solide est retenu par une grille filtrante positionné en fond de cuve.

- 5 Selon un quatrième mode d'opération, le récipient est une cuve agitée, dans laquelle l'agitateur assure la mise en suspension du solide dans le liquide pendant un temps de contact suffisant. Ensuite la suspension est transférée dans un filtre presse où la solution enrichie en métaux est séparée du gâteau. Chacune des étapes suivantes de lixiviation est réalisée soit par lavage du gâteau restant dans le filtre presse avec la solution de lixiviation correspondante obtenue en amont soit en débâtissant le filtre-presse et en redispersant le gâteau de filtration dans
10 ladite solution de lixiviation, le solide et ladite solution étant remélangés dans la cuve agitée.

Selon un autre mode d'opération, le récipient est un lit fixe. Le contact avec le liquide se fait par une circulation du liquide assurée par une pompe. Au bout d'un temps suffisant, le recycle du liquide en tête de colonne est arrêté et la colonne est vidangée, éventuellement soufflée à l'air. Le liquide est collecté et le solide est déchargé du lit de la colonne.

- 15 Selon le procédé selon l'invention, on met en contact le catalyseur utilisé avec une solution de lixiviation contenant au moins un composé organique.

- La solution de lixiviation selon la présente invention peut comprendre tout solvant protique polaire connu de l'homme du métier. De manière préférée, on utilise un solvant protique polaire, par exemple choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, et l'eau, ou encore
20 un mélange eau-éthanol ou eau-méthanol. De manière très préférée, le solvant utilisé est constitué d'eau. Dans le cas d'une solution aqueuse, le pH de ladite solution pourra être modifié par l'ajout éventuel d'un acide ou d'une base. La solution d'extraction a un pH généralement compris entre 0,1 et 8,5, de manière préférée entre 0,5 et 6, de préférence compris entre 1 et 4.

- 25 De préférence, on réalise l'extraction des métaux avec une solution comprenant un solvant, notamment aqueux, et au moins un composé organique ayant des propriétés complexantes, et éventuellement également acides (soit au moins un composé ayant les deux propriétés, soit l'association d'au moins un composé acide et d'au moins un composé complexant, soit seulement au moins un composé complexant par exemple).

- 30 Il s'est en effet avéré qu'ajouter un composé organique à la solution (généralement aqueuse) était très efficace pour extraire les métaux d'intérêt qu'on veut recycler, en les faisant passer en phase liquide, tandis que le support du catalyseur utilisé et d'éventuels autres composants du catalyseur utilisé restent en phase solide et sont ainsi facilement éliminables.

Il est à souligner que les composés organiques qui donnent les résultats les plus intéressants sont des composés à propriétés acides et complexantes. En effet, un acide organique permet de protoner l'oxyde métallique, limitant ainsi son interaction avec le support et favorisant sa dissolution dans la solution d'extraction. Un complexant permet quant à lui de former un
5 complexe métallique soluble dans la solution d'extraction. La combinaison des propriétés acides et complexantes est donc particulièrement intéressante : l'utilisation d'un composé organique ayant ces deux propriétés ou l'association d'un composé organique acide et d'un composé organique complexant est donc particulièrement indiquée.

Ce composé organique, ou au moins l'un d'entre eux quand il y en a plusieurs, peut
10 comprendre une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, acide phosphorique, acide sulfonique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide, ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

Le composé organique (ou au moins l'un d'eux quand il y en a plusieurs) présentant à la fois
15 des propriétés acides et complexantes peut être choisi parmi un au moins des composés suivants : l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide glutarique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide tartronique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide pyruvique, l'acide γ -cétovalérique, l'acide succinique, l'acide acétoacétique, l'acide gluconique, l'acide ascorbique, l'acide phtalique, l'acide salicylique, l'acide maléique,
20 l'acide malique, l'acide fumarique, l'acide acrylique, l'acide thioglycolique, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutanoïque, l'acide glutamique, l'acide N-acétylglutamique, l'alanine, la glycine, la cystéine, l'histidine, l'acide aspartique, l'acide N-acétylaspartique, l'acide 4-aminobutanoïque, l'acide 1,2-cyclohexanediaminetétraacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide iminodiacétique (IDA), l'acide N-(2-
25 hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylène-triaminepentaacétique (DTPA), la bicine, la tricine, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP ou acide étidronique), l'acide nitrilotris(méthylènegphosphonique), l'acide diéthylènetriaminepentakis(méthylènegphosphonique), l'acide 4-Sulfophthalique, l'acide 3-(N-morpholino)-2-hydroxy-1-propanesulfonique (MOPSO), l'acide 2-(4-
30 Pyridinyl)éthanesulfonique, l'acide phénol-4-sulfonique, l'acide thiodiacétique et l'acide diglycolique.

Le composé organique (ou au moins l'un d'eux quand il y en a plusieurs) présentant des propriétés complexantes peut être choisi parmi l'un au moins des composés suivants : le diméthylglyoxime, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le lactate d'éthyle, le
35 glycolate de méthyle, le glycolate d'éthyle, le malate de diméthyle, le malate de diéthyle, le

- tartrate de diméthyle, le tartrate de diéthyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, le 3-méthoxypropanoate de méthyle, le 3-(méthylthio)propanoate de méthyle, le 3-(méthylthio)propanoate d'éthyle, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le glycérol, le 2-butoxyéthanol, le 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, un éther couronne, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, le mannitol, la γ -valérolactone, le carbonate de propylène, l'octylamine, le N,—diéthylformamide, le N,N-diméthylformamide, le N-méthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, le propanamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, la tétraméthylurée, la N,N'-diméthylurée, l'acétonitrile, le lactamide, le furfural, le 2-furaldéhyde, le 5-hydroxyméthylfurfural, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, le N,N,N',N'-tétraméthyltartramide, le 3-hydroxypropionitrile et la N,N'-bis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine.
- 15 De préférence, le composé organique est choisi parmi un acide carboxylique qui comprend de préférence entre 1 et 8 atomes de carbone et qui peut être un mono-acide, di-acide ou tri-acide. De manière préférée, le composé organique est choisi parmi l'acide formique, l'acide acétique, l'acide glutarique, l'acide oxalique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide citrique, l'acide γ -cétovalérique, l'acide acétoacétique, l'acide gluconique et l'acide ascorbique.
- 20 La concentration en chaque composé organique de la solution de lixiviation est définie de manière à ce que le rapport molaire composé organique/métaux extraits soit compris entre 0,2 et 25, de préférence entre 0,2 et 11, de préférence entre 0,2 et 5, de préférence entre 0,4 et 2, et de manière préférée entre 0,4 et 1,2.
- Lorsque plusieurs composés organiques sont présents, les différents rapports molaires s'appliquent pour chacun des composés organiques présents.
- 25 La concentration en composé organique de la solution de lixiviation est généralement comprise entre 5 et 300 g/L, de préférence entre 15 et 200 g/L.
- Dans un mode de réalisation selon l'invention, la solution de lixiviation peut également contenir du phosphore. La présence de phosphore favorise l'extraction des métaux, et en particulier du molybdène, en raison de la grande stabilité des hétéropolyanions que forme ce métal avec le phosphore. L'ajout de phosphore sous forme d'acide phosphorique H_3PO_4 permet également d'abaisser le pH de la solution, ce qui est également généralement bénéfique pour l'extraction des métaux contenus dans le catalyseur utilisé. On peut aussi utiliser d'autres acides minéraux que l'acide phosphorique, notamment, l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou l'acide borique.
- 30

Dans un mode de réalisation selon l'invention, la solution de lixiviation peut également contenir un oxydant pour favoriser l'extraction des métaux. De manière préférée, l'oxydant contenu dans la solution de lixiviation est l'eau oxygénée. Lorsqu'un oxydant est présent, la concentration est généralement comprise entre 0,1 et 5,0 mol/L.

- 5 De manière générale, les conditions opératoires du procédé selon l'invention sont choisies de manière à maximiser l'extraction des métaux contenus dans le catalyseur utilisé, tout en minimisant la dissolution du ou des métaux contenus dans le support dudit catalyseur utilisé, et en limitant la quantité de composé organique afin que ce dernier ne soit pas en trop fort excès par rapport à la quantité de composé organique optimale éventuellement nécessaire à l'étape
- 10 d'imprégnation pour obtenir des catalyseurs performants. On cherche également à minimiser la quantité de solution d'extraction à utiliser, afin d'obtenir une solution métallique la plus concentrée possible en fin d'extraction : on limite ainsi la nécessité de concentrer la solution avant de l'utiliser éventuellement dans la solution d'imprégnation ou en tant que solution d'imprégnation.
- 15 La mise en contact est réalisée avec la solution d'extraction dans les conditions suivantes :
- La température est généralement comprise entre 0 et 300°C, de préférence comprise entre 10 et 100°C, et de manière plus préférée comprise entre 15 et 40°C. De manière particulièrement préférée, la température est la température ambiante.
- La pression est généralement comprise entre la pression atmosphérique et 20 bars (2 Mpa),
- 20 notamment comprise entre la pression atmosphérique et 10 bars (1 Mpa).
- La durée de mise en contact par étape de lixiviation est généralement entre 1 minute et 20 heures, de préférence entre 5 et 300 minutes, et de manière préférée entre 5 et 120 minutes.
- Lorsque le ou les outils réalisant la mise en contact ne disposent pas d'équipements de chauffe, et la température de la mise en contact est régulée par la température de la solution
- 25 d'extraction. Elle peut donc être à température ambiante, ou avoir été chauffée, pour cette étape de mise en contact spécifique. Elle peut aussi se trouver à une température donnée, notamment au-dessus de la température ambiante, parce qu'elle provient, au moins en partie, du recyclage d'effluents liquides produits lors de son éventuelle utilisation en tant que solution d'imprégnation et se trouvant déjà dans cette gamme de température.
- 30 La quantité de solution de lixiviation mise en jeu pour le procédé selon l'invention est de préférence la plus faible possible pour obtenir l'effet souhaité, comme indiqué plus haut. De manière préférée, le ratio liquide/solide, exprimé en masse de solution de lixiviation (S0) par masse de catalyseur utilisé à traiter (C0), est compris entre 1 et 15, de préférence compris entre 2 et 12, de manière préférée entre 3 et 10.

Selon un mode de réalisation, lorsque le catalyseur utilisé ne contient qu'un métal du groupe VIB ou un métal du groupe VIII respectivement, on n'extrait a fortiori qu'un métal du groupe VIB ou qu'un métal du groupe VIII du catalyseur. Selon un autre mode de réalisation, lorsque le catalyseur utilisé contient à la fois au moins un métal du groupe VIB et au moins un métal du groupe VIII, et on extrait soit seulement le métal du groupe VIB ou du groupe VIII respectivement, soit à la fois le métal du groupe VIB et le métal du groupe VIII.

A la fin du procédé selon l'invention, on obtient, d'une part, un catalyseur lixivié et appauvri en métal/métaux, et, d'autre part, la solution de lixiviation enrichie en au moins un métal du groupe VIB et/ou au moins un métal du groupe VIII.

De manière préférée, la teneur résiduelle en métaux du catalyseur appauvri en métal/métaux (somme des teneurs des différents métaux contenus dans le catalyseur lixivié exprimées en oxyde) est inférieure à 10% poids, préférentiellement inférieure à 5% poids et de manière très préférée inférieure à 2% poids par rapport au poids du catalyseur appauvri en métal/métaux.

Le taux de lixiviation au total est généralement supérieur à 50%, de préférence supérieure à 60%, de manière préférée supérieure à 70%. Le taux de lixiviation correspond à la masse du métal/métaux extrait(s) dans la solution finale par rapport à la masse de métal/métaux présent(s) initialement sur le catalyseur utilisé.

Valorisation de la solution de lixiviation

Selon un mode de réalisation, le métal ou les métaux extraits contenus dans la solution de métal/métaux extrait(s) peuvent être récupérés sous forme solide. La récupération sous forme solide peut être effectuée par toute méthode connue par l'homme du métier, par exemple par précipitation/filtration, cristallisation/filtration ou un traitement d'extraction liquide/liquide suivi d'une évaporation du solvant, ou bien par adsorption sur masse de captation.

Selon un autre mode de réalisation, préférée, la solution de métal/métaux extrait(s) peut être utilisée comme solution d'imprégnation pour préparer un nouveau catalyseur tel que décrit dans FR3117381, c'est à-dire sans traitement intermédiaire où le ou les métaux extraits seraient en phase solide, ni de traitement d'extraction liquide/liquide de celui/ceux-ci. Dans ce cas, le métal ou les métaux extraits contenus dans la solution de métal/métaux extrait(s) restent en solution jusqu'à leur réemploi comme appoint de solution d'imprégnation pour produire un nouveau catalyseur. Ceci permet une valorisation « directe », s'épargnant ainsi une quantité d'opérations de type précipitation/filtration permettant la production d'un nouveau catalyseur qui est facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. Il s'en trouve encore

davantage simplifié quand la solution de lixiviation et la solution d'imprégnation ont un solvant (ou mélange de solvants) en commun, notamment quand les solvants des deux solutions sont identiques (ou analogues, à la proportion de solvants près, par exemple, en cas de mélange de solvants).

- 5 Avant son utilisation comme solution d'imprégnation, la solution de métal/métaux extrait(s) peut être soumise à au moins une étape de traitement choisie parmi au moins un des traitements suivants : purification, concentration, dilution, modification de la composition de la solution par ajout ou élimination, totale ou partielle, d'au moins un composé. Le métal ou les métaux extraits restent en phase liquide pendant ces traitements.

10 • Purification

La solution de métal/métaux extrait(s) peut être soumise à une étape de purification. La purification a pour rôle de retirer tout ou partie des impuretés éventuellement contenues dans la solution métallique, issues en particulier des impuretés potentiellement présentes sur le catalyseur usé ou liées à une dissolution partielle du support dudit catalyseur. La purification
15 peut se dérouler en une seule étape ou en plusieurs étapes successives.

Dans le cas où la solution de métal/métaux extrait(s) contiendrait des solides en suspension après la dernière étape de séparation liquide/solide, toute méthode connue pour éliminer ces matières en suspension pourra être utilisée. De manière préférée, cette élimination est réalisée par filtration (par exemple, microfiltration et ultrafiltration sur filtre à flux croisés). D'autres
20 méthodes sont la centrifugation, la coagulation ou la sédimentation.

Pour les impuretés dissoutes, telles que par exemple des arsénates ou arsénites, toutes les méthodes connues pourront être utilisées, notamment et de manière préférée, la sorption sur solide, la précipitation et l'extraction par solvant, en prenant garde de ne pas enlever en même temps les métaux d'intérêt qui ont été extraits.

25 • Concentration

La solution de métal/métaux extrait(s), éventuellement purifiée, peut être soumise à une étape de concentration. Cette étape consiste à concentrer la solution de métal/métaux extrait(s), par élimination d'une partie du solvant, et éventuellement de tout ou partie du composé organique contenu dans la solution métallique. Cette étape peut être nécessaire si les concentrations en
30 métaux sont trop faibles par rapport aux concentrations nécessaires pour réaliser une imprégnation. Toute méthode connue pour retirer une partie d'un solvant d'une solution est envisagée. La concentration peut se dérouler en une seule étape ou en plusieurs étapes successives. Tout ou partie du solvant contenant ou non du composé organique, extrait de la

solution métallique, peut être recyclé dans le procédé selon l'invention en tant que solution de lixiviation.

De manière préférée, et en particulier dans le cas où la solution métallique est une solution aqueuse, la concentration est réalisée par évapoconcentration. Dans ce cas, une
5 neutralisation sera préférentiellement réalisée, de manière à ce que l'effluent entre dans l'évaporateur dans une plage de pH de 5 à 7. Cette régulation du pH permet de limiter les phénomènes de co-distillation, à moins que celle-ci soit recherchée pour la co-élimination du solvant et d'une partie du composé organique et, par ailleurs, pour éviter au maximum la précipitation des oxydes métalliques. De manière préférée, tout ou partie du distillat peut être
10 recyclé dans le procédé selon l'invention en tant que solution de lixiviation.

Lorsque seule l'élimination d'une partie du solvant est souhaitée, outre l'évapoconcentration, les techniques préférées sont les techniques membranaires, et, de manière très préférée, la nanofiltration, l'osmose inverse et la pervaporation, l'extraction par solvant ou encore la cryoconcentration.

15 Quand on veut retirer du solvant et du/des composés(s) organique(s) quand ils sont utilisés, une technique préférée est l'évapoconcentration.

- Ajustement de la composition de la solution métallique

La solution de métal/métaux extrait(s), éventuellement purifiée et/ou concentrée, peut être soumise à une étape d'ajustement de la composition. Cette étape consiste à modifier la
20 solution métallique par ajout(s) et/ou élimination(s) de certains constituants. Des précurseurs métalliques et/ou des précurseurs de phosphore et/ou des additifs organiques peuvent être ajoutés. Des composés organiques utilisés pour l'extraction des métaux peuvent aussi être retirés, en tout ou partie, si nécessaire. L'objectif est d'obtenir une solution métallique dont la composition correspond à celle souhaitée de la solution d'imprégnation utilisée pour la
25 synthèse d'un nouveau catalyseur.

L'ajustement des ratios entre métaux se fait soit par ajout d'une solution d'appoint contenant un ou plusieurs desdits métaux, soit par dissolution directe d'un ou plusieurs précurseurs métalliques dans la solution de métal/métaux extrait(s), cette dernière alternative étant préférée. Le rapport molaire métal du groupe VIII sur métal du groupe VIB dans la solution
30 métallique à l'issue de cette étape d'ajustement est généralement compris entre 0,1 et 0,8, de préférence compris entre 0,15 et 0,6.

A titre d'exemple pour les précurseurs métalliques, parmi les sources de molybdène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et leurs sels en particulier les sels

d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), et leurs sels, et éventuellement l'acide silicomolybdique ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) et ses sels. Les sources de molybdène peuvent être également tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, Anderson, Strandberg, par exemple. On utilise de préférence le trioxyde de molybdène et les hétéropolycomposés de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué et Strandberg.

Les précurseurs de tungstène qui peuvent être utilisés sont également bien connus de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le tungstate d'ammonium, le métatungstate d'ammonium, l'acide phosphotungstique et leurs sels, et éventuellement l'acide silicotungstique ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) et ses sels. Les sources de tungstène peuvent également être tout hétéropolycomposé de type Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué, Dawson, par exemple. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tel que le métatungstate d'ammonium ou les hétéropolyanions de type Keggin, Keggin lacunaire ou Keggin substitué.

Les précurseurs de cobalt qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple. L'hydroxyde de cobalt et le carbonate de cobalt sont utilisés de manière préférée. Il peut aussi s'agir d'acétoacétate de cobalt.

Les précurseurs de nickel qui peuvent être utilisés sont avantageusement choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les hydroxycarbonates, les carbonates et les nitrates, par exemple. Il peut aussi s'agir d'acétoacétate de nickel.

Un précurseur de phosphore peut être utilisé pour le procédé de lixiviation selon l'invention. Si le ratio phosphore/métal de la solution de métal/métaux extrait(s) est inférieur à celui souhaité pour la solution d'imprégnation, un précurseur de phosphore, identique ou différent de celui optionnellement utilisé de lixiviation, peut être ajouté à la solution de métal/métaux extrait(s). Ce sera notamment le cas quand aucun composé/précurseur de phosphore n'a été ajouté à la lixiviation, ou quand celui-ci a été consommé au moins en partie par le support, quand il contient de l'alumine, pour former des alumino-phosphates. Dans ce cas, le rapport molaire du phosphore sur le métal du groupe VIB est compris entre 0,1 et 2,5 mol/mol, de préférence compris entre 0,1 et 2,0 mol/mol, et de manière encore plus préférée compris entre 0,1 et 1,0 mol/mol ou entre 0,15 et 0,8 mol/mol, ou encore entre 0,2 et 0,6 mol/mol.

Le précurseur de phosphore préféré est l'acide phosphorique H_3PO_4 , mais ses esters et ses sels comme les phosphates d'ammonium conviennent également tout comme les

polyphosphates. Le phosphore peut également être introduit en même temps que le(s) élément(s) du groupe VIB sous la forme d'hétéropolyanions de Keggin, Keggin lacunaire, Keggin substitué ou de type Strandberg.

5 L'ajout d'un additif organique sur les catalyseurs d'hydrotraitement/d'hydrocraquage a été préconisé par l'Homme du métier pour améliorer leur activité. Ils sont connus pour améliorer la dispersion des métaux à la surface du support et/ou pour jouer un rôle bénéfique lors de la sulfuration des catalyseurs. Ainsi un ou plusieurs additifs organiques bien connus de l'Homme du métier peuvent être avantageusement ajoutés à cette étape. Généralement la quantité de chaque additif organique ajouté est définie de manière à ce que le ratio molaire additif / métaux
10 soit compris entre 0,1 et 1 dans la solution d'imprégnation.

Le brevet FR3083134 décrit des exemples d'additifs organiques pouvant convenir et que l'on peut utiliser sous forme aqueuse, et que l'on peut donc ajouter à la solution d'imprégnation. Le brevet FR3083131 décrit également des exemples d'additifs organiques pouvant convenir, mais qui seront plutôt ajoutés séparément, en pré-imprégnation ou en post-imprégnation du
15 support.

La solution de métal/métaux extrait(s) peut contenir un excès de composé organique par rapport à la solution d'imprégnation recherchée. Les ratios entre composé organique et métaux peuvent être ajustés de deux façons. La première façon consiste à ajouter une solution concentrée de précurseurs métalliques, ou à dissoudre directement ces précurseurs
20 métalliques afin d'atteindre les ratios désirés. Dans ce cas, le catalyseur final obtenu comprendra un mélange de métaux recyclés et métaux neufs.

Si l'excès de composé organique est trop important pour utiliser la première façon (i.e. la quantité de métaux recyclés incorporés dans le catalyseur final n'est pas significative, par exemple inférieure à 5% de la quantité totale de métaux), la deuxième façon consiste alors à
25 éliminer de la solution métallique tout ou partie du composé organique en excès. Dans ce cas, le composé organique peut être recyclé au procédé de lixiviation selon l'invention. Pour cela, toute méthode connue de l'homme du métier pour séparer une molécule organique d'une solution métallique est envisagée. La concentration en composé organique en excès peut être diminuée par exemple par évaporation, par extraction liquide-liquide, par adsorption ou par
30 séparation membranaire.

La solution de métal/métaux extrait(s), au préalable éventuellement soumise à un ou plusieurs des traitements décrits ci-dessous, peut être utilisée pour la préparation d'un nouveau catalyseur. Pour ceci, on met en contact un support d'oxyde, ou un catalyseur contenant déjà un ou des métaux avec la solution de métal/métaux extrait(s). La mise en contact peut se faire

par toute méthode connue, comme par exemple l'échange ionique, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par excès, le dépôt en phase vapeur, etc. La mise en contact peut se dérouler en une étape ou en plusieurs étapes successives.

5 Le support d'oxyde qu'on va venir imprégner avec la solution d'imprégnation issue de la solution de métal/métaux extrait(s)) peut être de même nature que le support du catalyseur usé, dont une description a déjà été donnée plus haut.

10 Un catalyseur contenant déjà un ou des métaux peut également être mis en contact avec la solution de métal/métaux extrait(s). Il peut s'agir d'un catalyseur qui a été appauvri en métaux, et notamment être un catalyseur usé lui-même, éventuellement régénéré puis optionnellement réjuvéné.

Selon un mode préféré, la mise en contact dudit support avec la solution métallique est réalisée par imprégnation en excès ou par imprégnation à sec. L'imprégnation à l'équilibre ou en excès consiste à immerger le support ou le catalyseur dans un volume de solution (souvent largement) supérieur au volume poreux du support ou du catalyseur. L'imprégnation à sec
15 consiste, quant à elle, à introduire un volume de solution d'imprégnation égal ou légèrement inférieur au volume poreux du support ou du catalyseur. L'imprégnation à sec permet de déposer sur un support ou un catalyseur donné l'intégralité des constituants de la solution d'imprégnation. La mise en contact peut être avantageusement effectuée par une ou plusieurs imprégnations en excès de solution ou de préférence par une ou plusieurs imprégnation(s) à
20 sec, et, par exemple, par une seule imprégnation en excès, à l'aide de la solution d'imprégnation.

L'imprégnation est réalisée à une température généralement comprise entre 10°C et 95°C, à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 20 bars (2 MPa), de préférence à pression atmosphérique, et pendant une durée préférentiellement entre 1 minute et 20 heures,
25 de préférence comprise entre 1 et 300 minutes. L'imprégnation est de préférence réalisée à une température comprise entre 10°C et 60°C, de préférence à température ambiante.

Avantageusement, après chaque étape d'imprégnation, on laisse mûrir le support ou le catalyseur imprégné. La maturation permet à la solution d'imprégnation de se disperser de manière homogène au sein du support ou du catalyseur.

30 Toute étape de maturation est avantageusement réalisée à pression atmosphérique, dans une atmosphère saturée en eau et à une température comprise entre 17°C et 50°C, et de préférence à température ambiante. Généralement, une durée de maturation comprise entre

10 minutes et 48 heures, et de préférence comprise entre 30 minutes et 6 heures, est suffisante.

- Avantageusement, l'étape de mise en contact est suivie d'une étape de séchage à une température inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 50 et 180°C, plus
5 préférentiellement entre 70 et 150°C, et de manière très préférée entre 75 et 130°C. L'étape de séchage est préférentiellement réalisée pendant une durée comprise entre 10 minutes et 24 heures. Des durées plus longues ne sont pas exclues, mais n'apportent pas nécessairement d'amélioration. L'étape de séchage peut être effectuée par toute technique connue. Elle est avantageusement effectuée à pression atmosphérique ou à pression réduite.
- 10 De manière préférée, cette étape est réalisée à pression atmosphérique. Elle est avantageusement effectuée en utilisant de l'air ou tout autre gaz chaud. De manière préférée, le gaz utilisé est soit l'air, soit un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. De manière très préférée, le séchage est réalisé en présence d'azote et/ou d'air et est avantageusement effectué en lit traversé.
- 15 Selon une variante, le séchage est avantageusement conduit de manière à conserver de préférence au moins 30 % poids de l'additif organique introduit lors d'un éventuel ajustement de composé organique et/ou lors de l'étape d'imprégnation. De préférence cette quantité est supérieure à 50% poids et de manière encore plus préférée, supérieure à 70 % poids, calculée sur la base du carbone restant sur le catalyseur.
- 20 Optionnellement, le séchage peut être suivi d'une étape de calcination. Cela peut être le cas par exemple si l'on souhaite éliminer tout ou partie d'un ou plusieurs composés organiques d'extraction. Selon cette variante, à l'issue de l'étape de séchage, on effectue une étape de calcination à une température comprise entre 200°C et 600°C, de préférence comprise entre 250°C et 550°C, sous une atmosphère inerte (azote par exemple) ou sous une atmosphère
25 contenant de l'oxygène (air par exemple). La durée de ce traitement thermique est généralement comprise entre 0,5 heures et 16 heures, de préférence entre 1 heure et 5 heures. Après ce traitement, la phase active se trouve ainsi généralement sous forme oxyde, les hétéropolyanions sont ainsi transformés en oxydes. De même, le catalyseur ne contient plus ou très peu de composé organique d'extraction et d'additif organique. Cependant
30 l'introduction de l'additif organique lors de sa préparation a permis d'augmenter la dispersion de la phase active menant ainsi à un catalyseur plus actif.

De manière préférée, le catalyseur n'est pas soumis à une calcination.

Dans le mode de réalisation dans lequel l'étape d'imprégnation est réalisée via au moins deux cycles d'imprégnation, chaque imprégnation est avantageusement suivie d'un séchage et éventuellement d'une calcination.

La quantité de métaux recyclés contenue dans le nouveau catalyseur est comprise entre 1% et 100% pds des métaux contenus dans le nouveau catalyseur, de préférence entre 10% et 100% poids, de manière préférée entre 20% et 100% poids, et de manière encore plus préférée entre 50% et 100% pds par rapport au poids du nouveau catalyseur.

Il est à souligner que le nouveau catalyseur peut avoir une formulation différente du catalyseur utilisé pour récupérer les métaux et des quantités de métal différentes et des ratios entre métaux différents : ainsi, un catalyseur usé fortement chargé en métaux peut selon l'invention être utilisé pour produire un catalyseur plus faiblement chargé en métaux (ou l'inverse). Cela permet, le cas échéant, d'éviter une étape de concentration de la solution après extraction ou tout au moins d'en réduire l'intensité/la durée.

A noter aussi que le nouveau catalyseur peut être post-additivé, c'est à dire que l'on peut procéder à une étape d'imprégnation supplémentaire d'un ou plusieurs additifs organiques, dont la fonction est d'augmenter l'activité catalytique par rapport aux catalyseurs non additivés, avant la sulfuration optionnelle finale, étant entendu que, de préférence, on n'effectue pas d'étape de calcination après son introduction.

Avant son utilisation, le nouveau catalyseur peut subir une étape optionnelle de sulfuration. La sulfuration est de préférence réalisée en milieu sulforéducteur, c'est-à-dire en présence d' H_2S et d'hydrogène, afin de transformer les oxydes métalliques en sulfures tels que par exemple, le MoS_2 et le Co_9S_8 . La sulfuration est réalisée en injectant sur le catalyseur un flux contenant H_2S et de l'hydrogène, ou bien un composé soufré susceptible de se décomposer en H_2S en présence du catalyseur et de l'hydrogène. Les polysulfures tel que le diméthylsulfure (DMDS) sont des précurseurs d' H_2S couramment utilisés pour sulfurer les catalyseurs. Le soufre peut aussi provenir de la charge. La température est ajustée afin que H_2S réagisse avec les oxydes métalliques pour former des sulfures métalliques. Cette sulfuration peut être réalisée in situ ou ex situ (en dedans ou dehors du réacteur) du réacteur du procédé d'hydrotraitement ou d'hydroconversion selon l'invention à des températures comprises entre 200 et 600°C, et plus préférentiellement entre 300 et 500°C.

Exemples

Exemple 1 : Procédé discontinu de lixiviation (selon l'invention)

L'exemple 1 illustre le procédé selon l'invention en 3 étapes de lixiviation/séparation (N=3).

Le solide à traiter est un catalyseur d'hydrotraitement CoMoP régénéré préalablement broyé, dont 90% de la distribution granulométrique en volume présente une taille inférieure à 150 micromètres (μm) et contenant 21% poids de molybdène (exprimé en oxyde MoO_3). La solution de lixiviation est une solution d'eau et d'acide glutarique à une concentration égale à 180g/L. L'extraction est réalisée à 20 °C et avec un ratio liquide/solide (ou solution de lixiviation/catalyseur) égal à 3 kg/kg.

Le dispositif d'extraction est un filtre Nutsche.

Trois cuves agitées de stockage des solutions de lixiviation sont utilisées pour stocker les solutions de lixiviation S0, S1 et S2. La solution S0 correspond à la solution de lixiviation « neuve » exempte de métaux qui est préparée à chaque cycle. Les autres solutions S1 et S2 sont préparées lors du premier cycle uniquement, et sont reconstituées automatiquement au cours du cycle.

Dans l'ordre les étapes à réaliser sont les suivantes :

Préparation d'une suspension catalyseur usé/solution de lixiviation par chargement du solide broyé C0 dans une cuve agitée contenant S2, qui a été généré au cours du cycle précédent et chargement de la suspension dans un filtre Nutsche. L'agitateur assure la mise en suspension du solide pendant 30 min après la fin du chargement du catalyseur.

La suspension est agitée pendant encore 210 minutes, puis on réalise une filtration sous pression à 3 bars (0,3 MPa). Le filtrat récupéré correspond à la solution finale du procédé S3, utilisable directement, ou éventuellement après concentration, en imprégnation. Le gâteau C1 reste dans le filtre Nutsche.

La totalité de la cuve contenant la solution S1 est chargée dans le filtre Nutsche et est mise en contact avec le gâteau C1 par repulpage pendant 10 min. Par la suite une filtration est réalisée sous pression à 3 bars (0,3 MPa). Le filtrat récupéré est envoyé vers la cuve qui sera utilisé lors du prochain cycle en tant que solution de lixiviation S2. Le gâteau C2 reste dans le filtre Nutsche.

La solution de lixiviation « fraîche » exempte de métaux S0 est chargée dans le filtre Nutsche et est mise en contact avec le gâteau par repulpage C2 pendant 10 min. Par la suite une filtration est réalisée sous pression à 3 bars (0,3 MPa). Le filtrat récupéré est envoyé vers la cuve qui sera utilisé lors du prochain cycle en tant que solution de lixiviation S1.

La pale du filtre Nutsche est mise en position basse et pousse le gâteau vers la sortie. Ce dernier est stocké dans des fûts. Par ailleurs la solution S0 est préparée en mélangeant de l'eau et de l'acide glutarique à température ambiante, dans une cuve agitée.

Exemple 2 : Exemples comparatifs

Dans cet exemple le procédé selon l'invention tel que décrit dans l'exemple 1 est comparé à un procédé discontinu avec une seule extraction, ou le solide et la solution d'extraction sont mis en contact suivi d'une séparation liquide/solide. La comparaison est aussi réalisée avec un procédé comportant 3 extractions successives, c'est-à-dire suivant les opérations suivantes :

- Etape 1 : Mise en contact du solide neuf avec la solution de lixiviation neuve (exempte de métaux) puis séparation liquide/ solide, suivant un ratio liquide/solide de 3 kg/kg. Le liquide séparé est envoyé vers la solution finale.
- Etape 2 : Mise en contact du solide appauvri issu de l'étape 1 avec la solution de lixiviation neuve, suivant un ratio liquide/solide de 3 kg/kg. Le liquide séparé est ajouté à la solution finale.
- Etape 3 : Mise en contact du solide appauvri issu de l'étape 2 avec la solution de lixiviation neuve, suivant un ratio liquide/solide de 3 kg/kg. Le liquide séparé est ajouté à la solution finale.

Les performances sont regardées en termes de taux d'extraction du molybdène et de consommation de solution de lixiviation. Le taux d'extraction correspond à la masse de molybdène extraite dans la solution finale par rapport à la masse de molybdène présente initialement sur le catalyseur. La consommation de solution de lixiviation est exprimée en litre de solution nécessaire par kg de molybdène extrait.

Les performances des procédés sont rassemblés dans le Tableau 1.

	Taux d'extraction (%)	Consommation en solution de lixiviation (L/kg)
Extraction en une seule étape (comparatif)	54,5	39,3
Extractions successives (comparatif)	93,7	68,6
Extractions selon l'invention	87,3	24,5

Tableau 1 : Comparaison des procédés

Comparé au procédé en une seule étape d'extraction, le procédé selon l'invention assure un taux d'extraction nettement plus élevé.

Comparé à un procédé d'extractions successives avec une solution fraîche, le procédé selon l'invention assure une consommation en solution de lixiviation fortement réduite, en atteignant un taux d'extraction élevé.

Revendications

1. Procédé discontinu de lixiviation d'un catalyseur usé comprenant au moins un métal du groupe VIB, et/ou au moins un métal du groupe VIII, optionnellement du phosphore et/ou du soufre, et un support à base d'oxyde(s), caractérisé en ce que ledit procédé comprend
 - 5 N étapes de lixiviation, N étant supérieur ou égal à 2, par mise en contact du catalyseur usé avec une solution de lixiviation comprenant au moins un composé organique, chaque étape de lixiviation étant suivie d'une étape de séparation solide/liquide, le procédé comprenant les étapes successives i suivantes, i variant de 1 et N :
 - i) on contacte :
 - 10 - le catalyseur usé contenant une teneur $C(i-1)$ en métal/métaux, avec
 - une solution de lixiviation contenant une teneur $S(N-i)$ en métal/métaux extrait(s), pour produire, après une étape de séparation solide/liquide,
 - un catalyseur usé contenant une teneur $C(i)$ en métal/métaux, et
 - la solution de lixiviation contenant une teneur $S(N-i+1)$ en métal/métaux extrait(s),
 - 15 dans lequel $C(i-1) > C(i)$ et $S(N-i) < S(N-i+1)$.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le nombre d'étapes N est compris entre 2 et 8.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur en métal/métaux dans la solution de lixiviation S_0 est zéro.
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, lequel est effectué de manière cyclique, le nombre de cycles est d'au moins 2.
5. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel une solution de lixiviation issue d'un cycle est utilisée comme solution de lixiviation dans le cycle suivant.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le ratio solution de lixiviation/catalyseur usé, exprimé en masse de solution de lixiviation par masse de catalyseur usé à traiter, est compris entre 1 et 15.
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel chaque étape de séparation solide/liquide est effectuée dans un récipient dans lequel l'étape de lixiviation correspondante est effectuée ou dans un équipement de séparation distinct.
- 30 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé organique de la solution de lixiviation a des propriétés complexantes, et éventuellement également acides.

9. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé organique comprend une ou plusieurs fonctions chimiques choisies parmi une fonction acide carboxylique, acide phosphonique, acide sulfonique, alcool, thiol, thioéther, sulfone, sulfoxyde, éther, aldéhyde, cétone, ester, carbonate, amine, nitrile, imide, oxime, urée et amide, ou encore les composés incluant un cycle furanique ou encore les sucres.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le composé organique est choisi parmi un au moins des composés suivants : l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide glutarique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide tartronique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide pyruvique, l'acide γ -cétovalérique, l'acide succinique, l'acide acétoacétique, l'acide gluconique, l'acide ascorbique, l'acide phtalique, l'acide salicylique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide fumarique, l'acide acrylique, l'acide thioglycolique, l'acide 2-hydroxy-4-méthylthiobutanoïque, l'acide glutamique, l'acide N-acétylglutamique, l'alanine, la glycine, la cystéine, l'histidine, l'acide aspartique, l'acide N-acétylaspartique, l'acide 4-aminobutanoïque, l'acide 1,2-cyclohexanediaminotétracétique, l'acide éthylènediaminotétracétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide iminodiacétique (IDA), l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA), la bicine, la tricine, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP ou acide étidronique), l'acide nitrilotris(méthylèneglycol), l'acide diéthylènetriaminepentakis(méthylèneglycol), l'acide 4-Sulfophthalique, l'acide 3-(N-morpholino)-2-hydroxy-1-propanesulfonique (MOPSO), l'acide 2-(4-Pyridinyl)éthanesulfonique, l'acide phénol-4-sulfonique, l'acide thiodiacétique et l'acide diglycolique.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le composé organique est choisi parmi l'un au moins des composés suivants : le diméthylglyoxime, l'acétoacétate de méthyle, l'acétoacétate d'éthyle, le lactate d'éthyle, le glycolate de méthyle, le glycolate d'éthyle, le malate de diméthyle, le malate de diéthyle, le tartrate de diméthyle, le tartrate de diéthyle, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, le 3-éthoxypropanoate d'éthyle, le 3-méthoxypropanoate de méthyle, le 3-(méthylthio)propanoate de méthyle, le 3-(méthylthio)propanoate d'éthyle, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, un polyéthylèneglycol (avec un poids moléculaire compris entre 200 et 1500 g/mol), le propylèneglycol, le glycérol, le 2-butoxyéthanol, le 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol, le 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, le triéthylèneglycoldiméthyléther, un éther couronne, l'acétophénone, la 2,4-pentanedione, la pentanone, le glucose, le fructose, le saccharose, le sorbitol, le xylitol, le mannitol, le γ -valérolactone, le carbonate de propylène, l'octylamine, le N,N-diéthylformamide, le N,N-diméthylformamide, le N-méthylformamide, le N,N-

diméthylacétamide, le propanamide, la 1-méthyl-2-pyrrolidinone, la tétraméthylurée, la N,N'-diméthylurée, l'acétonitrile, le lactamide, le furfural, le 2-furaldéhyde, le 5-hydroxyméthylfurfural, le 3-hydroxybutanoate d'éthyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la 1-vinyl-2-pyrrolidinone, le N,N,N',N'-tétraméthyltartramide, le 3-hydroxypropionitrile et la N,N'-bis(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en composé(s) organique(s) de la solution de lixiviation est définie de manière à ce que le rapport molaire composé organique /métal(aux) extrait(s), pour le composé organique ou pour chacun des composé(s) organiques(s) soit compris entre 0,2 et 25.
- 10 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur utilisé est soumis à au moins une étape de prétraitement avant la première étape de lixiviation/séparation choisie parmi un déshuilage, une régénération, une séparation de composés de type contaminants/impuretés, un broyage ou encore un lavage à l'eau.
- 15 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel au moins une partie de la solution de métal/métaux extrait(s) est utilisée comme solution d'imprégnation pour préparer un nouveau catalyseur comprenant un support à base d'oxyde(s), ledit ou lesdits métaux extraits restant en phase liquide depuis l'extraction jusqu'à l'imprégnation.
- 20 15. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la solution de métal/métaux extrait(s) est soumise à au moins une étape de traitement avant l'imprégnation, ladite étape de traitement étant choisie parmi une concentration, une dilution et/ou une modification de la composition de la solution par ajout ou élimination, totale ou partielle, d'au moins un composé de ladite solution.
- 25 16. Procédé selon les revendications 14 et 15, caractérisé en ce qu'on réutilise une partie au moins de la solution d'imprégnation après imprégnation dudit support à base d'oxyde(s) comme appoint d'au moins une des solutions de lixiviation.